



rappport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Upptredande och effekter av koppars i vatten och mark

John Sternbeck
B1349
Stockholm, Januari 2000



| | |
|--|---|
| Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. | RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary |
| Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm | Projekttitel/Project title Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor Stockholms Stad, Lokala investeringsprogrammet |
| Telefonnr/Telephone 08-08-587 563 00 | |
| Rapportförfattare/author John Sternbeck | |
| Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Upptredande och effekter av koppar i vatten och mark | |
| Sammanfattning/Summary Koppar är en av de vanligaste metallerna i samhället. Det är en essentiell metall för alla kända livsformer men toxiska effekter kan uppstå vid ökad exponering. Risken för att ekotoxikologiska effekter ska uppstå i en viss situation är dock svår att bedöma, eftersom Cu till stor del förekommer i former med låg biotillgänglighet. Denna rapport redogör för hur koppars biotillgänglighet regleras i naturliga miljöer, samt hur olika organismgrupper kan påverkas av Cu. Betydande spridningskällor och exponeringvägar presenteras i en kort översikt. Förhållandet mellan koncentration och biotillgänglighet är mycket dynamiskt i naturliga miljöer. Relativt måttliga ökningar av total-Cu kan därför leda till mångfaldigt större biotillgänglighet. Olika organismgrupper skiljer sig med avseende på förmågan att reglera Cu intracellulärt. Detta medför att känsligheten för Cu varierar markant mellan olika organismgrupper. | |
| Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords Koppar, biotillgänglighet, ekotoxicitet, hav, sjö, mark, slam, spridningskällor | |
| Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B1349 | |
| Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: publicationservice@ivl.se | |

Innehållsförteckning

| | |
|---|----|
| 1. Sammanfattning..... | 3 |
| 2. Bakgrund | 4 |
| 3. Koppars kemi och biotillgänglighet i naturliga media | 5 |
| 3.1. Ytvatten – hav och sjö..... | 6 |
| 3.2. Grundvatten..... | 10 |
| 3.3. Mark | 10 |
| 3.4. Sediment..... | 12 |
| 4. Biologiska egenskaper..... | 13 |
| 4.1. Akvatiska växter..... | 13 |
| 4.2. Mikroorganismer..... | 16 |
| 4.3. Högre terrestra växter..... | 17 |
| 4.4. Evertebrater | 17 |
| 4.5. Hälsoeffekter | 18 |
| 5. Spridning och Exponeringsrisk | 19 |
| 6. Konstaterade effekter av koppar i miljön | 21 |
| 6.1. Akvatisk miljö..... | 21 |
| 6.2. Mark | 23 |
| 7. Slutsatser..... | 25 |
| 8. Referenser..... | 26 |

1. Sammanfattning

Koppar är en av de vanligaste metallerna i samhället. Det är en essentiell metall för alla kända livsformer men toxiska effekter kan uppstå vid ökad exponering. Risker för att ekotoxikologiska effekter ska uppstå i en viss situation är dock svår att bedöma, eftersom Cu till stor del förekommer i former med låg biotillgänglighet. I denna rapport redogörs för hur koppars biotillgänglighet regleras i naturliga miljöer, samt hur olika organismgrupper kan påverkas av Cu. Betydande spridningskällor och exponeringsvägar presenteras i en kort översikt. Förhållandet mellan koncentration och biotillgänglighet är mycket dynamiskt i naturliga miljöer. Relativt måttliga ökningar av total-Cu kan därför leda till mångfaldigt större biotillgänglighet. Olika organismgrupper skiljer sig med avseende på förmågan att reglera Cu intracellulärt. Detta medför att känsligheten för Cu varierar markant mellan olika organismgrupper.

Summary

Copper is one of the most common metals in society. Although Cu is essential to all known forms of life, high exposure can lead to toxic effects. It is difficult to assess the risk for ecotoxicological effects to appear in a certain situation, because Cu is largely present in chemical species with low bioavailability. In this report it is analysed how the bioavailability of Cu is regulated in natural environments, and how different organism groups may be affected by Cu. Significant emission sources and exposure pathways are briefly described. It appears that the relationship between concentration and bioavailability is highly dynamic in natural environments. Relatively moderate increases of total-Cu can lead to strongly increasing bioavailability. The ability to control Cu intracellularly differs between different organism groups. This brings about that the sensitivity toward Cu differs widely between different organism groups.

2. Bakgrund

Koppar är en av de första metaller som människan började använda. Debatten om användning av koppar i samhället har intensifierats under senare år, och har delvis fokuserats på diffusa spridningskällor. En sammanställning om koppars användning, spridning och naturliga uppträdande har nyligen publicerats (MFG, 1998). Åsikterna om vilka "ekologiska risker" Cu utgör varierar markant. Detta torde bero på att (1) Cu är ett essentiellt ämne för alla levande organismer men kan bli starkt toxiskt vid ökad exponering, och (2) det kemiska uppträdandet av Cu i naturliga miljöer är komplicerat, vilket försvårar en bedömning av hur biotillgängligt Cu är i en viss miljö.

Koppars biotillgänglighet, och därmed risken för eventuella negativa biologiska effekter, är starkt beroende av i vilken kemisk form som Cu förekommer. Förekomstformen påverkar även hur Cu sprids i naturen. Detta gäller såväl i vatten som i mark och sediment. Att påvisa biologiska effekter av Cu i fält kompliceras av flera orsaker. Ofta uppvisar områden med förhöjda halter av Cu även förhöjda halter av andra metaller. Det kan då vara svårt att isolera eventuella effekter av Cu. Dessutom påverkas biologisk aktivitet av många andra faktorer i miljön.

Mycket kunskap om koppars toxicitet grundas på laboratorieförsök. Även om det finns begränsningar med laboratorieförsök så är flertalet studier dock utförda i naturliga media. Koppar tillsätts ofta som lösligt kopparsalt men förekomstformen av Cu förändras i mediet och beror huvudsakligen på det omgivande mediets sammansättning. För experiment utförda i naturliga vatten kommer därför denna artefakt vara mycket liten, medan problemet kan vara större i mark och sediment.

Denna studie avser att ge underlag för att bedöma om Cu kan orsaka biologiska effekter i vatten och mark, till följd av spridning av Cu från samhället. Rapporten omfattar en utredning om sambandet mellan kemisk förekomstform och biotillgänglighet, en översiktlig genomgång av effekter av Cu på olika organismgrupper, en kort beskrivning av spridning och exponering, samt några illustrativa exempel där biologiska effekter av Cu konstaterats i miljön.

3. Koppars kemi och biotillgänglighet i naturliga media

Koppar förekommer framförallt med oxidationstalet II+ i naturliga oxiska miljöer och är fördelat mellan löst, kolloidal och partikulär fas¹. I reducerande miljöer förekommer även Cu(I+). Den lösta fasen är av störst biologisk betydelse på grund av dess högre biotillgänglighet (se vidare kapitel 4). Omfördelning mellan löst, kolloidal och partikulär fas sker genom adsorption, desorption, utfällning och upplösning. Koppar tillhör inte de mest partikelbundna metallerna och den lösta fasen utgör vanligen merparten av total-Cu i naturliga vatten (t.ex. Benoit et al., 1994; Shafer et al., 1997). I öppna Östersjön utgör partikulärt Cu mindre än 5% (Pohl och Hennings, 1999). Det har på senare år visats att kolloider kan ha stor betydelse för vissa spårmetallens uppträdande. Kolloider förefaller dock vara av mindre betydelse för Cu (Benoit et al., 1994; Lead et al., 1999).

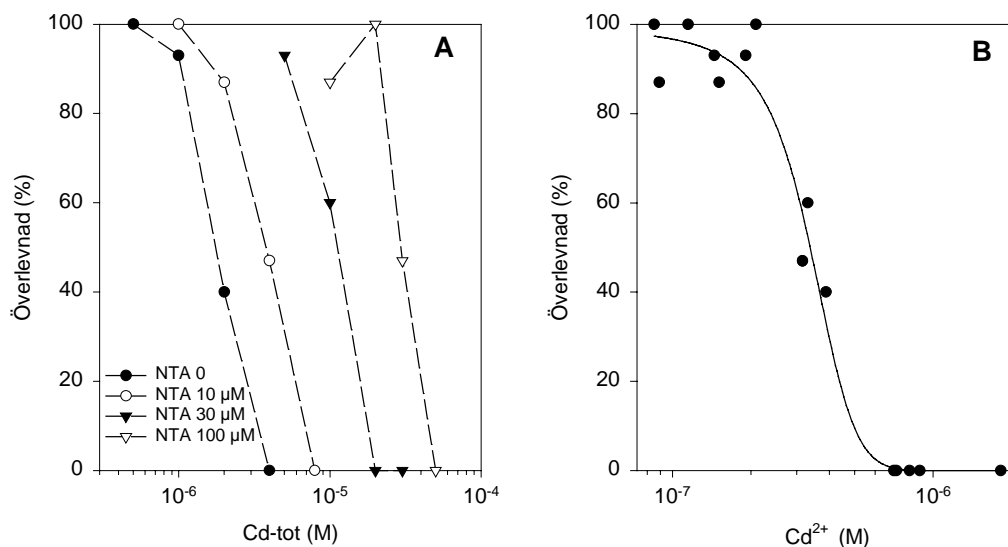
I den lösta fasen är Cu fördelat mellan den fria Cu²⁺-jonen (eg. Cu(H₂O)₆²⁺), komplex med oorganiska ämnen (t.ex. CuCl⁺, CuCO₃⁰), samt komplex med organiska molekyler. Det inbördes förhållandet mellan dessa komplex är inte statistiskt. Snarare råder jämvikt mellan Cu²⁺ och de olika komplexen, och kemiska förändringar kan förskjuta jämvikterna och därmed ändra de inbördes förhållandena. Det visades redan i slutet av 1970-talet att biologiska effekter av många spårmetaller på akvatiska organismer var relaterade till aktiviteten av den fria jonen (Me²⁺) och inte till metallernas totala koncentration. Detta samband visades gälla både vid mycket låga aktiviteter, då metallen var tillväxtbegränsande, och vid högre aktiviteter då toxiska effekter uppträdde (se t.ex. Morel och Morel-Laurens, 1983). Många studier gällde bakterier och växtplankton men även högre akvatiska organismer följde detta mönster.

