

Instructie voor het omgaan met normoverschrijdingen van metalen en andere microverontreinigingen in oppervlaktewater

RWS Waterdienst

30 maart 2010

Eindrapport

9V9621.B0

Boschveldweg 21
Postbus 525
5201 AM 's-Hertogenbosch
+31 (0)73 687 41 11 Telefoon
+31 (0)73 612 07 76 Fax
info@den-bosch.royalhaskoning.com E-mail
www.royalhaskoning.com Internet
Arnhem 09122561 KvK

Documenttitel Instructie voor het omgaan met
normoverschrijdingen van metalen en andere
microverontreinigingen in oppervlaktewater

Verkorte documenttitel Instructie normoverschrijdingen metalen

Status Eindrapport

Datum 30 maart 2010


Projectnummer 9V9621.B0

Opdrachtgever RWS Waterdienst

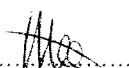
Referentie 9V9621.B0/R00002/501245/AH/DenB

Auteur(s) ir. R.A.E. Knoben en drs. J.M. Sniijders

Collegiale toets ir. A.H.H.M. Schomaker

Datum/paraaf 30-03-2010 ^{5/1A} 

Vrijgegeven door drs. M. van Elswijk

Datum/paraaf 30-03-2010 

VOORWOORD

Deze Instructie is opgesteld door Royal Haskoning (Roel Knobens, Janneke Sniijders) op basis van een achtergronddocument van Deltares (Roex et al, 2009) en in opdracht van Rijkswaterstaat Waterdienst. De Instructie is tot stand gekomen na consultatie van beoogde gebruikers bij waterbeheerders tijdens een workshop op 10 september 2009.

De KRW en de Dochterrichtlijn Prioritaire stoffen staan toe rekening te houden met de achtergrondconcentratie en biobeschikbaarheid van stoffen. De EC heeft nog geen concrete methode aangegeven voor de manier waarop. Deze instructie geeft hiervoor een technische invulling. De komende jaren wordt deze mogelijk verder ontwikkeld. Met beleidsmatige vaststelling worden deze ontwikkelingen afgewacht.

Het project is begeleid door Dorien ten Hulscher en Hannie Maas van Rijkswaterstaat Waterdienst.

INHOUDSOPGAVE

	Blz.
1 INLEIDING	1
2 VOORAF	3
3 SLEUTEL VOOR METHODEN VOOR DE 2 ^E -LIJNSTOETSING	7
DEEL 1: INSTRUCTIE 2 ^E -LIJNSTOETSING	9
1-1 INSTRUCTIEBLAD ACHTERGRONDCONCENTRATIE METALEN	11
1-2 INSTRUCTIE BLAD BIOBESCHIKBAARHEID METALEN	15
DEEL 2: ONDERSTEUNENDE TECHNIEKEN	19
2-1 INFOBLAD OMEGA	21
2-2 INFOBLAD BIOASSAYS	22
DEEL 3: PERSPECTIEVEN 2 ^E -LIJNSTOETSING	23
BIJLAGE(N)	
1. Afkortingen	

1 INLEIDING

Waarom deze Instructie?

De komst van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) heeft tot een aantal belangrijke veranderingen geleid in de beoordeling van de kwaliteitstoestand van watersystemen. De totaalbeoordeling bestaat uit een ecologische en een chemische component. Voor beide componenten wijkt de methodiek sterk af van het beoordelingskader van de Vierde Nota Waterhuishouding. Vanwege deze trendbreuk in de beoordeling van waterkwaliteitsgegevens is zowel de oude als de nieuwe (huidige) situatie in deze Instructie beschreven.

Deze Instructie richt zich op de beoordeling van verontreinigende stoffen als onderdeel van de KRW-beoordeling (zowel van de chemische als de ecologische toestand) maar beperkt zich daarbij tot de metalen.

Voor de overige microverontreinigingen is informatie over ondersteunende technieken opgenomen.

Voor de KRW vindt de zogenaamde 1^e lijns normtoetsing plaats, die gemeten concentraties in water generiek toetst op potentieel risico. Hiervoor zijn 'nieuwe' normen (milieukwaliteitsnormen) opgesteld. De normen zijn gebaseerd op een risico-benadering, normoverschrijding hoeft echter niet in alle gevallen te leiden tot een daadwerkelijk risico voor de levensgemeenschappen in het waterlichaam. Om dit te bepalen kan een 2^{de} lijnsbeoordeling uitgevoerd worden. Een normoverschrijding hoeft dus niet automatisch tot een actie in de vorm van een maatregel te leiden. Daarop zijn verschillende nuanceringsmogelijkheden. Deze komen hier alle aan bod.

Deze Instructie heeft tot doel waterbeheerders handvatten te bieden voor een tweede lijnsbeoordeling: wat te doen als een stof de norm overschrijdt? De meetresultaten van de monitoring worden getoetst met de Instructie Richtlijn Monitoring oppervlaktewater en Protocol toetsen & beoordelen (Rijkswaterstaat, maart 2009). Als uit de toetsing blijkt dat er een normoverschrijding is dan kan de waterbeheerder ervoor kiezen om een 2^e - lijnsbeoordeling uit te voeren om de werkelijke milieurisico's beter te kunnen inschatten. Deze inschatting leidt tot beter onderbouwde keuzes voor het al dan niet nemen van maatregelen.

Systeemeigen stoffen die verschillende ecologische watertypen mede karakteriseren zoals chloride, nutriënten etc. komen hier niet aan bod [zie STOWA matlatten]. Wanneer de beheerder problemen constateert met de biologische component van de ecologische kwaliteit kan hij gebruik maken van de Handreiking diagnostiek ecologische kwaliteit (<http://www.kaderrichtlijnwater.nl/krw%2Ddiagnostiek/>). Hierin komen onderzoeksmethoden aan bod voor nader onderzoek.

Voor wie is de Instructie bedoeld?

De Instructie richt zich primair op de medewerkers van waterschappen en Rijkswaterstaat die verantwoordelijk zijn voor de toetsing en interpretatie van de monitoringresultaten van stoffen. Een juiste en genuanceerde interpretatie vormt de basis voor eventueel te nemen maatregelen in de stroomgebiedbeheerplannen. Ook andere personen, beroepsmatig betrokken normtoetsing, kunnen baat hebben bij deze Instructie.

Opbouw

De Instructie kent een duidelijke driedeling:

Deel 1: Instructie voor het toepassen van een 2^e-lijnstoetsing

Het betreft hier een beschrijving van de voorkeursmethode. De waterbeheerder kan het resultaat van deze toetsing gebruiken als motivering bij het prioriteren van maatregelen om de waterkwaliteit voor deze stoffen te verbeteren.

Deel 2: Beschrijving van ondersteunende technieken

Dit zijn technieken die weliswaar meer inzicht kunnen bieden in de actuele risico's van een afzonderlijke stof of een combinatie van meerdere stoffen, maar die nog niet helemaal uitgekristalliseerd zijn of die nog open einden kennen. Deze technieken zijn (nog) niet te gebruiken om een formele 2^e-lijnstoetsing uit te voeren.

