

Vurdering av biotilgjengelighetsmodeller som verktøy for karakterisering av resipienters sårbarhet for metallforurensing fra veg

Av Øyvind Garmo, Turid Hertel-Aas, Sissel Brit Ranneklev og Sondre Meland

Øyvind Garmo og Sissel Brit Ranneklev er miljøkjemikere og forskere ved NIVA. Turid Hertel-Aas er økotoxikolog og sjefingeniør på Miljøseksjonen i Statens vegvesen Vegdirektoratet. Sondre Meland er sjefingeniør på Miljøseksjonen i Statens vegvesen Vegdirektoratet og førsteamanuensis ved Institutt for Miljøvitenskap ved NMBU. Dette arbeidet har vært en del av Statens vegvesens forskningsprogram Nordic Road Water (NORWAT).

Summary

Building, traffic and maintenance of road can lead to increased supply of metals to water bodies. The metals' physico-chemical speciation and bioavailability toward aquatic organisms depend on water chemical variables such as pH, alkalinity, and the concentration of calcium and humic substances. The water framework directive's environmental quality standards for annual mean concentration (AA-EQS) of lead and nickel therefore refers to the "bioavailable concentration", and the same is likely for copper and zinc when new national EQS are set for river basin specific pollutants. This means that concentrations of dissolved metal higher than the EQS are permitted if e.g. pH, calcium and humic substances lower the bioavailability of the metals. This will have an appreciable effect on threshold values because of large regional differences in water chemistry. Several types of models have been developed in order to predict how water chemistry affects bioavailability. The purpose of the current work is to assess if simple tools can be useful for setting recipient specific threshold values for metals for building and operation of roads in Norway. It is,

however, a challenge that up to 90 percent of Norwegian water bodies have pH or calcium concentrations below the validated range of the models. There are also indications that the models should not be used outside their validated ranges, especially without safety margins. There is a distinct need for tools that can be used to estimate bioavailable concentration in soft waters.

Sammendrag

Bygging, trafikk og vedlikehold av veg kan føre til økt tilførsel av metaller til vannforekomster. Metallenes fysisk-kjemiske tilstandsform og biotilgjengelighet for vannlevende organismer, avhenger av vannkjemivariable som pH, alkalitet og kalsium- og humuskonsentrasjon. Vanddirektivets miljøkvalitetsstandarder for årlige gjennomsnitt (AA-EQS) for bly og nikkel refererer derfor til den «biotilgjengelige konsentrasjonen», og det samme vil trolig være aktuelt for kobber og sink når nye nasjonale miljøkvalitetsstandarder blir fastsatt for de vannregionspesifikke stoffene. Det betyr at det åpnes for at konsentrasjonen

av løst metall kan være høyere enn EQS dersom f.eks. pH, kalsium og humus reduserer metallenes biotilgjengelighet. Dette vil gi betydelige utslag på grenseverdiene fordi det er store regionale forskjeller i vannkjemi. Flere typer modeller har blitt utviklet for å kunne forutsi hvordan vannkjemi påvirker metallenes biotilgjengelighet. Hensikten med dette arbeidet er å vurdere om enkle verktøy kan være nyttige for å fastsette resipientespesifikke grenseverdier for metaller ved bygging og drift av veg i Norge. Det er imidlertid en utfordring at opptil 90 prosent av norske vannforekomster har pH eller kalsiumkonsentrasjoner som ligger utenfor området som modellene er validert for. Det er dessuten indikasjoner på at modellene ikke bør brukes utenfor sitt valideringsområde, i hvert fall ikke uten sikkerhetsmarginer. Det er særlig et behov for verktøy som også kan brukes til å estimere biotilgjengelig metallkonsentrasjon i kalkfattig vann.

Introduksjon

Metallforurensing fra bygging, drift og vedlikehold av veg

Bygging, trafikk, drift og vedlikehold av veg kan føre til økt tilførsel av metaller til overflatevannforekomster. Anleggsvirksomhet med graving, sprenging, transport og flytting av masser gir økt blottleggelse og erosjon, og dermed spredning av bl.a. metaller fra forurensede eller naturlige masser. Konsentrasjonen av metaller i tunneldrivevann vil f.eks. ofte være høy. Disse metallene er i stor grad bundet til partikler og representerer hovedsakelig innholdet i berggrunnen (NFF, 2009; Pabst et al., 2015). Ved sprengning i reaktiv

stein, som for eksempel alunskifer, vil den økte overflaten samt tilførsel av oksygen og vann kunne føre til økt utlekking av bl.a. kadmium, nikkel, sink, kobber og uran (Falk et al., 2006; Fjermestad, 2013). Materialer og kjemikalier som brukes under anleggsvirksomheten (f.eks. sement og akseleratorer) kan også gi utslipp av metaller. Under driftsfasen vil slitasje av vegdekket og tekniske installasjoner, samt slitasje og utslipp fra selve kjøretøyet, være viktige kilder til metaller i avrenningsvannet, tabell 1.

Spesielt høye utslippkonsentrasjoner av metaller forekommer under renhold av tunneler. Sink og kobber er metaller som ofte forekommer i høye konsentrasjoner i forhold til antatt giftighet og bakgrunnsnivå men kadmium, nikkel, bly og krom kan også være av betydning på grunn av sin høye giftighet (Meland, 2010). Tabell 2 viser konsentrasjoner av utvalgte metaller i avrenningsvann fra veg i dagen i Storbritannia (Crabtree et al., 2008) og Norge (Vollertsen et al., 2007), samt i tunnelvaskevann (upublisert).

Metallforurenset avrenning kan transporteres ut i resipienten i form av korte pulser i forbindelse med nedbørsepisoder, tunnelvask og ulykker, eller tilførselen kan være av jevnere karakter. Dette og avrenningens sammensetning vil avhenge av hvilken av prosessene nevnt ovenfor som dominerer, samt andre forhold som klima og terreng.

For å forhindre at vegavrenning forurenser vegnære vannforekomster etableres det rensetiltak, oftest i form av sedimentasjonsbasseng, i tilknytning til tunneler og sterkt trafikkerte

Kilder		Grunnstoff
Kjøretøy	Bremser	Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb
	Dekk (inkludert piggedekk)	Al, Zn, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, W
	Katalysatorer	Pt, Pd, Rh
	Karosseriet	Cr, Fe, Zn (stål)
	Forbrenning	Ag, Cd, Cr, Co, Mo, Ni, V, Sb, Sr, Zn
Vegbane/tekniske installasjoner	Vegoverflaten (asfalt, bitumen)	Al, Fe, Pb, Si, Sr, Ti
	Vegutstyr (f.eks. autovern, trafikkskilt)	Zn (galvanisert stål)

Tabell 1. Hovedkilder til metaller fra kjøretøy og veg i driftsfasen. Modifisert fra Meland (2010).