I en omfattande och kritisk genomgång av denna s.k. "free-ion activity model" (FIAM) visas att Cu är den vanligaste metallen i de studier som påvisat den fria metalljonens biologiska betydelse (Campbell, 1995). I figur 1 illustreras dock betydelsen av den fria metalljonen med effekten av Cd på överlevnaden hos ett räkdjur (efter Sunda et al., 1978). Experimenten utfördes i havsvatten och aktiviteten av fri Cd²⁺ varierades med hjälp av olika koncentrationer NTA (organiskt ämne som binder metaller). Av figur 1A framgår att den totala Cd halt som ger upphov till toxiska effekter ökar med ökande NTA-halt. Om överlevnaden istället relateras till aktiviteten av fri Cd²⁺ så kan samtliga

¹ Partiklar definieras vanligen som fast material större än 0.45 µm; kolloider större än några nm men mindre än 0.45 µm; löst fas är vanligen mindre än några nm (Buffle et al., 1992).

data förklaras (figur 1B). Denna modell och avvikelser från den diskuteras vidare i kapitel 4. För djur är sambandet i vissa fall mer komplicerat eftersom metalltillförsel med föda kan bidra till exponeringen. Betydelsen av att förstå vad som styr aktiviteten av den fria metalljonen torde dock framgå av ovanstående.

Principerna och huvuddragen i koppars uppträdande är gemensamma för olika vattentyper. Havsvatten är det medium där koppars kemi ägnats mest uppmärksamhet. Eftersom det är ett relativt homogent medium (t.ex. pH, salinitet) är det lätt att jämföra olika studier och havsvatten är därför lämpligt som utgångspunkt för att beskriva uppträdandet av Cu i naturliga vatten.



Figur 1. Exempel på den biologiska betydelsen av den fria metalljonen: överlevnad hos räkor (*Palaemonetes pugio*) som funktion av kadmiumhalten i vattnet (Sunda et al., 1978). A. Totalt löst Cd (µM); B. Aktiviteten av fri Cd²⁺. I båda figurerna är koncentrationsskalorna logaritmiska.

3.1. Ytvatten – hav och sjö

Tidigare, och i viss mån fortfarande, användes jonbytarmassor för att separera organiska metallkomplex, under antagandet att komplexen var lipofila. Med dessa metoder befanns att organiska Cu-komplex utgör ca 10-70% av totalt löst Cu i havsvatten (t ex Mills och Quinn, 1984). Det har dock visats att de starkaste Cu-komplexen inte separeras med dessa metoder (t.ex. Yoon et al., 1999). Elektrokemiska metoder har blivit allt vanligare och möjliggör ofta bestämning av både fri Cu²⁺ och organiskt bunden Cu.

Elektrokemiska metoder visar att organiska Cu-komplex vanligen utgör > 99.5 % av den lösta fraktionen i sjövattnen, kustnära marina vatten samt i de övre ca 200 m i de öppna oceanerna (t ex Coale och Bruland, 1988; Achterberg et al., 1997; Ahner et al., 1997; Kozelka och Bruland, 1998). Resterande del utgörs av Cu^{2+} samt oorganiska komplex med Cl^- , CO_3^{2-} och OH^- . Ämnen som komplexbinder en metall benämns ligander. I havsvatten uppvisar halterna av de oorganiska liganderna liten variation och de kan vanligen beskrivas som funktioner av saliniteten. Förhållandet mellan halten av den fria kopparjonen, Cu^{2+} , och halten av de oorganiska komplexen är därför relativt konstant och förändras inte nämnvärt med varierande totalhalt av Cu.

Förhållandet mellan Cu^{2+} och förekomst av organiska komplex är betydligt mer dynamiskt och varierar beroende på totalhalten av Cu samt på koncentration och typ av organiska ligander i olika miljöer. Dessa faktorer har därför störst betydelse för regleringen av fri Cu^{2+} , och därmed biotillgänglighet och toxicitet. Förhållandet mellan fri Cu^{2+} och organiskt bunden Cu beror huvudsakligen på två faktorer: koncentrationen av de ämnen som binder Cu samt stabiliteten av de komplex som bildas. Generellt kan reaktionen beskrivas som



där L är den fria liganden (laddningen på liganderna ej utskriven). Komplexets stabilitet beskrivs med stabilitetskonstanten K som

$$\frac{(\text{CuL})}{(\text{Cu})} = K \times (\text{L}), \quad (2)$$

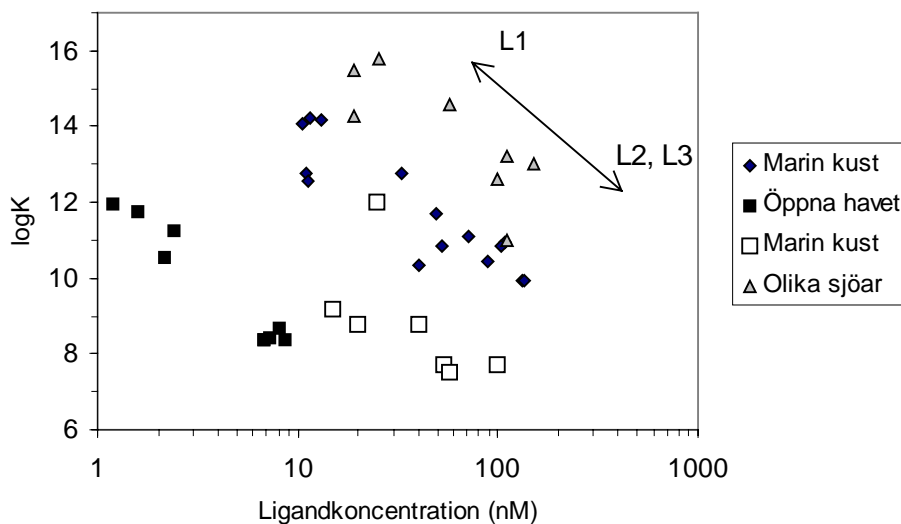
där (X) betecknar koncentrationen av ämnet eller komplexet X. Ju högre K-värde och ju högre koncentration av fri ligand, desto större andel av löst Cu kommer utgöras av det organiska komplexet CuL. Värdet på K varierar stort mellan olika ligander.

I havsvatten binds merparten av Cu vanligen till en mycket stark ligand (betecknas L1-ligand) som förekommer i mycket låga halter. Exakt vilken typ av ämne L1-ligander är och hur dessa bildas är ännu okänt, men det finns starka indikationer på att de skulle vara biologiskt bildade, eventuellt av vissa cyanobakterier (Coale och Bruland, 1988; Verweij et al., 1989; Gerringa et al., 1995). Identifikation av L1-ligander görs oftast indirekt genom elektrokemiska titreringsmetoder. Dessutom identifieras ofta ligander med 100 till 5000 gånger svagare bindningsstyrka vilka benämns L2 och L3. Även i sötvatten har L1-ligander visats mycket betydande, även om humusämnen och antropogena ämnen såsom EDTA också kan vara av betydelse för reglering av den fria Cu-jonen (Breault et al., 1996; Achterberg et al., 1997; Xue och Sunda, 1997).

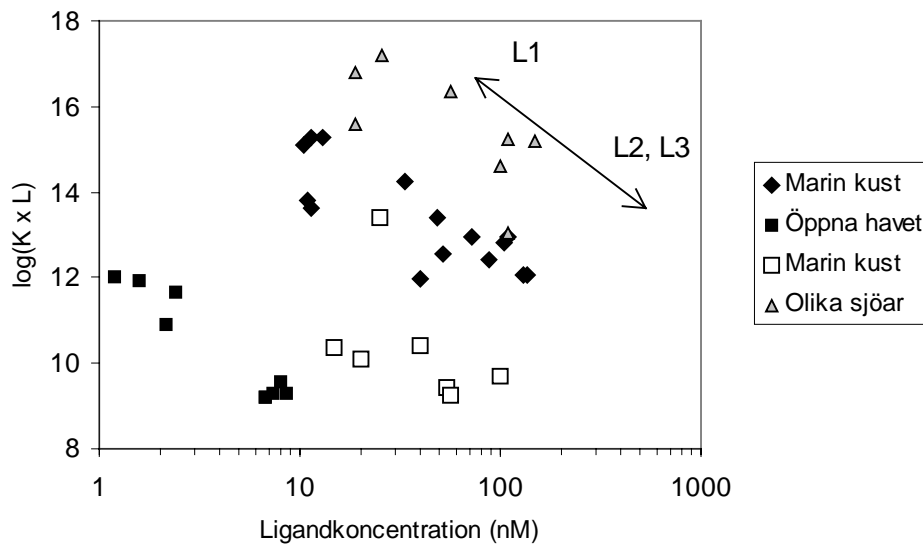
I en given miljö råder vanligen ett samband så att de starkaste liganderna (högt K-värde) uppträder i lägst koncentration. I figur 2 har några värden sammanställts från olika

miljöer. Det omvända sambandet mellan koncentration och ligandstyrka framgår. Ekvation 2 visar dock att andelen fri Cu^{2+} styrs av produkten $K \times L$, som är ett bättre mått på komplexbildningsstyrkan i en viss miljö. Man skulle då kunna tro att ligander av typ L2 och L3, med lägre K-värden men högre koncentration, ger samma effekt som låga koncentrationer av ligand L1 med höga K-värden. Figur 3 illustrerar att även produkten $K \times L$ minskar med ökande ligandkoncentration. Förekomsten av 2 olika ligandgrupper med olika bindningsförmåga inom varje grupp (t ex prov från öppet hav med en grupp med höga $K \times L$ -värden och låga L samt en grupp med lägre $K \times L$ men högre L-värden) syns tydligt i figur 2 och 3.

