



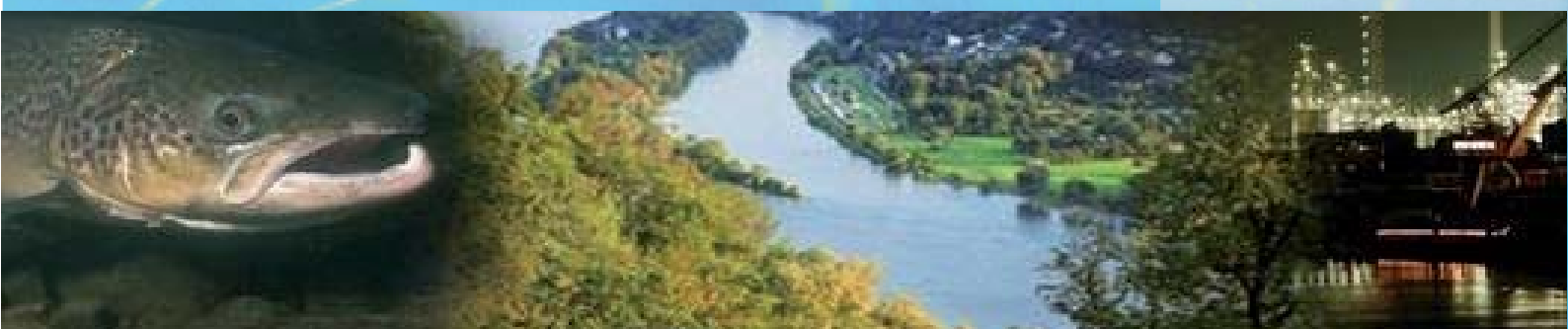
Fiche de données sur les substances - Cuivre -

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Rapport n° 234



Editeur:

Comission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, 56068 Coblenze, Allemagne
Postfach 20 02 53, 56002 Coblenze, Allemagne
Téléphone +49-(0)261-94252-0, téléfax +49-(0)261-94252-52
Courrier électronique: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

ISBN 978-3-946755-05-0

© IKSР-CIPR-ICBR 2016

a) Mandat

Le Comité de coordination Rhin a décidé de déterminer pour la liste des substances significatives pour le Rhin des normes de qualité environnementale (NOE Rhin), conformément aux dispositions de l'annexe V, paragraphe 1.2.6, de la directive cadre 'Eau' (DCE).

Ces NOE Rhin doivent se fonder si possible sur les objectifs de référence élaborés jusqu'à présent dans le cadre de la CIPR.

Le présent document propose des normes de qualité environnementale (NOE Rhin) pour le cuivre, substance significative pour le Rhin. Ces propositions de normes de qualité environnementale pour le Rhin ne sont pas juridiquement contraignantes. Leur statut correspond à celui des objectifs de référence de la CIPR.

b) Méthode de détermination de NOE Rhin

Pour fixer des propositions de NOE Rhin, il a été fait référence à la méthode décrite dans le « *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)* », qui a servi de base aux travaux au niveau européen consistant à proposer des NOE pour les substances prioritaires de l'annexe X de la DCE. Cette méthode a été prolongée par le guide technique (Technical Guidance) finalisé entre-temps au niveau de l'UE.

c) Résultats

Dans le cadre des Assemblées plénières du 2 au 3 juillet 2008 et du 1^{er} au 2 juillet 2009, PLEN-CC a approuvé les NOE Rhin de 13 substances. Un document correspondant a été publié sur le site internet de la CIPR sous forme de rapport n° 164. Le présent document intègre un extrait de la fiche de données sur le cuivre et complète le rapport n° 164. Le tableau 1 des pages 2 et 3 contient les normes de qualité environnementale pour le Rhin (NOE Rhin) pour le cuivre, substance significative pour le Rhin.

Tableau 1: Norme de qualité environnementale globale pour tous les biens à protéger et norme de qualité environnementale spécifique

Norme de qualité environnementale (NQE) globale pour tous les biens à protéger			
Bien à protéger	Concentration maximale (NQE-CMA)	Valeur de surveillance (NQE-MA)	Remarque
Eaux intérieures de surface selon la DCE (rivières et lacs)	3,6 µg/l (sans correction)	2,8 µg/l dissous (sans correction)	BF : 0,5 µg/l
Autres eaux de surface, eaux côtières et eaux de transition selon la DCE	4,5 µg/l	3,5 µg/l (sans correction)	BF (mer du Nord) : entre 0,14 et 0,36 µg/l
Norme de qualité environnementale (NQE) spécifique			
Bien à protéger	NQE		Remarque
Biocénoses aquatiques (eaux intérieures de surface selon la DCE)	Etape I : NQE-MA 2,8 µg/l (sans correction) NQE-CMA 3,6 µg/l (sans correction) En cas de dépassement de la norme : Etape II : prise en compte de la biodisponibilité ¹		toutes les valeurs : concentrations dissoutes BF : 0,5 µg/l
Biocénoses aquatiques (eaux côtières et eaux de transition selon la DCE)	Etape I : NQE-MA = 3,5 µg/l NQE-CMA = 4,5 µg/l En cas de dépassement de la norme :		BF : entre 0,14 et 0,36 µg/l pour la mer du Nord Réf. biblio. : bruit de fond OSPAR, 2004

Aux termes de la directive-fille, les données de la surveillance doivent être comparées dans un premier temps à la NQE déterminée. Si les valeurs mesurées dépassent cette NQE, il convient de comparer dans un second temps les valeurs mesurées à la NQE + bruit de fond. Si la NQE + bruit de fond sont dépassés, il convient d'appliquer aux valeurs mesurées une correction pour la biodisponibilité. Ces valeurs corrigées pour la biodisponibilité sont ensuite comparées à la NQE + bruit de fond.

N.B.: si la biodisponibilité est corrigée au moyen de la méthode MLB, le bruit de fond est déjà intégré dans la méthode MLB. Les valeurs mesurées qui ont été corrigées à l'aide de la méthode MLB doivent donc être comparées à la NQE sans addition du bruit de fond.

Toutes les concentrations de métaux sont exprimées en concentrations dissoutes.

Norme de qualité environnementale (NQE) globale pour tous les biens à protéger			
Bien à protéger	Concentration maximale (NQE-CMA)	Valeur de surveillance (NQE-MA)	Remarque
	Etape II : prise en compte de la concentration en COD		toutes les valeurs : concentrations dissoutes
Organismes benthiques	Pas de valeur seuil		
Empoisonnement secondaire	Pas de valeur seuil		Le cuivre est un élément essentiel dont l'ingestion dans l'organisme est réglementée
Consommation des poissons	Pas de valeur seuil		
Eaux destinées à la consommation humaine (98/83/CE)	2 mg/l		Dans l'eau du robinet

Légende :MLB = **M**odèle du **L**igant **B**iologique (modèle de calcul de la biodisponibilité)COD = **C**arbone **O**rganique **D**issousBF = **B**ruit de **F**ondMA = Concentration **M**oyenne **A**nnuelleOSPAR = **O**Slo and **P**ARis Convention (Commission OSPAR)

µg = microgramme (1 millionième de gramme)

NQE = **N**orme de **Q**ualité **E**nvironnementaleCMA = **C**oncentration **M**aximale **A**dmissibleDCE = **D**irective **C**adre sur l'**E**au

Fiche de données sur les substances

- Cuivre -

1 Substance

Nom:	cuivre (dissous et/ou biodisponible)
Nom IUPAC :	Cuivre
Désignation ISO ou CAS :	Cuivre (Cu)
Numéro CAS :	cuivre = 7440-50-8
Numéro CE :	231-159-6
Directive 67/548/CE, Annexe I Index	
Numéro dans liste 2006/11/CE (anciennement 76/464/CEE)	Liste II : métalloïdes et métaux
Dans le cadre de la recherche et de l'évaluation de tests de toxicité, on a utilisé entre autres les données suivantes d'identification des substances :	substance et n° CAS Cuivre = 7440-50-8 sulfate de cuivre (II) = 7758-98-7 oxyde de cuivre (I) = 1317-39-1 oxyde de cuivre (II) = 1317-38-0 Oxychlorure de cuivre = 1332-65-6
Code SANDRE	1392
Groupe de substances	métaux

