



Leonard Osté, Rijkswaterstaat, thans Deltares
 Onno Epema, Rijkswaterstaat Waterdienst
 Marca Schrap, Rijkswaterstaat Waterdienst
 Margriet Beek, Rijkswaterstaat Waterdienst

Vergeeten metalen in de Rijkswateren: meten we de goede stoffen?

Metalen zijn belangrijke probleemstoffen in de Nederlandse oppervlaktewateren¹⁾. Van veel metalen is de invloed op de waterkwaliteit onbekend. Inzicht in de niet-gangbare metalen is echter wel belangrijk, omdat het bereiken van een 'goede ecologische toestand' van de oppervlaktewateren in 2015, zoals de Kaderrichtlijn Water (KRW) voorschrijft, mede afhankelijk is van de chemische kwaliteit van het water. Rijkswaterstaat heeft gedurende een aantal jaren een veel breder pakket aan metalen gemeten²⁾. Op basis van concentraties in gefiltreerde watermonsters en toxiciteitsgegevens uit de literatuur is een eerste prioritering gemaakt van het milieurisico van metalen. De gemeten concentraties laten zien dat de Rijn voor de onbekendere metalen zeker niet schoner is dan de Maas. De Schelde bevat meestal de hoogste concentraties. De eindscores geven aan dat van de gangbare metalen alleen koper de top 5 haalt. De andere stoffen zijn strontium, selenium, boor en lithium.

In de Nederlandse wateren worden koper, zink, cadmium en nikkel vaak genoemd als probleemstoffen.

Deze en een aantal geselecteerde andere (zware) metalen worden routinematig door Rijkswaterstaat en regionale waterbeheerders in het oppervlaktewater gemeten. Een groot aantal metalen werd echter in de monitoringprogramma's niet meegenomen.

Sinds enkele jaren monitort Rijkswaterstaat een groot aantal oppervlaktewatermonsters op vrijwel alle metalen en elementen uit het periodiek systeem. De hieruit voortvloeiende gegevens vormden het uitgangspunt voor deze studie. Met aanvullende informatie uit de literatuur over aquatische toxiciteit, bronnen en toepassingen is de invloed van de metalen op de waterkwaliteit bekeken. Hierbij is een prioriteringsmethode (COMMPS) gebruikt om de metalen onderling ter prioriteren op hun milieubezwaarlijkheid. In deze methode bepaalt een combinatie van de toxiciteit van de stof en de concentratie waarin de stof is aangetroffen in het milieu, het risico voor aquatisch milieu.

Gebruikte data en methodiek

Metalen kunnen in verschillende vormen

voorkomen in oppervlaktewater, gebonden aan of ingebouwd in zwevend stof of opgelost in water. In de opgeloste fractie wordt onderscheid gemaakt tussen

- metalen gebonden aan opgeloste organische koolstof,
- metalen gecomplexed met bijvoorbeeld chloride of hydroxide, en
- metalen als vrij opgeloste metaalionen.

Niet elke vorm is even schadelijk voor het ecosysteem. Er is steeds meer bewijs dat de schadelijkheid voor aquatische organismen vooral door blootstelling aan de opgeloste fractie wordt bepaald en in het bijzonder door blootstelling aan vrije metaalionen. Ook in *biotic ligand*-modellen (BLM), onder meer gebruikt in het tweedelijnsonderzoek voor de KRW, vormt het vrije metaalion een centrale positie³⁾.

Het routinematig meten van vrije metaalionen in oppervlaktewater is niet eenvoudig. Wel kan de opgeloste fractie worden bepaald door oppervlaktewatermonsters eerst te filteren over een 0,45 µm-filter. Voor de bekende metalen zou de vrij opgeloste concentratie kunnen worden berekend met speciatie modellen, maar voor de meeste metalen kan dat niet omdat hun bindingsgedrag aan opgeloste

organische koolstof onbekend is. Alle berekeningen in deze studie zijn uitgevoerd op basis van gefiltreerde monsters.

