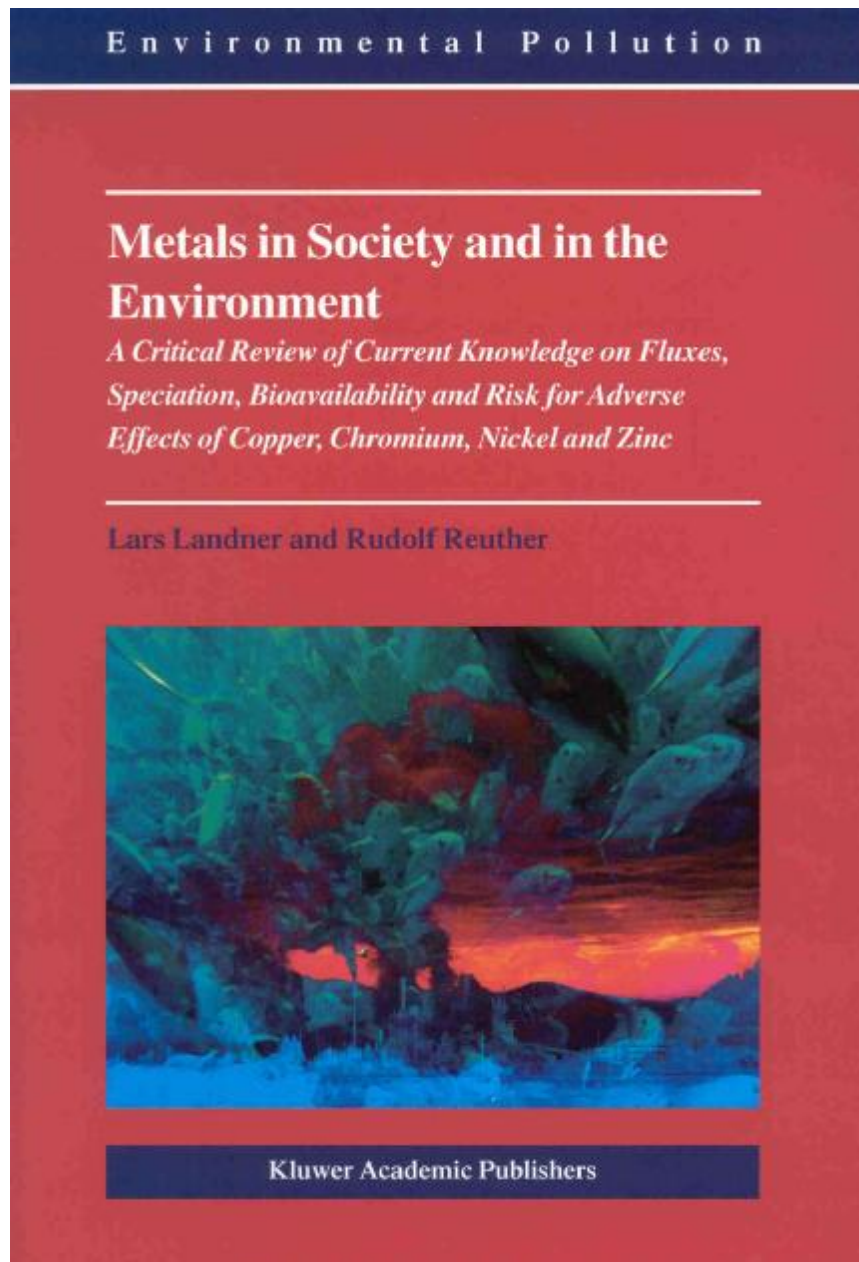


Metaller i samhälle och miljö

Bearbetad svensk sammanfattning
av Lars Landner



Denna uppdatering av Miljöforskargruppens tidigare böcker om koppar, zink respektive krom och nickel kan beställas från förlaget via

www.springeronline.com

ISBN 1-4020-2740-0

En enklare utgåva av den engelska boken med mjuka pärmar kostar 200 kr + moms och kan beställas från **MITF-gruppen** nedan. (Paperback ISBN 1-4020-2741-9)

SveMin lars-ake.lindahl@svemin.se

Tel 08-762 67 17 www.svemin.se

Jernkontoret office@jernkontoret.se

Tel 08-679 17 00 www.jernkontoret.se

Scandinavian Copper Development Association scda.info@luvata.com

Tel 021-19 82 73 www.scda.com

Nordic Galvanizers info@nordicgalvanizers.com

Tel 08-446 67 60 www.nordicgalvanizers.com

SSAB jonas.larsson@ssab.com

Tel 0243-726 48 www.ssab.com

Boliden michael.borell@boliden.com

Tel 0910-77 31 56 www.boliden.se

Även de tidigare böckerna om **koppar** (svensk och engelsk), **zink** (svensk och engelsk) och **krom, nickel** och **molybden** (endast på svenska) finns att beställa från MITF-gruppen.

Metaller i samhälle och miljö

En kritisk granskning av aktuell kunskap om flöden, förekomstformer, biotillgänglighet och risk för skadliga effekter i miljön av spårmetallerna koppar, krom, nickel och zink

av Lars Landner och Rudolf Reuther

1. Bakgrund

De myndigheter som idag har ansvaret för reglering och tillsyn av miljökvaliteten i luft, mark och vatten inom Europa, såväl på EU-nivån som på nationell nivå, brukar ofta referera till ”nya forskningsresultat” som grund för behovet att reglera eller begränsa användningen av metaller och metallinnehållande material. Därmed har det uppkommit en ökad efterfrågan på övergripande och lättillgängliga – men samtidigt kritiska och vetenskapligt välgrundade – utvärderingar och sammanställningar av relevant information. Det gäller dels tillförlitliga data om mängder och flöden av basmetaller i samhället, dels senaste kunskap om egenskaper, uppträdande och effekter av spårmetaller i miljön.

