



Biotic Ligand-modellen in lijn met KRW

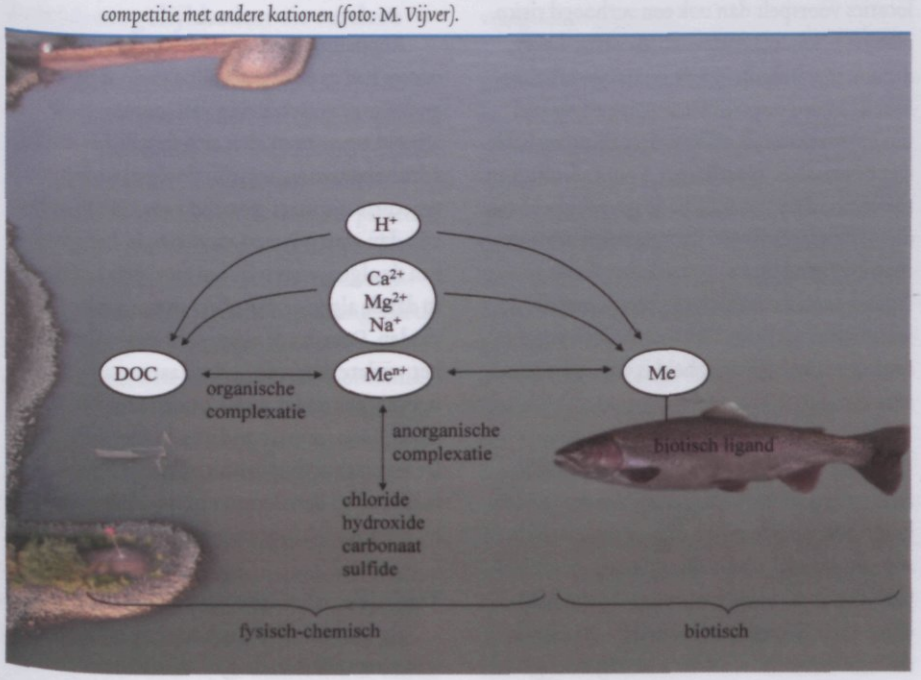
MARTINA VIJVER, CENTRUM VOOR MILIEUWETENSCHAPPEN, UNIVERSITEIT LEIDEN
WILLIE PEIJNENBURG, RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
ARJAN DE KONING, CENTRUM VOOR MILIEUWETENSCHAPPEN, UNIVERSITEIT LEIDEN

Recent is door onderzoekers het Biotic Ligand-model geïntroduceerd als alternatief voor de effectvoorspelling met totaal opgeloste concentratie aan metalen. Het model (BLM) voorspelt de binding van het metaal aan aquatische organismen, rekening houdend met de verschijningsvorm van het metaal, binding van andere ionen aan het organisme en gevoeligheid van het organisme. Het gebruik van BLM maakt watertype-afhankelijke effectvoorspelling van metalen mogelijk. Een accurate effectvoorspelling geeft meer inzicht in hoe voldaan kan worden aan de KRW-eisen. Of de implementatie van deze nieuwe kennis een verfijning oplevert in de effectvoorspelling voor de Nederlandse oppervlaktewateren is hier uitgewerkt.

In het Nederlandse oppervlaktewater zijn de metaalconcentraties vaak hoger dan de huidige waternormen. Dit wordt bevestigd door inventarisaties van oppervlaktewateren in het kader van de Kaderrichtlijn Water. Verhoogde metaalconcentraties geven niet zonder meer effecten op het ecologische niveau. Dit is recentelijk bediscussieerd door Kamerling en Cornelissen in een serie H_2O-artikelen[1]. Het wel of niet voorkomen van effecten van metalen is onder andere afhankelijk van het type water en de aanwezigheid van zwevende deeltjes in dat water. Dit wordt ook wel verwoord als de biobeschikbaarheid van het metaal in water. De watersamenstelling varieert door de seizoenen, waardoor de effecten van metalen ook per jaargetijde kunnen variëren.