Deel 3: Perspectieven

Vooraf voor organische stoffen (waaronder bestrijdingsmiddelen) bevindt de methode zich nog in het wetenschappelijke domein en is nog onvoldoende eenduidig of uitgekristalliseerd om in de praktijk toe te passen. Dit deel biedt een korte blik op de huidige stand van zaken.

In het achtergronddocument is de beschikbare kennis samengevoegd en zijn alle methoden uitgebreid beschreven (Roex et al, 2009). In hoofdstuk 3 staat een sleutel die de methoden in de bovenstaande opbouw plaatst. Tevens is een bijlage met veelgebruikte afkortingen toegevoegd (bijlage 1).

Status en scope van deze Instructie

Deze Instructie is tot stand gekomen onder verantwoordelijkheid van DG Water van het Ministerie van Verkeer en Waterstaat. De Instructie geeft invulling aan de algemene mogelijkheid die de KRW-dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen biedt om rekening te houden met de achtergrondconcentratie en biobeschikbaarheid van microverontreinigingen. Echter, de EC heeft nog geen concrete methode aangegeven voor de manier waarop dat kan en mag. In die zin kan de inhoud op een later tijdstip als gevolg van voortschrijdend inzicht of regelgeving aangepast worden.

De juridische status van de mogelijkheden voor de 2^e-lijnstoetsing ligt deels in het Bkwm, het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water (2009).

Relatie met emissiebeleid

Deze Instructie is bedoeld voor de toestandsbeoordeling van oppervlaktewateren. Voor de vergunningverlening van lozingen en het emissiebeleid zijn andere beginselen en methoden van toepassing (emissie-immissietoets) of in voorbereiding (toetsingskader ecologische effecten).

Achtergronddocument

Roex, E., Jansen, S., de Weert, J., Vink, J. (2009) Omgaan met normoverschrijdingen microverontreinigingen in oppervlaktewater. Deltares rapport.

2 VOORAF

Eerstelijnsstoetsing

De normstelling van stoffen is momenteel aan grote veranderingen onderhevig. In het voorjaar van 2010 is de Amvb gepubliceerd voor monitoring en toetsing van (onder meer) stoffen, namelijk het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water (Bkmw). Het is van belang om de verschillen met de oude beoordelingssystematiek goed te kennen en de juiste methode toe te passen (tabel 2.1).

Tabel 2.1: Verschillen in de 1^e-lijnsstoetsing tussen oude en nieuwe beoordelingskader voor microverontreinigingen

	Nieuw (huidig)	Oud
Kader	Amvb (Bkmw,2009) Milieukwaliteitsnormen MKN (achtergrondconcentraties voor metalen zijn hier deels in verwerkt. Komt aan bod in de 2 ^e -lijnsbeoordeling)	MTR (NW4) en MKN (Besluit 2004, achtergrondconcentraties voor metalen zijn hierin verwerkt)
Normniveau	2 niveaus voor toetsing: JG-MKN - jaargemiddelde MAC-MKN - maximale waarde (ook voor overige relevante stoffen)	1 niveau: 90 percentielwaarde van jaarreeks
Compartiment	Toetsing van totale concentraties in water van organische stoffen	Totaal, opgelost of in zwevend stof
Compartiment	Toetsing van opgeloste concentraties voor metalen cadmium, lood, nikkel, kwik in water	Totale concentratie (of opgelost)
Toetsvoorschrift	<ul style="list-style-type: none"> Toetsing jaargemiddelde met verplicht n=12 voor stoffen met JG-MKN Toetsing aan MAC-MKN, alle toetswaarden moeten voldoen 90-percentiel voor stoffen met MKE volgens oude systematiek afgeleid (van het MTR) 	90-percentiel van jaarreeks ongeacht aantal
Toetsvoorschrift	Geen standaardisatie voor stoffen met een norm voor opgeloste stof; wel standaardisatie voor stoffen met MKE volgens oude systematiek afgeleid (vh MTR)	Standaardiseren naar standaard zwevend stof

De 1^e-lijns normtoetsing is feitelijk een generieke toets op potentieel risico. Beleidsmatig is afgesproken de resultaten van deze toetsing te rapporteren aan de EU en op de kaarten in het SGBP weer te geven met de 'huidige toestand'.

De KRW en de Dochterrichtlijn Prioritaire stoffen staan echter toe rekening te houden met de biobeschikbaarheid van stoffen (zie kader). Als de waterbeheerder een normoverschrijding constateert, kan deze een 2^e-lijnsbeoordeling uit voeren om de actuele of daadwerkelijke risico's in beeld te brengen. In de Bkmw is die mogelijkheid in algemene termen overgenomen.

Uit: Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen

Bijlage I, deel C, punt 3:

Met uitzondering van de metalen cadmium, lood, kwik en nikkel worden de in deze bijlage vastgestelde milieukwaliteitsnormen (MKN) uitgedrukt als totale concentratie in het volledige watermonster. Voor metalen heeft de MKN betrekking op de opgeloste concentratie, d.w.z. de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0,45 µm of een gelijkwaardige voorbehandeling.

Als de natuurlijke achtergrondconcentraties voor metalen hoger zijn dan de MKN of als de hardheid, de pH of andere parameters voor de waterkwaliteit de biologische beschikbaarheid van metalen beïnvloeden, kunnen de lidstaten hier bij de beoordeling van de monitoringresultaten in vergelijking met de MKN rekening mee houden. Als zij hiervoor kiezen, is het gebruik van de overeenkomstig artikel 2, lid 5, vastgestelde berekeningsmethoden verplicht.

Artikel 2, lid 5:

De Commissie kan volgens de in artikel 21, lid 2, van Richtlijn 2000/60/EG bedoelde procedure de verplichte berekeningsmethoden vaststellen die in bijlage I, deel C, punt 3, tweede alinea, van deze richtlijn worden bedoeld.

De Instructie Monitoring (Rijkswaterstaat, maart 2009) besteedt ruime aandacht aan de precisie en betrouwbaarheid van toetswaarden uit het KRW meetnet. Dit is een vereiste uit de KRW. Door meerdere jaren of meetpunten te aggregeren tot één toetswaarde, wordt de betrouwbaarheid vergroot (minder invloed uitschieters etc).

Voor cadmium kent de 1^e-lijnstoetsing in feite al een element van biobeschikbaarheid: verschillende normen afhankelijk van de hardheid van het water. Als de hardheid toeneemt, wordt de norm minder streng. Dit komt omdat cadmium bij toenemende hardheid minder toxisch is.

Stoffen en normen

De huidige normen voor de prioritaire stoffen gelden tot en met 2011. In dat jaar zal de Europese Commissie de lijst herzien en kunnen mogelijk andere normen gaan gelden of andere stoffen op de lijst komen. Deze wijzigingen zullen te zijner tijd direct doorwerken in het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water.

