



Gertjan Zwolsman, Kiwa Water Research
 Herman Wanningen, Waterschap Hunze en Aa's
 Michelle Talsma, STOWA
 Karel De Schampelaere, Universiteit van Gent

Minder risico's door zware metalen in oppervlaktewater dan aangenomen

De zware metalen koper, zink en nikkel worden doorgaans als probleemstoffen ervaren. Toetsing aan de landelijke normen (MTR) ligt hieraan ten grondslag. In het kader van een STOWA-project is onderzocht in hoeverre deze probleemstoffen een actueel risico vormen indien biologische beschikbaarheid wordt meegenomen in de toetsing. Een meetcampagne door een zestal waterschappen vormde onderdeel van het project. De resultaten geven aan dat de actuele risico's lager zijn dan op basis van het MTR werd aangenomen. Het onderzoek geeft aanleiding om eerdere conclusies in landelijke rapportages ten aanzien van zware metalen opnieuw tegen het licht te houden, mede gezien de kostbare inspanningen die nodig zijn om de problemen op te lossen. Een landelijk onderzoek naar de actuele risico's van deze zware metalen wordt daarom aanbevolen.

In de artikel 5-rapportages die in december 2004 naar Brussel zijn verzonden, staan koper, nikkel en zink opgenomen als probleemstoffen. Op dit moment worden maatregelen voorbereid om tot reductie van de emissies van deze metalen te komen. In dit verband wordt vaak gewezen op de lozing van zware metalen door rwzi's en gezinspeeld op vergaande zuivering van rwzi-effluent. Dergelijke maatregelen zijn zeer kostbaar en kunnen feitelijk alleen worden gerechtvaardigd als daadwerkelijk een ecologisch probleem met zware metalen bestaat. Toetsing aan het MTR biedt hiervoor onvoldoende basis. Overschrijding van het MTR betekent immers niet per sé dat er een ecologisch probleem is. De MTR-overschrijding moet worden geïnterpreteerd als een potentieel risico voor het ecosysteem. Nader onderzoek op locatie is nodig om te bepalen of daadwerkelijk sprake is van een actueel risico.

Ruimte voor lokale risicobeoordeling

Beoordeling van de actuele risico's van zware metalen is noodzakelijk om te kunnen beoordelen of werkelijk sprake is van een ecologisch probleem in het betreffende (deel)stroomgebied. De huidige probleemanalyse in de artikel 5-rapportages (toetsing aan het MTR) biedt hierop geen

zicht. Toetsing aan locatiespecifieke MTR's, die recht doen aan verschillen in fysisch-chemische waterkwaliteit (en dus: verschillen in biologische beschikbaarheid), is technisch mogelijk en wetenschappelijk verantwoord. Zowel het Nederlandse waterbeleid als de Europese Kaderrichtlijn Water bieden ruimte om de risicobeoordeling van zware metalen mede te baseren op de gebiedseigen waterkwaliteit. Dit wordt ook wel de tweedelijns risicobeoordeling genoemd.

Van MTR naar actuele risico's

In het kader van de Europese risicobeoordelingen van koper, zink en nikkel zijn door de Universiteit van Gent recentelijk biotisch ligand-modellen (BLM) ontwikkeld die de chronische toxiciteit van deze metalen kunnen voorspellen voor organismen van verschillende trofische niveaus (bijvoorbeeld algen, vissen en kreeftachtigen) op basis van de locatiespecifieke waterkwaliteit (pH, hardheid, alkaliteit, DOC, etc.). Hiermee wordt een actuele risicobeoordeling van zware metalen in water mogelijk op locatie-specifiek niveau. Het BLM rekent generieke MTR-waarden voor zware metalen om naar een locatiespecifieke MTR. Het BLM is gebaseerd op de meest recente wetenschappelijke inzichten over de toxiciteit van zware metalen in oppervlaktewater en is uitgebreid

gevalideerd onder lab- en veldcondities (zie afbeelding 1).