Metall		Vegavrenning ($\mu\text{g/L}$)						Tunnelvaskevann ($\mu\text{g/L}$)		
		Storbritannia ¹			Norge ²			Norge ³		
		Min	Maks	Median	Min	Maks	Median	Min	Maks	Median
Cu	Total	4.00	877	43	25	133	84	14	1400	390
	Løst	2.15	304	23.3	-	-	-	-	-	-
Zn	Total	9.73	3510	140	63	544	200	160	6100	2100
	Løst	4.99	1360	58.3	-	-	-	-	-	-
Cd	Total	<0.01	5.40	0.29	<0.05	1.00	0.17		2.00	0.68
	Løst	<0.01	3.12	0.13	-	-	-	-	-	-
Ni	Total	0.73	47.2	7.10	-	-	-	< 10	1200	68
	Løst	0.66	12.9	2.74	-	-	-	-	-	-
Pb	Total	<0.10	379	9.50	1.5	33	10.0	< 2.00	220	31
	Løst	<0.10	176	0.55	-	-	-	-	-	-

¹ Volumvættede gjennomsnittskonsentrasjoner fra 340 avrenningsepisoder fordelt på vegstrekninger i Storbritannia med årsgntrafikk (ÅDT) fra 10 000 til 200 000.

² Volumvættede gjennomsnittskonsentrasjoner i innløpet til Skullerud sedimenteringsbasseng fra 28 avrenningsepisoder i 2003-2004, ÅDT: 42 000.

³ Ikke-vættede konsentrasjoner i vaskevann (n=3) fra helvask av 11 tunneler på Sør- og Østlandet i 2015.

Tabell 2. Konsentrasjoner ($\mu\text{g/L}$) av utvalgte metaller i avrenningsvann fra veg i dagen i Storbritannia og Norge, samt i tunnelvaskevann. Løste konsentrasjoner i form av $0.45 \mu\text{m}$ filtrerte vannprøver.

veger. Rensingen skjer hovedsakelig ved sedimentasjon av partikkelbundet forurensning og rensesgraden for metaller varierer mellom 50 og 90 % avhengig av metallet (Snilsberg et al., 2002; Vollertsen et al., 2007). Rensesgraden for den løste fraksjonen av metallene er imidlertid som regel lav (Meland, 2010).

Vanddirektivets grenseverdier for metallkonsentrasjoner

Vanddirektivet (2000/60/EC) skal sikre «god økologisk og kjemisk tilstand» og medfører betydelige endringer i europeisk og norsk vannforvaltning, inkludert grenser for hvor høye metallkonsentrasjoner som tillates i resipient før det er påkrevd med tiltak.

Kjemisk tilstand

For at en vannforekomst skal ha god kjemisk tilstand, må konsentrasjonen av EU-prioriterte stoffer være lavere enn miljøkvalitetsstandarder (EQS). Disse deles igjen i tre grupper: AA-EQS (grenseverdi for årsgjennomsnitt av konsentra-

sjon i vann), MAC-EQS (maksimalkonsentrasjon i enkeltprøver av vann) og, for noen få stoffer EQS Biota (maksimalkonsentrasjon tillatt i biologisk vev, fortrinnsvis fra fisk). Vannforskriftens prioritetsliste omfatter per dags dato 45 stoffer eller stoffgrupper og inkluderer metallene kvikksølv, bly, kadmium og nikkel (2013/39/EU). For metallene gjelder både AA-EQS og MAC-EQS for den løste fasen av en vannprøve fraksjonert ved filtrering gjennom et membranfilter (porestørrelse $0,45 \mu\text{m}$), eller tilsvarende forbehandling. For kadmium er det angitt forskjellige AA-EQS og MAC-EQS i vann med forskjellig hardhet. De aller fleste norske vannforekomster vil havne i den bløtteste kategorien (< 40 mg CaCO_3/L), det vil i praksis si at det er én AA-EQS og én MAC-EQS som gjelder for hele landet. For bly og nikkel refererer AA-EQS til «biotilgjengelig konsentrasjon» av metallet (2013/39/EU). Det vi si at det åpnes for at løst konsentrasjon kan være høyere enn verdiene som er oppgitt i direktivet hvis vannkjemiske variabler som pH, DOC og kalsium reduserer giftigheten til metallene.

Nasjonalstater kan utarbeide sine egne grenser for sedimenter, biota, vann etc., men disse skal være strenge nok til at EQS-verdiene i vann er oppfylt.

Økologisk tilstand

God økologisk tilstand innebærer at biologiske, hydromorfologiske og fysisk-kjemiske kvalitets-elementer ikke avviker mye fra «naturlig tilstand». I vurderingen av den økologiske tilstanden inngår såkalte vannregionspesifikke stoffer, som for Norge vil inkludere kobber og sink. EU har utarbeidet en prosedyre for hvordan EQS for disse stoffene kan bestemmes (2000/60/EC). Prosedyren anbefaler hvordan man kan ta hensyn til biotilgjengelighet og naturlig bakgrunnskonsentrasjon av metaller. De gamle, veiledende grensene for innsjøer og elver (Andersen et al., 1997) gjelder inntil Norges EQS-verdier for vannregionspesifikke stoffer er klare (Arp et al., 2014). Sverige har nylig fastsatt EQS-verdier for vannregionspesifikke stoffer, der AA-EQS for kobber (0,5 µg/L) og sink (5,5 µg/L) er angitt som biotilgjengelige konsentrasjoner (HVMFS, 2015). Det er sannsynlig at Norge også vil sette grenseverdier for disse metallene basert på biotilgjengelige konsentrasjoner og at biotilgjengelighetsmodeller vil kunne brukes til å vurdere om de nye grensene er innfridd eller ikke.

Biotilgjengelighetsmodeller

De siste 40 årene har det blitt lagt mye arbeid i å finne ut hvordan fysisk-kjemiske betingelser i vannet påvirker biotilgjengelighet og giftighet av metaller. Tidlige studier viste at giftigheten av flere metaller i ferskvann var avhengig av kalsium, alkalitet, pH og organisk materiale. Dette ble forklart på følgende måter: 1) Giftigheten avhenger av metallens tilstandsform og korrelerer med konsentrasjonen til det frie (ikke komplekserte) metallionet (se for eksempel Zitko et al., 1973). 2) Kationer som kalsium, magnesium og hydrogenioner (protoner) påvirker giftigheten fordi de kan hindre at giftige metallioner binder seg til for eksempel gjeller (Zitko and Carson, 1976). Dette er riktignok ikke regler uten unntak (Campbell, 1995), men de danner fortsatt grunn-

laget for den nyeste generasjonen av mekanistiske modeller som brukes til å forutsi effekten av vannkjemi. Disse går under samlebetegnelsen «biotic ligand model», forkortet BLM, og vil heretter bli brukt synonymt med biotilgjengelighetsmodeller. For mer informasjon anbefales det å lese Paquin et al. (2002) som har skrevet om historien og forløperne til BLM, og Slaveykova og Wilkinson (2005) som har foretatt en kritisk evaluering av antagelser og forutsetninger. Nedenfor følger en kort beskrivelse av BLM, hva de gjør, hvor man kan få tak i ulike modeller og hvordan de brukes.

