



Stoffdatenblatt

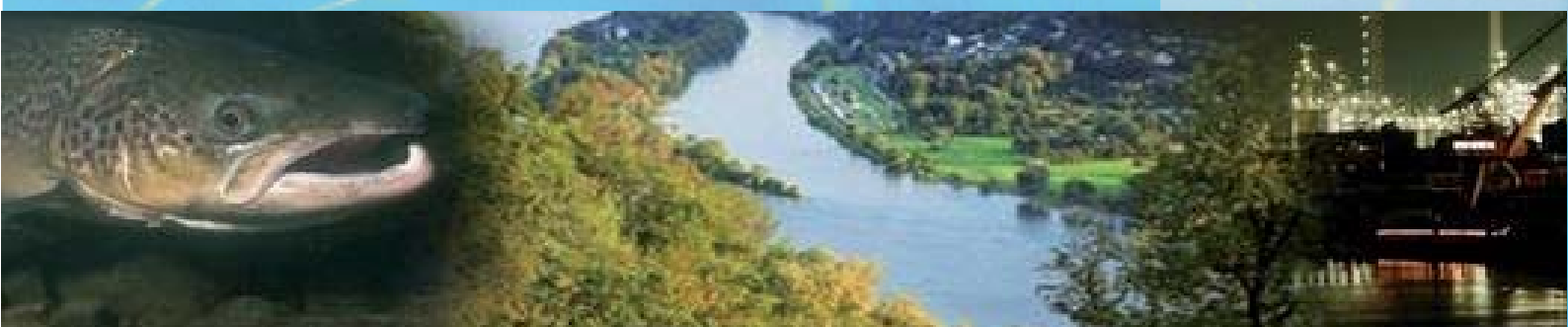
- Kupfer -

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Bericht 234



Impressum

Herausgeberin:

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz
Postfach 20 02 53, D 56002 Koblenz
Telefon +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52
E-mail: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

© IKSR-CIPR-ICBR 2016
ISBN-Nr.: 978-3-946755-04-3

a) Auftrag

Das Koordinierungskomitee Rhein hat beschlossen, für die Liste der Rhein-relevanten Stoffe entsprechend den Regeln von Anhang V Abschnitt 1.2.3 der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) Umweltqualitätsnormen für den Rhein (UQN-Rhein) abzuleiten.

Diese UQN-Rhein sollen sich im Rahmen des Möglichen auf die bisher in der IKSR erarbeiteten Zielvorgaben stützen.

Das vorliegende Dokument schlägt Umweltqualitätsnormen (UQN-Rhein) für den Rhein-relevanten Stoff Kupfer vor. Diese Vorschläge für Umweltqualitätsnormen für den Rhein sind rechtlich nicht bindend. Ihr Status entspricht dem der Zielvorgaben der IKSR.

b) Vorgehensweise für die Ableitung von UQN-Rhein

Zur Festlegung von Vorschlägen für UQN-Rhein wurde die im *„Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in Accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EG)“* beschriebene Methode, die die Grundlage für die Arbeiten auf EU-Ebene für Vorschläge für UQN für die prioritären Stoffe des Anhangs X der WRRL bildet, aufgegriffen und mit dem auf EU-Ebene abgeschlossenen „Technical Guidance“-Dokument weitergeführt.

c) Ergebnisse

Die PLEN-CC hat in ihren Sitzungen am 02.-03. Juli 2008 und 01. – 02. Juli 2009 die UQN-Rhein für 13 Stoffe genehmigt. Das diesbezügliche Dokument wurde als IKSR-Bericht Nr. 164 auf der IKSR-Homepage publiziert. Das vorliegende Dokument umfasst einen Auszug aus dem Stoffdatenblatt Kupfer und ist eine Ergänzung zum Fachbericht Nr. 164. Tabelle 1 auf Seite 2 und 3 enthält die Rhein-Umweltqualitätsnormen (UQN-Rhein) für den Rheinrelevanten Stoff Kupfer.

.

Tabelle 1: Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm und Spezifische Umweltqualitätsnorm

Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm (UQN)			
Schutzgut	maximale Konzentration (ZHK-UQN)	Überwachungswert (JD-UQN)	Anmerkung
Binnenoberflächengewässer nach WRRL (Flüsse und Seen)	3,6 µg/l (ohne Korrektur)	2,8 µg/l gelöst (ohne Korrektur)	HK: 0,5 µg/l
Sonstige Oberflächengewässer, Küsten- und Übergangsgewässer nach WRRL	4,5 µg/l	3,5 µg/l (ohne Korrektur)	HK (Nordsee): zwischen 0,14 und 0,36 µg/l
Spezifische Umweltqualitätsnorm (UQN)			
Schutzgut	UQN		Anmerkung
Aquatische Lebensgemeinschaften (Binnenoberflächengewässer nach WRRL)	Schritt I: JD-UQN = 2,8 µg/l (ohne Korrektur) ZHK-UQN = 3,6 µg/l (ohne Korrektur) Bei Überschreitung der Norm: Schritt II: Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit ¹		Alle Werte: gelöste Konzentrationen HK: 0,5 µg/l
Aquatische Lebensgemeinschaften (Küsten- und Übergangsgewässer nach WRRL)	Schritt I: JD-UQN = 3,5 µg/l ZHK-UQN = 4,5 µg/l		HK: zwischen 0,14 und 0,36 µg/l für die Nordsee Quelle Hintergrundkonzent-

¹ Gemäß Tochterrichtlinie müssen Monitoringdaten erst mit dem abgeleiteten UQN-Wert verglichen werden. Wenn die Messwerte diese UQN-Werte überschreiten, kann der Messwert in einem zweiten Schritt mit der UQN + Hintergrundwert verglichen werden. Wenn der UQN + Hintergrundwert überschritten wird, können die Messwerte um die Bioverfügbarkeit korrigiert werden. Dieser um die Verfügbarkeit korrigierte Wert wird dann mit der UQN + Hintergrundwert verglichen.

Achtung: wenn die Bioverfügbarkeit mittels der BLM-Methode korrigiert wird, ist die Hintergrundkonzentration bereits in die BLM Methode integriert. Mit BLM korrigierte Messdaten müssen daher mit dem UQN-Wert verglichen werden, der die Hintergrundkonzentration nicht beinhaltet. Alle Metallkonzentrationen sind als gelöste Konzentrationen ausgedrückt.

Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm (UQN)			
Schutzgut	maximale Konzentration (ZHK-UQN)	Überwachungswert (JD-UQN)	Anmerkung
	Bei Überschreitung der Norm: Schritt II: Berücksichtigung der DOC Konzentration		ration OSPAR, 2004 Alle Werte: gelöste Konzentrationen
Sedimentorganismen	Kein Schwellenwert		
Sekundärvergiftung	Kein Schwellenwert		Kupfer ist ein essentielles Element, die Aufnahme durch den Organismus ist reguliert
Fischkonsum	Kein Schwellenwert		
Trinkwasser (98/83/EG)	2 mg/l		In Leitungswasser.

Legende.

BLM = **B**ioliganden**m**odell (Modell zur Berechnung der Bioverfügbarkeit)

DOC = **D**issolved **o**rganic **c**arbon (Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff)

HK = **H**intergrund**k**onzentration

JD = **J**ährliche **D**urchschnitt**k**onzentration

OSPAR = **O**slo and **P**aris convention (OSPAR Commission)

µg = **M**ikro**g**ramm (1 Millionstel Gramm)

UQN = **U**mwelt**q**ualitäts**n**orm

ZHK = **Z**ulässige **H**öchst**k**onzentration

WRRL = **W**asserrahmen**r**ichtlinie

Stoffdatenblatt

- Kupfer

1 Stoff

Name:	Kupfer (gelöst bzw. bioverfügbar)
IUPAC-Name:	Kupfer
ISO- oder CAS-Bezeichnung:	Kupfer (Cu)
CAS-Nummer:	Kupfer = 7440-50-8
EG-Nummer:	231-159-6
EG Richtlinie 67/548/EG Anlage I Index	
Listennummer in 2006/11/EG (vormals 76/464/EWG)	Liste II: Nichtmetalle und Metalle
Bei der Recherche und Auswertung von Toxizitätstests wurden u.a. folgende Daten zur Stoffidentifikation verwendet:	Stoff und CAS Nr. Kupfer = 7440-50-8, Kupfer(II)-sulfat = 7758-98-7, Kupfer(I)-oxid = 1317-39-1, Kupfer(II)-oxid = 1317-38-0, Kupferoxychlorid = 1332-65-6
SANDRE-Code	1392
Stoffgruppe	Metalle

2 Umweltqualitätsnorm

2.1 Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm (UQN-Rhein)

Schutzgut	maximale Konzentration (ZHK-UQN)	Überwachungswert (JD-UQN)	Anmerkung
Binnenoberflächen-gewässer nach WRRL (Flüsse und Seen)	3,6 µg/l (ohne Korrektur)	2,8 µg/l (ohne Korrektur)	gelöste Konz. ² HK (Rhein): 0,5 µg/L
Sonstige Oberflächenge-wässer nach WRRL (Küs-ten- und Übergangsgewä-ser nach WRRL)	4,5 µg/l	3,5 µg/l (ohne Korrektur)	gelöste Konz. ² HK (Nordsee): zwischen 0,14 und 0,36 µg/l

HK = Hintergrundkonzentration

2.2 Spezifische Umweltqualitätsnorm (UQN)

Schutzgut	UQN ³	Anmerkung
Aquatische Lebensge-meinschaften (Binnen-oberflächengewässer nach WRRL)	Schritt I: JD-UQN = 2,8 µg/l (ohne Korrektur) ZHK-UQN = 3,6 µg/l (ohne Korrektur) Bei Überschreitung der Norm: Schritt II: Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit ⁴	Alle Werte: gelöste Konz. ² HK (Rhein): 0,5 µg/L
Aquatische Lebensge-meinschaften (Küsten und Übergangsgewä-ser nach WRRL)	Schritt I: JD-UQN = 3,5 µg/l ZHK-UQN = 4,5 µg/l Bei Überschreitung der Norm: Schritt II: Berücksichtigung der DOC Konzentration	gelöste Konz. ² HK (Nordsee): zwi-schen 0,14 und 0,36 µg/l Quelle Hintergrund-konzentration OS-PAR, 2004
Sedimentorganismen	kein Schwellenwert	
Sekundärvergiftung	kein Schwellenwert	Kupfer ist ein essen-tielles Element, die Aufnahme durch den Organismus ist regu-liert

² Gelöste Konzentration, d. h. die gelöste Phase einer Wasserprobe, die durch Filtration durch ein 0,45-µm-Filter oder eine gleichwertige Vorbehandlung gewonnen wird.

³ Alle Metallkonzentrationen sind als gelöste Konzentrationen ausgedrückt.

⁴ Gemäß Tochterrichtlinie müssen Monitoringdaten erst mit dem abgeleiteten UQN-Wert verglichen werden. Wenn die Messwerte diese UQN-Werte überschreiten, kann der Messwert in einem zweiten Schritt mit der UQN + Hintergrundwert verglichen werden. Wenn der UQN + Hintergrundwert überschritten wird, können die Messwerte um die Bioverfügbarkeit korrigiert werden. Dieser um die Verfügbarkeit korrigierte Wert wird dann mit der UQN + Hintergrundwert verglichen.

Achtung: wenn die Bioverfügbarkeit mittels der BLM-Methode korrigiert wird, ist die Hintergrundkonzentration bereits in die BLM Methode integriert. Mit BLM korrigierte Messdaten müssen daher mit dem UQN-Wert verglichen werden, der die Hintergrundkonzentration nicht beinhaltet.

Schutzgut	UQN ³	Anmerkung
Fischkonsum	kein Schwellenwert	
Trinkwasser (98/83/EG)	2 mg/l	(in Leitungswasser)

3 Allgemeine Stoffinformation

3.1 Klassifikation und Kennzeichnung

H-Sätze und Kennzeichnung	Quelle
	Hinsichtlich der Informationen für Kupfer und seine Verbindungen wird auf die Seiten der ECHA (http://echa.europa.eu) verwiesen.

3.2 Verfügbare Qualitätsanforderungen für Oberflächengewässer

Land		Wert	Anmerkung	Quelle
IKSR	ZV	50,0 mg/kg	Konzentration in Schwebstoffen	(IKSR, 1994)
AT	JD-UQN	von 1,1 bis 8,8 µg/l	Abhängig von der Wasserhärte	Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer (QZV Chemie OG), 2006, geändert 2010 https://www.bmlfuw.gv.at/wasser/wasser-oesterreich/wasserrecht_national/planung/QZVChemieOG.html
CH		2 µg/l (gelöst) 5 µg/l (gesamt)	Maßgebend ist der Wert für die gelöste Konzentration. Wird der Wert für die gesamte Konzentration eingehalten, ist davon auszugehen, dass auch der Wert für die gelöste Konzentration eingehalten ist.	Gewässerschutzverordnung (GSchV), 1998, geändert 2015 https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilati-on/19983281/201510010000/814.201.pdf
D	JD-UQN	160 mg/kg TS	Konzentration in Schwebstoffen	Oberflächengewässerverordnung – OGewV, 2016 http://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBL&start=//*%255B@attr_id='bgbl116s1373.pdf'%255D#_bgbl%2F%2F*%5B%40attr_id%3D%27bgbl116s1373.pdf%27%5D_1467812494501
FR	JD-UQN	1,0 µg/l	Gelöste Konzentration mit Berücksichtigung der HK und Bioverfügbarkeit für Binnenoberflächengewässer	Erlass des Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, 2015
NL	JD-UQN	2,4 µg/l	Binnenoberflächengewässer, gelöst, keine HK-Korrektur möglich ⁵	Regeling monitoring kaderrichtlijn water ^o http://wetten.overheid.nl/BWBR0027502/

⁵ Bei der Prüfung der Überwachungsergebnisse kann eine Korrektur angewandt werden, bei der die Wasserqualitätsparameter berücksichtigt werden, die die biologische Verfüg-

Land		Wert	Anmerkung	Quelle
NL	JD-UQN	1,1 µg/l	Sonstige Oberflächengewässer, gelöst, HK-Korrektur möglich	Regeling monitoring kaderrichtlijn water http://wetten.overheid.nl/BWBR0027502/

TS = Trockensubstanz

3.3 Wirkungsweise und Verwendung

Kupfer ist ein in der Erdkruste weit verbreitetes Übergangsmetall und kommt geogen bedingt in unterschiedlichen Konzentrationen in Gewässern vor. Kupfer ist in geringen Konzentrationen ein essentielles Spurenelement für sämtliche Organismen in erhöhter Konzentration jedoch stark toxisch für Wasserorganismen.

Neben der Verwendung von raffiniertem Kupfer als Bestandteil von Legierungen, werden verschiedene Kupferverbindungen als Biozid und in verschiedenen Bereichen der Landwirtschaft als Fungizid eingesetzt. Die heute üblicherweise verwendeten Wirkstoffe sind Kupferoxychlorid und Kupferhydroxid (Wenzel, Schlich, Shemotyuk and Nendza, 2015).

Zulassung in Rheinanliegerstaaten (nationale Zulassungen / Verbote):

Kupfer und einige seiner Verbindungen sind in der Altstoffverordnung (793/93/EC) Anhang 1, der Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) Anhang 1, der Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (1107/2009/EC), sowie in Anhang 1 der Biozidrichtlinie (98/8/EC) gelistet (Wenzel et al., 2015).

4 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

Eigenschaft		Quelle
Wasserlöslichkeit	Metallisches Kupfer besitzt eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser (< 1 mg/l). Kupfersalze sind dagegen im Allgemeinen gut wasserlöslich, z.B. Kupfersulfat Pentahydrat mit 220 g/l.	(Wenzel et al., 2015) (ECHA 2014)
Dichte	gegenstandslos	
Dampfdruck	gegenstandslos	
Henry-Konstante	gegenstandslos	

5 Verhalten und Verbleib in der Umwelt (soweit Informationen vorliegen)

Eigenschaft		Quelle
Biotischer und abiotischer Abbau		
Hydrolytische Stabilität (DT ₅₀)	nicht anwendbar	
Photostabilität (DT ₅₀)	nicht anwendbar	
Biologisch leicht abbaubar (ja/nein)	nicht anwendbar	
Falls zutreffend: relevante Metabolite	nicht anwendbar	
Sorptionsverhalten		
log P _{ow}	nicht anwendbar	

barkeit der Metalle beeinflussen. Ausführlichere Informationen zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit sind in Kapitel 8.1 zu finden.

Eigenschaft		Quelle
Koc	nicht anwendbar	
Verteilungskoeffizient Wasser-Schwebstoff ($K_{p_{susp}}$)	30.246 l/kg	Heijerick et al, 2005
Verteilungskoeffizient Wasser-Sediment ($K_{p_{sed}}$)	24.409 l/kg	Heijerick et al, 2005
Log $K_{p_{susp}}$	4,7 (Bezugsbasis: l/kg)	Crommentuijn, et al 1997
Bioakkumulation		
BCF (Fisch)	Nicht relevant	Van Sprang et al., 2008
BAF (Fisch)	Nicht relevant	Van Sprang et al., 2008
BMF (Biomagnifikation)	gegenstandslos	

6 Wirkung auf die aquatischen Lebensgemeinschaften

6.1 Schutz der aquatischen Organismen

Verschiedene Studien mit Fischen und anderen Wasserorganismen haben gezeigt, dass sich Kupfer in erster Linie auf Kiemen und kiemenartige Oberflächen der Organismen auswirkt. Diese Organe stellen den Angriffspunkt für chronische und akute Wirkungen dar. Die Zusammensetzung des Wassers spielt bei den beobachteten Wirkungen eine große Rolle. Auch bei Algen, Cyanobakterien und Wasserpflanzen ist die Bioverfügbarkeit und damit die toxische Wirkung u.a. von den Parametern DOC, pH und Wasserhärte abhängig.

Für Kupfer liegen sehr viele Wirkungsdaten sowohl zur akuten als auch zur chronischen Wirkung vor, sodass eine statistische Auswertung mittels Species Sensitivity Distribution (SSD)-Methode angewendet werden kann (Wenzel et al., 2015). Die aus verschiedenen Quellen vorliegenden Daten sind im Anhang dargestellt, daher wird auf die Darstellung von Einzeldaten in Kap. 6.1 verzichtet und auf den Anhang verwiesen. Die Daten wurden aus verschiedenen Bewertungsberichten zusammengestellt.

Die in Annexe 1 aufgeführten Daten zeigen, dass die Unterschiede zwischen den Wirkungswerten von empfindlichen Algen und Wasserpflanzen, Invertebraten und Fischen nur gering sind.

Die Auswertung der akuten und chronischen Wirkung zeigt auch, dass das Verhältnis akuter zu chronischer Wirkung (ACR) zwischen 2 und etwa 10 variieren kann. Für empfindliche Arten wird häufig ein ACR von 2 -3 berichtet.

Zitat aus US EPA (2007): „Final acute chronic ratio (FACR) of 3.22 was calculated as the geometric mean of the ACRs for sensitive freshwater species, *C. dubia*, *D. magna*, *D. pulex*, *O. tshawytscha*, and *O. mykiss* along with the one saltwater ACR for *C. variegatus*“.

6.2 Schutz der Sedimentorganismen⁶

Gemäß TGD EQS Kap. 2.4.2 wäre die Ermittlung einer Umweltqualitätsnorm angezeigt (EC, 2011). Auf die Ermittlung einer UQN für Sediment wurde im Rahmen der Arbeiten der IKSR verzichtet. Es gibt für Sediment weniger Toxizitätsdaten als für Wasser. Zudem

⁶ Optional, kann bearbeitet werden, wenn Erkenntnisse vorliegen

ist Kupfer gut messbar in Wasser. Die UQN für Wasser schützt auch Sedimentorganismen.

6.3 Schutz von „fischfressenden“ Tierarten (Secondary poisoning)

Im vRAR (Van Sprang et al., 2008 ((ECI), 2008)) wird Secondary Poisoning durch Kupfer in fischfressenden Tierarten untersucht. Aus den verfügbaren Daten wird geschlossen, dass eine Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten für Kupfer nicht relevant ist.