Ett av de äldsta internationella program som ägnar sig åt att göra bedömningar av kemiska ämnens (bl a metaller) effekter på människan och miljön startades 1973 under namnet ”Environmental Health Criteria” (EHC)-programmet. Idag är denna aktivitet en viktig del av det internationella programmet för kemisk säkerhet (IPCS), ett viktigt samarbetsprojekt mellan de tre FN-organen för miljöfrågor (UNEP), arbetarskyddsfrågor (ILO) och hälsovård (WHO). Det första EHC-dokumentet (om kvicksilver), som utkom 1976, var helt inriktat på hälsoaspekter, men senare EHC-rapporter om metaller (särskilt sedan 1989) tog även upp miljöaspekter. Exempelvis innehöll EHC-dokumenterna om nickel (nr. 108 från 1991), om koppar (nr. 200 från 1998) och om zink (nr. 221 från 2001) detaljerade redovisningar av såväl den principiella exponeringen av miljön för respektive metall som konstaterade effekter i miljön av denna exponering.

När man ska utföra en övergripande miljöriskanalys av användningen av spårmetaller är det viktigt att inta en försiktig attityd och bl a beakta metallernas naturliga förekomst, de stora variationer som finns i en viss metalls uppträdande och egenskaper och som påverkar metallens biotillgänglighet och giftighet samt – för metaller som koppar, krom, nickel och zink – rollen som oundärliga näringsämnen för många, eller alla, levande organismer. De här punkterna framhölls av IPCS som varande särskilt viktiga i arbetet med miljöriskanalyser för spårmetaller, vilket framgår av följande slutsatser i EHC-dokumenterna för koppar och zink:

- Ø **Enbart bestämning av totalkoncentrationen av ett livsviktigt spårelement, som koppar eller zink, kan inte användas för att förutsäga dess tillgänglighet för växter och djur eller dess giftighet.**
- Ø **Koppars eller zinks giftighet beror främst på rådande miljöförhållanden där organismerna lever; således måste varje riskbedömning av möjliga effekter av dessa metaller på växter och djur ta full hänsyn till lokala miljöförhållanden.**
- Ø **Eftersom koppar och zink är livsnödvändiga spårelement, så måste man när man fastställer gränsvärden för skadliga nivåer i miljön avstå från att inkludera**

säkerhetsfaktorer som leder till att de rekommenderade koncentrationerna hamnar under naturliga nivåer eller förorsakar bristsymptom.

Inom ramen för EU-regelverket rörande befintliga kemiska ämnen (793/93) genomför de nederländska miljömyndigheterna (perioden 2003-04) en grundlig utvärdering av de risker för hälsa och miljö som är förknippade med framställning och användning av zink och fem zinkföreningar. Förutom denna obligatoriska miljöriskbedömning, som alltså gäller zink, har på industrins initiativ en frivillig riskbedömning av koppar inklusive ett flertal kopparföreningar påbörjats i samarbete med de italienska myndigheterna och Europakommissionen. Dessa nu pågående miljöriskbedömningar av spårmetaller har tydliggjort behovet att uppdatera tidigare sammanställningar av data rörande exponering och effekter av metaller i miljön. De nya miljöriskbedömningarna har också direkt lett till att relativt omfattande nya forskningsprogram initierats, vissa med stöd från metallindustrins internationella samarbetsorgan.

Mot slutet av 1990-talet initierade den nordiska metallindustrin framtagandet av några faktaböcker med samlingsnamnet "Metaller i samhälle och miljö", vilka behandlade spårmetallerna koppar, zink och de viktigaste legeringsmetallerna i rostfritt stål (krom, nickel och molybden). Uppdraget att sammanställa och kritiskt granska relevanta data samt ge ut materialet i bokform gick till Svenska Miljöforskargruppen (MFG), varvid böckerna som behandlade zink och koppar utkom i såväl en svensk som en engelsk version (Landner och Lindeström, 1996; 1997; 1998 och 1999), medan boken som behandlade legeringsmetaller kom ut i en svensk version år 1999 (Walterson, 1999), medan en översättning till engelska nu föreligger i manuskriptform. Syftet med projektet var att göra en övergripande, balanserad sammanställning, inklusive en vetenskaplig granskning, av tillgängliga data om metallflöden och -pooler i samhället, om metallflöden till miljön och mellan olika miljömedier och om metallers egenskaper och uppträdande i miljön, i synnerhet deras möjlighet att åstadkomma exponering och effekter i naturliga ekosystem samt hos människan. Emellertid visade det sig snart, att de senaste årens intensiva forskning om spårmetallers förekomstformer i miljön och framtagandet av nya metoder för förutsägelse av metallers biotillgänglighet i vatten, sediment och jord – ett resultat av betydande vetenskapliga framsteg – gjort det nödvändigt att redan efter 5-8 år göra en grundlig uppdatering av den tidigare sammanställda informationen.

Följaktligen togs ett nytt initiativ av metallindustrin, denna gång genom den svenska "Metal Information Task Force", som i mitten av år 2002 bad MFG att ta fram en uppdaterad version av faktasammanställningen om metaller i miljön. Det nya arbetet skulle främst inriktas på att vaska fram och överskådligt presentera den senaste forskningen kring metoder att fastställa spårmetallers förekomstformer (metallspeciering) i olika miljömedier. Därutöver var ambitionen att beskriva hur dessa specieringsansträngningar kan användas för att förvärva en djupare förståelse av spårmetallernas rörlighet, biotillgänglighet och toxicitet i vatten, sediment och jord. Ett par exempel på dessa nya angreppssätt, hämtade från de senaste årens intensiva arbeten i forskningsfronten, vilka också gett upphov till nya begrepp som "SEM – AVS" resp. "BLM", beskrivs och kommenteras i detalj.

Det första begreppet, "SEM – AVS", beskriver en lovande metod att bestämma andelen biotillgängliga och därmed potentiellt toxiska spårmetaller i sediment genom att fastställa skillnaden mellan halten extraherbara metaller (SEM) i ett sedimentprov och halten sulfider som kan avdrivas med syrabehandling (AVS). Det andra begreppet, "BLM" ("Biotic Ligand Model") anger en metod att beräkna halten biotillgänglig och därmed potentiellt toxisk spårmetall i ett vatten med känd kemisk sammansättning. Modellen tar hänsyn till ett flertal

av de orsaker till variation som tidigare mätningar av toxiciteten av en metall mot vattenorganismer uppvisat och kan därmed fokusera den väsentliga samverkan mellan de aktiva förekomstformerna av metallen och de receptorer hos organismen (fisken, kräddjuret, etc) till vilka metallen binder (den biotiska liganden för metallen) och där framkallar giftverkan.