2 Norme de qualité environnementale

2.1 Norme de qualité environnementale globale pour les enjeux (NQE Rhin)

Enjeu	Concentration maximale (NQE-CMA)	Valeur de surveillance (NQE-MA)	Remarque
Eaux intérieures de surface selon la DCE (rivières et lacs)	3,6 µg/l (sans correction)	2,8 µg/l (sans correction)	Concentration dissoute ² BF (Rhin) : 0,5 µg/l
Autres eaux de surface selon la DCE (eaux côtières et eaux de transition selon la DCE)	4,5 µg/l	3,5 µg/l (sans correction)	Concentration dissoute ² BF (mer du Nord) : entre 0,14 et 0,36 µg/l

BF = bruit de fond

2.2 Norme de qualité environnementale (NQE) spécifique

Enjeu	NQE ³	Remarque
Biocénoses aquatiques (eaux intérieures de surface selon la DCE)	Etape I : NQE-MA 2,8 µg/l (sans correction) NQE-CMA 3,6 µg/l (sans correction) En cas de dépassement de la norme : Etape II : prise en compte de la biodisponibilité ⁴	Toutes les valeurs : concentration dissoute ² BF (Rhin) 0,5 µg/l
Biocénoses aquatiques (eaux côtières et eaux de transition selon la DCE)	Etape I : NQE-MA = 3,5 µg/l NQE-CMA = 4,5 µg/l En cas de dépassement de la norme : Etape II : prise en compte de la concentration de COD	Concentration dissoute ² BF (mer du Nord) : entre 0,14 et 0,36 µg/l Réf. biblio. : bruit de fond OSPAR, 2004
Organismes benthiques	pas de valeur seuil	
Empoisonnement secondaire	pas de valeur seuil	Le cuivre est un élément essentiel dont l'ingestion

² Concentration dissoute, c'est-à-dire phase dissoute d'un échantillon d'eau obtenue par filtration (passage dans un filtre de 0,45 µm) ou par traitement équivalent.

³ Toutes les concentrations de métaux sont exprimées en concentrations dissoutes.

⁴ Aux termes de la directive-fille, les données de la surveillance doivent être comparées dans un premier temps à la NQE déterminée. Si les valeurs mesurées dépassent cette NQE, il convient de comparer dans un second temps les valeurs mesurées à la NQE + bruit de fond. Si la NQE + bruit de fond sont dépassés, il convient d'appliquer aux valeurs mesurées une correction pour la biodisponibilité. Ces valeurs corrigées pour la biodisponibilité sont ensuite comparées à la NQE + bruit de fond.

N.B.: si la biodisponibilité est corrigée au moyen de la méthode MLB, le bruit de fond est déjà intégré dans la méthode MLB. Les valeurs mesurées qui ont été corrigées à l'aide de la méthode MLB doivent donc être comparées à la NQE sans addition du bruit de fond.

Enjeu	NQE ³	Remarque
		dans l'organisme est réglementée
Consommation des poissons	pas de valeur seuil	
Eaux destinées à la consommation humaine (98/83/CE)	2 mg/l	(dans l'eau du robinet)

3 Informations générales sur la substance

3.1 Classification et identification

Phrases H et identification	Source
	Pour plus d'informations sur le cuivre et ses composés, on renverra au site de l'ECHA http://echa.europa.eu .

3.2 Critères de qualité disponibles pour les eaux de surface

Land /Ré-gion		Valeur	Remarque	Source
CIPR	OR	50,0 mg/kg	Concentration dans les matières en suspension	(CIPR 1994)
AT	NQE-MA	de 1,1 à 8,8 µg/l	En fonction de la dureté de l'eau	Règlement sur les objectifs de qualité 'Chimie' dans les eaux de surface (QZV Chemie OG), 2006, rév. 2010 https://www.bmlfuw.gv.at/wasser/wasser-oesterreich/wasserrecht_national/planung/QZV-ChemieOG.html
CH		2 µg/l (dissous) 5 µg/l (total)	La valeur de la concentration dissoute est déterminante. Si la valeur de la concentration totale est respectée, on peut partir du principe que la valeur de la concentration dissoute l'est également.	Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux), 1998, rév. 2015 https://www.admin.ch/opc/fr/classified-compilation/19983281/201510010000/814.201.pdf
D	NQE-MA	160 mg/kg MS	Concentration dans les matières en suspension	Ordonnance sur les eaux de surface - 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	NQE-MA	1,0 µg/l	Concentration dissoute avec prise en compte du bruit de fond et de la biodisponibilité pour les eaux intérieures de surface	Arrêté du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2015

Land /Région		Valeur	Remarque	Source
NL	NQE-MA	2,4 µg/l	Eaux intérieures de surface intérieures, dissous, correction BF impossible ⁵	Regeling monitoring kaderrichtlijn water http://wetten.overheid.nl/BWBR0027502/
NL	NQE-MA	1,1 µg/l	Autres eaux de surface, dissous, correction BF possible	Regeling monitoring kaderrichtlijn water http://wetten.overheid.nl/BWBR0027502/

MS = matière sèche

3.3 Mode d'action et utilisation

Le cuivre est un métal de transition très répandu dans la croûte terrestre et présent dans différentes concentrations géogéniques dans les eaux. En faibles concentrations, il constitue un élément trace essentiel à la vie de tous les organismes ; en concentrations surélevées, il est toutefois hautement toxique pour les organismes aquatiques.

En plus de son utilisation sous forme de cuivre raffiné et comme composé d'alliages, on le retrouve dans différents composés cuivreux comme biocide et dans différents secteurs agricoles comme fongicide. Les matières actives usuelles sont aujourd'hui l'oxychlorure de cuivre et l'hydroxyde de cuivre (Wenzel, Schlich, Shemotyuk and Nendza, 2015).

Autorisation dans les Etats riverains du Rhin (autorisations et interdictions nationales) : le cuivre et certains de ces composés figurent dans l'annexe 1 du règlement (CEE) n° 793/93 sur les substances existantes, dans l'annexe 1 de la directive 91/414/CEE sur les produits phytopharmaceutiques, dans le règlement (CE) n° 1107/2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, ainsi que dans l'annexe 1 de la directive 98/8/CE sur les biocides (Wenzel et al, 2015).

4 Propriétés physico-chimiques de la substance

Propriété		Source
Solubilité dans l'eau	Le cuivre métallique est très peu soluble dans l'eau (< 1 mg/l). En revanche, les sels de cuivre sont généralement aisément solubles dans l'eau, par ex. le sulfate de cuivre pentahydraté avec 220 g/l.	(Wenzel et al., 2015) (ECHA 2014)
Densité	non pertinent	
Pression de vapeur	non pertinent	
Constante de Henry	non pertinent	

5 Comportement et persistance dans l'environnement (pour autant que l'on dispose d'informations)

Propriété		Source
Dégradation biotique et abiotique		
Stabilité hydrolytique (DT ₅₀)	non applicable	

⁵ Quand sont contrôlés les résultats de la surveillance, on peut appliquer une correction en tenant compte des paramètres de qualité de l'eau qui influencent la biodisponibilité des métaux. Le chapitre 8.1 fournit des informations plus détaillées sur la prise en compte de la biodisponibilité.

