

YJN 5088gg 26k/k

COÖRDINATIE-COMMISSIE VOOR DE METINGEN
VAN
RADIOACTIVITEIT EN XENOBIOTISCHE STOFFEN

ARSEEN

I. Rijsdorp
W. v.d. Naald

December 1989

Eerder verschenen rapporten in deze reeks zijn:

Cholinesterase-remmende stoffen in Nederland

Cadmium, de belasting van het Nederlandse milieu

Kwik in het Nederlandse milieu

PCB's in Nederland

Broom en broomverbindingen

Radioactieve besmetting in Nederland ten gevolge van het kernreactorongeval in Tsjernobyl

Betekenis van de Sandoz-calamiteit voor de bewaking van de kwaliteit van de Rijn

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen in het Nederlands milieu

Koper in milieu en voeding in Nederland

In voorbereiding zijn rapporten over ozon en lood.

De genoemde rapporten, alsmede de jaarverslagen van de CCRX zijn verkrijgbaar bij het secretariaat van de commissie, postbus 450, 2260 MB Leidschendam.

TEN GELEIDE

In Nederland worden onder andere door verschillende rijksinstituten op systematische wijze metingen verricht ter bewaking van de aanwezigheid van schadelijke stoffen in het biologisch milieu. De meetprogramma's van deze instituten zijn in de eerste plaats afgestemd op de behoefte van het eigen ministerie en als zodanig op verschillende onderdelen van het milieu gericht. Tussen deze onderdelen (water, bodem, lucht, voedingsmiddelen en organismen) bestaat echter een nauwe onderlinge relatie, waarbij stoffen kunnen overgaan van het ene naar het andere compartiment. Voor een doelmatige bewaking van de situatie dient het milieu daarom als geheel te worden bekeken en moeten de meetprogramma's ook onderling op elkaar worden afgesteld. Ten einde te voorzien in deze behoefte en te komen tot een samenhangend overzicht van de verspreiding van stoffen door het gehele biologische milieu, is door de betrokken ministers (Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur * Landbouw en Visserij * Sociale Zaken en Werkgelegenheid * Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer * Verkeer en Waterstaat) op 1 november 1974 de Coördinatie-commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (CCRX) ingesteld.

T, RIV, IB, DGW, RKW, ECW, TNO

De commissie vervult haar taak door het verzamelen en jaarlijks rapporteren van de uitkomsten van de metingen die door de samenwerkende instituten (RIVM, RIKILT, RIVO, DBW/RIZAT en KNMI) in de CCRX worden ingebracht. Met ingang van 1982 heeft de commissie gekozen voor een beknopt jaarverslag waarin een beperkt aantal feitelijke gegevens op overzichtelijke wijze worden gepresenteerd. Hiermee wordt beoogd het jaarverslag toegankelijk te maken voor een breder publiek en het regelmatig opnieuw te publiceren van nauwelijks veranderende beschouwingen te vermijden. Voor een diepergaande evaluatie van de beschikbare gegevens is gekozen voor rapportage in de vorm van overzichtsrapporten, waarin eens in de vier à vijf jaar de situatie met betrekking tot één van de stoffen uitvoerig wordt geanalyseerd. Voor U ligt het rapport 'Arseen in het Nederlandse milieu'.

Ir. Drs. R.B.J. ~~C~~ van Noort

VERANTWOORDING

In november 1987 ontving het Centrum voor Milieukunde de opdracht van het Ministerie van volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM), Directie Bodem, Water, Stoffen, om ten behoeve van de CCRX het onderhavige evaluatierapport over Arseen voor te bereiden (contract nr. p361.253).

Als projectcoördinator trad op ir. W.J.M. Sprong van het Ministerie van VROM. Het onderzoek werd uitgevoerd door I. Rijdsdorp en W.G.H. van der Naald, onder begeleiding van W.T. de Groot en G. Huppes.

Het concept-rapport werd besproken op 6 juni 1988 in een commissie bestaande uit dr. W.A. Bruggeman (DBW/RIZA), dr. B.J.A.M. Haring (DGM), drs. P.F.E. van Montfoort (DGM), ir. W.J.M. Sprong (DGM), dr. G. Vos (RIKILT) en mevr. drs. G.F. van Went-de Vries (RIVM).

Tevens werd advies verstrekt door dr. P. Hagel (RIVO).

De definitieve tekst van het rapport is uiteindelijk vastgesteld in de een schriftelijke ronde van de CCRX in september 1988.

De CCRX dankt alle personen en instellingen die hun medewerking hebben verleend bij de totstandkoming van dit rapport.

INHOUDSOPGAVE

pag.

SAMENVATTING

i-vii

1	MILIEUCHEMIE, TOXICOLOGIE EN NORMSTELLING	1
1.1	Vormen van voorkomen en achtergrondgehalten	1
1.2	Monsternamen en analyse van arseen	2
1.2.1	Monsternamen	2
1.2.2	Analyse van arseen	3
1.3	Gedrag van arseen	5
1.4	Toxicologie	9
1.4.1	Anorganisch arseen	10
1.4.2	Organisch arseen	13
1.5	Normen voor arseen	13
	LITERATUUR	15
2	BRONNEN VAN ARSEEN	16
2.1	Productie en gebruik van arseen	16
2.2	Arseen in afvalstoffen	17
2.2.1	Primaire afvalstoffen	19
2.2.2	Secundaire afvalstoffen	20
2.3	Evaluatie	22
	LITERATUUR	23
3	ARSEEN IN DE ATMOSFEER	24
3.1	Inleiding	24
3.2	Arseenstromen naar de lucht	25
3.3	Arseen in buitenlucht	28
3.4	Depositie	32
3.4.1	Natte depositie	32
3.4.2	Droge depositie	34
3.4.3	Mossbags	34
3.5	Evaluatie	37
	LITERATUUR	39
4	ARSEEN IN HET AQUATISCH MILIEU	41
4.1	Inleiding	41
4.2	Arseenstromen naar het aquatisch milieu	42
4.2.1	Arseenstromen naar het zoete oppervlaktewater	42
4.2.2	Arseenstromen naar de Noordzee	44
4.3	Arseen in oppervlaktewater	45
4.3.1	De Rijn	45
4.3.2	De Maas	48
4.3.3	De door de Rijn en Maas gevoedde bekkens	49
4.3.4	Niet-Rijkswateren	51
4.3.5	De Noordzee	53
4.3.6	De Westerschelde	54
4.4	Arseen in waterbodems	54
4.4.1	Algemeen	54
4.4.2	Waterbodem van zoete wateren	56
4.4.3	Waterbodem van zoute wateren	62

4.5	Arseen in aquatische organismen	64
4.5.1	Monitoringprogramma's	64
4.6	Evaluatie	67
	LITERATUUR	69
5	ARSEEN IN BODEM	71
5.1	Inleiding	71
5.2	Arseenstromen naar de bodem	71
5.3	Toelaatbare arseengehalten in de bodem	73
5.4	Normale arseengehalten in de bodem	76
5.5	Gebieden met verhoogde gehalten	80
5.5.1	IJzerrijke gronden	80
5.5.2	Oevergronden Maas	82
5.5.3	Zinkassen	84
5.5.4	Havenslib	85
5.6	Arseen in grondwater	86
5.7	Evaluatie	88
	LITERATUUR	90
6	ARSEEN IN VOEDING EN DRINKWATER	92
6.1	Inleiding	92
6.2	Arseengehalten in gewas	92
6.3	Arseengehalten in slachtdieren	96
6.4	Overdracht van arseen vanuit voer naar slachtdieren	98
6.5	Arseengehalten in vis	99
6.6	Arseen in zeewier	103
6.7	Arseen in overigen voedingsmiddelen	104
6.8	Arseen in drinkwater	104
6.9	Arseen in het totale voedingspakket	105
6.10	Expositie	109
6.11	Evaluatie	111
	LITERATUUR	113

SAMENVATTING

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de arseenconcentraties in en de toevoer van arseen naar de verschillende milieukompartimenten. Waar mogelijk wordt een beeld geschetst van het verloop van de concentraties in de tijd. Tenslotte wordt een korte evaluatie van de arseenmetingen gegeven.

Arseen is toxisch voor de mens, de driewaardige vorm is toxischer dan de vijfwaardige. Anorganisch arseen is hoogst waarschijnlijk carcinogeen voor de mens. Organische arseenverbindingen worden als weinig schadelijk voor de mens beschouwd.

De arseengehalten in het milieu zijn over het algemeen laag en overschrijden de vastgestelde normen niet. De referentiewaarde bodemkwaliteit wordt alleen overschreden in gebieden waar van nature hoge arseengehalten voorkomen. Bij een gemiddeld voedingspatroon blijft de arseeninname onder de door de WHO opgestelde ADI waarde. Bij hoge visconsumptie of bij kleine kinderen in gebieden met hoge arseengehalten in de bodem kan de norm overschreden worden. In beide gevallen is geen relatie met milieuverontreiniging aanwezig. De mogelijke invloed van lokale verontreinigingssituaties op de arseeninname is niet bekend.

Produktie en gebruik van arseen

Sinds het verbod op de toepassing van arseenhoudende bestrijdingsmiddelen in de landbouw is het gebruik van arseen drastisch gedaald. Het belangrijkste toepassingsgebied op het moment is het gebruik van arseenhoudende zouten in de houtverduurzaming. Het arseengebruik in deze bedrijfstak bedraagt 77-192 ton/jaar. Arseen wordt daarnaast nog toegepast in weekmakers van PVC, in electrolytische condensatoren en in diverse metaallegeringen.

De belangrijkste stroom van arseen wordt door diverse afvalprodukten gevormd. De grootste stroom arseenhoudend afval is afkomstig van de primaire zinkproduktie en de lood- en tinindustrie. Kolengestookte centrales en de verbranding van huishoudelijk en chemisch afval leveren ook een groot aandeel in de produktie van arseenhoudend afval.

Stromen van arseen naar het milieu

Het maken van een volledige nationale balans van de in- en uitstroom van arseen is niet mogelijk omdat van met name de uitstroom niet voldoende gegevens bekend zijn. Tabel 1 geeft een overzicht van de arseenstromen naar oppervlaktewater, bodem en lucht.

Tabel 1: Overzicht van de arseenstromen naar het Nederlandse milieu in kg/jaar.

Arseenstroom naar lucht:		
- via grensoverschrijdende luchtverontreiniging	22.500	kg/jaar
- via emissies	2.215	"
Arseenstroom naar het oppervlaktewater:		
- via grensoverschrijdende instroom	205.000	"
- via emissies	3.336-10.636	"
- via depositie	2.500-4.900	"
Arseenstroom naar de bodem:		
- via emissie lokaal	359.080-364.310	"
- via emissie diffuus	1.580-4.140	"
- via depositie	18.000-33.000	"

De instroom van arseen via grensoverschrijdende luchtverontreiniging wordt geschat op 22.500 kg per jaar waarvan ongeveer 7000 kg als grensoverschrijdende luchtverontreiniging Nederland weer verlaat. Van de in totaal 2215 kg arseen die per jaar naar de lucht geëmitteerd wordt is 1680 kg afkomstig van vuilverbrandingsinstallaties, kolencentrales en de non-ferrometaalindustrie. Door de mogelijke toename van kolengestookte electriciteitscentrales kan in de toekomst de arseenstroom naar de lucht toenemen.

In 1978 bedroeg de grensoverschrijdende instroom via de grote rivieren 438 ton arseen, in 1986 is dit gedaald tot 205 ton.

Van de antropogene bronnen is de grootste toevoer naar het oppervlaktewater afkomstig van de kunstmestproductie (200-6400 kg/jaar) en de

uitloging van geïmpregneerd hout (400-1500 kg/jaar). In totaal bedraagt de jaarlijkse arseenstroom naar het oppervlaktewater 220.000 kg/jaar. Het is niet bekend hoeveel arseen via de Haringvlietsluizen, Afsluitdijk, Oosterschelde en de Nieuwe Waterweg Nederland uitstroomt.

De grootste arseenstroom naar de bodem is afkomstig van het storten van afval (350.000 kg/jaar) en depositie (18.000-33.000 kg/jaar). Totaal bedraagt de arseenstroom naar de bodem 376.980-396.940 kg/jaar.

Een schatting van de stromen naar en van de bodem is in het kader van dit rapport niet gemaakt vanwege het ontbreken van gegevens over de toevoer via kunst- en dierlijke mest en de onttrekking van arseen aan de bodem door de opname van planten.

Concentraties in het milieu

Lucht

De gemiddelde arseenconcentratie in de Nederlandse buitenlucht bedraagt afhankelijk van de lokatie 2,3 tot 6,9 ng/m³. Tengevolge van de grensoverschrijdende luchtverontreiniging uit België en Noord-Frankrijk zijn de achtergrondconcentraties in het zuidoosten van Nederland verhoogd ten opzichte van de rest van Nederland. In de nabijheid van lokale arseenbronnen worden hogere concentraties gemeten.

Een trend in de arseenconcentratie in de buitenlucht over opeenvolgende jaren is niet aan te geven vanwege het ontbreken van gegevens over langere perioden. Voor de arseenconcentratie in de buitenlucht zijn geen streef- en grenswaarden vastgesteld.

De arseenconcentratie in regenwater is de laatste jaren niet veranderd en ligt rond de 0,75 mg/m³.

Oppervlaktewater

Sinds de beginjaren tachtig daalt het arseengehalte in de Rijn en de Maas. In 1980 bedroeg de concentratie arseen bij Lobith (Rijn) 3,1 mg/m³ en bij Eysden (Maas) 14,2 mg/m³. In 1986 zijn deze gehalten gedaald tot resp. 2,4 mg/m³ en 2,0 mg/m³. De gehalten in het IJsselmeer en het Haringvliet zijn eveneens gedaald tot 1,5-2,0 mg/m³.

In het IJsselmeer en in mindere mate in het Haringvlietbekken dalen de arseengehalten in het zwevend sediment in de richting van de Afsluitdijk

en de Haringvlietsluis. De opgelost arseengehalten nemen in die richting juist toe.

De totaal arseenconcentratie in het oppervlaktewater van de rijkswateren blijft ruim beneden de waarde van 50 mg/m^3 voor de basiskwaliteit van zoet oppervlaktewater. In de niet-rijkswateren worden incidenteel hogere waarden gemeten dan in de rijkswateren maar ook deze blijven beneden de norm van de basiskwaliteit.

De arseenconcentratie in de Noordzee (in 1986) is dichtbij de kust hoger ($2,1\text{--}9,5 \text{ mg/m}^3$) dan verder van de kust verwijderd ($1,6\text{--}1,7 \text{ mg/m}^3$). De totaalconcentratie in de Westerschelde daalt van $8,5 \text{ mg/m}^3$ tot $4,4 \text{ mg/m}^3$ in de richting van de Noordzee ten gevolge van bijmenging met relatief schoon zeeslib.

De opgelost arseengehalten overschrijden in de Westerschelde en dicht langs de Noordzeekust de door Rijkswaterstaat opgestelde referentiewaarde voor de Noordzee van $1,5 \text{ mg/m}^3$ arseen.

Waterbodem

De arseengehalten in de waterbodem variëren van 2,5 tot 43 mg/kg droge stof. De hoogste gehalten worden aangetroffen in de Rotterdamse havens ($3\text{--}43 \text{ mg/kg}$ droge stof). In de waterbodem van Rijn en Maas bedraagt het gemiddelde arseengehalte $21\text{--}23 \text{ mg/kg}$ droge stof.

In de waterbodem van zoute wateren worden de hoogste gehalten in het sediment van de Noordzee en de Westerschelde gemeten (resp. $11,5$ en $16,2 \text{ mg/kg}$ droge stof), de concentraties in het sediment van de Waddenzee en in het Eems-Dollardestuarium liggen lager (resp. $6,3$ en $2,0 \text{ mg/kg}$ droge stof). In het Waddengebied nemen de gehalten in het sediment af in oostelijke richting.

De Nederlandse waterbodems, zowel zoet als zout, zijn in vergelijking met de waarde voor de algemene milieukwaliteit waterbodem voor arseen nauwelijks tot matig verontreinigd. De algemene milieukwaliteit waterbodem wordt vastgesteld afhankelijk van het percentage organisch stof en het percentage lutum ($= \% \text{ slib} < 2 \text{ }\mu\text{m}$) van de beschouwde bodem. Wordt er uitgegaan van een standaardbodem dan bedraagt de algemene milieukwaliteit 29 mg/kg droge stof.

Van de daling van arseen in sedimenten zijn alleen gegevens bekend over het sediment van de Rijn (bemonsterd in de Nieuwe Merwede). Na een aanvankelijk sterke stijging zijn de arseengehalten in het sediment sinds

1960 aan het afnemen. Op het moment liggen de gehalten op het niveau van rond 1900.

Bodem

De gemiddelde arseengehalten in de bovengrond van natuurgebieden variëren van 1,4 tot 33 mg/kg droge stof en in de Nederlandse landbouwgronden van 2 tot 18 mg/kg droge stof. Op de regelmatig overstroomde Maasoever (5,4-96,0 mg/kg droge stof) en in met havenslib opgespoten polders worden regelmatig hogere gehalten aangetroffen.

In gebieden met ijzerrijke gronden worden soms arseengehalten tot 600 mg/kg droge stof aangetroffen. Dit is vele malen hoger dan de referentiewaarde bodemkwaliteit. De verhoogde arseengehalten in ijzerrijke gebieden zijn van natuurlijke oorsprong. De met arseen verrijkte bodems zijn het gevolg van jarenlange verwerking van ijzer- en arseenhoudende mineralen in hooggelegen gebieden gevolgd door uitspoeling en precipitatie van het ijzer en arseen in lager gelegen gebieden.

In het algemeen overschrijden de arseengehalten in de bodem de op het % organisch stof en het % lutum gebaseerde referentiewaarden bodemkwaliteit niet. Bij het vaststellen van de referentiewaarde bodemkwaliteit wordt geen rekening gehouden met de invloed van de ijzerconcentratie op de arseenconcentratie.

De gemiddelde arseengehalten in grondwater variëren afhankelijk van de diepte en de grondsoort tussen de 1,9 en 9,1 mg/m³. De hoogste gehalten worden in het grondwater van kleigebieden aangetroffen. De EEG-richtlijn voor water geschikt voor menselijke consumptie (50 mg/m³) wordt waarschijnlijk zeer zelden overschreden.

Voeding

De arseengehalten in consumptiegewassen en dierlijke produkten zijn over het algemeen laag. Voor gewassen zijn geen produktnormen vastgesteld. Voor gehalten in vlees en organen gelden richtwaarden. De richtwaarden worden geen enkele maal overschreden.

De invloed van de arseengehalten in het milieu op de concentratie in gewassen en organismen is beperkt. Verhoging van de arseengehalten in het voer van slachtdieren leidt tot een geringe toename in de gehalten van

vlees en organen. Arseen accumuleert met name in de lever en nieren van runderen. De invloed van lokale verontreiniging is niet bekend.

De arseengehalten in zeevis, met name tong en schol, zijn vele malen hoger dan de gehalten in zoetwatervissen. De spreiding in de diverse vissoorten is erg groot, nl. 2,7-166 mg/kg voor tong en schol, 1,0-6,8 mg/kg voor garnalen en mosselen en 0,02-0,25 voor snoekbaars en aal. Er bestaat geen duidelijke relatie tussen de concentratie in het oppervlaktewater en de concentratie in vis.

Arseen komt in zeevis hoofdzakelijk voor in de vorm van arsenobetaine, een organische arseenverbinding. Meer dan 70% van het totaal arseengehalte in zeevis bestaat uit arsenobetaine. Arsenobetaine wordt als weinig schadelijk voor de mens beschouwd.

Tabel 2 geeft een overzicht van de arseenconcentraties in de Nederlandse milieukompartimenten.

Tabel 2: Arseenconcentraties in het Nederlandse milieu

	concentratie
Buitenlucht:	6,9-2,3 ng/m ³
Regenwater:	< 0,75 mg/m ³
Oppervlaktewater:	
- rijkswateren	1,9-2,4 mg/m ³
- niet-rijkswateren	2,0-5,0 mg/m ³
- Westerschelde	4,4-8,5 mg/m ³
- Noordzee (0-10 km)	2,1-9,5 mg/m ³
Sediment:	
- rijkswateren	21-27 mg/kg
- niet-rijkswateren	2,5-19 mg/kg
- Rotterdamse havens	3-43 mg/kg
- Westerschelde	16,2 mg/kg
- Noordzee	11,5 mg/kg
- Waddenzee	2,0-6,3 mg/kg
Bodem:	
- natuurgebieden	1,4-33 mg/kg
- landbouwgronden	2-14 mg/kg
- ijzeroergronden	tot 620 mg/kg
Grondwater:	2,3-9,1 mg/m ³

Expositie van de mens

Voeding is de belangrijkste blootstellingsroute van de mens aan arseen. De inname via drinkwater en buitenlucht zijn in Nederland verwaarloosbaar.

De gemeten dagelijkse inname van arseen via de voeding is in twee onderzoeken bepaald op 13 $\mu\text{g}/\text{dag}$ (max. 111 $\mu\text{g}/\text{dag}$) en 46 $\mu\text{g}/\text{dag}$ (max. 83 $\mu\text{g}/\text{dag}$). De grootste bijdrage aan de totale arseeninname wordt geleverd door de consumptie van visprodukten (60%), brood (6%) en alcoholische dranken (8%). Een groot deel van het ingenomen arseen bestaat uit organisch arseen afkomstig van zeevisprodukten. In totale dagvoedingen varieert het anorganisch arseengehalte tussen de 9 en 48%. De inname van anorganisch arseen via totale dagvoedingen ligt lager dan 50% van de door WHO opgestelde norm voor de maximaal aanvaardbare dagelijkse inname van anorganisch arseen van 2 μg per kg lichaamsgewicht per dag.