Demonstratieproject

Tegen deze achtergrond is vanaf augustus 2006 tot en met december 2006 in opdracht van STOWA een demonstratieproject uitgevoerd waarin de actuele risico's van koper, nikkel en zink in een groot aantal regionale wateren in beeld zijn gebracht. Het project bestond uit een meetcampagne, ecotoxicologische berekeningen met het BLM-model en een beoordeling van actuele risico's. Bij het project zijn zes waterschappen betrokken: Hunze en Aa's, Velt en Vecht, Regge en Dinkel, Vallei & Eem, de Dommel en Schieland en Krimpenerwaard. Het doel van de meetcampagne was om de relevante variabelen die van invloed zijn op de biobeschikbaarheid en toxiciteit van zware metalen, in beeld te brengen (bijvoorbeeld pH, DOC, alkaliteit en hardheid), alsmede de variatie van die variabelen in ruimte en tijd. De resultaten van de meetcampagne zijn gebruikt als invoer voor de locatiespecifieke ecotoxicologische risicobeoordeling.

Resultaten

In totaal zijn 216 meetreeksen verzameld (aantal locaties x aantal tijdstippen). In eerste instantie zijn de potentiële risico's van koper,

nikkel en zink vastgesteld door toetsing van de opgeloste metaalconcentraties aan het MTR (per meetreeks, dus niet voor het 90-percentiel, zoals gebruikelijk is). Hieruit blijkt dat de MTR voor opgelost koper door 58 procent van de meetreeksen wordt overschreden. Voor opgelost zink geldt dit voor 32 procent van de meetreeksen en voor opgelost nikkel is dat 26 procent. De actuele risico's van koper, nikkel en zink zijn bepaald door toetsing van de opgeloste metaalconcentraties aan de HC5-waarden: de concentratie die niet schadelijk is voor 95 procent van de organismen. De HC5-waarden zijn met behulp van het BLM berekend, op basis van de fysisch-chemische waterkwaliteit op een gegeven locatie en een gegeven tijdstip (in deze berekening wordt expliciet gecorrigeerd voor biologische beschikbaarheid). De HC5 voor nikkel blijkt nergens te worden overschreden; voor koper gebeurt dit in twee meetreeksen (1,0 procent) en voor zink in negen meetreeksen (4,5 procent). De HC5-overschrijdingen komen zowel voor in zwaar belaste wateren (bijvoorbeeld de Boven Dommel) als in kwetsbare watertypen (lage pH en arm aan DOC, bijvoorbeeld de Grote Beerze).

Risico's lager dan aangenomen

Voor alle onderzochte monsters (op één na) geldt dat de HC5-waarden hoger zijn dan het MTR. Hieruit mag worden geconcludeerd dat het MTR overbeschermend is. Het verdisconteren van biologische beschikbaarheid in de (tweedelijns) risicobeoordeling leidt dan ook tot een sterke afname van de mate van normoverschrijding door koper, nikkel en zink. Het 'landelijke zware metalen probleem', zoals dat in de artikel 5-rapportages van de KRW is gesignaleerd, leidt tot minder ecologische risico's dan voorheen gedacht. Maar lokale risico's van zware metalen kunnen ook na correctie voor biologische beschikbaarheid blijven bestaan. Hiervoor zijn twee oorzaken aan te geven: hoge metaalconcentraties of kwetsbare wateren. De meest kwetsbare wateren voor koper en zink zijn de bovenlopen van beken op zand, gekenmerkt door een lage pH (< 6,5) en een lage DOC-concentratie (< 2 mg/l). Het is zelfs mogelijk dat in deze wateren, hoewel aan het MTR wordt voldaan, toch actuele ecologische risico's bestaan. Voor nikkel zijn de meest kwetsbare wateren ook arm aan DOC, maar hebben daarentegen een relatief hoge pH.

Indicatieve inschattingen

Uit een nadere analyse blijkt dat een lineair verband bestaat tussen de, door het BLM berekende, HC5-waarden en de DOC-concentratie. Dit verklaart reeds een zeer groot deel van de variabiliteit van de HC5-waarden, namelijk 77 procent voor koper, 87 procent voor nikkel en 75 procent voor zink. In principe kan een waterbeheerder op basis van deze regressievergelijkingen een indicatieve schatting maken van een locatie-specifieke norm voor koper, nikkel en zink in zijn beheergebied, mits de fysicochemie (pH, hardheid) binnen de toepasbaarheids-grenzen van het BLM ligt.