Propriété		Source
Photostabilité (DT ₅₀)	non applicable	
Facilement biodégradable (oui/non)	non applicable	
si pertinent : métabolites significatifs	non applicable	
Comportement de sorption		
log P _{ow}	non applicable	
K _{oc}	non applicable	
Coefficient de partage eau-MES (K _{p_{susp}})	30 246 l/kg	Heijerick et al, 2005
Coefficient de partage eaux-sédiment (K _{p_{sed}})	24 409 l/kg	Heijerick et al, 2005
Log K _{p_{susp}}	4,7 (base de référence : l/kg)	Crommentuijn, et al 1997
Bioaccumulation		
FBC (poisson)	non pertinent	Van Sprang et al., 2008
FBA (poisson)	non pertinent	Van Sprang et al., 2008
FBA _m (facteur de bioamplification)	non pertinent	

6 Effet sur les biocénoses aquatiques

6.1 Protection des organismes aquatiques

Différentes études sur les poissons et d'autres organismes aquatiques ont montré que le cuivre agissait en première ligne sur les branchies et les surfaces branchiales des organismes. Ces organes sont les plus exposés aux affections chroniques et aiguës. La composition de l'eau joue un rôle important au niveau des impacts observés. La biodisponibilité du cuivre, et par conséquent son impact toxique, dépendent entre autres des paramètres COD, pH et dureté de l'eau, également pour les algues, les cyanobactéries et les plantes aquatiques.

On dispose de très nombreuses données sur les effets du cuivre tant aigus que chroniques, de sorte qu'une évaluation statistique peut être effectuée par application de la méthode Species Sensitivity Distribution (SSD) (Wenzel et al., 2015). Les données tirées de sources diverses figurent en annexe. On renoncera donc à une présentation de données individuelles au chapitre 6.1 et on renverra à cette annexe. Les données ont été regroupées à partir de différents rapports d'évaluation.

Les données citées en annexe 1 montrent que les différences entre les valeurs d'impact d'algues, plantes aquatiques, invertébrés et poissons sensibles ne sont que faibles.

L'évaluation de l'impact aigu et de l'impact chronique montre également que le rapport entre impact aigu et chronique (ACR) peut varier entre 2 et environ 10. Pour les espèces sensibles, il est souvent mentionné un ACR de 2-3.

Citation tirée de l'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 Protection des organismes benthiques⁶

Conformément au chap. 2.4.2 du document guide technique (TGD) sur les NOE, il serait utile de déterminer une norme de qualité environnementale (EC, 2011). On a renoncé à déterminer une NOE pour les sédiments dans le cadre des travaux de la CIPR. On trouve moins de données de toxicité pour les sédiments que pour l'eau. De plus, le cuivre est facilement mesurable dans l'eau. La NOE fixée pour l'eau protège également les organismes benthiques.

6.3 Protection des espèces animales 'piscivores' (Secondary Poisoning)

On trouve dans le vRAR (Van Sprang et al., 2008 ((ECI), 2008)) une analyse du 'Secondary Poisoning' des espèces piscivores par le cuivre. Il découle des données disponibles qu'une bioaccumulation et une accumulation dans les chaînes alimentaires ne sont pas pertinentes pour le cuivre.

Le cuivre est un élément trace dont l'ingestion est régulée dans l'organisme. Le niveau variable d'absorption du cuivre s'explique par la variabilité des besoins en cuivre. Ceux-ci varient en fonction de l'espèce, de la taille, de la phase de vie et de la saison. La régulation du cuivre s'opère dans toutes les espèces et dépend de l'espèce et de la phase de vie.

On dispose de suffisamment de preuves sur les chaînes alimentaires aquatiques et terrestres pour affirmer que le cuivre ne s'accumule pas dans la chaîne alimentaire. Des études de terrain confirment cette non-accumulation dans la chaîne alimentaire. Il n'est donc pas nécessaire de déterminer une norme de qualité.

7 Impact sur la santé humaine

Le seuil de détermination d'une norme sur la base des impacts sur la santé humaine n'est pas dépassé.

8 Calcul des normes de qualité environnementale

8.1 Calcul de la norme de qualité environnementale pour la protection des organismes aquatiques

8.1.1 Eaux intérieures de surface

NOE-MA

Les éléments de départ suivants sont pris en compte pour déterminer une norme pour le cuivre en tant que substance significative pour le Rhin :

- directive 2000/60/CE (directive cadre sur la politique de l'eau),
- Lignes directrices pour la détermination de normes de qualité environnementale – TGD-EQS (EC, 2011)

Pour les organismes aquatiques, la part dissoute des ions métalliques est particulièrement importante pour l'absorption du cuivre par les organismes et son impact sur les organismes. Dans l'évaluation des tests de toxicité, il est donc essentiel d'estimer la concentration dissoute : la concentration dissoute est un meilleur indice de toxicité que la concentration totale. Dans ce cadre, la concentration dissoute est un meilleur indice de toxicité que la concentration totale.

⁶ Optionnel : peut être renseigné si l'on dispose d'informations

Détermination d'une norme sur la base de données de toxicité non corrigées

Pour le cuivre, on dispose de suffisamment de données de toxicité aiguë et chronique pour calculer par SSD une HC5-50 correspondant aux TGD-EQS.

A partir de la distribution log-normale des données de toxicité chronique, il est déterminé pour le cuivre une HC5-50 de 5,68 µg/l (Wenzel et al., 2015). La base de données pour le calcul des valeurs est jointe en annexe 1. La fig. 1 présente la distribution de fréquence cumulée.

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

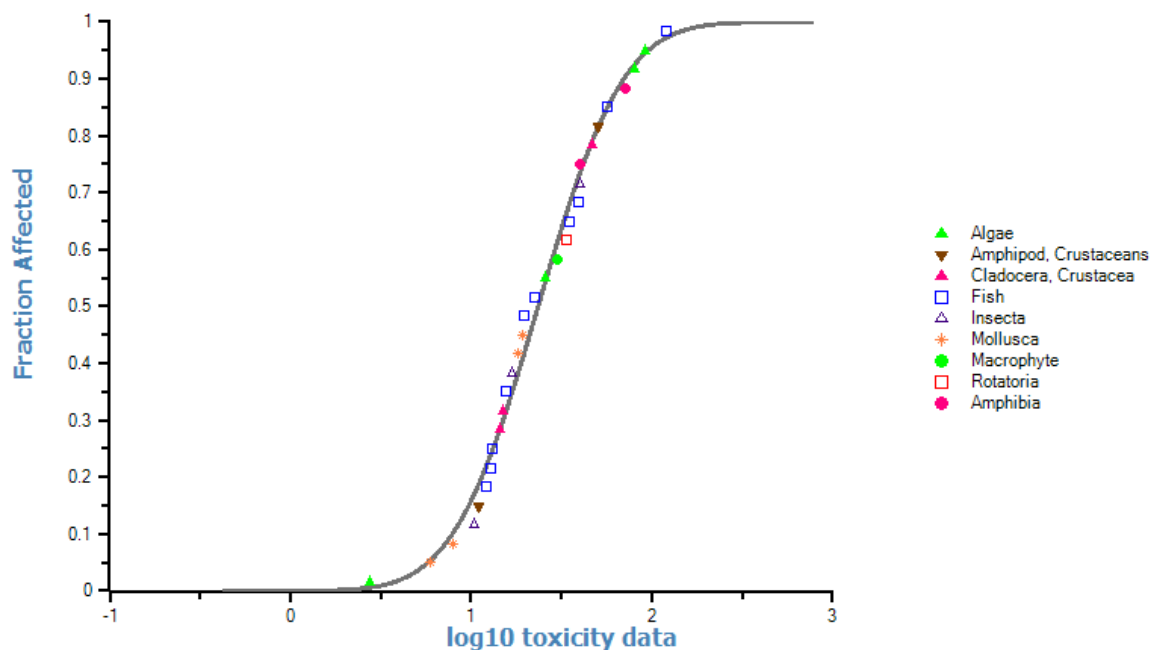


Figure 1 : Distribution de fréquence cumulée des valeurs moyennes non normalisées pour la CSEO des organismes d'eau douce. (Source : Wenzel 2014)

Etant donné que l'on dispose pour le cuivre de CSEO pour 30 espèces et de résultats à partir de mésocosmes, un FS = 2 est jugé approprié comme NOE Rhin et appliqué à la valeur HC5 de 5,68 µg/l. C'est ainsi que l'on obtient en l'arrondissant une NOE-MA de 2,8 µg/l.