En BLM er en geokjemisk likevektsmodell koblet med en toksikologisk dose-respons modell. Den toksiske responsen (f. eks. dødelighet, eller redusert vekst) avhenger i modellen av konsentrasjonen av metall bundet til den «biotiske liganden». Sistnevnte blir behandlet som en hvilket som helst annen ligand (f. eks. klorid eller organisk materiale som humus) bortsett fra at dens konsentrasjon ikke er høy nok til å påvirke likevektsfordelingen mellom ulike former av metallet. En BLM er ellers relativt enkel, f.eks. er det nesten alltid bare ett punkt på dose-responskurven som er koblet til én kritisk konsentrasjon på den «biotiske liganden». Det vil si at man bare kan forutsi om metallkonsentrasjon og vannkjemi er bedre, verre, eller lik det som f.eks. skal til for å ta livet av halvparten av individene (eksempel på akutt endepunkt, LC 50), eller signifikant redusere veksten (eksempel på kronisk endepunkt). Én BLM gjelder nesten alltid bare for ett metalls effekt på én art og kan også være begrenset til livsstadium. Det finnes derfor veldig mange BLM som i varierende grad er kvalitetssikret. De aller fleste av dem er bare tilgjengelig som ligninger og konstanter i tidsskriftartikler eller rapporter. Da må brukeren selv få tak i riktig programvare (f.eks. WHAM, Model V, VI, VII, Hydroqual, Visual Minteq), redigere databasen med reaksjoner og konstanter eller estimere konsentrasjonen (eller aktiviteten) av frie ioner og sette resultatene inn i de oppgitte ligningene. Det finnes imidlertid mer brukervennlige BLM: Programvare med dokumentasjon og modeller som predikerer dødelig-

het (LC50) for to fiskearter og tre vannloppearter ved eksponering for kobber, sølv, kadmium og sink kan lastes ned gratis fra firmaet Hydroqual (http://www.hydroqual.com/wr_blm.html). En rekke BLM som predikerer toksisitet av kobber og sink for algearter, vannloppearter og fiskearter kan lastes ned gratis med Visual Minteq (<http://vminteq.lwr.kth.se/download/>). Et verktøy med modellene som predikerer kronisk toksisitet og som ble brukt i forbindelse med EUs risikovurdering av kobber (European Copper Institute, 2007), kan fås ved henvendelse til det europeiske kobberinstituttet. Det har nylig også kommet et risikovurderingsverktøy for bly (<http://www.ila-lead.org/responsibility/lead-blm-tool>) som har omtrent samme brukervennlighet. Tilsvarende tilgjengelighet finnes ikke for modellene som ble brukt i EUs risikovurderinger for sink (European Union, 2004) og nikkel (European Commission, 2008).

I senere år har BLM blitt akseptert som verktøy av forvaltning i USA og Europa (Rüdel et al., 2015). Akutte (USA) og kroniske (Europa) BLM blitt brukt til å normalisere toksisitetsdata for en rekke arter fra forskjellige slekter (det vil si korrigerer for forskjeller i vannkjemi mellom ulike laboratorieeksperimenter). Disse normaliserte toksisitetsdata blir så brukt til å estimere 5te percentilen basert på den statistiske fordelingen av verdiene (følsomhetsfordelingen) ved en bestemt vannkjemi. På denne måten kommer man fram til en konsentrasjon som skal være lav nok til å beskytte 95 prosent av artene. I USA brukes BLM for prediksjon av akutt kobbergiftighet til å fastsette maksimalt tillatte konsentrasjon (det som tilsvarer MAC-EQS i Europa), mens kro-

niske grenser, beregnes ved å korrigere akutte grenser med en faktor (US EPA, 2007). Programvaren for å regne ut de amerikanske kriteriene for kobber kan lastes ned fra Hydroqual (http://www.hydroqual.com/wr_blm.html). I EU anses datagrunnlag og modeller som gode nok til at BLM for kronisk giftighet kan brukes til å avgjøre om biotilgjengelig konsentrasjon er i overensstemmelse med AA-EQS. Noen fordeler og ulemper ved å bruke tilgjengelige BLM basert på akutte og kroniske toksisitetsdata er listet i tabell 3.

Modellene som ble brukt i EUs risikovurdering krever mange parametere og er relativt tidkrevende å bruke. Forvaltningen har behov for mer brukervennlige verktøy. «Metallinstituttene» har derfor utviklet et brukervennlig excel-verktøy (<http://bio-met.net/>) som bare trenger tre input-parametere (Ca, pH og DOC) og som simulerer resultatene man får fra de fullstendige risikovurderingsverktøyene Dette fungerer godt for sink, men litt dårligere for nikkel og kobber. Usikkerhetene skal i følge brukermanualen likevel være innenfor en faktor på to i det validerte området. Det er slike forenklete verktøy som blir anbefalt brukt i innføring av AA-EQS for biotilgjengelig metall (European Commission, 2014). Verktøyet er blant annet tatt i bruk av vegmyndighetene i Storbritannia som et sjekkpunkt ved vurdering av behov for rensing av vegavrenning (The Highways Agency, 2009).

Vannets kjemiske sammensetning i Norge avviker fra det som er vanlig i resten av Europa og vil i mange tilfeller ligge utenfor det området som BLM-modellene er validert for. Hensikten

	Fordeler	Ulemper
BLM, akutt	- Kan brukes til å estimere grenser for akutt toksisitet - Dekker et bredt spenn i vannkjemi - Stort datagrunnlag	- Akutt-kronisk forhold blir brukt til å estimere kronisk toksisitet, men gyldigheten av dette er omdiskutert
BLM, kronisk	- Kan brukes til å estimere grenser for kronisk toksisitet	- Dekker et relativt smalt spenn i vannkjemi - Det er omdiskutert om forutsetningene til BLM er oppfylt ved kronisk eksponering

Tabell 3. Fordeler og ulemper med etablerte BLM som brukes til å estimere biotilgjengelig metallkonsentrasjon.

med denne studien er å vurdere om BLM kan være et nyttig verktøy for å sette resipientspesifikke grenseverdier for metaller ved bygging og drift av veg i Norge. Videre er målet å vurdere om enkle verktøy er egnet til å beregne hvor høye konsentrasjoner av metaller (Cu, Zn, Ni og Pb) norske vannforekomster kan tåle uten at organismer tar skade.