In gebieden met extreem hoge arseengehalten in de bodem (bijv. ijzeroer) kan voor kleine kinderen als gevolg van een extra arseeninname via de consumptie van bodemdeeltjes de WHO norm overschreden worden. Gegevens over de biologische beschikbaarheid van aan bodemdeeltjes gebonden arseen ontbreken echter.

Regelmatige consumptie van de zeewiersoort Hiziki kan leiden tot overschrijding van de WHO norm voor anorganisch arseen.

Evaluatie meetnetten

Op basis van de bestaande metingen bestaat voldoende inzicht in de arseenverspreiding in Nederland. Alleen in oppervlaktewater en in regenwater zijn trendmetingen in de tijd uitgevoerd. In de overige milieukompartimenten ontbreken dergelijke trendmetingen.

Op basis van de huidige lage arseengehalten kan geconcludeerd worden dat in de toekomst volstaan kan worden met beperkte metingen, vooral gericht op veranderingen in de concentraties.

Daarnaast kan meer aandacht besteed worden aan de invloed van lokale verontreinigingssituaties op de arseenconcentraties in lucht, bodem en gewassen en de daarmee samenhangende arseeninname door de bevolking. Over de biologische beschikbaarheid van arseen gebonden aan bodemdeeltjes en de opname van arseen door gewassen is nog weinig bekend. Nader onderzoek hiernaar is gewenst.

1 MILIEUCHEMIE, TOXICOLOGIE EN NORMSTELLING

1.1 VORMEN VAN VOORKOMEN EN ACHTERGRONDGEHALTEN

Arseen is een metalloide dat, wat betreft de eigenschappen, behoort tot de groep elementen tussen de (zware) metalen en de niet-metalen. Het staat op de 20-ste plaats van de meest voorkomende elementen op de aardkorst. Arseen kan door natuurlijke bronnen (erosie en vulkanisme) en antropogene bronnen in het milieu terechtkomen. De grootste antropogene bron is de koperertsindustrie. Andere bronnen zijn het gebruik van brandstoffen en diverse gebruikstoepassingen van arseen (zie verder hfdst. 2).

Arseen kan in vier oxydatietoestanden voorkomen, namelijk als arsine (As^{-3}), elementair arseen (As^0) arseniet (As^{+3}) en arsenaat (As^{+5}). Van nature komt het in mineralen voor, voornamelijk in de vorm van arsenopyriet (FeAsS), koper-, nikkel- of ijzerarsine, of als arseensulfide en -oxide. Ook organisch arseen komt van nature voor als gevolg van biologische activiteit.

Het belangrijkste commercieel product is arseen(III)oxyde (As_2O_3 of As_4O_6) dat ontstaat als bijproduct bij de produktie van koper en lood. Tabel 1.1 geeft een overzicht van enkele veel voorkomende organische en anorganische arseenverbindingen (1).

Het transport van arseen door het milieu vindt voornamelijk via het water plaats. De sedimentatie met ijzer en aluminium kan aanzienlijk zijn. In zuurstofrijk water komt arseen overwegend voor als arsenaat. Onder reducerende omstandigheden (b.v. in diepe stille wateren) is arseen voor een groot deel als arseniet aanwezig.

Anorganisch arseen kan door sommige marine organismen worden omgezet in organische verbindingen, zoals arsenobetaine en arsenocholine.

In zuurstofrijke bodems komt arseen vooral voor als arsenaat, onder reducerende omstandigheden als arseniet. De uitloging is traag door de binding aan ijzer- en aluminiumhydroxiden. In de bodem kan biomethylatie plaatsvinden. Bij verdamping van methylarsines kan gemethyleerd arseen ontstaan. Dit is b.v. in kassen waargenomen. Normaal komt arseen in de lucht voornamelijk in anorganische vorm voor.

1.2 MONSTERNAME EN ANALYSE VAN ARSEEN

Arseen komt in het milieu in diverse matrices voor, b.v. met deeltjes geassocieerd (aerosolen, zwevend materiaal etc.) of opgeslagen in biologisch materiaal. Afhankelijk van de doelstelling van een meting en het compartiment waarin gemeten wordt, wordt vaak slechts een fractie van het totaal bemonsterd (b.v. alleen het aan een bepaalde aerosolenfractie

gebonden arseen bij luchtmonsters) of kan achteraf geen differentiatie meer worden aangebracht naar de vorm waarin arseen voorkomt (b.v. organisch of anorganisch arseen).

Tijdens en na de monsternamename kunnen bovendien nog interacties optreden tussen arseen en monsternamemateriaal of meebemonsterde deeltjes.

Bij de bepaling van arseen in de lucht hangt de kwaliteit van de resultaten voor een belangrijk deel van de gebruikte monsternametechniek af. Meestal worden luchtmonsters over een filter geleid waardoor deeltjes met een diameter groter dan de poriëndiameter van het filter afgevangen worden. In watermonsters worden in de Nederlandse meetprogramma's alleen de totaalgehalten bepaald, dus niet gedifferentieerd naar 'in oplossing' en 'aan deeltjes gebonden'. De metingen zijn hierdoor minder afhankelijk van de gebruikte monsternametechniek.

De resultaten van arseenmetingen in oppervlaktewater worden sterk beïnvloed door de meetstrategie. Hiermee wordt bedoeld waar wordt gemeten, op welke diepte, enkelvoudige monsters of mengmonsters, etc. Ook bij de bepalingen in de (water-)bodem is de meetstrategie erg belangrijk, omdat arseen over het algemeen niet homogeen verdeeld is over een bodemlaag.

1.2.2 Analyse van arseen

Arseen is al eeuwen bekend als een sterk werkend gif. Methoden om arseen in voedsel aan te tonen zijn dan ook al lang bekend.

In de praktijk wordt meestal het totaal arseengehalte bepaald. Vanuit (milieu)toxicologisch oogpunt zijn echter vooral de (carcinogene) water-oplosbare anorganische arseenverbindingen van belang (zie ook § 1.4).

Voor de bepaling van het arseengehalte in een monster moet het arseen in het monster eerst ontsloten worden. Dit kan op de volgende manieren.

- 1) Ontsluiting met koningswater (gelijke delen HNO_3 en HCl) volgens NEN 6465. In plaats van HNO_3/HCl wordt vaak een mengsel van $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ gebruikt. Bij ontsluiting met HNO_3/HCl kan arseenverlies optreden door vervluchtiging van arseenchloride(s). Bij het gebruik van $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ wordt dit voorkomen. Bij voeding wordt vrijwel uitsluitend $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ gebruikt bij natte ontsluiting van arseen.
- 2) Destructie met de 'bommethode': aan het te ontsluiten materiaal wordt HNO_3 toegevoegd, het mengsel wordt in een PTFE drukvat gedu-

rende enige tijd tot 170° C verhit, gevolgd door een na-destructie (2).

3) Droge verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en MgO (3).

Bij destructie met behulp van de 'bommethode' vindt een totale ontsluiting van het monster plaats. Dit in tegenstelling tot destructie met koningswater waar arseen in een silicaatmatrix niet ontsloten wordt. Grondmonsters worden ondanks die beperking toch door middel van koningswater ontsloten omdat arseen in de silicaatmatrix niet als biologisch beschikbaar beschouwd wordt. Voor volledige ontsluiting moet het grondmonster met fluorwaterstof (HF) behandeld worden (4). Droge verassing wordt vooral toegepast bij biologische monsters.

Na de ontsluiting kan arseen op verschillende manieren gemeten worden.

1) Instrumentele Neutronen Activerings Analyse (INAA). Hierbij worden de monsters in een kernreactor bestraald met een neutronenflux waarna het voor ieder element specifiek γ -spectrum wordt gemeten en vergeleken met een standaardmonster. Waterige monsters worden bij INAA eerst voorgeconcentreerd. Monsters waarbij de matrix te storend is worden eerst bestraald, vervolgens ontsloten en daarna wordt het γ -emissiespectrum gemeten. De INAA-methode is niet afhankelijk van de vorm waarin het te meten monsters aangeboden wordt en heeft een grote gevoeligheid.

Het voordeel van de INAA-methode is dat het monster in het algemeen niet gedestruëerd hoeft te worden. Verlies van het te meten element is daardoor uitgesloten. Het nadeel van de INAA-methode is dat er een kernreactor voor nodig is. Tevens is in ringonderzoeken gebleken dat met deze methode soms slecht wordt gescoord, met name bij analyses in voeding is de methode storingsgevoelig (5).

2) Colorimetrische bepaling met zilverdiethyldithiocarbamaat (AgDDTC): Het ontsloten monster wordt gereduceerd, waarbij arseen wordt omgezet in arsine (AsH_3) dat wordt geabsorbeerd in een AgDDTC -oplossing. De intensiteit van de rode kleur is een maat voor de arseenconcentratie. De absorptie wordt in een spectrofotometer gemeten en met behulp van een ijklijn vertaald in een gehalte arseen in de meetoplossing (6). Deze methode wordt veel toegepast bij bepalingen in biologisch materiaal en voedingsmiddelen. De gevoeligheid van de colorimetrische

bepaling is vergelijkbaar met die van de atoomabsorptiespectrofotometer.

- 3) Atomaire Absorptiespectrofotometrie (AAS). Bij deze techniek wordt de atomaire absorptie bij een voor arseen specifieke golflengte gemeten. Met behulp van een ijklijn kan de concentratie bepaald worden.

De metingen kunnen zowel met behulp van hydride-AAS als grafietoven-AAS (8) worden uitgevoerd.

Bij hydride-AAS vindt de atomisatie plaats in een verhitte kwartscuvet en bij grafietoven-AAS vindt atomisatie plaats na drogen en verassen van meetoplossing in een electrisch verwarmd grafietbuisje (7). Voor de analyse van anorganisch arseen met AAS wordt vaak de hydride techniek gebruikt. Hierbij wordt een oplossing van natriumboorhydride aan het niet gedestruëerde analysemonster toegevoegd, waardoor het gasvormige arsine (AsH_3) ontstaat. Organisch gebonden arseen reageert niet of zeer langzaam met natriumboorhydride. Wil men dit toch meten dan moet het monster worden ontsloten (gedestruëerd).

De grafietoven-AAS wordt in het algemeen voor waterige monsters gebruikt terwijl hydride-AAS voornamelijk bij de analyse van biologische en bodemonsters gebruikt wordt. Grafietoven-AAS is minder gevoelig dan hydride-AAS.

Organisch arseen kan afzonderlijk bepaald worden door het waterige monster te behandelen onder alkalische omstandigheden, waarna een reductie met NaBH_4 bij $\text{pH} < 1$ volgt. De hierbij ontstane gasvormige (gemethyleerde) arsines kunnen gaschromatografisch geanalyseerd worden. Detectie vindt plaats met een microgolf-geïnduceerde plasmadetector. Oplossingen van $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}.\text{ONa}$ en $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}_2$ kunnen als standaard gebruikt worden (10).

1.3 GEDRAG VAN ARSEEN

De belangrijkste chemische processen die het milieugedrag van arseen bepalen zijn oxidatie/reductieprocessen, adsorptie/desorptieprocessen en biologische transformaties (11 en 12). Daarnaast spelen een aantal fysische processen een rol zoals transport via water en lucht, verdamping, sedimentatie, etc. Deze processen kunnen niet los van elkaar gezien

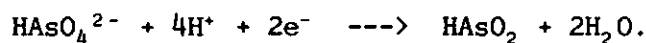
worden. Zo zal bijvoorbeeld de redoxafhankelijke verdeling tussen arseniet en arsenaat van grote invloed zijn op de mate van adsorptie of het optreden van een methyleringsreactie.

Terwille van het overzicht worden de processen afzonderlijk behandeld.

Oxydatie/reductie van arseen

Microorganismen zijn in staat het in de bodem aanwezige arsenaat te reduceren tot arseniet. In de bodem is het grootste gedeelte van arseen echter geprecipiteerd (bijv. in de vorm van FeAsO_4 of $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$) of geadsorbeerd aan ijzer- of aluminiumhoudende bodemdeeltjes zodat de biologische arsenaatreductie niet vaak voor zal komen. Bij de chemische reductie van het ijzer (III) tot het goed oplosbare ijzer (II) komt het geadsorbeerde arsenaat in oplossing en is dan wel beschikbaar voor microbiële reductie.

Beneden de grondwaterspiegel heerst, bij aanwezigheid van voldoende oxydeerbaar materiaal (organische stof), een lage redoxpotentiaal. De reductie van Fe(III) naar Fe(II) zal ter plekke snel verlopen en het aanwezige arsenaat zal langs microbiële weg vrijwel volledig tot arseniet gereduceerd worden. De microorganismen gebruiken arsenaat als elektronen-acceptor. De volgende redoxreactie is onder andere mogelijk:



Chemische arsenaatreductie is alleen onder specifieke niet-natuurlijke omstandigheden mogelijk.

Oxydatie van arseniet tot arsenaat langs biologische weg vindt in water alleen onder aerobe omstandigheden plaats (zuurstof is de elektronenacceptor).

In de bodem is arsenaat de thermodynamisch stabiele vorm in de aanwezigheid van zuurstof. De chemische oxydatie van arseniet tot arsenaat van zuurstof kan echter slechts m.b.v. katalysatoren verlopen. In afwezigheid van katalysatoren vereist oxydatie van arseniet naar arsenaat een sterker oxydatiemiddel zoals halogenen, H_2CrO_4 , H_2O_2 , HNO_3 en MnO_2 .

In bodems en sedimenten overheerst de chemische arsenietoxydatie over de biologische. Kwantitatief gezien is de biologische oxydatie van ondergeschikt belang.

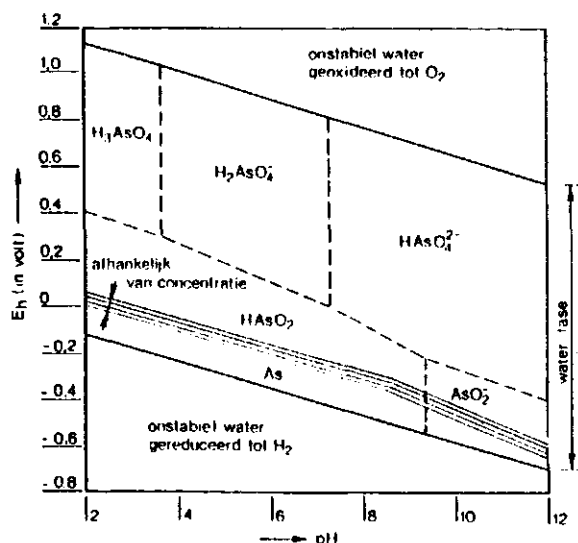
Waarschijnlijk verloopt de oxydatie van organische arseenverbindingen zoals methylarsonzuur, dimethylarseenzuur en arsanilzuur tot arsenaat in

een aerobe bodem langs microbiële weg. Dit vermoeden is gebaseerd op het feit dat toevoeging van een koolstofbron de omzetting stimuleert.

Onder reducerende omstandigheden (bijvoorbeeld in sediment) kan arseniet neerslaan in de aanwezigheid van sulfide, dat onderdeel uitmaakt van de sulfaatcyclus, tot het slecht oplosbare arseensulfide. Tijdens de vorming van pyriet (FeS) kan arseen co-precipiteren.

De vorm waarin arseen voorkomt is afhankelijk van de redoxpotentiaal. In figuur 1.1 wordt de relatie tussen de vorm waarin arseen voorkomt, de zuurgraad (pH) en de redoxpotentiaal weergegeven.

Figuur 1.1: pH-Eh-diagram voor het element arseen in een waterige omgeving.



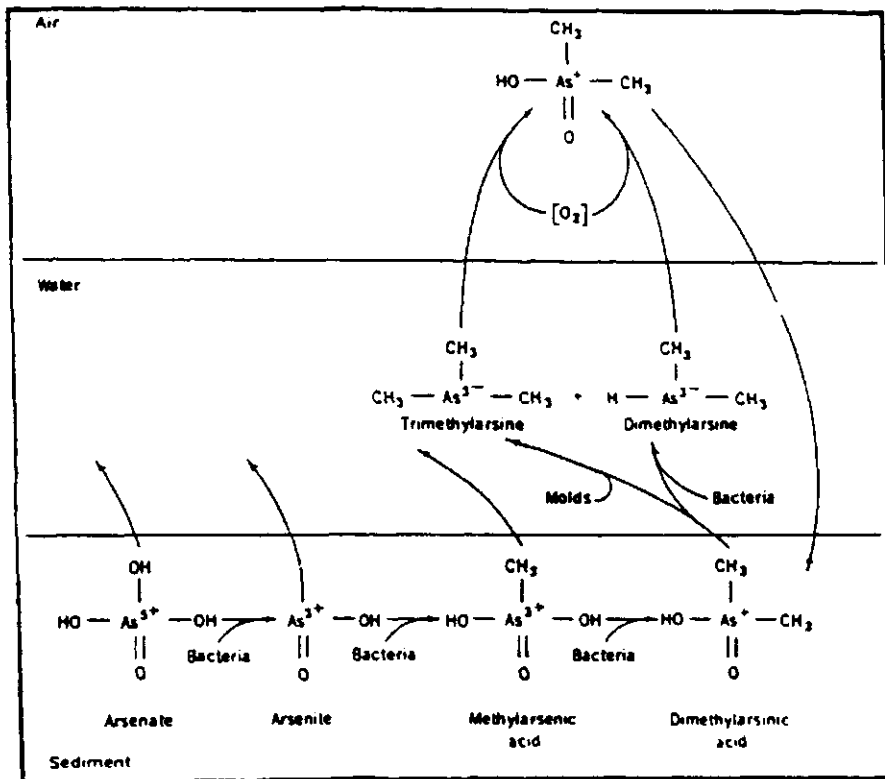
Biologische transformaties

Het belangrijkste biologische proces in de arseencyclus is de methylering van arseenverbindingen. Methylering van ionen kan gezien worden als een detoxificatiemechanisme van organismen. Organische verbindingen kunnen makkelijker opgeslagen en uitgescheiden worden dan het ion.

In fig. 1.2 staan enkele stappen in het methyleringsproces van arseen in een watersysteem aangegeven. De eerste stap is de reductie van arsenaat tot arseniet, vervolgens vindt de eigenlijke methylering plaats.

Er is weinig onderzoek naar de arseenmethylering in de bodem uitgevoerd, duidelijke resultaten ontbreken dan ook nog (13).

Figuur 1.2: Biologische omzettingen van arseen in een watersysteem (bron: Wood, uit ref. 11)



Adsorptie/desorptieprocessen

Arsenaat adsorbeert goed aan ijzer- en in mindere mate aan aluminium(-oxyhydr-)oxiden, en in alkalische gronden ook met calcium. Arsenaat adsorbeert goed aan kleideeltjes vanwege de aanwezigheid van de aan kleiplaatjes geassocieerde ijzer- en aluminium (oxy)hydroxiden.

Het adsorptiemaximum van arsenaat aan kleimineralen ligt bij pH van 5, bij een lagere en hogere zuurgraad neemt de adsorptie af. De pH-afhankelijke adsorptie zou voor een deel te wijten zijn aan de ionspeciatie van het arsenaat ($\text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{AsO}_4^{3-}$), vergelijkbaar met de ionspeciatie van fosfaat. Het H_2AsO_4^- -ion is kwantitatief het belangrijkste tussen een pH van 3 en 6. Het H_2AsO_4^- ion wordt bij voorkeur door de kleimineralen geadsorbeerd.

Door de reductie van ijzer- en mangaanoxiden in de bodem komt het daaraan

gebonden arsenaat in oplossing. Het opgeloste arsenaat kan vervolgens uitspoelen.

Het gedrag van arsenaat vertoont veel overeenkomst met dat van fosfaat. Hoge fosfaatconcentraties, bijvoorbeeld bij de toediening van fosfaat aan de bodem in de vorm van kunstmest kan de mobiliteit van arseen in de bodem doen toenemen door tijdelijke competitie om adsorptieplaatsen.

Gelijktijdige toediening van gelijke hoeveelheden arsenaat en fosfaat resulteert in kalkarme gronden in een iets grotere arsenaatadsorptie. Bij kalkrijke gronden is dit net omgekeerd maar hier zou ook precipitatie van calciumfosfaat een rol kunnen spelen.

Het adsorptiemaximum van arseniet aan amorf ijzerhydroxide ligt bij pH=7. Het belang van de pH voor arsenietadsorptie neemt toe bij het toenemen van de arsenietconcentratie. Bij hogere arsenietconcentraties ligt het pH afhankelijke maximum in een smallere bandbreedte dan bij lagere concentraties.

Arseniet adsorbeert in mindere mate dan arsenaat. In een aerobe bodem is de adsorptie van arseniet minder belangrijk vanwege de snelle oxidatie die plaatsvindt in aanwezigheid van zuurstof.

Over desorptie van eenmaal geadsorbeerde arseenverbindingen is weinig bekend.