La valeur de la norme du cuivre est la suivante : NOE-MA = 2,8 µg/l

L'inconvénient d'utiliser des données de toxicité non standardisées est qu'il reste une variation importante entre les espèces dans quelques cas. La toxicité moyenne déterminée pour une espèce est donc moins fiable. Il convient de vérifier si la NOE-MA déterminée de cette manière offre une protection pour les eaux de composition variable.

La plupart des études pratiques de toxicité sont effectuées avec des concentrations relativement faibles de COD dans le milieu testé. Ceci signifie que le cuivre présent dans ces études l'est en grande partie sous forme dissoute (c'est-à-dire disponible).

La valeur HC5 (sans facteur de sécurité), qui peut être déterminée sur la base de données de toxicité non corrigées (valeur : 5,68 µg/l) est légèrement inférieure à la CPSE déterminée pour les fleuves dont la composition correspond à 10-90% de celle des fleuves européens. Cette CPSE est de 7,5 µg/l. Elle est également inférieure à celle (de 7,8 µg/l) déterminée pour le cuivre dans le vRAR pour l'écorégion la plus sensible.

La norme déterminée sur la base de données de toxicité non corrigées offre donc une protection suffisante à la plupart des masses d'eau.

Le relevé synoptique du chapitre 3.2 montre que d'autres exigences de qualité s'appliquant au cuivre sont également ancrées dans la législation des Etats membres. L'Allemagne par exemple fixe par ex. une valeur de 160 mg/kg de MS à respecter dans les matières en suspension. La France a fixé une NQE-MA de 1,0 µg/l prenant déjà en compte le bruit de fond et pouvant également prendre en compte la biodisponibilité. La valeur de 2,4 µg/l fixée aux Pays-Bas peut aussi être adaptée en fonction de la biodisponibilité mais sans prise en compte cependant du bruit de fond.

NQE-CMA

Une NQE-CMA de 1,3 µg/l est calculée sur la base de la C(E)L50 la plus basse pour les organismes standardisés algues, daphnies et poissons (13 µg/l) et d'un facteur de sécurité de 10. Cette valeur est inférieure à la NQE-MA. Etant donné qu'il existe un nombre suffisant de données d'impact aigu, il convient d'utiliser la méthode SSD afin de déterminer une NQE-CMA plus fiable.

On dispose de données suffisamment bonnes de toxicité aiguë du cuivre sur les organismes d'eau douce pour 72 espèces issues de 11 groupes taxonomiques (amphibiens, poissons, macrocrustacés, insectes, bryozoaires, rotifères, mollusques, annélidés, algues, macrophytes et cyanobactéries). Des C(E)L50 spécifiques aux espèces ont été utilisées dans un SSD sans normalisation des paramètres physico-chimiques de l'eau. Il a été calculé une HC5 générique de 7,13 µg/l (Wenzel et al., 2015). La base de données pour le calcul de la valeur HC5 à partir des données d'impact aigu est jointe en annexe 1. La fig. 2 présente la distribution de fréquence cumulée des valeurs CL(E)50.

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

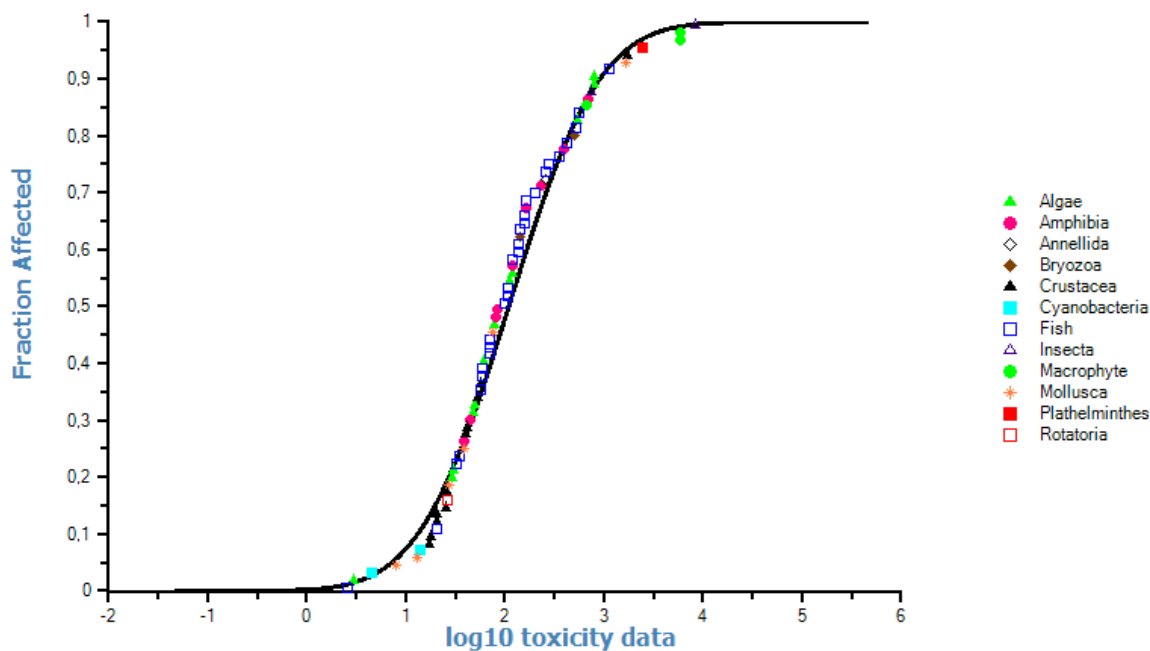


Figure 2 : distribution de fréquence cumulée des valeurs moyennes non normalisées pour la CE50 des organismes d'eau douce. (Source : Wenzel 2014)

Dans la plupart des eaux de surfaces naturelles, les différences entre toxicité aiguë et toxicité chronique ne sont que mineures (voir annexe 3). On dispose de très nombreuses données sur les impacts aigus et chroniques, et il est déterminé un rapport entre impact aigu et impact chronique (ACR) de 2,1 pour les daphnies et de 2,6 pour les poissons. En regard du faible rapport entre impact aigu et impact chronique, le facteur de sécurité de 10 peut être abaissé. Le FS pour la NQE-CMA est fixé à 2 et appliqué à la valeur HC5 à partir des données d'impact aigu.

$NQE-MA = 7,1 \text{ } [\mu\text{g/l}] / 2 = 3,55 \text{ } [\mu\text{g/l}]$, arrondi à 3,6 $[\mu\text{g/l}]$.

La valeur de la norme du cuivre est la suivante : NQE-CMA = 3,6 $\mu\text{g/l}$

Bruit de fond pour le Rhin

La concentration de cuivre dans les contrôles des différents milieux analysés dans des biotests aquatiques est généralement $< 0,5 \text{ } \mu\text{g/l}$; le milieu du test 201 « Test de croissance des algues et cyanobactéries » ne contient même que $0,012 \text{ } \mu\text{g/l}$ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (OECD, 2011).

On trouvera en annexe un passage (en anglais) avec des informations sur les bruits de fond (BF) du cuivre au sein de l'UE. La médiane du BF en Europe est de $0,88 \text{ } \mu\text{g/l}$. Le BF moyen s'élève aux Pays-Bas à $0,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ ($0,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ (Osté, L (2013)).

Dans le cas de l'Allemagne, il est indiqué pour le BF une médiane de 1,03 µg/l de cuivre dissous (Birke, 2006). En regard de ces valeurs, on peut poser l'hypothèse d'un bruit de fond de cuivre dissous d'env. 0,5 à 1 µg/l pour le Rhin. Comme le bruit de fond pour le Rhin est inférieur à la NOE-MA proposée, il n'est pas nécessaire de prendre en compte un quelconque BF supplémentaire dans le Rhin et son bassin.