Komplexbildningen av Cu^{2+} i naturliga vatten domineras alltså av de ligander som förekommer i lägst koncentration, d.v.s. L1-ligander, så länge L1 förekommer i överskott relativt löst Cu. Förhållandena kan dock vara annorlunda i vatten med förhöjda Cu-halter. Att förekomst av fria Cu^{2+} joner huvudsakligen styrs av förekomst av L1-ligander innebär att totalt löst organiskt kol (DOC) inte nödvändigtvis är ett bra mått på ett vattens kapacitet att komplexbinda Cu (t ex Achterberg et al., 1997) och att fria kopparjoner kan förekomma i betydande halter även i relativt DOC-rika vatten. Löst organiskt kol i de miljöer som är representerade i figur 2 är vanligen i storleksordningen 50-500 μM , dvs minst 250 gånger högre än de rapporterade koncentrationerna av L1-ligander. Studier i fyra nordamerikanska floder visar visserligen att koncentrationen av L samvarierar med DOC i varje flod, men att L varierar stort för samma DOC-halt mellan olika floder (Rozan och Benoit, 1999).



Figur 2. Koncentration och styrka av Cu-ligander i olika miljöer. I varje dataset är de starkaste liganderna av L1-typ och de svagare av L2 och ev. L3-typ. Data är från Moffett et al. (1997); Coale och Bruland (1988); Kozelka och Bruland (1998); Xue och Sunda (1997); i den ordning de anges i legenden.



Figur 3. Koncentration och komplexbildningsstyrka uttryckt som $K \times L$ (se ekvation 2). I varje dataset är de starkaste liganderna av L1-typ och de svagare av L2 och ev. L3-typ. Data är från Moffett et al. (1997); Coale och Bruland (1988); Kozelka och Bruland (1998); Xue och Sunda (1997); i den ordning de anges i legenden.

Exempel på experimentellt bestämda koncentrationer av fri Cu^{2+} , total-Cu och L1-ligander ges i tabell 1. Halterna av total-Cu motsvarar 0.03 - 3.5 $\mu\text{g/l}$. Fri Cu^{2+} uppvisar avsevärt mycket större variation än total-Cu i samtliga studier. Detta förklaras med att de ligander som binder Cu starkast (L1) förekommer i ungefär samma halter som total-Cu. Måttliga ökningarna i total-Cu är tillräckligt för att de ska bli mättade på Cu. Svagare ligander (L2 och L3) binder då Cu, men eftersom dessa liganders komplexbildningsstyrka är svagare ($K \times L$ minskar, figur 3) så ökar aktiviteten av fri Cu^{2+} . Denna s.k. ligandmättnadseffekt ökar därmed även biotillgängligheten drastiskt.

Tabell 1. Exempel på koncentrationer av fri Cu^{2+} , total-Cu och L1-ligander (fri och Cu-bunden).

| Plats | Fri Cu^{2+} (nM) | Totalt löst Cu (nM) | L1 (nM) |
|--------------------------|---|---------------------|---------|
| Öppna havet ¹ | 1.4×10^{-5} - 0.01 | 0.5-2.2 | 0.8-2.4 |
| Marin kust ² | 0.0001-0.25 | 4-55 | 10-33 |
| Marin kust ³ | 0.001-0.06 | 3-9 | 1.5-7 |
| Olika sjöar ⁴ | 6×10^{-5} - 4×10^{-6} | 9-23 | 20-60 |

1. Coale och Bruland, 1988;. 2. Moffett et al., 1997; 3. Muller, 1999; 4. Xue och Sunda, 1997.

3.2. Grundvatten

Betydelsen av grundvattnens kvalitet är relaterat till att de ofta utgör dricksvattenreservoarer. Höga halter har bl.a uppmätts i Stockholmsområdet (Miljöförvaltningen, 1997). Vi har inte funnit några mätningar av fri Cu^{2+} i grundvatten men eftersom den biologiska aktiviteten vanligen är låg i grundvatten är det troligt att humussyror och fulvosyror utgör de huvudsakliga liganderna för Cu.

Rozan et al. (1999) har uppmätt naturliga fulvosyror kapacitet att binda Cu och funnit K-värden kring 10^7 vilket är avsevärt mycket svagare än de s.k. L1-liganderna (figur 2). Om man antar en koncentration av fulvosyror på 10 mg C/l ($L \sim 1000$ nM) blir $\log(K \times L) = 10$, vilket motsvarar värden som uppmätts i områden som normalt har låg Cu belastning (figur 3). Då L är relativt högt innebär detta att ligandmättnad inte uppstår förrän vid betydligt högre halter av total-Cu, men fri Cu^{2+} kommer utgöra en större andel av total-Cu pga att $K \times L$ är lägre.

3.3. Mark

Både i skogsmark och åkermark är den biologiska aktiviteten högst i de övre lagren vilka därmed är mest känsliga. I skogsmark är detta s.k. mårskiktet relativt tunt medan matjorden i åkermark omblandas till ca 20-25 cm. Oavsett om Cu tillförs med atmosfärisk deposition, med rötslam, med gödsel eller på annat sätt, måste man avgöra om tillförseln av Cu balanseras av skördeuttaget eller om Cu kommer att ackumuleras i ytskiktet eller lakas ut till yt- eller grundvatten. Om Cu ackumuleras kan det på sikt byggas upp halter som negativt påverkar markbiologin och då särskilt mikroorganismerna, även om effekter inte uppträder initialt.

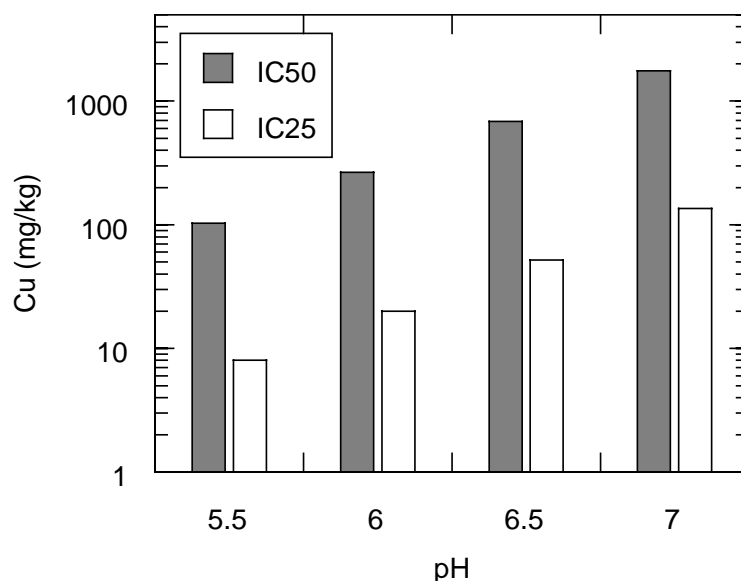
För olika grödor på svensk jordbruksmark har Andersson (1992) uppskattat att skörd svarar för en bortförsl av Cu på 26-44 g/ha/år, medan tillförsel med slam uppskattats till 340 g/ha/år (beräknat på de arealer där slam används). Detta visar att slam användning ger ett stort överskott av Cu. Detta överskott ansågs inte balanseras med läckage till yt- eller grundvatten (Andersson, 1992). I Skåne har det visats att Cu är en av de metaller som ökar mest i mark som slambehandlas, och att halterna kan fördubblas under ca 15 år (Andersson och Nilsson, 1995). Utländska studier bekräftar dessa observationer. I ett område där stora mängder slam applicerats under 14 år, totalt motsvarande ca 1000 kg Cu/ha, kunde ingen mobilitet av Cu till nivåer under inblandningen (ca 25 cm) uppmätas (Dowdy et al., 1991). Kadmium och Zn som är mer mobila var dock starkt förhöjda under inblandningskiktet efter dessa 14 år. I en liknande studie provtogs markprov från ett område som behandlats med slam 15 år tidigare (Steenhuis et al., 1999). Här föreföll omkring 33% av den Cu som tillförts med slam dränerats till lägre nivåer eller grundvattnet. Sammanfattningsvis visar dessa studier att Cu binds starkt i markens övre skikt.

Mark är ett mycket heterogent media och egenskaperna skiljer sig från plats till plats beroende på bl a jordart, kalkinnehåll, organiskt material, odlingsform och pH. Genom kemiska processer påverkar alla dessa parametrar koppars löslighet och biotillgänglighet. Detta förklarar den mycket stora spridning (100-1000 gånger) i rapporterade totalhalter av Cu som ger upphov till toxiska effekter (Bååth, 1989). Effekten av Cu på både mikroorganismer och växter ökar med sjunkande pH (McGrath et al., 1995). Liksom i akvatiska system (kapitel 3.1, 4.1) börjar det nu även för mark samlas bevis för att fri Cu^{2+} i markvatten är ett bättre mått än totalhalter på den biologiskt aktiva fraktionen av Cu (t.ex. Sauvé et al., 1996, 1998; Dumestre et al., 1999).

Sauvé et al. (1996) studerade hur några växter tog upp Cu från urban mark. Trots att studien indikerar att fri Cu^{2+} är den form som växterna tog upp, så ackumulerade växterna ca 40 000 gånger mer Cu än vad som förelåg som fri Cu^{2+} . Detta förklaras med att den Cu^{2+} som assimileras av växten ersätts genom desorption från fast fas eller genom att organiska Cu-komplex bryts. Fri Cu^{2+} buffras alltså av ett avsevärt större Cu förråd. Däremot kan man se det som att transporthastigheten in i cellen regleras av den fria aktiviteten (se kapitel 4.1). Ju högre aktivitet, desto snabbare transport och desto snabbare kan den totala Cu-mängden omsättas. Detta gäller även i akvatisk miljö men är speciellt viktigt i mark (och sediment) där stora mängder förekommer i fast fas.

Av ovanstående framgår att riktvärden för mark som är baserade på fri Cu^{2+} istället för totalt Cu vore önskvärt. Med antagandet att fri Cu^{2+} står i jämvikt med adsorberat Cu i mark, samt att denna jämvikt är pH-beroende, har Sauvé et al. (1998) beräknat pH-beroende värden på total-Cu som ger upphov till 25 resp. 50% inhibering av de känsligaste organismerna i ett markekosystem (figur 4). Detta förslag tar alltså hänsyn till det faktum att biotillgängligheten av Cu ökar med sjunkande pH för en given totalhalt Cu (McGrath et al., 1995). I svensk åkermark är genomsnittligt pH = 6.3, medianhalten Cu är 11.4 mg/kg och 90-percentilen är 28.7 mg/kg (Eriksson et al., 1997).