Rapportagegrenzen en veiligheidsfactoren

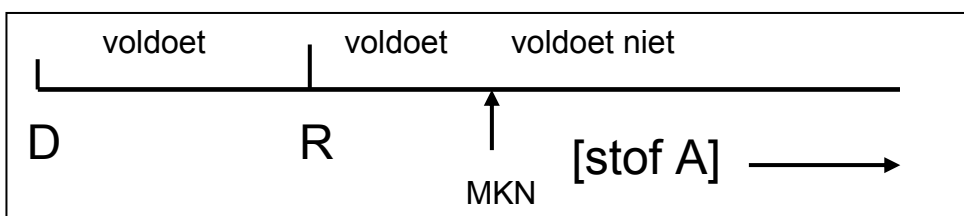
De *rapportagegrens* is gedefinieerd als de laagste waarde van een component in een monster die nog voldoende nauwkeurig kwantitatief kan worden vastgesteld (Lepom et al., 2008). Dit is iets anders dan de *detectiegrens*, dit is namelijk de laagste waarde van een component in een monster waarbij de aanwezigheid nog voldoende adequaat kan worden vastgesteld. De rapportagegrens ligt over het algemeen hoger dan de detectiegrens. Het verschil zit dus in de nauwkeurigheid van de bepaling.

Bij het afleiden van de norm voor een stof is een veiligheidsfactor ingebouwd. De grootte van de veiligheidsfactor is afhankelijk van de hoeveelheid ecotoxiciteitsgegevens die voor die stof beschikbaar zijn. Als er weinig gegevens bekend zijn, wordt de factor groter. Hierdoor zijn sommige normen erg laag waardoor er al bij relatief lage concentraties in het milieu overschrijding van de norm plaatsvindt.

Soms blijkt dat de norm van een stof die voor de KRW getoetst moet worden lager is dan de rapportagegrens van de betreffende stof (Kotte & Van de Ven, 2008).

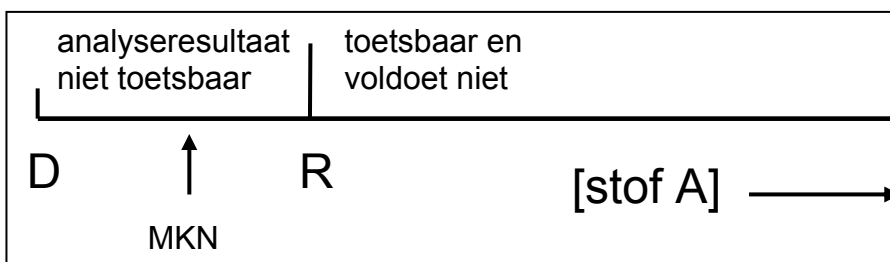
Toetsingsituaties

De normale gang van zaken bij toetsing staat in figuur 2.1.



Figuur 2.1: Toetsingsituaties bij MKN groter dan de rapportagegrens (D = detectiegrens, R = rapportagegrens)

Als de MKN beneden de rapportagegrens ligt ontstaat de volgende situatie (zie figuur 2.2).



Figuur 2.2: Toetsingsituaties bij MKN beneden rapportagegrens (D = detectiegrens, R = rapportagegrens)

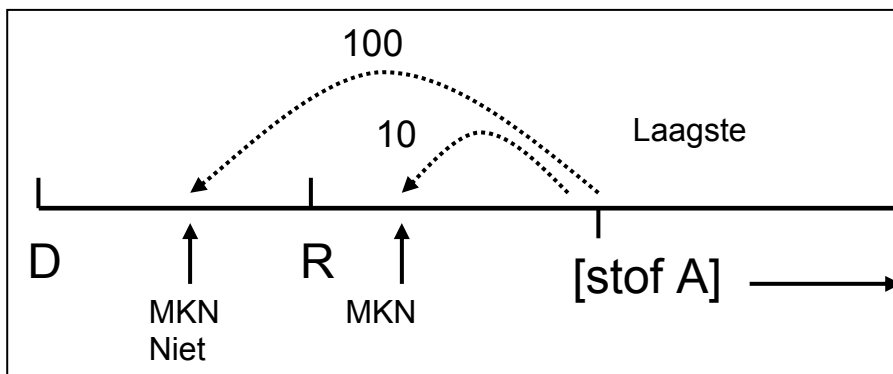
Wanneer de norm lager is dan de rapportagegrens, leidt dit bij de toetsing aan de norm tot een praktisch probleem. Omdat een concentratie beneden de rapportagegrens niet nauwkeurig vastgesteld kan worden kan er ook geen vergelijking met de norm (=toetsing) plaatsvinden. In sommige gevallen (toetsing jaargemiddelde) wordt dan verondersteld dat de concentratie op de helft van de rapportagegrens ligt. Dit kan in theorie nog steeds tot 'normoverschrijding' leiden, terwijl dit in werkelijkheid niet het geval is. Binnen de EU wordt nagedacht hoe dit probleem op te lossen is.

Om deze situatie te voorkomen zijn er twee mogelijkheden:

- verlagen van de veiligheidsfactor of;
- aanpassen van de analysemethode (ofwel verlagen rapportagegrens).

De veiligheidsfactor is te verlagen door het vergroten van het aantal toxiciteitsgegevens in de normafleiding. In figuur 2.3 is dit geschematiseerd voor stof A. Door de veiligheidsfactor bijvoorbeeld terug te dringen van 1000 naar 100 komt de MKN boven de rapportagegrens uit.

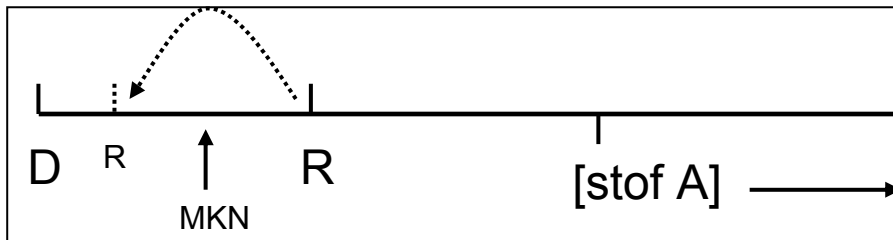
NB: het vergroten van het aantal toxiciteitsgegevens hoeft niet (altijd) te betekenen dat de MKN hoger wordt.



Figuur 2.3: Relatie tussen veiligheidsfactor en rapportagegrens (D = detectiegrens, R = rapportage, MKN = milieukwaliteitsnorm)

Naast het feit dat de norm van een stof beneden de rapportagegrens ligt vanwege onzekerheid in normafleiding, is er nog een ander aspect dat dit kan veroorzaken. Het kan namelijk ook zo zijn dat de analysemethode van de betreffende stof niet gevoelig genoeg is om tot op of onder de norm kwantitatief te kunnen detecteren in het betreffende analysemonster.

Een oplossing daarvoor kan zijn het ontwikkelen van een gevoeligere analysemethode (figuur 2.4).