De metaller som behandlas i denna uppdatering är främst koppar, nickel och zink samt – i viss mån även – krom. Uppdateringen har publicerats i bokform på engelska, år 2004, av förlaget Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, ISBN 1-4020-2740-0. Se: www.springeronline.com

2. Metallflöden från samhället till miljön och mellan olika miljömedier

Användningen av ”materialflödesanalyser” för att upprätta massbalanser för metaller inom ett definierat geografiskt område har visat sig vara ett effektivt angreppssätt för att förbättra vår förståelse av behovet av naturresurshushållning i en långsiktigt föränderlig miljö. Det har visat sig att väl kvantifierade metallflödescykler för ett land eller en kontinent kan utgöra ett värdefullt hjälpmedel vid utformningen av bättre strategier för framställning, förbrukning och återvinning av metaller. De kan också fungera som lämplig bas för beslut som syftar till att nå fram till en miljömässigt hållbar ekonomisk och social utveckling.

I boken presenteras och diskuteras ett intressant exempel på en sådan analys, där ett forskarteam med deltagare från Tyskland, Schweiz och USA utarbetade en detaljerad kopparcykel för ett område bestående av Europeiska Unionen (EU-15) plus Polen. Skälet till denna något okonventionella gränsdragning för det studerade systemet var att det inom gränserna förekommer såväl gruvbrytning som produktion – både primär och sekundär kopparframställning – liksom en mångfald olika former och platser för kopparanvändning. Analysen gjordes på sådant sätt att den innefattade alla livscykelstadier och alla diffusa flöden av koppar i Europa, d v s både andelen återvunnen koppar från olika tillämpningar, storleken på avfallsflödena och de diffusa restflödena har blivit föremål för mera tillförlitliga skattningar än tidigare. Som en följd härav har analysen varit framgångsrik i den meningen, att den har förmedlat en tydligare bild av nuvarande kopparflöden i Europa och därmed har den också satt fokus på vad som måste göras för att förbättra den framtida hushållningen och hållbarheten hos unionens samlade system för framställning och användning av koppar.

Ett annat nyligen publicerat förslag till utformning av praktiskt användbara verktyg för att välja den bästa metoden för metallhushållning på nationsbas, illustrerat genom ett program för dynamisk matematisk modellering av metallflöden i Nederländerna, har visat sig vara mindre framgångsrikt, eftersom resultaten av modellberäkningarna alltför ofta framstod som dåligt överensstämmande med mätdata från den verkliga världen.

I arbetet med att utforma väl fungerande hushållningsplaner för metaller i kontinental skala kan det också vara av värde att bredda vår förståelse av de naturliga ekosystemens förmåga att hantera och visa motståndskraft mot långvarig metallexponering. Därför har vi inkluderat en kort sammanfattning av en nyutkommen bok av L. Lindeström, ”Falun gruvas miljöhistoria”, vilken ger detaljerade redovisningar av de olika miljökonsekvenser som orsakats av den gruvbrytning och metallutvinning som pågick i ett tusen år i Falun koppargruva.

Å andra sidan kan studier av metallflöden till och från system med begränsad geografisk utsträckning, t ex en stad, vara till hjälp när man vill utreda specifika frågeställningar som:

- Ø inverkan av stadens metallflöden på det totala återvinningssystemet och lokalmiljön;
- Ø den relativa betydelsen av diffusa källor för metallspridning till omgivande miljö; och
- Ø arten och innebörden av de successiva omvandlingar till andra förekomstformer som metallerna genomgår under deras transport från källor i samhället till de platser där de slutligen deponeras (ev. återmineraliseras).

Som en del av ett bredare svenskt miljöforskningsprojekt ("Metaller i stad och land") utfördes år 1995 en grundlig analys och försök till kvantifiering av pooler och flöden av sju metaller, inkluderande koppar, krom, nickel och zink, inom och ut från Stockholms stad. Denna analys har genererat en mängd värdefull information, vilken redovisas och diskuteras i boken.

De olika arbetena med att upprätta metallbalanser för väl definierade och avgränsade geografiska områden har hjälpt till att identifiera kunskapsluckor och att initiera nya forskningsprojekt syftande till att fylla dessa luckor. I många fall har det bedömts vara nödvändigt att noggrannare än hittills kunna kvantifiera ett specifikt metallflöde, och detta har lett till utveckling av ny och bättre metodik både gällande den experimentella utformningen av studierna och de mättekniker som tillämpas. Bland de nya, mera tillförlitliga data rörande metallflöden i samhälle och miljö som sammanställs och diskuteras i boken, kan nämnas:

- Ø metallflöden, primärt orsakade av korrosion av taktäckningsmaterial och av andra utomhus befintliga metallstrukturer, och därefter transport av korrosionsprodukterna – under fortlöpande omvandling – i avrinningsvattnet från byggnader och andra konstruktioner;
- Ø metallflöden från trafiksektorn i tätortsområden till olika recipienter för avrinningsvatten från trafikerade gator, följt av upptag i vattenorganismer; och
- Ø metallfrigörelse från vattenledningar, värmeväxlare o.dyl. i bostadshus och andra byggnader, följt av flöden till avloppsreningsverk, via avloppsslam vidare till åkermark, där slam används som jordförbättringsmedel.