Les législations nationales des Etats membres considèrent parfois le bruit de fond de manière différente. En France par ex., le bruit de fond est pris en compte dans la NOE-MA (voir chapitre 3.2).

Vérification des données de surveillance

Une norme générique de concentration dissoute de cuivre est déterminée pour l'évaluation des données de surveillance. Quand est constaté un dépassement de cette norme générique, on **peut** effectuer une correction pour la disponibilité du métal en tenant compte de l'influence du pH, du COD, de la dureté de l'eau et d'autres paramètres significatifs dans le cadre de l'examen des données de surveillance.

L'annexe 5 montre un exemple dans lequel la valeur HC5-50 non corrigée est transformée en HC5-50 locales aux points d'analyse dans le Rhin quand sont pris en compte le pH, le COD et les valeurs de dureté de l'eau. Il en découle des HC50-5 locales comprises entre 4 et 10 µg Cu/l sans FS appliqué à la HC5-50.

L'impact du COD, du pH et de la dureté sur la HC5-50 est comparable à l'effet de ces paramètres sur la NOE-MA et la NOE-CMA à hauteur des points d'analyse sélectionnés.

Il existe différents modèles de calcul de la concentration de cuivre biodisponible.

8.1.2 Autres eaux de surface

[sur la base du chapitre 3.2.7 du *Voluntary Risk Assessment Report of Copper and Copper Compounds* dans le document *vrrar_effects_part_4_en.rtf* sur le site internet <http://echa.europa.eu/copper-voluntary-risk-assessment-reports>; téléchargé le 16 juin 2015]

NQE-MA

La norme déterminée pour le milieu marin se fonde sur le voluntary Risk Assessment Report établi pour le cuivre (vRAR). Dans le vRAR, la CPSE fixée pour les eaux marines se fonde sur les données de haute qualité disponibles de toxicité (Ri 1) sur les espèces marines. Ce jeu de données rassemble au total 51 CSEO pour 24 espèces issues de 8 groupes taxonomiques. Les espèces représentées dans le jeu de données sont les suivantes :

- algues : *Phaeodactylum tricornutum*, *Skeletonema costatum*,
- algues macroscopiques : *Macrocystis pyrifera* et *Fucus vesiculosus*,
- mollusques : *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Prototheca staminea*, *Crasostrea gigas*, *Mercenaria mercenaria*, *Placopecten magellanicus*,
- un annélide : *Neanthes arenaceodentata*,
- crustacés : les décapodes *Pandalus danae*, *Penaeus mergulensis* und *Penaeus monodon*, les copépodes *Eurytemora affinis*, *Tisbe battagliai* et *Tisbe furcada* et le branchiopode *Artemia franciscana*,
- un échinoderme : *Paracentrotus lividus*,
- cnidaires : *Acropora tenuis*, *Goniastrea aspera*, *Lobophytum compactum* et
- poissons : *Cyprinodon variegatus*, *Atherinopsis affinis*.

A l'aide d'une extrapolation statistique (Species Sensitivity Distributions, SSD), une HC5 de 4,6 µg/l a été déterminée à partir de valeurs CSEO. En raison de la relation existant entre la toxicité et la teneur en carbone organique dissous (COD), les données d'écotoxicité ont été standardisées sur la base de concentrations de 0,2 mg/l, 0,5mg/l et 2,0 mg/COD/l. Le choix de trois teneurs en COD se fonde sur les valeurs de COD du modèle MAMPEC utilisé pour évaluer les risques émanant des peintures antifouling utilisées en navigation maritime. Ce modèle fixe une teneur en COD de 2,0 mg/l de COD pour les eaux côtières et les ports de plaisance et de 0,2 mg/l pour la pleine mer. Le vRAR donne également une vue d'ensemble des teneurs en COD dans différents types d'eaux salées. Ces teneurs sont reproduites dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 2 : synthèse des niveaux de COD (fourchette ou moyenne) dans les estuaires (salinité 5‰; Abril et al. 2002)

Estuaires	COD en mg/l
Escaut	2,9 - 3,5
Rhin	1,8 - 2,4
Gironde	1,1 - 1,8
Tamise	2,6
Elbe	3,1
Ems	5,1
Sado	3,6
Douro	1,9
Loire	2,4

Tableau 3 : synthèse de niveaux de COD dans la mer du Nord et dans l'Atlantique (Ferrari et al. 2000 ; Obernoster und Herdndl 2000)

Zone d'étude	DOC (moyenne (SD) ou fourchette) en mg/l	Source bibliographique
Rhin - onde	6,5 (0,9)	Ferrari et al., (2000)
Côte de la mer du Nord	4,4 - 9,9	Obernoster und Herdndl, 2000
Océan Atlantique (pleine mer)	1,7 (0,9)	Ferrari et al., (2000)

Zone d'étude	DOC (moyenne (SD) ou fourchette) en mg/l	Source bibliographique
Océan Atlantique (eaux profondes (> 500 m))	0,7	Ferrari et al., (2000)

Tableau 4 : les HC5 indiquées ci-après (tableau repris du vRAR) ont été calculées sur la base d'un jeu de données standardisé :

Scénario	HC5 avec une limite de confiance de 50% ($\mu\text{g/l}$) et l'application de la meilleure distribution	HC5 avec une limite de confiance de 50% ($\mu\text{g/l}$) et l'application de la distribution log normale (ETX)
COD = 0,2 mg/l	1,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ Log extrême	1,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ marginal ($p = 0,05$)
COD = 0,5 mg/l	2,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Log extrême	1,9 $\mu\text{g l}^{-1}$ marginal ($p = 0,05$)
COD = 2,0 mg/l	5,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Log extrême	4,4 $\mu\text{g l}^{-1}$ marginal ($p = 0,05$)

Les CSEO de toutes les études Ri 1 se fondent sur des teneurs mesurées de cuivre total dissous et il n'est donc pas nécessaire d'appliquer ici une correction pour le bruit de fond. Le vRAR donne au final comme CPSE marine une HC5-50 de 5,2 $\mu\text{g/l}$ pour une teneur en COD de 2,0 mg/l. Avec 4,4 $\mu\text{g/l}$ (valeur standardisée), la CSEO de l'algue *Phaedodactylum tricorutum* est la seule CSEO publiée dans une étude qui soit plus basse que cette HC5-50. En l'absence d'études de terrain et/ou d'études mésocosmiques suffisamment fiables, un accord a été trouvé au sein du TC NES (technical committee for new and existing substances) sur l'application d'un facteur de sécurité de 2 et la détermination d'une CPSE de 2,6 $\mu\text{g/l}$ (JRC, 2008). En regard du nombre important de données disponibles, le TC NES a estimé que le facteur de sécurité pourrait être abaissé à terme si la HC5 était confirmée par des données mésocosmiques fiables, représentatives et univoques (JRC, 2008)⁷.

Il est indiqué dans le vRAR à propos du facteur de sécurité qu'en appliquant un facteur de sécurité de 2 on obtient des CPSE proches du bruit de fond. La concentration moyenne de cuivre des échantillons Ri 1 utilisés dans la SSD s'élève à 2,5 $\mu\text{g/l}$ et la médiane à 2,0 $\mu\text{g/l}$. D'après les rédacteurs du vRAR, cela signifie que la CPSE offre probablement une « surprotection ».