De KRW vereist een goede ecologische toestand van de waterlichamen. Dit vereist onder andere dat de chemische conditie kwalitatief goed is. Een juiste inschatting van de effecten van metalen op aquatische organismen veroorzaakt door de chemische kwaliteit is dan ook van groot belang voor de beoordeling van de ecologische toestand. Gebruik van de totaal opgeloste concentratie metaal voor de effectinschatting is niet correct, omdat hiermee geen rekening wordt gehouden met de verschijningsvorm van het metaal.

Afb. 1: *De BLM-theorie: het fysisch-chemische gedeelte van de modellering gaat er vanuit dat alleen het vrije metaal-ion beschikbaar is voor een organisme[2]. De concentratie vrij metaal-ion is afhankelijk van de pH, binding aan opgeloste organische stof en vorming van anorganische complexen, zoals carbonaten en chlorides. Het organisme wordt gezien als een biotisch ligand, waarop het metaal kan binden. De hoeveelheid metaal die bindt op het biotisch ligand wordt bepaald door de concentratie van het vrije metaal-ion, pH van het water en competitie met andere kationen (foto: M. Vijver).*



Biotic Ligand-model

Het Biotic Ligand-model bestaat uit twee delen: een fysisch-chemisch gedeelte dat de verschijningsvorm van het metaal voorspelt en een biotisch deel dat de binding van het metaal aan het organisme onder invloed van de watereigenschappen en resulterend toxische effect voorspelt.

Het biotische deel is ontwikkeld op basis van onderzoek naar het mechanisme van toxiciteit van metalen op regenboogforellen. De hoeveelheid metalen gebonden aan de kieuw is proportioneel gerelateerd aan het acute effect. Toxische stoffen op de bindingsplaatsen van kieuwen verstoren de osmotische balans in vissen en de bloedsamenstelling en hebben directe effecten op het ademhalingssysteem. Dit toxiciteitsmechanisme van metalen is werkzaam voor meerdere vissoorten. De Biotic Ligand-concentratie bij andere organismen dan kieuwhoudende organismen is niet gebaseerd op een receptormechanisme op de kieuw, maar wordt gemodelleerd[7]. Hier geldt eveneens dat het generieke mechanisme van effecten bij waterorganismen optreedt wanneer de hoeveelheid metaal gebonden op het Biotic Ligand een kritische concentratie bereikt. Met behulp van laboratoriumstudies is voor koper, nikkel, lood, zink en cadmium op deze wijze voor verschillende waterorganismen een BLM opgesteld. Afbeelding 1 geeft een overzicht van de processen waarop de BLM-theorie[2] is gebaseerd.

Per metaal zijn de voorspellende mogelijkheden van elk BLM getoetst en geverifieerd met laboratoriumstudies en beschreven in Europese Risk Assessment Reports[3].

Eerste stap tot implementatie BLM in Nederland

Het BLM is gebruikt voor de effectmodellering van koper, zink, nikkel en cadmium in Nederlandse oppervlaktewateren[4]. Noodzakelijke gegevens voor het toepassen van het model zijn opgezocht in het databestand van

de Commissie Integraal Waterbeheer voor negen verschillende rijkswateren. Bij het berekenen van de waterkwaliteit is gebruik gemaakt van het BLM op basis van chronische effecten. Deze keuze is gemaakt, omdat het in de Nederlandse oppervlaktewateren vaak om diffuse verontreiniging van metalen gaat. Daarbij komt dat chronische toxiciteitsvoorspelling één van de uitgangspunten van risicobeoordeling is.