Metode

Det er klare regionale forskjeller i norsk overflatevanns alkalitet, pH, kalsiumkonsentrasjon og humuskonsentrasjon, noe som gir forskjeller i hvor høye metallkonsentrasjoner organismene tåler (som estimert med alle typer BLM). Hvor stort utslag dette gir ble kartlagt ved å bruke Excel-verktøyet Bio-met (ver 2.3) til å estimere grenseverdier for nikkel, kobber og sink for et representativt utvalg på 1000 norske innsjøer prøvetatt i 1995 (Skjelkvåle et al., 1996). En ligning som korrigerer grenseverdier for konsentrasjonen av DOC ble brukt for bly (European Commission, 2010) (denne ble valgt i stedet for det mer avanserte risikovurderingsverktøyet pga. at sistnevnte er tidkrevende og krever mange parametere). Konsentrasjonen av DOC ble esti-

mert som 90 prosent av konsentrasjonen av TOC (Gadmar et al., 2002; Köhler et al., 1999). AA-EQS-verdier gitt som «biotilgjengelig konsentrasjon» av nikkel og bly ble satt til hhv. 4 og 1,2 µg/L i hht vanddirektivet (2013/39/EU). For kobber og sink er det som nevnt ikke klart hvilke EQS-verdier som vil gjelde i Norge. Her brukte vi derfor som et eksempel AA-EQS-verdier (biotilgjengelig konsentrasjon) på 1 µg/L for kobber og 10,9 µg/L for sink slik som fastsatt for Storbritannia (UK-TAG, 2015). Beregnede lokale grenseverdier vil variere proporsjonalt med AA-EQS som blir satt. Det ble ikke tatt hensyn til naturlig bakgrunnskonsentrasjon. De estimerte kroniske grenseverdiene ble sammenlignet med konsentrasjonene av løst metall som ifølge ulike akutte BLM (se Tabell 4), med 50 % sannsynlighet vil ta livet av vannlopper (*Daphnia magna*) og regnbueørret i løpet av hhv 2 og 4 dager (LC50).

Resultater og diskusjon

Regionale forskjeller i grenseverdier beregnet med BLM

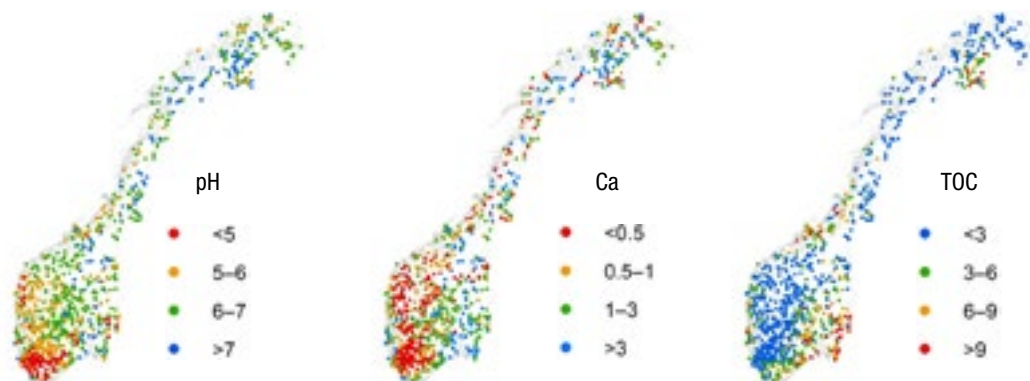
Variablene som har størst innvirkning på biotilgjengelig konsentrasjon estimert med BLM, er konsentrasjonen av kalsium og DOC samt pH.

Metall	Akutt/kronisk	Organisme(r)	Program/versjon	Litteratur
Ni	Kronisk	Alger, krepsdyr, fisk*	Bio-met ver 2.3	http://bio-met.net/
Ni	Akutt	Regnbueørret	WHAM (VII)/Deleebebeck et al. (2007)	Deleebebeck et al. (2007)
Ni	Akutt	<i>Daphnia magna</i>	WHAM (VII)/Deleebebeck et al. (2008)	Deleebebeck et al. (2008)
Pb	Kronisk	<i>Philodina rapida</i>		(European Commission, 2010)
Cu	Kronisk	Alger, krepsdyr, fisk*	Bio-met ver 2.3	http://bio-met.net/
Cu	Akutt	Regnbueørret	Hydroqual ver 2.2.3	Di Toro et al. (2001)
Cu	Akutt	<i>Daphnia magna</i>	Hydroqual ver 2.2.3	Santore et al. (2001)**
Zn	Kronisk	Alger, krepsdyr, fisk*	Bio-met ver 2.3	http://bio-met.net/
Zn	Akutt	Regnbueørret	Hydroqual ver 2.2.3	Santore et al. (2002)
Zn	Akutt	<i>Daphnia magna</i>	Hydroqual ver 2.2.3	Santore et al. (2002)

* Basert på risikovurderingsverktøy utviklet for kobber (European Copper Institute, 2007), nikkel (European Commission, 2008) og sink (European Union, 2004). Disse integrerer BLM for organismer fra ulike slekter og beregner en grensekonsentrasjon som skal være lav nok til å beskytte 95 % av artene.

** Likevektskonstantene fra Santore et al. (2001) ble brukt, men i tillegg ble «den biotiske liganden» antatt å ha samme affinitet for magnesium som for kalsium (se De Schampelaere et al. (2002); de Schampelaere og Janssen (2002).

Tabell 4. Informasjon om modellene (BLM) som ble brukt i dette arbeidet.



Figur 1. pH og konsentrasjon av kalsium (mg/L) og totalt organisk karbon (mg/L) i et representativt utvalg av norske innsjøer. Data fra 1995 (Skjelkvåle et al., 1996).

Disse variablene viser store regionale forskjeller i Norge, figur 1, og gir stor variasjon i lokale grenseverdier for bly, nikkel, kobber og sink, figur 2-3. De laveste grenseverdiene for nikkel ble beregnet for innsjøer i Nordland, mens Vestlandet fikk høyere grenseverdier pga. lavere pH, som ifølge modellen gir lavere biotilgjengelighet (se f.eks. Schlekat et al., 2010). De høyeste grenseverdiene for nikkel (14-25 $\mu\text{g/L}$) ble funnet for innsjøer på Østlandet. Lav konsentrasjon av humus på store deler av Vestlandet og i Nordland gjør at modellene regner alt bly, kobber og sink som er løst i vannet, for å være biotilgjengelig. Det vil si at beregnede grenseverdier i disse områdene blir 1,2 $\mu\text{g/L}$ for bly, 1,0 $\mu\text{g/L}$ for kobber og 10,9 $\mu\text{g/L}$ for sink dersom norske AA-EQS blir satt lik de i Storbritannia. På Østlandet og i indre deler av Finnmark fører derimot høye humuskonsentrasjoner til at grenseverdiene havner i området 5,6-20 $\mu\text{g/L}$ for løst bly, 10-75 $\mu\text{g/L}$ for løst kobber og 17-70 $\mu\text{g/L}$ for løst sink. Til sammenligning var grensen for *totalkonsentrasjonen* av kobber i den dårligste kategorien, «Meget sterkt forurenset», 6 $\mu\text{g/l}$ i den gamle veilederen (Andersen et al., 1997).