Il existe une étude mésocosmique réalisée en 2009 (Foekema et al., 2011 ; 2015). Cette étude a été effectuée pour valider la HC5 standardisée et le RIVM (institut national néerlandais de la santé publique et de l'environnement) en a tiré une synthèse et une évaluation (voir annexe). Des populations d'espèces indigènes et néozoaires ont été exposées en continu pendant 82 jours à différentes concentrations de cuivre. Les concentrations mesurées de cuivre dissous s'élevaient à 1,0 $\mu\text{g/l}$ dans l'échantillon de contrôle et à 2,9 - 5,7 - 9,9 - 16 - 31 $\mu\text{g Cu/l}$ dans les échantillons dosés. L'étude mésocosmique débouche sur une CSEO de 9,9 $\mu\text{g Cu/l}$ obtenue sur la base d'effets notables sur la reproduction de la coque commune *Cerastoderma edule*, espèce introduite, sur la turbidité et, dans une moindre mesure, sur le périphyton et les copépodes. La CSEO est de 5,7 $\mu\text{g Cu/l}$.

La CSEO mésocosmique de 5,7 $\mu\text{g Cu/l}$ est analogue à la HC5 standardisée de 5,2 $\mu\text{g Cu/l}$ fixée pour une valeur de COD de 2 mg/l mais la teneur en COD dans le mésocosme étaient supérieures à 2 mg/l. Les teneurs en COD s'élevaient à 2,4 mg COD/l dans l'échantillon de contrôle quand ont été mis en place les mésocosmes mais ont augmenté dans le courant de l'étude jusqu'à une concentration de COD de 4,2 mg/l. Au stade de la

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. »

concentration maximale de 31 µg Cu/l, on a relevé des teneurs en COD nettement supérieures à partir du 19^e jour, avec des valeurs comprises entre 6,2 et 6,8 mg COD/l après 84 jours, au stade de 16 µg Cu/l, cette hausse a été constatée à partir du 43^e jour avec des valeurs de l'ordre de 5,4 à 5,8 mg COD/l après 84 jours. Dans les échantillons dosés à 2,9, 5,7 et 9,9 µg Cu/l, l'évolution de la teneur en COD était comparable à celle observée dans l'échantillon de contrôle. La teneur moyenne en COD dans les échantillons dosés à 9,9 µg Cu/l s'élevait à 3,6 mg COD/l (Foekema et al., 2015).

Pour comparer la CSEO dans le mésocosme et la HC5, Foekema et al. (2015) ont corrigé la HC5 de 5,2 µg Cu/l pour 2 mg COD/l en la calculant pour 3,6 mg COD/l à l'aide de la formule de correction du COD indiquée dans le vRAR⁸. La HC5 correspondante pour 3,6 mg COD/L est de 7,5 µg Cu/l (fourchette de 6,9 – 8,6 µg Cu/l). Étant donné que ces valeurs sont comprises entre la CSEO et la CMEO du mésocosme, celui-ci n'apporte aucune preuve définitive d'une absence d'effets au niveau de la HC5. La reproduction de coques dans le mésocosme baisse nettement à partir de 5,7 µg Cu/l : quand sont atteints 9,9 µg Cu/l, le nombre de juvéniles ne représente plus que 18,5 % de celui de l'échantillon de contrôle. On obtient par calcul une CE10 de 6,2 µg Cu/l à partir des données de reproduction, cette valeur étant plus basse que la HC5 de 7,5 µg Cu/l. Il en découle que la HC5 ne protège pas les coques de l'impact du cuivre dans le mésocosme.

La formule de correction tirée du vRAR peut également être utilisée pour calculer rétrospectivement une CSEO pour une teneur de 2 mg COD/l à partir de la CSEO mésocosmique obtenue pour une teneur de 3,6 mg COD/l, ce qui donne une CSEO de 4,0 µg Cu/l et une CMEO de 6,9 µg/l. Transposée pour une teneur en COD de 2 mg/l, la CE10 des coques est égale à 4,3 µg Cu/l.

En synthèse, on obtient les données suivantes pour une COD de 2 mg/l :

vRAR : HC5 = 5,2 µg Cu/l
CPSE = 2,6 µg Cu/l

Mésocosme : CSEO = 4,0 µg Cu/l
CE10_{coque} = 4,3 µg Cu/l
CMEO = 6,9 µg Cu/l

On peut conclure de cette comparaison que le mésocosme ne constitue pas une base suffisante pour abaisser à 1 le facteur de sécurité et pour rehausser ainsi la CPSE à 5,2 µg Cu/l. En revanche, une CPSE de 2,6 µg Cu/l est peut-être 'surprotectrice' en comparaison avec la CSEO tirée du mésocosme.

On pourrait utiliser à titre alternatif la CSEO corrigée du mésocosme (4,0 µg Cu/l pour une COD de 2 mg/l) comme NQE-MA. Une telle approche s'écarte cependant de la procédure usuelle où un facteur de sécurité d'au moins 2 est toujours appliqué à la CSEO d'un mésocosme.

Une seconde option pourrait consister à considérer les HC5 ajustées à partir des autres distributions. La HC5 de 5,2 µg Cu/l repose sur une approche dite de *log extrême*. Elle est choisie au-dessus de la HC5 obtenue selon une distribution log-normale dans ETX (Van Vlaardingen et al., 2004). L'argument invoqué pour cette approche est que deux des trois tests *goodness-of-fit* (*qualité d'ajustement*) sont écartés pour une distribution log-normale dans ETX. On retient ici en règle générale qu'il n'est pas souhaitable de s'écarter de l'hypothèse d'une distribution log-normale, sauf si la préférence est accordée à une autre distribution sur la base d'une explication mécanistique. Brock et al. (2011) mentionnent que le résultat de tests *goodness-of-fit* dans ETX est particulièrement sensible pour la quantité de points de données. Dans le cas de jeux importants de données,

⁸ La formule de correction est la suivante : $HC5_{3,6 \text{ mg COD/l}} = HC5_{2 \text{ mg COD/l}} \times (3,6/2)^{0,6136}$

un écart par rapport à la distribution normale est plus facile à démontrer. Selon Brock et al. (2011), on peut accepter que le test *goodness-of-fit* ne soit pas respecté si la courbe ajustée se trouve à l'extrémité de la distribution *worst-case*, c'est-à-dire si la plupart des points de données situés autour de la HC5 sont à droite de la courbe. C'est le cas pour le cuivre. La HC5 obtenue selon ETX est de 4,4 µg Cu/l pour une COD de 2 mg/l. Cette valeur concorde bien avec la CSEO et la CE10 obtenues dans l'étude mésocosmique et respectivement de 4,0 et de 4,3 µg Cu/l. On propose d'examiner la HC5 de 4,4 µg Cu/l comme CPSE pour une COD de 2 mg/l.

Ceci signifie qu'il n'est pas appliqué de facteur de sécurité à la HC5. On peut justifier ce choix à partir des arguments suivants :

- on dispose d'un jeu important de données et la qualité des études individuelles est élevée
- le jeu de données se caractérise par une importante diversité taxonomique
- la HC5 log-normale offre une protection vis-à-vis de la CSEO individuelle la plus basse (la CSEO standardisée de 4,4 µg Cu/l pour *Phaedodactylum tricornutum* est égale à la HC5 log-normale)
- la CSEO et la CE10 de l'étude mésocosmique sont proches de la HC5 et la confirment
- si un facteur de sécurité plus élevé est appliqué, on risque d'obtenir une CPSE proche du bruit de fond

La question est ensuite de savoir si une CPSE de 4,4 µg Cu/l peut directement être utilisée comme NQE-MA pour les eaux salées. Il est nécessaire à cette fin d'évaluer si une standardisation à 2 mg COD/l est acceptable pour les eaux côtières et les eaux de transition auxquelles est destinée la NQE marine, conformément à la directive cadre Eau (DCE). Pour les stations importantes du réseau d'analyse 'eaux salées' (Bogaart-Scholte et al. 2014), il convient de faire appel pour cet exercice aux teneurs en COD de 2014 via la banque des données de surveillance 'Rijkswaterstaat Waterbase'⁹. Le tableau ci-dessous présente en synthèse les analyses mensuelles ou bi-hebdomadaires de 25 stations du bassin de l'Ems/Dollard, de la mer des Wadden, de la mer du Nord et des eaux (côtières) zélandaises jusqu'à 10 km des côtes. Les sites utilisés pour le contrôle et le rapportage dans le cadre de la DCE sont indiqués en caractères gras.