2.1 Den europeiska kopparcykeln i mitten av 1990-talet

Några av de viktigaste resultat som framkom under den nyligen publicerade analysen av kopparflödena i Europa (EU-15 plus Polen), gällande för år 1994, sammanfattas nedan:

- Ø De europeiska kopparsmältverken försörjdes med omkring 600 kt koppar från malmer som brutits inom regionen, medan 280 kt av råvaran utgjordes av importerad kopparslig.
- Ø Emellertid härrör merparten av den koppar som används i Europa, 1 900 kt, från material vars ursprung är gruvor, smältverk och raffinaderier belägna utanför Europa.
- Ø Industriproduktionen av icke-legerade kopparprodukter var 2 650 kt, medan kvantiteten koppar i legeringar uppgick till 780 kt (d v s ca. 75% av kopparn i slutprodukter förelåg i ren, metallisk form).
- Ø Med hänsyn till att omkring 920 kt koppar årligen går in i avfallshanteringssystemet, blir den årliga tillväxten av kopparpoolen i samhället i Europa omkring 2 500 kt, eller 6 kg per capita.

- Ø Den årliga tillväxten av mängden koppar i avfallsupplag och sandmagasin (avfallssand från kopparanrikningen) har uppskattats till 1,4 kg per capita.
- Ø Den kategori av kopparinnehållande avfall som växer snabbast är kasserade elektriska och elektroniska apparater, med en tillväxthastighet om 5-10% per år. Detta ställer krav på snabb utveckling av effektivare strategier och metoder för återvinning.
- Ø Omkring 2 kg koppar per capita hamnar årligen i hushållsavfallet, men endast hälften av denna mängd återvinnes i genomsnitt. Studien kan därför användas för att identifiera vilka avfallskategorier i övrigt (förutom elektronikskrot) som bör prioriteras vid effektiviseringen av återvinningssystemen, ex.-vis efter utveckling av lämplig teknik för separering av avfallsströmmarna.

2.2 Metallflöden från gruvavfall – Falu Koppargruva

Under Falu Koppargruvas hela livstid, då man under mer än ett årtusende bröt och upparbetade blandade sulfidmalmer, pågick utsläpp av oerhörda mängder av gruv- och smältverksavfall till den omgivande miljön. Sentida överslagsberäkningar har kommit fram till att de totala utsläppen till luft var av storleksordningen 6 000 kt svaveldioxid och 15 kt koppar, medan totalt 500 – 1 000 kt koppar, bly, zink och kadmium släpptes ut till omgivande skogsmarker och vattendrag, vilket alltsammans på sin tid förorsakade dramatiska effekter på miljön såväl som på människors hälsa. En detaljerad utvärdering av miljösituationen idag har emellertid visat, att jordarna och landekosystemen i Faluns omgivning har återhämtat sig i anmärkningsvärt hög grad under 1900-talet, alltsedan en rad utsläppsreducerande åtgärder vidtogs vid anläggningen.

Sedan slutet av 1980-talet, då en reningsanläggning för gruvvattnet togs i drift, har också recipienterna för utsläppen, som tidigare uppvisade mycket höga metallhalter i vattenmassan (en 140-faldig ökning för totalkoppar och en 1000-faldig ökning för totalzink jämfört med regionala bakgrunds nivåer) visat tydliga tecken på återhämtning. För att kunna förklara denna snabba återgång till fungerande akvatiska ekosystem måste man fullt ut beakta de successiva omvandlingar mellan metallernas förekomstformer som de fortlöpande förändringarna i rådande miljöbetingelser gett upphov till. Det är bl a nödvändigt att ta hänsyn till att de mest skadliga metallerna fått en allt lägre grad av biotillgänglighet och att en metall som zink sannolikt utövat en skyddande inverkan på organismerna gentemot den toxiska verkan av andra metaller som kadmium, bly och koppar.

2.3 Metallflöden i städer – fallstudie Stockholm

Enligt slutrapporterna från forskningsprojektet ”Metaller i stad och land” kunde pooler och flöden av fyra metaller i Stockholm för år 1995 uppskattas till följande värden:

Pool/flöde	Enhet	Koppar	Zink	Krom	Nickel
Total pool i staden	kton	123	28	5,6	2,5
Nettoökning	% per år	1,6	4,3	4,6	6,4
d:o, per år	kg per capita	2,8	1,7	0,4	0,2
Förlust, fast avfall	% per år	0,24	2,5	1,8	1,2
Förlust till miljön	% per år	0,01	0,09	0,02	0,04
d:o	ton / år	12	24	0,8	0,6
Utsläpp till vatten	ton / år	2,6	9,1	0,4	1,5
Flöde till sediment	ton / år	1,7	4,0	1,0	0
Flöde t. avloppsslam	ton / år	9,0	12	0,9	0,8

Den årliga ökningstakten per capita av kopparpoolen i Stockholm (2,8 kg/år) var således vid mitten av 1990-talet ungefär hälften så hög som i Europa i stort (se avsnitt 2.1).

De varuslag och material som synes bidra mest till läckaget av metaller från samhället till miljön i Stockholm identifierades vara:

- Ø för koppar: vattenledningsrör i byggnader, följt av bromsar i motorfordon;
- Ø för zink: motorfordonsdäck, följt av olika galvaniserade (rostskyddade) material;
- Ø för krom och nickel: vägbeläggningar, följt av fordonsdäck.

En avsevärd andel av de frigjorda metallerna transporteras genom stadens avloppsvattennät (inklusive dagvattennätet) till avloppsreningsverk, där metallerna fördelas mellan avloppsslam och renat avloppsvatten, som går vidare till recipient. I recipienterna (småsjöar, Mälaren och inre delen av Stockholms skärgård) utflockas och sedimenterar en viss andel av de utsläppta metallerna, vilka således inkorporeras med bottensedimenten, medan återstoden transporteras vidare ut till Östersjön. Nyligen utförda försök att bestämma graden av biotillgänglighet i vattenmiljön hos den metallfraktion som sprids från gatutrafiken i staden har inte lett till entydiga resultat.