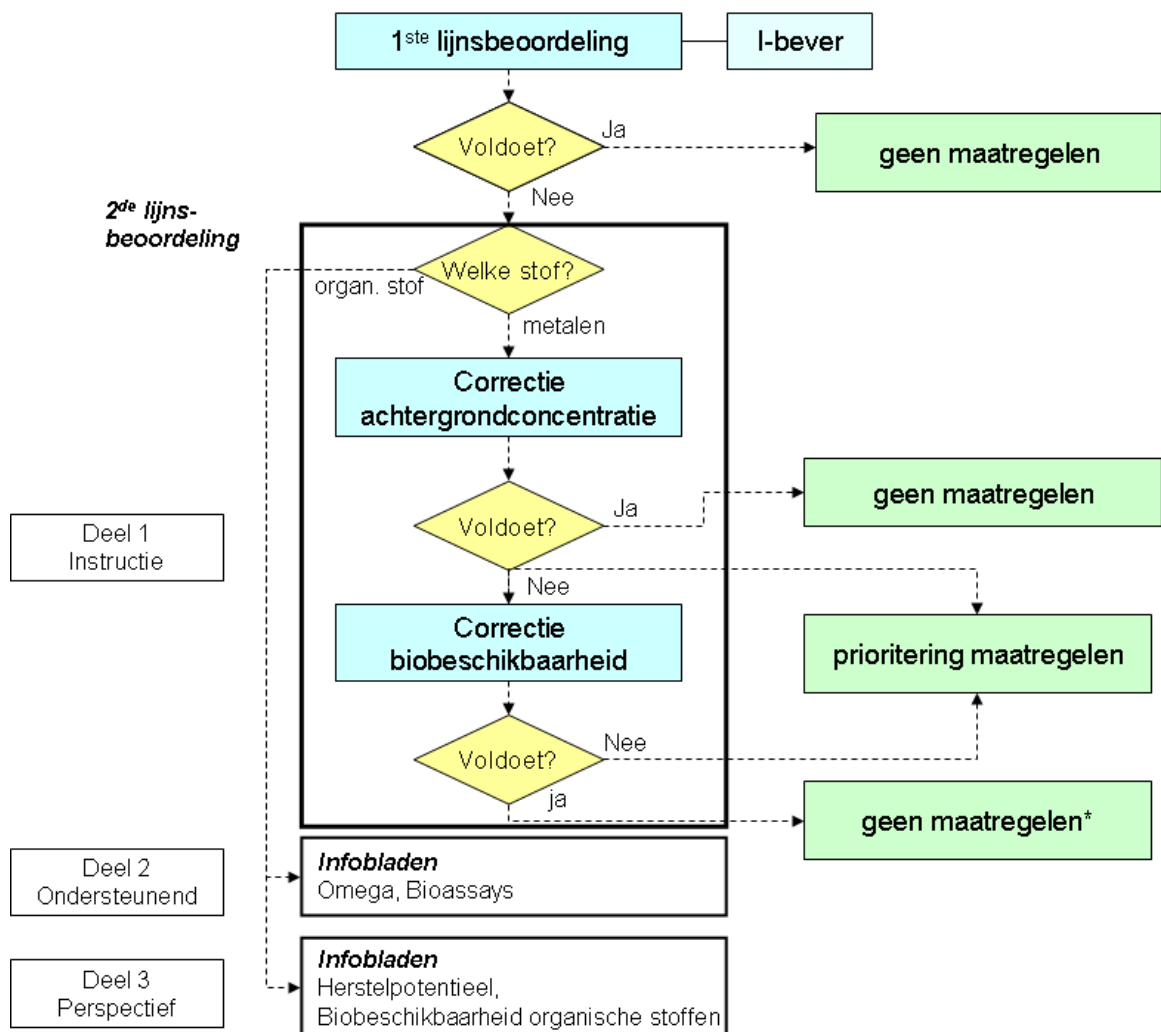


Figuur 2.4: Effect van verbeteren gevoeligheid analysemethode (D = detectiegrens, R = rapportagegrens, MKN = milieukwaliteitsnorm)

Doorgaans vindt de ontwikkeling van gevoeligere analysemethodes plaats in gespecialiseerde laboratoria zoals bij Waterdienst, Deltares of RIVM. Maar ook bij commerciële laboratoria vindt ontwikkeling plaats.

3 SLEUTEL VOOR METHODEN VOOR DE 2^E-LIJNSTOETSING

Het onderstaande stroomschema structureert de beschikbare methoden naar hun toepasbaarheid op dit moment. Het zwart omkaderde deel bevat de stappen van de formele 2^e lijnsbeoordeling.



Figuur 3.1: Stroomschema monitoring en toetsing ten behoeve van de KRW en het eventueel prioriteren van maatregelen (SGBP)

* Ondanks dat maatregelen niet verplicht zijn, mag dit (correctie op biologische beschikbaarheid) niet leiden tot versoepeling van het preventiebeginsel.

DEEL 1: INSTRUCTIE 2^E-LIJNSTOETSING

De 2^e-lijnstoetsing voor metalen bestaat uit twee elementen. Als eerste kan correctie plaatsvinden voor de achtergrondconcentratie (AC). Voor een beperkt aantal metalen kan vervolgens nog correctie plaatsvinden voor biobeschikbaarheid. Beide stappen staan in een instructieblad uitgelegd en nader toegelicht. Voor organische stoffen is nog geen formele 2^e-lijnsbeoordeling mogelijk. Wel zijn ondersteunende technieken inzetbaar (zie deel 2) en zijn methoden in ontwikkeling (zie deel 3).

1-1 INSTRUCTIEBLAD ACHTERGRONDCONCENTRATIE METALEN

Beginsel

Metalen komen ook van nature voor in het aquatisch milieu en het ligt voor de hand om bij het afleiden van normen voor metalen met de achtergrondconcentratie rekening te houden. Concreet houdt dit in dat eventuele effecten, die de achtergrondconcentratie van metalen op ecosystemen heeft, niet bezwaarlijk zijn en onderdeel uitmaken van de effecten die deze stoffen hebben op de natuurlijke biodiversiteit van ecosystemen. Dit betekent dus dat de normering zich niet richt op de totale concentratie van een metaal die effecten kan veroorzaken, maar alleen op het deel dat kennelijk door menselijk handelen is toegevoegd.

Zowel in de richtlijn Prioritaire Stoffen 2008/105/EG als in het Bkmw (2009) staat dan ook dat rekening mag worden gehouden met achtergrondconcentraties van metalen, als deze de naleving van milieukwaliteitsnormen (MKN) voor metalen beletten.

De correctie voor achtergrondconcentratie vindt plaats op de toetswaarde en niet op de norm.
--

De instructie is verschillend voor metalen met een MKE (milieukwaliteitseis) als richtwaarde of een JG-MKN (jaargemiddelde - milieukwaliteitsnorm) als richtwaarde. In bijlage 1 en 2 van de Bkmw staat per stof een getalswaarde bij of de MKE of de JG-MKN.

Instructie voor metalen met JG-MKN

- Deze is van toepassing voor metalen barium, beryllium, cadmium, chroom, lood, kwik, molybdeen, nikkel, seleen, thallium, tin en zink.
- Verzamel een jaarreeks met meetresultaten voor het betreffende metaal op basis van opgeloste concentratie na filtratie.
- Bepaal de toetswaarde als jaargemiddelde.
- Om de precisie en betrouwbaarheid te vergroten kan de beheerder de toetswaarden over meerdere jaren en/of over meerdere meetpunten rekenkundig middelen tot één toetswaarde (zie Instructie Monitoring, RWS 2009).
- Vergelijk de toetswaarde met de JG-MKN (1^e-lijnstoets).
- Als de toetswaarde groter dan de JG-MKN is, verminder dan de toetswaarde met de generieke AC voor dat metaal. De generieke AC staan in tabel 1-1.1. Let erop dat beide waarden voor het zelfde compartiment (opgelost) gelden.
- Vergelijk de nieuwe toetswaarde met de JG-MKN (tabel 1-1.2).