Humusämnen är viktigare som Cu-ligand i mark än i många ytvatten och lösligheten av Cu är därför relaterad till halten löst organiskt kol (DOC) (Römkens och Dolfing, 1998), vilket inte alltid är fallet i ytvatten (kapitel 3.1). Att humusämnen binder Cu kan innebära att den s.k. ligandmättnadseffekt som diskuterades för ytvatten inte uppkommer vid lika låga Cu-halter som i ytvatten (kapitel 3.2).



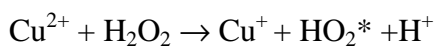
Figur 4. Förslag till pH-beroende värden på de totalhalter av Cu som ger upphov till 25 resp. 50% inhibering (IC25 resp. IC50) hos de känsligaste organismerna i ett markekosystem (Sauvé et al., 1998).

3.4. Sediment

I urbaniserade områden är halterna av Cu ofta starkt antropogent påverkade (t.ex. Östlund et al., 1998). Sediment betraktas ibland som den slutliga återföringen av metaller till jordskorpan. Detta är i viss mån riktigt men de övre sedimentskikten (ca 0-10 cm) kan definitivt inte betraktas som isolerade från biosfären. Tvärtom kan sedimentbundet Cu utgöra en betydelsefull källa till Cu i sedimentfaunan. Vissa av dessa djur kan i mag-tarmkanalen extrahera uppemot 10% av sedimentets Cu-innehåll (Mayer et al., 1996) och genom predation kan Cu spridas vidare upp i näringskedjan. Även resuspension och bioturbation kan leda till mobilisering av sedimentbundna metaller. För Cu förefaller denna risk dock relativt låg (Sternbeck et al., 1999).

4. Biologiska egenskaper

Koppar är en essentiell metall och alla levande celler behöver små mängder Cu för att fungera. Exempelvis är flera enzyms funktion beroende av Cu (t.ex. Peña et al., 1999). Behovet av Cu är dock litet i de flesta organismer och överskottet kan i viss utsträckning bindas till olika molekyler i cellen, antingen för att fungera som en reservoar av Cu eller för att passivera den fria metalljonens biokemiska aktivitet (Peña et al., 1999). Till skillnad från flertalet snarlika metaller, t.ex. Zn, Ni, Cd och Pb, kan Cu förekomma i två oxidationstal i vattenlösning (Cu^{2+} och Cu^+). Detta medför att fria radikaler kan bildas i celler (Mason och Jenkins, 1995), t.ex.



Den reducerade formen kan återoxideras enligt



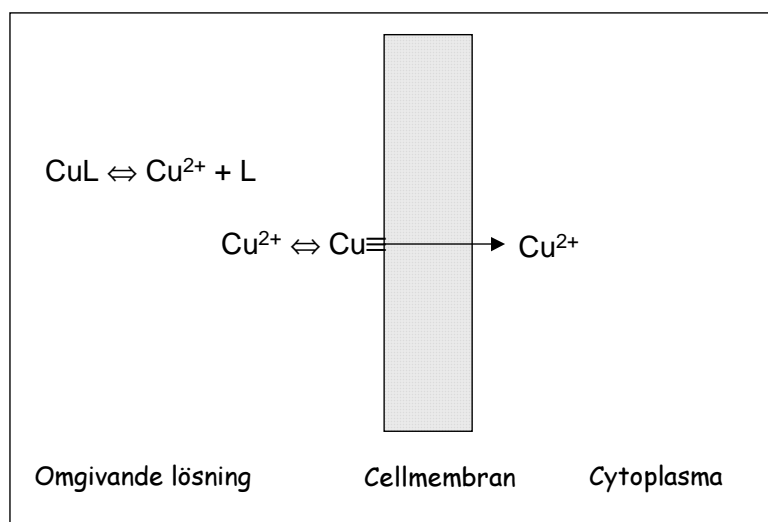
Härvid bildas hydroxidradikaler (OH^*) som är extremt reaktiva och bl.a. kan ge skador på DNA, orsaka lipidoxidation i cellmembran, orsaka proteinoxidation samt anses vara centrala i uppkomsten av cancer och andra sjukdomar (Mason och Jenkins, 1995; Peña et al., 1999; Schat och Vooijs, 1997).

I det följande sammanfattas hur olika organismgrupper reagerar på Cu samt hur de reglerar tillförsel och intracellulär aktivitet av Cu. De principer för metallupptag som diskuteras i kapitel 4.1 är giltiga för många andra organismgrupper. Biologiska effekter av Cu som konstaterats i fält exemplifieras i kapitel 6.

4.1. Akvatiska växter

För akvatiska växter, särskilt plankton², finns ett stort antal studier som bekräftar att den fria Cu^{2+} -jonen är den biotillgängliga formen av Cu (kapitel 3; Campbell, 1995). Detta förklaras med att speciella transportproteiner på cellytan binder Cu^{2+} som därefter transporteras in i cellen (figur 5). Fri Cu^{2+} styr därför upptagshastigheten men begränsar inte den mängd Cu som kan tas upp, eftersom Cu^{2+} står i jämvikt med CuL. Väl inne i cellen överförs Cu till andra molekyler. Denna modell refereras ofta till som free-ion-activity-model (FIAM, se kapitel 3). I samtliga fall där FIAM gäller är det viktigt att erinra sig den dynamik som fri Cu^{2+} uppvisar jämfört med totalhalter i naturliga miljöer (kap. 3.1).

² Prokaryota plankton, dvs. bakterier och cyanobakterier, behandlas i kapitel 4.2.



Figur 5. Förenklad skiss över mekanism för cellulärt upptag av Cu. I den omgivande lösningen utgör Cu^{2+} vanligen en bråkdel men den totala mängden Cu som kan tas upp i cellen är betydligt större, eftersom Cu^{2+} står i jämvikt med ett komplex, CuL.

Bevisen för FIAM härrör huvudsakligen från laboriestudier där valda organismer exponerats för metaller under kontrollerade betingelser och i naturliga media, ofta havsvatten. Campbell (1995) menar att det visserligen återstår att verifiera FIAM i fält, men att antalet fältstudier som inte följer FIAM inte är fler än de som följer FIAM. En studie av ett antal sjöar visar att halterna av Cu och Cd i växtplankton samvarierar med de fria metalljonerna i vattnet (Knauer et al., 1998). Andra fältstudier som stödjer FIAM för Cu diskuteras i kapitel 6.

Ett mindre antal labstudier följer inte FIAM. Organiska Cu-komplex anses vanligen inte biotillgängliga men labstudier har visat att vissa lipofila organiska Cu-komplex tas upp passivt och mycket snabbt över cellmembranen i flera växtplankton (Phinney och Bruland, 1994; Croot et al., 1999). Exempel på sådana föreningar är oxin och dithiokarbamater (Phinney och Bruland, 1994). Kopparoxin används som fungicid för träimpregnering och Kemikalieinspektionen uppger att ett preparat är tillåtet i Sverige. Dithiokarbamater tillhör världens vanligaste fungicider men den svenska användningen är hårt reglerad och är begränsad till lök och potatis. Det i Sverige tillåtna preparatet innehåller Mn och Zn men genom ligandbyte kan Cu ersätta dessa metaller och snabbt transporteras in i celler (Phinney och Bruland, 1997). Campbell (1995) ifrågasätter dock huruvida dessa specialfall är relevanta för naturliga förhållanden eftersom de ligander som ingår i dessa komplex inte torde förekomma i de höga koncentrationer som krävs. Troligen kan de åtminstone vara betydelsefulla lokalt i jordbruksområden.

Aktiviteten av fri koppar (Cu^{2+} , Cu^+) i växtceller regleras genom bildning av starka komplex med peptider, s.k. fytochelatin (Zenk, 1996). Bildningen av dessa peptider induceras av vissa metaller såsom Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} och Cu^{2+} . Kadmium, Pb och eventuellt Zn förefaller vara mer effektiva induktorer av fytochelatin än vad Cu är (Zenk, 1996). Då fytochelatin bildas åtgår glutathion och det har observerats att glutathionhalten sjunker drastiskt vid metallexponering, åtminstone initialt (Zenk, 1996). Det finns även bevis för att Cu binds direkt till glutathion och senare överförs till fytochelatin (Mason och Jenkins, 1995).

Glutathion används i alla eukaryota celler för att motverka proteinoxidation och som försvar mot fria radikaler (Sundquist och Fahey, 1989; Mason och Jenkins, 1995) och glutathion kan dessutom vara involverat vid avgiftning av främmande organiska ämnen. Sjunkande glutathionhalter kan alltså leda till omfattande skador på cellen orsakade av t.ex. fria radikaler, och regleringen av den fria kopparjonen kan därför vara kostsam för cellen (se även kapitel 6.1). Vid hög metallexponering är det tänkbart att tillgången på glutathion begränsar möjligheten till intracellulär reglering av Cu^{2+} . För en marin diatomé visades att produktionen av fytochelatin ökade dramatiskt vid $\text{Cu}^{2+} = 10^{-10}$ M men för Zn först vid $\text{Zn}^{2+} = 10^{-7}$ M (Ahner et al., 1997).

Vid vilka halter av fri Cu^{2+} uppstår toxiska effekter? Brand et al. (1986) undersökte hur reproduktionen av 38 arter marina växtplankton, inkl. ett antal cyanobakterier (kap. 4.2), påverkades av Cu och Cd. Det visades att Cu^{2+} var betydligt mer toxisk än Cd^{2+} och att känsligheten varierade mellan olika grupper (Tabell 2). Det kan noteras att EC50-värdet för diatoméer är identiskt med den halt då produktionen av fytochelatin starkt ökar (Ahner et al., 1997). Som jämförelse till värdena i tabell 2 kan nämnas att halten totalt löst Cu i Östersjön och i svenska sjöar ungefär är 10^{-8} M. Det räcker alltså med att 0.08% av löst Cu förekommer som fri jon för att cyanobakterier ska påverkas starkt. Den biologiska effekten av en viss koncentration fri Cu^{2+} varierar dock med andra parametrar, t.ex. vattnets hårdhet och pH, vilka påverkar upptaget av Cu^{2+} . Värdena i tabell 2 gäller för marin miljö och kan skilja sig något från värden för sötvatten.