Totale versus watertypespecifieke effectvoorspellingen

Effectvoorspelling met behulp van het Biotic Ligand-model kan worden vergeleken met voorspellingen op basis van de huidige methodiek. De huidige effectvoorspelling van metalen wordt gedaan op basis van totaal opgeloste metaalfracties inclusief zwevend stof in het oppervlaktewater. Hierbij wordt wel verdisconteerd met een standaard zwevend stof gehalte en gecorrigeerd voor een vaste verdelingscoëfficiënt, maar geen rekening gehouden met de watersamenstelling of de beschikbaarheid van een metaal. De effecten zijn ingeschat door een cumulatieve verdelingscurve te maken op basis van een berekende potentieel aangetaste fractie (PAF). Deze PAF staat voor de fractie aan soorten die blootgesteld is aan toxicologisch significante effectconcentraties in het milieu[5]. De verdelingscurve is opgesteld met gegevens uit het laboratorium, waarbij de toxicologische effecten op algen, watervlooien en vissen zijn gedefinieerd op groei en reproductie.

De effectvoorspelling gebaseerd op de gehalten totaalmetaal is voor zink weergegeven in afbeelding 2a. De watertypespecifieke effectvoorspelling is onder andere uitgevoerd voor de locaties Lobith en Sas van Gent. Lobith is een belangrijke monitoringslocatie waar de waterkwaliteit van de Rijn zeer frequent wordt gemeten. In het kanaal tussen Gent en Terneuzen zijn ter hoogte van Sas van Gent eveneens watermonsters doorgemeten. De waterkarakteristieken op beide locaties zijn verschillend van elkaar: respectievelijk pH 7.74 en 7.66; calcium 2.17 en 6.46 x 10^{-3} mol/l; magnesium 2.06 en 5.47 x 10^{-3} mol/l; totaalzink 8.87 x 10^{-8} en 2.38 x 10^{-7} mol/l.

De voorspelling van effecten voor algen, watervlooien en vissen is met behulp van BLM weergegeven voor zink in afbeelding 2b.

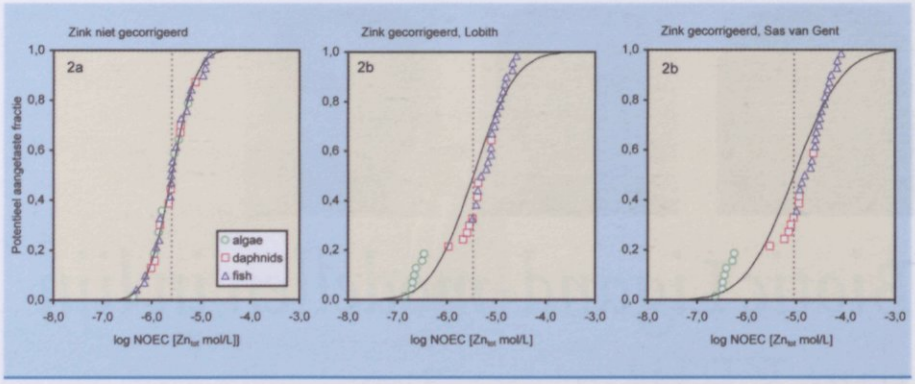
De effectvoorspelling met het Biotic Ligand-model geeft een andere inschatting dan de huidige effectinschattingen gebaseerd op de gehalten totaalmetaal. De verdelingscurve voor totaalzink heeft een laagste gevoeligheid, beginnend bij een concentratie van log NOEC = -6.4 en verschuift voor de watertypespecifieke verdelingscurve naar log NOEC = -6.8 bij Lobith en log NOEC = -6.6 bij Sas van Gent. Dit houdt in dat de gemiddelde gevoeligheid van de algen, watervlooien en vissen voor effecten van zink groter is dan berekend wanneer de beschikbaarheid niet wordt meegenomen. Het meenemen van de watertypespecifieke beschikbaarheid van zink op beide locaties voorspelt dan ook een verhoogd risico. Hetzelfde kon gevonden worden voor koper, die ook met behulp van de watertypeafhankelijke BLM een hogere effectvoorspelling had ten opzichte van de effectvoorspelling op basis van de gehalten totaalkoper. Voor cadmium en nikkel werd een verminderde gevoeligheid van de soorten in de negen doorgemeten ecosystemen berekend op basis van de het Biotic Ligand-model dat rekening houdt met de watersamenstelling. Het verschuiven van de soortspecifieke gevoeligheid is dan ook metaalafhankelijk.