Kupfer ist ein Spurenelement, dessen Aufnahme durch den Organismus geregelt wird. Unterschiede in der Aufnahme sind durch unterschiedlichen Kupferbedarf zu erklären. Dieser ist von Art, Größe, Lebensstadium und Jahreszeit abhängig. Die Kupferregulierung erfolgt in allen Arten und ist von Art und Lebensstadium abhängig.

Es liegen für aquatische und terrestrische Nahrungsketten ausreichend Beweise vor, dass Kupfer sich nicht in der Nahrungskette anreichert. Auch Feldstudien weisen darauf hin, dass Kupfer sich nicht in Nahrungsketten anreichert. Daher ist die Ableitung einer Qualitätsnorm nicht erforderlich.

7 Wirkung auf die menschliche Gesundheit

Der Schwellenwert für die Ableitung einer Norm auf der Grundlage der Folgen für die menschliche Gesundheit ist nicht überschritten.

8 Berechnung der Umweltqualitätsnormen

8.1 Berechnung der Umweltqualitätsnorm zum Schutz der aquatischen Organismen

8.1.1 Binnenoberflächengewässer JD-UQN

Bei der Normableitung für Kupfer als Rhein-relevantem Stoff werden folgende Ausgangspunkte zugrunde gelegt:

- Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie),
- Leitlinien zur Ableitung von Umweltqualitätsnormen – TGD-EQS (EC, 2011)

Für aquatische Organismen ist insbesondere der gelöste Teil vorhandener Metallionen für die Aufnahme durch und Wirkung in Organismen relevant. Bei der Bewertung von Toxizitätstests ist es daher relevant, die gelöste Konzentration zu beurteilen. Die gelöste Konzentration ist dabei ein besseres Maß für die Toxizität als die Gesamtkonzentration.

Ableitung einer Norm auf der Grundlage nicht korrigierter Toxizitätsdaten.

Für Kupfer liegen ausreichend akute und chronische Toxizitätsdaten vor, damit mittels SSD ein HC5-50 entsprechend den TGD-EQS berechnet werden kann.

Aus der log-normal Verteilung der chronischen Toxizitätsdaten wird für Kupfer ein HC5-50 Wert von 5,68 µg/l abgeleitet (Wenzel et al., 2015). Die Datenbasis für die Werteberechnung ist in Anhang 1 beigefügt. In Abb. 1 ist die kumulative Häufigkeitsverteilung dargestellt.

SSD Graph - Cumulative frequency distributions of the non-normalised species mean NOEC values

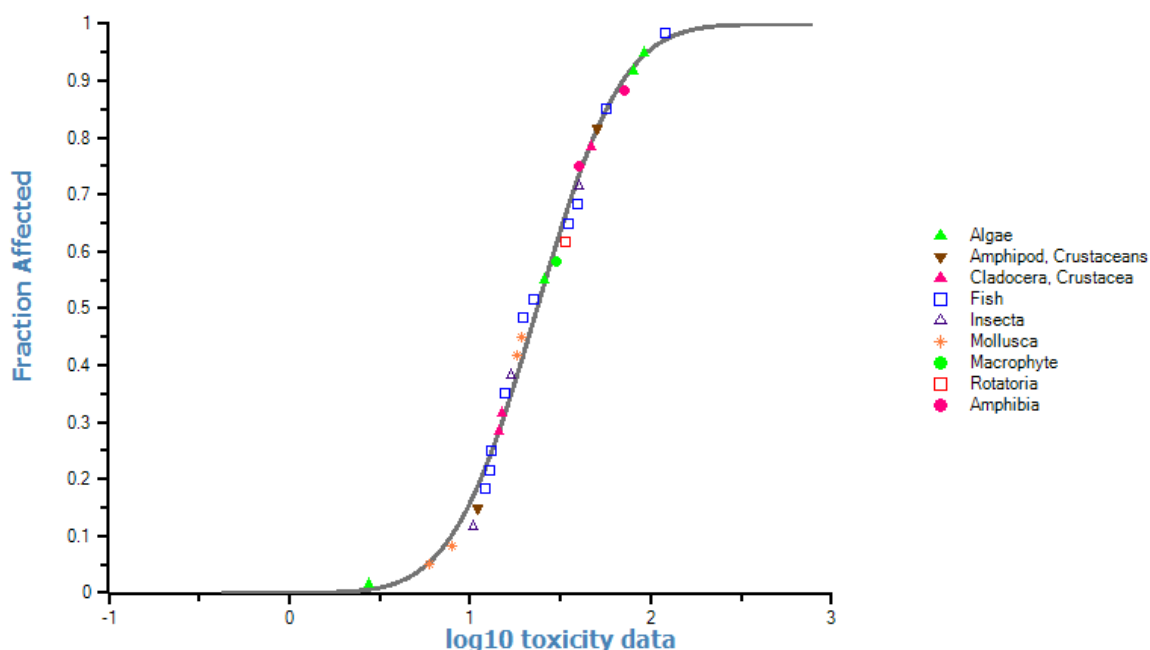


Abbildung 1: Kumulative Häufigkeitsverteilung der nicht-normalisierten Mittelwerte für die NOEC der Süßwasserorganismen. (Quelle: Wenzel 2014)

Da für Kupfer für 30 Arten NOEC-Werte sowie Ergebnisse aus Mesocosmen vorliegen, wird ein AF = 2 für die UQN-Rhein als angemessen erachtet, und auf den HC5 von 5,68 µg/l angewendet. Damit errechnet sich gerundet eine JD-UQN von 2,8 µg/l.

Der Wert für die Kupfernorm lautet: JD-UQN = 2,8 µg/l

Der Nachteil bei der Anwendung nicht standardisierter Toxizitätsdaten ist, dass in einigen Fällen eine hohe Variation innerhalb der Arten bestehen bleibt. Die mittlere, für eine Art abgeleitete Toxizität ist daher unsicherer. Es ist zu prüfen, ob die derart abgeleitete JD-UQN Schutz für Wasser unterschiedlicher Zusammensetzungen geboten wird.

Die meisten der angewandten Toxizitätsstudien werden bei verhältnismäßig niedrigen DOC-Konzentrationen im Testmedium durchgeführt. Das bedeutet, dass in diesen Studien viel des vorhandenen Kupfers in gelöster (d.h. verfügbarer) Form vorhanden ist.

Der HC5-Wert (ohne Sicherheitsfaktor), der auf der Grundlage nicht korrigierter Toxizitätsdaten abgeleitet werden kann (Wert: 5,68 µg/l), liegt etwas unter dem PNEC, der für Flüsse mit einer Zusammensetzung, die 10-90 % der Zusammensetzung europäischer Flüsse deckt, abgeleitet wird. Dieser PNEC liegt bei 7,5 µg/l. Der Wert ist auch niedriger als der, der in der vRAR für Kupfer für die empfindlichste Ökoregion abgeleitet wird (Wert: 7,8 µg/l).

Damit bietet die auf Grundlage nicht korrigierter Toxizitätsdaten abgeleitete Norm für die meisten Wasserkörper ausreichend Schutz.

Die Übersicht unter Kapitel 3.2 zeigt, dass in den Mitgliedstaaten auch andere Qualitätsanforderungen für Kupfer in der Gesetzgebung verankert sind. In Deutschland gibt es beispielsweise eine Anforderung an Schwebstoffe mit einem Wert von 160 mg/kg TS. In Frankreich wurde eine JD-UQN von 1,0 µg/l festgelegt, in welcher die Hintergrundkonzentration schon berücksichtigt wurde und auch die Bioverfügbarkeit berücksichtigt werden kann. Auch der in den Niederlanden festgelegte Wert von 2,4 µg/l kann je nach Bioverfügbarkeit noch angepasst werden, die Hintergrundkonzentration kann jedoch nicht berücksichtigt werden.

ZHK-UQN

Auf der Grundlage des niedrigsten L(E)C50 für die Standardorganismen Algen, Daphnien und Fische (13 µg/l) und eines Sicherheitsfaktors 10 wird ein ZHK-UQN von 1,3 µg/l berechnet. Dieser Wert liegt unter der JD-UQN. Da ausreichend akute Wirkungsdaten vorliegen sollte die SSD-Methode angewendet werden, um eine besser abgesicherte ZHK-UQN abzuleiten.

Daten zur akuten Toxizität von Kupfer gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 72 Spezies aus 11 taxonomischen Gruppen vor (Amphibien, Fische, Kleinkrebse, Insekten, Moostierchen, Rädertiere, Mollusken, Anneliden, Algen, Makrophyten und Cyanobakterien). Spezies-spezifische L(E)C50-Werte wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine generische HC5 von 7,13 µg/l berechnet (Wenzel et al., 2015). Die Datenbasis für die Berechnung des HC5 aus den akuten Wirkungsdaten ist in Anhang 1 beigefügt. In Abb. 2 ist die kumulative Häufigkeitsverteilung L(E)C50-Werte dargestellt.

SSD Graph - Cumulative frequency distributions of the non-normalised species mean EC50 values

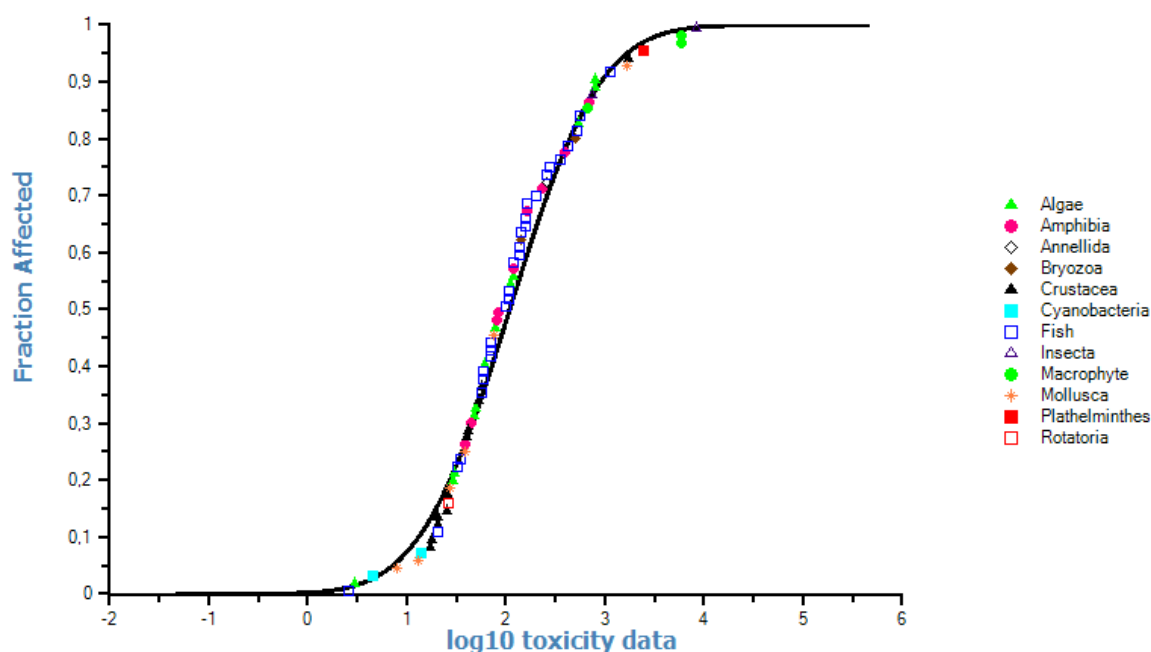


Abbildung 2: Kumulative Häufigkeitsverteilung der nicht-normalisierten Mittelwerte für die EC50 von Süßwasserorganismen. (Quelle: Wenzel 2014)

In den meisten natürlichen Oberflächengewässern bestehen nur kleine Unterschiede zwischen der akuten und der chronischen Toxizität (s. Anlage 3). Es stehen sehr viele Daten zu akuter und chronischer Wirkung zur Verfügung und für Daphnien und Fische wird ein Wirkungsverhältnis akut-chronisch (ACR) von 2,1 bzw. 2,6 abgeleitet. Aufgrund des niedrigen Verhältnisses zwischen akut und chronisch kann der Sicherheitsfaktor von 10 gesenkt werden. Für die ZHK-UQN wird ein AF von 2 angesetzt, der auf den HC5 aus den akuten Wirkungsdaten anzuwenden ist.

ZHK-UQN = $7,1 \text{ } [\mu\text{g/l}] / 2 = 3,55 \text{ } [\mu\text{g/l}]$ gerundet $3,6 \text{ } [\mu\text{g/l}]$.

Der Wert für die Kupfernorm lautet: ZHK-UQN = 3,6 $\mu\text{g/l}$

Hintergrundkonzentration für den Rhein.

Die Konzentration von Kupfer in den Kontrollen von Medien in aquatischen Biotests liegt in der Regel $< 0,5 \text{ } \mu\text{g/l}$. Das Medium in Test 201 „Algen und Cyanobacteria Wachstumstest“ enthält sogar nur $0,012 \text{ } \mu\text{g/l}$ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (OECD, 2011).

Die Anlage enthält einen (englischsprachigen) Teil mit Informationen zu den Hintergrundkonzentrationen (HK) von Kupfer in der EU. Der HK-Medianwert für Europa liegt bei $0,88 \text{ } \mu\text{g/l}$. Für die Niederlande liegt der mittlere HK-Wert bei $0,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ (Osté, L. (2013).

Für Deutschland wird für die Hintergrundkonzentration ein Medianwert von $1,03 \text{ } \mu\text{g/l}$ gelöstem Kupfer angegeben (Birke, 2006). Im Zusammenhang kann für den Rhein eine Hintergrundkonzentration für gelöstes Kupfer von etwa $0,5 - 1 \text{ } \mu\text{g/l}$ angenommen werden. Da die Hintergrundkonzentration für den Rhein kleiner als die vorgeschlagene JD-UQN ist, ist eine zusätzliche Berücksichtigung der Hintergrundkonzentration im Rhein und Rheineinzugsgebiet nicht erforderlich.

In den nationalen Gesetzgebungen der Mitgliedstaaten wird der Umgang mit der Hintergrundkonzentration teilweise anders gehandhabt. Beispielsweise wird sie in Frankreich für die JD-UQN berücksichtigt (siehe Kapitel 3.2).

Prüfung der Monitoringdaten

Für die Bewertung der Monitoringdaten wird für die gelöste Kupferkonzentration eine generische Norm abgeleitet. Wenn eine Überschreitung dieser generischen Norm festgestellt wird, **kann** bei der Prüfung von Monitoringdaten eine Korrektur für die Verfügbarkeit des Metalls durchgeführt werden, wobei der Einfluss von pH, DOC, Härte und anderen relevanten Parametern berücksichtigt wird.

Anlage 5 zeigt ein Beispiel, in dem bei Berücksichtigung von pH, DOC und Härtewerten an den Messpunkten im Rhein der nicht korrigierte HC5-50-Wert an den Messpunkten in lokale HC5-50 Werte umgesetzt wird. Das ergibt lokale HC5-50 Werte zwischen 4 und $10 \text{ } \mu\text{g Cu/l}$. Dabei wird kein AF auf den HC5-50 angewandt.

Die Wirkung von DOC, pH und Härte auf den HC5-50 ist mit der Auswirkung dieser Parameter auf die JD-UQN und die ZHK-UQN an den ausgewählten Messpunkten vergleichbar.

Für die Berechnung der bioverfügbaren Kupferkonzentration gibt es verschiedene Modelle.

8.1.2 Übrige Oberflächengewässer

[auf der Basis von Kapitel 3.2.7 des Voluntary Risk Assessment Report of Copper and Copper Compounds im Dokument vrar_effects_part_4_en.rtf auf der Website <http://echa.europa.eu/copper-voluntary-risk-assessment-reports>; Download 16. Juni 2015]

JD-UQN

Die Normableitung für die Meeresumwelt basiert auf dem Voluntary Risk Assessment Report für Kupfer (vRAR). Der marine PNEC im vRAR basiert auf den verfügbaren qualitativ hochwertigen Toxizitätsdaten (Ri 1) für marine Arten. Dieser Datenbestand umfasst insgesamt 51 NOEC-Werte für 24 Arten aus 8 taxonomischen Gruppen. In diesem Datenbestand sind vertreten:

- Algen: *Phaeodactylum tricornutum*, *Skeletonema costatum*,
- Makroalgen: *Macrocystis pyrifera* und *Fucus vesiculosus*,
- Weichtiere: *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Prototheca staminea*, *Crassostrea gigas*, *Mercenaria mercenaria*, *Placopecten magellanicus*),
- Eine Annelide: *Neanthes arenaceodentata*,
- Krebse: die Decapoden *Pandalus danae*, *Penaeus mergulensis* und *Penaeus monodon*, die Copepoden *Eurytemora affinis*, *Tisbe battagliai* und *Tisbe furcada* und die Branchiopoda *Artemia franciscana*,
- Ein Stachelhäuter: *Paracentrotus lividus*,
- Nesseltiere: *Acropora tenuis*, *Goniastrea aspera*, *Lobophytum compactum* und
- Fische: *Cyprinodon variegatus*, *Atherinopsis affinis*.

Mit Hilfe statistischer Extrapolation (Species Sensitivity Distributions, SSD) wurden von den NOEC ein HC5 von 4,6 µg/l abgeleitet. Da eine Verbindung zwischen der Toxizität und dem Gehalt von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) besteht, wurden die Ökotoxizitätsdaten auf 0,2, 0,5 und 2,0 mg DOC/l normiert. Die Wahl der drei DOC-Gehalte basiert auf den DOC-Werten im MAMPEC-Modell, das zur Risikobewertung mariner Antifoulingfarben verwendet wird. In diesem Modell werden DOC-Gehalte von 2,0 mg/l für Küstengewässer und Yachthäfen und 0,2 mg/l für das offene Meer verwendet. Der vRAR gibt auch einen Überblick über DOC-Gehalte in verschiedenen Salzgewässern, die entsprechenden Tabellen wurden untenstehend kopiert:

Tabelle 2: Zusammenstellung von DOC Niveaus (Bereich oder Durchschnitt) in Estuaren (Salinität > 15‰; Abril et al. 2002)

Estuare	DOC mg/l
Schelde	2,9 - 3,5
Rhein	1,8 - 2,4
Gironde	1,1 - 1,8
Themse	2,6
Elbe	3,1
Ems	5,1
Sado	3,6
Douro	1,9
Loire	2,4

Tabelle 3: Zusammenstellung von DOC Niveaus in der Nordsee und im Atlantik (Ferrari et al. 2000; Obernoster und Herndl 2000)

Studien Region	DOC (Durchschnitt (SD) oder Bereich) mg/l	Quelle
Rhein Fahne	6,5 (0,9)	Ferrari et al., 2000
Küste Nordsee	4,4 - 9,9	Obernoster und Herndl, 2000
Offener Ozean Atlantik	1,7 (0,9)	Ferrari et al., 2000
Tiefsee Atlantik (> 500m)	0,7	Ferrari et al., 2000

Tabelle 4: Auf der Grundlage des normierten Datensatzes wurden folgende HC5 berechnet (Tabelle aus vRAR übernommen):

Szenario	HC5 bei 50 % Vertrauensgrenze ($\mu\text{g/l}$) unter Anwendung der am besten passenden Verteilung	HC5 bei 50 % Vertrauensgrenze ($\mu\text{g/l}$) unter Anwendung der log Normalverteilung (ETX)
DOC = 0,2 mg/l	1,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ Log Extrem	1,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ Marginal (p = 0,05)
DOC = 0,5 mg/l	2,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Log Extrem	1,9 $\mu\text{g l}^{-1}$ Marginal (p = 0,05)
DOC = 2,0 mg/l	5,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Log Extrem	4,4 $\mu\text{g l}^{-1}$ Marginal (p = 0,05)

Die NOEC aller Ri 1-Studien basieren auf gemessenen gelösten Gehalten an Gesamtkupfer, weshalb keine Korrektur der Hintergrundkonzentrationen erfolgt. Als marinen PNEC gibt der vRAR letztlich einen HC5-50 von 5,2 $\mu\text{g/l}$ bei 2,0 mg DOC/l an. Der NOEC für die Alge *Phaedodactylum tricornutum* ist mit 4,4 $\mu\text{g/l}$ (normierter Wert) die einzige Studie mit einem NOEC unter diesem HC5-50. Da zuverlässige Feldstudien und/oder Mesokosmos-Studien fehlen, hat man sich im TC NES auf die Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 2 geeinigt und wird der PNEC auf 2,6 $\mu\text{g/l}$ festgelegt (JRC, 2008). Der TC NES war der Auffassung, dass angesichts der großen Datenmenge der Sicherheitsfaktor auf die Dauer gesenkt werden kann, wenn der HC5 durch belastbare, repräsentative und eindeutige Mesokosmosdaten bestätigt wird (JRC, 2008)⁷.