Tabell 2. Effekten av fri Cu^{2+} på reproduktionshastigheten hos marina växtplankton. Värdet motsvarar den halt då reproduktionen är nedsatt med 50% (Brand et al., 1986).

| Organismgrupp | Medelvärde EC50 _{Cu2+} (M) |
|-----------------|-------------------------------------|
| Diatoméer | 10^{-10} |
| Kokkoliter | 3.7×10^{-11} |
| Dinoflagellater | 4×10^{-11} |
| Cyanobakterier | 8×10^{-12} |

Även högre akvatiska växter är känsliga för Cu. Effekten av Cu på blåstång har studerats i Östersjövatten vid varierande salinitet (Andersson och Kautsky, 1996). De fann att grobarheten var den känsligaste biologiska parametern för Cu. Bakgrundskoncentrationen av totalt löst Cu var ca 2 µg/l. Vid suboptimal salinitet (6‰) minskade grobarheten med 50% redan vid totalt löst Cu = 5 µg/l. Vid optimal salinitet (14‰) var dock känsligheten för Cu lägre. Fri Cu²⁺ analyserades inte varför orsaken till dessa salinitetsberoende effekter inte kan bedömas.

Vid riskbedömning av organiska ämnen är bioackumulation ett centralt kriterium. Relevansen av att ange bioackumulation av essentiella metaller med ett exakt värde har ifrågasatts eftersom cellernas metallinnehåll i viss utsträckning är reglerade av organismen (Chapman et al., 1996). Fytochelatin och dess metallkomplex är extremt vattenlösliga (Zenk, 1996) och torde därför inte ackumuleras i fett såsom många organiska ämnen gör. Många organismer har även system för att exportera metaller ut ur cellen (t.ex. Peña et al., 1999).

4.2. Mikroorganismer

I begreppet mikroorganismer inräknas vi bakterier inkl. de cyanobakterier som ibland benämns prokaryota växtplankton, samt svamporganismer. Bakterier förefaller mer känsliga än växter för Cu både i mark (Tyler et al., 1989; Sauvé et al., 1998) och i naturliga vatten (t ex Tabell 2). Svamporganismer förefaller inte fullt så känsliga som bakterier (Bååth, 1989). Betydelsen av den fria kopparjonen (FIAM, kapitel 3 & 4.1) har visats gälla även för bakterier, både isolerade stammar och naturliga bakteriesamhällen (se Campbell, 1995), och för bakterier i mark (Dumestre et al., 1999). Upptag av de lipofila Cu-komplex som diskuterades i kapitel 4.1 kan liksom för växtplankton sannolikt vara av betydelse för mikroorganismer i vissa jordbruksområden.

Cu²⁺ är ca 1000 gånger mer toxisk än Cd²⁺ för marina cyanobakterier och reproduktionen börjar påverkas negativt redan vid Cu²⁺ = 10⁻¹² M med EC50_{Cu2+} ≈ 10⁻¹¹ M (Tabell 2; Brand et al., 1986). Även då metaller analyserats som totalhalter har Cu visats vara mer toxisk än både Cd, Pb och Zn för bakteriell nitratreduktion i svenska sjöar (Waara, 1992). För växter är fytochelatin central för regleringen av intracellulära metalljoner (kapitel 4.1.) men bakterier förefaller sakna dessa system (Zenk, 1996). I bakterier sker intracellulär reglering av Cu huvudsakligen med ett energiberende system för utsöndring av Cu från cellen (Cervantes och Gutierrez-Corona, 1994). Vissa bakterier kan vid metallexponering bilda en form av metallthionein, som har en likartad funktion som fytochelatin. Denna bakteriella metallothionein reglerar Cd och Zn men dock inte Cu (Turner och Robinson, 1995).

Det faktum att svamporganismer är mindre känsliga än bakterier för Cu kan möjligen hänföras till att svampar har större förmåga till intracellulär reglering av fri Cu^{2+} . Svamporganismer har både metallothionein och fytochelatin som kan reglera aktiviteten av Cu^{2+} (Cervantes och Gutierrez-Corona, 1994).

Det är sällan som mikrobiologiska markprocesser studerats i förhållande till fri Cu^{2+} . Lagperioden vid mineralisering av organiskt material är en bra påverkansindikator eftersom den är oberoende av andra variabler, t ex kolhalt i marken. Dumestre et al. (1999) fann i en studie av 20 markprov att lagperiodens längd korrelerade bättre med fri Cu^{2+} än med totalt eller löst Cu. Påverkan började uppträda vid $\text{Cu}^{2+} \approx 10^{-9}$ M. I en annan studie sammanställdes ett antal toxicitetsstudier och effekten på 12 olika mikrobiella processer visades även här vara bättre relaterad till fri Cu^{2+} (Sauvé et al., 1998). Värdena på fri Cu^{2+} var dock uppskattade utifrån ett kalibrerat samband mellan total-Cu och fri Cu^{2+} (Sauvé et al., 1997) och måste betraktas som ungefärliga. $\text{EC}_{50\text{Cu}^{2+}}$ -värdena varierade från 10^{-10} - 10^{-6} M med ett medelvärde på 6×10^{-9} M.

Dessa värden indikerar att markbakterier är mer Cu-toleranta än marina bakterier (Tabell 2). Uppmätta aktiviteter av fri Cu^{2+} är vanligen högre i mark än i ytvatten (marina eller lakustrina) och det är troligt att mer toleranta bakteriesamhällen utvecklats i mark.

4.3. Högre terrestra växter

Kärlväxter är vanligen mer toleranta för metaller än vad lägre växter och mikroorganismer är (Tyler et al., 1989). Detta kan bero på att de har mer selektiv upptagsmekanism och inte heller exponeras för markbunden Cu i samma uträkning som mikroorganismer (Tyler et al., 1989). Det finns indikationer på att även kärlväxters upptag av Cu är relaterat till fri Cu^{2+} (Sauvé et al., 1996). Den intracellulära regleringen av Cu anses huvudsakligen ske med fytochelatin (kapitel 4.1). Halterna av Cu i olika svenska grödor är generellt halterna låga och förefaller relativt oberoende av totalhalten Cu i mark (Johnsson, 1995).

4.4. Evertebrater

Effekter av Cu på markfauna uppträder oftast vid högre koncentrationer än då bakterier påverkas. Känsligheten varierar dessutom mellan olika grupper framförallt beroende på födomekanismen och effekter har rapporterats uppstå vid totalhalter mellan 78 och 2500 mg/kg (Tyler et al., 1989). FIAM har verifierats för ett antal evertebrater från marin och lakustrin miljö (Campbell, 1995). Även födan kan dock vara en viktig Cu-källa, särskilt för marklevande och bentiska organismer (Tyler et al., 1989; Mayer et al., 1996). Detta beror på tarmkanalens låga pH och starka enzym som gör att Cu frigörs

från partiklar till löst fas. Detta motsäger dock inte att Cu^{2+} skulle vara den form som tas upp i tarmen. I de flesta djurceller regleras metallaktiviteterna intracellulärt med en grupp av peptider som benämns metallothioneiner (Mason och Jenkins, 1995).

4.5. Hälsoeffekter

Kortfattat kan det nämnas att Cu är mycket starkt reglerad i humanceller. Vid vissa genetiska defekter kan dock denna reglering av Cu-jonen delvis vara satt ur funktion vilket ger upphov till allvarliga sjukdomar (t.ex. Peña et al., 1999). Ämnets komplexitet samt det faktum att lägre organismer vanligen är känsligare för Cu medför att det inte behandlas utförligare i denna rapport. För dricksvatten är halter över 2 mg/l klassificerat som tjänligt med hälsomässig anmärkning (Livsmedelsverket). Samma gränsvärde råder för EUs nya dricksvattensdirektiv. På Livsmedelsverket anger man dock att detta värde är satt med säkerhetsmarginal och efter försiktighetsprincipen.

5. Spridning och Exponeringsrisk

Spridning av Cu har till delar utgjort ett stadsproblem. Exempelvis uppvisar sedimenten i Stockholm en medelhalt på 350 mg/kg (baserat på 394 prov, Östlund et al., 1998) att jämföra med en förindustriell halt om ca 20 mg/kg (Naturvårdsverket, 1999). Till skillnad mot t.ex. Cd uppvisar Cu i dessa sediment inget tydligt avtagande efter 1970- och 80-talet, vilket indikerar att emissionskällan ännu inte är reglerad. Sediment i skogssjöar uppvisar generellt halter i samma storleksordning som förindustriella sediment (Johansson et al., 1995).

Även grundvattnet i Stockholmsregionen har starkt förhöjda halter jämfört med genomsnittet i landet (Miljöförvaltningen, 1997). Generellt anses däremot halterna av Cu i svensk åkermark inte ökat nämnvärt under 1900-talet, även om lokal påverkan förekommer (Andersson, 1992). Omfattande kartering av Cu i finska sjöar och floder har visat att halterna ökar markant i de industrialiserade regionerna (Tarvainen et al., 1997).

Direkta utsläpp av Cu till vatten och luft har minskat starkt i Sverige medan diffus spridning från vissa användningsområden anses vara av betydelse (t ex MFG, 1998). Användningen av koppar anses domineras av tung elektronisk utrustning, mässing och kabel (Naturvårdsverket, 1996; Lohm et al., 1997). Inom dessa områden sker återvinning av Cu och emission under användning torde dessutom vara begränsad. Större emissionsrisk föreligger för Cu som är exponerad för vatten och luft och därmed korroderar. Korrosion leder till att Cu sprids med dagvatten till sjöar och vattendrag. Tillsammans med avloppsvatten och eventuella industriella källor belastar dagvatten även reningsverken. Spridning av slam från reningsverk kan leda till långsiktig upplagring av Cu i jordbruksmark, vilket kan få negativa konsekvenser (kapitel 3.3). Uppgifter från Naturvårdsverket visar att 1995 uppvisade ca 9% av slammen Cu-halter över 600 mg/kg, vilket är gränsvärdet sedan 1998. I det följande redogörs för några källor som anses betydande för diffus spridning av Cu.