2.4 Kritiska steg i metallflödena från städer till miljön

Ny, mera tillförlitlig kunskap om vissa kritiska metallflöden, genererade genom korrosion av material i teknosfären, har tagits fram av svenska forskare, framför allt vid KTH. Det är inte korrosionshastigheten i sig, utan avrinningshastigheten för metaller och de frigjorda metallernas vidare öden (mobilitet, reaktivitet, fastläggning) som är av intresse för bedömning av miljörisker förknippade med materialkorrosion i samhället. Mätningar har genomförts av den sammanlagda, årliga mängden metall i avrinningsvatten från plåtar av olika ålder, uppsatta på tak i den relativt rena stadsluften i Stockholm (svaveldioxidhalt omkring 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). De typer av plåtar som använts vid mätningarna omfattar flera olika kvaliteter av kopparplåt, zinkplåt och rostfritt stål. Metallplåtarnas korrosionshastighet visar en typisk minskning över tiden, medan metallavrinningshastigheten förblir relativt konstant, så länge de atmosfäriska betingelserna (föroreningshalt, nederbördsmängd) ej förändras drastiskt.

Genom upprepade mätningar har man bekräftat att avrinningshastigheten för koppar från koppartak ligger inom intervallet 1,0 – 2,0 g Cu/m² och år, något beroende av koppartakets ålder. Avrinningshastigheten har klart kunnat korreleras med dels halten svaveldioxid i luften, vilken har minskat påtagligt i de flesta europeiska städer under de senaste 20-30 åren, dels regnvattnets surhetsgrad och den totala årliga nederbördsmängden. Exempelvis i Singapore, med upp till 8 gånger högre luftföroreningsgrad och nederbördsmängd jämfört med Stockholm, visade sig den årliga kopparavrinningshastigheten vara 5,7 g Cu/m².

Den årliga avrinningen av zink från plåtar exponerade på tak i Stockholm bestämdes till 3,1 g Zn/m², medan avrinningen av krom och nickel från plåtar av rostfritt stål var över tusen gånger lägre, nämligen 0,2 – 0,7 mg/m², resp. 0,1 – 0,8 mg/m².

De frigjorda metallernas (koppar och zink) förekomstformer bestämdes liksom de gradvisa omvandlingarna under avrinningsvattnets transport från taket vidare ut till vattenrecipienterna. Vid takkanten förelåg koppar och zink i avrinningsvattnet huvudsakligen i form av fria, hydratiserade, tvåvärdade joner, men sedan det metallinnehållande vattnet hade sipprat genom jord eller varit i kontakt med betong eller kalksten, minskade det totala metallinnehållet i vattnet med 96 – 99,8%. Det kvarvarande metallinnehållet i vattnet visade mycket låg biotillgänglighet. Dessa resultat antyder att spridning till miljön av biotillgängliga former av koppar och zink, med ursprung i korroderande takplåtar eller metallkonstruktioner, kan begränsas effektivt genom att låta avrinningsvattnet sippra över betongytor eller genom jord.

Den utbredda användningen av vattenledningsrör och värmeväxlare tillverkade av koppar kan medföra en betydande utlösning av koppar, främst i områden med korrosivt dricksvatten (förhöjd halt av karbonater och/eller organiska ligander som bildar kopparkomplex). Den utlösta kopparn utgör i allmänhet ingen påtaglig risk för konsumenterna av dricksvattnet, men kopparn i vattnet hamnar till slut i avloppsreningsverkets slam. Detta är en av orsakerna till att oro uttalats över slammets lämplighet att använda som jordförbättringsmedel inom lantbruket. För att ge perspektiv på hur befogad denna oro är, har långtidsstudier genomförts, där man under 18 växtsäsonger årligen spritt kopparberikat avloppsslam på åkerfält i en mängd motsvarande 1,4 – 4,2 kg Cu/ha och år. Dessa under lång tid regelbundet upprepade koppargivor till åkermarken gav inte upphov till några konstaterade skador på åkrar där spannmål odlades. Slutsatsen baserades på resultat som visade att inga effekter uppkom på markfaunan eller jordens mikroflora, ej heller på skördeutbytet eller på kopparhalten i grödorna, ens vid den högsta studerade koppargivan. Dessutom konstaterades att upplagringen av koppar i jorden var marginell vid de lägre studerade koppargivorna. Slutsatsen drogs att långsiktig slamtillförsel till jordarna vid de lägre koppargivorna medför obetydlig risk för att befintliga gränsvärden för koppar i jordbruksmark ska överskridas. På grundval härav föreslogs ett provisoriskt gränsvärde på 1,4 – 2,0 kg Cu/ha och år för koppartillförsel med avloppsslam till de flesta vanliga typer av åkermark.

3. Speciering, biotillgänglighet och effekter av spårmetaller i miljön

Bedömningar av spårmetallers förekomst, fördelning och biologiska effekter i miljön som enbart baseras på metallernas totalkoncentration i de olika miljömedierna (vatten, sediment eller jord) är inte längre vetenskapligt försvarbart eller förenligt med dagens kunskapskrav. Trots att bedömningsgrunder för vatten-, sediment- och jordkvalitet vad avser deras innehåll av spårmetaller i de flesta länder alltså är formulerade i termer av totalkoncentration, blir

det nu allt mera uppenbart – även för miljöreglerande myndigheter – att det är de aktuella förekomstformerna (species) av metallerna som måste fokuseras. Detta beror på att det är förekomstformen som bestämmer metallens rörlighet, biotillgänglighet och toxicitet i miljön. Det är samtidigt viktigt att beakta att metallspecieringen beror på de lokal-specifika, säsongmässiga och geografiska variationerna av fysikalisk, kemisk och biologisk natur, som förekommer i varje system, vare det rör sig om ett vatten-, sediment- eller jordsystem.

Vetenskapssamhället har kraftfullt ställt upp och svarat på dessa nyvunna insikter om hur naturmiljön fungerar och har utvecklat en lång rad nya metoder för att beskriva och kvantifiera fördelningen av och dynamiken i olika metallspecies uppträdande under olika fysikalisk-kemiska förhållanden i miljön. Likaså har mekanismerna för hur olika metallspecies uppkommer och övergår i varandra beskrivits och modellerats. En bred redovisning av dessa nya undersökningsverktyg och hur man kan använda dem för att vidga vår förståelse av spårmetallers uppträdande och effekter i miljön kan återfinnas i kapitel 5 – 7 av den refererade boken.