1.4 TOXICOLOGIE

Arseen accumuleert in enkele planten en marine organismen. Arseen kan door de plant via de wortels of via de follikels opgenomen worden. Bacteriën kunnen resistent voor arseen zijn door de opname van arsenaat tegen te houden (chromosomale resistentie) of door arseen uit de cel te pompen (plasmide resistentie). Veel organismen, waaronder zoogdieren kunnen arseen methyleren. Biomethylatie van arseen is waarschijnlijk een detoxificatie mechanisme (15). Over toxische effecten van arseen op planten en dieren is niet veel bekend. In dit hoofdstuk zal verder alleen op de humane toxiciteit worden ingegaan.

1.4.1 Anorganisch arseen

metabolisme

Drie- en vijfwaardig arseen absorberen snel na ingestie; driewaardig arseen beter dan vijfwaardig arseen. Van de wateroplosbare anorganische arseenverbindingen wordt een hoog percentage geabsorbeerd (16). Aan deeltjes gebonden arseen kan na inhalatie voor een groot deel worden opgenomen via het ademhalings- en het maagdarmsstelsel. De resorptie van wateroplosbare anorganische arseenverbindingen bedraagt 30-60% voor stofdeeltjes met een diameter kleiner dan 5 micrometer (16). Anorganisch arseen kan de placentamembraan passeren.

Bij ratten accumuleert arseen in de erythrocyten. Hierdoor is de halfwaardetijd in ratten groot (ca. 60 dagen). In andere organismen en de mens is de halfwaardetijd veel korter (1):

- driewaardig arseen (eenmalige toediening): 75% wordt in de eerste dagen voornamelijk via de urine geëlimineerd.
- vijfwaardig arseen (eenmalige toediening): 80-90% wordt door sommige dieren binnen 2 dagen geëlimineerd. De eliminatie bij mensen is iets langzamer.

Uit dierexperimenten blijkt dat driewaardig arseen een hogere retentie in een aantal organen heeft dan vijfwaardig arseen. Het verschil neemt toe met de dosis.

Over accumulatie van arseen bij langdurige blootstelling zijn geen gegevens bekend. Bij metaalwerkers is wel een zesmaal hoger arseengehalte in de longen aangetroffen dan bij een controlegroep (1).

Bij zowel dieren als mensen komt in-vivo methylering voor. Arseen wordt via de urine voornamelijk in gemethyleerde vorm uitgescheiden (1).

Arseen wordt snel in het bloed opgenomen, maar ook weer snel uit het bloed geëlimineerd. Het gehalte van arseen in bloed geeft een indruk van de actuele blootstelling. Bij een (langdurig) constante blootstelling kan een relatie tussen de arseenconcentratie in het bloed en de blootstelling gevonden worden.

Het achtergrondgehalte in het bloed bedraagt enkele microgrammen per liter. Bij mensen die via het drinkwater aan hoge arseengehalten zijn blootgesteld zijn arseengehalten in het bloed gevonden van meer dan 50 mg/m³.

Het gehalte arseen in de urine is een geschikte bioindicator voor blootstelling aan anorganisch arseen. Het gehalte arseen in de urine van niet blootgestelde personen bedraagt 10-50 mg/m³.

Het gehalte arseen in haar is een minder geschikte bioindicator omdat geen onderscheid gemaakt kan worden tussen endogene en exogene blootstelling (normaal arseengehalte in haar < 1 mg/kg).

Kritieke organen voor arseen zijn niet geïdentificeerd. Een model voor het metabolisme van arseen is nog niet opgesteld (1).

Acute toxiciteit

De meest toxische vorm van arseen is het arsinegas. Arseniet is zeer toxisch, arsenaat het minst. Acute effecten zijn ernstige maag/darmstoornissen met braken en diarree, spierkrampen, oedeem van het gezicht en hartafwijkingen. Arsine lyseert rode bloedcellen. Deze kunnen vervolgens de nierbuisjes blokkeren wat de dood tot gevolg kan hebben. Arseniet inactiveret bepaalde enzymen met een thiolgroep zoals b.v. cysteine. Arsenaat ontkoppelt de oxidatieve phosphorylatie door competitie van arsenaat met fosfor. Hierdoor kunnen ADP-arsenaatcomplexen gevormd worden. Arsenaat kan in het lichaam ook worden omgezet in het sterker toxische arseniet (1,15).

Chronische toxiciteit

Anorganisch arseen kan leiden tot acute en chronische effecten op diverse systemen, o.a. ademhaling, spijsvertering, (o.a. ernstige leverschade resulterend in cirrhose), hart- en vaatstelsel en zenuwstelsel. In tabel 1.2 is een overzicht van waargenomen effecten weergegeven.

Mutageniteit en carcinogeniteit

Anorganisch arseen gaf in vitro geen aanleiding tot genmutaties. Wel werd een toename in chromosoomafwijkingen in menselijke en knaagdiercellen gezien. In vivo was het aantal chromosoomaberraties en micronuclei bij muizen verhoogd. De werking berust mogelijk op beïnvloeding van DNA-herstelmechanismen.

Bij patiënten behandeld met arseen en personen die beroepshalve aan arseen waren blootgesteld werd een toename in chromosoomafwijkingen waargenomen. Er werd echter geen verhoging gevonden bij een groep mensen na arseenblootstelling via drinkwater.

Anorganisch arseen gaf bij perinatale behandeling van muizen en na intratracheale toediening aan hamsters en ratten aanleiding tot longtumoren. Arseniet en arsenaat toegediend via het dieet zijn bij proefdieren niet carcinogeen.

Het International Agency for Research on Cancer (IARC) concludeert dat er voor de mens voldoende bewijs is voor een associatie tussen blootstelling aan anorganisch arseen en long- en huidkanker (1, 14, 15). De carcinogene werking van arseen lijkt gerelateerd te zijn aan de wateroplosbare anorganische arseenverbindingen. Als maximaal aanvaardbare concentratie (MAC) wordt door het DGA een blootstelling (gedurende een werkweek) aan wateroplosbare anorganische arseenverbindingen van $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in de lucht op de arbeidsplek voorgesteld. Voor het gehalte arseen in de urine wordt door het DGA $40 \mu\text{g}/\text{g}$ creatinine voorgesteld (16).

Tabel 1.2: Bij de mens waargenomen effecten van anorganisch arseen (1).

Effect	Opmerking
Aantasting hogere luchtwegen Leveraandoeningen Hartafwijkingen Perifere vasculaire afwijkingen Chronische effecten aan perifere zenuwstelsel Centraal zenuwstelsel bij kinderen Verhoging frequenties chromosomale abberaties (in vivo en in vitro) Aantasting DNA-repair mechanismen (mogelijk) Teratogeen Carcinogeen in de long na inhalatie (niet bevestigd in dierexperimenten) Carcinogeen voor de huid na ingestie via drinkwater of medicatie Aanwijzingen voor carcinogene werking op lever, lymfatisch- en haematopoietisch systeem	bij werkers in smelterijen o.a. gehoorachteruitgang arseen-insecticiden industrie en smelterijen.

1.4.2 Organisch arseen

Metabolisme

De absorptie, transformatie en retentie van organische arseenverbindingen kan afhankelijk van de verbinding sterk variëren. Organisch arseen uit zeevoedsel absorbeert snel. Binnen een week wordt 70-80% voornamelijk via de urine uitgescheiden. Deze stoffen worden niet omgezet in anorganische of gemethyleerde arseenverbindingen (1).

Toxiciteit

Van organisch arseen zijn alleen toxische effecten op het centraal zenuwstelsel als bijwerking van sommige geneesmiddelen bekend (1).

Mutageniteit en carcinogeniteit

In een mutageniteitstest met *Salmonella typhimurium* was arsenobetaine niet mutageen (17). Ook werd in vitro geen toename in genmutageniteit en chromosoomafwijkingen aangetoond. Er zijn geen aanwijzingen dat de in proefdieren onderzochte organische arseenverbindingen carcinogeen zijn. Onderzoek naar zeevoedsel ontbreekt echter.

1.5 NORMEN VOOR ARSEEN

In tabel 1.3 zijn de in Nederland voor arseen geldende normen weergegeven.

Tabel 1.3: Normen voor arseen in Nederland

Categorie	Omschrijving	Waarde
BODEM:	* toetsingswaarden voor verontreinigde bodems. A is de referentiewaarde, overschrijding van de B-waarde geeft aan dat nader onderzoek gewenst is en bij overschrijding van de C-waarde vindt saneringsonderzoek plaats. * referentiewaarde bodemkwaliteit, gebaseerd op het % slib < 2 µm (L) en het organisch stof gehalte (H). * grenswaarde van arseen in vloeibaar zuiveringsslib en compost t.b.v. gebruik op bouw- en grasland.	A=20 mg/kg d.s. B=30 mg/kg d.s. C=50 mg/kg d.s. (As)=15+0,4(L+H) 10 mg/kg d.s.

vervolg tabel 1.3

GRONDWATER:	* toetsingswaarden, analoog aan de A,B en C-waarden voor bodem.	A=10 mg/m ³ B=30 mg/m ³ C=50 mg/m ³
WATER:	* grenswaarde voor arseen voor de kwaliteit van zoet oppervlaktewater - basiskwaliteit - voor de bereiding van drinkwater	50 mg/m ³ Kwaliteitsklasse I 20 mg/m ³ Kwaliteitsklasse II 50 mg/m ³ Kwaliteitsklasse III > 50 mg/m ³
DRINKWATER	* grenswaarde voor arseen voor de kwaliteit van water geschikt voor menselijke consumptie. - Waterleidingbesluit - EEG norm * WHO grenswaarde voor drinkwater	50 mg/m ³ 50 mg/m ³ 50 mg/m ³
LUCHT:	* er bestaan geen grens- en streefwaarden voor de kwaliteit van de buitenlucht.	
VOEDSEL:	* beschikking residuen van bestrijdingsmiddelen als arseenverbinding voor fruit, groente en aardappelen (voor overigen zie Algemeen Besluit Warenwet). * richtwaarden voor vlees, lever en nieren van runderen en varkens: - vlees - lever/nieren * grenswaarde voor arseen voor enkelvoudig diervoer en groenvoer op basis van 88 % droge stof.	0,1 mg/kg 0,1 mg/kg 0,5 mg/kg 2 mg/kg
OPNAME DOOR DE MENS:	* maximaal aanvaardbare dagelijkse inname bij levenslange blootstelling (ADI-waarde), opgesteld door de WHO. * maximaal aanvaardbare arseenconcentratie in de lucht op de werkplek (MAC-waarde): - arseentrioxide - arseenwaterstof - totaal arseen en arseenverb. als As	2 µg/kg lichaamsgewicht 0,05 mg/m ³ 0,2 mg/m ³ 0,5 mg/m ³
CHEMISCH: AFVAL	* grenswaarde voor arseen uit de Wet Chemisch Afval.	50 mg/kg (100% d.s.)

LITERATUUR

- (1) Environmental Health Criteria 18: arsenic; World Health Organisation, Geneva (1980).
- (2) Rooij, M. van, Klammer, H., Buyse, R., Voogt, P. de, Project Integratie Milieumetingen 1986, Mossbags en mollen als biomonitoren in de Zuidhollandse Bollenstreek; IVM rapport (1987).
- (3) Rijks Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwprodukten, Intern Analysevoorschrift nr. A337 (1985).
- (4) NEN 6465.
- (5) pers. med. van dhr. Vaessen (RIVM).
- (6) Bruin, M. de, Onderzoek m.b.v. korstmossen naar de luchtverontreiniging met zware metalen in de Kempen; IRI-rapport 133-85-16 (1985).
- (7) NPR 6450.
- (8) NEN 6432.
- (9) NEN 6457.
- (10) Luten, J.B., Riekwel-Booy, G., Greef, v.d. J., Noever de Brauw, M.C. ten, Identification of arsenobetaine in sole, lemon sole, flounder, dab, crab and shrimps by field desorption and fast atom bombardement mass spectrometry; Chemosphere, 12, : 131-141 (1983).
- (11) Verhey, W., Arseen in het aquatisch milieu; Rapport van het Waterloopkundig Laboratorium M 1501/M 1549 (1986).
- (12) Anon., De belasting van de mens met arseen op ijzerrijke gronden in Gelderland. Deel 1: literatuurstudie; Oranjewoud B.V. (1987).
- (13) Ernst, W.H.O., Joosse-van Damme, E.N.G., Umweltbelastung durch Mineralstoffe, Biologische Effekte; Fischer Verlag, 234 p. (1983).
- (14) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Suppl. 7, WHO/IARC, Lyon (1987).
- (15) Coddington, K., A review of arsenicals in biology, Toxicological and Environmental Chemistry, 11, 281-290 (1986).
- (16) Arbeidsinspectie, Grenswaarde anorganische arseenverbindingen, 1984.
- (17) Jongen, W.M.F., J.M. Cardinaals, D.M.J. Bos, P. Hagel, Genotoxicity testing of arsenobetaine, the predominant form of arsenic in marine fishery products, Fd. Chem. Tox., 23, 669-673 (1985).

2. BRONNEN VAN ARSEEN

2.1 PRODUKTIE EN GEBRUIK VAN ARSEEN

Arseen komt in de aardkroost vooral voor in de vorm van de sulfides realgar en orpiment, als arsenide en sulfarsenide van zware metalen (bijvoorbeeld arsenopyriet, FeSAs), als arseenoxide en als arsenaat (1).

Voor de toepassing van arseen wordt vooral gebruik gemaakt van arseentrioxide. Arseentrioxide wordt voornamelijk gewonnen als bijprodukt bij koper-, lood- en tinproduktie. Winning van arseen uit op aarde voorkomen- de mineralen zoals bijvoorbeeld arsenopyriet is in principe ook mogelijk, maar door de lage hoeveelheden mineraal is dit economisch niet interes- sant (2).

Arseenverbindingen worden toegepast in verschillende produkten en pro- duktgroepen, o.a.:

- a) bestrijdingsmiddelen (arseentrioxide, arseenpentoxide, natriumarse- niet, kaliumarsenaat, calciumarseniet, calciumarsenaat, magnesiumarse- naat, cupriarseniet, loodarsenaat en koperacetoarseniet).
- b) houtconservering (arseenpentoxide, arseenzuur, cupriarseniet, koper- acetoarseniet).
- c) weekmakers (arseenzuur)
- d) geneesmiddelen (arseenzuur)
- e) metaallegeringen
- f) glasfabricage (arseenpentoxide, arseenzuur, arseentrisulfide).
- g) halfgeleiders (arseentrisulfide).

ad a) Sinds 1984 is in Nederland de toepassing van arseenhoudende be- strijdingsmiddelen in de landbouw verboden. De toepassing en het gebruik zou in principe tot nul gereduceerd moeten zijn.

ad b) Voor het impregneren van hout door middel van in water oplosbare zoutmengsels wordt onderscheid gemaakt tussen sterk fixerende zoutmengsels (mengzouten van koper/chroom en koper/chroom/arseen, bijvoorbeeld Superwollmanzout CO en Wollmanit CB) en matig fixeren- de zoutmengsels (mengzouten van borium/fluor/dinitrofenol/chroom/ arseen). Het gebruik van sterk fixerende zouten bedroeg in 1980 325 ton zuivere stof en van de matig fixerende zouten 4 ton. Uitgaande van een schatting van een gemiddeld arseengehalte van 11 % in de

sterk fixerende zouten komt het arseen gebruik in 1980 op ongeveer 36 ton (3). In 1986 is ca. 175.000 m³ hout met zouten geïmpregneerd (4). Per m³ wordt afhankelijk van de houtsoort en het gebruik 4-10 kg zoutmengsel/m³ hout gebruikt (5). Uitgaande van het gemiddeld arseengehalte van 11% komt het arseengebruik in 1986 op 77-192 ton/jaar.

- ad c) Arseen wordt aan weekmakers van PVC toegevoegd om bederf door microorganismen tegen te gaan. Maximaal 10 % van de weekmaker kan vervangen worden door 10-10'-oxy(bisfenoxy)arsine (2).
- ad d) In Nederland wordt arseen alleen in het preperaat Tonicum CMN toegepast. In 1986 is 1,2 kg in de vorm van arseenzuur gebruikt voor het samenstellen van dit middel. Het gebruik van Tonicum CMN is in 1986, ten opzichte van 1985 met 36 % gedaald. In 1987 was het gebruik wederom met 25 % gedaald (6).
- ad e) Fotoreceptoren voor gebruik in cylinders van kopieermachines kunnen een legering van arseen met seleen bevatten (verhouding As:Se is 1:200). In Nederland wordt door tenminste één bedrijf arseen in fotoreceptoren toegepast. Het gaat in totaal om 6,7 kg arseen. De gebruikte fotoreceptoren worden na gebruik ingezameld, waarna in het buitenland de metalen voor hergebruik teruggewonnen worden (7). Arseenlegeringen worden verder gebruikt in hagelkorrels, loodaccu's, loodsoldeer en warmtewisselaren. Het percentage arseen in legeringen maakt over het algemeen minder dan 1% van het totaal uit (2).
- ad f) Arseen wordt bij de glasfabricage niet (meer) toegepast (2).
- ad g) Arseen wordt in zeer kleine hoeveelheden gebruikt in sommige elektrolytische condensatoren (ordegrootte 180 ppm) (8).

2.2. ARSEEN IN AFVALSTOFFEN

Bij het verwerken van arseenhoudende grondstoffen en bij produktie, gebruik en afdanking van arseenhoudende produkten kan arseenhoudend afval ontstaan. Afhankelijk van de verwerking van de afvalprodukten komt arseen wel of niet in het milieu terecht. Bij inzameling en hergebruik, zoals bij de fotoreceptoren van kopieermachines, is nauwelijks sprake van emissies naar het milieu.

Bij afval kan onderscheid gemaakt worden tussen primaire afvalstoffen en secundaire afvalstoffen. Bij primaire afvalstoffen ontstaat het afval

tijdens het produktieproces, bijvoorbeeld jarosiet bij zinkproduktie. Bij secundaire afvalstoffen bereiken de produkten pas na afloop van de economische levensduur het afvalstadium. Slakken van huisvuilverbranding en slib van rioolzuiveringsinstallaties zijn voorbeelden van secundaire afvalstoffen.

In tabel 2.1 wordt een overzicht van afvalstoffen waarin arseen, meestal naast andere metaalverbindingen gegeven. In de in tabel 2.1 genoemde gehalten is een zekere spreiding mogelijk. De spreiding is afhankelijk van het onderzochte materiaal, de monsternamemethode en de gebruikte ontsluitings- en analysemethode. In de tekst worden enkele afvalcategorieën nader toegelicht.

Tabel 2.1: Arseengehalten in diverse afvalstoffen. De gegevens hebben betrekking op 1987, tenzij anders aangegeven.

afvalstof	afkomstig van	As gehalte	hoeveelheid (ton/jr)		totaal As	verwijdering	ref.
		mg/kg 100% d.s.	"as is"	100% d.s.	in afval (kg/jaar)		
primaire afvalstoffen							
- jarosiet	primaire zink- produktie	2440	-	129.500	316.000	opslag eigen terrein	18
- metallurgisch afval	lood- en tinindustrie	10.000	7000	7000	70.000	storten buitenland	9
- vlieg-as steen- koolverbranding	steenkool verbranding in elektriciteitscentrales	50	600.000	600.000	30.000	90% nuttige toepassing 10% storten	9
- drinkwaterslib	drinkwaterbedrijven	gem. 160 (0,5-3000)	100.000	30.000	4800	4% nuttige toepassing 96% storten	9
- fosforzuurgips (1986)	kunstmestproductie	0,09-3	10.10 ⁶	2.1.10 ⁶	200-6400	95% lozing 5% opslag	9, 13
- arseensulfides	fosforproduktie	15%	100	20	3000	storten na behande- ling buitenland	9
- afval houtver- duurzaming	houtconserverings- bedrijven	0,1-0,5% ?	200	50	250	divers! verbranden, storten, retourleve- rancies bedrijfsafval	9
secundaire afvalstoffen							
- baggerspecie klasse IV	uitbaggeren havens, rivieren	30	1,4.10 ⁶	0,6.10 ⁶	18.000	storten Papegaaiebek	9
- verbrandingsslak (1986)	verbranding huishoudelijk en bedrijfsafval	20	660.000	660.000	13.200	30% wegebouw 32% nuttige toepassing 35% stort binnenland 3% stort buitenland	9
- vlieg-as (1986)	verbranding huishoudelijk- en bedrijfsafval	40	72.000	72.000	2880	57% storten 35% vuilstoffenindustrie 7% nuttige toepassing	9
- zuiveringsslib (1985)	rioolwaterzuiverings- installaties	7*	5.10 ⁶	0,2.10 ⁶	1400	65% nuttige toepassing 31% storten, 2% ver- branden, 2% overig	9
- shredderafval	verwerking autowrakken	17	80.000	70.000	1190	storten (100% in Ndl.)	9
- ontinktingsslib	ontinkten van oud papier	10	140.000	55.000	550	storten als bedrijfs- afval	9
- zuiveringsslib bedrijven	rioolwaterzuiverings- installaties bedrijven	3,6*	0,9.10 ⁶	145.000	522	30% nuttige toepassing, 61% afvalverwerking, 10% divers.	9
- verbrandingsslak chemisch afval	verbranding chemisch afval	40	13.000	13.000	520	storten (aparte deponie)	9
- vlieg-as	verbranding chemisch afval	200	1000	1000	200	storten (apart deponie)	9
- spuitafval	spuiten van verf (indus- trie, autospuiterijen)	9	20.000	9.400	84,6	90% storten	9
- ontlakkingsafval	heet alkalisch en koud ontlakken producten	9	1000	400	3,6	10% verbranden 60% storten 40% verbranden	9

* is een gewogen gemiddelde

2.2.1. Primaire afvalstoffen

Vliegas van steenkoolcentrales

Per jaar wordt ca. 600.000 ton vliegas door steenkoolcentrales geproduceerd. Hiervan wordt 96% verwerkt in cement, beton en asfalt en 4% wordt tijdelijk opgeslagen op speciaal daarvoor ingerichte terreinen. Door de verwerking van vliegas in cement e.d. wordt het arseen geïmmobiliseerd zodat er vrijwel geen emissie naar het milieu optreedt (11).