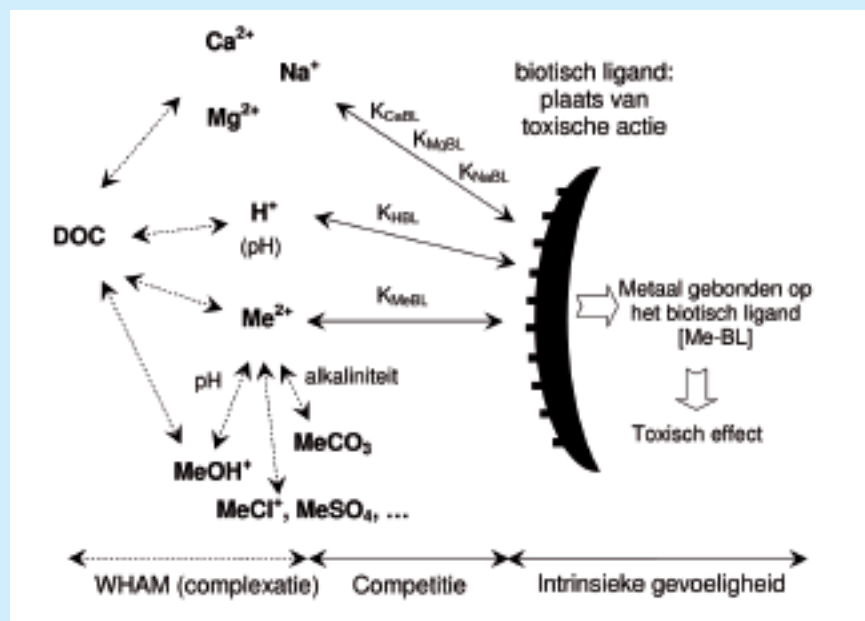
De regressievergelijkingen die uit de dataset zijn afgeleid, luiden als volgt:

Voor het modelleren en voorspellen van biobeschikbaarheid en toxiciteit van metalen wordt het BLM algemeen beschouwd als de state-of-the-art. Het BLM integreert de bestaande kennis over metaalcomplexatie in de waterfase door organische (DOC) en anorganische componenten (chloride, sulfaat, bicarbonaat, etc.), competitie tussen vrije metaalionen en macro-ionen (calcium, magnesium, natrium) voor bindingsplaatsen op de uitwendige biologische membraan van organismen (bijvoorbeeld epitheel van kieuwen, celmembraan van algen) én fysiologische mechanismen van toxiciteit van metalen voor organismen.

Een schematisch overzicht van alle interacties waarmee het BLM rekening houdt, wordt gegeven in afbeelding 1. De figuur kan op hoofdlijnen als volgt worden gelezen:

- Stippellijnen geven complexatie reacties weer. Het vrije metaalion vormt anorganische complexen met liganden, zoals OH⁻ (pH-afhankelijk), CO₃²⁻ (bepaald door alkaliniteit), SO₄²⁻ en Cl⁻. Me²⁺ en ook het complex MeOH⁺ kunnen binden aan opgeloste organische stof. Ca²⁺, Mg²⁺ en H⁺ concurreren met Me²⁺ voor bindingsplaatsen op DOC. De concentratie van Me²⁺ wordt berekend met het speciatiemodel WHAM V uitgaande van de samenstelling van het water en de opgeloste metaalconcentratie;
- Volle lijnen geven de bindingsreacties op het biotisch ligand (BL, plaats van toxische actie) weer. Op basis van de berekende speciatie en de bindingsconstanten voor het BL (K_{MeBL}) wordt de concentratie van metaal berekend die gebonden is op het BL, nl. [Me-BL]. Het is [Me-BL] die de toxicologische respons bepaalt. Zowel de vorming van complexen als de competitie ter hoogte van het BL verlagen [Me-BL] dus de toxiciteit. Volgens het centrale BLM-concept bepaalt [Me-BL] direct de grootte van de toxische respons, onafhankelijk van de samenstelling van het water. De relatie tussen [Me-BL] en de toxische respons is de intrinsieke gevoeligheid van het organisme. [Me-BL] is bijgevolg constant bij een bepaald effectniveau, bijvoorbeeld bij de NOEC (No Observable Effect Concentration) is de [Me-BL] = [Me-BL]_{NOEC}. Wanneer [Me-BL]_{NOEC} de constanten K_{MeBL} én de fysico-chemie van een oppervlaktewater bekend zijn, kan het BLM op de 'inverse' manier berekenen welke opgeloste metaalconcentratie [Me] nodig is, zodat precies deze [Me-BL]_{NOEC} bereikt wordt op het BL. Deze [Me] vormt dan de gecorrigeerde NOEC in dat water (als µg/l).