Net als voor de metingen is ook voor de effectscore gezocht naar aquatische toxiciteitsgegevens voor het metaalion. Op basis van deze gegevens zijn *predicted no effect concentrations* berekend. De aquatische toxiciteitsgegevens zijn in de eerste plaats gezocht in het databestand ECOTOX van de EPA⁴⁾. Wanneer onvoldoende gegevens beschikbaar waren, is een kort aanvullend literatuuronderzoek uitgevoerd.

Tussen januari 2002 en april 2007 zijn ruim 2000 monsters genomen in het kader van reguliere meetprogramma's voor Rijkswateren in de stroomgebieden van Maas, Rijn en Schelde. Als aanvulling op het reguliere stoffenpakket zijn nog 58 elementen geanalyseerd.

De COMMPS-methode komt er in essentie op neer dat per stof een score tussen 0 en 10 wordt berekend voor de gemeten concentratie en één voor de toxiciteit. Deze genormaliseerde scores worden met elkaar vermenigvuldigd om tot een eindscore te komen van maximaal 100 punten. De

COMMPS-score geeft geen absolute maat van risico, maar zegt iets over het relatieve risico van een metaal in vergelijking met andere metalen.

Resultaten

Voorkomen

Vrijwel alle metalen worden in de Nederlandse rijkswateren meetbaar aangetroffen bij een analyse in totaal water (inclusief zwevend stof). Ongeveer 40 procent wordt echter nauwelijks of niet in opgeloste vorm aangetroffen (na filtratie). Sommige van die stoffen komen slechts in zeer lage (onschadelijke) concentraties voor, maar voor andere elementen ligt de detectiegrens niet laag genoeg voor een betrouwbare beoordeling van de milieubezwaarlijkheid. Afbeelding 1 toont de concentraties na filtratie voor alle stroomgebieden voor de elementen die detecteerbaar waren. De hoogste concentraties in alle stroomgebieden worden gevonden voor strontium, boor, mangaan, barium en lithium; alle vijf worden in alle stroomgebieden in concentraties hoger dan 10 µg/l aangetroffen.

De verschillen tussen de stroomgebieden wat betreft het voorkomen van metalen, zijn beperkt ten opzichte van de gehele concentratierange zoals weergegeven in afbeelding 1. Zoals verwacht was de Rijn voor de gangbare metalen, met name cadmium en zink, schoner dan de Maas en Schelde, maar voor de 'vergeten' metalen geldt dit niet. De concentraties in de Maas zijn vaak lager dan in de Rijn, terwijl in de Schelde de hoogste concentraties worden gevonden.