In 1984 is $5,03 \cdot 10^9$ kg steenkool met een gemiddeld arseengehalte van 7 mg/kg gebruikt, dit komt neer op 35.000 kg arseen (12). Hiervan komt het grootste gedeelte, ± 30.000 kg, in het vliegas terecht, de rest wordt naar de lucht geëmitteerd.

De verwachting is dat het aanbod van vliegas de komende jaren niet zal veranderen. Pas na 1993 zal de produktie van vliegas stijgen tot ca. 1.000.000 ton/jaar vanwege de verwachte ingebruikname van nieuwe kolen-centrales.

Verwerking van fosfaaterts

Bij de produktie van kunstmest uit fosfaatertsen (natte ontsluiting) ontstaat fosforzuurgips dat zware metalen bevat, waaronder arseen. De metaalgehalten in de fosfaatertsen zijn afhankelijk van het land van herkomst. De arseengehalten in het fosfaaterts lopen uiteen van 5-20 mg/kg (13).

In 1986 is door de Nederlandse fosforzuurproducenten $1,32 \cdot 10^6$ ton fosfaaterts verwerkt, dit komt neer op 6600-26.000 kg arseen. Tijdens het verwerkingsproces van fosfaaterts tot fosforzuur ontstaat $2,13 \cdot 10^6$ ton fosforzuurgips. Fosforzuurgips wordt voor het grootste gedeelte op het oppervlaktewater geloosd. Met een arseengehalte in fosforzuurgips van 0,09-3 mg/kg (ref. 13) komt dit neer op 200-6400 kg arseen. Het resterende deel van het arseen blijft als verontreiniging achter in de uit fosforzuur geproduceerde kunstmeststoffen. Een groot gedeelte van de kunstmeststoffen wordt geëxporteerd.

Bij de thermische ontsluiting van het fosfaaterts, ten behoeve van de fosforzuurproduktie voor onder andere de wasmiddelenindustrie, ontstaat als afvalstof het arseensulfide. Het arseensulfide, ca. 3000 kg arseen/jaar, wordt na behandeling gestort in het buitenland (9).

Primaire zinkproduktie

Bij de produktie van zink uit zinkerts ontstaat als afvalprodukt jarosiet. In 1987 is 406.755 ton zinkconcentraat verwerkt met een arseengehalte van 0,079% (dit komt overeen met 321.000 kg arseen). Bij de verwerking van het zinkconcentraat is 129.500 ton (op droge stof basis) jarosiet geproduceerd. Jarosiet bevat 2440 mg arseen/kg wat overeenkomt met een jaarlijkse hoeveelheid van 316.000 kg arseen in jarosiet. In 1983 en 1986 bevatte het jarosiet resp. 247.000 en 243.000 kg arseen (14).

Naast jarosiet wordt ook een gedeelte arseen afgevoerd in verkoopbare produkten zoals zwavelzuur en koper- en kobaltresidu (samen $\pm$ 2200 kg arseen in 1987) en als gips (2800 kg in 1987).

Al het tot nog toe geproduceerde jarosiet is op eigen terrein opgeslagen in met folie bekleedde bassins voorzien van controle-drainage onder de folie (14).

Slib van drinkwaterbedrijven

In 1983 is door KIWA in samenwerking met de vakgroep gezondheidstechniek van de TH Delft en het IRI bij 229 waterleidingbedrijven het arseengehalte in zuiveringsslib bepaald (15).

De waterleidingbedrijven kunnen onderverdeeld worden in grondwaterbedrijven en oppervlaktewaterbedrijven. De maximale arseenconcentratie in slib van oppervlaktewaterbedrijven bedraagt 200 mg/kg d.s. de maximale arseenconcentratie voor een grondwaterbedrijf bedraagt 3000 mg/kg d.s.. De hoogste arseengehalten zijn aangetroffen in het slib van grondwaterbedrijven in de provincie Overijssel, Gelderland, Utrecht, Zuid-Holland, Noord-Brabant en Limburg.

Per jaar wordt 30.000 ton slib (op droge stof basis) geproduceerd met een gemiddeld arseengehalte van 160 mg/kg (range 0,5-3000 mg/kg), wat overeenkomt met een arseenproduktie van 4800 kg/jaar (9).

2.2.2 Secundaire afvalstoffen

Huishoudelijk- en bedrijfsafval

Huishoudelijk afval bevat een geringe hoeveelheid arseen, ongeveer 3-4 ppm (op basis van droge stof). Arseen is aangetroffen in de fractie groente- fruit- en tuinafval (2,6 mg/kg d.s.), glas (27 mg/kg d.s.), keramiek (9 mg/kg d.s.), ferrometalen (58 mg/kg d.s.) en non-ferrometalen

(5 mg/kg d.s) (9). De totale hoeveelheid huishoudelijke afvalstoffen (zakkenvuil) in Nederland bedroeg in 1986 ca. $4,3 \cdot 10^6$ ton. Het huishoudelijk afval wordt voor 57% gestort, 38% verbrand en 5% gecomposteerd (9). In het percolatiewater van stortplaatsen is een arseengehalte van 0,04-0,16 g/m³ arseen aangetroffen (10). Nieuwe stortplaatsen worden volgens de IBC criteria (isoleren, beheersen, controleren) ingericht. Verwacht mag worden dat de emissie van arseen door middel van weglekkend percolatiewater bij gecontroleerde stort af zal nemen.

Bij verbranding van huishoudelijk- en bedrijfsafval ontstaan verbrandingsslakken en vlieggas. De slakken die ontstaan bij verbranding worden voor 30% toegepast in de wegenbouw en 32% wordt voor andere nuttige toepassingen gebruikt, 35% wordt gestort in eigen land en 3,3% wordt gestort in het buitenland. De eveneens bij de verbranding ontstane vliegassen worden voor 35% bij vulstoffenproductie toegepast, 7% heeft een andere nuttige bestemming en 57% wordt gestort. De bij verbranding ontstane rookgassen leveren per ton afval 0,09-0,1 g arseen dat naar de lucht geëmitteerd wordt. Per jaar wordt ca. $2,6 \cdot 10^6$ ton afval verbrand, wat overeenkomt met een emissie van 250 kg arseen.

Chemisch afval

In 1987 is bij de Afvalverwerking Rijnmond (de enige installatie voor de verbranding van diverse soorten chemisch afval in Nederland) 36.926 ton chemisch afval aangevoerd waar na verbranding 12.846 ton slak overbleef (16). Het gemiddelde arseengehalte in de slak is 40 ppm (9), dit komt neer op 520 kg arseen in 1987. De slak wordt gestort in een aparte deponie. Bij de verbranding van het chemisch afval in 1987 is 1000 ton vlieggas met een gemiddeld arseengehalte van 200 mg/kg d.s. ontstaan (9), dit komt neer op 200 kg arseen. Het vlieggas wordt eveneens in een aparte deponie gestort.

Geïmpregneerd hout

Het is niet bekend wat er met geïmpregneerd hout gebeurt na afloop van de economische levensduur. Storting op afvalplaatsen en verbranding zijn de meest voor de hand liggende mogelijkheden. Bij verbranding zal arseen met de verbrandingsassen worden uitgestoten of in de slak en het vlieggas terechtkomen. Bij storting als afvalhout kan uitloging optreden en daarmee verontreiniging van bodem en grondwater.

Per jaar wordt 77.000-192.000 kg arseen gebruikt voor de impregnatie van hout, op termijn zal daarvan een gedeelte door uitloging en via het houtafval in het milieu komen.

Slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties

Op droge stof basis is in 1985 200.000 kg zuiveringsslib geproduceerd met een (gewogen) gemiddeld arseengehalte van 7 mg/kg slib (9). Hiervan wordt 65% afgezet naar de landbouw, wat overeenkomt met 910 kg arseen.

Het slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties op kleigronden voldoet in een groot aantal van de gevallen niet aan de richtlijn van de Unie van Waterschappen.

De overschrijding wordt toegeschreven aan de van nature aanwezige hoge arseengehalten in (sommige) kleigronden. Lopen de rioolbuizen door een gebied met hoge arseengehalten (bijv. kleigebieden) dan kan grondwater en het daarin aanwezige arseen door drainage in de rioolbuizen komen (17). De natuurlijke herkomst van het arseen is de reden om het slib met te hoge gehalten arseen toch af te zetten in de landbouw.

2.3 EVALUATIE

Het voornaamste toepassingsgebied van arseen is in de vorm van arseenhoudende zouten bij houtimpregnatie, nl. 77.000-192.000 kg/jaar. Bij de overige produkten waar arseen in toegepast wordt ligt het gebruik van arseen veel lager.

De primaire zinkproduktie en de lood- en tinindustrie zijn verantwoordelijk voor het grootste gedeelte van het arseenhoudendafval per jaar. Steenkoolverbranding in elektriciteitscentrales, verbranding van huishoudelijk- en bedrijfsafval en het uitbaggeren van havens leveren ook nog een groot aandeel in het arseenhoudend afval. Bij de overige activiteiten waarbij arseenhoudend afval ontstaat blijft het totaal arseen in afval onder de 5000 kg per jaar. Bedacht moet worden dat arseen vaak in combinatie met andere verontreinigingen aanwezig is. Alleen in slib afkomstig van drinkwaterbereiding is arseen de belangrijkste verontreiniging.

LITERATUUR

- (1) Handbook of Chemistry and Physics, 67th edition; CRC Press 1986-1987.
- (2) Weide, S.F. van der, Anzion, C.J.M., Inventarisatie van het gebruik van arseen en arseenverbindingen in Nederland; VAR 79 (1981).
- (3) Knippenberg, J.A.J., Wermeskerken, P.J. van, Informatiebundel Houtverduurzaming; Reeks Handhaving Milieuwetten 1986/g (1986).
- (4) persoonlijke mededeling mevr. Esser (TNO-Houtinstituut).
- (5) Tebodin, Bedrijfstakingwijze Milieustudie Houtimpregneerbedrijven; rapport 84166/LK (1985).
- (6) persoonlijke mededeling Instituut voor Medische Statistiek.
- (7) persoonlijke mededeling Rank Xerox.
- (8) Zware metalen afkomstig van electrotechnische en elektronische apparatuur; Var-reeks 35 (1986).
- (9) Gegevens RIVM-LAE via dhr. P.J. Meijer.
- (10) CUVWO VI, Zuivering van percolatiewater van stortplaatsen voor voornamelijk huishoudelijke afvalstoffen, (1986).
- (11) persoonlijke mededeling van dhr. Stibbe (Vliegass Unie).
- (12) Huygen, C., Veldt, C., Janssen, L.H.J.M., Kooij, J. van der, Mey, R., Luchtverontreiniging t.g.v. de uitworp van kolengestookte installaties, deelrapport 1: De emissie van luchtverontreinigende componenten door met kolen gestookte electriciteitscentrales.; Stichting Projectbeheerbureau Energieonderzoek (1986).
- (13) Tebodin, Bedrijfstakingwijze milieustudie kunstmeststoffenindustrie: Deelrapportage fosforzuurproducenten (1987).
- (14) persoonlijke mededeling van dhr. Versteegh (Budelco B.V.).
- (15) Koppers, H.M.M., Hofman, J.M., Boeter, C., Breemen, A.N. van, Kuyt, Th., Bruin, M. de, Gehalten aan anorganische stoffen in het slib van Nederlandse waterleidingbedrijven: een eerste verkenning; KIWA-rapport SWI-85-102.
- (16) persoonlijke mededeling Afvalverwerking Rijnmond
- (17) persoonlijke mededeling Unie van Waterschappen.
- (18) persoonlijke mededeling van dhr. Versteegh (Budelco B.V.)

3 ARSEEN IN DE ATMOSFEER

3.1 INLEIDING

Arseen komt in de atmosfeer voornamelijk aan deeltjes gebonden voor (1). Hiervan bevindt zich 84 % in de fractie $< 0,95 \mu\text{m}$, waarvan 47 % in de fractie $< 0,44 \mu\text{m}$. Het aandeel van arseen in de gasfase bedraagt slechts een paar procent van de totale atmosferische concentratie (2). Doordat arseen voornamelijk aan kleinere deeltjes gebonden voorkomt heeft de methode van monsternamen geen belangrijke invloed op de gemeten arseenconcentratie.

Regenwater is na de Rijn ($70 \cdot 10^9 \text{ m}^3/\text{jaar}$) met $30 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ water/jaar de grootste zoetwaterbron voor Nederland. Regenwater en oppervlaktewater zijn de belangrijkste bronnen voor grondwater (3). De kwaliteit van het regenwater heeft daardoor gevolgen voor de kwaliteit van het grondwater. Aangezien grondwater de belangrijkste leverancier is voor drinkwater is het van belang inzicht te krijgen in de kwaliteit van het regenwater.

Langlopende meetprogramma's waarin arseen in de buitenlucht gemeten wordt ontbreken. Wel is door het RIVM en TNO in het kader van het Nationaal Onderzoeksprogramma Kolen, 'Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte installaties' (NOK-LUK) in de periode oktober 1982- oktober 1983 de concentratie van arseen in de buitenlucht bepaald (2). Voor het vaststellen van referentiekaders voor de abiotische milieucompartimenten zijn binnen het Project Integratie Milieumetingen (PIMM) van de provincie Zuid-Holland de gehalten aan verontreinigende stoffen in de buitenlucht bepaald. De achtergrondconcentratie van arseen werd in de periode 1984-1985 op verschillende meetpunten in Zuid-Holland bepaald (4, 5).

De kwaliteit van het regenwater is gemeten in het door het toenmalige RID en VEWIN opgerichte Meetnet Regenwater. In de periode 1978-1982 is de kwaliteit van het regenwater op 27 plaatsen gemeten, op 6 meetpunten daarvan is arseen gemeten.

Jaarlijks wordt als onderdeel van het KNMI/RIVM Landelijk Meetnet Regenwater de arseenconcentratie op een meetpunt (De Bilt) in Nederland gemeten. In januari 1983 zijn de meetnetten van KNMI/RIV en RID/VEWIN samengevoegd tot een door het RIVM beheerd landelijk meetnet regenwater, waarin arseen alleen nog in De Bilt wordt gemeten.

Een indicatie voor de totale depositie (nat en droog) geven de gehalten zware metalen in korstmossen en mossbags. Deze zijn door het IRI geïnventariseerd.

In dit hoofdstuk worden achtereenvolgens de arseenstroom naar de lucht, de arseenconcentratie in de buitenlucht, de arseenconcentratie in regenwater en de depositie van arseen behandeld.

3.2 ARSEENSTROMEN NAAR DE LUCHT

Belangrijke bronnen van arseen naar de lucht zijn de vuilverbrandingsinstallaties, de non-ferrometaalindustrie en de kolengestookte elektriciteitscentrales. Tabel 3.1 geeft een overzicht van de arseenstromen naar de Nederlandse buitenlucht. De emissies van vuilverbrandingsinstallaties en kolencentrales en de instroom via grensoverschrijdende luchtverontreiniging worden besproken.

tabel 3.1: Arseenstromen naar de Nederlandse buitenlucht.

	emissie kg/jaar	jaar	ref.
Emissie:			
- huisvuilverbranding	260	1986	7
- verbranding chemisch afval	20	1987	8
- cementfabrieken	5	1985	11
- ruwijzer- en staalfabrieken	230	1982	11
- non-ferrometaalindustrie	970	1985	11
- rioolwaterzuiveringsinstal.	10	1987	11
- steenkoolcentrales	430	1984	10
- oliestook	290	-	eigen schatting
	2.215		
Instroom:			
- grensoverschrijdende luchtverontreiniging	22.500	-	eigen schatting
TOTAAL	24.715		

Vuilverbrandingsinstallaties

In Nederland staan 11 vuilverbrandingsinstallaties die in 1986 $2,6 \cdot 10^6$ ton afval verbrand hebben. De gemiddelde arseenconcentratie in het na de verbranding vrijkomende vliegstof is geschat op 177 mg/kg en per ton

afval is de stofuitworp geschat op 500 g vliegstof/ton afval (6). De emissie van arseen per ton afval bedraagt zodoende 0,09 g arseen. De totale emissie in 1983 door vuilverbrandingsinstallaties bedroeg 220 kg arseen, in 1986 bedroeg de emissie 260 kg (7).

De Afvalverwerking Rijnmond is in Nederland de enige installatie die op land diverse soorten chemisch afval verbrandt. In 1987 bedroeg de emissie van de verbrandingsoven (DTO 7) 3 g arseen/uur. De oven is in dat jaar 7581 uur in bedrijf geweest, dit geeft een arseenemissie van 20 kg/jaar (8). De emissie van de nieuwe, verbeterde verbrandingsoven (DTO 8) is nog niet meetbaar. Deze oven heeft in 1987 maar weinig bedrijfsuren gehad zodat de emissie van arseen via deze oven niet geheel vaststaat, maar waarschijnlijk gering is (8).

Steenkoolverbranding

Arseen is van nature aanwezig in steenkool. Het gehalte is afhankelijk van het land van herkomst. Steenkool uit de Verenigde Staten bevat gemiddeld 10,9 mg/kg arseen, terwijl steenkool afkomstig uit Polen een gemiddelde arseenconcentratie heeft van 1,96 mg/kg (9). Bij het verbranden van steenkool wordt arseen in het vlieggas geconcentreerd (10). Het overgrote deel van de as wordt afgevangen zodat slechts een klein gedeelte van het vlieggas via de rookgassen geëmitteerd wordt.

De emissie van arseen door een kolengestookte centrale kan geschat worden uit de samenstelling van de steenkool, de vlieggasconcentratie in het rookgas en de verrijkingsfactor van arseen (= de verhouding van de concentraties van een element in het vlieggas en in de steenkool, vermenigvuldigd met de asfractie van de kool).

De gewogen gemiddelde samenstelling van in Nederland gebruikte steenkool is door van der Sloot et al. berekend uit de gemiddelde Nederlandse steenkoolimport in 1981 en 1982 (9). Vanwege de grote variatie in de arseenconcentratie in steenkool zijn ook de meest waarschijnlijke laagste en hoogste schattingen in tabel 3.2 vermeld.

De verrijkingsfactor voor arseen is geschat uit onderzoek uitgevoerd door de KEMA naar de emissie van kolengestookte eenheden van de Amercentrale en uit een literatuurstudie (10).

Bij de verbranding van 10^6 ton steenkool bedraagt de emissie van arseen 40-160 kg/ 10^6 ton steenkool (zie tabel 3.2).

Nieuw te bouwen steenkoolcentrales zijn voorzien van een "natte" rookgas-ontzwavelingsinstallatie (ROI). De emissie van het vlieggas kan door de ROI verminderen zodat de emissie van arseen per eenheid gestookte kolen zal verminderen. Daar staat een mogelijke toename van het kolengebruik in de komende jaren tegenover.

tabel 3.2: Emissie van arseen door de verbranding van 10^6 ton steenkool, berekend voor de laagste, gemiddelde en hoogste concentratie arseen in steenkool (10).

	laag	gemiddeld	hoog
concentratie in steenkool (mg/kg)	4	7	10
verrijkingsfactor	4,5	5,5	7,5
concentratie in vlieggas (mg/kg)	140	300	580
emissie (kg/ 10^6 ton steenkool)	40	85	160

Oliestook

Het gehalte arseen in olie bedraagt 0,05-1 mg/kg olie (12). Door Thyse et al. (2) is een schatting gemaakt van de bijdrage van olie- en kolenstook tot de jaargemiddelde concentratie over Nederland. De kolenbijdrage is geschat op 3%, de oliebijdrage op 2%. Uitgaande van de in dit rapport berekende emissie van 440 kg ten gevolge van steenkoolverbranding zou de emissie ten gevolge van oliestook 290 kg/jaar bedragen.

Door van Jaarsveld et al. (13) wordt de emissie van arseen naar de lucht op 4900 kg/jaar geschat. De schatting is gebaseerd op een buitenlandse studie naar de emissies in de landen van Europa. Voor de emissies ten gevolge van de metallurgische industrie en kolengestookte installaties zijn correcties aangebracht, gebaseerd op recentere Nederlandse gegevens. De procentuele verdeling van de bijdrage van de verschillende bronnen is niet vermeld.

Grensoverschrijdende luchtverontreiniging

De instroom van arseen via grensoverschrijdende luchtverontreiniging wordt geschat op 22,5 ton/jaar. Deze schatting is gebaseerd op de instroom van cadmium (7,5 ton in 1985 (14)), het gegeven dat de arseenconcentratie in de buitenlucht gemiddeld driemaal hoger is dan de cadmiumconcentratie en dat de luchtconcentratie voor beide elementen voor het

grootste gedeelte door grensoverschrijdende luchtverontreiniging bepaald wordt. De uitstroom van arseen via grensoverschrijdende luchtverontreiniging bedraagt 7 ton en is op analoge wijze als de instroom geschat.