In de verkennende studie kwam verder naar voren dat voor locaties met andere watereigenschappen de verwachte soortgevoeligheid sterk kan verschuiven. Over het algemeen wordt op locaties met hoge DOC-gehalten en/of veel competerende ionen (lage pH) een situatie verwacht waarin de soortgevoeligheid vermindert. Terwijl andersom bij lage DOC-gehalten en/of weinig competerende ionen (hoge pH) de watertypespecifieke verdelingscurve een hogere gevoeligheid voorspelde voor de soorten in het ecosysteem dan op basis van de totaalconcentraties.

Koppeling van het BLM aan de verdelingscurves had in enkele gevallen invloed op de onderlinge verschuiving van soorten. In de afbeeldingen 2a en 2b is een dergelijke verschuiving te zien, waarbij de algen na watertypecorrectie meer gevoelig voor zink bleken te zijn dan watervlooien en vissen. In het geval van de algen, watervlooien en vissen houdt dat in dat de algen eerder effecten van zink ondervinden. Doordat de algen aangetast zijn, kan het verdere ecosysteem dat daarvan afhankelijk is, eveneens onder stress komen te staan. De algen staan immers onderin de voedselketen. Deze verschuiving in soortspecifieke gevoeligheid trad op deze locaties in mindere mate op bij cadmium, koper en nikkel.

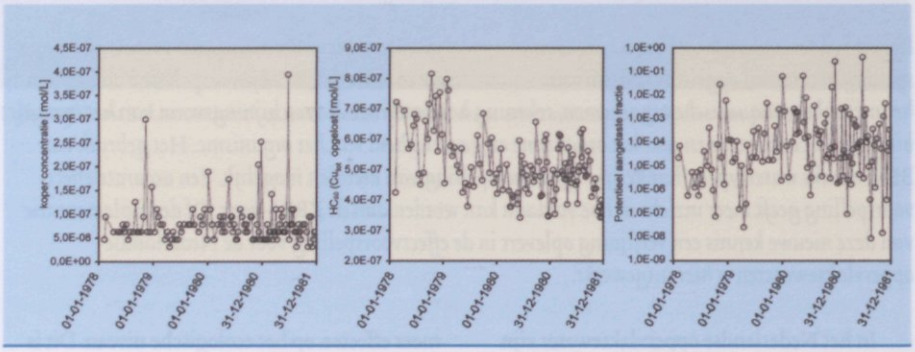
Tijdsafhankelijke effectvoorspelling

De samenstelling van een oppervlaktewater verandert in de tijd. Hierdoor zal de



Afb. 2a *(links): Cumulatieve verdelingscurven voor zink op basis van totaal opgelost metaal en geen rekening houdend met de beschikbaarheid van zink. De doorgetrokken lijn representeert de gefitte verdelingscurve. De onderbroken lijn geeft de HC_{50}-waarde aan. De groene cirkels geven de algen aan, de rode vierkanten de watervlooien en de blauwe driehoeken de vissen.*

Afb. 2b *(midden en rechts): Verdelingscurve van zink voor algen, watervlooien en vissen voor de locaties Lobith en Sas van Gent, rekening houdend met het watertypen en de beschikbaarheid van zink.*