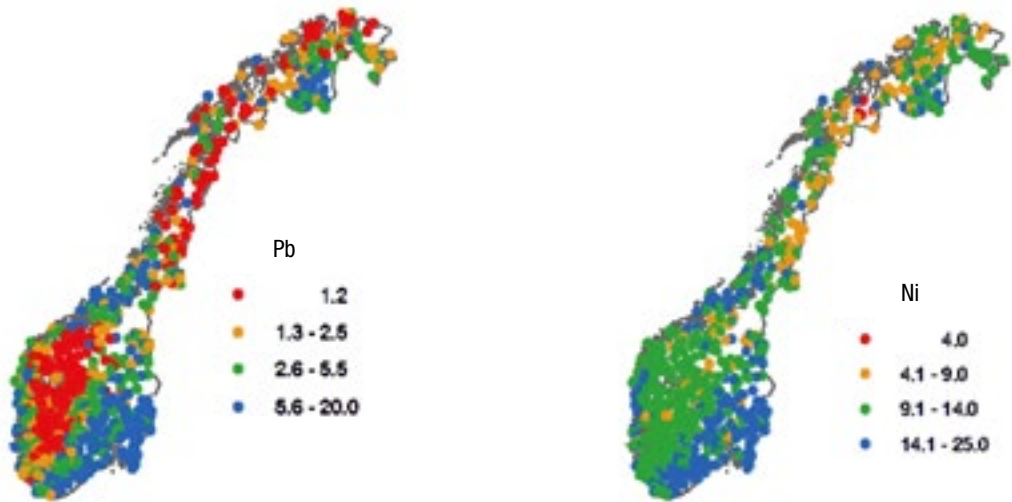
Dersom man tar i bruk BLM i norsk forvaltning, vil det altså ha betydelige konsekvenser for hvilke konsentrasjoner som blir regnet som skadelige. Dette betyr at f.eks. Statens vegvesen i langt større grad enn i dag kan bruke en geografisk differensiering basert på resipientens sårbarhet for å avgjøre når det skal inkluderes

rensetiltak langs veg. Eksempelvis, indikerer de estimerte grenseverdiene i BLM at tiltak for å redusere metallforurensing fra veg i for eksempel Nordland må prioriteres høyere enn på Østlandet ved lik belastning og avrenning¹.

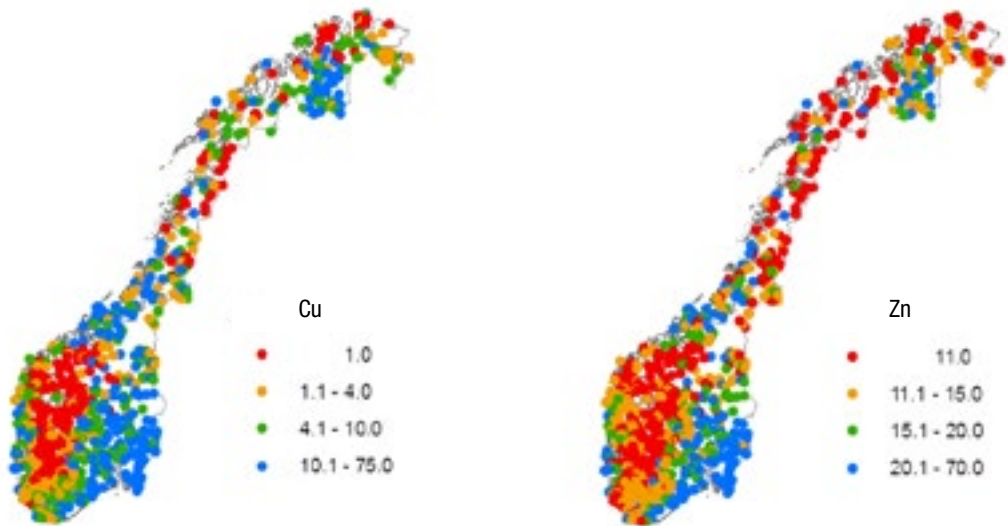
Eksempel på hvordan BLM eventuelt kan bli brukt til å vurdere behovet for rensetiltak

En tommelfingerregel som blir brukt til å vurdere forurensningsfare fra overvann, er hvorvidt konsentrasjonen av miljøgifter i avrenningen overstiger 10 ganger AA-EQS eller ikke (<http://www.miljokommune.no>). Vegvesenet er i ferd med å utarbeide egne retningslinjer for når vegavrenning må renses. Disse vil trolig bli mer nyanserte enn kriteriet nevnt over, men vi velger likevel å bruke det i denne artikkelen for å vise potensiell bruk av BLM. Med tommelfingerregelen får man tentative grenser for når det vil være aktuelt med rensetiltak for vegavrenning ved å multiplisere de beregnede grenseverdiene framstilt i figur 2 og 3 med en faktor 10. Videre kan disse sammenlignes med typiske konsentrasjoner i vegavrenning og tunnelvaskevann, tabell 2. Det framgår da at for vegavrenning vil det særlig være kobber og sink som kan overskride 10*grenseverdi, mens nikkel og bly i de fleste tilfeller vil være lavere enn 10*grenseverdi. Konsentrasjonene i tunnelvaske-

¹ Merk imidlertid at det er negativ korrelasjon mellom avrenningen (Beldring et al., 2002), og dermed fortynningen, og konsentrasjonen av kalsium og humus på regional skala. Det vil si at fortynningen gjerne vil være stor i vannforekomster som får lave beregnede EQS-verdier.



Figur 2. Beregnede grenseverdier for årsmiddelkonsentrasjon ($\mu\text{g/L}$) av løst bly og nikkel gitt AA-EQS på hhv 1,2 og 4 $\mu\text{g/l}$ (biotilgjengelig konsentrasjon) i et representativt utvalg av norske innsjøer. Grenseverdiene for nikkel ble beregnet med verktøyet Bio-met ver 2.2.3 og grenseverdiene for bly med ligningen anbefalt av Europakommisjonen (2010). Beregningene er basert på vannkjemi i 1995 (Skjelkvåle et al., 1996).