3.3 ARSEEN IN BUITENLUCHT

In het kader van het Nationaal Onderzoek Programma Kolen (NOK) zijn door RIVM en MT-TNO in de periode oktober 1982-oktober 1983 74 maal de dag-gemiddelde arseenconcentraties gemeten (2). Er is gemeten op 5 meetstations in Nederland. Vier van de vijf meetpunten zijn landelijk gelegen. Het vijfde meetpunt, Vlaardingen, is representatief voor de meestal verhoogde niveaus in de Randstad. Arseen is bemonsterd op een papierfilter (doorgezogen volume ca. 10 m³/etmaal). Het filter is ontsloten in een destructiebom en geanalyseerd door middel van grafietoven-AAS. De detectielimiet was 0,16 ng/m³. In tabel 3.3 staan de uit de meetresultaten berekende jaargemiddelden vermeld.

De meetresultaten in de periode oktober 1982-oktober 1983 zijn met behulp van meteorologische gegevens en verspreidingsmodellen geëxtrapoleerd naar een ruimtelijk, jaargemiddeld, concentratiepatroon voor Nederland. Punten met dezelfde berekende concentratie worden door middel van lijnen (isopleten) verbonden (zie fig 3.1).

Opvallend is het hoge concentratieniveau in Zuid-Oost Nederland. Dit hoge niveau is te verklaren door de grote bijdrage van buitenlandse brongebieden, o.a. de metallurgische industrie in het noorden van België. Door TNO wordt de bijdrage van buitenlandse bronnen met behulp van receptor-georiënteerde methoden geschat op 85% van de jaargemiddelde verontreinigingsniveaus. Deze bijdrage is voor 55% afkomstig uit België en N-Frankrijk. De bijdragen van West-Duitsland en Oost-Europa worden respectievelijk geschat op 25% en 5%. In stedelijke gebieden of in de nabijheid van lokale bronnen is de relatieve bijdrage van buitenlandse bronnen lager, bijv. Vlaardingen (56 %) (2).

In het RIVM/MT-TNO onderzoek (2) zijn de procentuele bijdragen van de verschillende broncategorieën uit eigen land tot de jaargemiddelde concentratie geschat. De bijdrage van kolenstook en oliestook bedragen respectievelijk 3% en 2%. Arseen afkomstig van de bodem of daarop lijkende bronnen zoals cement en bouwactiviteiten draagt voor 6% bij.

fig. 3.1: Achtergrondniveau van arseen in ng/m^3 in de periode oktober 1982-oktober 1983 (2).

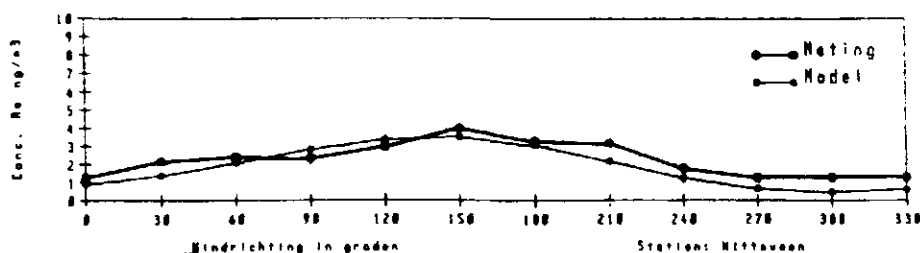


Op grond van een verspreidingsmodel en de (geschatte) emissies van buitenlandse bronnen komt het RIVM op een berekende bijdrage van 97 % voor de buitenlandse brongebieden (15). De berekende concentraties zijn vergeleken met de meetresultaten van het NOK-LUK project. De berekende en de gemeten concentratieniveau's komen voor arseen goed overeen (zie fig. 3.2). De arseenconcentraties zijn het hoogst wanneer de wind zuid-oost

is. Dit komt overeen met de ligging van de metallurgische industrie in België.

Het verschil in de berekende bijdrage van de buitenlandse bronnen wordt veroorzaakt door het feit dat de modelberekening van TNO uitgaat van de in het NOK-LUK programma gemeten concentraties en de meteorologische omstandigheden tijdens de metingen en dat het RIVM de bijdrage baseert op de geschatte emissies van de buitenlandse bronnen en gemiddelde meteorologische omstandigheden.

fig. 3.2: Vergelijking van de berekende en gemeten concentratieniveau's voor arseen (2, 15).



Door TNO is in de periode augustus 1984 tot september 1985 op meetpunten in Midden-Delfland en Bodengraven-Noord de arseenconcentratie in zwevend stof bepaald. De meetpunten zijn op ruime afstand (>2km) van bekende, lokale bronnen gesitueerd zodat het hier achtergrondmetingen betreft. Het meetprogramma werd uitgevoerd in het kader van het Project Integratie Milieumetingen (PIMM) van de Provincie Zuid-Holland (4). Arseen is bemonsterd met een High Volume Sampler (doorgezogen volume 1900 m³/etmaal) met een glasvezelfilter. Arseen is ontsloten volgens NEN 6465 en geanalyseerd door middel van de hydride-AAS methode.

De jaargemiddelde concentratie arseen was in Bodengraven-Noord 5,1 ng/m³ en in Midden-Delfland 4,9 ng/m³ (zie ook tabel 3.3).

Ondanks de verschillen in monsternamen- en analysetechnieken en de hoge standaarddeviatie liggen de in dit onderzoek gevonden waarden globaal op hetzelfde niveau als de in het NOK-LUK onderzoek (2) gevonden waarden.

In het kader van hetzelfde PIMM-project is in de periode augustus 1985 tot en met december 1985 de arseenconcentratie bepaald op meetpunten in Zoetermeer en Maasland (5). Het is niet mogelijk om uitgaande van de resultaten uit de bemonsterde periode een jaargemiddelde te berekenen vanwege de invloed die seizoenen op luchtverontreinigingsniveau's kunnen hebben. De over de periode augustus 1985-december 1985 berekende dagge-

middelde voor Maasland bedraagt 2,9 ng/m³ en voor Zoetermeer 1,8 ng/m³ (zie ook tabel 3.3).

tabel 3.3: Overzicht van de in diverse onderzoeken gemeten jaargemiddelde arseenconcentratie in de buitenlucht op diverse plaatsen in Nederland.

¹ daggemiddelden (zie tekst)

	gemiddelde conc. (ng/m ³)	jaar	ref.
Arnhem (Callandweg)	16	1980/1981	16
Nijmegen	8	1980/1981	16
Arnhem (Stevinweg)	4	1981/1982	17
Nijmegen (Pelseland)	12	1981/1982	17
Nijmegen (Waalhaven)	8	1981/1982	17
Witteveen	2,3 ± 0,3	1982/1983	2
Rekken	3,2 ± 0,3	1982/1983	2
Bilthoven	3,2 ± 0,4	1982/1983	2
Vlaardingen	3,0 ± 0,4	1982/1983	2
Biest-Houtakker	6,9 ± 1,1	1982/1983	2
Bodengraven-Noord	5,1 ± 7,3	1984/1985	3
Midden-Delfland	4,9 ± 7,4	1984/1985	3
Zoetermeer ¹	1,8 ± 2,1	1985	4
Maasland ¹	2,9 ± 4,1	1985	4

Door de Dienst Milieuhygiëne Gelderland (16, 17) is enkele malen de arseenconcentratie in de buitenlucht bij Arnhem en Nijmegen bepaald. Per jaar wisselde de plaats van monstername (zie tabel 3.3.). De in Nijmegen en Arnhem gemeten concentraties liggen over het algemeen hoger dan de in het NOK-LUK project bepaalde jaargemiddelde concentraties. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat het meetpunt in Arnhem is gelegen in de buurt van een metallurgisch bedrijf en het meetpunt in Nijmegen in de buurt van een kolencentrale.

In diverse buitenlandse onderzoeken is de arseenconcentratie in de buitenlucht bepaald. Gemeten is in stedelijk en landelijk gebied. De meetresultaten uit de niet direct door mensen beïnvloede gebieden kunnen opgevat worden als de natuurlijke achtergrondconcentratie van arseen in de buitenlucht. In tabel 3.4 staan de meetresultaten van enkele buitenlandse onderzoeken. Ter vergelijking zijn ook de Nederlandse resultaten opgenomen.

tabel 3.4: Overzicht van de arseenconcentratie in de buitenlucht op diverse plaatsen in de wereld.

gebied	concentratie (ng/m ³)	referentie
Nederland		
- landelijk + stedelijk	1,8-16	2, 16, 17
Duitsland		
- landelijk	2	18
- grote steden	5-20	18
- industriegebied	600	18
Noord-Canada		
- afgelegen	0,3	19
Antartica		
- afgelegen	0,019	19

3.4 DEPOSITIE

3.4.1 Natte depositie

In het kader van het RID/VEWIN Meetnet Regenwater (20) is in de periode 1 juli 1978 tot 31 december 1982 op 6 plaatsen de arseenconcentratie in regenwater gemeten (zie tabel 3.5).

Met de gebruikte zgn. open vangers wordt de natte depositie plus een onbekend en situatie-afhankelijk deel van de droge depositie opgevangen. De meetresultaten kunnen het beste beschouwd worden als een benadering van de natte depositie. Zeer waarschijnlijk is er sprake van een overschatting van de natte depositie. Arseen is geanalyseerd met behulp van grafietoven-AAS. De detectielimiet is 0,4 mg/m³.

Bij de verwerking van de meetresultaten werd gebruik gemaakt van het BIWEIGHT-gemiddelde. Deze berekeningsmethode reduceert de invloed van extreme meetresultaten vrijwel tot nul.

In het gezamenlijk meetnet regenwater van KNMI en RIVM (21, 22, 23, 24, 25, 26) wordt sinds 1981 iedere maand op 5 lokaties het arseengehalte in regenwater bepaald. Vanwege de lage gemeten gehalten wordt arseen vanaf 1982 alleen nog op het meetpunt De Bilt bepaald. Arseen is geanalyseerd met behulp van grafietoven-AAS. De detectielimiet is 0,75 mg/m³. In tabel 3.6 staan de meetresultaten vanaf 1981 voor het meetpunt De Bilt.

tabel 3.5: Gemiddelde arseenconcentratie in regenwater en de depositie van arseen in de periode 1978-1982 (20).

	concentratie		depositie	
	gemiddelde mg/m ³	spreiding mg/m ³	gemiddelde g.ha ⁻¹ .j ⁻¹	spreiding g.ha ⁻¹ .j ⁻¹
Heemskerk	1,02	0,3-5,6	6,7	0,01-26,98
Berenplaat	0,97	0,3-6,1	5,6	0,01-37,80
Biesbosch	0,88	0,3-5,1	6,0	0,01-27,37
Epe	0,79	0,3-5,1	5,6	0,56-18,36
Emmen	0,88	0,3-4,6	4,9	0,01-19,04
Breehei	1,43	0,3-5,6	8,6	0,95-27,60

tabel 3.6.: Jaargemiddelde van de arseenconcentratie in regenwater en de natte depositie, gemeten in De Bilt (21, 22, 23, 24, 25, 26).

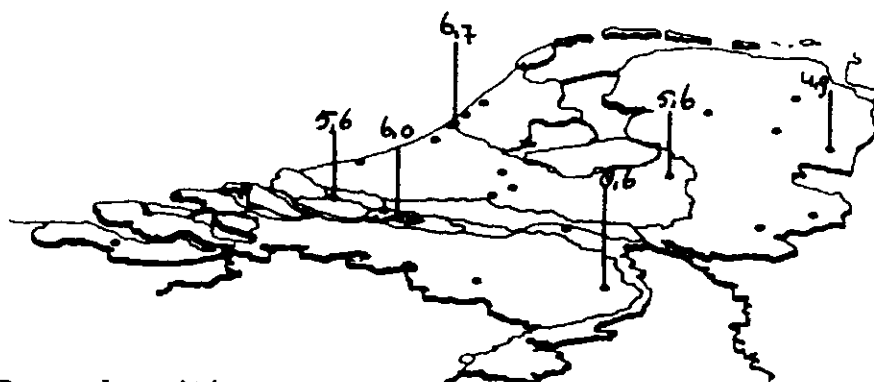
	neerslag mm/j	concentratie mg/m ³	depositie g.ha ⁻¹ .j ⁻¹
1981	993	<0,75	<8,3
1982	635	<0,75	<4,8
1983	906	<0,75	<6,8
1984	875	0,75	7,7
1985	724	<0,75	<5,4
1986	834	<0,75	<6,3

De gemiddelde arseenconcentratie in regenwater varieert tussen de 0,75 en 1,43 mg/m³. De verschillen in de jaargemiddelde concentraties van de monsterlocaties kunnen beïnvloed worden door lokale emissies en de grensoverschrijdende luchtverontreiniging. Tijdens regen zal door uitwas-sing de concentratie in regenwater in gebieden met een hoge arseenconcentratie in de buitenlucht verhoogd zijn ten opzichte van gebieden met een lagere arseenconcentratie.

De arseengehalten in regenwater liggen in het algemeen in de buurt van de detectiegrens. De minimumwaarden liggen er veelal onder. De meetresulta-ten moeten daarom met enige terughoudendheid beschouwd worden.

De totale hoeveelheid neerslag per jaar en de arseenconcentratie in het regenwater bepalen hoe groot de jaarlijkse arseendepositie is. Figuur 3.3 geeft voor 6 plaatsen in Nederland een overzicht van de gemiddelde arseendepositie in de periode 1978-1982. Met ingang van 1 april 1988 zijn 'natte vangers' in gebruik, die in principe alleen de natte depositie bemonsteren. Meting van arseen gebeurt op drie locaties, De Bilt, Gilzen-Rijen en Rotterdam.

fig. 3.3: Gemiddelde natte arseendepositie (in g/ha.jaar) in Nederland in de periode 1978-1982 (20).



3.4.2. Droge depositie

De droge depositie wordt bepaald door de depositiesnelheid van de deeltjes en de concentratie van de verontreiniging in de deeltjes (3). De droge depositiesnelheid is afhankelijk van de deeltjesgrootte en de meteorologische omstandigheden. Voor arseen is de gemiddelde depositiesnelheid 0,1 cm/s (13). Vermenigvuldiging van de depositiesnelheid met de in het NOK-LUK programma gemeten arseenconcentratie (zie tabel 3.3) geeft een droge depositie variërend tussen 0,7-2,2 g/ha.jaar.

3.4.3 Mossbags

Het gehalte aan zware metalen in mossen en korstmossen wordt indicatief geacht voor de droge en natte depositie van zware metalen. Aangenomen wordt dat de zware metaalgehalten in de korstmossen en mossbags vrijwel volledig afkomstig zijn van opname uit de atmosfeer.

Het IRI heeft de arseenconcentratie in korstmossen (*Parmelia sulcata*) verspreid over heel Nederland bepaald (27). De ruimtelijke verdeling

van de concentratieniveau's in de korstmossen in fig. 3.4 komt over het algemeen goed overeen met het ruimtelijk jaargemiddelde concentratiepatroon voor Nederland zoals dat bepaald is in het kader van het NOK-LUK programma (zie fig. 3.1).

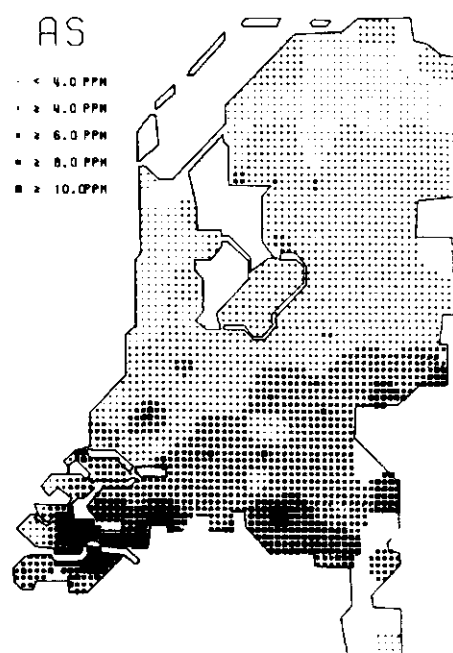
De lokaal verhoogde concentraties in de korstmossen worden waarschijnlijk veroorzaakt door de aanwezigheid van niet nader geïdentificeerde, lokale arseenbronnen. De verhoogde concentraties in Zeeuws-Vlaanderen worden naar alle waarschijnlijkheid veroorzaakt door het industriegebied bij Gent.

Voor o.a. arseen is door het IRI (28) met behulp van korstmossen en mossbags een vergelijkend onderzoek gedaan naar de depositie van o.a. arseen in de Kempen en een 'schoon' gebied in Zeeland (N-B). Bij het gebruik van moss-bags worden in het te onderzoeken gebied zakjes met mos opgehangen. De toename van de gehalten aan zware metalen geeft een indicatie van de depositie.

Uit de resultaten van het onderzoek met het korstmos *Leconora conizaeoides* wordt voor de Kempen een gemiddelde concentratie van 11 mg/kg (traject 2,4-41 mg/kg) gevonden en in Zeeland (N-B) 4,8 mg/kg (traject 3,2-5,6). Hieruit blijkt dat de gemiddelde concentratie in de Kempen een factor 2 hoger is dan in een 'schoon' gebied. De maximale waarde is zelfs zeven maal hoger in de Kempen dan in Zeeland (N-B). In het onderzochte gebied is sprake van een ruimtelijke spreiding van de arseenconcentratie. In gebieden met industriële activiteit vertoont de arseenconcentratie de hoogste waarden, daarnaast is er sprake van een toenemende concentratie in zuid-westelijke richting (zie fig. 3.5).

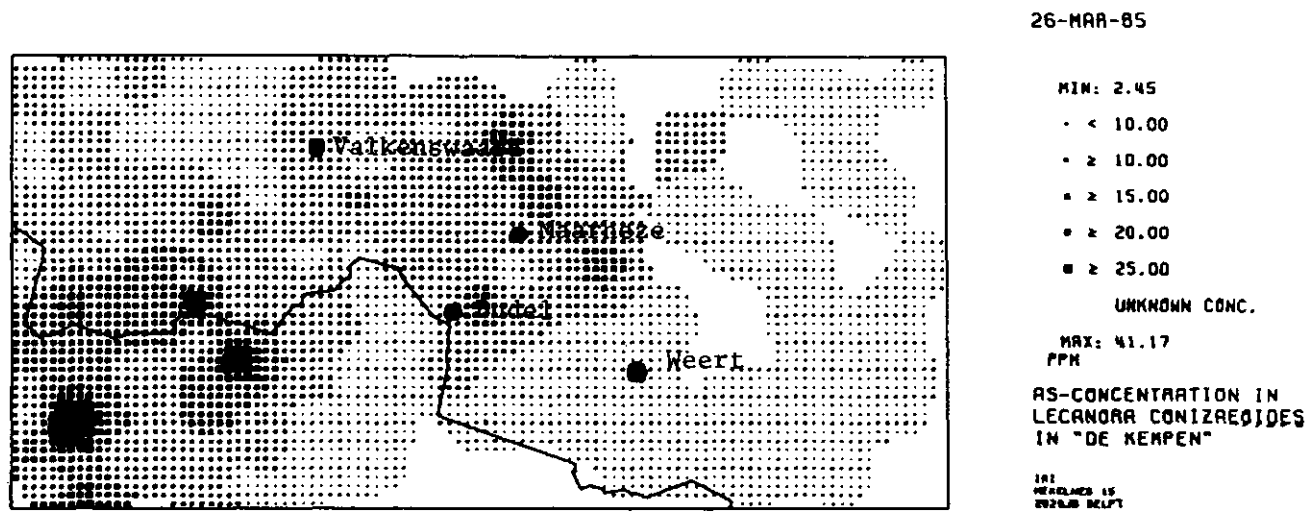
Met behulp van mossbags, samengesteld uit het uit Noorwegen afkomstige mos *Holoconum splendens*, is op 4 plaatsen de opname van arseen bepaald.

fig. 3.4: Ruimtelijke verdeling van de arseenconcentratie in Nederland in het korstmos *Parmelia sulcata* (25).



De toename van de arseenconcentratie geeft een indicatie voor de atmosferische verontreiniging over de periode waarin gemeten is. In tabel 3.7

fig. 3.5: Arseenconcentratie in *Lecanora conizaeoides* in 'De Kempen' (28).



staat de toename van arseen in het mos per dag expositie. Een vergelijking tussen het onderzochte gebied en een 'schoon' gebied in Nederland kan niet gemaakt worden vanwege het ontbreken van gegevens uit een dergelijk gebied.

De toename van de arseenconcentratie in de mossbags uit Overpelt (België) is duidelijk hoger dan de toename in Maarheze en Dalem. Overpelt ligt in de buurt van de zinkfabrieken in de Belgische Kempen. De arseendepositie is daardoor in Overpelt hoger dan in Maarheze of Dalem. Over de depositie in Budel kan geen uitspraak gedaan worden vanwege de te korte expositieduur.

Bij zowel de korstmossen als bij de mossbags zijn de monsters geanalyseerd door middel van instrumentele neutronenactiveringsanalyse.

tabel 3.7.: Opnamesnelheid arseen in moszakjes (beginconcentratie = 0,29 mg/kg) (28).