Instructie voor metalen met MKE

- Deze is van toepassing op antimoon, arseen, borium, kobalt, koper, tellurium, titaan, uranium, vanadium en zilver.
- Verzamel een jaarreeks met meetresultaten voor het betreffende metaal gemeten als totale concentratie.
- Standaardiseer elke waarneming naar een standaard zwevend stofgehalte van 30 mg/l.
- Bepaal de 90-percentielwaarde als toetswaarde van een jaarreeks (of meerdere jaren) voor het metaal.
- Om de precisie en betrouwbaarheid te vergroten kan de beheerder de toetswaarden over meerdere jaren en/of over meerdere meetpunten rekenkundig middelen tot één toetswaarde (zie Instructie Monitoring, RWS 2009).
- Vergelijk de toetswaarde met de MKE (1^e-lijnstoets).
- Voor de metalen antimoon, arseen, kobalt, koper en vanadium geldt: verminder de toetswaarde van het metaal met de generieke AC voor dat metaal. De generieke AC staan in tabel 1-1.1. Let erop dat beide waarden voor het zelfde compartiment (totaal) gelden.
- Voor de metalen tellurium, titaan, borium, uranium en zilver geldt: verminder de toetswaarde van het metaal met de lokale AC voor dat metaal. Let erop dat beide waarden voor het zelfde compartiment (totaal) gelden.
- Vergelijk de nieuwe toetswaarde met de MKE (tabel 1-1.2). Als de toetswaarde op basis van 90-percentiel niet voldoet aan de MKE, bepaal dan het jaargemiddelde en toets dan opnieuw aan de MKE.

Tabel 1-1.1: Landelijke natuurlijke achtergrondconcentraties (NW4,1998)

Metaal	C _b (zoetwater)		C _b (zoutwater) Opgelost (µg/l)
	Totaal (µg/l)	Opgelost µg/l)	
Antimoon	0,32	0,29	
Arseen	1,0	0,77	
Barium	76	73	
Beryllium	0,02	0,02	
Cadmium	0,41	0,08	0,025
Chroom	1,6	0,17	
Kobalt	0,22	0,20	
Koper	1,1	0,44	0,25
Lood	3,1	0,15	0,02
Kwik	0,06	0,01	0,0025
Molybdeen	1,4	1,4	
Nikkel	4,1	3,3	
Seleen	0,04	0,04	
Thallium	0,04	0,04	
Tin	0,002	0,0002	
Vanadium	0,096	0,82	
Zink	12	2,8	0,35

Tabel 1-1.2: MKN metalen (Bkmw, 2009)

Metaal	JG-MKN		Milieukwaliteitseis oppervlaktewater totaal ($\mu\text{g/l}$)
	Land oppervlakte-wateren ($\mu\text{g/l}$)	Andere oppervlakte-wateren ($\mu\text{g/l}$)	
Antimoon ²			7,2
Arseen			32
Barium ²	9,3	n.a.	
Beryllium	0,0092	n.a.	
Cadmium ¹ (afhankelijk van de waterhardheidsklasse)	≤ 0,08 (klasse 1) 0,08 (klasse 2) 0,09 (klasse 3) 0,15 (klasse 4) 0,25 (klasse 5)	0,2	
Chroom ²	3,4	0,6	
Kobalt ²	0,089	n.a.	3,1
Koper			3,8
Lood ¹	7,2	7,2	
Kwik ¹	0,05	0,05	
Molybdeen ²	7,2	n.a.	
Nikkel ¹	20	20	
Selenium ²	0,052	n.a.	
Thallium ²	0,013	n.a.	
Tin ²	0,6	n.a.	
Vanadium			5,1
Zink ²	7,8	3	

n.a. = niet afgeleid, geen/onvoldoende gegevens.

¹ Bkmw, bijlage I Richtwaarden voor goede chemische toestand oppervlaktewaterlichamen.

² Bkmw, bijlage II Richtwaarden voor goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen.

De richtwaarden (MKN) zijn uitgedrukt als totaalconcentratie in het watermonster. Voor metalen geldt dat de MKN van toepassing is op de opgeloste fractie na filtratie over 0,45 um of gelijkwaardige voorbehandeling.

Rekenvoorbeelden

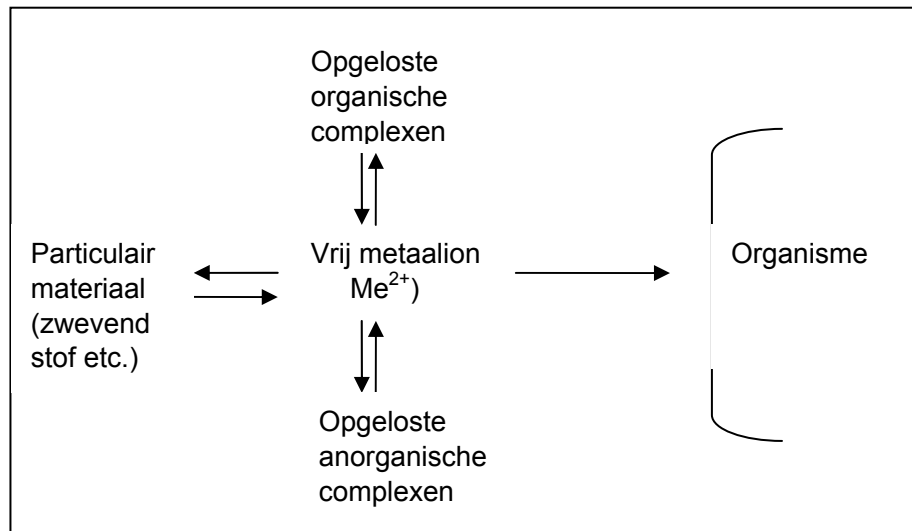
Arseen	2008												
meetwaarden (ug/l)	20	18	34	45	20	10	32	30	21	60	80	61	
toetswaarde	36	ug/l											
richtwaarde MKE	32	ug/l => normoverschrijding MKE 1e lijns toetsing											
AC	1												
AC correctie toetswaarde	35	=> normoverschrijding MKE na correctie AC											
(NB: gemeten gehalten gestandaardiseerd voor 30 mg/l zwevend stof)													
Lood	2008												
meetwaarden (ug/l)	5,5	7,0	9,0	9,4	3,5	6,7	7,6	9,9	6,7	7,5	7,1	7,4	
toetswaarde	7,28	ug/l											
richtwaarde JG-MKN	7,2	=> normoverschrijding JG-MKN 1e lijns toetsing											
AC	0,15												
AC correctie toetswaarde	7,13	=> geen normoverschrijding JG-MKN na correctie AC											
(NB: gemeten gehalten opgelost)													

Figuur 1-1.1: Rekenvoorbeelden

1-2 INSTRUCTIE BLAD BIOBESCHIKBAARHEID METALEN

Beginsel

Metalen kunnen in oppervlaktewater worden gebonden door opgeloste organische verbindingen en andere opgeloste bindende stoffen, of door vaste stoffen (in oppervlaktewater vooral aanwezig in de vorm van zwevend stof) met bindingscapaciteit, zoals ijzeroxiden en particulier organisch materiaal (zie fig. 1-2.1).