In Bezug auf den Sicherheitsfaktor heißt es in dem vRAR, dass bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 2 die sich ergebenden PNEC in der Nähe der Hintergrundkonzentration liegen. Die mittlere Kupferkonzentration der Kontrollen der Ri 1 Tests, die in der SSD verwendet wurden, liegt bei 2,5 $\mu\text{g/l}$, der Medianwert bei 2,0 $\mu\text{g/l}$. Laut der Autoren des vRAR zeigt dies, dass der PNEC möglicherweise einen zu hohen Schutz bietet.

Es liegt eine marine Mesokosmosstudie von 2009 vor (Foekema et al., 2011; 2015). Diese Studie wurde zur Validierung des normierten HC5 ausgeführt und wurde vom RIVM zusammengefasst und evaluiert (s. Anlage). Natürlich vorkommende Populationen und einige eingeschleppte Arten wurden 82 Tage lang kontinuierlich unterschiedlichen Kupferkonzentrationen ausgesetzt. Die gemessenen Konzentrationen gelösten Kupfers betragen in der Kontrolle 1,0 $\mu\text{g/l}$ und bei den Behandlungen 2,9 - 5,7 - 9,9 - 16 - 31 $\mu\text{g Cu/l}$. Die Mesokosmosstudie ergibt einen LOEC von 9,9 $\mu\text{g Cu/l}$ auf der Basis deutlicher Auswirkungen auf die Reproduktion eingeschleppter Herzmuscheln (*Cerastoderma edule*), auf die Trübung und in geringerem Maße auf Periphyton und Copepoden. Der NOEC liegt bei 5,7 $\mu\text{g Cu/l}$.

Der Mesokosmos-NOEC von 5,7 $\mu\text{g Cu/l}$ stimmt mit dem normierten HC5 von 5,2 $\mu\text{g Cu/l}$ bei 2 mg DOC/l überein, jedoch lag der DOC-Gehalt im Mesokosmos über 2 mg/l. Der DOC-Gehalt in der Kontrolle lag bei der Einrichtung der Mesokosmen bei 2,4 mg DOC/l und stieg während der Studie auf 4,2 mg DOC/l an. Bei der höchsten Konzentration von 31 $\mu\text{g/l}$ war der DOC-Gehalt ab Tag 19 signifikant höher und erreichte nach 84 Tagen Werte zwischen 6,2 - 6,8 mg DOC/l. Bei 16 $\mu\text{g/l}$ erhöhte sich der DOC ab Tag 43 und erreichte nach 84 Tagen Werte zwischen 5,4 - 5,8 mg DOC/l. Bei der Behandlung mit 2,9, 5,7 und 9,9 $\mu\text{g Cu/l}$ war der DOC-Verlauf vergleichbar mit der Kontrolle. Der durchschnittliche DOC-Gehalt in den Behandlungen bis einschließlich 9,9 $\mu\text{g Cu/l}$ lag bei 3,6 mg DOC/l (Foekema et al., 2015).

⁷ "TC NES agreed that, considering the large amount of information available, this assessment factor could in future be reduced if the HC5-50 could be validated with reliable, representative and comprehensive mesocosm data."

Um einen Vergleich zwischen dem Mesokosmos-NOEC und dem HC5 zu ziehen, haben Foekema et al. (2015) den HC5 von 5,2 µg Cu/l bei 2 mg DOC/l durch Anwendung der Korrekturformel für DOC aus vRAR auf 3,6 mg DOC/l korrigiert⁸. Der entsprechende HC5 bei 3,6 mg DOC/l liegt bei 7,5 µg Cu/l (Bereich 6,9 - 8,6 µg Cu/l). Da diese Werte zwischen dem NOEC und dem LOEC des Mesokosmos liegen, liefert der Mesokosmos keinen eindeutigen Beweis, dass auf Ebene des HC5 keine Auswirkungen auftreten. Die Reproduktion der Herzmuscheln im Mesokosmos nimmt über 5,7 µg Cu/l stark ab: bei 9,9 µg Cu/l beträgt die Anzahl Juveniler 18,5 % der Kontrolle. Aus den Reproduktionsdaten kann ein EC10 von 6,2 µg Cu/l berechnet werden. Dieser Wert liegt unter dem HC5 von 7,5 µg Cu/l. Das bedeutet, dass der HC5 für Auswirkungen auf Herzmuscheln im Mesokosmos keinen Schutz bietet.

Die Korrekturformel aus dem vRAR kann auch verwendet werden, um den Mesokosmos-NOEC von 3,6 mg DOC/l auf 2 mg DOC/l zurückzurechnen. Das ergibt einen NOEC von 4,0 µg Cu/l, der LOEC liegt dann bei 6,9 µg/l. Umgerechnet nach 2 mg DOC/l entspricht der EC10 für Herzmuscheln 4,3 µg Cu/l.

Zusammenfassend lauten die Daten bei einem DOC von 2 mg/l:

vRAR: HC5 = 5,2 µg Cu/L
PNEC = 2,6 µg Cu/L

Mesokosmos: NOEC = 4,0 µg Cu/L
EC10_{Herzmuschel} = 4,3 µg Cu/L
LOEC = 6,9 µg Cu/L

Auf der Grundlage dieses Vergleichs wird geschlussfolgert, dass der Mesokosmos keine ausreichende Grundlage für eine Senkung des Sicherheitsfaktors auf 1 bietet und damit den PNEC auf 5,2 µg Cu/l zu erhöhen. Auf der anderen Seite ist ein PNEC von 2,6 µg Cu/l vielleicht ein zu hoher Schutz im Vergleich zum NOEC aus dem Mesokosmos.

Alternativ könnte der korrigierte NOEC aus dem Mesokosmos (4,0 µg Cu/l bei 2 mg DOC/l) als JD-UQN verwendet werden. Das weicht jedoch von der üblichen Vorgehensweise ab, bei der immer ein Sicherheitsfaktor von mindestens 2 auf den NOEC eines Mesokosmos gesetzt wird.

Eine zweite Alternative ist, den HC5 zu betrachten, der auf der Grundlage der anderen Verteilungen angepasst wurde. Der HC5 von 5,2 µg Cu/l basiert auf einem *log extreme*-Ansatz. Die Wahl fiel auf diesen vor dem auf der log-Normalverteilung nach ETX basierten HC5 (Van Vlaardingen et al., 2004). Das Argument dabei war, dass zwei von drei *Goodness-of-fit* Tests für eine log-Normalverteilung in ETX verworfen wurden. Allgemein kann festgestellt werden, dass es nicht wünschenswert ist, von der Annahme einer log-Normalverteilung abzuweichen, es sei denn, dass eine andere Verteilung auf Basis einer mechanistischen Erklärung vorzuziehen ist. Brock et al. (2011) ist zu entnehmen, dass das Ergebnis von *goodness-of-fit* Tests in ETX sehr sensibel auf die Anzahl Datenpunkte reagiert. Bei großen Datenbeständen wird eine Abweichung von der normalen Verteilung leichter angezeigt. Nach Brock et al. (2011) kann eine Nicht-Erfüllung des *goodness-of-fit* Tests akzeptiert werden, wenn die angepasste Kurve am letzten Ende der *Worst Case-Verteilung* liegt; das bedeutet, dass die meisten Datenpunkte um den HC5 im rechten Bereich der Kurve liegen. Das ist bei Kupfer der Fall. Nach ETX liegt der HC5 bei 4,4 µg Cu/l bei 2 mg DOC/l. Dieser Wert stimmt gut mit dem NOEC und EC10 aus der Mesokosmos-Studie von 4,0 bzw. 4,3 µg Cu/l überein. Es wird vorgeschlagen, den HC5 von 4,4 µg Cu/l als PNEC bei 2 mg DOC/l zu betrachten.

Das bedeutet, dass für den HC5 kein Sicherheitsfaktor angewandt wird und kann auf der Grundlage folgender Argumente verteidigt werden:

⁸ die Korrekturformel lautet $HC5_{3.6 \text{ mg DOC/L}} = HC5_{2 \text{ mg DOC/L}} \times (3.6/2)^{0.6136}$

- Es liegt ein großer Datenbestand vor und die einzelnen Studien sind qualitativ hochwertig.
- Der Datenbestand beinhaltet eine große taxonomische Vielfalt
- Die log-Normale HC5 wirkt schützend auf die niedrigsten einzelnen NOEC-Werte (der normalisierte NOEC von 4,4 µg Cu/l für *Phaedodactylum tricornutum* entspricht der Log-Normale HC5)
- Der NOEC und der EC10 aus der Mesokosmosstudie liegen nahe bei den HC5 und bestätigt diesen
- Bei einem höheren Sicherheitsfaktor besteht die Gefahr, dass der PNEC in der Nähe der Hintergrundkonzentration liegt

Anschließend stellt sich die Frage, ob ein PNEC von 4,4 µg Cu/l direkt als JD-UQN für Salzwasser verwendet werden kann. Dazu muss beurteilt werden, ob die Normalisierung auf 2 mg DOC/l für die Küsten- und Übergangsgewässer akzeptabel ist, auf die die marine UQN im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) abzielt. Daher wurden für relevante Stationen aus dem Salzwasser-Messnetz (Bogaar-Scholte et al., 2014) die DOC-Gehalte aus 2014 über die Monitoring-Datenbank Waterbase des Rijkswaterstaat abgerufen⁹. Nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenfassung monatlicher oder zweiwöchentlicher Messungen an 25 Messstellen im Eems/Dollardgebiet, dem Wattenmeer, der Nordsee und den (Küsten-)Gewässern von Seeland bis maximal 10 km hinter der Küste. Die Stellen, die für die Prüfung und Berichterstattung im Rahmen der WRRL verwendet werden, sind in Fettdruck dargestellt.

Tabelle 5: DOC in 2014 in mg/l an verschiedenen Messstellen

		DOC in 2014 [mg/l]			
		Jahresmittelwert	Median	Min	Max
Groote Gat noord	Dollard	6,9	6,9	4,8	10,9
Bocht van Watum	Eems	5,0	5,1	3,6	6,1
Dreischor	Grevelingenmeer	2,3	2,3	1,8	2,7
Herkingen	Grevelingenmeer	2,5	2,5	1,5	3,2
Scharendijke diepe put	Grevelingenmeer	2,0	2,0	1,5	2,5
Goeree 2 km hinter der Küste	Nordsee	1,4	1,4	1,0	2,3
Goeree 6 km hinter der Küste	Nordsee	1,4	1,4	1,0	1,8
Noordwijk 2 km hinter der Küste	Nordsee	1,6	1,5	1,1	2,9
Rottumerplaat 3 km hinter der Küste	Nordsee	1,9	1,8	1,4	2,6
Schouwen 10 km hinter der Küste	Nordsee	1,2	1,2	0,8	1,5
Terschelling 10 km hinter der Küste	Nordsee	1,3	1,3	0,9	1,8
Walcheren 2 km hinter der Küste	Nordsee	1,3	1,3	1,0	1,7
Boomkensdiep	Nordsee, Terschelling	1,5	1,5	1,1	2,0
Lodijkse Gat	Oosterschelde	2,0	2,0	1,3	2,5
Wissenkerke	Oosterschelde	1,5	1,4	1,2	1,8
Zijpe	Oosterschelde	2,0	2,0	0,9	2,6
Soelekerkepolder ost	Veersemeer	3,1	3,1	2,6	3,5
Dantziggat	Wattenmeer, Ameland	2,4	2,4	1,6	3,1
Huibertgat ost	Wattenmeer, Borkum	2,1	2,0	1,4	2,9
Marsdiep noord	Wattenmeer, Den Helder	1,8	1,8	1,2	2,6

⁹ http://live.waterbase.nl/waterbase_wns.cfm?taal=nl

		DOC in 2014 [mg/l]			
		Jahresmittelwert	Median	Min	Max
Doove Balg west Vliestroom	Wattenmeer, Texel	2,4	2,4	1,3	2,9
	Wattenmeer, Vlieland	1,8	1,7	1,3	2,3
Hansweert geul	Westerschelde	2,8	2,7	2,2	3,6
Terneuzen Boje 20	Westerschelde	2,2	2,2	1,9	2,9
Vlissingen Boje SSVH	Westerschelde	1,7	1,7	1,5	2,2

Aus diesen Daten ergibt sich, dass der DOC-Gehalt im Eems/Dollar-Gebiet und im Wattenmeer über 2 mg/l, in der Nordsee jedoch darunter liegt. Die Wahl, einen DOC-Wert auf 2 mg/l zu normieren bedeutet, dass an bestimmten Stellen zu gewissen Zeiten des Jahres kein ausreichender Schutz besteht. In der WRRL-Guidance (EC, 2011) gilt als Ausgangspunkt für eine generische Norm, dass diese in mindestens 95 % der Situationen schützen muss.

Das 5. Perzentil aller Messungen liegt bei 1,1 mg DOC/l, der Durchschnittswert bei 2,3 mg DOC/l, der Medianwert bei 2,0 mg DOC/l, das Minimum bei 0,83 und das Maximum bei 10,9 mg DOC/l. Das 5. Perzentil der Jahresmittelwerte aller Stellen liegt bei 1,3 mg DOC/l. Ohne die Stellen bei 6 und 10 km außerhalb der Küste und somit außerhalb der 1-Meilenzone, auf die die WRRL-Definition der Küstengewässer sich bezieht, erhält man ein 5. Perzentil von 1,4 mg DOC/l. Das 5. Perzentil aller Prüfstellen liegt auch bei 1,4 mg DOC/l.

Daher wird vorgeschlagen, 1,4 mg DOC/l als Ausgangspunkt für die JD-UQN in Salzwasser zu nehmen. Umgerechnet in diesen DOC-Gehalt ergibt sich ein HC5 von 3,5 µg Cu/l.

Die generische JD-UQN für Salzwasser wird daher auf 3,5 µg Cu/l festgelegt. Dieser Wert gilt für einen gemessenen DOC-Gehalt von 1,4 mg DOC/l. Bei Prüfungen an der Norm kann eine stellenspezifische DOC-Korrektur angewandt werden.

ZHK-UQN

Für die ZHK-UQN für übriges Oberflächenwasser wird von dem gleichen Verhältnis zwischen JD-UQN und ZHK-UQN wie für Binnenoberflächengewässer ausgegangen, nämlich einem Verhältnis von $3,6 / 2,8 = 1,29$.

Aufgrund dieses Verhältnisses wird eine ZHK-UQN für sonstige Oberflächengewässer von 4,5 µg Cu/l festgelegt.

Hintergrundkonzentrationen und Korrektur für Bioverfügbarkeit.

Hintergrundkonzentration für übrige Oberflächengewässer.

Die OSPAR hat die gelösten Kupferkonzentrationen (Hintergrundkonzentrationen) weit vor der Küste gelegener Gebiete geschätzt. Für die Region II (Nordsee) wurde ein Wertebereich von 0,140 – 0,360 µg/l (OSPAR, 2004) angegeben.

Der wahrscheinlichste Wert wird noch diskutiert. Anzumerken ist, dass diese Hintergrundkonzentration im Verhältnis zur vorgeschlagenen JD-UQN niedrig ist.

Prüfung der Monitoringdaten

Für Salzwasserorganismen wird kein BLM entwickelt, da die Bioverfügbarkeit im Salzwasser alleine vom DOC abhängig ist. Der Grund dafür ist, dass die Konzentration von pH, Ca und Mg im Meerwasser relativ konstant ist. Es liegt jedoch eine gute Korrelation zwischen der Toxizität und DOC-Konzentration vor. Das rechtfertigt einen Korrekturschritt, der den DOC-Einfluss auf die Messergebnisse berücksichtigt.

8.2 Berechnung der Umweltqualitätsnorm zum Schutz der Sedimentorganismen

Siehe Kapitel 6.2

8.3 Berechnung der Umweltqualitätsnorm Schutz von „fischfressenden“ Tierarten

Siehe Kapitel 6.3.

8.4 Berechnung der Umweltqualitätsnorm für den Fischkonsum

JD-UQN bezogen auf Nahrungsaufnahme durch Menschen

Die Biokakkumulation von Kupfer in Biota wird als nicht relevant betrachtet (siehe Kapitel 6.3 und 7). Daher wird diese Sektion zu gesundheitlichen Auswirkungen auf den Menschen nicht weiter ausgeführt.

8.5 Umweltqualitätsnorm zum Schutz der Trinkwasserversorgung und des Trinkwassers

Entsprechend der EU-Richtlinie 98/83/EG (Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, zuvor 80/778/EWG) ist zum Schutz der Trinkwasserversorgung ein maximaler Wert von 2 mg Cu/l für Leitungswasser anzuwenden.

8.6 Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm

Das ausschlaggebende Schutzgut ist: Schutz der aquatischen Organismen

9 Quellen

Bogaar-Scholte MWM, Van der Weijden MH, Naber A, Roos M. 2014. MWTL MEETPLAN 2014. Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands. Milieumeetnet Rijkswateren chemie en biologie.

Brock TCM, Arts GHP, Ten Hulscher TEM, De Jong FMW, Luttik R, Roex EWM, Smit CE, Van Vliet PJM. 2011. Aquatic effect assessment for plant protection products: Dutch proposal that addresses the requirements of the Plant Protection Product Regulation and Water Framework Directive. Wageningen, The Netherlands. Alterra Wageningen UR (University & Research centre). Report 2235.

Birke, M., Rauch, U., Raschka, H., Wehner, H., Kringel, R., Gäbler, H.-E., Kriete, C., Siewers, U., Kantor, W. (2006). Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. Vorabexemplar (641 pp.). in: Rohstoffe, B.f.G.u. (Ed.). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (unveröffentlicht).

Crommentuijn, T., Polder, M.D. and EJ, v.d.P. (1997). Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report 601501001

EC (2011). Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055.

ECI (2008b). Voluntary Risk Assessment of copper, copper II sulphate pentahydrate, copper(I)oxide, copper(II)oxide, dicopper chloride trihydroxide. Chapter 3.2 – Environmental Effects, 3.2.7 Effects to marine organisms. European Copper Institute.

(ECI), E.C.I. (2008a). European Union Risk Assessment Report (see ECI, 2008a). Chapter 3.2 – Environmental effects, 3.2.1. General Approach, 3.2.2. Effects to Freshwater Organisms.

ECHA (2014). Database on registered substances. Registration dossiers for copper and other copper compounds. Joint submission dossiers. Available at <http://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances>

Foekema EM, Kramer KJM, Kaag NHBM, Sneekes AC, Hoornsman G, Lewis WE, Van der Vlies EM. 2011. Determination of the biological effects and fate of dissolved copper in outdoor marine mesocosms. Den Helder, the Netherlands: Imares Wageningen UR. Report C105A/10, May 23, 2011.

Foekema EM, Kaag NHBM, Kramer KJM, Long K. 2015. Mesocosm validation of the marine No Effect Concentration of dissolved copper derived from a species sensitivity distribution. *Sci Total Environ* 521–522: 173–182.

GSchV (2014). Gewässerschutzverordnung (GSchV). Der Schweizerische Bundesrat.

Heijerick, D., Van Sprang, P., Nguyen, L., De Schamphelaere, K., Janssen, C. (2005) Voluntary Risk Assessment, Appendix ENV F. Review of copper partitioning coefficients in the aquatic environment and processes causing the observed variation. IUCLID Dataset, 2000. Copper.

IKSR (1994). Aktionsprogramm Rhein - Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben. IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins.

JRC (2008). Opinion of the TC NES on the Environment Part of Industry Voluntary Risk Assessments on Copper and Copper compounds. Italy, Ispra: Joint Research Centre. 16/06/2008.

Ministerie van Infrastructuur en Milieu (2014). Ontwerpstroomgebiedbeheerplan Rijn 2016-2021.

Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie (2015). Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface.

OECD (2011). Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2. OECD Publishing.

OGewV (2016). Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juni 2016, Bonn.