	Budel	Overpelt	Maarheze	Dalem
expositieduur (dagen)	18	92	92	92
opnamesnelheid (mg/kg.dag)	0,21	1,5	0,089	0,15

Er bestaan geen streefwaarden voor arseen in de buitenlucht. De in de diverse onderzoeken gemeten arseenconcentraties kunnen getoetst worden aan het referentiekader luchtkwaliteit van de provincie Zuid-Holland. Het referentiekader luchtkwaliteit is in het kader van het PIMM op basis van de metingen in Zuid-Holland vastgesteld. In het referentiekader wordt voor arseen uitgegaan van een jaargemiddelde concentratie van 5 ng/m^3 , met als 90 percentielwaarde 16 ng/m^3 (5). Het referentiekader geeft een weinig belaste situatie weer waarbij een 'gezond leefklimaat' voor flora en fauna wordt gewaarborgd. De gemeten arseenconcentraties overschrijden alleen in de nabijheid van lokale bronnen en in het zuidoosten van Nederland de referentiewaarde van 5 ng/m^3 .

3.5 EVALUATIE

Voor arseen in de buitenlucht is geen grens- of richtwaarde opgesteld. In het kader van het Project Integratie Milieumetingen van de Provincie Zuid-Holland is als referentiewaarde voor een weinig belast gebied 5 ng arseen/m^3 vastgesteld. De in Nederland gemeten jaargemiddelde lokale arseenconcentraties variëren tussen de $1,8$ en 16 ng/m^3 . Het grootste deel hiervan ligt onder de 5 ng/m^3 zodat grote delen van Nederland op grond van de PIMM-referentiewaarde als weinig belast gebied opgevat kunnen worden. Door de aanwezigheid van lokale bronnen kunnen plaatselijk verhoogde concentraties aangetroffen worden.

Het jaargemiddelde concentratieniveau van arseen wordt voornamelijk bepaald door grensoverschrijdende verontreiniging. De bijdrage van buitenlandse brongebieden wordt geschat op 85-97%.

In het zuid-oosten van Nederland worden de hoogste jaargemiddelde concentraties gevonden.

Een trend in de arseenconcentratie over opeenvolgende jaren is niet vast te stellen vanwege het ontbreken van langlopende meetnetten waarin arseen gemeten wordt.

In tegenstelling tot de buitenlucht zijn er wel langlopende meetnetten waarin de arseenconcentratie in regenwater bepaald wordt. Er is geen

trend in de tijd aan te geven, de gehalten arseen in regenwater gemeten in het KNMI/RIVM meetnet liggen vanaf 1981 rond de detectiegrens.

Het gehalte in regenwater ligt ver onder de norm voor de basiskwaliteit voor zoet oppervlaktewater (50 mg/m^3). De depositie van regenwater op zoet oppervlaktewater zal vanwege de lage concentratie ten opzichte van de basiskwaliteit geen invloed hebben op een mogelijke overschrijding hiervan.

Uit de resultaten van het RID/VEWIN meetnet blijkt dat er sprake is van een ruimtelijke spreiding in de arseenconcentratie van het regenwater. Op de monsterpunten in zuid-oost Nederland worden hogere arseenconcentraties gemeten dan in de rest van Nederland. De grensoverschrijdende luchtverontreiniging en het uitwassen van de in het zuidoosten van Nederland in hogere concentratie voorkomende arseen is hier de oorzaak van.

Uitgaande van een totaal oppervlak van 37.291 km^2 en een natte depositie van $4,7\text{-}7,7 \text{ g/ha.j}$ komt de belasting van de Nederlandse bodem door natte depositie op $17\text{-}29$ ton per jaar. Als gevolg van de gevolgde monsternamemethode is de berekende belasting de som van de natte depositie plus een onbekend deel van de droge depositie.

De berekende droge depositie van $0,7\text{-}2,2 \text{ g/ha.j}$ levert een bijdrage van $3\text{-}8$ ton per jaar aan de totale depositie.

LITERATUUR

- (1) Bennet, B.G., Exposure of man to environmental arsenic- an exposure commitment assessment; the Science of the total Environm, 20, p. 99-107 (1981).
- (2) Thyse, Th. R., Huygen, C., Luchtverontreiniging tengevolge van de uitworp van kolengestookte installaties, deelrapport 2: Onderzoek naar de grootschalige achtergrondconcentraties van spoorelementen en verbindingen in de Nederlandse buitenlucht; TNO-rapport R85/272, (1985).
- (3) VROM, reeks Milieueffect Rapportage 20, Effectvoorspelling II, Lucht (1985).
- (4) PIMM 1984, Project Integratie Milieumetingen, Bodegraven-Noord en Midden-Delfland 1984; Provincie Zuid-Holland (1987).
- (5) PIMM 1985, Project Integratie Milieumetingen, Centrale Droogmakerij 1985; Provincie Zuid-Holland (1987).
- (6) VROM, Luchtverontreiniging door afvalverbranding; Publikatiereeks Lucht no. 38 (1984).
- (7) RIVM-LAE informatie
- (8) pers. med. Afvalverwerking Rijnmond
- (9) Sloot, H.A. van der, Zonderhuis, J., Mey, R., Spoorelementen in steenkool en steenkoolas; Energiespectrum 7, p. 318-324 (1983).
- (10) Huygen, C., Veldt, C., Janssen, L.H.J.M., Kooij, J. van der, Mey, R., Luchtverontreiniging t.g.v. de uitworp van kolengestookte installaties, deelrapport 1: De emissie van luchtverontreinigende componenten door met kolen gestookte electriciteitscentrales.; Stichting Projectbeheerbureau Energieonderzoek (1986).
- (11) Gegevens Emissieregistratie VROM.
- (12) CCRX jaarverslag 1985.
- (13) Jaarsveld, J.A. van, Aalst, R.M. van, Onderdelinden, D., Deposition of metals from the atmosphere into the North Sea: model calculations; RIVM rapportnr. 842015002 (1986).
- (14) Ros, J.P.M., Slooff, W., Ontwerp Basisdocument Cadmium; RIVM-rapport nr. 758476002.
- (15) Jaarsveld, J.A., Onderdelinden, D., Luchtverontreiniging tengevolge van de uitworp van kolengestookte installaties, deelrapport4: Modelmatige beschrijving van concentratie en depositie van voor

kolen relevante componenten in Nederland, veroorzaakt door emissies in Europa; RIVM rapport nr. 228202002 (1986).

- (16) CBS, Luchtverontreiniging, metingen buitenlucht, april 1980- maart 1981.
- (17) CBS, Luchtverontreiniging, metingen buitenlucht, april 1981- maart 1982.
- (18) Einfluss von Luftverunreinigungen auf Böden, Gewässer, Flora end Fauna; Bundesamt für Ernährung und Forstwirtschaft, Frankfurt/Main (1987).
- (19) Brimblecomb, P., Atmospheric Arsenic; Nature 280: p. 104-105 (1979).
- (20) Meent, D. van, Oosterwijk, J. van, Aldenberg, T., RID-VEWIN Meetnet Regenwater 1978-1982; rap. nr.: ECOWAD 84-01 (1984).
- (21) KNMI/RIV, Chemical composition of precipitation over the Netherlands; Annual report 1981.
- (22) KNMI/RIV, Chemical composition of precipitation over the Netherlands; Annual report 1982.
- (23) KNMI/RIV, Chemical composition of precipitation over the Netherlands; Annual report 1983.
- (24) KNMI/RIV, Chemical composition of precipitation over the Netherlands; Annual report 1984.
- (25) KNMI/RIV, Chemical composition of precipitation over the Netherlands; Annual report 1985.
- (26) KNMI/RIV, Chemical composition of precipitation over the Netherlands; Annual report 1986.
- (27) Bruin, M. de, Wolterbeek, H., Th., Concentraties van enkele zware metalen in *Parmelia sulcata* in Nederland; schrift. med. 4943/MdB/CO, IRI, Delft, (1985); referentie overgenomen uit ref. 11.
- (28) Bruin, M. de, Onderzoek m.b.v. korstmossen naar de luchtverontreiniging met zware metalen in de Kempen; IRI-rapport 133-85-16 (1985).

4 ARSEEN IN HET AQUATISCH MILIEU

4.1 INLEIDING

In het aquatisch milieu komt het metalloid arseen vooral voor als anion (arsenaat AsO_4^{4-} ; arseniet AsO_3^{3-}), dit in tegenstelling tot de zware metalen die voorkomen als kation.

Arseen is in het aquatisch milieu verdeeld over vijf kompartimenten, te weten:

- 1) opgelost in water, deeltjes $<0,45 \mu\text{m}$ worden nog als opgelost beschouwd.
- 2) gebonden aan zwevend stof: deeltjes $>0,45 \mu\text{m}$, bestaande uit klei, zand, bacteriën en organisch stof.
- 3) in het sediment.
- 4) in het poriënwater: het water tussen de deeltjes in het afgezette sediment.
- 5) in organismen.

Het percentage arseen dat zich in het oppervlaktewater in de opgeloste fase bevindt is hoger dan bij de zware metalen. De zware metalen komen vooral aan zwevend stof gebonden voor. In de Maas bevindt arseen zich voor 68% in de opgeloste fase en in de Rijn voor 50%, dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld cadmium waarvan 21-35% zich in de opgeloste fase bevindt (1).

Het gedrag van arseen in het aquatisch milieu is al besproken in § 1.3.

In verschillende meetprogramma's wordt de arseenconcentratie in het oppervlaktewater, waterbodem en organismen gemeten. Na de bespreking van de meetresultaten zullen deze vergeleken worden met de in het IMP water 1985-'89 gegeven grenswaarden voor oppervlaktewater en met de door RWS/DGMH opgestelde streefwaarde voor waterbodems (2, 3). Bij de interpretatie van de meetgegevens dient rekening gehouden te worden met externe factoren die de resultaten kunnen beïnvloeden, zoals de methode voor monsternamen, analyse, waterafvoer, concentratie zwevend stof en pH.

In § 4.2 worden de arseenstromen naar het oppervlaktewater en de Noordzee besproken. Vervolgens wordt een overzicht gegeven van de arseenconcentra-

ties in zoet en zout oppervlaktewater (§ 4.3), in waterbodems (§ 4.4) en in organismen (§ 4.5).

4.2 ARSEENSTROMEN NAAR HET AQUATISCH MILIEU

4.2.1 Arseenstromen naar het zoete oppervlaktewater

De emissie via antropogene bronnen kan onderverdeeld worden in lokale bronnen (o.a. kunstmestfabrieken) en in diffuse bronnen (o.a. uitloging van geïmpregneerd hout). Enkele van deze bronnen worden hieronder besproken. Naast de emissie van antropogene bronnen wordt de kwaliteit van het oppervlaktewater beïnvloed door de grensoverschrijdende arseenvracht van de grote rivieren en in mindere mate door depositie. Tabel 4.1 geeft een overzicht van de verschillende arseenstromen naar het oppervlaktewater.

tabel 4.1: Overzicht van de arseenstromen naar het oppervlaktewater.

	emissie kg/jaar	jaar	ref.
Lokale + diffuse bronnen:			
- huishoudelijk afvalwater (rwzi)	1800	?	9
- overstort r.w.z.i.	40	?	9
- kunstmestindustrie	200-6400	1986	4
- houtimpregneerbedrijven	35	?	eigen schatting
- afvalverwerkende bedrijven	100	1985	37
- chemische produktindustrie	90	1986	37
- anorg. chem. grondstoffenind.	260	1987	37
- primaire non-ferro industrie	409	1985	37
- laboratoria	2	1982	37
- uitloging geïmpregneerd hout	400-1500	?	eigen schatting
	3.336-10.636		
Arseenvracht via rivieren:	205.000	1986	eigen schatting
Depositie:	2500-4900	?	eigen schatting
TOTAAL:	210.836-220.536		

Lokale arseenbronnen

Tijdens de produktie van kunstmest uit ruw fosfaaterts wordt het afvalgips, o.a. verontreinigd met arseen, op het oppervlaktewater geloosd. In 1986 is door de Nederlandse fosforzuurproducenten $2,13 \cdot 10^6$ ton fosforzuurgips op het oppervlaktewater geloosd. Het arseengehalte daarin va-

rieert tussen 0,09 en 3 mg/kg (4). Hieruit kan de arseenemissie naar het oppervlaktewater geschat worden op 200-6400 kg.

Het oppervlaktewater kan door houtimpregneerbedrijven verontreinigd worden door lozing van afvalwater afkomstig van het impregneerproces en de afspoeling van verontreinigd regenwater door uitloging van opgeslagen geïmpregneerd hout. Berekend is dat bij een gemiddeld bedrijf (jaarproductie 5.000 m³ geïmpregneerd hout) door uitloging een emissie van 1 kg arseen optreedt (5). In Nederland wordt jaarlijks ongeveer 175.000 m³ hout met zouten geïmpregneerd. Dit geeft een geschatte emissie van 35 kg arseen/jaar.

Diffuse bronnen

Door uitloging van met arseenzouten geïmpregneerd hout kan emissie naar het oppervlaktewater plaatsvinden. Geïmpregneerd hout wordt vooral gebruikt als beschoeiing van de waterkant. Het TNO-Houtinstituut heeft in opdracht van DBW/RIZA (6) onderzoek gedaan naar de uitloging van grenen en vuren palen behandeld met CCA-zouten (koper-, chroom- en arseenzouten). Stukken hout van gelijke grootte werden na impregnatie in bakken met stilstaand water gelegd. De uitloging is bij grenen hoger dan bij vuren. Bij grenen was na 8 weken 11,5% uitgelopen en na 16 weken $\pm$ 14%. Bij vuren was na 8 weken 2,5% en na 16 weken $\pm$ 3,7% arseen uitgelopen. Er is bij arseen geen duidelijk verband tussen de zuurgraad en de uitloging.

Op basis van de uitloogproeven van TNO, de tijdens impregnatie gemiddeld opgenomen hoeveelheid CCA zouten (8,6 kg/m³, waarvan 11% bestaat uit arseen) en het gebruik van 11.000 m³ met CCA-zouten geïmpregneerde houten damwanden kan berekend worden dat per jaar $\pm$ 400-1500 kg arseen uitlooft naar het oppervlaktewater (6, 7, 8).

Door Feenstra en van der Most (9) is de bijdrage van huishoudelijk afvalwater aan de arseenemissie geschat op 3000 kg/jaar (exclusief wegverkeer, straatvuil en regen). Van deze 3000 kg gaat 2000 kg naar de rioolwaterzuiveringsinstallatie, 200 kg direct naar de bodem en 800 kg direct naar het oppervlaktewater. Het rendement van een rioolwaterzuiveringsinstallatie is geschat op 50 %, van de 2000 kg arseen emitteert 1000 kg naar het oppervlaktewater, het resterende deel wordt afgevoerd als zuiveringsslib.

Ook via afspoeling van arseenhoudende kunstmeststoffen kan emissie naar het oppervlaktewater plaatsvinden. Een kwantitatieve schatting van deze emissie is vanwege het ontbreken van de benodigde gegevens niet mogelijk.

Depositie en afspoeling van arseenbevattend regenwater levert een relatief grote bijdrage aan de arseen belasting van het oppervlaktewater. Uitgaande van een depositie van 4,7-7,7 g/ha.jaar (zie hfdst. 3) en een afspoeling van 1,5 % van de totale depositie (9) en een wateroppervlak van 4720 km² (excl. Noordzee en Waddenzee) kan de belasting van het oppervlaktewater met arseen geschat worden op 2200-3600 kg/jaar. De belasting ten gevolge van droge depositie bedraagt 330-1270 kg/jaar. De totale bijdrage van depositie komt daarmee op 2500-4800 kg/jaar.

Op basis van de waterafvoer en de arseenconcentratie bij Lobith (Rijn) en Eysden (Maas) in 1986 kan de arseenvracht die via de grote rivieren Nederland binnenkomt geschat worden op 205.10³ kg/jaar (10 en 11).

4.2.2 Arseenstromen naar de Noordzee

Het Nederlandse deel van de Noordzee, bestaande uit de Nederlands territoriale drie-mijlszône en het Nederlands deel van het Continiaal Plat, is relatief ondiep (maximaal ca. 50 m). In de Noordzee monden een aantal waterlopen uit. De belangrijkste zijn het Haringvliet, de Nieuwe Waterweg en het IJsselmeer. Deze vormen samen met baggerspeciéstortingen en neerslag de belangrijkste bronnen van verontreiniging. Tabel 4.2 laat de bijdrage van verschillende bronnen aan de belasting van de Noordzee zien. De bijdragen van dumpingen, lozingen en rivieren zijn op metingen van enkele jaren gebaseerd.

De jaarlijkse belasting van de Noordzee met arseen bedraagt ca. 400 ton, waarvan 300 ton in de opgeloste fase en 100 ton gebonden aan vaste stof. Met het dalen van de arseengehalten in de Rijn en Maas zal ook de belasting van de Noordzee via de rivieren terug lopen. Bij het berekenen van de toevoer via baggerspecie moet de bijdrage van uit zee afkomstig sediment verrekend worden. Voor de Schelde en de Nieuwe Waterweg moet rekening worden gehouden met sedimentatie van rivierslib in het Schelde- en Rijnestuarium en met adsorptie-, desorptie- en reductieprocessen.

Behalve bijdrage van de in de tabel 4.2 genoemde bronnen komt een grote hoeveelheid arseen met de slibaanvoer via het Engels Kanaal in het Nederlandse deel van de Noordzee. De arseenvracht via het Engels Kanaal bedraagt 1375 ton/jaar, dit is 3,5 maal zo veel als via de andere bronnen.

tabel 4.2: De jaarlijkse belasting van de Noordzee met arseen. De belasting is berekend m.b.v. gegevens uit de periode 1979-1983 (12).

BRON	opgelost		particulair		totaal	
	ton	%	ton	%	ton	%
rivieren:						
-Schelde	7	2,4	6,0	6,0	13	3,3
-Haringvlietsluizen	83	27,9	34	33,7	117	29,4
-Nieuwe Waterweg	153	51,5	10,4	10,3	163	41,0
-Noordzeekanaal	6	2,0	4,6	4,6	11	2,8
-Afsluitdijk	31	10,4	13,6	12,9	44	11,1
depositie:	16	5,4			16	4,0
lozingen:						
-indirect afval	0,1	0,1			0,1	0,1
-direct afval	0,9	0,3	0,3	0,3	1,2	0,3
stortingen baggerspecie:						
-loswal Noord	-	-	31,2	31,0	31,2	7,8
-Scheveningen	-	-	1,3	1,3	1,3	0,3
-IJmuiden	-	-	0	0	0	0
TOTAAL:	297	100	100,8	100	398	100

4.3 ARSEEN IN OPPERVLAKTEWATER

4.3.1 De Rijn

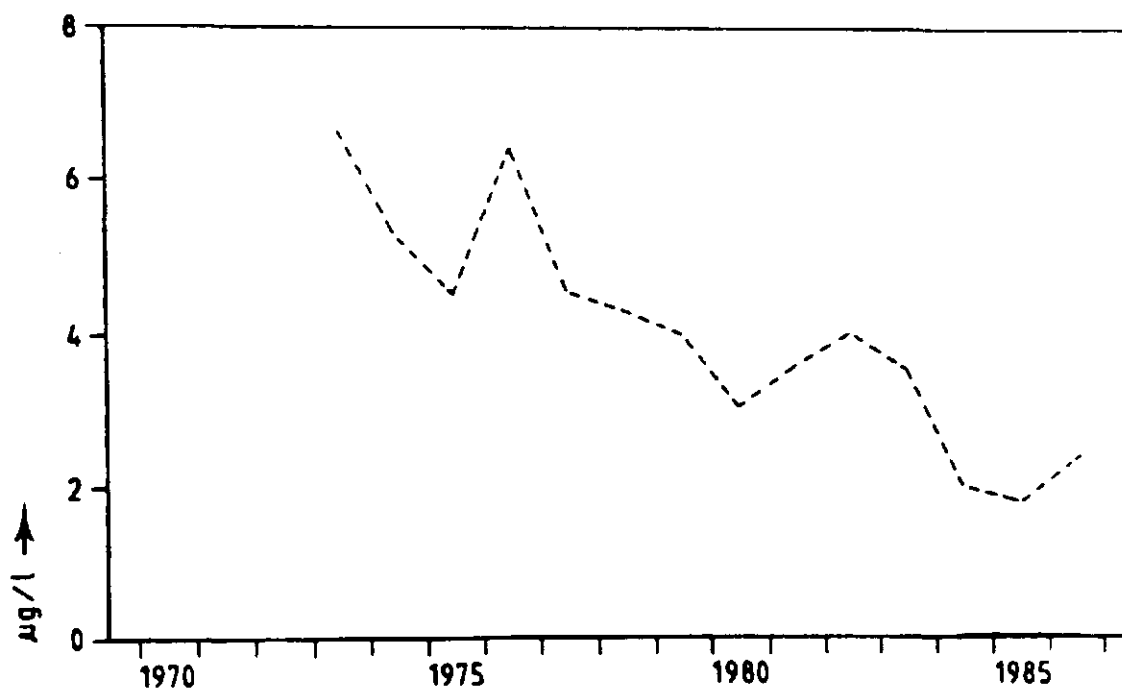
In het routineonderzoeksprogramma van Rijkswaterstaat, uitgevoerd door DBW/RIZA, wordt de kwaliteit van o.a. het Rijnwater onderzocht.

De monsternamen worden uitgevoerd door middel van steek- en verzamelmonsters. Bij steekmonsters wordt per monster een hoeveelheid water gemonsterd en geanalyseerd. Bij verzamelmonsters wordt regelmatig een monster (bijv. eenmaal per dag) genomen en in een verzamelvat opgeslagen. Het verzamelmonster wordt op gezette tijden geanalyseerd. Arseen wordt

geanalyseerd door middel van grafietoven-AAS. De detectiegrens is $0,5 \text{ mg/m}^3$ (10).