3.1 I vattenmassan – förutsägelse av toxicitet med hjälp av BLM

Det har många gånger påvisats att en spårmetalls toxicitet gentemot en och samma vattenlevande art, t ex uttryckt som den koncentration som är dödlig för medelindividen i en population (LC_{50}), varierar påtagligt mellan olika tester. Sådana variationer i mätetalen för samma spårmetalls toxicitet är direkt relaterade till variationer i testvattnets kvalitet, dess hårdhet, pH-värde, innehåll av suspenderade partiklar och koncentrationen av organiska ligander som kan bilda komplex med metallen. Alla dessa vattenkvalitetsvariabler påverkar specieringen av en spårmetall och därmed dess biotillgänglighet. Den mest biotillgängliga (och toxiska) formen av spårmetaller som bildar tvåvärda katjoner i vattenlösning är just den fria jonen (t ex Cu^{2+} , Ni^{2+} och Zn^{2+}), men även vissa oorganiska, vattenlösliga komplex (t ex $CuOH^+$ och $CuCO_3$) kan bidra till den totala toxiciteten, som dessa spårmetaller utövar mot vattenorganismer. Det har också visats att ett flertal vanliga katjoner i vattnet (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ och H^+) konkurrerar med spårmetallerna om bindningsställen på de membran (t ex gälar) varmed organismen står i kontakt med omgivande vatten. Dessa vanliga katjoner tenderar därmed att reducera den totala toxiska verkan av spårmetallerna.

Med hjälp av de nyligen utvecklade sk ”Biotiska Ligand-modellerna” (BLMs) kan man förutsäga hur spårmetaller (koppar, nickel, silver, zink) samverkar med vattenorganismer som fiskar, hinnkräftor (daphnider) och planktonalger. Dessa modeller klarar av att kompensera för alla de ovan nämnda orsakerna till variation i mätvärden för toxicitet. Efter att ha utprovats under några år och sedan förfinats, kan BLMs numera ses som kraftfulla verktyg för att göra noggranna förutsägelser om spårmetallers toxicitet i naturvatten av mycket varierande kemisk sammansättning. Ett grundläggande antagande bakom BLM-metodiken är att metalltoxicitet manifesteras genom att metalljoner reagerar med bindningsställen (receptorer) i gränsskiktet mellan organism och vatten, t ex i gälarna hos vattenandande djur, och bildar där komplex med den biotiska liganden (metall-BL). Koncentrationen av detta metall-BL-komplex återspeglar direkt graden av toxisk effekt, oberoende av de fysikaliska och kemiska förhållandena i det omgivande vattnet. När metallspecieringen, koncentrationen av varje löst katjon och stabilitetskonstanterna för varje katjon-BL-komplex för den aktuella organismen är kända, kan således spårmetalltoxiciteten förutsägas.

Man har kunnat visa att koncentrationen av en spårmetall i fiskens gälvävnad är en konstant som kan användas för att förutsäga den akuta toxiciteten av metallen gentemot fiskarten, fastän det omgivande vattnets hårdhet varierade upp till tio gånger. I motsats härtill är totalkoncentration av metallen (t ex av koppar, nickel eller zink) i vattnet eller den fria jonaktiviteten av dessa metaller icke möjlig att använda för att på tillförlitligt vis förutsäga toxiciteten. Även i frågan om förutsägelse av kronisk toxicitet har BLM visat sig vara en framgångsrik metod. Den kroniska toxiciteten för koppar och zink gentemot regnbåge, *Daphnia magna* och mikroskopiska grönalger har kunnat förutsägas med en felmarginal på högst två gånger, baserat på jämförelse mellan förutsägelse och testresultat vid tester både i artificiellt laboratorievatten och i naturvatten.

Upptag av koppar från födan har hos hinnkräftor (daphnider) inte lett till att den kroniska toxiciteten hos vattenburen koppar förstärkts, snarare tvärtom. Denna observation kan emellertid inte tas till intäkt för att upptag av metaller via födan aldrig påverkar den toxiska reaktionen, i synnerhet inte hos organismer som är utpräglade partikelätare. Även många lågt stående organismer har dock förmågan att reglera upptaget av livsnödvändiga metaller.

3.2 I bottensediment – AVS som hjälpmedel för att förutsäga toxicitet

En sedan länge debatterad fråga rörande spårmetaller i bottensediment är hur man kan förutsäga deras biotillgänglighet och toxicitet gentemot de organismer som har sedimenten som livsrum och/eller skafferier. Man har på senare år konstaterat att det som styr biotillgängligheten och toxiciteten hos dessa spårmetaller är bl a sedimentens allmänna beskaffenhet, redox-potentialen, den kemiska sammansättningen av såväl porvattnet som vattenskiktet just ovan sedimentytan samt fysiologi och ätbeteende hos bottenfaunan. I sedimentlager med god syretillgång är det främst järn- och mangan-oxihydroxider samt organiska partiklar som kontrollerar spårmetallernas biotillgänglighet. Däremot i syrefria sedimentlager är vanligen de viktigaste reglerande faktorerna pH-värdet och förekomsten av sulfider. Ostörda sediment med rikt innehåll av organisk substans har ofta en skarp gradient i redox-potential, så att syrefria betingelser kan visa sig redan på ett sedimentdjup av 2-5 mm, trots att sedimentytan är väloxiderad.

En mångfald olika specieringsmetoder är numera tillgängliga för att bestämma väl definierade metallspecier i bottensediment, den relativa fördelningen av metaller som kan frigöras från olika sedimentfraktioner samt arten och hastigheten av de omvandlingar som sker mellan olika förekomstformer. Ett klassiskt exempel på sådan metallspeciering i sediment är sk sekventiell extrahering, där man successivt extraherar metaller ur sedimentmatrisen genom att använda allt mera kraftfulla extraktionsmedel. Resultatet ger därmed en bra uppfattning om bindningsstyrkan mellan en metall och de huvudsakliga sedimentfraktionerna. Detta upplyser i sin tur om metallens potentiella rörlighet och biotillgänglighet. Andra, mera sofistikerade tillvägagångssätt omfattar t ex mätning av sedimentets buffertkapacitet för protoner och elektroner, termodynamiska och kinetiska löslighetsberäkningar, nya spektroskopiska metoder (som röntgen-absorptionspektroskopi) och bestämning av halten sulfider som förflyktigas vid surgörning – ”acid-volatile sulphides”, AVS.