OSPAR (2004). OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCS) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota (9 – 13 February 2004, The Hague, final report). [PDF-file]
<http://www.ospar.org/about/publications> .

Osté, L. (2013). Derivation of dissolved background concentrations in Dutch surface water based on a 10th percentile of monitoring data, Deltares, Deltares-report 1206111-005, Utrecht, The Netherlands.

QZV Chemie OG (2006). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG). BGBl. II - Ausgegeben am 2. März 2006 - Nr. 96, Änderungen: BGBl. II Nr. 267/2007, BGBl. II Nr. 461/2010. konsolidierte Fassung vom 31.07.2015 ed.

Van Sprang, P., M. Van Gheluwe, A. Van Hyfte, D. Heijerick, M. Vandenbroele and F. Verdonck. (2008). EU RISK ASSESSMENT - [COPPER, COPPER II SULPHATE PENTAHYDRATE, COPPER(I)OXIDE, COPPER(II)OXIDE, DICOPPER CHLORIDE TRIHYDROXIDE] CAS [7440-50-8, 7758-98-7, 1317-3-1, 1317-38-0, 1332-65-6]. VOLUNTARY RISK ASSESSMENT ENVIRONMENTAL EFFECTS– CHAPTER 3.2 (PART 1). Draft March 2008. Brussels, European Copper Institute (ECI).

Van Vlaardingen PLA, Traas TP, Wintersen AM, Aldenberg T (2004). ETX 2.0. A programme to calculate Hazardous Concentrations and Fraction Affected, based on normally distributed toxicity data. Bilthoven, The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). Report 601501028.
www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501028.pdf

Wenzel, A. (2014). EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD COPPER. [PDF-Datei: <https://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24356>]. Zitiert in Wenzel (2015).

Wenzel, A., Schlich, K., Shemotyuk, L. and Nendza, M. (2015). Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe Umweltbundesamt, Berlin, TEXTE 47/2015, UBA-FB 002062 (Kurzfassung)

Annexe 1: Test results for aquatic organism

Table 1.1: Summary of the “species mean” L/EC₅₀ values (total risk approach) in µg Cu.L⁻¹ (with geometric means per species) as used for the SSD modeling [Quelle: Wenzel (2014)].

Taxonomic group	Common name	Species	Species (Mean) Acute Value (µg Cu/L) total
Algae	Chlorophyceae	<i>Chlorella sp. (PNG isolate)</i>	3.0
	Chlorophyceae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	29.1
	Chlorophyceae	<i>Scenedesmus acutus</i>	29.9
	Chlorophyceae	<i>Chlorella sp. (NT isolate)</i>	47.5
	Chlorophyceae	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	49.9
	Chlorophyceae	<i>Scenedesmus incrassatulus</i>	61
	Chlorophyceae	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	78
	Chlorophyceae	<i>Chlorella vulgaris</i>	110.5
	Chlorophyceae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	120
	Chlorophyceae	<i>Chlorella saccharophila</i>	550
	Diatom	<i>Nitzschia linearis</i>	795
	Diatom	<i>Navicula seminulum</i>	805
Amphibia	Green pond frog	<i>Rana hexadactyla</i>	39
	Cope's gray tree frog	<i>Hyla chrysoscelis</i>	45
	The natterjack toad	<i>Epidalea calamita</i>	80
	Leopard frog	<i>Rana pipiens</i>	85
	Boreal toad	<i>Bufo boreas</i>	120
	Bronze frog	<i>Lithobates clamitans ssp. clamitans</i>	163
	Southern leopard frog	<i>Rana sphenoccephala</i>	230
	Indian bullfrog	<i>Rana tigrana</i>	389
	African clawed frog	<i>Xenopus laevis</i>	685
Crustacea	Cladocera	<i>Ceriodaphnia reticulata</i>	17
	Cladocera	<i>Scapholeberis sp.</i>	18
	Amphipod	<i>Gammarus</i>	20.4
	Amphipod	<i>Hyalella azteca</i>	20.8
	Cladocera	<i>Daphnia magna</i>	25.7
	Cladocera	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	26.2
	Anostraca	<i>Thamnocephalus platyurus.</i>	40
	Cladocera	<i>Daphnia pulicaria</i>	41.2
	Cladocera	<i>Daphnia pulex</i>	53
	Cladocera	<i>Simocephalus vetulus</i>	57
	Decapoda	<i>Macrobrachium hendersodayanus</i>	1750
Cyanobacteria	Cyanobacteria	<i>Microcystis flos-aquae</i>	4.5
	Cyanobacteria	<i>Microcystis aeruginosa</i>	13.9
Annelida	Worm	<i>Lumbriculus variega</i>	259.9
Bryozoa	Moss animal	<i>Pectinatella magnifica</i>	140
	Moss animal	<i>Lophopodella carteri</i>	510
Fish	Arctic grayling	<i>Thymallus arcticus</i>	2.6
	Northern	<i>Ptychocheilus orego</i>	20.3

Taxonomic group	Common name	Species	Species (Mean) Acute Value ($\mu\text{g Cu/L}$) total
	squawfish		
	Chinook salmon	<i>Oncorhynchus tshaw</i>	32.6
	Rainbow trout	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	34.7
	Mosquitofish	<i>Gambusia affinis</i>	56
	Coho salmon	<i>Oncorhynchus kisutc</i>	58.9
	Fountain darter	<i>Etheostoma rubrum</i>	60
	Lahontan cutthroat	<i>Oncorhynchus clarki henshawi</i>	69.3
	Guppy	<i>Poecilia reticulata</i>	69.8
	Apache trout	<i>Oncorhynchus</i>	70
	Brook trout	<i>Salvelinus fontenalis</i>	100
	Bull trout	<i>Salvelinus confluent</i>	106.9
	Cutthroat trout	<i>Oncorhynchus clarki</i>	108.3
	Fathead minnow	<i>Pimephales promelas <24 h</i>	120.8
	Pink salmon	<i>Oncorhynchus gorbu</i>	135.3
	Fathead minnow	<i>Pimephales promelas</i>	138.7
	Chiselmouth	<i>Acrocheilus</i>	143
	Shovelnose sturgeon	<i>Scaphirhynchus</i>	160
	Gila topminnow	<i>Poeciliposis</i>	160
	Sockeye salmon	<i>Oncorhynchus nerka</i>	163.0
	Bonytail chub	<i>Gila elegans</i>	200
	Greenthroat darter	<i>Etheostoma</i>	260
	Razorback sucker	<i>Xyrauchen texanus</i>	273.5
	Fantail darter	<i>Etheostoma flabellar</i>	358.2
	Northern squawfish	<i>Ptychocheilus orego</i>	427.1
	Johnny darter	<i>Etheostoma nigrum</i>	529.4
	Golden orfe	<i>Leuciscus idus</i>	565.7
	Bluegill	<i>Lepomis macrochirus</i>	1112
Insect	Midge	<i>Chironomus</i>	739
	Stonefly	<i>Acroneuria lycorias</i>	8300
Macrophyte	Macrophyte	<i>Lemna minor</i>	665.7
	Macrophyte	<i>Elodea nuttalli</i>	6000
	Macrophyte	<i>Callitriche platycarpa</i>	6000
Mollusca	Snail	<i>Lithoglyphus virens</i>	8
	Snail	<i>Juga plicifera</i>	12.8
	Mussel	<i>Actinonaias</i>	27.0
	Snail	<i>Physa integra</i>	38.9
	Mussel	<i>Utterbackia imbecilli</i>	74.8
	Snail	<i>Campeloma</i>	1673.3
Plathelminthes	Planaria	<i>Dugesia tigrina</i>	2450
Rotatoria	Rotifer	<i>Brachionus calyciflorus</i>	26

Table 1.2: Updated summary of the “species mean” NOECs (total risk approach) in $\mu\text{g Cu. L}^{-1}$ (with geometric means and number of datapoints) as used for the SSD modelling. Information in brackets refer to the data of ECI (2008) [Quelle: Wenzel (2014)]

Organism group	Species	Species mean NOEC, ($\mu\text{g Cu.L}^{-1}$)
Algae	new data <i>Scenedesmus acutus</i> ; n=2; growth, from UBA PSM Database	2.75
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , n=12; growth; plus 3 recent values total n=15	25.7
	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> , n=4; growth	79.8
	<i>Chlorella vulgaris</i> , n=19; growth; plus 2 recent values: n=21	92.3
Macrophyte	<i>Lemna minor</i> , n=1; growth	30.0
Rotifer	<i>Brachionus calyciflorus</i> ; n=4; intrinsic rate of growth	33.5
Mollusca	<i>Campeloma decisum</i> , n=2; mortality;	8.0
	<i>Juga plicifera</i> , n=1; mortality;	6.0
	<i>Villosa iris</i> , n=1; mortality;	19.1
	<i>Dreissenia polymorpha</i> , n=2; filtration rate	18.3
Cladocera	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , n=14; reproduction; * original data of ECI 2008 were recalculated	15.0
	<i>Daphnia pulex</i> , n=9; mortality	14.5
	<i>Daphnia magna</i> , n=11; growth, reproduction, mortality; * original data of ECI 2008 were used plus two recent NOECs	46.5
Amphipoda	<i>Gammarus pulex</i> , n=1; reproduction;	11.0
	<i>Hyalella azteca</i> , n=6; mortality	50.3
Insects	<i>Clistoronia magnifica</i> , n=2; reproduction/mortality;	10.4
	<i>Chironomus riparius</i> , n=1; growth;	16.9
	<i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i> , n=2; growth/reproduction	40.0
Fish	<i>Catostomus commersoni</i> ; n=1; growth/mortality;	12.9
	<i>Ictalurus punctatus</i> , n=2; growth/mortality;	13.0
	<i>Oncorhynchus mykiss</i> , n=5; growth; * original data of ECI 2008 were recalculated	12.2
	<i>Salvelinus fontinalis</i> , n=5; growth;	15.6
	<i>Pimephales promelas</i> , n=4; growth;	19.7
	<i>Oncorhynchus kisutch</i> , n=3; mortality; * original data of ECI 2008 were recalculated	22.3
	<i>Esox lucius</i> ; n=1; growth/mortality;	34.9
	<i>Perca fluviatilis</i> , n=1; growth;	39.0
	<i>Pimephales notatus</i> , n=2; growth;	56.2
<i>Noemacheilus barbatulus</i> , n=1; mortality;	120	
Amphibians	<i>Xenopus laevis</i> n=1, growth	40.0
	<i>Rana pipiens</i> n=1, growth	71.0

Annexe 2: Data on the chronic toxicity to freshwater organisms used for setting the EQS

Data on chronic toxicity tests resulting in NOEC values for freshwater algae, invertebrates and fish are summarised here below

A total of 139 individual chronic toxicity data and 27 geometric means per species chronic toxicity entries with the highest quality could be extracted from the scientific literature and databases. It appears that 36.7% of all gathered chronic toxicity data were derived from toxicity tests performed with freshwater fish, 38.8% with invertebrates and 24.5% with algae/higher plants.

Below, somewhat more detailed data are given on the selected NOEC values for freshwater algae, invertebrates and fish. Individual NOEC values seemed to range between 2.2 and 510 µg Cu/l for the total risk approach, see table below. Consistent with OECD guidelines, the average of the copper exposure concentrations and the characteristics of the test media (pH, DOC, major ions) as measured at the start and end of the test period or media renewal period were used for the assessment. For the algae, consistent with international agreements, the endpoint growth rate was used instead of the endpoint biomass. Background concentrations in the culture media and DOC concentrations, if not reported, were estimated based on available literature data – more details below.

Table 2.1: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters for freshwater algae/higher plants. Selected high quality Q1 NOEC values are underlined selected for the effects assessment and bioavailability normalisation. Legend see table 2.3.

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 1,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	10 d	growth	22	/	FT	0.5*	T: 24°C; pH: 6.6; H: 25 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Schäfer et al., 1994 (1)
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	178	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.02; H: 23 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 9.84 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	108	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.03; H: 23 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 9.84 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	96	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.11; H: 23 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 9.84 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	108.3	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.03; H: 97 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 5.17 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	407.4	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.04; H: 99 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 15.5 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	55.6	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.92; H: 388 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 5.0 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	36.4	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.04; H: 242 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.5 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	172.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.97; H: 389 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 15.8 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	98.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.03; H: 244 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 10.8 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	85.4	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.01; H: 486 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 10.0 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	161.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.75; H: 243 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 9.9 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	282.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.05; H: 244 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 19.10 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	187.8	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.01; H: 389 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 5.0 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	510.2	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.05; H: 390 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 15.2 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	31.0	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.88; H: 98 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 5.3 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	188.0	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.88; H: 99 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 15.7 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	404.1	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 5.5; H: 244 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 10.3 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	158.7	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.07; H: 25 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 10.3 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	83.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.03; H: 244 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 10.8 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	132.3	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.04; H: 246 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 10.2 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (2)
<i>Chlorella</i> sp. (PNG isolate)		CuSO ₄ (analytical grade)	3 d	growth	2.3		S			artificial	Levy et al. 2009
<i>Chlorella</i> sp. (NT isolate) (pH 5.7)		CuSO ₄ (analytical grade)	3 d	growth	4		S			artificial	Levy et al. 2009
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	52.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.74; H: 10.0 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.72 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	61.8	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.0; H: 12.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.34 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	94.7	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.14; H: 7.9 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 12 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	17.9	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.66; H: 48.7 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.52 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	49	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.0; H: 220 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 6.42 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	35.4	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.84; H: 238 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 8.24 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	23.1	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.93; H: 191 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.99 mg/l	River	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	19.3	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.93; H: 191 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.99 mg/l	River	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	56.4	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.69; H: 132 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 6.13 mg/l	River	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	164	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.84; H: 166 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 17.8 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	65.5	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.35; H: 134 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 20.4 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	15.7	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.16; H: 169 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.7 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (3)
Pseudokirchneriella subcapitata		CuSO ₄ (analytical grade)	3 d	growth	0.3		S		Der Wert ist nicht valide. Die analytisch bestimmt Konzentrationen weichen erheblich von den Nominalwerten ab. Es wurden Angaben unterhalb der angegeben Nachweisgrenze verwendet. Daher wird der Wert nicht für die UQN Ableitung herangezogen.	artificial	Levy et al. 2009
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	14	yes	S			OECD 201 medium	Aruoja et al. 2009
Pseudokirchneriella subcapitata		Cu 2+	3 d	growth	8.4		S				Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Scenedesmus a-cutus		No information	3 d	growth	2.3		S			artificial	Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989
Scenedesmus a-cutus		No Information	3 d	growth	3.3		S			artificial	Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989
Lemna minor	Double fronded colonies	CuSO ₄ (analytical grade)	7 d	growth	30	/	S	0.5*	T: 25°C; pH: 6.5; H : 26.8 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	artificial	Teisseire et al., 1998 (4)

1. Schäfer *et al.*, 1994

Comments: Background Cu concentrations in control water (artificial water) are not reported,

- Mean alkalinity and hardness of culture media (OECD medium) for *S. subspicatus* is 1.22 10⁻⁴ M/l CaCl₂, 6.1 10⁻⁵ M/l MgSO₄, 5.9 10⁻⁵ M/l MgCl₂ (total hardness of 25 mg/l CaCO₃); pH 8,
- Mean alkalinity and hardness of culture media (SAG medium) for *C. reinhardtii* (static test) is 18 mg/l CaCl₂, 29.5 mg/l MgSO₄, (total hardness of 25 mg/l CaCO₃); pH 8,
- Mean hardness of culture media for *C. reinhardtii* (flow through test) is 18 mg/l CaCl₂ 29.5 mg/l MgSO₄ (total hardness of 25 mg/l CaCO₃); pH is 6.2,
- DOC concentration was estimated as 0.5 mg/l for reconstituted waters,
- Statistics are reported,
- Cu concentrations tested are not reported,
- Dose responses are not reported,
- Reported NOEC data for *C. reinhardtii* are 5 (static), **22** (flow-through) µg/l Cu (growth - biomass) and 636 µg/l Cu (photosynthesis).
- Reported NOEC data for *S. subspicatus* are 56 (static) µg/l (growth) and 41 µg/l Cu (photosynthesis)
- Only the data from the flow-through experiment were retained. The rejected data : nominal concentrations reported in static exposure system.

2. De Schamphelaere *et al.*, 2006

Comments:

- All tests were performed according to the OECD guidelines (N°201 for *Chlorella vulgaris* and *Chlamydomonas*),
- Background Cu concentrations in control water (reconstituted) are not reported,
- Mean hardness of testmedia was 23 mg/l CaCO₃ for the test with *Chlamydomonas reinhardtii* and varied between 25 and 486 mg/l CaCO₃ for *Chlorella vulgaris*,
- Reported pH value varied between 6.0 and 8.0 for the *Chlamydomonas reinhardtii* tests and between 5.5 and 8.75 for the *Chlorella vulgaris* tests,
- DOC reported between 1.5 and 19.1 mg/l,
- Statistics are reported,
- Dose response curve are reported,
- Cu concentration tested (5 concentrations and 1 control),
- Reliable NOEC (3 days of exposure) values for *Chlamydomonas reinhardtii* are (endpoint growth - biomass): **178, 108, 96** µg/l Cu,
- Reliable NOEC (3 days of exposure) values for *C. vulgaris* are (endpoint growth) **108.3, 407.4, 55.6, 36.4, 172.9, 98.9, 85.4, 161.9, 282.9, 187.8, 510.2, 31, 188, 404.1, 158.7, 83.9 and 132.3** µg/l Cu.

3. Heijerick *et al.*, 2002

Comments:

- All tests were performed according to the OECD guidelines (N°201 for *Pseudokirchneriella subcapitata*),
- Background Cu concentrations in control water (reconstituted) are not reported,
- Mean hardness of testmedia varied between 7.9 and 238 mg/l CaCO₃ for the algae tests,
- Natural DOC extracted from rivers and lakes (between 1.99 and 20.4 mg/l),
- Reported pH value varied between 6.14 and 8.16 for the algae tests,
- Statistics are reported,
- Dose response curve are reported,
- Cu concentration tested (5 concentrations and 1 control),
- Reliable NOEC (3 days of exposure) values for *P. subcapitata* are (endpoint growth - biomass): **52.9, 61.8, 94.7, 17.9, 49, 35.4, 23.1, 19.3, 56.4, 164, 65.5 and 15.7** µg/l Cu.

4. Teisseire *et al.*, 1998

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (artificial growth medium) are not reported,
- Mean hardness of testmedia is 26.8 mg/l CaCO₃,
- DOC concentration was assumed to be 0.5 mg/l,
- Reported pH value is 6.5,
- Statistics are reported,
- Dose response curve are reported,
- Cu concentration tested (5 concentrations and 1 control),
 - Reliable NOEC (7 days of exposure) value for *Lemna minor* is (endpoint growth): **30** µg/l Cu.

Table 2.2: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters for freshwater invertebrates. Selected NOEC high quality Q1 values are underlined selected for the effects assessment and bioavailability normalisation. Legend see table 2.3.