Afb. 3: *Variatie van de totaal opgeloste concentratie koper, HC_{50} en PAF in de loop van de periode 1 januari 1978 tot 31 december 1981 voor de locatie Lobith. De HC_{50} is afgeleid van de watertypespecifieke verdelingscurve die rekening houdt met de beschikbaarheid van koper, afhankelijk van de watereigenschappen op die specifieke datum.*

effectvoorspelling op basis van het BLM eveneens veranderen. Een voorbeeld van tijdsafhankelijke effectmodellering is te zien in afbeelding 3. Hierin is de gemeten opgeloste koperconcentratie als functie van de tijd neergezet (linkse plot). Met behulp van het BLM en gevoeligheidsmodellering op basis van verdelingscurven is voor elk tijdstip een HC_{50}-waarde berekend (middelste plot). Deze waarde staat voor de concentratie waarbij de helft van de soorten gevaar loopt. Uit dezelfde verdelingscurve is de potentieel aangetaste fractie (PAF) afgeleid als functie van de fluctuerende koperconcentratie in de tijd (rechtse plot). Het gebruikte tijdvak is 1 januari 1978 tot 31 december 1981.

De plot van totaal opgelost koper laat zien dat deze een grote variatie kent in de tijd (links). Dit lijkt niet seizoensgebonden te zijn. Het verschil tussen de laagst en de hoogst gemeten concentratie is een factor 12.5. De variatie van de beschikbaarheid van koper in de tijd is een stuk geringer, zoals te zien is aan de verandering van de HC_{50}-waarde (midden). Het verschil tussen de laagste en de hoogste waarde is een factor 2.3. Wel lijkt de HC_{50}-waarde enigszins lager te worden in de tijd, dat wil zeggen dat de beschikbaarheid van koper in het water toeneemt tussen januari 1978 en december 1981. Door het niet-lineaire karakter heeft een kleine verandering in de HC_{50}-waarde of gemeten metaalconcentratie een grote verandering in de berekende PAF tot gevolg. Dit is te zien in de meest rechtse plot, waar de PAF-waarde enorme variatie laat zien, namelijk van minimaal 8×10^{-9} op 19 augustus 1981 tot maximaal 0.4 op 24 juni 1981. Variatie in de watersamenstelling heeft dan ook een grote invloed op de voorspelde effecten voor soorten die in de watergangen voorkomen.

Beleidsmogelijkheden en verdere ontwikkeling

Op 15 maart jl. vond een workshop plaats naar aanleiding van het rapport van De Koning en Vijver[4], waarin de methodiek werd besproken. Daarnaast is een viertal deskundigen gevraagd om reflecties op de studie te presenteren vanuit het bredere perspectief van kwaliteitsbeoordeling binnen de KRW en de stofgerichte (tweedelijns) risicobeoordeling. Uit de workshop kwam naar voren dat consensus bestaat onder wetenschappers dat biobeschikbaarheid KAN worden geïmplementeerd in de risicobeoordeling. Er is nog geen consensus over HOE dit gedaan zou moeten worden.

- met betrekking tot de uitvoerder

Op dit moment wordt op basis van monitoringgegevens gesignaleerd dat de gehaltes aan zware metalen de kritische risiconiveau's overschrijden. Gelet op de macrochemie van de wateren valt niet uit te sluiten dat metalen feitelijk geen probleem vormen. Als deze gedachte middels toepassing van het Biotic Ligand-model hard gemaakt zou kunnen worden, dan kan een fikse besparing op uitgaven (onder andere aanvullende waterzuiveringsstappen) worden gerealiseerd en kan voldaan worden aan de eisen van de KRW voor wat betreft de chemische kwaliteit van oppervlaktewateren.

Voor het uitvoeren van een watertypespecifieke effectbeoordeling met behulp van BLM is kennis over de verdeling van een metaal over de verschillende wateroplosbare fracties noodzakelijk. Om deze verdeling te kunnen berekenen moeten naast de totaal opgeloste hoeveelheid metaal ook macrochemische parameters van het oppervlaktewater bekend zijn. Macrochemische parameters zijn onder andere de pH, temperatuur, opgeloste hoeveelheid organische stof (DOC), calcium en de magnesiumconcentratie. Om tot implementatie van de nieuwe inzichten te komen, zouden deze parameters moeten worden meegenomen binnen de huidige monitoringsprogramma's;