Tableau 5 : COD en 2014 en mg/l dans différents sites d'analyse

		COD en 2014 [mg/l]			
		Moyenne annuelle	Mé-diane	Min.	Max.
Groote Gat noord	Dollard	6,9	6,9	4,8	10,9
Bocht van Watum	Ems	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 à 2 km de la côte	mer du Nord	1,4	1,4	1,0	2,3
Goeree à 6 km de la côte	mer du Nord	1,4	1,4	1,0	1,8
Noordwijk à 2 km de la côte	mer du Nord	1,6	1,5	1,1	2,9
Rottumerplaat à 3 km de la côte	mer du Nord	1,9	1,8	1,4	2,6
Schouwen à 10 km de la côte	mer du Nord	1,2	1,2	0,8	1,5
Terschelling à 10 km de la côte	mer du Nord	1,3	1,3	0,9	1,8
Walcheren à 2 km de la côte	mer du Nord	1,3	1,3	1,0	1,7
Boomkensdiep	mer du Nord,	1,5	1,5	1,1	2,0
	Teschelling				
Lodijkse Gat	Escaut orientale	2,0	2,0	1,3	2,5
Wissenkerke	Escaut orientale	1,5	1,4	1,2	1,8

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

		COD en 2014 [mg/l]			
		Moyenne annuelle	Mé-diane	Min.	Max.
Zijpe	Escaut orientale	2,0	2,0	0,9	2,6
Partie est du polder de Soelekerke	Veersemeer	3,1	3,1	2,6	3,5
Dantziggat	Mer des Wadden, Ameland	2,4	2,4	1,6	3,1
Partie est de Huibertgat	Mer des Wadden, Borkum	2,1	2,0	1,4	2,9
Partie nord de Marsdiep	Mer des Wadden, Den Helder	1,8	1,8	1,2	2,6
Partie ouest de Doove Balg	Mer des Wadden, Texel	2,4	2,4	1,3	2,9
Vliestroom	Mer des Wadden, Vlieland	1,8	1,7	1,3	2,3
Hansweert geul	Escaut occidentale	2,8	2,7	2,2	3,6
Terneuzen, bouée 20	Escaut occidentale	2,2	2,2	1,9	2,9
Vlissingen, bouée SSVH	Escaut occidentale	1,7	1,7	1,5	2,2

Il ressort de ces données que la teneur en COD est supérieure à 2 mg/l dans le bassin Ems-Dollard et dans la mer des Wadden mais inférieure à cette valeur dans la mer du Nord. Standardiser la norme à une teneur de COD de 2 mg/l reviendrait éventuellement à sous-protéger certains sites pendant une partie de l'année. Le document guide DCE (CE, 2011) prescrit comme règle de départ pour une norme générique que celle-ci doit offrir une protection dans au moins 95 % des situations.

Le 5^e percentile de toutes les analyses s'élève à 1,1 mg COD/l, la moyenne à 2,3 mg COD/l, la médiane à 2,0 mg COD/l, le minimum à 0,83 mg COD/l et le maximum à 10,9 mg COD/l. Le 5^e percentile des moyennes annuelles de tous les sites s'élève à 1,3 mg COD/l. Sans compter les sites situés à 6 et à 10 km de la côte, c'est-à-dire en dehors de la zone de 1 mile marin, à laquelle s'applique la définition DCE des zones côtières, on obtient un 5^e percentile de 1,4 mg COD/l. Le 5^e percentile de tous les sites de contrôle s'élève à 1,4 mg COD/l.

On propose donc de prendre la valeur de 1,4 mg COD/l comme référence pour la NQE-MA à appliquer aux eaux salées. Transposée pour cette teneur en COD de 2 mg/l, la HC5 est égale à 3,5 µg Cu/l.

La NQE-MA générique pour les eaux salées est donc fixée à 3,5 µg Cu/l. Cette valeur fait foi pour une teneur mesurée en COD de 1,4 mg COD/l. Dans le cadre de contrôles de la norme, il peut être appliqué une correction de COD spécifique en fonction du site d'analyse.

NQE-CMA

Pour la NQE-CMA dans les autres eaux de surface, on part de l'hypothèse d'un même rapport entre NQE-MA et NQE-CMA que pour les eaux douces de surface, à savoir d'un facteur de $3,6 / 2,8 = 1,29$.

Eu égard à ce rapport, il est fixé une NQE-CMA de 4,5 µg Cu/l pour les autres eaux de surface.

Bruit de fond et correction de la biodisponibilité

Bruit de fond pour les autres eaux de surface

OSPAR a estimé les concentrations dissoutes de cuivre (bruit de fond) des zones situées loin des côtes. Une fourchette de valeurs allant de 0,140 à 0,360 µg/l (OSPAR, 2004) est indiquée pour la région II (mer du Nord).

Il est encore discuté de la valeur la plus probable à retenir. A noter que ce bruit de fond est faible par rapport à la NQE-MA proposée.

Vérification des données de surveillance

Pour les organismes d'eau salée, il n'est pas mis au point de MLB étant donné que la bio-disponibilité dans l'eau salée est uniquement fonction du COD. La raison en est que la concentration de pH, Ca et Mg est relativement constante dans les eaux marines. On constate cependant une bonne corrélation entre la toxicité et la concentration de COD. Ceci justifie une étape de correction prenant en compte l'influence du COD sur les résultats des mesures.

8.2 Calcul de la norme de qualité environnementale pour la protection des organismes benthiques

Voir chapitre 6.2

8.3 Calcul de la norme de qualité environnementale pour la protection des espèces animales 'piscivores'

Voir chapitre 6.3

8.4 Calcul de la norme de qualité environnementale pour la consommation des poissons

NQE-MA rapportée à l'alimentation humaine

La bioaccumulation du cuivre dans le biote n'est pas considérée significative (voir chapitres 6.3 et 7). Cette section sur les impacts de ce type sur la santé humaine n'est donc pas traitée plus en détail.

8.5 Norme de qualité environnementale pour la protection de l'eau potable et sa production

Aux termes de la directive communautaire 98/83/CE (relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, anciennement 80/778/CEE), il convient d'appliquer à l'eau du robinet une valeur maximale de 2 mg Cu/l pour la protection de l'eau potable.

8.6 Norme de qualité environnementale globale pour les enjeux

L'enjeu déterminant est la protection des organismes aquatiques.

9 Sources bibliographiques

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, Luttk 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).

CIPR (1994). Programme d'Action Rhin - Fiches de données sur les substances pour les objectifs de référence. CIPR - Commission Internationale pour la Protection du Rhin.

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 Schampelaere, 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.

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.