Från vägtrafiken sprids Cu till luft, vatten och mark (t ex SGI, 1994; de Miguel et al., 1997). Enbart från bromsbelägg på bilar i Stockholm har det uppskattats att 4.4 ton Cu sprids årligen (Miljöförvaltningen, 1998). Bränsle förefaller mindre betydelsefullt (t ex Stechmann och Dannecker, 1990). På IVL pågår studier som syftar till att kvantifiera metallemission från vägtrafiken.

Vattenledningsrör av koppar kan vara en mycket betydande källa av Cu till reningsverk (Naturvårdsverket, 1993; Isaac et al., 1995). I Stockholm har det uppskattats att uppemot 70% av Cu-tillförseln till reningsverken kan härröra från vattenledningsrör (Miljöförvaltningen, 1992). Korrosionshastigheten av kopparledningsrör beror på

vattnets korrosivitet. Denna parameter är bl a relaterad till pH (Lind Johansson och Hedberg, 1994) och till klorhalten, eftersom klor verkar som oxidationsmedel och initierar korrosionen (Hong och Macauley, 1998). I områden med hårt vatten är det svårare att pH-justera dricksvattnet vilket gör korrosion av Cu-rören särskilt intensiv och Cu-halterna i slammen mycket höga (t ex Andersson och Nilsson, 1995).

Koppar korroderar också vid exponering i atmosfären. Exempelvis korroderar kopparkoppar och löst Cu transporteras vidare med nederbörd till mark och vatten. Avrinningen av Cu från kopparkoppar styrs bl.a. av nederbörds mängden (He et al., 2000). Då koppar exponeras för Stockholmsluft är avrinningshastigheten i genomsnitt 1.3 g/m²/år för ny koppar och 2 g/m²/år för äldre koppar (He et al., 2000). Ekstrand et al. (1997) har med hjälp av flygbilder beräknat den totala ytan av nya och äldre kopparkoppar i Stockholm. Med dessa uppgifter kan en årlig avrinning om ca 1 ton beräknas. Detta kan ställas i relation till att den årliga belastningen i centrala Stockholms akvatiska recipienter beräknats till 0.5-5 ton (Östlund et al., 1998) och att Stockholms reningsverk belastades med ca 10 ton/år i mitten av 1990-talet (Naturvårdsverket, 1998).

Det finns anledning att misstänka att koppar som sprids via atmosfärisk korrosion initialt har hög biotillgänglighet, eftersom regnvatten torde ha relativt låg förmåga att komplexbinda Cu. I regnvatten som passerat över en kopparkopparplåt förelåg 60-92% som fri Cu²⁺ (Odnevall Wallinder och Leygraf, 1999). Denna andel minskar sannolikt under transport i naturliga media. Ett fåtal analyser av urbant avrinningsvatten visade också att fri Cu²⁺ kan utgöra en mycket stor del av totalt Cu, med koncentrationer av fri Cu²⁺ uppemot 250 nM (Herrmann et al., 1994). Detta kan jämföras med att stark påverkan på akvatiska växtplankton kan uppträda vid koncentrationer lägre än 0.1 nM och effekter på markbakterier påvisats vid 0.1-1000 nM (kapitel 4.1 och 4.2).

Till mark sprids Cu även från träimpregnering (mycket lokalt), stallgödsel och handelsgödsel. Stallgödsel och handelsgödsel har visats vara mindre betydande källor än slammet till Cu i mark (Andersson, 1992). Lokal spridning av Cu till vatten sker även från båtbottnfärger (t.ex. Claisse och Alzieu, 1993) men denna spridning torde minska i Sverige till följd av Kemikalieinspektionens hårdare restriktioner för användning.

Sammanfattningsvis står en mindre andel av koppars användning för en betydande spridning. Exempelvis vattenledningsrör i Cu, som identifierats som en betydande källa till många reningsverk, utgör bara ca 3% av det totala "Cu-lagret" i Stockholms teknosfär (Lohm et al., 1997). Miljöpåverkan härrör alltså inte från de stora användningsområdena som exempelvis elektronik och tung elektronisk utrustning.

6. Konstaterade effekter av koppar i miljön

Det har framgått ovan att vissa organismer, framförallt bakterier och akvatiska växter kan påverkas negativt redan vid ytterst låga halter av fri Cu^{2+} . Man kan därför befara att Cu-relaterade effekter kan uppstå i områden där halterna av Cu är förhöjda. I detta kapitel redovisas några illustrativa fall där biologiska effekter av Cu i fält konstaterats eller varit starkt misstänkta. Fokus är framförallt på fall med relativt måttlig Cu belastning. Strävan är också att belysa fall där koppar varit den huvudsakliga metallföreningen.

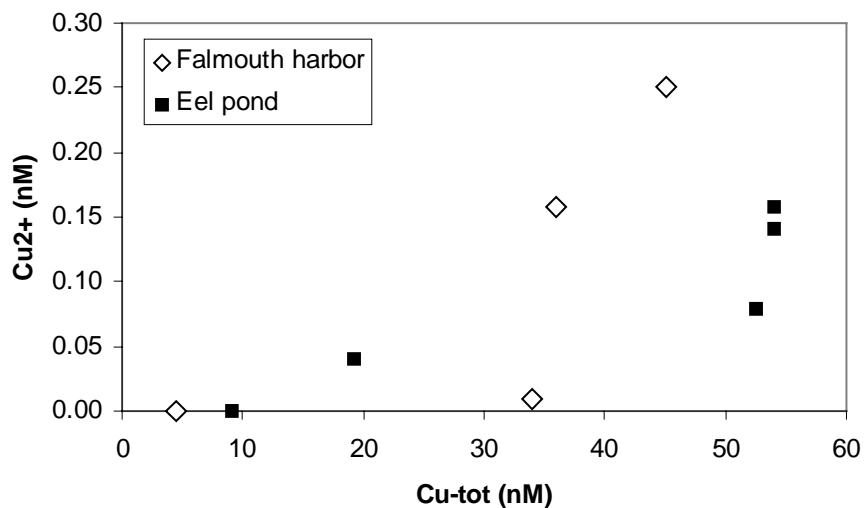
6.1. Akvatisk miljö

Eftersom de starkaste liganderna, L1, vanligen förekommer i koncentrationer bara aningen högre än total-Cu kan små ökningarna i total-Cu leda till att L1-liganderna mätts (kapitel 3.1). I hamnområden i östra USA uppmättes säsongvis förhöjda halter av löst Cu, sannolikt till följd av båtbottnfärger (Moffett et al., 1997). I figur 6 visas hur fri Cu^{2+} varierar med totalt Cu. Fri Cu^{2+} , och därmed biotillgängligheten, ökar 1000-faldigt då total-Cu ökar 7-10 gånger. I opåverkade områden är fri Cu^{2+} vanligen lägre än 0.01 nM. I det högre området överstiger aktiviteterna av fri Cu^{2+} de värden då effekter på cyanobakterier kan förväntas (figur 7) och i just dessa områden var cyanobakterierna starkt reducerade i antal.

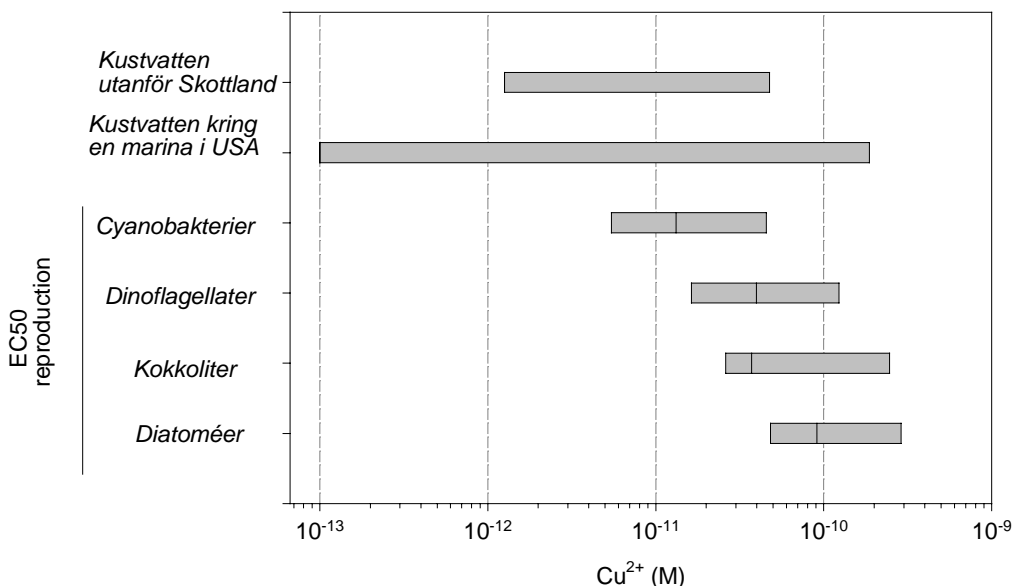
Flera studier indikerar att de mycket starka ligander som minskar biotillgängligheten av Cu i akvatiska system är bildade av cyanobakterier, och att liganderna bildas vid exponering för Cu (se kapitel 3.1). Eftersom cyanobakterier är en av de för Cu mest känsliga organismgrupperna medför denna reglering av koppars biotillgänglighet att även andra arter skyddas mot Cu. I fallet ovan uppmättes dock inga förhöjda halter av dessa ligander och istället var cyanobakterierna utslagna vid de högre halterna. Detta exemplifierar cyanobakteriernas ekologiska betydelse eftersom fri Cu^{2+} nu kan stiga till halter som är skadliga även för eukaryota växtplankton (figur 7).

Parallellt med studien ovan studerades därför även effekter på växtplankton (Ahner et al., 1997). Halterna av fri Cu^{2+} indikerar ju att även vissa växtplankton torde vara påverkade. Eftersom växtplankton i viss utsträckning kan skydda sig mot effekter av metaller genom att bilda fytochelatin (kapitel 4.1) kan detta ämne användas som mått på subletal metallpåverkan. Studien visade att halterna av fytochelatin ökade systematiskt med fri Cu^{2+} , vilket är ett bevis för att algsamhället var subletalt påverkat av Cu redan vid totalhalter av Cu på ca 3 $\mu\text{g/l}$. Att fytochelatinhalterna inte samvarierade med totalt Cu utan med Cu^{2+} stödjer att FIAM gäller i naturliga miljöer. Resultaten indikerade

även att denna påverkan skulle kunna orsaka låga glutathionhalter i cellen, vilket i sig är allvarligt eftersom glutathion används i cellen som skydd mot oxidation (kapitel 4.1).