Figur 3. Beregnede grenseverdier for årsmiddelkonsentrasjon ($\mu\text{g/L}$) av løst kobber (venstre) og sink (høyre) i et representativt utvalg av norske innsjøer gitt AA-EQS på hhv. 1 og 10,9 $\mu\text{g/L}$. Verdiene ble beregnet med verktøyet Bio-met ver 2.2.3 basert på vannkjemi i 1995 (Skjelkvåle et al., 1996).

vann er gjennomgående så høye at det uansett må renses før utslipp til resipient. Ved bygging av ny veg kan det i en utslippssøknad før anleggsstart, være hensiktsmessig å bruke vannkjemiske målinger i resipienter og BLM til å estimere grenseverdier.

I vanddirektivet er det kun AA-EQS og ikke MAC-EQS som er satt som biotilgjengelig konsentrasjon, derav fokuset på BLM for kroniske effekter. I mange resipienter kan det likevel være slik at eksponeringen for vegrelatert foru-

rensing er relativt kortvarig, spesielt ved tunnelvask og enkeltepisoder under anleggsvirksomhet. Det kan derfor også være aktuelt å bruke BLM for akutt toksisitet. US-EPA har risikovurderingsverktøy som dekker både akutt og kronisk eksponering, og som tilsynelatende dekker et bredere spenn i vannkjemi, men det gjelder foreløp kun for kobber.

Anbefalte BLM er ikke validert for typisk norsk vannkjemi

Vi har nettopp gitt et eksempel på hvordan BLM kan benyttes for å sette grenseverdier i en utslippssøknad og/eller for å avklare behov for resnetiltak. Et avgjørende spørsmål er om grenseverdiene som blir presentert på kartene er pålitelige slik at Statens vegvesen kan/bør vurdere å ta i bruk Bio-met som planleggingsverktøy.

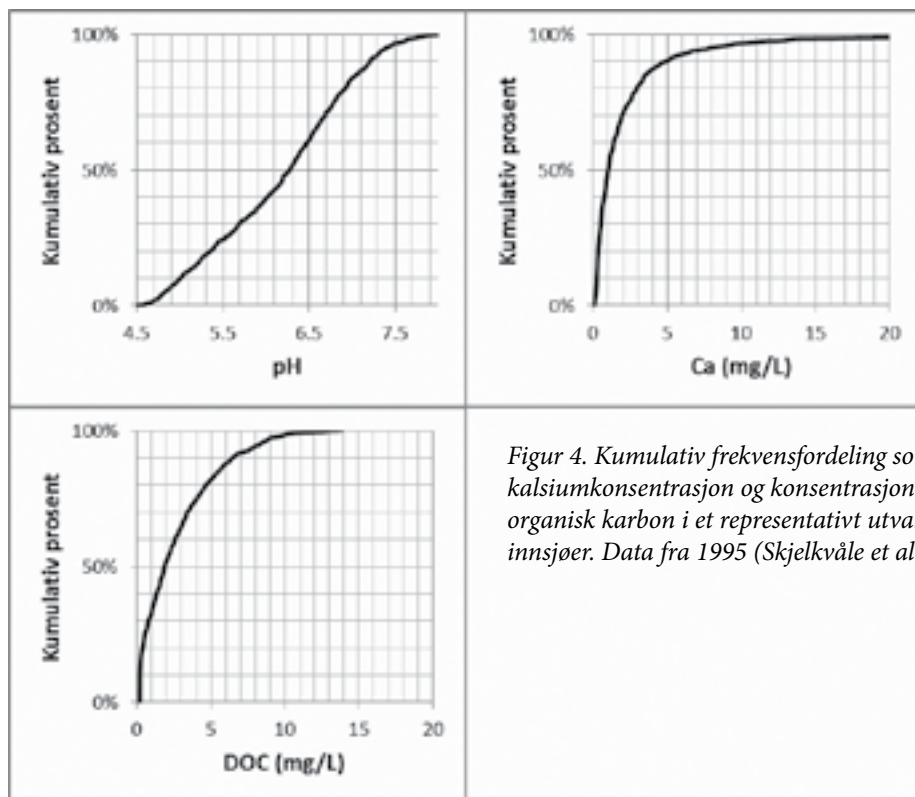
Biotilgjengelighetsmodellene som ble laget for å estimere metallenes økotoksiske effekter ved kronisk eksponering, ble opprinnelig utviklet i forbindelse med risikovurderinger for EU. Modellene ble hovedsakelig testet i vann med pH, kalsium- og humuskonsentrasjoner som ble regnet som typiske for medlemsstatene i EU². Med den grundige jobben som ble gjort med risikovurderingen til EU er det grunn til å anta at det er uproblematisk å bruke BLM i norsk vann så lenge vannkjemien er innenfor området som modellene har blitt validert for. Vannets kjemiske sammensetning i Norge avviker imidlertid, med noen unntak, fra det som er vanlig i resten av Europa. Den største forskjellen er at mange norske vannforekomster har svært lav konsentrasjon av kalsium, figur 4. For eksempel har omtrent 90 prosent av norske innsjøer lavere kalsiumkonsentrasjon enn 5 mg/L som er nedre valideringsgrense for sink. Konsentrasjon av DOC og pH har økt, men kalsiumnivåene har blitt enda noe lavere siden 1995 da den regionale undersøkelsen ble gjennomført. Dette gjelder spesielt i områdene som er, eller har vært, påvirket av sur nedbør. Modellene dekker altså ikke

typiske norske vanntyper. Den samme problemstillingen er relevant i Sverige og Finland (Hoppe et al. 2015). Problemet kan løses på minst fire måter (European Commission, 2014): 1) Sette konstante grenseverdier for alt ferskvann som ligger utenfor valideringsområdene; 2) Anta at modellene kan brukes også utenfor valideringsområdene; 3) Bruke andre modeller enn de som er utviklet for EU; 4) Bruke annen tilnærming enn modeller. Et eksempel på sistnevnte kan være å bruke analytiske metoder til å bestemme potensielt biotilgjengelige forekomstformer av metall. Studerer man Figur 2 og 3, kan det se ut som forskjellen mellom alternativ 1 og 2 er liten siden mange av innsjøene som faller utenfor valideringsgrensene får lavest mulige grenseverdi (dvs. metallet antas å være 100 prosent biotilgjengelig og grenseverdien blir lik AA-EQS). Det er imidlertid ikke alltid tilfelle. Beregnede grenseverdier for nikkell på Vestlandet er for eksempel over dobbelt så høye som AA-EQS til tross for at kalsiumnivået er langt under valideringsgrensen. Det samme er tilfelle for kobber, sink, og bly selv om det ikke framgår like tydelig av kartene (Hoppe et al., 2015).