Figuur 1-2.1: Vereenvoudigde weergave van de chemische vormen van metaalionen in oppervlaktewater

Als in de 2^e lijnstoetsing rekening wordt gehouden met de biobeschikbaarheid van metalen, dan is het van belang om te weten welk van deze fracties biobeschikbaar zijn en hoe dat te bepalen is.

Er zijn daarvoor in beginsel twee methoden:

- directe meting van metaalfractionen;
- modellering met zogenaamde Biotic Ligand Models (BLM).

In deze Instructie is gekozen voor de methode van vereenvoudigde BLM's als voorkeursmethode voor de correctie van biobeschikbaarheid voor metalen. De directe meting van metaalfractionen is nog te weinig praktisch of geeft nog een te zwakke relatie met biobeschikbaarheid. Er zijn echter wel enkele meetmethoden, zoals chelex en speciatie modellen. Hiervoor wordt verwezen naar het achtergronddocument (Roex et al, 2009).

Voor toepassing van de vereenvoudigde BLM's is een rekenblad beschikbaar dat in het Verenigd Koninkrijk is ontwikkeld. Deze zogenaamde BLMToolV8 beoogt een versimpelde en meer gebruiksvriendelijke methode te zijn dan de complexe, afzonderlijke BLM's. Voor zulke (losse) BLM's is veel input nodig en bovendien is een BLM specifiek per metaal.

De BLMToolV8 is geschikt om de biobeschikbaarheid van koper én zink te bepalen en heeft als invoerparameters (naast de concentraties zink en koper) pH, DOC (opgelost organisch koolstof) en calcium.

Het model maakt gebruik van algoritmen, gebaseerd op meer dan 8000 losse BLM berekeningen. In sommige gevallen genereert het model een uitkomst, die een hogere toxiciteit voorspelt dan de (losse) BLM berekening zou opleveren. In extreme gevallen kleurt het model de cellen waarin dit gebeurt. Het Excel-bestand zelf bevat een korte Engelstalige handleiding over invoer, uitvoer en betekenis van de kleuring¹.

Voor correctie op biobeschikbaarheid is het noodzakelijk dat pH, DOC (Dissolved Organic Carbon; opgelost organisch koolstof), calcium en hardheid voor cadmium opgenomen zijn in het monitoringprogramma en de metingen op dezelfde momenten en locaties plaatsvinden.

Tevens geldt dat deze vereenvoudigde BLM alleen voor zoet oppervlaktewater van toepassing is.

Instructie

- Bepaal eerst of achtergrondconcentratie al verrekend is (zie Instructieblad 1-1). Als dat het geval is en de toetswaarde de norm nog steeds overschrijdt, corrigeer dan voor biobeschikbaarheid.
- Voer de benodigde gegevens in de spreadsheet “BLMToolV8” in:
 - nieuwe toetswaarde (inclusief verrekening achtergrondconcentratie);
 - pH;
 - DOC;
 - Ca.
- Bereken de beschikbare fractie en toets aan MKN. Let erop dat de concentraties in het juiste compartiment zijn bepaald.

Achtergrond

Random het begrip “biobeschikbaarheid” leven verschillende interpretaties. Veel meetmethoden meten feitelijk slechts de chemische beschikbaarheid van een stof onder gegeven omstandigheden, zonder dat daarbij altijd duidelijk is of, en hoeveel van deze stof daadwerkelijk door een organisme wordt opgenomen. Een werkbare omschrijving is (ISO/TC190):

“Biobeschikbaarheid is de mate waarin contaminanten geabsorbeerd of gemetaboliseerd kunnen worden door mensen of ecologische receptors, of beschikbaar zijn voor interactie met biologische systemen”.

Sinds enige tijd is de term “bioaccessible” in opmars als aanvulling op de term “bioavailable”. Het verschil is dat de eerste rekening houdt met de daadwerkelijke opname door een organisme als gevolg van een gegeven blootstellingstijd.

In de bovengenoemde definitie van biobeschikbaarheid is het begrip tijd niet gedefinieerd. De termen “actueel” of “potentieel” kunnen worden gehanteerd om een indruk te geven van de tijdsperiode waarover contaminanten beschikbaar zijn of beschikbaar kunnen worden gemaakt voor opname door biota.

¹ De onderbouwing van de tool (inclusief een kritische peer review) staat beschreven in Peters *et al.* (2009) Using biotic ligand models to help implement environmental quality standards for metals under the Water Framework Directive. Environment Agency report SC080021/SR7b.

De biobeschikbaarheid is niet voor alle stoffen en in alle omstandigheden hetzelfde: biobeschikbaarheid is geen op zichzelf staande grootheid die direct te meten is. Wel is het mogelijk om voor een aantal verschillende stofgroepen na te gaan wat verstaan kan worden onder de biobeschikbare fractie, en hoe deze het best gemeten kan worden.

Voor het meten van de biologisch beschikbare fractie betekenen de bovenstaande aspecten het volgende:

- In termen van acute toxiciteit is de activiteit van het vrij metaalion relevanter dan de totale hoeveelheid.
- Omgevingsparameters zoals hardheid en pH zijn belangrijk voor de inschatting van de acute biologische beschikbaarheid.

Een Biotic Ligand Model legt de relatie tussen de opgeloste concentraties metalen, de gebiedseigen karakteristieken van dit water en de interactie met biota. In de huidige BLM formuleringen zijn opgelost organisch materiaal (DOC), de zuurgraad (pH) en de hardheid (som carbonaatspecies) de belangrijkste factoren die deze interacties sturen. Als uitkomst geeft de BLM een watertype-specifieke afleiding van een kwaliteitsnorm, zoals een No Observed Effect Concentration (NOEC). Deze kan dan worden vergeleken met de generiek geldende norm. Op deze manier kan men de mate van ecologisch risico bepalen.

DEEL 2: ONDERSTEUNENDE TECHNIEKEN

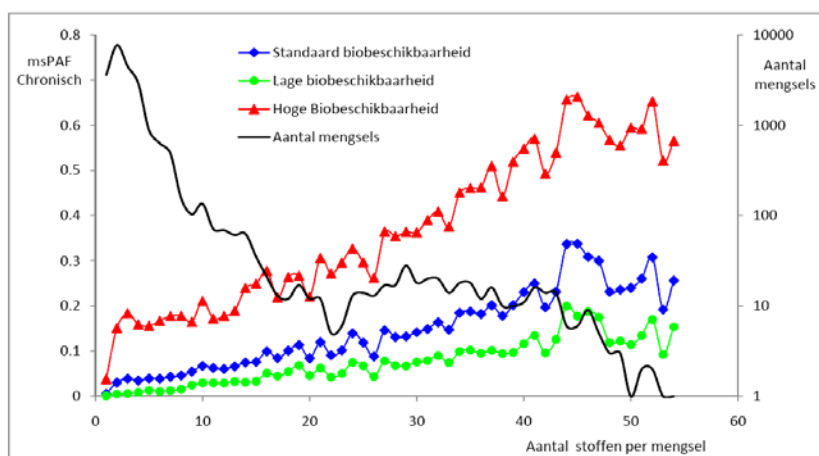
Let op: de hieronder beschreven methodes zijn niet te gebruiken als formele 2^e-lijnsbeoordeling voor rapportage en verantwoording aan de Europese Commissie. Wel bieden zij de waterbeheerder inzicht in de actuele risico's en ondersteunen ze prioritering van maatregelen.