Figur 6 Fri Cu²⁺ mot total-Cu i två marina kustvatten där Cu-halter är måttligt påverkade av punktkällor (Moffett et al., 1997).



Figur 7. EC50-värden, uttryckt i fri Cu²⁺, för några marina växtplankton (Brand et al., 1986), samt uppmätta halter av fri Cu²⁺ i och kring några hamnområden i östra USA (Moffett et al., 1997) samt skottiska kustvatten (Muller, 1999).

Studien ovan påvisade biologiska effekter vid total-Cu på ca 3 µg/l. Svenska sötvatten uppvisar oftast något lägre halter (Borg, 1997). Det är dock inte ovanligt, särskilt i floder och i tätorter, att 3 µg/l överskrids (ibid.). Ett annat exempel är utlopp från reningsverken, där utgående vatten från Stockholms reningsverk varierat mellan 4 och 23 µg/l under 1990-talet (Naturvårdsverket, 1998).

Ackumuleringen av Cu i abborre i olika nordsvenska sjöar har visats öka starkt och ickelinjärt då halterna i vattnet överstiger ca 2 µg/l (Lithner et al., 1995; Borg, 1997). Denna tröskeeffekt skulle mycket väl kunna bero att ligandmättnad uppkommer vid denna koncentration och biotillgängligheten då stiger snabbt, precis som i exemplet ovan (Moffett et al., 1997).

Påverkan av Cu (eller andra metaller) kan vara svår att identifiera i form av minskad produktivitet, eftersom störningar kan leda till att produktiviteten förskjuts till ett mindre antal mer toleranta organismer, på bekostnad av den biologiska mångfalden. En metod som används både i mark och vatten är att mäta hela samhällets tolerans mot Cu. En ökad tolerans av hela samhället vid högre halter av Cu indikerar en förskjutning i samhällets sammansättning och är ett tecken på minskad biologisk mångfald. Gustavson och Wängberg (1995) studerade hur Cu-tolerans utvecklades hos växtplankton i sötvatten. Redan vid 16 nM total Cu (1 µg/l) ökade toleransen mot Cu, även om inga arter slogs ut. Vid 240 nM (15 µg/l) påverkades artsammansättningen starkt och initialt minskade fotosyntesen drastiskt.

6.2. Mark

Mikroorganismer tillhör de markorganismer som är mest känsliga för metaller (kapitel 4). Detta är betydelsefullt eftersom mikroorganismerna har flera mycket viktiga ekologiska funktioner i mark. I kapitel 4.2 framgår att Cu är starkt toxisk för mikroorganismer och många studier har påvisat biologiska effekter i mark som är förorenad med Cu. Bååth (1989) sammanställde ett stort antal studier om effekter av Cu och andra metaller på mikroorganismer. Negativ påverkan av Cu har bl a påvisats för nitrifikation, kvävefixering av cyanobakterier och flera enzymaktiviteter.

Som diskuterades i kapitel 3.3 är det dock svårt att ge ett generellt gränsvärde för när biologiska effekter börjar uppträda i mark. EUs direktiv för användning av slam baseras på ackumulering i grödor, djur och människor och de anger ett gränsvärde för Cu på 50-140 mg/kg i mark som slambehandlas (McGrath et al., 1995). Effekter på mikroorganismer börjar dock ofta uppträda vid lägre halter (McGrath et al., 1995).

En annan svårighet vid tolkning av metallrelaterade effekter i mark är att isolera bidraget från Cu eftersom flera metaller ofta uppträder tillsammans och kan ha likartade verkningsmekanismer (t ex Tyler et al., 1989). Dumestre et al. (1999) studerade mark

från två lokaler där Cu var den huvudsakliga metallföroreningen och dessutom var den huvudsakliga variabeln mellan olika prov. Förutom totalt Cu analyserades även löst Cu och fri Cu^{2+} i marklösningen och flera indikatorer på biologisk påverkan studerades. Bland annat användes lagperioden vid mineralisering som påverkansindikator, vilket är ett bra sätt att mäta biologisk påverkan då den inte beror på andra variabler som t ex kolhalten i marken. Det befanns att fri Cu^{2+} korrelerade bäst med lagperioden för alla prov. Vid omkring 150-200 mg Cu/kg började Cu-toleranta mikroorganismer, särskilt svampar, att uppträda.

Vad gäller effekter av slambehandling är det viktigt att ha ett långsiktigt perspektiv. På kort sikt kan slambehandling öka den mikrobiologiska aktiviteten p.g.a. ökad tillförsel av substrat. Eftersom Cu och andra metaller ackumuleras i mark kan negativa effekter på mikroorganismer, lägre växter och evertebrater uppstå på längre sikt.

7. Slutsatser

Mycket bevis föreligger för att fri Cu^{2+} är den form som huvudsakligen tas upp av celler. I djur kan även bundet Cu tas upp efter omvandling till Cu^{2+} i tarmkanalerna. Cu^{2+} står i jämvikt med organiska komplex vilka ofta utgör > 99% av löst Cu i naturliga vatten. I mark anses Cu^{2+} dessutom stå i jämvikt med en betydligt större Cu-reservoar som är adsorberad på den fasta fasen. Att Cu är bunden i organiska komplex tolkas ofta som att koppar inte är biotillgängligt, vilket inte är korrekt. Systemet är buffrat genom att Cu^{2+} står i jämvikt med organiska komplex. Fri Cu^{2+} styr *hastigheten* varmed Cu transporteras in i cellen, men *mängden* Cu som kan tas upp kan vara 1000-faldigt större.

Aktiviteten av Cu^{2+} i akvatiska miljöer, och därmed biotillgängligheten, regleras vanligen av mycket starka ligander som är biologiskt bildade, troligen av cyanobakterier. Eftersom dessa organismer är bland de mest känsliga för Cu kan de slås ut vid ökande Cu exponering. Därmed minskar bildningen av dessa ligander och Cu omfördelas till svagare ligander. De starkaste liganderna utgör en mycket liten andel av DOC och förekommer i mycket låga koncentrationer. Liganderna kan därför bli mättade om Cu-halten ökar. Båda dessa processer leder till att aktiviteten av fri Cu^{2+} kan öka dramatiskt vid måttliga ökning av total-Cu.

För bakterier och växtplankton är Cu vanligen mer toxisk än Cd, Zn och Pb, mätt som fri jon. För evertebrater är variationen stor mellan olika grupper och påverkas bl a av födan. Toxiciteten av Cu för olika organismgrupper avtar generellt enligt:

bakterier > svamporganismer > växtplankton > högre växter.

Generellt beror koppars biotillgänglighet på i vilken omgivning Cu uppträder, och inte på varifrån Cu härrör. I naturliga vatten omfördelas Cu^{2+} under loppet av millisekunder till organiska komplex (Lin et al., 1994), såvida Cu-halterna inte är så höga att liganderna mättas. Detta gäller oavsett om spridningskällan är tak, bilbromsar, båtfärger, naturlig vittring eller CuSO_4 som använts i toxicitetsstudier på lab. Ur denna synvinkel är det korrekt att hävda att experiment där organismer exponeras för CuSO_4 i naturliga media har relevans för naturliga system.

En mindre andel av den totala Cu-konsumtionen dominerar spridning till miljön. En betydelsefull länk mellan användning av Cu i urban miljö och spridning på landsbygden är användning av reningsverksslam inom jordbruket. Exempel på betydande källor av Cu till reningsverk är vattenledningsrör, bilbromsar och kopparkoppar. Då Cu-haltigt slam sprids på jordbruksmark ackumuleras Cu huvudsakligen i matjorden och på längre sikt kan skadliga halter byggas upp. Biotillgängligheten av Cu i mark ökar med sjunkande pH. Flera större områden i Sverige har matjord med pH-värden under 6 samtidigt med relativt höga Cu-halter (Eriksson et al., 1997).

8. Referenser

- Achterberg E.P., van den Berg C.M.G., Boussemart M. och Davison W. (1997) Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5233-5253.
- Ahner B.A., Morel F.M.M. och Moffett J.W. (1997) Trace metal control of phytochelatin production in coastal waters. *Limnol Oceanogr.* 42, 601-608.
- Andersson A. (1992) Trace elements in agricultural soils. Naturvårdsverket rapport 4077.
- Andersson P.-G. och Nilsson P. (1995) Slamspridning på åkermark. Hushållningssällskapets Rapportserie 1.
- Andersson S. och Kautsky L. (1996) Copper effects on reproductive stages of Baltic Sea *Fucus vesiculosus*. *Mar. Biol.* 125, 171-176.
- Benoit G., Oktay-Marshall S.D., Cantu A., Hood E.M., Coleman C.H., Corapcioglu M.O. och Santschi P.H. (1994) Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* 45, 307-336.
- Borg H. (1997) Copper in Swedish lakes – occurrence, fate and biological effects. Proc. Risk Assessment of Copper in the Environment. Chile, May 1997.
- Brand et al. (1986) Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 96, 225-250.
- Breault R.F. et al. (1996) Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated streamwater. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3477-3486.
- Buffle J., Perret D. och Newman M. (1992) The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids and macromolecules. i *Environmental Particles* vol 1. (red. J. Buffle och H.P. van Leeuwen), Lewis publ..
- Bååth E. (1989) Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations. *Water Air Soil Poll.* 47, 335-379.
- Campbell P.G.C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. i *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (red. A. Tessier och D.R. Turner). Wiley Publications.
- Cervantes och Gutierrez-Corona (1994) Copper resistance mechanisms in bacteria and fungi. *FEMS Microbiol Rev* 14, 121-137.
- Chapman P.M., Allen H.E., Godtfredsen K. och Z'graggen M.N. (1996) Evaluation of bioaccumulation factors in regulating metals. *Environ. Sci. Technol.* 30, 448A- 452A.
- Claisse D. och Alzieu Cl. (1993) Copper contamination as a result of antifouling paint regulations. *Mar. Poll. Bull.* 26, 395-397.
- Coale K.H. och Bruland K.W. (1988) Copper complexation in the northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.* 33, 1084-1101.
- Croot P.L. et al. (1999) Uptake of ⁶⁴Cu-oxine by marine phytoplankton. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3615-3621.