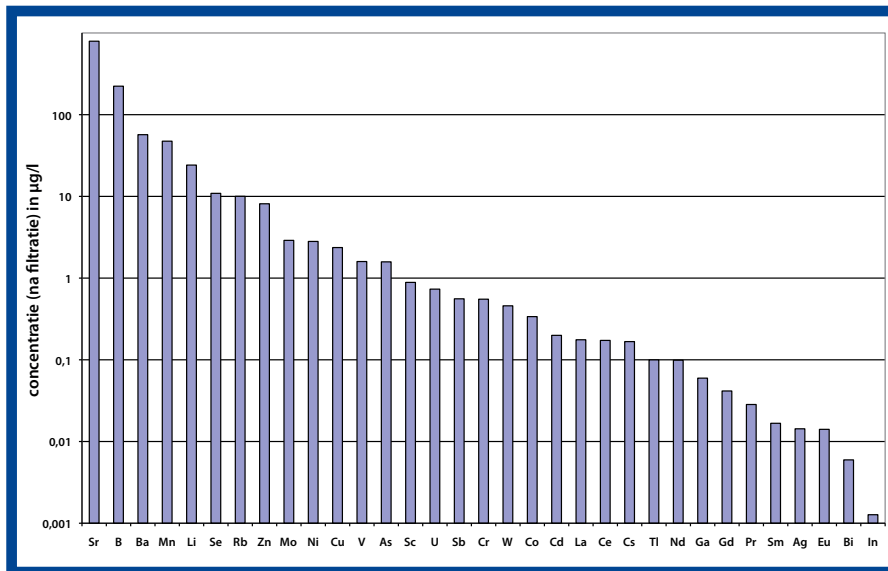
Toxiciteit

De mate van toxiciteit kan worden geclassificeerd op basis van acute toxiciteit. Slechts enkele metalen zijn weinig tot zeer weinig toxisch. Verder blijkt dat de gangbare acht metalen (arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink) allen zeer toxisch zijn.

Risico's

Met de COMMPS-methode is vervolgens een prioritering ten aanzien van de milieubezwaarlijkheid gemaakt op basis van voorkomen en toxiciteit. De resultaten in deze studie variëren van maximaal 41 tot minimaal 4. De bijdrage van de stofconcentraties en de toxiciteit is ongeveer gelijk. Afbeelding 2 toont de top 20, waarbij moet worden aangetekend dat thallium, lood, palladium, beryllium en kwik ook in de top 20 zouden kunnen staan, maar dat de detectiegrenzen beperkend zijn voor een betrouwbare score.

In de studie is een begin gemaakt met de interpretatie van de scores. De herkomst van metalen is vooral relevant indien emissie-reducerende maatregelen in beeld zijn. Aan de natuurlijke achtergrondconcentratie valt weinig te doen, maar als het voorkomen van metalen in oppervlaktewater veroorzaakt wordt door menselijke activiteit, kunnen lozingen mogelijk worden teruggedrongen. Voor zeven metalen (seleen, strontium, boor, rubidium, lithium, molybdeen, uranium) worden concentraties ruim hoger dan de



Afb. 1: Concentraties metalen in gefiltreerde monsters voor elementen die in meer dan tien procent van het aantal monsters boven de detectiegrens werden gemeten.

achtergrondconcentratie gemeten (10 tot 160 maal), maar de betrouwbaarheid van de achtergrondconcentraties is voor deze elementen niet altijd even hoog en niet voor alle metalen is een achtergrondconcentratie beschikbaar.

Conclusies en aanbevelingen

De hoogste concentraties (na filtratie) in alle stroomgebieden worden gevonden voor strontium, boor, barium, mangaan en lithium (>10 µg/l). De verschillen in concentraties tussen de stroomgebieden zijn voor de meeste elementen klein.

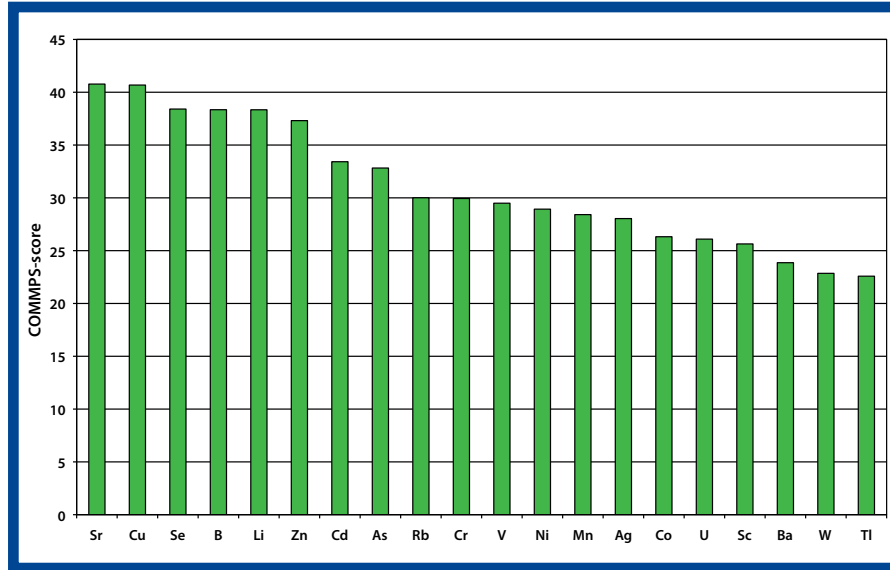
Op basis van de COMMPS-methode zijn de hoogst geprioriteerde metalen in volgorde: strontium, koper, seleen, boor, lithium, zink,