2-1 INFOBLAD OMEGA

Het programma OMEGA is een Excel-applicatie en is ontwikkeld om meer informatie te verschaffen over de gevolgen van blootstelling aan toxische stoffen voor planten en dieren. Dit geldt bijvoorbeeld voor vragen bij natuurontwikkeling, bodemsanering en bescherming van gevoelige soorten in diverse milieus zoals oppervlaktewater. OMEGA kan de effecten van toxische stoffen op planten en dieren schatten doorberekening van de fractie bedreigde soorten ofwel Potentially Affected Fraction (Potentieel Aangetaste Fractie, PAF). Dit gebeurt met soortspecifieke gevoeligheidsverdelingen voor elke stof. Ook biedt OMEGA inzicht in de meest bedreigde soortgroepen .

In principe toetst het programma een gemeten concentratie van een stof aan toxiciteitsgegevens. Een verschil met de officiële milieukwaliteitsnormen is dat OMEGA geen veiligheidsfactor toepast. Daarnaast kent OMEGA nog 2 kenmerken:

- Het model geeft aan welke fractie van soorten in een populatie “at risk” is, gebruik makend van de gevoeligheidsverdeling van de soorten in de populatie voor die stof.
- Het model bevat een module die het mogelijk maakt om voor meerdere stoffen tegelijk te bepalen wat het risico voor de populatie is. Dit wordt uitgedrukt in een msPAF (Multi Substance_PAF). Hierbij moet opgemerkt worden dat deze methode veel onzekerheid bevat. Zo bevat iedere PAF- berekening van een aparte stof een onzekerheid, zeker wanneer de gemeten concentratie onder de HC5 ligt. Dan wordt de PAF namelijk bepaald in een concentratiegebied waar geen tot nauwelijks toxiciteitsgegevens voor beschikbaar zijn. Sommatie van PAF's tot een msPAF leidt tot cumulatie van deze onzekerheden. Hierdoor wordt een theoretisch risico bepaald, die uiteindelijk veel onzekerheid bevat. Uiteindelijk zegt het alleen iets over het aantal stoffen wat op een locatie gemeten wordt (zie figuur 2-1.1).



Figuur 2-1.1: Relatie tussen msPAF en het aantal gemeten stoffen (bron: de Nijs et al. 2008)

Beide voordelen kunnen handig zijn bij het prioriteren van maatregelen bij meerdere vervuilingslocaties in een beheersgebied. Op basis van de uitkomsten van het OMEGA-model kan bepaald worden welke locatie het grootste potentiële risico kent.

2-2 INFOBLAD BIOASSAYS

Chemische monitoring van een groot aantal stoffen is verplicht volgens de KRW. Daarbij is het soort stoffen en de frequentie van de te meten stoffen vastgelegd. Binnen deze vereisten is er weinig tot geen ruimte voor het gebruik van bioassays binnen het chemische spoor van de KRW. Er zijn namelijk geen bioassays die alleen reageren op de lijst van vastgestelde prioritaire stoffen. Dit is aan de andere kant ook meteen ook het grote voordeel van bioassays; een goede bioassay reageert op een breed palet stoffen met een toxische werking (afhankelijk van concentratie, blootstellingstijd en werkingsmechanisme). Hierdoor zijn bioassays wel geschikt binnen het ecologische spoor van de KRW. Als de oorzaak van het niet bereiken van de GET of GEP onbekend is en dient er “Nader onderzoek”-monitoring plaats te vinden. Wanneer er in zulke gevallen een vermoeden bestaat dat (een cocktail aan) onbekende chemische verbinding(en) het bereiken van de ecologische doelstelling in de weg staat, kunnen resultaten van bioassays bijdragen aan het achterhalen van deze oorzaak. Voor de wijze van toepassing van bioassays in het ecologisch spoor wordt verwezen naar de “Handreiking Diagnostiek Ecologische Kwaliteit van watersystemen” (van Riel & Knobben, 2007).

Bioassays, met een specifiek werkingsmechanisme voor een bepaalde groep stoffen, kunnen nuttig zijn. Zo zijn algen en watervlooien in staat om effecten van (meerdere) bestrijdingsmiddel(en) aan te tonen. Ook zouden specifiek werkende bioassays in de toekomst wellicht (een deel van) de chemische analyses van die groep stoffen kunnen vervangen. Zo staat op dit moment de groep van dioxines op een lijst die bij een herprioritering van de lijst van prioritaire stoffen in 2010 in aanmerking komen om hierbij opgenomen te worden. Voor de groep van dioxines bestaat een specifieke bioassay, namelijk de DR-Calux. Deze bioassay wordt al in wettelijke kaders toegepast als screeningsmiddel van deze groep van stoffen in voedingsmiddelen (EC 1883/2006).

In aanvulling hierop heeft RIVM de potentiële toxiciteitsmethode ontwikkeld (pT-methode). Deze methode omvat een vijftal bioassays en is een manier om de toxische druk van (onbekende) organische stoffen in het oppervlaktewater in te schatten. In 2007 hebben RIZA en drie waterschappen deze methode uitgetest (Durand, 2009).

Het RIVM biedt waterbeheerders ondersteuning bij het uitvoeren van bioassays voor het stellen van een diagnose over de waterkwaliteit. Voor meer informatie hierover (inclusief contactpersonen) wordt verwezen naar het H2O-artikel (van der Grinten et al., 2009).

DEEL 3: PERSPECTIEVEN 2^E-LIJNSTOETSING

Op dit moment zijn er eigenlijk alleen voor (zware) metalen concrete mogelijkheden en methoden beschikbaar die het wetenschappelijke domein voldoende ontstegen zijn en in de praktijk voor waterbeheerders toepasbaar zijn (zie Deel 1). Voor organische stoffen zijn er wel perspectieven op wat langere termijn die in dit deel beknopt aan bod komen. Het gaat enerzijds om methoden voor het bepalen van de biobeschikbaarheid van organische stoffen en anderzijds om een concept dat zich speciaal richt op gewasbeschermingsmiddelen, het zogenaamde herstelpotentieel.