- de Miguel E., Llamas J.F., Chacón E., Berg T., Larssen S., Royset O. och Vadset M. (1997) Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.* 31, 2733-2740.
- Dowdy et al. (1991) Trace metal movement in an aeric ochraqualf following 14 years of annual sludge applications. *J. Environ. Qual.* 20, 119-123.
- Dumestre A., Sauvé S., McBride M., Baveye P. och Berthelin J. (1999) Copper speciation and microbial activity in long-term contaminated soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 124-131.
- Ekstrand S., Hansen C., Johansson D. och Östlund P. (1997) Kartläggning av kopparkoncentrationer i Stockholm, Solna och Sundbyberg med digitala flygbilder. IVL Rapport B 1278.
- Eriksson J., Andersson A., Andersson R. (1997) Tillståndet i svensk åkermark. Naturvårdsverket Rapport 4778.
- Gerringa L.J.A. et al. (1995) Speciation of copper and responses of the marine diatom *Ditylum brightwellii* upon increasing copper concentrations. *Aquat. Toxicol.* 31, 77-90.
- Gustavson K. och Wängberg S.-Å. (1995) Tolerance induction and succession in microalgae communities exposed to copper and atrazine. *Aquat. Toxicol.* 32, 283-302.
- He W., Odneval-Wallinder I. och Leygraf C. (2000) A comparison between corrosion rates and runoff rates from new and aged copper and zinc as roofing material. Accepted for publ. in *Water, Air, Soil Poll.*
- Herrmann R. et al. (1994) Chemodynamics of trace pollutants during roof and street runoff. *Wat. Sci. Tech.* 29, 73-82.
- Hong P.K.A. och Macauley Y.-Y. (1998) Corrosion and leaching of copper tubing exposed to chlorinated drinking water. *Water Air Soil Poll.* 108, 457-471.
- Isaac R.A. et al. (1997) Corrosion in drinking water distribution systems: a major contributor of copper and lead to wastewaters and effluents. *Environ. Sci. Technol.* 31, 318-3203.
- Johansson K., Andersson A. och Andersson T. (1995) Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden. *Sci. tot. envir.* 160/161, 373-380.
- Johnsson L. (1995) Tungmetaller i träd och energigrödor. Vattenfall rapport 1995/5.
- Knauer K. et al. (1998) Metal and phytoplankton from freshwater lakes with different metal concentrations. *Environ. Tox. Chem.* 17, 2444-2352.
- Kozelka P.B. och Bruland K.W. (1998) Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. *Mar. Chem.* 60, 267-282.
- Lead J.R., Hamilton-Taylor J., Davison W. och Harper M. (1999) Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1661-1670.
- Lin C.-F. et al. (1994) Kinetics of copper complexation with dissolved organic matter using stopped-flow fluorescence technique. *Tox. Environ. Chem.* 43, 1-12.
- Lind Johansson E. och Hedberg T. (1994) Invändig korrosion av kopparledning för dricksvattendistribution. *Vatten* 50, 103-111.
- Lithner G., Holm K. och Borg H. (1995) Bioconcentration factors for metals in humic waters at different pH in the Rönnskär area. *Water, Air, Soil Poll.* 85, 785-790.
- Lohm U. et al. (1997) Databasen Stockhome. Tema V Rapport 25, Linköpings Universitet.

- Mason A.Z. och Jenkins K.D. (1995) Metal detoxification in aquatic organisms. i *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (red. A. Tessier och D.R. Turner). Wiley Publications.
- Mayer L.M. et al. (1996) Bioavailability of sedimentary contaminants subject to deposit-feeder digestion. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2641-2645.
- McGrath S.P., Chaudri A.M. och Giller K.E. (1995) Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *J. Ind. Microbiol.* 14, 94-104.
- MFG (1998) Koppar i samhälle och miljö. Miljöforskargruppen.
- Miljöförvaltningen (1992) Tungmetaller i tappvatten.
- Miljöförvaltningen (1997) Grundvatten i Stockholm. Rapport från Stockholms miljöförvaltning.
- Miljöförvaltningen (1998) Metallemission från trafiken i Stockholm – slitage av bromsbelägg. Rapport från Stockholms miljöförvaltning.
- Mills, G. L. and Quinn J. G. (1984) Dissolved copper and copper-organic complexes in the Narragansett Bay estuary. *Mar. Chem.* 15, 151-172.
- Moffett J.W. et al. (1997) Cu speciation and cyanobacterial distribution in harbors subject to anthropogenic Cu inputs. *Limnol. Oceanogr.* 42, 789-799.
- Morel F.M.M. och Morel-Laurens N.M.L. (1983) Trace metals and plankton in the oceans: facts and speculations. i *Trace metals in sea water* (Wong et al. red.). NATO conf. ser.
- Muller F.L.L. (1999) Evaluation of the effects of natural dissolved and colloidal organic ligands on the electrochemical lability of Cu, Pb and Cd in the Arran Deep, Scotland. *Mar. Chem.* 67, 43-60.
- Naturvårdsverket (1993) Renare slam. Rapport 4251.
- Naturvårdsverket (1996) Metaller – materialflöden i samhället. Rapport 4506.
- Naturvårdsverket (1998) Metaller i Stockholm. Rapport 4952.
- Naturvårdsverket (1999) Bedömningsgrunder för miljö kvaliteten: sjöar och vattendrag. Rapport 4913.
- Odnevall Wallinder I. och Leygraf C. (1999) Corrosion rates and runoff rates of copper – a comparison. 14th Int. Corr. Congr., Cape Town, South Africa.
- Peña M.M.O., Lee J. och Thiele D.J. (1999) A delicate balance: homeostatic control of copper uptake and distribution. *J. Nutr.* 129, 1251-1260.
- Phinney J.T. och Bruland K.W. (1994) Uptake of lipophilic organic Cu, Cd and Pb complexes in the coastal diatom *Thalassiosira weissfoggii*. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1781-1790.
- Phinney J.T. och Bruland K.W. (1997) Trace metal exchange in solution by the fungicides Ziram and Maneb and subsequent uptake of lipophilic organic Zn, Cu and Pb complexes into phytoplankton cells. *Environ. Tox. Chem.* 16, 2046-2053.
- Pohl C. och Hennings U. (1999) The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. *Mar. Chem.* 65, 41-53.
- Rozan T.F. och Benoit G. (1999) Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3311-3319.
- Rozan T.F. et al. (1999) Intercomparison of DPASV and ISE for the measurement of Cu complexation characteristics in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1766-1770.

- Römkens P.F.A.M. och Dolfin J. (1998) Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environ. Sci. Technol.* 32, 363-369.
- Sauvé S. et al. (1996) Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils. *Environ. Poll.* 94, 153-157.
- Sauvé S., McBride M., Norvell W.A. och Hendershot W. (1997) Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter. *Water Air Soil Poll.* 100, 133-149.
- Sauvé S., Dumestre A., McBride M. och Hendershot W. (1998) Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb^{2+} and Cu^{2+} . *Environ. Tox. Chem.* 17, 1481-1489.
- Schat H. och Vooijs R. (1997) Effects of decreased cellular glutathione levels on growth, membrane integrity and lipid peroxidation in roots of copper-stressed *Silene vulgaris*. i Contaminated soils (Prost R. red.) proc. 3rd int. conf. biogeochem. trace elem.
- SGI (1994) Förorening av mark och vägdagvatten på grund av trafik. Statens Geotekniska Institut 420.
- Shafer M.M., Overdier J.T., Hurley J.P., Armstrong D. and Webb D. (1997) The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds. *Chem. Geol.* 136, 71-97.
- Stechmann H. och Dannecker W. (1990) Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *J. Aerosol Sci.* 21, S287-S290.
- Steenhuis T.S. et al. (1999) Trace metal retention in the incorporation zone of land-applied sludge. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1171-1174.
- Sternbeck J., Skei J., Verta M. och Östlund P. (1999) Mobilisation of sedimentary trace metals following improved oxygen conditions. *TemaNord* 1999:594.
- Sunda W.G., Engel D.W. och Thuotte R.M. (1978) Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass-shrimp *Palaemonetes pugio*: importance of free cadmium ion. *Environ. Sci. Technol.* 12, 409-413.
- Sundquist A.R. och Fahey R.C. (1989) Evolution of antioxidant mechanisms: thiol-dependent peroxidases and thioltransferase among procaryotes. *J. Mol. Evol.* 29, 429-435.
- Tarvainen T., Lahermo P. and Mannio J. (1997) Sources of trace metals in streams and headwater lakes in Finland. *Water Air Soil Poll.* 94, 1-32.
- Turner J.S. och Robinson N.J. (1995) Cyanobacterial metallothioneins: biochemistry and molecular genetics. *J. Ind. Microbiol.* 14, 119-125.
- Tyler G et al. (1989) Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. *Water air soil Poll.* 47, 189-215.
- Waara K.-O. (1992) Effects of copper, cadmium, lead and zinc on nitrate reduction in a synthetic water medium and lake water from northern Sweden. *Wat. Res.* 26, 355-364.
- Verweij W., DeHaan H., De Boer T. och Voerman J. (1989) Copper complexation in eutrophic and humic Lale Tjeukemmer, The Netherlands. *Freshwater Biol.* 21, 427-436.

- Xue H. och Sunda W.G. (1997) Comparison of (Cu²⁺) measurements in lake water determined by ligand exchange and CSV and ISE. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1902-1909.
- Yoon Y.-Y., Martin J.-M. och Cotté M.H. (1999) Dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea: total concentration and fraction isolated by C18 Sep-Pak technique. *Mar. Chem.* 66, 129-148.
- Zenk M.H. (1996) Heavy metal detoxification in higher plants – a review. *Gene* 179, 21-30.
- Östlund P., Sternbeck J. och Brorström-Lundén E. (1998) Metaller, PAH, PCB och totalkvävet i sediment runt Stockholm - flöden och halter. IVL rapport B 1297.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

www.ivl.se

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 20 75
Fax: +46 472 26 20 04