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC ($\mu\text{g/l}$)	Dose-response	Testtype	Cb ($\mu\text{g Cu/l}$)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	7 d	reproduction	10	/	R	0.5*	T: 23°C; pH: 7.6; H: 85 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Cerda & Olive, 1993 (5)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	7 d	mortality	20	/	R	0.5*	T: 23°C; pH: 7.6; H: 85 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Cerda & Olive, 1993 (5)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	10	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 9.0; H: 98 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽²⁾	River (New River)	Belanger & Cherry, 1990 (6)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	20	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 8.0; H: 114 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	River (Amy Bayou)	Belanger & Cherry, 1990 (6)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	20	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 9.0; H: 114 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	River (Amy Bayou)	Belanger & Cherry, 1990 (6)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	20	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 6.0; H: 182 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 3 mg/l ⁽⁴⁾	River (Clinch River)	Belanger & Cherry, 1990 (6)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	mortality	19	/	S	/	T: 25°C; pH: 7.0; H: 22 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	River	Jop et al., 1995 (7)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	mortality	4	/	S	/	T: 25°C; pH: 6.95; H: 20 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Jop et al., 1995 (7)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Cu(NO ₃) ₂ (reagent grade)	7 d	mortality	122	yes	R	3.4	T: 25°C; pH: 8.25; H: 100 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 5.7 mg/l ⁽⁵⁾	River (Lester River)	Spehar & Fiandt, 1985 (8)
Ceriodaphnia dubia	neonates (2-8 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	6.3	yes	S	1.5	T: 25°C; pH: 8.15; H: 94 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽²⁾	River (New River)	Belanger et al., 1989 (9)
Ceriodaphnia dubia	neonates (2-8 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	24.1	yes	S	4.7	T: 25°C; pH: 8.31; H: 179 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 3 mg/l ⁽⁴⁾	River (Clinch River)	Belanger et al., 1989 (9)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	reproduction	4	/	S	/	T: 25°C; pH: 6.3-7.6; H: 20 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Jop et al., 1995 (7)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	reproduction	10	/	S	/	T: 25°C; pH: 6.6-7.4; H: 22 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	River	Jop et al., 1995 (7)
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Cu(NO ₃) ₂ (reagent grade)	7 d	reproduction	31.6	yes	S	3.4	T: 25°C; pH: 8.25; H: 100 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 5.7 mg/l ⁽⁵⁾	River (Lester River)	Spehar & Fiandt, 1985 (8)
Daphnia magna	neonates	CuCl ₂ (purity >99%)	21 d	growth	12.6	yes	R	2.6	T: 20°C; pH: 8.1; H: 225 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	Lake (Lake Ijssel)	Van Leeuwen et al., 1988 (10)
Daphnia magna	neonates	CuCl ₂ (purity >99%)	21 d	mortality	36.8	yes	R	2.6	T: 20°C; pH: 8.1; H: 225 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	Lake (Lake Ijssel)	Van Leeuwen et al., 1988 (10)
Daphnia magna	neonates	CuCl ₂ (purity >99%)	21 d	population growth	36.8	/	FT	2.6	T: 20°C; pH: 8.1; H: 225 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	Lake (Lake Ijssel)	Van Leeuwen et al., 1988 (10)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Daphnia magna	neonates	CuSO ₄ (reagent grade)	21 d	reproduction	28	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 6.31; H: 10 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.72 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (11)
Daphnia magna	neonates	CuSO ₄ (reagent grade)	21 d	reproduction	21.5	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 6.1; H: 12.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.34 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (11)
Daphnia magna	neonates	CuSO ₄ (reagent grade)	21 d	reproduction	71.4	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.3; H: 238 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 8.24 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (11)
Daphnia magna	neonates	CuSO ₄ (reagent grade)	21 d	reproduction	68.8	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.06; H: 191 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.99 mg/l	River	Heijerick et al., 2002 (11)
Daphnia magna	neonates	CuSO ₄ (reagent grade)	21 d	reproduction	106	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 7.55; H: 132 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 6.13 mg/l	River	Heijerick et al., 2002 (11)
Daphnia magna	neonates	CuSO ₄ (reagent grade)	21 d	reproduction	181	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 7.5; H: 134 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 20.4 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002 (11)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Daphnia magna	neonates	CuCl ₂ (reagent grade)	21 d	reproduction	75	yes	R		T: 20°C; pH: 7.6; H: 200 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 4 mg/l	Reconstituted + DOC	Muyssen and Janssen, 2007
Daphnia magna	neonates	Cu-oxychloride	21 d	reproduction	30	yes	R			Reconstituted	UBA PSM database (Study DRE73981)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	4	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.6; H: 57.5 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.1 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	20	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.5; H: 57.5 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.475 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	30	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.7; H: 57.5 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.85 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	5	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.7; H: 115 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.1 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	20	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.55; H: 115 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.475 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	40	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.55; H:115 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.85 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	10	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.55; H: 230 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.175 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	15	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.6; H: 230 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.475 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	42 d	mortality	20	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.6; H: 230 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.85 mg/l ⁽⁶⁾	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985 (12)
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	2 d	reproduction	8.2	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 6.0; H: 100 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 4.9 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (13)
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	2 d	reproduction	31.2	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 6.0; H: 100 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 14.5 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (13)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	2 d	reproduction	47.8	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 7.8; H: 100 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 4.84 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (13)
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	CuSO ₄ (reagent grade)	2 d	reproduction	103	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 7.8; H: 100 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 14.7 mg/l	Reconstituted	De Schampelaere et al., 2006 (13)
Gammarus pulex	mixed sizes (1.5-14 mm)	CuSO ₄ (not reported)	100 d	population response	11	yes	FT	2.6	T: 11°C; pH: 8.0; H: 103 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Maund et al., 1992 (14)
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	CuSO ₄ (not reported)	10 d	mortality	50	yes	S	/	T: 20°C; pH: 7.65; H: 36 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁸⁾	Spring	Deaver & Rodgers, 1996 (15)
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	CuSO ₄ (not reported)	10 d	mortality	50	yes	S	/	T: 20°C; pH: 7.8; H: 50 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁸⁾	Spring	Deaver & Rodgers, 1996 (15)
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	CuSO ₄ (not reported)	10 d	mortality	82	yes	S	/	T: 20°C; pH: 8.05; H: 64 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁸⁾	Spring	Deaver & Rodgers, 1996 (15)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
<i>Hyalella azteca</i>	2 - 3 weeks old	CuSO ₄ (not reported)	10 d	mortality	82	yes	S	/	T: 20°C; pH: 7.5; H: 22 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/L ⁽⁸⁾	Spring	Deaver & Rodgers, 1996 (15)
<i>Hyalella azteca</i>	2 - 3 weeks old	CuSO ₄ (not reported)	10 d	mortality	30	yes	S	/	T: 20°C; pH: 6.95; H: <10 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁸⁾	Spring	Deaver & Rodgers, 1996 (15)
<i>Hyalella azteca</i>	<7 days old	Not reported (not reported)	35 d	mortality	32	yes	R	3.0	T: 22°C; pH: 7.6; H: 128 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Othman & Pascoe, 2002 (16)
<i>Chironomus riparius</i>	eggs (< 12 h)	CuSO ₄ (not reported)	10 d	growth	16.9	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 6.8; H: 151 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Taylor et al., 1991 (17)
<i>Clistronia magnifica</i>	larvae 1st generation	CuCl ₂ (reagent grade)	240 d	Life cycle	8.3	yes	FT	/	T: 15°C; pH: 7.3; H: 26 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Nebeker et al., 1984 (18)
<i>Clistronia magnifica</i>	larvae-2nd generation	CuCl ₂ (reagent grade)	240 d	Life cycle	13	yes	FT	/	T: 15°C; pH: 7.3; H: 26 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Nebeker et al., 1984 (18)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Paratanytarsus parthenogeneticus	larvae (7 days old)	CuSO ₄ (not reported)	16 d	growth	40	yes	/	0.5*	T: 23°C; pH: 6.9; H: 25 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Hatakeyama & Yasuno, 1981 (19)
Paratanytarsus parthenogeneticus	larvae (7 days old)	CuSO ₄ (not reported)	16 d	reproduction	40	yes	/	0.5*	T: 23°C; pH: 6.9; H: 25 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.5 mg/l ⁽¹⁾	Reconstituted	Hatakeyama & Yasuno, 1981 (19)
Dreissenia polymorpha	18-22 mm	CuCl ₂ (not reported)	63-77 d	Filtration rate	13	/	S	3.0	T: 15°C; pH: 7.9; H: 150 mg/l CaCO ₃ ; DOC: <7.34 mg/l ⁽¹⁰⁾	Lake (Lake Markermeer)	Kraak et al., 1994 (20)
Dreissenia polymorpha	18-22 mm	CuSO ₄ (not reported)	27 d	Filtration rate	21	yes	R	/	T: 13.4°C; pH: 7.8; H: 296 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Mersch et al., 1993 (21)
Villosa iris	glochidia	CuSO ₄ (not reported)	30 d	mortality	19.1	yes	FT	3.2	T: 20.8°C; pH: 8.4; H: 152 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 3.0 mg/l ⁽⁴⁾	River (Clinch River)	Jacobson et al., 1997 (22)
Campeloma decisum	11 to 27 mm snail	CuSO ₄ (ACS grade)	42 d	mortality	8	yes	FT	1.9	T: 15°C; pH: 8.15; H: 44.9 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Arthur & Leonard, 1970 (23)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Campeloma decisum	11 to 27 mm snail	CuSO ₄ (ACS grade)	42 d	mortality	8	yes	FT	1.9	T: 15°C; pH: 8.15; H: 44.9 mg/l Ca-CO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Arthur & Leonard, 1970 (23)
Juga plicifera	mature	CuCl ₂ (reagent grade)	30 d	mortality	6	/	FT	0.5*	T: 15°C; pH: 7.1; H: 21mg/l Ca-CO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Nebeker et al., 1986 (24)

5. Cerda & Olive, 1993

Comments:

- Background Cu concentration in control water (reconstituted water) was not reported,
- Mean hardness of testmedia is 85 mg/l, mean alkalinity of testmedia is 62 mg/l and mean reported pH value is 7.6,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 0.5 mg/l for reconstituted waters,
- Statistics are reported,
- 11 Cu concentration tested, between 5 and 100 µg/l Cu,
- No dose response curve was given,
- Effects of 4 different diets was tested: 1. Selenastrum, 2. Chlamydomonas, 3. YCTF+Selenastrum and 4. YCTF. Only the diet YCTF+Selenastrum fulfilled in 100% of the cases the validity criteria of >80% survival and 15 young/female.
- Reliable NOEC data for *C. dubia* is **20** µg/l (survival) and **10** µg/l (reproduction)

6. Belanger and Cherry, 1990

Comments:

- Background Cu concentrations in control water are reported (< 3 µg/l Cu),
- Information concerning the culture water (i.e. New river and Clinch river),
- Origin of the fish: US EPA Duluth laboratory stock,
- Mean alkalinity and hardness of New River is 74.2 and 97.6 mg/l CaCO₃,
- Mean alkalinity and hardness of Clinch River is 144.3 and 182.0 mg/l CaCO₃,
- Mean alkalinity and hardness of Amy Bayou is 121.9 and 113.6 mg/l CaCO₃,
- Reported pH value is 8.12, 8.29 and 8.27 for New river, Clinch river and Amy Bayou,
- DOC concentration of 3.0 mg/l was estimated from the reported TOC concentration in the Clinch and New River water (i.e. respectively 3.7/3.65 mg/l; source: USGS database), and from Santore et al. (2002) for the Amy Bayou River with unknown DOC concentration (i.e. 2.0 mg/l),
- Statistics are reported,
- 2 Cu concentration tested (10- 40 µg/l Cu) and 1 control,
- Dose response curve is reported,
- Reliable NOEC value for *C. dubia* on reproduction is **10** (New river at pH 9), **20** and **20** (Amy Bayou at pH 8 and 9) and **20** (Clinch river at pH 6) µg/l Cu.

7. Jop et al., 1995

Comments:

- Background Cu concentrations in control waters are reported: 8.4 µg/l (river water) & < 1 µg/l (reconstituted water),
- Mean hardness of testmedia is 20 mg/l (reconstituted water) and between 16 and 28 mg/l (river water) CaCO₃,
- Mean alkalinity of testmedia is 19 mg/l (reconstituted water) and 13 mg/l (river water) CaCO₃,
- Mean reported pH value is 7.0 for both dilution waters,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 2.0 mg/l for natural river waters and 0.5 mg/l for reconstituted waters,
- Statistics are reported,
- 4 Cu concentration tested, 1- 64 µg/l Cu for *Ceriodaphnia dubia*,
- No dose response was given,
- Reliable reported NOEC data for *C. dubia* is **4** µg/l (Cu survival and reproduction in reconstituted water), **19** µg/l Cu (survival in river water) and **10** µg/l Cu (reproduction in river water),

8. Spehar and Fiandt, 1985 (EPA document)

Comments:

- Background Cu concentrations in control waters are reported, 3.4 µg/l for the Lester water with *C. dubia*,
- All the organisms were cultured in their respective water before they were tested,
- Reported hardness and alkalinity of Lester water, 100 and 97 mg/l CaCO₃ respectively,
- Reported pH of Lester water is 8.0-8.5,
- DOC concentration of 5.7 mg/l was estimated from the reported TOC concentration in the Lester water (i.e. 7.1 mg/l),
- Concentration series (6 concentrations between 9.9 and 237 µg/l Cu for *C. dubia*) and dose-response curve are reported,

- Dose response curve for reproduction and mortality for *C. dubia* are reported,
- Control mortality for *C. dubia* is 10%,
- Statistics are reported,
- Reliable NOEC values for *C. dubia* are **122** (mortality) and **31.6** (reproduction) µg/l Cu,

9. Belanger *et al.*, 1989**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water are reported, 1.5-3.9 µg/l Cu for New River water/ Clinch river water (2.9-6.3 µg/l Cu),
- River water was filtered over 11 µm,
- Culture water is the New River/ Clinch river water,
- Reported hardness and alkalinity of New River are 94 and 69.6 mg/l CaCO₃ respectively,
- Reported hardness and alkalinity of Clinch River are 179 and 140 mg/l CaCO₃ respectively,
- Reported for New River and Clinch River pH is 8.15 and 8.31 respectively,
- DOC concentration of respectively 3.0/2.9 mg/l was estimated from the reported TOC concentration in the Clinch and New River water (i.e. 3.7/3.65 mg/l; source: USGS database),
- Cu concentrations reported in the food (algae : between 35.7 and 73.2 µg/g dw),
- Concentration series are reported (6 concentrations between 6.3 and 33.8 µg/l Cu ; 2 concentrations 10.5 and 21.9 µg/l Cu) for New River,
- Concentration series are reported (6 concentrations between 19.3 and 122.5 µg/l Cu ; 2 concentrations 24.1 and 52.3 µg/l Cu) for Clinch River,
- Statistics are reported,
- No control mortality,
- Dose-response curve is reported; reliable NOEC value for *C. dubia* (reproduction) for Clinch river experiments is **24.1** µg/l Cu,
- Dose-response curve is reported; reliable NOEC value *C. dubia* (reproduction) value for New river experiments is **6.3** µg/l Cu.

10. Van Leeuwen *et al.*, 1988**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water (filtered Lake IJssel water) are reported (2.6 µg/l Cu)
- Nominal concentration never deviated more than 10% from nominal concentration,
- Mean alkalinity of testmedia is not reported,
- Hardness of testmedia is 225 mg/l CaCO₃,
- Reported pH is 8.1,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore *et al.* (2002), i.e. 2.0 mg/l for natural lake waters,
- Statistics are reported,
- Dose response curve for mortality/ growth is clear,
- No dose response curve for rate of increase,
- Mortalities in control is 4%,
- 5 Cu concentration (110-3.9 µg/l Cu),
- NOEC calculation for *D. magna* on rate of increase not possible because in 110 µg/l Cu concentration all organisms died !,
- Reliable NOEC values for *D. magna* should therefore be **36.8** (mortality), **36.8** (population growth) and **12.6** µg/l Cu (growth).

11. Heijerick *et al.*, 2002**Comments:**

- All tests were performed according to the OECD guidelines (N°202 for *Daphnia magna*),
- Background Cu concentrations in control water (reconstituted) are not reported,
- Mean hardness of testmedia varied between 7.9 and 238 mg/l CaCO₃ for daphnid tests,
- Natural DOC extracted from rivers and lakes (between 1.99 and 20.4 mg/l),
- Reported pH value varied between 6.14 and 8.3 for the daphnid tests,
- Statistics are reported,
- Dose response curve are reported,
- Cu concentration tested (5 concentrations and 1 control),
- Reliable NOEC (21 days of exposure) values for *Daphnia magna* are (endpoint reproduction): **28**, **21.5**, **71.4**, **68.8**, **106**, **181** µg/l Cu.

12. Winner, 1985

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (ultrapure reconstituted water from distilled, carbon filtered, deionised water) are not reported,
- Testwater contains organics at concentrations which are below detection limit,
- Measured concentrations never deviate more than 10% from the nominal values,
- DOC added as Aldrich humic acids at 0.15, 0.75 and 1.5 mg/l to ultrapure water containing 0.1 mg/l DOC (according to Santore et al., 2002) resulting in final estimated DOC concentrations of 0.1 (no DOC addition), 0.18, 0.48 and 0.85 mg/l,
- Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 58-115-230 and 115 mg/l CaCO₃,
- Reported pH ranges from 8.4 to 8.7,
- Cu concentration series are reported (concentration series vary between treatments ; minimum 3 Cu concentrations tested and 1 control),
- Dose-response curve mortality is reported,
- Control survival between 80 and 100%,
- Renewal of test water every 2 to 3 days,
- Statistics are reported,
- The following reliable NOEC values for *D. pulex* on survival are derived:
 - soft water : **4, 20** and **30** µg/l,
 - medium hard water : **5, 20** and **40** µg/l,
 - hard water : **10, 15** and **20** µg/l.

13. De Schampelaere et al., 2006

Comments:

- Background Cu concentrations (reconstituted water with added natural DOC from the Ankeveense Plassen) in control water is 0.3 µg/l,
- Tests were performed in static systems,
- Reported hardness of testmedia is 100 mg/l CaCO₃,
- Tests were performed at pH values of 6 and 7.8; and at DOC concentrations of 5 and 15 mg/l,
- Individual Cu concentration series are reported (5 test concentrations between 7.5 and 270.2 µg/l depending on the experiment),
- Exposure time: different neonates (<2 h) were exposed for 48 h (= full life cycle) at 25°C,
- Dose-response curve is reported,
- Intrinsic rates of increase is reported as endpoint,
- Copper concentrations were determined using a flame-AAS or a graphite furnace AAS,
- Statistics are reported,
- Reliable NOEC values for the rotifer *B. calyciflorus* are **8.2, 31.2, 47.8** and **103** µg Cu/l depending on the pH and DOC of the test media.

14. Maund *et al.*, 1992**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water (dechlorinated tapwater that passed through a copper selective chelating resin) are reported: 2.6 µg/l,
- Measured and nominal concentration never deviated more than 10%,
- Origin organisms: river Ely in South Wales,
- Mean hardness of testmedia is 103 mg/l CaCO₃,
- Mean reported pH value is 7.9,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for tap waters,
- Statistics are reported,
- 4 Cu concentration tested (11.0-23.1 µg/l Cu),
- Dose response was observed,
- Reliable NOEC data for *Gammarus pulex* (mean population density) is **11.0** µg/l Cu.

15. Deaver and Rodgers, 1996

Comments:

- Control water: UMBFS spring water,
- Mean copper recovery was 91.8%,
- Background Cu concentrations in control water are not reported,
- 6 Cu concentrations tested: only shown in graph,

- Mean alkalinity and hardness of testmedia are reported 10-63 and 10-64 mg/l CaCO₃,
- pH value reported ranges from 6.9 to 8.0,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for spring waters,
- Statistics reported,
- Dose reponse curve for mortality are reported,
- Control mortality are < 10%,
- Reliable NOEC values for *H. azteca* are **30, 50, 50, 82** and **82** (mortality) µg/l Cu.

16. Othman and Pascoe, 2002

Comments:

- Background Cu concentrations (dechlorinated tapwater) in control water is 3.0 µg/l,
- Tests were performed in static renewal systems,
- Reported hardness of testmedia is 128 mg/l CaCO₃,
- Tests were performed at a pH value of 7.6,
- Individual Cu concentration series are reported (4 test concentrations between 13.0 and 212.5 µg/l; 3 replicates),
- DOC concentration was estimated as 1.0 mg/l for tapwaters (Santore et al., 2002),
- Equilibration time of 72 h,
- Exposure time: different neonates (<7 days old) were exposed for 35 days at 22°C,
- Dose-response curve is reported,
- Mortality is reported as endpoint,
- Copper concentrations were determined using a ICP MS,
- Statistics are reported (Anova and Tukey-Kramer comparison),
- Reliable NOEC values for the rotifer *H. azteca* is **32** µg Cu/l.

17. Taylor *et al.*, 1991**Comments:**

- Background Cu concentrations in the reconstituted control waters are not reported,
- Culture water & organisms: no information,
- Mean hardness of testmedia is 151 mg/l,
- Mean reported pH value is 7.0,
- DOC concentration was estimated as 0.5 mg/l for reconstituted waters
- Statistics are reported,
- 5 Cu concentration tested, 8.8-50 µg/l Cu,
- Dose response was found,
- Reliable NOEC data for *Chironomus riparius* is **16.9** µg/l (growth).