- met betrekking tot het beleid

Discussies binnen de EU richting risicoanalyserapportages voor metalen leiden tot voldoende evaluatie van de chronische BLM, waarbij gerefereerd kan worden aan de resultaten van de uitgevoerde validatiestudies van de modellen. Anderzijds moet echter worden opgemerkt dat binnen de EU nog geen overeenstemming bestaat over de BLM-aanpak en de wijze van implementatie binnen de risicoanalyserapportages. Hiervoor werd aan het einde van de workshop voorgesteld om een aantal scenario's voor Nederlandse oppervlaktewateren door te rekenen. Dan kan een beeld geschetst worden van de noodzaak om de kritische details in te vullen waarbij wetenschappers en beleidsmakers op dit moment nog hun vraagtekens plaatsen.

Naast het probleem van HOE implementeren, bestaat ook nog de problematiek rond het afwentelen van problemen naar andere stroomgebieden (of beheerders). De principes van biobeschikbaarheid zouden echter een belangrijk hulpmiddel kunnen zijn in de discussies over afwenteling. Dit omdat met behulp van de principes van biobeschikbaarheid een meer realistisch beeld wordt verkregen van de waterkwaliteit na samenvoegen van waterstromen. Verder levert de nieuwe aanpak een betere relatie met daadwerkelijk optredende effecten. Aan deze visie werd nog toegevoegd dat het BLM goed te gebruiken is om voor watertypes aan te geven hoe het zit met de gevoeligheid van het ecosysteem. Je zou op voorhand al watertypes kunnen gebruiken om 'probleemloze' wateren te selecteren en het is wellicht zelfs mogelijk om te komen tot een stroomgebied specifieke BLM-correctie van normen. Binnen de KRW is al sprake van een correctie voor hardheid en loopt al een discussie over de normen. De kwaliteitsnormen zouden gebruik moeten maken van de aanpak in de EU-risicoanalyses. Hiermee staat de BLM-aanpak in lijn met de KRW, waarin een procedure beschreven wordt voor de vaststelling van de chemische kwaliteitsnormen door de lidstaten[6].

De watertypeafhankelijke effectvoorspelling, zoals uitgevoerd in deze verkennende studie, zou uitermate geschikt zijn voor toepassing in de tweede lijnsbeoordeling. Het hier gepresenteerde scenario voor implementatie van de BLM is één van de mogelijke scenario's. Over het uiteindelijk te gebruiken scenario voor de Nederlandse tweede lijnsbeoordeling is nog overeenstemming nodig. Wel kan worden geconcludeerd dat het meenemen van speciatie en biobeschikbaarheid van metalen met behulp van BLM een verfijning betekent van de inschatting van effecten veroorzaakt door metalen. Effectbeoordeling zal niet eenduidig strenger of soepeler worden, maar meer gericht op de specifieke omstandigheden van een ecosysteem. Hiermee wordt een realistische koppeling van metaalgehalten en effecten mogelijk gemaakt. ¶

LITERATUUR

1) Kamerling G. en G. Cornelissen (2006). H_2O nr. 19 t.m 24.
2) Paquin P. et al. (2002). The biotic ligand model: a historical overview. Comparative Biochemistry and Physiology, part C. pag. 3-35.
3) Europese Risk Assessment Reports voor de verschillende metalen (concepten 2006).
4) De Koning A. en M. Vijver (2006). 'Biotic Ligand Models' voor de effectmodellering van metalen in enkele Nederlandse oppervlaktewateren. CML-rapport 168.
5) Posthuma L., G. Suter II en T. Traas (2002). Species sensitivity distributions in ecotoxicology. CRC Press.
6) Richtlijn 2000(60)EG van het Europese Parlement en de Raad (2000). Pagina 52.
7) De Schamphelaere K. en C. Janssen (2002). Environmental Science & Technology nr. 36, pag. 48-84.