Vurdering av grenseverdier beregnet med Biomet-verktøyet

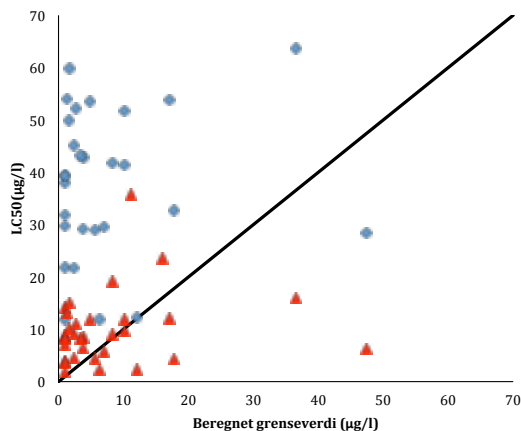
Føre var-prinsippet tilsier at det er bedre om modellene gir lave grenseverdier som overestimerer toksisiteten, enn høye som underestimerer toksiske effekter. En sammenligning av grenseverdiene beregnet med Biomet med konsentrasjoner av løst metall, som av andre BLM, se tabell 4, estimeres som akutt giftige for regnbueørret og vannlopper, tyder på at Biomet ver 2.3 underestimerer giftigheten av kobber i kalsiumfattig vann (ikke vist, men se Hoppe et al., 2015). Selv når pH og kalsiumkonsentrasjonen er innenfor valideringsområdet, tabell 5, er det i svært klart vann (DOC < 1 mg/l), eksempler på at estimerte LC50-verdier for både regnbueørret og vannlopper er lavere enn grenseverdier som i følge Biomet vil være under AA-EQS på 1 µg/l for biotilgjengelig kobber, figur 5. Dette indikerer at Biomet ver 2.3 kan underestimere giftigheten av kobber når kalsiumkonsentrasjonen er lavere enn

² Det hevdes at valideringen dekker området mellom 10 og 90 persentilen for nevnte variabler i europeisk overflatevann inkludert i FOREGS-databasen (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>).



Figur 4. Kumulativ frekvensfordeling som viser pH, kalsiumkonsentrasjon og konsentrasjon av løst organisk karbon i et representativt utvalg av norske innsjøer. Data fra 1995 (Skjelkvåle et al. 1996).

Figur 5. Beregnede LC50-verdier (Hydroqual ver 2.2.3) for hhv. regnbueørret (blå punkter) og *Daphnia magna* (røde punkter) plottet mot grenseverdier for kobber beregnet med Biomet versjon 2.3 gitt EQS på 1 µg/l. Punktene representerer innsjøer med lave DOC (< 1 mg/l), men innenfor valideringsområdet for kobber angitt i Tabell 5. Den svarte linjen er 1:1-forholdet.



Modell	pH	Kalsium (mg/L)	DOC (mg/L)
Nikkel	6,5-8,7	2,0-88	<30
Bly	6,0-8,5	>2	<17
Kobber	6,0-8,5	3,1-129	<30
Sink	6,0-8,5	5,0-160	<30

Tabell 5. Spenn i vannkjemiske variabler som BLM-verktøyene utviklet i forbindelse med risiko-vurderinger for EU, er validert for.

valideringsgrensen, og dessuten i svært klart vann. Vi finner ellers ingen grunn til å tvile på gyldigheten av resultatene siden det er gjort en grundig kvalitetssikringsjobb i forbindelse med utviklingen av Biomet (se brukermanualen, <http://bio-met.net/>). For sink og nikkel er det betydelig forskjell på beregnede LC50-verdier og grenseverdier (ikke vist). Resultatene for kobber illustrerer imidlertid at det, inntil man får verktøy som dekker et bredere spenn i vannkjemi, kan være hensiktsmessig å legge inn sikkerhetsmarginer utenfor valideringsområdet til modellene.

Konklusjon

Bygging, drift og vedlikehold av veg kan føre til økt tilførsel av metaller til resipienter. Metallenes fysiske-kjemiske tilstandsform og biotilgjengelighet for vannlevende organismer, avhenger av vannkvalitetsparametere som pH og konsentrasjon av kalsium og humus. Vanddirektivets miljøkvalitetsstandarder (AA-EQS) for bly og nikkel refererer derfor til den «biotilgjengelige konsentrasjonen», og det samme vil være aktuelt for kobber og sink. Det betyr at det åpnes for at konsentrasjonen av løst metall kan være høyere enn EQS dersom f.eks. pH, alkalitet, kalsium og humus reduserer metallenes biotilgjengelighet. Dette vil gi betydelige utslag på grenseverdiene fordi det er store regionale forskjeller i vannkjemi. Flere typer BLM har blitt utviklet for å forutsi hvordan vannkjemi påvirker metallenes biotilgjengelighet. Modellene som har blitt utviklet for å beregne kronisk toksisitet er imidlertid i liten grad validert for vannkjemi som er typisk for Norge, noe som er problematisk, siden det er AA-EQS som blir definert som «biotilgjengelig konsentrasjon». Det er også indikasjoner på at det forenklede verktøyet som ble testet her, underestimerer giftigheten til kobber i svært klart og kalsiumfattig vann. Det er særlig nødvendig å utvikle modellverktøy som også kan brukes i kalsiumfattig vann. Den samme problemstillingen er relevant for Sverige og Finland.

Litteratur

- Amundsen, C.E., Roseth, R., 2003. Utslippsfaktorer for forurensninger fra veg til vann og jord i Norge Statens vegvesens rapporter No. UTB 2004/08.
- Andersen, J.R., Bratli, J.L., Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., Holtan, H., Krogh, T., Lund, V., Rosland, D., Rosseland, B.O., Aanes, K.J., 1997. Veiledning 97:04. No. TA-1468/1997. Statens forurensningstilsyn (SFT), Oslo.
- Arp, H.P., Ruus, A., Macken, A., Lillicrap, A., 2014. Kvalitetssikring av miljøkvalitetsstandarder. No. M241. Miljødirektoratet, Oslo.
- Beldring, S., Roald, L.A., Voksø, A., 2002. Avrenningskart for Norge: Årsmiddelverdier for avrenning 1961-1990. NVE-rapport No. 2. Norges vassdrags- og energidirektorat.
- Campbell, P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model, in: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. Wiley, Chichester, pp. 45–102.
- Crabtree, R.W., Dempsey, P., Moy, F., Brown, C., Song, M., 2008. Improved determination of pollutants in highway runoff - Phase 2: Final report. No. UC 7697. UK Highways Agency.
- Deleebeeck, N.M.E., De Schampelaere, K.A.C., Heijerick, D.G., Bossuyt, B.T.A., Janssen, C.R., 2008. The acute toxicity of nickel to *Daphnia magna*: Predictive capacity of bioavailability models in artificial and natural waters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 70, 67–78.
- Deleebeeck, N.M.E., De Schampelaere, K.A.C., Janssen, C.R., 2007. A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural waters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67, 1–13.
- De Schampelaere, K.A.C., Heijerick, D.G., Janssen, C.R., 2002. Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 133, 243–258.
- De Schampelaere, K.A.C., Janssen, C.R., 2002. A Biotic Ligand Model Predicting Acute Copper Toxicity for *Daphnia magna*: The Effects of Calcium, Magnesium, Sodium, Potassium, and pH. *Environ. Sci. Technol.* 36, 48–54.
- 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. 1. Technical basis. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2383–2396.