18. Nebeker *et al.*, 1984**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water/ culture water (Western Fish Toxicology Station in Oregon) are not reported,
- Well water is used as test water,
- Reported hardness and alkalinity of testmedia are 26 and 26 mg/l CaCO₃ respectively,
- Reported pH values is varying between 7.2 and 7.4,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.3 mg/l for well waters,
- Cu concentration series are reported (10 concentrations between 4.2 and 98 µg/l Cu),
- A clear dose-response curve is reported,
- Control mortality is 20%,
- Statistics are reported,
- Reliable NOEC values for *C. magnifica* are **8.3** and **13** (life cycle) µg/l Cu.

19. Hatakeyama and Yasuno, 1981

Comments:

- Control water: reconstituted artificial soft water; salts were added in distilled water,
- Background Cu concentrations in control water are not reported,
- 9 Cu concentrations tested (2560-10 µg/l Cu),
- No information concerning the culture water ?
- Mean alkalinity is not reported and hardness of testmedia is 25 mg/l CaCO₃,

- Reported pH is 6.9,
- DOC concentration for reconstituted waters was estimated as i.e. 0.5 mg/l,
- Statistics are used but methodology is not reported,
- Endpoint of tests is wing length of emerged adults,
- Dose response curve for *P. parthenogeneticus* (reproduction/ growth - wing length) is not clear ; Reliable NOEC value at **40** (growth) and **40** µg/l Cu (reproduction), if statistics are properly applied.

20. Kraak et al., 1994

Comments:

- Background Cu concentrations (Lake Markermeer in The Netherlands) in control water is 2.0 µg/l,
- Tests were performed in static renewal systems,
- Reported hardness of testmedia is 150 mg/l CaCO₃,
- Tests were performed at a pH value of 7.9,
- DOC level of Markermeer (origin of the test water) was used as a basis for the DOC estimation; the Markermeer water was however filtered extensively over a sand bed to reduce the TOC (pers. communication) and the resulting DOC value is therefore < 7.3 mg/L.
- Individual Cu concentration series are reported (8 test concentrations; 2 replicates),
- Exposure time: 1.6 to 2.0 cm mussels were exposed for 2 days at 15°C,
- Clear dose-response curve is reported,
- Filtration rate is reported as endpoint,
- Copper concentrations were determined using AAS,
- Statistics are reported (Anova and Scheffe's comparison),
- Reliable NOEC values for the mussel *Dreissenia polymorpha* is **13** µg Cu/l.

21. Mersch et al., 1994

Comments:

- Background Cu concentrations (tapwater) in control water is 4.5 µg/l,
- Tests were performed in flow through systems,
- Reported hardness of testmedia is 296 mg/l CaCO₃,
- Tests were performed at a pH value of 7.8,
- DOC concentration was estimated as 1.0 mg/l for tapwaters (Santore et al., 2002),
- Individual Cu concentration series are reported (3 test concentrations),
- Exposure time: 18 to 22 mm mussels were exposed for 27 days at 14°C,
- Clear dose-response curve is reported,
- Filtration rate is reported as endpoint,
- Copper concentrations were determined using AAS,
- Statistics are reported (Paired Student t-test)),
- Reliable NOEC values for the mussel *Dreissenia polymorpha* is **21** µg Cu/l.

22. Jacobson et al., 1997

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (Clinch river water) are reported (3.2 µg/l Cu),
- Mean alkalinity and hardness of testmedia is 132 and 152 mg/l CaCO₃,
- Reported pH value is 8.39,
- DOC concentration of respectively 3.0 mg/l was estimated from the reported TOC concentration in the Clinch River water (i.e. 3.7 mg/l; source: USGS database),
- Statistics are reported,
- Control survival is 97%,
- 2 Cu concentration tested (10.6 and 19.1 µg/l Cu),
- No dose response was observed,
- Reliable NOEC for survival for *Villosa iris* was **19.1**µg/l Cu.

23. Arthur and Leonard, 1970

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (= tapwater originated from Lake Superior) are reported 1.9-2 µg/l,
- Acclimation time to the testwater between 10 days and 5 weeks,
- Origin of the organisms: St Croix and eau Claire rivers in the vicinity of Gordon,
- Reported hardness and alkalinity of testmedia are 35-55 and 42.7 mg/l CaCO₃ respectively,
- Reported pH value ranges between 7.1 and 8.15,

- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for tapwaters,
- Cu concentration series are reported (5 concentrations between 28 and 2.9 µg/l Cu and 1 control of 1.9-2 µg/l Cu),
- Dose-response curve for mortality for both species is reported, but no statistics are reported (no significance testing). By own statistical analysis ($p < 0.05$) the following NOEC data could be calculated: NOEC for *G. pseudolimnaeus* (mortality): 6.2, 8 and 8 µg/l; NOEC for *P. integra* (mortality): 8 and 14.8 µg/l; NOEC for *C. decisum* (mortality): 8 and 8 µg/l,
- Control mortality for *G. pseudolimnaeus* between 30 and 45%,
- Control mortality for *C. decisum* between 5 and 15%,
- Control mortality for *P. integra* between 40 and 55%.
- Rejected mortality data for *G. pseudolimnaeus* and *P. integra*: high control mortalities (>20%), i.e. between 30 and 75%.

24. Nebeker *et al.*, 1986**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water/ culture water (origin: coastal stream Oregon) are not reported,
- Well water is used as test water,
- Reported hardness and alkalinity of testmedia are 21 and 28 mg/l CaCO₃ respectively,
- Reported pH values is 7.1,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.3 mg/l for well waters,
- Individual Cu concentration series are not reported (between 5 and 10; dilution rate of 0.7),
- Dose-response curve is not reported,
- Control mortality is not reported,
- Statistics are reported,
- Reliable NOEC values for *Juga plicifera* is 6 (mortality) µg/l Cu.

Table 2.3: Summary of the NOEC values and physico-chemical parameters for freshwater fish. Selected high quality Q1 NOEC values are underlined selected for the effects assessment and bioavailability normalisation

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Ictalurus punctatus	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	60 d	growth	13	yes	FT	3	T: 22°C; pH: 7.65; H: 186.3 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Ictalurus punctatus	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	60 d	mortality	13	yes	FT	3	T: 22°C; pH: 7.65; H: 186.3 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Noemacheilus barbatulus	adult (8.7 - 12.1 cm)	CuSO ₄ (not reported)	64 d	mortality	120	yes	FT	2	T 11.9°C; pH: 8.26; H: 249 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Solbe & Cooper, 1976 (26)
Oncorhynchus kisutch	parr	Not reported (not reported)	61 d	growth	22	/	FT	/	T: 9.5 °C; pH: 7.15; H: 24.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Chelalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus kisutch	fry	Not reported (not reported)	60 d	growth	21	/	FT	/	T: 16.7 °C; pH: 7.4; H: 31.8 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Chelalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus kisutch	parr	Not reported (not reported)	61 d	growth	28	/	FT	/	T: 8.7 °C; pH: 7.0; H: 28.7 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Chelalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus kisutch	parr	Not reported (not reported)	61 d	mortality	24	/	FT	/	T: 9.5 °C; pH: 7.15; H: 24.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Chelalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus kisutch	fry	Not reported (not reported)	60 d	mortality	18	/	FT	/	T: 16.7 °C; pH: 7.4; H: 31.8 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Chelalis River)	Mudge et al., 1993 (27)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Oncorhynchus mykiss	fry (0.12 g; 2.6 cm)	CuCl ₂ (reagent grade)	60 d	growth	2.2	yes	FT	0.45*	T: 9.8 °C; pH: 7.5; H: 24.6 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.2 mg/l ⁽¹²⁾	Well + deionised water	Marr et al., 1996 (28)
Oncorhynchus mykiss	parr	Not reported (not reported)	61 d	growth	45	yes	FT	/	T: 9.5 °C; pH: 7.2; H: 24.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Cherhalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus mykiss	eggs	CuCl ₂ (not reported)	63 d	growth	16	yes	FT	3	T: 12 °C; pH: 7.65; H: 120 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Seim et al., 1984 (29)
Oncorhynchus mykiss	parr	Not reported (not reported)	61 d	mortality	24	/	FT	/	T: 9.5 °C; pH: 7.15; H: 24.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Cherhalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus mykiss	parr	Not reported (not reported)	61 d	mortality	28	/	FT	/	T: 8.7 °C; pH: 7.0; H: 28.7 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2.9 mg/l ⁽¹¹⁾	River (Cherhalis River)	Mudge et al., 1993 (27)
Oncorhynchus mykiss	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	45 d	Growth	11.4	yes	FT	3	T: 10.8 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)
Oncorhynchus mykiss	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	45 d	mortality	11.4	yes	FT	3	T: 10.8 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)
Catostomus commersoni	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	40 d	Growth	12.9	yes	FT	3	T: 14.9 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)
Catostomus commersoni	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	40 d	mortality	12.9	yes	FT	3	T: 14.9 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)
Esox lucius	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	35 d	Growth	34.9	yes	FT	3	T: 15.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)
Esox lucius	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	35 d	mortality	34.9	yes	FT	3	T: 15.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Perca fluviatilis	juvenile (3.8 - 4.3 g)	CuSO ₄ (pro analysis)	30 d	growth	39	yes	FT	1	T: 17.5 °C; pH: 7.8; H: 194 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Collvin, 1985 (31)
Perca fluviatilis	juvenile (3.8 g)	CuSO ₄ (pro analysis)	30 d	mortality	188	yes	FT	3	T: 15.1 °C; pH: 7.8; H: 178 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Collvin, 1984 (32)
Pimephales notatus	fry (15 - 16 mm) -second generation	CuSO ₄ (reagent grade)	30 d	growth	44	yes	FT	4.3	T: 25 °C; pH: 8.1; H: 201 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring + demineralised tap	Horning & Neiheisel, 1979 (33)
Pimephales notatus	fry (15 - 16 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	60 d	growth	71.8	yes	FT	4.3	T: 25 °C; pH: 8.1; H: 201 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring + demineralised tap	Horning & Neiheisel, 1979 (33)
Pimephales notatus	fry (15 - 16 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	60 d	mortality	71.8	yes	FT	4.3	T: 25 °C; pH: 8.1; H: 201 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring + demineralised tap	Horning & Neiheisel, 1979 (33)
Pimephales promelas	fry (10 - 15 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	330 d	growth	33	yes	FT	3.5	T: 21°C; pH: 8.0; H: 198 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Mount, 1968 (34)
Pimephales promelas	fry (10 - 20 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	327 d	growth	10.6	yes	FT	4.4	T: 22°C; pH: 6.9; H: 31.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Mount & Stephan, 1969 (35)
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	CuSO ₄ (reagent grade)	187 d	growth	59.5	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.85; H: 202 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ demineralised tap	Pickering et al., 1977 (36)
Pimephales promelas	embryo-larval	CuSO ₄ (reagent grade)	32 d	growth	4.8	yes	FT	1.25*	T: 25°C; pH: 7.05; H: 44 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	Spehar & Fiandt, 1985 (37)
Pimephales promelas	fry (10 - 15 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	330 d	mortality	33	yes	FT	3.5	T: 21°C; pH: 8.0; H: 198 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Mount, 1968 (34)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Pimephales promelas	fry (10 - 20 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	327 d	mortality	10.6	yes	FT	4.4	T: 22°C; pH: 6.9; H: 31.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Mount & Stephan, 1969 (35)
Pimephales promelas	larvae	CuSO ₄ (not reported)	28 d	mortality	61	yes	FT	0.6	T: 21°C; pH: 8.17; H: 202 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Ground water	Scudder et al., 1988 (38)
Pimephales promelas	embryo-larval	Cu(NO ₃) ₂ (reagent grade)	32 d	mortality	4.8	yes	FT	1.25*	T: 25°C; pH: 7.05; H: 44 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	Spehar & Fiantdt, 1985 (37)
Pimephales promelas	juvenile (32 - 38 mm; 5 months old)	CuSO ₄ (reagent grade)	270 d	reproduction	66	yes	FT	7	T: 23°C; pH: 8.1; H: 274 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 2 mg/l ⁽³⁾	River	Brungs et al., 1976 (39)
Pimephales promelas	fry (10 - 15 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	330 d	reproduction	14.5	yes	FT	3.5	T: 21°C; pH: 8.0; H: 198 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Mount, 1968 (34)
Pimephales promelas	fry (10 - 20 mm)	CuSO ₄ (reagent grade)	327 d	reproduction	10.6	yes	FT	4.4	T: 22°C; pH: 6.9; H: 31.4 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Mount & Stephan, 1969 (35)
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	CuSO ₄ (reagent grade)	187 d	reproduction	25.5	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.9; H: 202 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Pickering et al., 1977 (36)
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	CuSO ₄ (reagent grade)	97 d	reproduction	23	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.9; H: 202 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Pickering et al., 1977 (36)
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	CuSO ₄ (reagent grade)	7 d	reproduction	22.5	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.9; H: 202 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 0.55 mg/l ⁽¹⁴⁾	Spring+ deionised tap	Pickering et al., 1977 (36)
Salvelinus fontinalis	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	60 d	Growth	22.3	yes	FT	/	T: 5.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Salvelinus fontinalis	embryo	CuSO ₄ (reagent grade)	60 d	mortality	22.3	yes	FT	/	T: 5.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.0 mg/l ⁽¹³⁾	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978 (30)
Salvelinus fontinalis	Alevins/juveniles	CuSO ₄ (reagent grade)	189 d	Growth	9.5	yes	FT	/	T: 10.6 °C; pH: 7.5; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	McKim & Benoit, 1971 (40)
Salvelinus fontinalis	Alevins/juveniles	CuSO ₄ (reagent grade)	189 d	mortality	9.5	yes	FT	/	T: 10.6 °C; pH: 7.5; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	McKim & Benoit, 1971 (40)
Salvelinus fontinalis	yearling	CuSO ₄ (reagent grade)	244 d	growth	17.4	yes	FT	/	T: 10.6 °C; pH: 7.5; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	McKim & Benoit, 1971 (40)
Salvelinus fontinalis	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	30 d	Growth	7	yes	FT	3	T: 10 °C; pH: 6.85; H: 37.5 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Salvelinus fontinalis	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	30 d	growth	21	yes	FT	3	T: 10 °C; pH:6.9; H: 187 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Salvelinus fontinalis	yearling	CuSO ₄ (reagent grade)	244 d	mortality	17.4	yes	S	1.9	T: 10.6 °C; pH: 7.45; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	McKim & Benoit, 1971 (40)
Salvelinus fontinalis	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	60 d	mortality	13	yes	FT	3	T: 10 °C; pH: 6.85; H: 37.5 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Salvelinus fontinalis	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	30 d	mortality	21	yes	FT	3	T: 10 °C; pH:6.9; H: 187 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Salvelinus fontinalis	yearling	CuSO ₄ (reagent grade)	244 d	reproduction	17.4	yes	FT	1.9	T: 10.6 °C; pH: 7.45; H: 45 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	McKim & Benoit, 1971 (40)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Testtype	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Salvelinus fontinalis	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	60 d	reproduction	7	yes	FT	3	T: 10 °C; pH: 6.85; H: 37.5 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)
Salvelinus fontinalis	fry	CuSO ₄ (analytical grade)	30 d	reproduction	49	yes	FT	3	T: 10 °C; pH:6.9; H: 187 mg/l CaCO ₃ ; DOC: 1.3 mg/l ⁽⁹⁾	Well	Sauter et al., 1976 (25)

- DOC concentrations:

(1): DOC estimation of reconstituted water is 0.5 mg/l (De Schamphelaere and Janssen, 2002 (0.3 mg DOC/L); Ryan et al., 2004 (0.4-0.5 mg DOC/L); Karman et al., 2004 (<0.1 mg DOC/L); Hollis et al, 1997 (0.4-0.6 mg DOC/L).

(2): DOC estimation for New River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 3.65 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.

(3): DOC estimation for unknown river/lake water or for which no reliable DOC concentration could be estimated is 2.0 mg/l (Santore et al., 2002)

(4): DOC estimation for Clinch River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 3.7 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.

(5): DOC estimation for Lester River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 7.1 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.

(6): DOC estimation for deionized water (= 0.1 mg/l according to Santore et al., 2002) with addition of artificial humic acids (no addition; 0.15 mg/l; 0.75 mg/l; 1.5 mg/l). Conversion from humic acid content to organic carbon content was performed after using a factor of 2.

(7): DOC estimation for tap water is 1.0 mg/l (Santore et al., 2002)

(8): DOC estimation for spring water is 1.0 mg/l (Santore et al., 2002)

(9): DOC estimation for well water is 1.3 mg/l (Santore et al., 2002)

(10): DOC level of Markermeer (origin of the test water) was used as a basis for the DOC estimation; the Markermeer water was however filtered extensively over a sand bed to reduce the TOC (pers. communication) and the resulting DOC value is therefore < 7.3 mg/L.

(11): DOC estimation for Chehalis River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 3.6 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.

(12): DOC estimation for ultrapure deionized water (0.1 mg/l Santore et al., 2002) and well water (1.3 mg/l according to Santore et al., 2002) in a ratio of 90%/10% is 0.45 mg/l.

(13): DOC estimation for Lake Superior water is 1.0 mg/l (Santore et al., 2002)

(14): DOC estimation for demineralised/deionized water (0.1 mg/l Santore et al., 2002) and spring water (1.0 mg/l according to Santore et al., 2002) in a ratio of 50%/50% is 0.55 mg/l.

- test type

S: static; R: renewal; FT: flow through

25. Sauter *et al.*, 1976 (EPA document)**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water (Bedrock well) is 3 µg/l Cu,
- No information was provided on acclimation conditions/background concentrations,
- Mean alkalinity and hardness of testmedia is 27.8-177.6 and 35-170 mg/l CaCO₃,
- pH value 6.6 to 7.8,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.3 mg/l for well waters,
- Statistics are reported,
- Dose reponse curve for mortality/ growth is clear,
- Mortalities in control for *Salvelinus fontinalis* is 2-4% (soft water) and 0-42% (hard water) after 60 days of exposure (test not acceptable),
- Incubation time for *Salvelinus fontinalis* is 35 days,
- Reliable NOEC for *Salvelinus fontinalis* should be **13** (survival) for 60 days of exposure and **7** µg/l Cu (growth) for 30 days of exposure in soft water; **21** (survival) and **21** µg/l Cu (growth) after 30 days of exposure in hard waters,
- Other reliable NOEC for *Salvelinus fontinalis* are **7** µg/l Cu (reproduction) and **49** µg/l Cu (reproduction) in soft water and hard waters respectively,
- 5 Cu concentrations (95-5 µg/l Cu) for *Salvelinus fontinalis*,
- Mortalities in control for *Ictalurus punctatus* is 24-34% (soft water ; test not acceptable) and 0% (hard water) after 60 days of exposure,
- Incubation time for *Ictalurus punctatus* is 6-8 days,
- NOEC for *Ictalurus punctatus* for soft water testing could be calculated for 30/60 days of exposure, i.e. 12 and 12 µg/l but high control mortalities; NOEC of **13** (survival) and **13** µg/l Cu (growth) after 60 days of exposure in hard waters
- 5 Cu concentrations (3-66 µg/l Cu) for *Ictalurus punctatus*,
- Mortalities in control for *Stizostedion vitreum* is 82% (test not acceptable) and 46-39% (test not acceptable) after 30 days of exposure,
- NOEC for *Stizostedion vitreum* for soft and hard water testing could not be calculated for 30 days of exposure but high control mortalities,
- 5 Cu concentrations for *Stizostedion vitreum* (3-92 µg/l).
- Rejected data for *S vitreum*: high control mortality, i.e. > 39%,
- Rejected data for *I. punctatus* in soft water: high control mortality, i.e. > 24%.

26. Solbe and Cooper, 1976

Comments:

- Background Cu concentrations in control water are reported (2 µg/l Cu),
- Culture water ? (origin Staffordshire stream; 15 months of acclimation),
- Mean hardness of testmedia is 249 mg/l CaCO₃,
- Reported pH value is 8.26,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.3 mg/l for well waters waters,
- Statistics for NOEC calculation are reported,
- Dose response curve not reported,
- No control mortality,
- 6 Cu concentrations (120-760 µg/l Cu) and 1 control,
- Reliable NOEC data for *N. barbalutus* (survival) is **120** µg/l Cu.