Meetmethoden voor (hydrofobe) organische verbindingen

Het mechanisme van biologische opname van hydrofobe verbindingen is anders dan voor de meeste metalen: terwijl metalen meestal worden opgenomen door middel van specifieke opnamekanalen, vindt de opname van hydrofobe organische verbindingen meestal plaats door ingestie gevolgd door aselectieve opname door het celmembran van het organisme. Net als voor metalen geldt ook voor organische verbindingen dat ze in verschillende vormen aanwezig zijn. In water binden organische stoffen die slecht in water oplosbaar zijn (hydrofoob) meer of minder aan opgelost en particulier organisch materiaal en is vaak slechts een klein deel vrij opgelost aanwezig. De verschillen in bindingsvorm zijn dan ook bepalend voor de biobeschikbaarheid. Daarom is voor een organische verbinding de verhouding van de concentratie in totaal water met die in het organisme niet eenduidig (sterk) afhankelijk van de aard van de bindingsvorm. De vrij opgeloste concentratie in water kan door deze binding zeer laag zijn. De concentratie in organismen correleert echter wel sterk met de die lage vrij opgeloste concentratie. Dit heeft als oorzaak dat de vrij opgeloste concentratie het meest representatief is voor de “chemische activiteit” van een stof in de waterfase. De chemische activiteit is de parameter die thermodynamisch de drijvende kracht voor transport of opname is.

Voor de meting van hydrofobe organische verbindingen betekent dit het volgende:

- Binding door de matrix is van invloed: sterke binding vermindert de biologische beschikbaarheid, voor sediment lijkt de snel uitwisselbare concentratie bepalend voor de vrij opgeloste concentratie in het (porie)water en daarmee dus ook voor het organisme.
- De chemische activiteit in water is bepalend voor de opname in het organisme en dus voor de intensiteit van de biologische effecten.
- Opname vindt meestal aselectief plaats, via passage van het celmembran.

Evaluatie beschikbare meetmethoden

Voor het meten van de biobeschikbaarheid van hydrofobe organische verbindingen zijn inmiddels vele methodieken voor handen. Er bestaat echter niet één enkele methode waarmee de biobeschikbaarheid voor alle omstandigheden en stoffen kan worden gemeten. Afhankelijk van stof, opnameroute en organisme zal de biobeschikbaarheid en ook de meest geschikte methode verschillen. Systeemkennis blijft nodig voor goed inzicht.

Wel geven indirecte parameters een goede indicatie voor biobeschikbaarheid. Voor organische verbindingen geeft de opgeloste activiteit een goed beeld. In de praktijk bruikbare methoden zijn de passieve bemonsteringsmethoden. De diverse methoden behoeven nog verder ontwikkeling, met name om deze beter bruikbaar te maken in de praktijk en de link met biobeschikbaarheid zekerder te maken.

Herstelpotentieel voor bestrijdingsmiddelen

Meerdere gewasbeschermingsmiddelen overschrijden regelmatig de norm in het oppervlaktewater. Enerzijds is dit het gevolg van het regelmatig gebruik van dit soort middelen in de buurt van oppervlaktewateren en anderzijds kennen de stoffen vaak een extreem lage norm. Het gebruik van gewasbeschermingsmiddelen bevindt zich in een spanningsveld tussen twee Europese richtlijnen, namelijk de KRW voor het waterbeleid (2000/60/EC) en het toelatingsbeleid voor gewasbeschermingsmiddelen (EG 91/414).

Het betreft hier namelijk een groep stoffen die bewust in het milieu worden gebracht om hun specifieke toxische werking te kunnen uitoefenen, waarbij men tegelijkertijd de effecten op niet-doelwitorganismen zoveel mogelijk wil beperken. Richtlijn 91/414 heeft dan ook duidelijk de toepassing van een product centraal staan, terwijl bij de KRW de chemische en de ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater centraal staat. Het Nederlandse project “Beslisboom Water” beoogt de komende jaren tot een geharmoniseerde methodiek voor beide richtlijnen te komen.

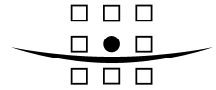
De “Higher Tier” risicobeoordeling van gewasbeschermingsmiddelen is gericht op de acceptatie van bijkomende nadelige effecten na blootstelling van deze middelen op niet-doelwitorganismen en daaropvolgende ecosystemen. In het geval van aquatische ecosystemen ligt hierbij vooral de focus op het **herstelpotentieel** van ecosystemen in kleine waterlopen in de buurt van daadwerkelijke bespuitingen. Dit concept gaat er van uit dat de toepassing van een gewasbeschermingsmiddel eenmalig tot enkele keren in een seizoen tot een piekbelasting in het oppervlaktewater kan leiden. Volgens sommige wetenschappers is er genoeg bewijs dat deze piekbelastingen slechts een acuut effect op een ecosysteem hebben. Meestal vindt binnen afzienbare tijd volledig herstel plaats van dit systeem nadat de concentratie weer onder een bepaald niveau is gedaald.

Aangezien er op dit moment nog geen gezamenlijk nationaal standpunt is betreffende het concept “Herstelpotentieel” en waar dit eventueel toe te passen, wordt aangeraden om de bevindingen van de “Beslisboom Water” af te wachten en tot die tijd het concept herstelpotentieel niet toe te passen op de problematiek van bestrijdingsmiddelen, maar gewoon te toetsen aan de norm volgens het Protocol Toetsen en Beoordelen (Rijkswaterstaat, 2009).

Achtergrondconcentraties PAK's

Evenals metalen komen PAK (polycyclische aromatische koolwaterstoffen) ook van nature in het milieu voor, onder meer door verbrandingsprocessen. Het ligt dan ook in de rede om ook voor deze stoffen te corrigeren voor achtergrondconcentraties (Durand et al, 1998). In Nederland is hier slechts beperkt onderzoek aan verricht. Hierdoor heeft dit (nog) niet geleid tot beleidsmatig geaccepteerde generieke achtergrondconcentraties. Nu een aantal PAK op de lijst van prioritaire stoffen staat en deze in sommige regio's een probleem vormen, bestaat de mogelijkheid dat dit onderwerp op de agenda komt van het Ministerie van VROM.

A COMPANY OF



ROYAL HASKONING

Bijlage 1 Afkortingen

AC	Achtergrondconcentratie (bij metalen)
BLM	BioLigand Model
Bkmw	Besluit kwaliteitseisen en monitoring water
DOC	Dissolved Organic Carbon (opgelost organisch koolstof)
EC50	Concentratie van een stof die 50% effect vertoont
HC5	Hazardous Concentration, concentratie waarbij 5% van de organismen in een ecosysteem potentieel at risk is
INS	Integrale Normstelling Stoffen
JG-MKN	Jaargemiddelde van de MilieuKwaliteitsNorm
KRW	KaderRichtlijn Water
LC50	Concentratie van een stof die 50% sterfte (letaliteit) vertoont
MAC-MKN	Maximaal Aanvaardbare Concentratie van de MilieuKwaliteitsNorm
MKE	MilieuKwaliteitsEis
MKN	MilieuKwaliteitsNorm
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risico
MTT	Maximaal Toelaatbare Toevoeging (bij metalen)
NOEC	No Observed Effect Concentration
PAF	Potentially Affected Fraction/Potentieel Aangetaste Fractie
RAR	Risk Assessment Rapport
SGBP	StroomGebiedbeheerPlan
SSD	Species Sensitivity Distribution
TGD	Technical Guidance Document