In tabel 4.3 staan de jaargemiddelde arseenconcentraties, gemeten op 5 lokaties in het stroomgebied van de Rijn en de vracht die bij Lobith het land binnenkomt. Uit tabel 4.3 en fig 4.1 blijkt dat de arseenconcentratie na 1983 een dalende trend vertoont. Dit geldt zowel voor de arseenconcentratie als voor de arseenvracht.

fig. 4.1: Verloop Sinds 1974 van de totaal arseenconcentratie in de Rijn, gemeten bij Lobith (32).



De samenwerkende Rijn en Maas waterleidingbedrijven (RIWA) meten sinds 1976 de waterkwaliteit van de Rijn (13).

Arseen wordt bepaald door middel hydride-AAS met behulp van grafietoven na destructie. Monsternamen vindt plaats door middel van steekmonsters. Sinds 1979 varieert de totaal arseenconcentratie tussen de $2,5$ en 5 mg/m^3 . De concentratie arseen van voor 1979 lag tussen de 5 - 10 mg/m^3 . Volgens de auteurs is het niet zeker dat het hier om een werkelijke daling gaat vanwege de verbetering van de analyseapparatuur sinds 1979.

jaar	waterafvoer	vracht		concentratie										
	bij Lobith m³/s	bij Lobith		Lobith¹		Hagestein		Maasluis		Vuren		Kampen		Lobith²
		totaal	opgelost	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot. opgl.	tot.
		g/s	g/s	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1974	2110	10,7	6,9	5,2	3,5	3,0	-	4,9	3,9	3,0	-	5,0	-	-
1975	2114	9,5	5,7	4,5	2,7	6,8	4,8	4,6	3,3	5,5	4,0	5,3	4,0	-
1976	1324	8,1	4,1	6,4	3,2	3,9	1,8	-	-	2,6	2,5	3,1	1,8	-
1977	2161	10,0	5,8	4,5	2,8	7,0	5,5	-	-	6,5	5,0	5,5	4,0	-
1978	2390	12,1	5,3	4,3	2,2	5,1	2,4	-	-	4,9	2,3	4,5	3,1	5,4
1979	2398	10,5	5,3	4,0	2,2	5,3	2,4	-	-	4,1	2,1	4,6	1,5	3,6
1980	2572	7,9	4,1	3,1	1,8	3,3	2,3	-	-	3,8	2,4	3,3	2,5	3,7
1981	3039	11,1	6,0	3,6	2,1	4,3	2,1	-	-	4,9	2,3	3,2	2,6	3,9
1982	2787	12,2	7,0	4,0	2,4	4,1	2,7	4,0	3,0	4,5	2,5	4,0	2,7	3,5
1983	2585	11,6	4,3	3,6	1,8	4,0	-	3,2	2,5	3,5	-	3,0	-	2,8
1984	2465	5,3	3,5	2,0	1,4	2,1	-	2,0	1,7	2,3	-	1,8	-	1,8
1985	2009	3,3	2,3	1,8	1,3	2,1	1,7	1,9	1,6	1,9	1,4	1,7	1,4	1,7
1986	2460	6,3	3,4	2,4	1,5	2,1	1,5	1,7	1,3	2,0	1,4	2,0	1,4	1,8

tabel 4.3: Jaargemiddelde waterafvoer en arseenvracht die bij Lobith via de Rijn Nederland binnenkomt (ref. 11) en de jaargemiddelde arseenconcentraties op 5 locaties in het stroomgebied van de Rijn (ref. 8) in de periode 1974-1986.
¹ Monsternamen middels steekmonsters
² Monsternamen middels verzamelmonsters

jaar	waterafvoer bij Eijsden m³/s	vracht		zwevend stof			concentratie (ref. 8)						conc. (ref. 12)	
		bij Eijsden		Eijsden Keizersveer Lith			Eijsden		Keizersveer		Lith		Eijsden Keizersveer	
		totaal g/s	opgl. g/s	mg/l	mg/l	mg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l	tot. opgl. µg/l
1973	130	2,8	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1974	252	2,2	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1975	181	1,3	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1976	85	1,0	0,8	16	25	16	20,4	18,0	-	-	7,4	5,3	25,3	7,5
1977	221	1,7	1,3	23	22	21	9,6	7,6	8,0	6,0	5,9	3,9	11	6,8
1978	228	3,4	1,6	31	17	22	15,8	12,9	-	-	5,7	4,5	16	6,5
1979	279	3,9	1,3	58	27	32	13,0	9,6	10,0	7,0	6,2	4,8	13	6
1980	298	2,9	1,8	37	28	54	14,2	10,7	-	-	9,3	6,9	12	7
1981	354	3,3	1,7	55	16	33	8,6	5,4	-	-	4,9	3,2	8	4
1982	263	1,0	0,6	29	19	23	5,8	4,5	-	-	-	-	8	4
1983	303	0,9	0,4	31	12	20	3,2	1,8	-	-	-	-	5	2
1984	329	1,3	0,4	46	14	20	2,4	1,6	2,0	2,0	-	-	2	2
1985	194	0,3	0,3	20	18	16	1,9	1,7	1,6	1,4	2,0	1,8	2	2
1986	301	0,3	0,4	21	9	12	2,0	1,5	1,8	1,4	1,7	1,3	-	-

tabel 4.4.: Jaargemiddelde afvoer, vracht en concentratie arseen in de Maas over de periode 1973-1986 (ref. 8 en 12).
tot. = totaal gehalte arseen
opgl. = opgelost gehalte arseen

De jaargemiddelde totaal arseenconcentratie ligt momenteel in de Rijn rond 2 mg/m^3 . Dit is ruim beneden de 50 mg/m^3 die geldt voor grenswaarde voor de basiskwaliteit van zoet oppervlaktewater uit het IMP-Water 1984-1989 (2).

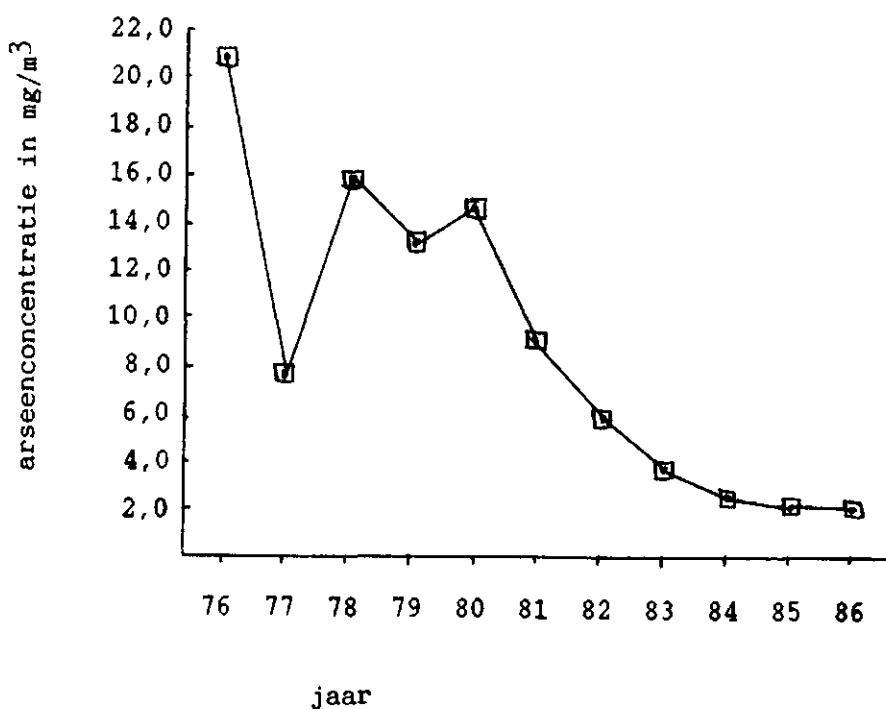
4.3.2 De Maas

In het routineonderzoek voor Rijkswateren uitgevoerd door DBW/RIZA wordt arseen gemeten op drie meetpunten in de Maas, nl. Eysden, Keizersveer en Lith (11, 14). Voor de periode 1973 tot 1986 zijn de meetgegevens gegeven in tabel 4.4.

In tabel 4.4 staan naast de RIZA gegevens ook de meetresultaten van het onderzoeksprogramma van de RIWA (15) De jaargemiddelde concentraties van het RIWA liggen in het algemeen wat hoger dan de meetresultaten van het RIZA.

Vanwege de invloed van de rivierafvoer is het moeilijk om een trend in de arseenconcentratie aan te geven. Bij hoge rivierafvoer zijn de gehalten in het zwevend sediment lager dan tijdens perioden met lage rivierafvoer, de totaal arseenconcentratie wordt hierdoor mede beïnvloed. Voor de opgeloste metaalgehalten is geen duidelijk verband tussen de rivierafvoer en de concentratie aan te tonen (16).

fig. 4.2: Verloop sinds 1976 van de totaal arseenconcentratie in de Maas bij Eysden.



Met behulp van een rekenmodel van het Waterloopkundig Laboratorium en DBW/RIZA wordt een dalende trend in de arseengehalten gesignaleerd. Bij het berekenen van de trend zijn in het model de meetgegevens gecorrigeerd voor de invloed van afvoer, zwevend stof gehalte e.d. (17). Zie ook fig. 4.2.

4.3.3 De door de Rijn en Maas gevoedde bekkens

Het IJsselmeer en het Noordelijk Deltabekken (Haringvliet, Hollands Diep) zijn de sedimentatiebekkens van resp. de Rijn en Rijn en Maas. Door het afnemen van de stroomsnelheid sedimenteren de zwevende slibdeeltjes in de bekkens. Door het sedimenteren van de slibdeeltjes met de daaraan gebonden metalen neemt de totaal arseenconcentratie in het oppervlaktewater af. In tabel 4.5 staan de arseenconcentraties in het oppervlaktewater van het IJsselmeer en het Noordelijk Deltabekken

tabel 4.5: Totaal arseen ($\mu\text{g/l}$) en opgelost arseen ($\mu\text{g/l}$) in het oppervlaktewater van het IJsselmeer en het Noordelijk Deltabekken.
¹ meetresultaten ZMAS
² meetresultaten RIZA

		1977		1978		1982		1983		1984		1985		1986	
		tot. opgl.		tot. opgl.		tot. opgl.		tot. opgl.		tot. opgl.		tot. opgl.		tot. opgl.	
Hollands Diep	H7+H6 ¹	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H8 ¹	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H9+HV36 ¹	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H9 ¹	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Haringvliet	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Haringvliet	VG2+H10 ¹	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HV9+H11 ¹	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H12 ¹	-	2,6	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nieuwe Merwede	NM15 ²	-	-	-	-	4,0	-	2,8	-	2,3	-	1,6	1,2	1,5	1,3
Haringvlietbrug	H9 ²	-	-	-	-	4,0	-	2,7	-	3,2	-	2,1	1,9	1,6	1,5
Haringvliet	sluis H12 ²	-	-	-	3,5	4,1	3,7	2,8	2,4	2,2	2,0	2,4	2,2	2,0	1,8
Ketelmeer	Y1 ¹	-	2,6	-	0,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Y3 ¹	-	2,7	-	0,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IJsselmeer	Y5 ¹	-	3,1	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Y7 ¹	-	3,1	-	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Y9 ¹	-	3,2	-	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Y11 ¹	-	3,2	-	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ketelmeer ²		-	-	-	-	2,8	2,8	2,8	2,2	1,8	1,7	2,0	1,6	1,7	1,4
IJsselmeer	Y23 ²	5,6	4,9	4,7	3,4	3,4	2,9	3,0	2,0	1,8	1,8	2,2	1,7	2,1	1,6
	Y1 ²	-	-	-	-	3,1	-	3,0	-	2,0	-	2,2	1,8	2,2	1,9
	Y2 ²	-	-	-	-	3,0	-	2,8	-	1,8	-	2,1	1,9	1,9	1,7
Veluwemeer	V8 ²	-	-	-	-	2,3	-	2,6	-	1,0	-	1,0	0,7	0,9	0,7
Eemmeer	Y125 ²	-	-	-	-	4,0	-	4,2	-	2,3	-	2,2	1,9	2,5	2,4

In het IJsselmeer daalt het arseengehalte in zwevend sediment vanaf de Ketelbrug in de richting van de Afsluitdijk. De daling in het zwevend sediment wordt veroorzaakt door verdunning met algenmateriaal en de bijmenging van geprecipiteerd CaCO_3 . De CaCO_3 precipitatie wordt veroorzaakt door een pH stijging in het IJsselmeer ten gevolge van de algenbloei in de zomer. Het IJsselmeer is vrij ondiep zodat tijdens perioden van storm opwerveling van afgezet sediment plaatsvindt.

De arseenconcentratie in het afgezette sediment is lager dan in het door de IJssel aangevoerde zwevend sediment, hierdoor treedt ook verdunning op.

Het gehalte opgelost arseen neemt licht toe in de richting van de Afsluitdijk. Waarschijnlijk is de toename het gevolg van de toename van de pH. In de richting van de Afsluitdijk neemt de pH toe van 7,4 tot 8,6 (16). Bij een hoge pH neemt de adsorptie van As^{5+} af en blijft arseen in oplossing. Daarnaast is arseen in het poriënwater in de vorm van AsFeOH aan het slib gebonden. Tengevolge van de reducerende omstandigheden wordt Fe^{3+} gereduceerd tot Fe^{2+} , waardoor het arseen in oplossing komt en bij erosie van de sedimentlaag naar het oppervlaktewater diffundeert (16).

Voor het Haringvliet geldt, net als voor het IJsselmeer, dat de gehalten arseen in het zwevend sediment in stroomafwaartse richting afnemen. De opgeloste arseengehalten blijven op een gelijk niveau in stroomafwaartse richting. Het Haringvliet is dieper dan het IJsselmeer zodat het proces van erosie van sediment en het vrijkomen van poriënwater een minder belangrijke rol speelt. De pH neemt in het Haringvliet toe in stroomafwaartse richting zij het minder sterk dan in het IJsselmeer (16).

Als gevolg van het afnemen van de arseenconcentratie in de Rijn en Maas zijn ook de gehalten in het IJsselmeer en Haringvliet gedaald. De totaal arseengehalten in de bekkens variëren tussen de 1-2,5 mg/m^3 in 1986 tegen 2,3-4,1 mg/m^3 in 1982. De grenswaarde voor de basiskwaliteit van zoet oppervlaktewater (50 mg/m^3) wordt niet overschreden.

Voor het IJsselmeer en Haringvlietbekken is een arseenbalans opgesteld (zie tabel 4.6). De balans is gebaseerd op gegevens uit tabel 4.3, 4.4 en 4.5 en ref. 16. De in- en output van arseen aan zwevend slib is geschat uit het opgelost en totaal arseengehalte. De bijdrage van de depositie is geschat op basis van een gemiddelde depositie van 6 g/ha.jaar en een

oppervlakte van 20.000 ha voor het IJsselmeer en 4000 ha voor het Haringvliet.

Tabel 4.6: Arseenbalans voor 1986 voor het IJsselmeer en het Haringvlietbekken. Alle getallen in ton/jaar.

¹ gegevens uit ref. 16

² concentratie bij Lith

INPUT IJSELMEER				OUTPUT IJSELMEER					
	waterinvoer ¹ m ³ /jaar	conc. mg/m ³	input arseen		water uit ¹ m ³ /jaar	conc. mg/m ³	output arseen	accu- mulatie	acc. in % van de input
IJssel:				Afsluitdijk:					
- opgelost	11,3.10 ⁹	1,4	15,8	- opgelost	13,4.10 ⁹	1,9	25,5	- 9,7	65%
- zwevend	11,3.10 ⁹	0,6	6,8	- zwevend	13,4.10 ⁹	0,3	4	+ 2,8	41%
Depositie			1,2	Depositie				(+ 1,2)	
TOTAAL:			23,8				29,5	- 5,7	24%

INPUT HARINGVLIETBEKKEN				OUTPUT HARINGVLIETBEKKEN					
	waterinvoer ¹ m ³ /jaar	conc. mg/m ³	input arseen		water uit ¹ m ³ /jaar	conc. mg/m ³	output arseen	Accu- mulatie	acc. in % van input
Nieuwe Merwede:				Haringvliet +					
- opgelost	26.10 ⁹	1,3	33,8	Dordse Kil:					
Maas:				- opgelost	35,5.10 ⁹	1,8	63,9	- 18,7	41%
- opgelost	8,8.10 ⁹	1,3 ²	11,4	- zwevend	35,5.10 ⁹	0,2	7,1	+ 1,6	18%
Nieuwe Merwede:									
- zwevend	26.10 ⁹	0,2	5,2						
Maas:									
- zwevend	8,8.10 ⁹	0,4 ²	3,5	Depositie:				(+ 0,2)	
Depositie:			0,2						
TOTAAL:			54,1				71,0	- 16,9	31%

In zowel het IJsselmeer als het Haringvliet is sprake van een negatieve netto accumulatie van opgelost arseen. Uit het IJsselmeer wordt relatief meer opgelost arseen verwijderd dan uit het Haringvliet. Dit verschil wordt veroorzaakt doordat diffusie van opgelost arseen uit het poriënwater, ten gevolge van erosie van de sedimentlaag, naar het oppervlaktewater in het IJsselmeer een belangrijker rol speelt dan in het Haringvliet (16). Netto treedt in het sediment wel accumulatie van arseen op. De mate van accumulatie zal afhankelijk zijn van de lokatie. Verwacht mag worden dat bij de monding van de IJssel, Nieuwe Merwede en Maas de sedimentatie en daarmee ook de accumulatie het grootst zal zijn.

4.3.4 Niet-Rijkswateren

In het kader van het Project Integratie Milieumetingen (PIMM) van de Provincie Zuid-Holland zijn in 1983 en 1984 in Midden-Delfland en Bodegraven-Noord (veenweidegebieden) en in 1985 in de Centrale Droogmakerij, het gebied tussen Zoetermeer, Boskoop en Bleiswijk, (akkerbouwgebied op klei) de arseengehalten in het oppervlaktewater bepaald.

De monsterplaatsen liggen in kleine poldersloten midden in het landelijk gebied, zodat er geen beïnvloeding via directe lozingen van huishoudelijk of industrieel afval te verwachten is. De resultaten staan in tabel 4.7 vermeld.

tabel 4.7: De gemiddelde arseenconcentratie (mg/m^3) in het oppervlaktewater van enkele lokaties in Zuid-Holland (18, 19 en 20).

Bodegraven-Noord (veenweide)			Midden-Delfland (veenweide)		Centrale Droogmakerij (akkerbouw)	
	n	gemiddelde	n	gemiddelde	n	gemiddelde
1983	6	7 (s.d. 1,4)	6	8,5 (s.d. 2,2)	-	-
1984	8	2 (s.d. 1,0)	11	5,0 (s.d. 2,0)	-	-
1985	-	-	-	-	18	5,0 (s.d. 4,2)

De verschillen tussen 1983 en 1984 voor Midden-Delfland en Bodegraven-Noord zijn waarschijnlijk te wijten aan het feit dat slechts eenmaal een monster is genomen. Bij een dergelijke monsternamen methode is er sprake van een momentopname. De kwaliteit van het water in de onderzochte gebieden wordt sterk beïnvloed door onder andere peilbeheersing en verversing in het kader van het kwaliteitsbeheer.

Tussen de verschillende gebieden zijn geen grote verschillen gevonden.

Verscheidene water- en zuiveringsschappen hebben arseen in hun meetprogramma opgenomen. In het Hoogheemraadschap van Delfland (21) varieerde het jaargemiddelde van 1985 voor 8 monsterpunten tussen de 3,4 en 7,2 mg/m^3 met een gemiddelde van 5,1 mg/m^3 . In het waterschap Regge en Dinkel (22) varieerde het jaargemiddelde van de monsterplaatsen in 1985 tussen de 1,8 en 2,8 mg/m^3 en in het Hoogheemraadschap West-Brabant lagen de jaargemiddelden concentraties van 1986 en 1987 tussen de 2 en 3 mg/m^3 (23).

De gemeten gehalten arseen overschrijden bijna nooit de norm voor de kwaliteit van oppervlaktewater geschikt voor de bereiding van drinkwater (norm = 20 mg/m^3) of de norm voor de basiskwaliteit van het zoete oppervlaktewater (50 mg/m^3).

Door de Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (CUVWO) (24) wordt sinds 1985 in een landelijke rapportage een globaal overzicht gepubliceerd van de fysisch-chemische kwaliteit van de

Nederlandse oppervlaktewateren. Voor de meetpunten in de Rijkswateren en niet-rijkswateren wordt de gemeten waterkwaliteit getoetst aan de norm voor de basiskwaliteit van zoet oppervlaktewater. Voor arseen bedraagt deze 50 mg/m³. In 1985 werd op 197 en in 1986 op 185 lokaties getoetst. Geen enkele maal werd een overschrijding van de norm geconstateerd. Bij het grootste gedeelte van de meetpunten lagen de gehalten onder de 10 mg/m³ (15).