27. Mudge *et al.*, 1993**Comments:**

- Background Cu concentrations in control/ culture water (organisms from hatchery followed by 2 weeks of acclimation in Chehalis river water, Washington) are not reported,
- Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 24-32 and 14.8-32.4 mg/l CaCO₃,
- Reported pH ranges from 6.6 to 7.9,
- DOC concentration of 2.9 mg/l was estimated from the reported TOC concentration in the Chehalis River water (i.e. 3.6 mg/l; source: USGS database),
- Cu concentration series are not reported (5 concentrations and 1 control of ? µg/l Cu),
- Dose-response curve mortality/growth is not reported (only NOEC values),
- Statistics are used,
- No control mortalities reported,

- Reliable NOEC values for *O. mykiss* are : (1) for mortality **24** and **28** µg/l Cu ; (2) for growth **45** and **>51** µg/l Cu,
- Reliable NOEC values for *O. kisuth* are : (1) for mortality **18**, **24** and **>51**µg/l Cu ; (2) for growth **21**, **22** and **28** µg/l Cu.

28. Marr et al., 1996

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (well water treated with filtration, reverse osmosis and deionization mixed with well water in a ratio of 90%/10%) are reported (<0.9 µg/l Cu),
- 14 days of acclimation in control water,
- flow-through system with 36 volumes renewal per day,
- Mean alkalinity and hardness of testmedia is 25 and 28 mg/l CaCO₃,
- Reported pH value is 7.47,
- DOC concentration of 0.2 mg/l was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.3 mg/l for well waters and 0.1 mg/l for deionised waters (taking a 90% deionised water and 10% well into account),
- Statistics are reported,
- 4 Cu concentration tested (1.1 – 9 µg/l Cu),
- Dose response curve for growth is reported,
- Cu concentration in feeding 8.7 mg/kg,
- Reliable NOEC data for *O. mykiss* (growth) is **2.2** µg/l Cu.

29. Seim et al., 1984

Comments:

- Control water (well water),
- Background Cu concentrations in control water are reported (3 µg/l),
- 6 Cu concentrations (121-6 µg/l Cu),
- Origin fish: Alsea Fish hatchery, Oregon; acclimation 6 days), ,
- Mean hardness and alkalinity is reported, 120 and 126 mg/l CaCO₃,
- pH value ranges between 7.4 and 7.9,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.3 mg/l for well waters,
- Statistics are reported,
- Control survival is >90%,
- Dose reponse curve for growth is clear,
- Reliable NOEC value for *O. mykiss* is **16** (growth) µg/l Cu.

30. McKim et al., 1978

Comments:

- Background Cu concentrations (Lake Superior) in control water is 3.0 µg/l,
- Tests were performed in flow-through systems,
- Reported hardness and alkalinity of testmedia is respectively 45.4 mg/l and 42.4 mg/l CaCO₃,
- Reported pH values is 7.6,
- DOC concentration was estimated as 1.0 mg/l for Lake Superior watyer (Santore et al., 2002),
- Individual Cu concentration series are reported (6 test concentrations between 4 and 1000 µg/l),
- Exposure time: different embryo stages and 30-60 days after hatching,
- Dose-response curve is reported,
- High control mortality was reported for 2 species i.e. *Corogonus artedi* and *Micropterus* sp.,
- Statistics are reported,
- Reliable NOEC values for *O. mykiss* is **11.4** (survival, growth) µg/l Cu; *S. fontanilis* **22.3** (survival, growth) µg/l Cu; *Catostomus commersoni* **12.9** µg/l Cu and *Esox lucius* **34.9** µg/l Cu.
- Rejected data: NOEC values for the fish species *Corogonus* and *Micropterus* could not be used because of the high control mortality.

31. Collvin, 1985

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (tapwater) are reported (1 µg/l Cu),
- Fish were caught from lake Sovdeborgssjon in Sweden; 4 weeks of acclimation in control water,
- Mean alkalinity and hardness of testmedia is 129 and 194 mg/l CaCO₃,
- Reported pH value is 7.8,

- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for tapwaters,
- Statistics are reported,
- 4 Cu concentration tested (13-81 µg/l Cu) and 1 control,
- Dose response curve is reported,
- Reliable NOEC value for *P. fluviatilis* on growth is 22 µg/l Cu for 18 days and **39** µg/l Cu for 30 days.

32. Collvin, 1984

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (tap water) are reported 3 µg/l,
- Acclimation of the organisms in tapwater,
- Origin of the organisms: caught in south swedish lake and kept in tap water with background concentration of 3 µg/l,
- Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 178 and 131 mg/l CaCO₃
- Reported pH is 7.8,
- DOC concentration was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for tapwaters
- Cu concentration series are reported (5 concentrations between 700 and 87 µg/l and 1 control of 3 µg/l Cu),
- Dose-response curve mortality is reported, but the statistical treatment is not reported ('all fish died at 492 and 700 µg/l Cu, while all fish exposed to 3, 87, 145 and 188 µg/l Cu survived'),
- No mortalities in control,
- Reliable NOEC value (30 days of exposure) for *P. fluviatilis* is **188** (mortality) µg/l Cu.

33. Horning and Neiheisel, 1979

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (spring water from Newton Fish Farm and demineralised tapwater from Cincinnati) are reported (4.3 µg/l),
- Origin fish: Shayler Run Creek, Ohio, 7 weeks of acclimation in control water,
- Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 172-230 and 150-186 mg/l CaCO₃,
- pH ranges between 7.9 and 8.3,
- DOC concentration of 0.55 mg/l was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for spring waters and 0.1 mg/l for deionised waters,
- Cu concentration series are reported (5 concentrations between 18-120 µg/l and 1 control of 4.3 µg/l Cu),
- Dose-response curve mortality/ growth is not reported,
- Dose-response curve reproduction is reported,
- NOEC value for reproduction is <18 µg/l Cu,
- Reliable NOEC values for *P. promelas* on mortality is: **71.8** µg/l Cu,
- Reliable NOEC value for *P. promelas* on growth is: **71.8** µg/l Cu,
- Reliable NOEC for growth after 30 days of exposure is **44.1** µg/l, after 60 days of exposure 71.8 µg/l Cu ??,
- Control survival (93-100%),
- Statistics are reported.

34. Mount, 1968

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (mixture of springwater used in the Newtown Fish hatchery + demineralised Cincinnati tapwater) are reported 3.5 µg/l Cu,
- Origin of the organisms: Newtown Fish Farm,
- 6 weeks of acclimation to the testwater,
- Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 198 and 161 mg/l CaCO₃,
- Reported pH ranges from 7.5 to 8.5,
- DOC concentration of 0.55 mg/l was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for spring waters and 0.1 mg/l for deionised waters,
- Cu concentration series are reported (4 concentrations between 95 and 5.8 µg/l Cu and 1 control of 4.4 µg/l Cu),
- Dose-response curve for reproduction/growth is reported, but very high variability between replicates,
- 80% survival in control,

- Reliable NOEC (330 days of exposure) for *P. promelas* on mortality, growth and reproduction could be calculated by using own statistical analysis ($p < 0.05$), ie **33**, **33** and **14.5** $\mu\text{g/l}$ Cu respectively.

35. Mount and Stephan, 1969

Comments:

- Background Cu concentrations in control water (mixture of springwater used in the Newtown Fish hatchery + demineralised Cincinnati tapwater) are reported 4.4 $\mu\text{g/l}$ Cu,
- Origin of the organisms: Newtown Fish Farm,
- 80% survival in control,
- Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 31 and 30 mg/l CaCO_3 ,
- Reported pH ranges from 6.9 to 7.2,
- DOC concentration of 0.55 mg/l was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for spring waters and 0.1 mg/l for deionised waters,
- Cu concentration series are reported (4 concentrations between 18.4 and 5 $\mu\text{g/l}$ Cu and 1 control of 4.4 $\mu\text{g/l}$ Cu),
- Dose-response curve for reproduction/growth/mortality is reported, but no statistics were applied,
- Reliable NOEC for *P. promelas* on mortality, growth and reproduction could be calculated by using own statistical analysis at $p < 0.05$, ie **10.6**, **10.6** and **10.6** $\mu\text{g/l}$ Cu respectively.

36. Pickering *et al.*, 1977**Comments:**

- Background Cu concentrations in control water (mixture of springwater used in the Newtown Fish hatchery + demineralised Cincinnati tapwater) are reported (4.2 $\mu\text{g/l}$),
- All fish were reared from eggs spawned in the laboratory pondwater; larvae were reared for about 4 weeks before they were introduced into the exposure chambers,
- Mean reported hardness and acidity of testmedia are 202 and 8 mg/l CaCO_3 ,
- Reported pH ranges from 7.5 to 8.2,
- DOC concentration of 0.55 mg/l was estimated from the values reported Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l for spring waters and 0.1 mg/l for deionised waters,
- Cu concentration series are reported (6 concentrations between 98 and 11 $\mu\text{g/l}$ and 1 control of 4.2 $\mu\text{g/l}$ Cu),
- Dose-response curve mortality is not reported,
- No control mortality,
- Significance testing is used,
- NOEC value for mortality should be >99 , >96 , >99.5 $\mu\text{g/l}$ Cu,
- Dose response curve for growth/ reproduction is reported,
- Reliable NOEC data for *P. promelas* on reproduction are **22.5**, **23** and **25.5** $\mu\text{g/l}$ Cu,
- Reliable NOEC for *P. promelas* on growth could be calculated by using own statistical analysis at $p < 0.05$, ie >99.5 , >96 and **59.5** $\mu\text{g/l}$ Cu.
- Rejected data for survival: unbounded NOEC.

37. Spehar and Fiandt, 1985 (EPA document)

Comments:

- Background Cu concentrations in control waters are reported, 3.4 $\mu\text{g/l}$ for the Lester water with *C. dubia* and < 2 $\mu\text{g/l}$ for the Lake Superior with *P. promelas*. A background Cu concentration of 1.25 $\mu\text{g/l}$ was retained for Lake Superior according to Poldoski and Glass (1978),
- All the organisms were cultured in their respective water before they were tested,
- Reported hardness and alkalinity of Lester water, 100 and 97 mg/l CaCO_3 respectively,
- Reported pH of Lester and Lake Superior water are 8.0-8.5 and 6.0-8.1 respectively,
- Reported hardness and alkalinity of Lake Superior water, 44 and 42 mg/l CaCO_3 respectively,
- DOC concentration of 5.7 mg/l was estimated from the reported TOC concentration in the Lester water (i.e. 7.1 mg/l). DOC concentration in Lake Superior water was estimated from Santore et al. (2002), i.e. 1.0 mg/l ,
- Concentration series (6 concentrations between 9.9 and 237 $\mu\text{g/l}$ Cu for *C. dubia* and 5 concentrations between 4.8 and 65 $\mu\text{g/l}$ Cu for *P. promelas*) and dose-response curve are reported,
- Dose response curve for growth and mortality for *P. promelas* are reported,
- Control mortality for *P. promelas* is 10%,
- Dose response curve for reproduction and mortality for *C. dubia* are reported,
- Control mortality for *C. dubia* is 10%,
- Statistics are reported,
- Reliable NOEC values for *C. dubia* are **122** (mortality) and **31.6** (reproduction) $\mu\text{g/l}$ Cu,

- ❑ Reliable NOEC values for *P. promelas* are **4.8** (mortality) and **4.8** (growth) µg/l Cu,

38. Scudder *et al.*, 1988**Comments:**

- ❑ Background Cu concentrations in control water (filtered groundwater on Survey property, California) are reported 0.6 µg/l
- ❑ A breeding population was established from stocks obtained from the EPA laboratory from Newtown, Ohio,
- ❑ Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 202 and 212 mg/l CaCO₃,
- ❑ Reported pH is 8.17,
- ❑ DOC concentration was estimated from the values reported Santore *et al.* (2002), i.e. 1.3 mg/l for wellwaters,
- ❑ Cu concentration series are reported (5 concentrations between 621 and 61 µg/l and 1 control of 0.6 µg/l Cu),
- ❑ Dose-response curve mortality/growth is reported,
- ❑ Statistics are reported,
- ❑ Mortality in control < 20%,
- ❑ Reported NOEC values for *P. promelas* on survival are **61** and 338 µg/l Cu, for growth <61 µg/l. NOEC value of 61 µg/l is the only reliable NOEC value.
- ❑ Rejected data for growth: unbounded NOEC; and rejected NOEC of 338 µg/l for survival because of both the short term exposure duration (8 days) and the less sensitive life stage (i.e. embryo).

39. Brungs *et al.*, 1976**Comments:**

- ❑ Background Cu concentrations in control water are reported 7 µg/l Cu,
- ❑ 2 weeks of acclimation to the testwater,
- ❑ Origin of the organisms: Newton Fish Farm in Ohio,
- ❑ Mean reported hardness and alkalinity of testmedia are 274 and 183 mg/l CaCO₃,
- ❑ Reported pH ranges between 8.0 and 8.3,
- ❑ TOC concentration was reported to be 5.9 mg/l,
- ❑ Water characteristics vary markedly within the 9 month period: hardness (148-340), alkalinity (76-244), temperature (0-30°C),
- ❑ Cu concentration series are reported (6 concentrations between 565 and 33 µg/l Cu and 1 control of 7 µg/l Cu),
- ❑ Dose-response curve for mortality is not reported,
- ❑ Dose response curve for reproduction (spawning) is reported, but very high variability between replicates and no statistics reported,
- ❑ Control mortality is not reported,
- ❑ No statistics are used (NOEC for reproduction could be calculated by using own statistical analysis at p<0.05),
- ❑ Reliable NOEC value for *P. promelas* is **66** (reproduction) µg/l Cu
- ❑ Rejected data for mortality : no significance testing used.

40. McKim and Benoit, 1971

Comments:

- ❑ Control water (dechlorinated tapwater (Duluth city) taken from Lake Superior),
- ❑ Background Cu concentrations in control water are reported (1.9 µg/l),
- ❑ Cu concentrations (32.5-3.4 µg/l Cu),
- ❑ Origin fish: Grand Lakes Minnesota; 3 months of acclimation,
- ❑ Mean hardness and alkalinity is reported, 45 and 42 mg/l CaCO₃,
- ❑ pH value ranges between 6.9 and 8.0,
- ❑ DOC concentration was estimated from the values reported Santore *et al.* (2002), i.e. 1.0 mg/l for tapwaters,
- ❑ Statistics are reported,
- ❑ Dose response curve for mortality/ growth/ reproduction of yearlings is reported,
- ❑ Control survival of yearlings is 93%,
- ❑ Reliable NOEC for *S. fontinalis* on the considered endpoints should be **17.4**, **17.4** and **17.4** µg/l Cu (mortality/ growth/ reproduction) for yearlings and **9.5**, **9.5** µg/l (mortality/ growth) for alevins.

Annexe 3: Acute toxicity and acute-chronic ratios for copper reported in USEPA (2003)

Species	Hardness (mg/L)	Reported Acute Value (µg/L)	Chronic Value (µg/L)	ACR	Species Mean ACR	Reference
<i>C. decisum</i> (snail)	35-55	1673	8.73	191.61	171.19	Arthur and Leonard 1970
<i>C. decisum</i> (snail)	35-55	1673	10.94	152.95		Arthur and Leonard 1970
<i>C. dubia</i> (cladoceran)	94.1	28.42	7.9	3.60	2.90	Belanger et al. 1989
<i>C. dubia</i> (cladoceran)	179	63.33	19.36	3.27		Belanger et al. 1989
<i>C. dubia</i> (cladoceran)	57	13.4	24.5	0.55		Oris et al. 1991
<i>C. dubia</i> (cladoceran)	-	18.974	9.17	2.07		Carlson et al. 1986
<i>D. magna</i> (cladoceran)	51	26	12.58	2.07	3.42	Chapman et al. Manuscript
<i>D. magna</i> (cladoceran)	104	33.76	19.89	1.70		Chapman et al. Manuscript
<i>D. magna</i> (cladoceran)	211	69	6.06	11.39		Chapman et al. Manuscript
<i>D. pulex</i> (cladoceran)	57.5	25.737	2.83	9.10	4.82	Winner 1985
<i>D. pulex</i> (cladoceran)	115	27.6	7.071068	3.90		Winner 1985
<i>D. pulex</i> (cladoceran)	230	28.79	9.16	3.14		Winner 1985
<i>O. mykiss</i> (rainbow trout)	120	80	27.77	2.88	2.88	Seim et al. 1984
<i>O. tshawytscha</i> (chinook salmon)	20-45	33.1	5.92	5.59	5.59	Chapman 1975, 1982
<i>P. notatus</i> (bluntnose minnow)	172-230	231.9	18	12.88	12.88	Horning and Neiheisel 1979
<i>P. promelas</i> (fathead minnow)	45	106.875	9.38	11.40	11.40	Lind et al. 1978
<i>L. macrochirus</i> (bluegill)	21-40	1100	27.15	40.52	40.49	Benoit 1975
<i>C. variegatus</i> (sheepshead minnow)	-	368	249.5276	1.48	1.48	Hughes et al. 1989

Annexe 4: Baseline copper levels and background copper levels

In order to interpret the copper concentrations, it is important to evaluate the data in view of background reference concentrations. "True" natural background concentrations can hardly be found in most European surface waters as a result of historical and current anthropogenic input from diffuse sources. This issue was discussed for the EU Water Framework Directive by a group of experts and the following definition was agreed: "The background concentration of target metals in the aquatic ecosystems of a river basin, river sub-basin or river basin management area is that concentration in the present or past corresponding to very low anthropogenic pressure. The methodologies proposed for setting the background concentrations were: (1) trace metal concentrations in groundwater (shallow and/or deep); (2) analysed values for trace metal concentrations in pristine areas (with assurance that river basin is pristine or nearly so) (3) expert judgment (incl. international agreements; river basin commissions) (EAF, 2004). A draft working document discussed further the approach and stated that the first step in this process is to elucidate default background concentrations applicable to a large part of Europe. It was agreed that the most important database is the FOREGS Geochemical Baseline Programme (FGBP) published in March 2004 (<http://www.gsf.fi/foregs/geochem/>). FOREGS (Forum of European Geological Surveys) Geochemical Baseline Programme sought to provide high quality environmental geochemical baseline data for Europe based on samples of stream water, stream sediment, floodplain sediment, soil, and humus collected all over Europe. High quality and consistency of the obtained data were ensured by using standardised sampling methods and by treating and analysing all samples in the same laboratories. Five random points were selected in each Global Terrestrial Network cell (160*160 km²), one point in each quadrant and one point random in the cell. The points were used to select the five nearest small drainage basins of <100 km². The sampling sites selected for stream water analyses of dissolved metals were typical of locally unimpacted or slightly impacted areas. As a consequence, the metal concentrations – and copper more specific – that are determined in these samples can be considered as relevant background concentrations. These copper concentrations are fundamentally different from the values that were used for the derivation of a RWC-ambient PEC: the surface waters that were used for the RWC-ambient PEC did not represent pristine areas, but only excluded locations that were directly impacted by local point sources.

The FOREGS-data set is considered to be of high quality: a detailed description of sampling methodology, sampling preparation and analysis is given by Salminen et al. (2005):

- running stream water was collected from small, second order drainage basins (<100 km²);
- whenever possible, sampling was performed during winter and early spring months, and was avoided during rainy periods and flood events;
- a full description of sampling materials and sampling volumes is provided, and all materials were rinsed twice with unfiltered or filtered stream water (depending on the type of water sample);
- all potential contaminating factors were reduced during the sampling period (wearing of gloves, no smoking in the area allowed, no hand jewelry was allowed, running vehicles during sampling was prohibited, etc..)

The programme resulted in 807 stream water samples spread over Europe. The interpretation group of FOREGS produced the final stream water maps in their meeting on 3 March 2004. The data that were acquired from the FOREGS monitoring program are shown in Figure 1, which presents the currently most extensive, robust and spatially-relevant data set of dissolved background copper concentrations on the European scale. This map shows the great spatial importance of the copper baseline levels, likely related to local geochemical characteristics. High Cu-values that are found in Swiss pristine water, for instance, can be related to the physicochemical characteristics of natural granitic waters that are present in the Alps. Alaux-Negrel et al. (1993) measured elevated concentrations of Ca, Na, Co, W and Zn (Cu not reported) in granitic waters sampled in the Alps.