- European Commission, 2014. Technical guidance to implement bioavailability-based environmental quality standards for metals.
- European Commission, 2010. Lead and its Compounds (final revision Oct 12 2010) EQS sheet.
- European Commission (EC), 2008. European Union risk assessment report on nickel, nickel sulphate, nickel carbonate, nickel chloride, nickel dinitrate, Denmark, Final report May 2008. Prepared by Denmark, Danish Environmental Protection Agency on behalf of the European Union.
- European Copper Institute, 2007. European Union risk assessment report on copper, copper(II) sulphate pentahydrate, copper(I) oxide, copper(II) oxide, dicopper chloride trihydroxide. Voluntary risk assessment, draft February 2007.
- European Union (EU), 2004. European Union risk assessment report on zinc metal, zinc(II) chloride, zinc sulphate, zinc distearate, zinc oxide, trizinc bis(orthophosphate). Prepared by The Netherlands, RIVM, on behalf of the European Union.
- Falk, H., Lavergren, U., Bergbäck, B., 2006. Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden. *J. Geochem. Explor.* 90, 157–165.
- Fjermestad, H., 2013. Mobilitet av uran og andre metall i bergarter i ny vegtrase på Gran, Hadeland (Master thesis). Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB), Ås.
- Gadmar, T.C., Vogt, R.D., Østerhus, B., 2002. The merits of the high-temperature combustion method for determining the amount of natural organic carbon in surface freshwater samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82, 451–461.
- Hoppe, S., Garmo, Ø.A., Leppanen, M.T., Borg, H., Ndungu, K., 2015. Soft and Sour: The challenge of setting environmental quality standards for bioavailable metal concentration in Fennoscandinavian freshwaters. *Environ. Sci. Policy.* 54, 210–217.
- HVMFS, 2015. Havs- og vattenmyndighetens föreskrifter om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvattnet.
- Köhler, S., Hruška, J., Bishop, K., 1999. Influence of organic acid site density on pH modeling of Swedish lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56, 1461–1470.
- Meland, S., 2010. Ecotoxicological effects of highway and tunnel wash water runoff (Doctoral thesis). Norwegian University of Life Sciences, Ås.
- NFF, 2009. Behandling og utslipp av driftsvann fra tunnelanlegg. Teknisk rapport. Norsk forening for fjellspenningsteknikk.
- Pabst, T., Hindar, A., Hale, S., Garmo, Ø., Endre, E., Petersen, K., Bækken, T., Baardvik, G., 2015. Bergarters potensielle effekter på vannmiljøet ved anleggsvirksomhet. NGI-rapport No. 20140247-01-R. Norges Geotekniske Institutt, Oslo.
- Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.L., Galvez, F., Gensemer, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R., McGeer, J.C., Naddy, R.B., Playle, R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wood, C.M., Wu, K.B., 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 133, 3–35.
- Rüdel, H., Muñoz, C.D., Garelick, H., Kandile, N.G., Miller, B.W., Munoz, L.P., Peijnenburg, W.J.G.M., Purchase, D., Shevah, Y., Sprang, P. van, Vijver, M., Vink, J.P.M., 2015. Consideration of the bioavailability of metal/metalloid species in freshwaters: experiences regarding the implementation of biotic ligand model-based approaches in risk assessment frameworks. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 7405–7421.
- Santore, R.C., Mathew, R., Paquin, P.R., DiToro, D., 2002. Application of the biotic ligand model to predicting zinc toxicity to rainbow trout, fathead minnow, and *Daphnia magna*. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 133, 271–285.
- Santore, R.C., Toro, D., M, D., Paquin, P.R., Allen, H.E., Meyer, J.S., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and *Daphnia*. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2397–2402.
- Schlekat, C.E., Van Genderen, E., De Schampelaere, K.A.C., Antunes, P.M.C., Rogevich, E.C., Stubblefield, W.A., 2010. Cross-species extrapolation of chronic nickel Biotic Ligand Models. *Sci. Total Environ.* 408, 6148–6157.
- Skjelkvåle, B.L., Henriksen, A., Faafeng, B., Fjeld, E., Traaen, T., Lien, L., Lydersen, E., Buan, A.K., 1996. Regional innsjøundersøkelse 1995. En vannkjemisk undersøkelse av 1500 norske innsjøer (Statlig program for forurensningsovervåking, SPFO-rapport 677/96 No. 677/96). Statens forurensningstilsyn (SFT), Oslo.
- Slaveykova, V.I., Wilkinson, K.J., 2005. Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model. *Environ. Chem.* 2, 9–24. doi:10.1071/EN04076

Snilsberg, P., Roseth, R., Amundsen, C.E., 2002. Naturbaserte behandlingsanlegg for vegavrenning: undersøkelse av rensegrad og anleggsfunksjon for tre anlegg på ny E6 Korsegården-Vassum i Ås kommuni i 2000 og 2001 (Jordforsk-rapport No. 13-02). Jordforsk, Ås.

The Highways Agency, 2009. Design manual for roads and bridges - Road drainage and the water environment (No. HD 45/09). The Highways Agency.

UK-TAG, 2015. Updated Recommendations on Environmental Standards. River Basin Management 2015-21. Final report November 2013.

US EPA, 2007. Aquatic life ambient freshwater quality criteria—copper. EPA report 822-R-07-001. United States Environmental Protection Agency (US EPA).

Vollertsen, J., Åstebøl, S.O., Coward, J.E., Fageraas, T., Madsen, H.I., Hvitved-Jacobsen, T., Nielsen, A.H., 2007. Monitoring and modelling the performance of a wet pond for treatment of highway runoff in cold climates, in: Morrison, P.G.M., Rauch, A.P.S. (Eds.), Highway and Urban Environment, Alliance For Global Sustainability Bookseries. Springer Netherlands, pp. 499–509.

Zitko, P., Carson, W.V., Carson, W.G., 1973. Prediction of incipient lethal levels of copper to juvenile Atlantic Salmon in the presence of humic acid by cupric electrode. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10, 265–271.

Zitko, V., Carson, W.G., 1976. A mechanism of the effects of water hardness on the lethality of heavy metals to fish. Chemosphere 5, 299–303.