Afb. 1: Overzicht van het biotisch ligand-model, waarmee de biologische beschikbaarheid en toxiciteit van zware metalen kan worden berekend



$$\begin{aligned} \text{Cu: HC5 } (\mu\text{g/l}) &= 3.0 \cdot \text{DOC } (\text{mg/l}) + 3.5 \\ \text{Ni: HC5 } (\mu\text{g/l}) &= 1.8 \cdot \text{DOC } (\text{mg/l}) + 12.6 \\ \text{Zn: HC5 } (\mu\text{g/l}) &= 4.2 \cdot \text{DOC } (\text{mg/l}) + 15.6 \end{aligned}$$

Omgaan met afwenteling

Om biologische beschikbaarheid daadwerkelijk te kunnen implementeren in de (tweedelijns) normstelling, dient te worden onderzocht in hoeverre afwenteling naar benedendstrooms gelegen wateren optreedt. Het ruimtelijk verloop van de fysicochemie (voornamelijk DOC, pH en hardheid) in het stroomgebied is hiervoor maatgevend. Er is sprake van een afname van de DOC-concentratie, gaande van de hoofdsystemen in de regionale wateren via de grote rivieren

naar de kustzone. BLM-berekeningen wijzen uit dat de HC5-waarden voor koper, nikkel en zink (jaargemiddeld) niet worden overschreden in de Rijn (Lobith) en de Maas (Eijsden).

Het lijkt echter verstandig om de mogelijkheid van afwenteling nader te onderzoeken. Het ligt voor de hand om de resultaten van het KRW-meetprogramma 2007 hiervoor als basis te gebruiken. Wanneer men ook de kustzone wil beschouwen met betrekking tot afwenteling, dan is in de eerste plaats behoefte aan (literatuur)onderzoek naar de toxiciteit en biobeschikbaarheid van deze metalen voor mariene (en estuariene) organismen.



KRW-maatregelen

Het STOWA-demonstratieproject toont aan dat de actuele risico's van zware metalen in de onderzochte wateren lager zijn dan op basis van de MTR-toetsing is te verwachten. Deze lijn doortrekkend naar de rest van Nederland (en Europa) betekent dat een andere kijk nodig is op de probleemstoffen koper, zink en nikkel. Zeker als het gaat om het nemen van 'dure' maatregelen op bijvoorbeeld rioolwaterzuiveringsinstallaties om emissies te beperken. Op basis van dit onderzoek wordt daarom aanbevolen om in potentieel kwetsbare wateren en in wateren waar de MTR-norm wordt overschreden een tweede lijnsonderzoek uit te voeren naar de actuele risico's. Op deze manier komen de echte probleemlocaties boven water en kan gebiedsgericht een maatregelplan worden opgesteld. De resultaten van het KRW-meetprogramma van dit jaar kunnen hiervoor als basis dienen.

LITERATUUR

Zwolsman J. en K. de Schampelaere (2007).
Biologische beschikbaarheid en actuele risico's
van zware metalen in oppervlaktewater. Kiwa en
Rijksuniversiteit Gent. In opdracht van STOWA.
STOWA-rapport 2007-12.

Metalen komen door verschillende bronnen in het oppervlaktewater terecht (straatmeubilair, mest, drinkwaterleidingen, geoxideerde pyrietlagen, etc.). De rioolwaterzuiveringen vormen een belangrijke transportroute richting oppervlaktewater (foto: Herman Wanningen).