OZV Chemie OG (2006). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – OZV 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

Taxonomic group	Common name	Species	Species (Mean) Acute Value (µg Cu/L) total
	Northern squawfish	<i>Ptychocheilus orego</i>	20.3
	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	End-point	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	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)

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	End-point	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella vulgaris	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)
Chlorella sp. (PNG isolate)		CuSO ₄ (analytical grade)	3 d	growth	2.3		S			artificial	Levy et al. 2009
Chlorella sp. (NT isolate) (pH 5.7)		CuSO ₄ (analytical grade)	3 d	growth	4		S			artificial	Levy et al. 2009
Pseudo-kirchneriella subcapitata	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)

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	End-point	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Pseudo-kirchneriella subcapitata	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)
Pseudo-kirchneriella subcapitata	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)
Pseudo-kirchneriella subcapitata	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)
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella 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)

Organism	Age /size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	End-point	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella 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)
Pseudo-kirchneriella subcapitata		CuSO ₄ (analytical grade)	3 d	growth	0.3		S		La valeur n'est pas valable. Les concentrations déterminées par analyse divergent sensiblement des valeurs nominales. Des données inférieures à la limite de détection indiquée ont été utilisées. Pour cette raison, il n'est pas tenu compte de cette valeur pour la détermination de la NOE.	artificial	Levy et al. 2009
Pseudo-kirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	CuSO ₄ (reagent grade)	3 d	growth	14	yes	S			OECD 201 medium	Aruoja et al. 2009
Pseudo-kirchneriella subcapitata		Cu 2+	3 d	growth	8.4		S				Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989
Scenedesmus acutus		No information	3 d	growth	2.3		S			artificial	Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989
Scenedesmus acutus		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 (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg 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)
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)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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 (Les-ter River)	Spehar & Fiantd, 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)
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 (Les-ter River)	Spehar & Fiantd, 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	Test-type	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)
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)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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)
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 Schampheleere et al., 2006 (13)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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)
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	Maud et al., 1992 (14)
Hyaella 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)
Hyaella 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)
Hyaella 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)
Hyaella azteca	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)
Hyaella azteca	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)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
<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>Clistoronia 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>Clistoronia 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)
<i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i>	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)
<i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i>	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)
<i>Dreissena polymorpha</i>	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)
<i>Dreissena polymorpha</i>	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)
<i>Villosa iris</i>	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)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	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 CaCO ₃ ; DOC: 1 mg/l ⁽⁷⁾	Tap	Arthur & Leonard, 1970 (23)
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)
Juga plicifera	mature	CuCl ₂ (reagent grade)	30 d	mortality	6	/	FT	0.5*	T: 15°C; pH: 7.1; H: 21mg/l CaCO 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 Schamphelaere et al., 2006

Comments:

- ❑ Background Cu concentrations (reconstituted water with added natural DOC from the Ankeveensche 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 response 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%.
- Rjected 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	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
<i>Ictalurus punctatus</i>	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)
<i>Ictalurus punctatus</i>	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)
<i>Noemacheilus barbatulus</i>	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)
<i>On-corhynchus kisutch</i>	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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
<i>On-corhynchus kisutch</i>	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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
<i>On-corhynchus kisutch</i>	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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
<i>On-corhynchus kisutch</i>	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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
<i>On-corhynchus kisutch</i>	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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
<i>On-corhynchus mykiss</i>	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)
<i>On-corhynchus mykiss</i>	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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
On-corhynchus 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)
On-corhynchus 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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
On-corhynchus 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 (Chahalal River)	Mudge et al., 1993 (27)
On-corhynchus 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)
On-corhynchus 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)
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 & Neihsel, 1979 (33)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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)
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 & Fiandt, 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)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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)
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)

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-response	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
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)
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 wayer (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** µg/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 µg/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 CaCO₃,
- 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 µg/l Cu and 1 control of 4.4 µg/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** µg/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 µg/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 CaCO₃,
- 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 µg/l and 1 control of 4.2 µg/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 µg/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** µg/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** µg/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 µg/l for the Lester water with *C. dubia* and < 2 µg/l for the Lake Superior with *P. promelas*. A background Cu concentration of 1.25 µg/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 CaCO₃ 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 CaCO₃ 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 µg/l Cu for *C. dubia* and 5 concentrations between 4.8 and 65 µg/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) µg/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. fontanilis* 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.

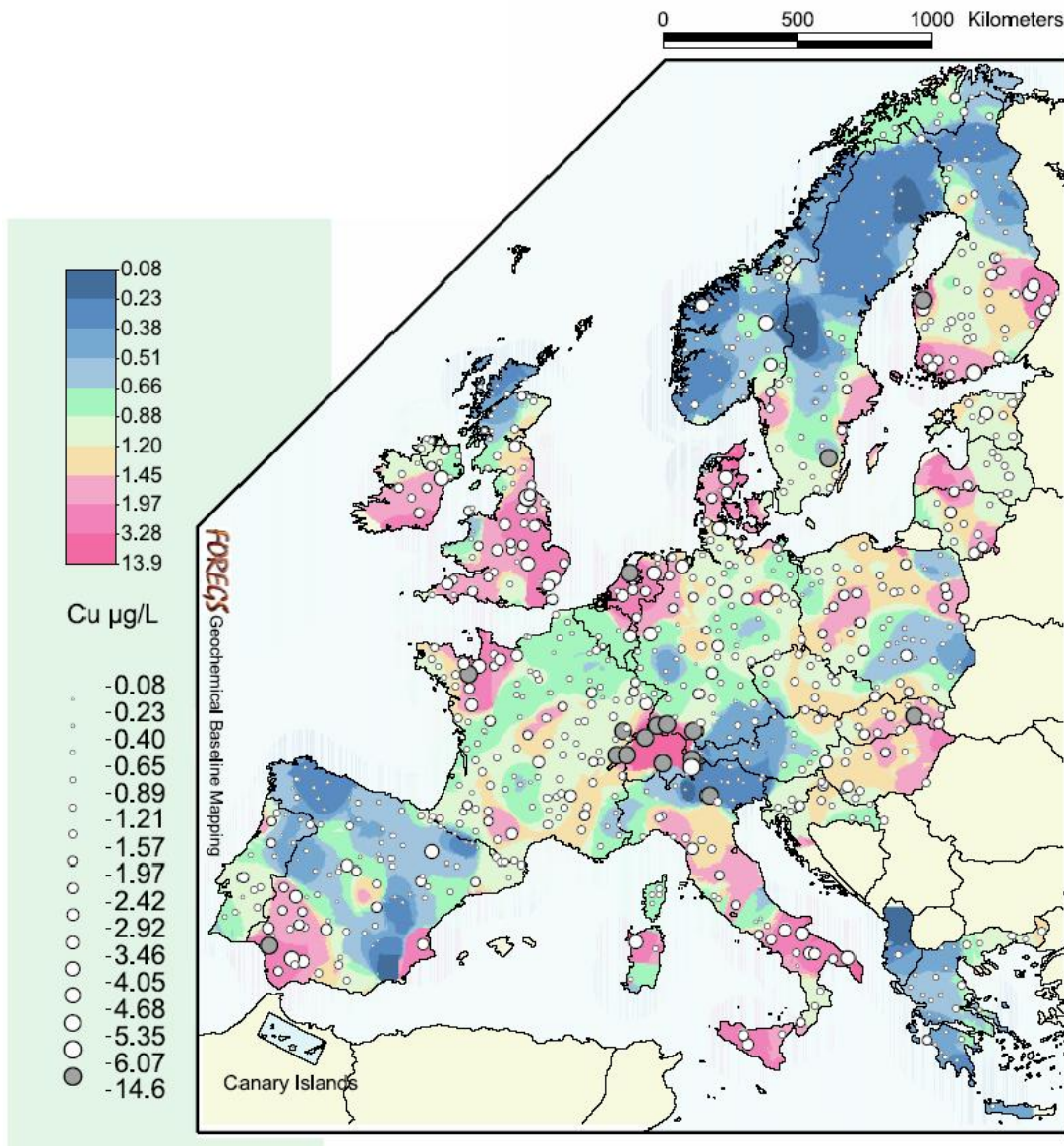
The total number of analysed (ICP-MS, DEM: 0.005 µg/L) water samples was 807. Dissolved copper ranged between 0.1 and 14 µg Cu/L with 10th/90th percentiles ranging between 0.23 and 3.28 and a 50th percentile of 0.88 µg Cu/L. Taking into account the high quality of the data set, this 50th value is accepted 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 Sölden) in the Northern part of Austria 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 fresh

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 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	0.44 0.5	mean Mean Mean	Crommentuijn et al., 1997 Zuurdeeg, 1992 Van der Weijden & Middelburg, 1989
Average:	1.8	1.4	1 value	WRc & ECI, 2001
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)		

waters; reported as mean/ median with range (between brackets)

<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). Ontwerpstroombegrijpingsplan 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		Lauter- burg	Lobith	Maas- sluis	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).