Just AVS-metoden har tilldragit sig en hel del intresse på sistone, icke minst bland miljömyndigheter i både USA och Europa. En orsak till detta intresse är att metoden har visat sig vara en snabb, enkel och billig metod för att förutsäga åtminstone avsaknad av toxicitet kopplad till spårmetallförekomst i sediment. Det är sedan länge välkänt att sulfider, som

bildats av sulfatreducerande bakterier, i porvattnet i syrefria sedimentlager, formar svårlösliga komplex med olika spårmetaller och åstadkommer därmed att metallerna blir icke-tillgängliga och icke-toxiska. En betydande andel av dessa metallsulfider ingår i begreppet AVS och de kan enkelt frigöras från sedimentet genom behandling med saltsyra. Sediment som innehåller ett överskott av AVS jämfört med summan av samtidigt extraherade metaller – SEM – har visat sig innehålla mycket låga metallhalter i porvattnet och karakteriseras av låg biotillgänglighet och toxicitet hos förekommande metaller.

I de allra flesta fall har modellen visat sig vara ett bra hjälpmedel för att förutsäga frånvaro av toxicitet hos spårmetaller i sediment, i synnerhet efter normalisering till sedimentets innehåll av organisk substans. Modellen har inte visat sig vara riktigt lika tillförlitlig vad gäller att förutsäga att ett visst sediment verkligen är toxiskt mot bottenfaunan. SEM /AVS-metoden tenderar alltså att överskatta ett sediments toxiska egenskaper, dvs ett större antal sediment förutsägs vara toxiska än vad som i verkligheten är fallet. Modellen är således till sin karaktär konservativ, den faller hellre än friar.

Både det amerikanska naturvårdsverket, U.S.EPA, och Europa-kommissionens Miljödirektorat har rekommenderat användning av Σ SEM / AVS –kvoten, eller ännu hellre skillnaden Σ SEM – AVS, som ett tillförlitligt mått på sedimentassocierade metallers biotillgänglighet och därmed toxicitet; gäller t ex bly, kadmium, koppar, nickel och zink.

Fastän SEM / AVS-metodiken hittills i allt väsentligt har visat sig vara framgångsrik på att förutsäga biotillgänglighet och toxicitet hos spårmetaller i sediment, så har nyligen genomförda kritiska studier påvisat en del svagheter i modellen, vilka lämnar rum för framtida förbättringar. Det är också angeläget att öka precisionen vid sedimentprovtagning, exempelvis genom att tillämpa en teknik som bygger på ”diffusive gradients in thin films”, DGT, som möjliggör dokumentation av metallfrigörelse från fasta faser på bestämda platser i en sedimentpropp. Härigenom erbjuds bättre möjlighet att förklara den exakta karaktären hos samspelet mellan grävande sedimentorganismer och metaller i samma sediment.

3.3 I jord – laborietester kontra fältförsök

Trots de många skillnader som föreligger mellan sediment och jordsystem, så har deras inbördes geokemiska likhet motiverat att man utvecklat och använt likartade metoder för metallspeciering i båda dessa medier. En första grov approximation vid speciering av spårmetaller i jord kan vara att experimentellt bestämma deras fördelningskoefficienter (k_d) för fördelningen mellan fast fas och vätskefas. Sådana koefficienter hjälper till att skilja mellan den metallandel som befinner sig i lösning i markvätskan och den andel som är bunden till de partikulära faserna. Men de säger väldigt lite om de dynamiska samband som finns mellan fria, labila och icke-labila metallspecies. De uppmätta k_d –värdena beror framför allt på halten löst organisk substans (DOM) och på totalhalten vattenlöslig metall i markvätskan. Det är därför uppenbart att varje faktor som påverkar DOM i jorden också påverkar fördelningen av den aktuella metallen. Följaktligen börjar man i allt högre grad tillämpa modeller som tar hänsyn till olika adsorbenters konkurrens om metallen, i stället för – som tidigare – enkla kvoter mellan metall i lösning och i fast fas (uttryckt genom k_d), när man vill förutsäga koncentrationen av löst metall i markvätskan.

Koncentrationen av löst metall i markvätskan varierar kraftigt med årstidsväxlingar i redox-potential, vilka kan utlösas genom variationer i ljus och temperatur och – följaktligen – i

mikroorganismernas aktivitet. Effekter av jordens åldrande på spårmetallflödet manifesteras vanligen som en starkare adsorption, d v s en minskad extraherbarhet hos metallerna. Utarmning av spårmetaller i närheten av växtrötter, till följd av upptag i växterna, befrämjar metallfrigörelse från fasta faser till markvätskan. Växter kan således aktivt mobilisera essentiella metaller som järn, koppar och zink från fasta faser under bristtillstånd. Beroende på sådana lokalspecifika fenomen, blir det allt viktigare för framtiden att beskriva de kinetiska jämvikterna snarare än enbart de termodynamiska jämvikterna för metaller i marken.

När man vill förutsäga i jorden förekommande spårmetallers biotillgänglighet för högre växter har det nya begreppet ”effektiv koncentration”, C_E , tilldragit sig ett avsevärt intresse, eftersom det uppfyller kravet på att ta med de kinetiska aspekterna vid utvärderingen. Det bygger på användning av DGT-tekniken (”diffusive gradients in thin films”), där ett hart, som specifikt binder metaller, placeras i jorden för att efterlikna metallupptaget i växtrötter. Precis som växtrötterna svarar DGT på den labila metallpoolen i jorden, vilken successivt förnyas från både markvätskan och de fasta faserna. De uppmätta DGT-flödena kan kvantitativt relateras till C_E , och därigenom ge ett mått på den potentiella farligheten hos metaller i förorenad mark.