cadmium, arseen, rubidium, chroom. Het is opvallend dat het hoogst geprioriteerde metaal (strontium) niet is opgenomen in de landelijke routinematige monitoring van de Rijkswateren en niet in de KRW-stoffenlijsten. Dat geldt ook voor de hoog geprioriteerde elementen lithium en rubidium. Verder behoren de top 10-stoffen seleen en boor niet tot de prioritaire of stroomgebieds-relevante stoffen.

Op basis van deze studie kan niet meteen gesteld worden dat foute keuzes zijn gemaakt, maar het lijkt wel zinvol om hoog geprioriteerde stoffen, die nu buiten de monitoring vallen, nog eens kritisch te bekijken. Hierbij moeten ook de achtergrondconcentraties betrokken worden

Overzicht van de toxiciteitscategorie voor alle onderzochte metalen.

zeer toxisch	matig toxisch	weinig toxisch	zeer weinig toxisch
Ag zilver	B boor	Ba Barium	Hf hafnium
As arseen	Bi bismut	Ce Cerium	Ir iridium
Au goud	Cs cesium	Ga Gallium	Mo molybdeen
Be beryllium	Dy dysprosium	Sn Tin	Ru ruthenium
Br broom	Er erbium	Sr strontium	Ta tantaal
Cd cadmium	Eu europium		Te tellurium
Co kobalt	Gd gadolinium		Ti titaan
Cr chroom	Ho holmium		
Cu koper	In indium		
Hg kwik	La lanthaan		
Li lithium	Lu lutetium		
Nb niobium	Mn mangaan		
Ni nikkel	Nd neodymium		
Os osmium	Pr praseodymium		
Pb lood	Rb rubidium		
Pd palladium	Sb antimoon		
Pt platina	Sc scandium		
Se seleenium	Sm samarium		
Th thorium	Tb terbium		
Tl thallium	Tm thulium		
U uranium	W wolfram		
V vanadium	Y yttrium		
Zn zink	Yb Ytterbium		
Zr zirkonium			



Afb. 2: COMMPS-score voor de 20 hoogst geprioriteerde metalen.

die in het watersysteem voorkomen en de antropogene bronnen. Dit kan meer inzicht geven in de oorsprong van de gemeten concentraties en in de mogelijkheid om met maatregelen reducties te kunnen bereiken. Verder is de chemische speciatie in de gefiltreerde monsters van belang. Bij grote

verschillen tussen elementen in speciatie (bijvoorbeeld binding aan DOC) zou de prioritering kunnen wijzigen.

In de studie is wel aandacht besteed aan deze aspecten, maar onvoldoende om het in de eindbeoordeling mee te nemen. De

nu gepresenteerde prioritering maakt het mogelijk om gericht onderzoek uit te voeren.

LITERATUUR

- 1) Water in Beeld 2007 (2007). Voortgangsrapportage over het waterbeheer in Nederland. Landelijk bestuurlijk Overleg Water.
- 2) Schrap M., L. Osté, M. Beek, O. Epema en K. Miermans (2008). Vergeten metalen in de Nederlandse rijkswateren. Rijkswaterstaat Waterdienst. WD-rapport 2008.034.
- 3) Zwolsman G-J en K. De Schampelaere (2007). Biologische beschikbaarheid en actuele risico's van zware metalen in oppervlaktewater. STOWA. Rapport 2007-12.
- 4) EPA (2006). www.epa.gov/ecotox.