The total number of analysed (ICP-MS, DEM: 0.005 µg/L) water samples was 807. Dissolved copper ranged between 0.1 and 14 µg Cu/L with 10th/90th percentiles ranging between 0.23 and 3.28 and a 50th percentile of 0.88 µg Cu/L. Taking into account the high quality of the data set, this 50th value is accepted as a typical background concentration for Cu in European surface waters (EU-regional scale).

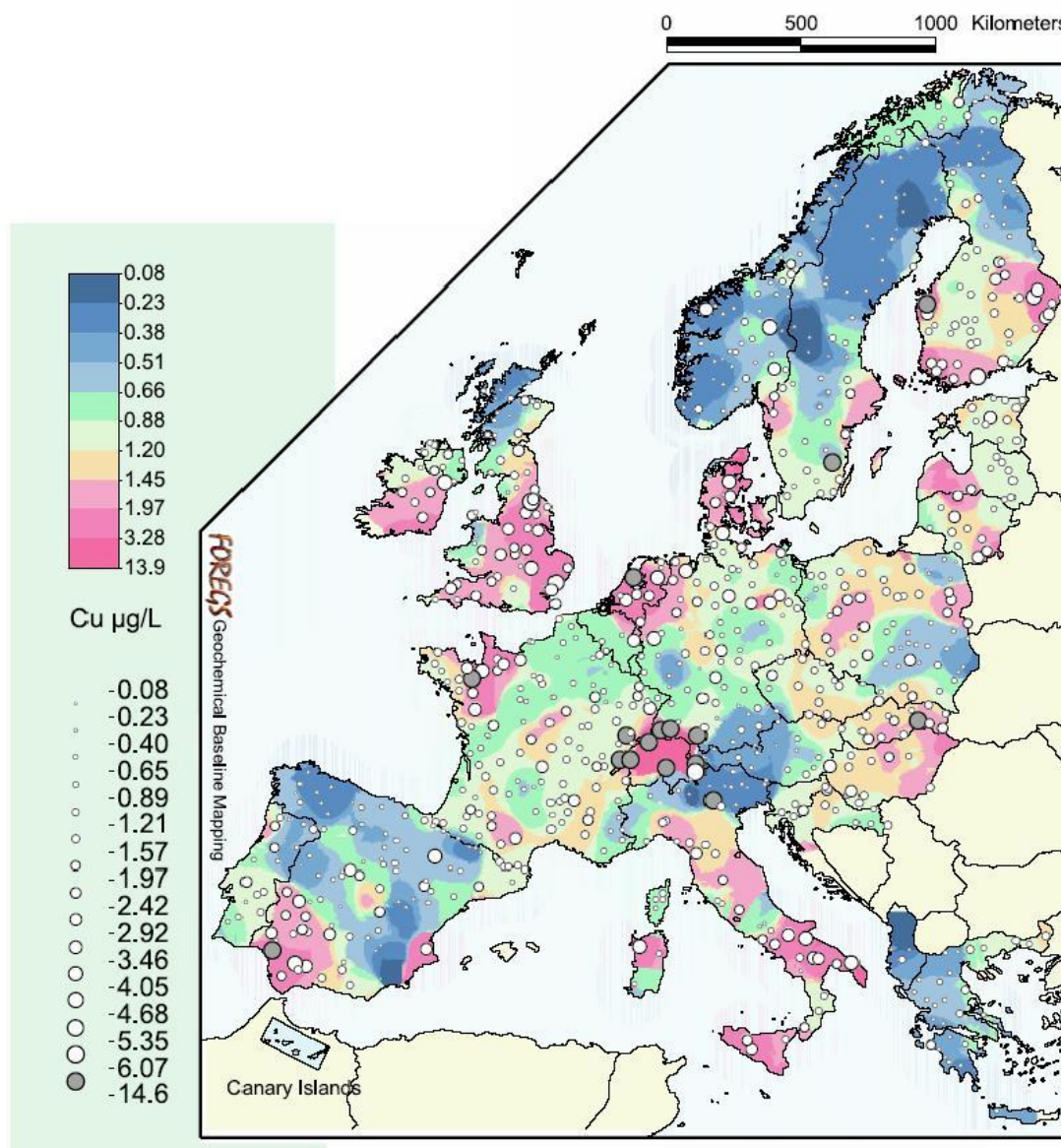
Background or baseline Cu-concentrations have also been reported in literature. An overview of some relevant background concentrations in EU-waters is given hereunder. For these data a quality assurance is not always possible due to the lack of full, detailed description of all sampling steps.

Study of the metal concentration in lake systems in the Finnish part of Lapland can be considered as a reasonable estimation of natural background concentration for whole Scandinavia (EC, 1998). The metal concentration measured in these aquatic ecosystems were close to the detection limits of the most common used analytical detection methods i.e. FAAS, GFAAS and ICP-AES. The measured total Cu concentration of 0.28 µg/L, calculated as 50th percentile (median), was retained as background concentration for Scandinavian water systems (Mannio et al, 1995). Metal concentrations collected from Finnish catchments (Valkea-Kotinen, Hietajärvi and Pesosjärvi), located in so called background areas (no point sources of heavy metals), generated similar background concentrations for copper, i.e. between 0.11 and 0.75 µg Cu_{total}/L (reported as 50th percentiles) (Ukonmaanaho et al., 1998). A third study, study covering the whole country (i.e. Finland) with emphasis on the acidified lakes located in unaffected areas, revealed again comparable mean background Cu concentration, expressed as total, of 0.43 µg/L (maximum: 3.01 µg/L) (Verta et al., 1990).

Mean background Cu concentrations in the Northern part of Sweden varied between 0.51 µg Cu_{total}/L (range: 0.1-2.0 µg Cu_{total}/L; Borg, 1987) and 0.9 µg Cu_{total}/L (0.25-2.66 µg Cu_{total}/L; Borg, 1983), whereas a median Cu_{total} concentration of 1.0 µg/L (range <0.5 – 2.0 µg/L) was observed in pristine Norwegian lakes (Henriksen and Wright, 1978).

According to Van den Weijden and Middelburg (1989) and Zuurdeeg et al. (1992) it is very difficult to derive background concentrations from fresh surface water in the Netherlands through analytical means because most locations are influenced by anthropogenic inputs. However, Zuurdeeg et al. (1992) could derive background Cu concentrations between 0.8-5.3 µg/L as Cu_{dissolved} and 0.56-2.5 µg/L as total Cu_{total} for Northern Europe.

Figure 1 Copper background concentrations in European surface waters (taken from FOREGS Geochemical Baseline Programme)



For the Dutch situation models were developed and used to derive these background concentrations which can be considered as representative (Van den Hoop, 1995). From these models natural background concentrations for copper between 1.1 and 1.3 µg Cu/L were calculated. The extrapolated background concentration for Cu, expressed as $Cu_{dissolved}$, was 0.44 µg/L for freshwater and 0.25 µg/L for saltwater (Crommentuijn et al., 1997). A background concentration of 1.1 µg Cu_{total} /L was derived for Dutch freshwaters. According to Timmermans et al. (1991), background Cu concentration below detection limit (i.e. <0.3 µg/L) were noticed in Lake Maarsseveen. Other $Cu_{dissolved}$ concentrations reported for the same lake were between 0.3 - 1.8 µg/L (system 1) and 0.4-5.1 µg/L (system 2).

Likewise, background concentrations for German freshwaters cannot easily be estimated from water concentrations. Therefore, an estimation of the background concentration for German surface waters was calculated from the soil concentrations and the particulate-water partitioning coefficient. A mean dissolved background copper concentration of 0.5 µg/L was calculated (Schudoma et al., 1994).

Water samples taken from alpine oligotrophic lakes (Achensee, Drachensee, Mittlerer Plenderlesee, Oberer Plenderlesee en Schwarzsee ob Solden) in the Northern part of Aus-

tria revealed season averaged Cu concentrations between 0.62 and 1.89 µg/L dissolved copper (Kock et al., 1995).

Representative background Cu concentrations for England were measured in the Ivel and Yare rivers from the upper catchment control sites. Background concentrations of respectively 3.5 and 0.5 µg/L total copper were found (Bubb and Lester, 1996). Although it was not very clear how the authors found it, Neal et al. (1996) derived a dissolved background concentration for copper of 1 µg/L.

For Belgium, Richelle et al. (1991) reported copper concentrations in unpolluted pools. The reported total copper concentrations for these pools varied between 0.99 and 1.02 µg/L.

WRc & ECI (2001) reported total and dissolved copper concentrations for 10 European "pristine" natural waters (rivers and lakes) i.e. sites where anthropogenic inputs of metals are insignificant. The investigated river and lake systems were Bihain & Sommerain (Belgium), Lake Clywydog & river Mole (UK), Skarsjön (Sweden), lake Monate and lake Segrino (Italy), Maarkermeer and Ankeveense plassen (Netherlands) and the Rhine at Koblenz (Germany). Copper concentrations for all sites ranged from <0.3 to 3.2 µg Cu_{total}/L and from 0.06 to 3.3 µg Cu_{dissolved}/L, respectively.

A summary of the above mentioned background copper concentrations for European surface water is shown in table 4.1.

With these data, a median value of total and dissolved copper background concentration in EU-surface waters derived, i.e. 1.05 and 0.84 µg/L, respectively.

The Zuurdeeg (1992) data for Northern European Lowland were not included in the derivation of a typical Cu-background in European surface waters for 2 reasons:

- Northern Countries were already taken into account (i.e. Finland; Sweden, Norway);
- Reported mean dissolved Cu-concentration was a factor of 2 higher than the total mean concentration, thus making the relevance of these data questionable.

Despite the missing information on quality assurance of the reported data, the typical value of 0.84 µg/L for dissolved copper does confirm the median value of 0.88 µg/L that was generated in the FOREGS Geochemical Mapping Programme.

Background concentrations of copper in groundwater have been reported by various authors. Stuyfzand (1991, 1992) stated that the natural background variation of Cu in groundwater (no anthropogenic input) is situated between 0.1 and 3.2 µg/L. This is in line with the concentration of 1.5 ± 1.5 µg/L that is reported by Meinardi (1999) in groundwater from the Veluwe (The Netherlands). A study by Fraters et al. (2001) revealed that the background concentration of Cu in groundwater depends on the sampling depth and soil type: below 25 m the background is less than 0.63 µg/L, whereas Cu-concentrations in the upper 5 m vary between 12 µg/L (clayey soil) and 25 µg/L (sandy, peaty soil).

Table 4.1 Measured or estimated background copper concentrations in European freshwaters; reported as mean/ median with range (between brackets)

Country	µg Cu/L		Mean/ Median	Reference
	total	dissolved		
Finland	0.28 0.43 0.11-0.75		median mean range	Mannio et al., 1995 Verta et al., 1990 Ukonmaanoha et al., 1998
Average	0.39			
Sweden	0.51 (0.1-2.0) 0.9 (0.25-2.66) <0.4		mean 1 value	Borg, 1987 Borg, 1983 WRc & ECI, 2001
Average:	<0.63	0.3		
Norway	1.0 (<0.5-2.0)			Henriksen & Wight, 1978
Northern Europe	1.1 (0.56-2.5)	2.0 (0.8-5.3)	mean	Zuurdeeg, 2002
The Netherlands	1.1 (0.6-3.0) 1.33 1.7 3.2	0.44 0.5 3.3	mean Mean Mean 1 value	Crommentuijn et al., 1997 Zuurdeeg, 1992 Van der Weijden & Middelburg, 1989 WRc & ECI, 2001
Average:	1.8	1.4		
Germany	2.2 1.3	0.5 1.7 0.7	mean 1 value	Schudoma et al., 1994 WRc & ECI, 2001 Van den Berg & Zwolsman, 2000
Average	1.75	0.97		
Austria		0.62–1.89	mean	Kock et al., 1995
England	0.5 – 3.5 1.5 2.8	1 1.4 2.2	mean - 1 value 1 value	Bubb & Lester, 1996 Neil et al., 1996 WRc & ECI, 2001 WRc & ECI, 2001
Average:	2.1	1.5		
Belgium	0.99-1.02 <0.3 0.9	0.06 0.9		Richelle et al., 1991 WRc & ECI, 2001 WRc & ECI, 2001
Average:	<0.80	0.4		

Country	µg Cu/L		Mean/ Median	Reference
	total	dissolved		
Italy	<0.4	0.4		WRc & ECI, 2001
	0.5	0.8		WRc & ECI, 2001
Average:	<0.45	0.6		
Median (+range)	1.05 (0.39 - 2.1)	0.84 (0.3 - 1.89)		

<RIVM-rapport_601714022_2012.pdf>.

(ECI), E.C.I. (2008). European Union Risk Assessment Report (see ECI, 2008a). Chapter 3.2 – Environmental effects, 3.2.1. General Approach, 3.2.2. Effects to Freshwater Organisms.

Birke, M., Rauch, U., Raschka, H., Wehner, H., Kringel, R., Gäbler, H.-E., Kriete, C., Siewers, U., Kantor, W. (2006). Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. Vorabexemplar (641 pp.). in: Rohstoffe, B.f.G.u. (Ed.). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (unveröffentlicht).

EC (2011). Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards.

Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Guidance Document No. 27. European Commission.

GSchV (2014). Gewässerschutzverordnung (GSchV). Der Schweizerische Bundesrat.

IKSR (1994). Aktionsprogramm Rhein - Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben. IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins.

Ministerie van Infrastructuur en Milieu (2014). Ontwerpstroomgebiedbeheerplan Rijn 2016-2021.

OECD (2011). Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2. OECD Publishing.

OGewV (2011). Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV), Bonn.

QZV Chemie OG (2006). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG). BGBl. II - Ausgegeben am 2. März 2006 - Nr. 96, Änderungen: BGBl. II Nr. 267/2007, BGBl. II Nr. 461/2010. konsolidierte Fassung vom 31.07.2015 ed.

Wenzel, A., Schlich, K., Shemotyuk, L. and Nendza, M. (2015). Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe Umweltbundesamt, Berlin, TEXTE 47/2015, UBA-FB 002062 (Kurzfassung)

Annexe 5: Examples of BLM applications

Rhine-specific HC5-50 values, corrected for bioavailability in accordance to the 2011 EQS guideline, were calculated from 2013 monitoring data.

The ICPR Rhine river database was consulted and all potentially relevant physicochemical data from 2013 (Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄, dissolved and total organic carbon content, pH, temperature) were retrieved for the following stations: Rekingen, Weil am Rhein, Lauterbourg/Karlsruhe, Koblenz/Rhine, Koblenz/Mosel, Bimmen, Lobith, Kampen, Maassluis. Site-specific median values (assumption: log-normal distribution) and ranges were derived for each of the parameters and compared to the applicability ranges of the BLM (Table 1).

Table 5.2: Physico-chemistry of the river Rhine samples, collected in 2013 (ICPR website)

Physicochemistry of nine locations along the River Rhine – Median and Min/Max values (mg/L)									
	Bimmen	Kampen	Koblenz		Lauterbourg	Lobith	Maassluis	Rekingen	Weil am Rhein
			Mosel	Rhein					
pH	8.16 (8.0-8.6)	8.05 (7.7-8.4)	7.99 (7.8-8.4)	8.08 (7.9-8.3)	7.97 (7.8-8.2)	8.29 (7.96-8.76)	7.88 (7.1-8.3)	8.18 (8.0-8.3)	8.12 (8.0-8.3)
DOC	No data	3.0 (2.2-4.2)	3.5 (2.4-6.7)	2.2 (1.5-6.1)	1.8 (1.4-2.7)	2.6 (2.02-4.3)	2.9 (2.2-4.3)	2.0 (1.5-4.3)	1.8 (1.4-2.5)
Ca	79 (63-92)	71.4 (60-79)	109.1 (69-370)	64.8 (58-74)	47.7 (22-57)	69.7 (59.9-82.7)	94.2 (63.2-149)	50.6 (33-59)	55.4 (46-68)
Mg	11.6 (10-14)	10.9 (9.1-13.1)	16.7 (12-23)	10.8 (9.5-13)	6.8 (3.3-8.3)	11.0 (9.3-13.3)	84.1 (10.7-312)	9.1 (8.1-10.3)	7.6 (6.4-8.5)
Na	34.3 (21-46)	37.4 (21-53)	46.8 (22-85)	18.8 (13-26)	9.7 (5-14)	37.4 (21.2-50.8)	617.1 (40-2630)	7.1 (5.7-9.4)	8.5 (6.5-11.8)
K	4.2 (3.4-5.1)	4.3 (3.3-5.2)	4.9 (3.9-7.1)	3.2 (2.5-5.7)	1.8 (0.9-2.2)	3.8 (3.1-4.7)	25.6 (3.6-96.8)	1.6 (1.4-1.8)	1.7 (1.4-2.0)
Cl	70.7 (40-99)	65.0 (38-86)	141 (78-229)	31.3 (19-52)	15.9 (11-23)	65.7 (33-93)	1036 (75-4430)	9.9 (7.9-14)	11.9 (8-17)
SO ₄	54.5 (37-67)	50.8 (32-66)	72 (37-127)	44 (32-53)	22.7 (14-26)	49.4 (33-68)	194.2 (41-650)	28.4 (24-31)	24.5 (20-28)
TOC	3.6 (2.5-6.1)	3.4 (2.4-4.6)	4.3 (2.5-11)	2.5 (1.6-8.0)	2.1 (1.6-4.4)	3.0 (2.1-5.0)	3.3 (2.3-5.7)	2.6 (1.7-5.3)	2.3 (1.6-4.1)

Comparison between Table 5.2 and the copper BLM boundaries indicates that all freshwater samples fall within the BLM boundaries, except for the data from Lobith, with a slightly higher maximum pH value (BLM pH boundary of 8.5; highest measured pH in Rhine of 8.76). The sampling station “Maassluis” represents the estuarine section of the river Rhine and was therefore not further considered

BLM-corrected HC5-50 values were thus determined for all freshwater samples as follows:

- BLM corrected HC5-50 values, determined with the “Cu PNEC estimator V1.3.1” software for each sampling date/station separately.

- pH and DOC are the most critical BLM parameters. If pH and/or DOC values were not available, no calculation was performed. The data from Bimmen could therefore not be used as DOC concentration levels were not reported.
- If data for Ca, Mg or Na were not reported for a specific sample but were available for the station (different sampling periods), then the median value for the site was used as default value (log-normal distribution is assumed: mean = median).
- For the Koblenz, Lauterbourg and Lobith locations, the date of pH-sampling differed from the date that other critical samples were measured. The site-specific average pH was therefore used for these three locations.

The summary statistics of the BLM corrected HC5-50 values, are provided in Table 5.3. For the river Rhine samples assessed, the site-specific median of BLM-corrected values range between 3.6 and 9.8 µg Cu/L, with an overall median of 4.9 µg Cu/L.

Table 5.3: BLM corrected HC5-50 values for river Rhine samples, collected in 2013 (ICPR website)

n = number of samples, Range, P5, P10, P50 = 5th 10th 50th percentiles of the HC5-50 values.

	All data	Kampen	Koblenz		Lauterbourg	Lobith	Rekingen	Weil am Rhein
			Mosel	Rhein				
N	169	13	26	26	26	26	26	26
Range	2.5-21.7	5.0-16.1	7.0-21.7	3.4-16.0	3.7-7.6	4.5-9.0	2.5-7.7	2.5-6.4
P5	2.7	5.1	8.0	3.6	3.8	4.6	2.5	2.5
P10	3.1	5.7	8.1	3.8	4.0	4.7	2.6	2.6
P50	4.9	9.3	9.8	4.8	4.6	5.3	3.6	3.6

Conclusion and applications

Chronic BLM calculations, applied to the 2013 freshwater River Rhine monitoring data, resulted in HC5-50 values ranging between 2.5 and 22 µg Cu/L. Site-specific median BLM-corrected HC5-50 values, relevant to the yearly average EQS derivations, range between 3.6 and 9.8 µg Cu/L.

Following the 2011 EQS guideline, these HC5-50 values can be used as a basis for deriving (1) site-specific yearly average EQS values or (2) site specific bio-availability factors (BIOF= EQS-Rhine generic/ EQS site) and site specific bio-availability corresponding bio-available copper concentrations (µg bio-available Cu/L= (µg dissolved copper/L)/ BIOF).