I allmänhet är riktlinjer för jordkvalitet med avseende på spårmetallinnehållet ännu inte formulerade i termer av biotillgängliga metaller. Ett problem är givetvis att den biotillgängliga fraktionen av en spårmetall i jord är en variabel som dessutom är organismspecifik. Den behöver inte nödvändigtvis vara densamma för en högre växt, ett ryggradslöst djur inom markfaunan eller en mikroorganism. Vissa markforskare brukar understryka nödvändigheten av att ta hänsyn till den regionala, naturliga bakgrundshalten av den metall som studeras och formulera tillåtliga nivåer i termer av ”kritisk förhöjning”, d v s det antal gånger koncentrationen av en spårmetall kan tillåtas öka i förhållande till bakgrundsvärdet. Det är emellertid också viktigt att beakta att metaller som nyligen tillförts en jordmatris har ett annorlunda uppträdande (rörlighet, biotillgänglighet och toxicitet) än metaller som gradvis tillförts jorden under en lång tidsperiod. Således måste frågan om ”metallåldrande” i jorden tas full hänsyn till vid riskbedömningar. Betydelsen av detta visades i några nyligen genomförda studier av bly, koppar och zink. I en omfattande undersökning av zink i jordar fann man att zinks toxicitet var avsevärt lägre i jordar som över lång tid förorenats med zink genom atmosfäriskt nedfall, jämfört med toxiciteten i jordar till vilka zink tillförts experimentellt. Det visades också hur viktiga de inneboende jordegenskaperna är för vilken grad av toxicitet en och samma zinkgiva ska framkalla. Vi skulle sannolikt kunna fördjupa vår förståelse av de observerade variationerna i metallrelaterad toxicitet hos jordar genom att normalisera framtagna toxicitetsdata till den specifika jordtypen (dess geologiska och fysikaliska/kemiska egenskaper), och på sikt utveckla specifika ”jordkänslighetsfaktorer”.

4. Övergripande slutsatser

Ett av de populäraste undersökningsobjekten för miljökemister och ekotoxikologer under åtminstone de senaste tre årtiondena har varit spårmetallers uppträdande och effekter i miljön. Den kraftiga uppgången i popularitet för denna typ av forskning inträffade samtidigt med den snabba introduktionen och utbredningen samt den kraftigt ökade användningen av atomabsorptionsspektrometriska (AAS) metoder. Under en lång följd av år har en otrolig mängd analytiska data ackumulerats, vilka beskriver totalkoncentrationer av ett flertal metaller (bl a koppar, krom, nickel och bly) i vatten-, sediment- eller jordprover, vilka i allmänhet analyserats efter totaluppslutning i starka syror, oftast vid hög temperatur och

förhöjt tryck. Idag anses merparten av dessa data vara av ganska begränsat eller inget värde, åtminstone om syftet med dessa metallanalyser varit att öka förståelsen av spårmetallers samverkan med och påverkan på biota. Därför var verkliga framsteg inom området metallers ekotoxikologi ganska blygsamma under denna period.

Det kan hävdas att vetenskapsgrenen ”spårmetallernas ekotoxikologi” inte på allvar fick luft under vingarna förrän ekotoxikologerna i grunden förstod att spårmetaller, inklusive de livsnödvändiga, essentiella, elementen förekommer i många olika former – species – i miljön och att endast ett fåtal av dessa species, under vissa betingelser, är biotillgängliga, dvs kan binda till eller tas upp av en målorganism: en växt, ett djur eller en mikroorganism. Metall-ekotoxikologin kunde sålunda inte inleda sin ”gyllene ålder” förrän folk började inta en mera skeptisk attityd till den tidigare ganska spridda uppfattningen om atomabsorptionsmetodens välsignelse, och nya uppklarings- och analysförfaranden utvecklades i syfte att beskriva och förstå metallspecieringen i olika miljömedier.

När man idag genomför övergripande miljöriskbedömningar av spårmetaller (t ex koppar, krom, nickel eller zink), eller när man gör miljökonsekvensanalyser av spårmetallutsläpp i ett definierat, avgränsat geografiskt område, så är det inte längre acceptabelt att rutinmässigt utgå från toxicitetsdata från laboratoriet och dividera dessa uppmätta värden med en konventionell applikations- eller säkerhetsfaktor för att framräkna en ”predicted no-effect concentration”, PNEC. Numera börjar man med att ta full hänsyn till den naturliga bakgrundskoncentrationen av den eller de relevanta metallspecies som förekommer under de specifika lokala miljöbetingelserna. Om den studerade metallen är en essentiell spårmetall, är det normalt att undersöka ifall det finns tecken på att bristsymptom föreligger eller kan befaras i någon del av de ekosystem som kommer att exponeras.

En oundgänglig del av bedömningen omfattar en undersökning eller en förutsägelse (ex.-vis genom modellberäkningar) av den potentiella fördelningen av biotillgängliga metallspecies under lokalspecifika, realistiska miljöbetingelser. Dessa förutsägelser bör – så långt möjligt – baseras på långtidsdata från fältundersökningar (snarare än på laboratoriedata eller korttidsförsök med metalltillförsel i miljön), för att kunna ta hänsyn till de kinetiska jämvikter som uppkommer i den verkliga miljön inom ramen för realistiska tidsskalor.

Det är också viktigt att betänka att de system i vilka spårmetallbedömningarna utförs är mycket dynamiska. Därför kan direkta mätningar av de förekommande metallspecies som bäst ge en ögonblicksbild och därmed eventuellt ge en bristfällig uppfattning om den mest typiska situationen i det studerade systemet. Följaktligen kan det många gånger vara mera tillförlitligt att basera bedömningen på en grundlig kännedom om stabilitetskonstanter för de relevanta komplex, inklusive komplex med biotiska ligander, som den studerade metallen kan bilda i den aktuella miljön. Med tillämpning av matematiska modeller, som BLM, kan sedan fördelning och halter av intressanta metallspecies förutsägas och, på basis härav, kan en övergripande analys göras av potentiella risker för skadliga biologiska effekter inom ramen för relevanta kombinationer av lokala miljöbetingelser.

EU och dess medlemsstater godkände i juni 2003 användningen av BLM och AVS för förutsägelse av metallers biotillgänglighet i miljön i samband med legala riskbedömningar.