4.3.5 De Noordzee

Op basis van zware metaalgehalten in de oceaan, zoutgehalte en geschatte natuurlijke gehalten in rivierwater is een referentiewaarde voor het opgelost arseengehalte in de Noordzee berekend. De referentiewaarde is bij een zoutgehalte tussen de 30 en 34 ‰ 1-1,5 mg/m³ en benadert de natuurlijke concentratie in het zoute water zo dicht mogelijk (25). In het kader van het Joint Monitoring Programme is het gehalte totaal en opgelost arseen in zeewater onderzocht. Voor de totaal arseengehalten varieerden de gemeten gehalten tussen de 1,6 en 9,5 mg/m³. De opgelost arseengehalten variëren tussen de 1,0 en 5 mg/m³ (zie tabel 4.8). De referentiewaarden voor opgelost arseen worden voornamelijk in de Westerschelde en dichtbij de Noordzeekust overschreden.

tabel 4.8: Totaal en opgelost arseenconcentraties in de Noordzee en daaraan gerelateerde wateren (1986). Het zoutgehalte is 34,05 ‰ (26).

	totaal arseen mg/m ³	opgelost arseen mg/m ³
Noordzee 70 km	1,6-1,7	tot 1,5
Noordzee 20-30 km	1,9-2,6	1,3-2,1
Noordzee 0-10 km	2,1-9,5	1,4-2,5
Eems-Dollard	3,0-4,8	1,0-1,3
Waddenzee	n.d.	n.d.
Oosterschelde	2,9	1,9
Westerschelde	7,0-10,6	2,3-5

4.3.6 De Westerschelde

De Westerschelde omvat het Nederlandse deel van het Schelde-estuarium. Belangrijke bronnen van verontreiniging zijn de Schelde, lozingen van huishoudens en industrie en afvalgipslozingen. In 1980/81 is de belasting van de Westerschelde door directe huishoudelijke en industriële afvalwaterlozingen geschat op 5,2 ton arseen per jaar (27).

Door vermenging van relatief schoon zwevend slib uit de Noordzee met gecontamineerd zwevend slib uit de Schelde daalt het totaal arseengehalte in de Westerschelde in westelijke richting (zie tabel 4.9). Voor de korte periode waarover meetgegevens beschikbaar zijn, is geen trend in de tijd te onderkennen.

tabel 4.9: Totaal en opgelost arseenconcentratie (mg/m^3) in de Westerschelde in de periode 1983-1986 (11).

	1983 tot. opgl.		1984 tot. opgl.		1985 tot. opgl.		1986 tot. opgl.	
Schaar van Ouden Doel	10,7	7,5	10,5	6,7	10,7	6,9	8,5	6,2
Lamswaarde	-	-	-	-	8,5	6,8	8,0	6,1
Hansweert	7,3	-	6,2	-	7,4	6,2	7,8	5,6
Terneuzen	6,0	-	5,1	-	5,8	4,1	6,3	4,3
Vlissingen	4,2	2,6	3,5	2,4	4,0	3,0	4,4	2,6

4.4 ARSEEN IN WATERBODEMS

4.4.1 Algemeen

Het door rivieren aangevoerde water is in belangrijke mate verontreinigd met contaminanten, welke voor een groot gedeelte aan slibdeeltjes gebonden zijn. Door het afnemen van de stroomsnelheid in de benedenloop van een rivier sedimenteren de slibdeeltjes en daarmee ook de contaminanten. In de loop van jaren zijn op deze wijze de waterbodems van de sedimentatiebekkens van Rijn en Maas ernstig vervuild geraakt met zware metalen. Daarnaast kan door nalevering van zware metalen uit het sediment de vervuilde waterbodem een bron voor contaminanten voor het oppervlaktewater en de in het sediment levende organismen worden.

Door inzijing van water uit verontreinigde waterbodems kan bovendien de grondwaterkwaliteit beïnvloed worden.

De concentratie zware metalen en arseen in sedimenten is onder andere afhankelijk van de samenstelling en de herkomst van het slib. Om sedimenten onderling te kunnen vergelijken is het noodzakelijk om te corrigeren voor de samenstelling. Hiertoe kan worden gecorrigeerd voor de korrelgrootteverdeling van het monster. Meestal wordt de concentratie bij 50% slibdeeltjes $< 16 \mu\text{m}$ gebruikt. Hiervoor worden van een lokatie een aantal monsters geanalyseerd op het percentage slib $< 16 \mu\text{m}$ en de metaalconcentratie. Door deze punten wordt een regressielijn getrokken. De concentratie bij 50% $< 16 \mu\text{m}$ kan zo worden afgelezen. Een andere mogelijkheid is om het totaalgehalte in de korrelgroottefractie $< 63 \mu\text{m}$ uit te drukken.

Voor de beoordeling van baggerspecie is door Rijkswaterstaat, Directie Benedenrivieren een indeling in drie klassen op basis van herkomst gemaakt. De grenswaarden voor de klassen I, II en III bedragen voor arseen resp. 23, 32 en 110 mg/kg op basis van 50% slib $< 16 \mu\text{m}$. Specie uit klasse I niet of nauwelijks verontreinigd, klasse II is matig verontreinigd en klasse III-specie is verontreinigd. Voor lokaal ernstig verontreinigde baggerspecie wordt een klasse IV onderscheiden (28).

De fysische samenstelling van de waterbodem is van invloed op de milieueffekten die door het gehalte aan zware metalen en arseen veroorzaakt worden. Om nu de waterbodem van verschillende locaties onderling te kunnen vergelijken wordt gebruik gemaakt van een standaardbodemsamenstelling en een berekeningswijze om de gemeten gehalten aan verontreinigingen in sediment van afwijkende samenstelling daaraan te relateren. De standaardbodem is gedefinieerd door het gehalte organisch stof en de lutumfractie (dit is het percentage deeltjes $< \mu\text{m}$), resp. 10 en 24 gewichtsprocenten van het droge stofgehalte. In 1986 zijn in het waterbodemoverleg van RWS/DGMH advieswaarden opgesteld voor metalen in waterbodems en zwevend materiaal (3). In het onderwaterbodem overleg van RWS/DGMH zijn advieswaarden opgesteld voor metalen in waterbodems en zwevend materiaal (3). Bij de afleiding van de advieswaarden is voor de waterbodem uitgegaan van een standaardbodem, analoog aan de afleiding van de voorlopige

referentiewaarden bodemkwaliteit uit de discussienota "Bodemkwaliteit" (zie § 5.3). De advieswaarden worden onderscheiden in streef-, richt- en grenswaarden. Voor het arseengehalte in de waterbodem bedragen de waarden resp. 25, 40 en 100 mg/kg droge stof, terwijl voor zwevend materiaal de waarden 50, 60 en 150 mg/kg droge stof bedragen.

In het Milieuprogramma 1989-1992 (28) zijn de voorlopige waarden opgesteld voor de algemene milieukwaliteit waterbodem en de voorlopige C-waarde voor waterbodems (signaleringswaarde). De waarden hebben betrekking op de standaardbodem en bedragen voor arseen resp. 29 mg/kg droge stof en 100 mg/kg droge stof.

Op basis van de bodemstelling kan de algemene milieukwaliteit van iedere waterbodem berekend worden volgens $[As] = 15 + .4 (L+H)$. De berekeningswijze is analoog aan de berekeningsmethode voor de referentiewaarde bodemkwaliteit (zie § 5.3).

De voorlopige waarden voor de algemene milieukwaliteit waterbodem worden gebruikt in het intern beleid waterbodem tot andere waarden worden vastgesteld (28).

In dit rapport worden de gemeten arseengehalten in de waterbodem, indien mogelijk, vergeleken met de algemene milieukwaliteit waterbodem.

4.4.2 Waterbodem van zoete wateren

Ruimtelijke spreiding van concentraties

In 1984 is door het Waterloopkundig Laboratorium een inventarisatie onderzoek uitgevoerd naar de kwaliteit van de waterbodems van Rijkswateren in Nederland (29). De gegevens voor dit project zijn toegeleverd door de waterbeheerders van de rijkswateren.

De kwaliteitsgegevens zijn per regio weergegeven in tabel 4.10.

Vergelijking van de gemiddelde gemeten arseengehalten met de streefwaarde van de standaardwaterbodem laat zien dat alleen in de Rotterdamse havens de streefwaarde iets overschreden wordt. De waterbodemsamenstelling is in dit onderzoek niet vermeld zodat vergelijking met de streefwaarde van een standaardbodem slechts een indicatie geeft van de kwaliteit. In vergelijking met cadmium, kwik en lood waar in op één na alle gebieden de richtwaarde overschreden wordt is

het sediment van de rijkswateren wat arseen betreft nauwelijks tot matig verontreinigd.

tabel 4.10: Overzichtstabel van de gemiddelde en mediane arseengehalten in de waterbodems van de Nederlandse Rijkswateren in 1984 (29).
n = aantal monsters, gecorrigeerd is voor het gehalte arseen bij $50 \% < 16 \mu\text{m}$.

regio	gemeten waarden			gecorrigeerde waarden		
	n	gem.	med.	n	gem.	med.
Rijn- en Rijntakken	58	22	20	32	34	25
Maas- en Maastakken	18	21	16	11	28	27
Hollandse IJssel	26	23	19	6	19	20
Rotterdamse Havens	105	27	25	102	26	23
Nieuwe Maas, Oude Maas, Nieuwe Waterweg	34	11	10	19	16	19

Periodiek worden door Gemeentewerken Rotterdam in samenwerking met Rijkswaterstaat de waterbodem in de havens en vaarwegen in het benedenrivierengebied bemonsterd. De monsters zijn ontsloten volgens NEN 6465 en arseen is geanalyseerd volgens NEN 6669. De detectiegrens is 2 mg/kg. In 1986 is bemonsterd vanaf de van Brieneoordbrug tot aan de uitmonding van de Nieuwe Waterweg (30). Tabel 4.11 geeft een overzicht van de metingen.

Tabel 4.11: De in 1986 gemeten gemiddelde, minimale en maximale arseengehalten in de Rotterdamse havens (30).
Ter vergelijking is per lokatie de op basis van organisch stof- en lutumgehalte berekende algemene milieukwaliteit waterbodem vermeld.

lokatie	aantal monsters	gemiddelde mg/kg d.s.	traject mg/kg ds	% org. stof	% lutum	algemene milieukwaliteit
Waalhaven	14	28	17-43	8,6	19	26
Merwehaven	2	37	30-44	12,0	26	30
Eemhaven	7	28	19-40	9,2	22,4	28
2° Petroleumhaven	6	32	26-38	9,7	29	31
1° Petroleumhaven	6	26	19-32	9,0	29	30
monding Botlek	5	15	9-22	4,0	14	22
3° Petroleumhaven	4	29	25-31	8,7	34	32
Callandkanaal	6	19	11-25	5,4	22,5	26
Chemiehaven	2	35	33-37	10,0	33	32
Maasmond	5	21	16-25	6,5	28,2	29
Eurogeul	3	4	4	1,1	2,3	16
IJswal Noord	6	6	3-10	1,0	3,3	17
Nieuwe Waterweg:						
- kamer 1005-1013	9	12	8-20	4,3	12	22
- kamer 1020-1022	6	8	6-9	1,8	5,8	18
- kamer 1022	3	5	4-5	0,1	1	15

Naast het gehalte arseen is ook het percentage organisch stof en het percentage slib $< 2 \mu\text{m}$ bepaald zodat de gemeten gehalten gerelateerd kunnen worden aan de algemene milieukwaliteit waterbodem uit het Milieuprogramma 1989-1992 (28).

De gemiddelde arseengehalten liggen op bijna de helft van de lokaties iets boven het niveau van de algemene milieukwaliteit waterbodem. De gehalten dalen vanaf de Van Brienenoordbrug richting de monding van de Nieuwe Waterweg. De daling van de gehalten in de richting van de Noordzee wordt veroorzaakt doordat vermenging optreedt met schoner zeeslib.

Van het Noordelijk Deltabekken (Haringvliet, Hollands Diep, Nieuwe Merwede en Amer) vallen op grond van het arseengehalte in het sediment, de waterbodems van de Nieuwe Merwede, het oostelijk deel van de Amer en het westelijk deel van het Haringvliet in de door RWS/DBR vastgestelde klasse 3. Het overig deel van de waterbodem van de Amer valt in klasse 2, het Hollands Diep valt in Klasse 1 tot 2. Op grond van de arseengehalten valt geen één waterbodem in het Noordelijk Deltabekken in klasse 4. Een verklaring voor het feit dat arseen nergens boven de klasse 3 concentratie uitkomt is dat arseen ten opzichte van zware metalen meer in opgeloste vorm aanwezig is (31).

In het kader van het Project Integratie Milieumetingen van de provincie Zuid-Holland (PIMM) is in drie achtereenvolgende jaren op verschillende lokaties in de provincie de kwaliteit van de waterbodem bepaald (zie tabel 4.12). De monsters zijn ontsloten door middel van HNO_3/HCl en geanalyseerd met behulp van hydride-AAS. Gegevens over het lutumgehalte en de organische stoffractie ontbraken zodat voor de bepaling van de kwaliteit van de waterbodem geen vergelijking is gemaakt met de algemene milieukwaliteit waterbodem uit het Milieuprogramma 1989-1992 (28).

Bemonsterd is in de veenweidegebieden Bodegraven-Noord en Midden-Delfland (1983 en 1984), in 1985 in een akkerbouwgebied op klei, gelegen tussen Zoetermeer, Boskoop en Bleiswijk (Centrale Droogmakerij) en in 1986 in de Bollenstreek (gebied tussen Lisse, Noordwijk en Heemstede).

De hogere arseengehalten in Bodegraven-Noord t.o.v. Midden-Delfland kunnen mogelijk verklaard worden door de aanwezigheid van een hogere fractie slib $< 16 \mu\text{m}$ in Bodegraven-Noord, waardoor er grotere absorptie

van arseen optreedt.

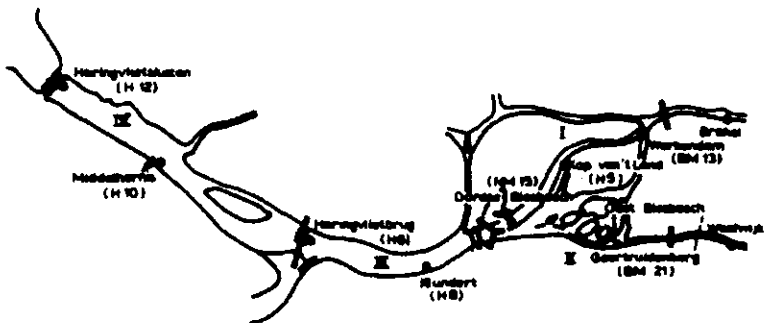
tabel 4.12: Het gemiddelde en de standaarddeviatie (s.d.) van het arseengehalte in de waterbodem op verschillende locaties in Zuid-Holland (18, 19 en 20).

	aantal monsters	gemiddelde mg/kg d.s.	s.d.
Bodegraven-Noord 1983	6	14	6
Bodegraven-Noord 1984	8	19	4
Midden-Delfland 1983	6	2,5	0,6
Midden-Delfland 1984	11	13	4
Centrale Droogmakerij 1985	20	10,7	4,0
Bollenstreek 1986	15	7,1	4,1

Trends in de tijd

In 1970 werd het Haringvliet afgesloten door het gereedkomen van de Haringvlietsluizen. Voor de afsluiting werd het vervuilde rivierslib gemengd met het bij vloed naar binnenkomende relatief schone zeeslib. Dit resulteerde in een daling in de gehalten in zeewaartse richting. Na de afsluiting treedt er geen vermenging meer op en bezinkt al het vervuilde slib in het bekken. Verwacht werd dat na de afsluiting de gehalten zware metalen in het sediment van het Haringvlietbekken de metaalniveaus in het door de Rijn en Maas aangevoerde slib zouden benaderen.

fig. 4.3: Monsterpunten in het Haringvliet (32)



Door het Waterloopkundig Laboratorium afd. Haren is de metaalbelasting van het afgezette sediment sinds de afsluiting in 1970 van het Haring-

vliet gemeten. Tussen 1970 en 1980 zijn op 12 verschillende tijdstippen in Maas, Nieuwe Merwede, Hollands Diep en Haringvliet monsters genomen. De monsterlocaties staan in figuur 4.3. Vlak na de afsluiting waren de metaalniveaus op de lokaties NM15 en BM13 hoger dan bij de Haringvliet-sluizen op H10 en H12 (zie tabel 4.13). In 1975 zijn zoals verwacht de metaalniveaus op H10 en H12 gestegen behalve voor arseen. Op H10 bedroeg de daling van arseen ten opzichte van 1971 50% en op H12 13%. Na 1975 dalen de arseen en zwaar metaalgehalten op de lokaties H10 en H12 of blijven op hetzelfde niveau. Deze daling na een aanvankelijke stijging in de niveaus kan het gevolg zijn van de dalende zwaar metaalgehalten in het slib van de Rijn. Deze daling is ook merkbaar op de lokaties BM13 en NM15 waar voor alle metalen behalve cadmium de gehalten sinds 1971 zijn gedaald.

Een mogelijke verklaring voor de continue daling van arseen ten opzichte van de zware metalen is dat de arseengehalten in het slib van de Rijn in de periode 1970-1980 sterker zijn gedaald dan van de zwaar metaalgehalten (zie fig. 4.4)

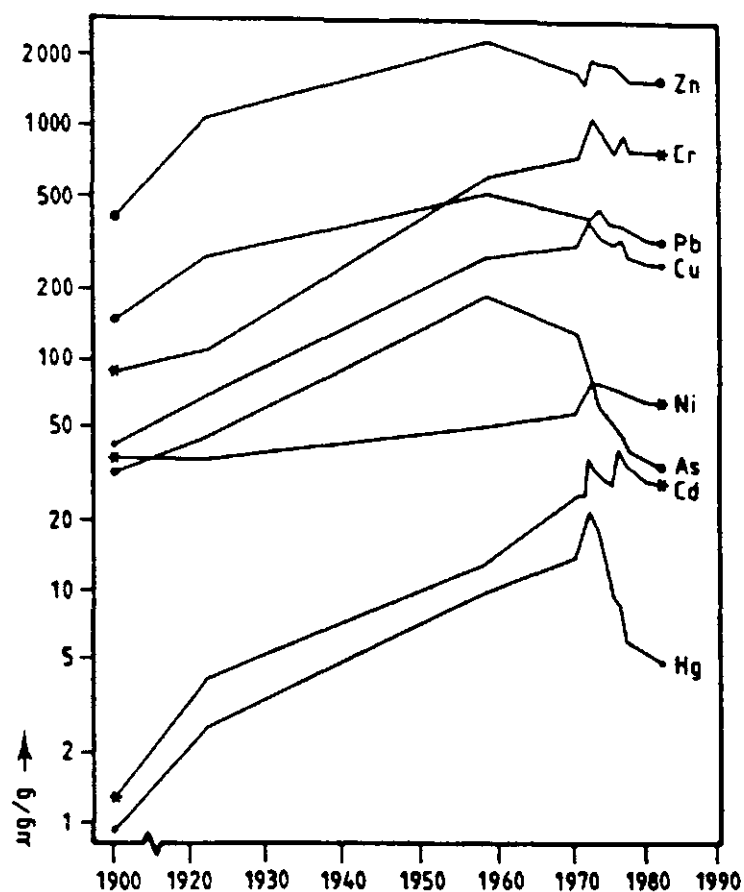
tabel 4.13: Verandering van de arseenconcentratie (in mg/kg bij $50\% < 16 \mu\text{m}$) in het sediment van het Haringvliet na de afsluiting in 1970 (32).

	Maas BM21	Nieuwe Merwede BM13 NM15	Hollands Diep H8 H9	Haringvliet H10 H12
okt 1970	44	- 105	- 62	64 -
juni 1971	26,7	111 80,7	76,8 59,1	58,3 42,1
okt 1971	-	96,3 71,0	- -	- -
mrt 1972	28,7	74,7 81,8	40,6 -	62,9 49,9
okt 1972	-	66,9 78,8	48,9 44,8	45,5 41,2
jan 1973	-	45,1 63,1	- 48,3	42,3 38,7
mei 1973	-	52,1 53,5	- -	- -
nov 1973	32,3	40,8 57,9	60,9 51,9	47,4 35,0
jan 1975	25,4	44,7 38,5	31,6 38,3	29,7 36,4
juli 1975	27,8	40,0 40,9	31,1 36,6	34,0 34,3
dec 1976	-	36,1 40,5	- -	- -
juli 1977	37,0	28,0 34,1	- -	- -
dec 1979	-	40,7 35,2	- -	- -

Door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid zijn, in de archieven opgeslagen, sedimentmonsters van de Rijn en monsters genomen op latere tijdstippen geanalyseerd op de gehalten zware metalen (33). Na een aanvankelijke stijging in de periode 1920-1960 door een sterke antropoge-

ne belasting van het Rijnwater zijn de arseengehalten momenteel gedaald tot het niveau van rond 1900 (zie fig 4.4).

fig. 4.4: Verloop van de gehalten aan zware metalen en arseen in het sediment van de Rijn (Nieuwe Merwede) sinds 1900 (33).



Poriënwater

In 1977 en 1978 zijn door het Waterloopkundig Laboratorium op diverse locaties in het Rijn-Maas stroomgebied monsters genomen van het poriënwater en door middel van hydride-AAS geanalyseerd op arseen (16). In tabel 4.14 zijn de gehalten in het poriënwater vergeleken met de gehalten in het oppervlaktewater. De gehalten arseen in poriënwater zijn in alle gebieden hoger dan in het oppervlaktewater. Uit een onderzoek van het Waterloopkundig Laboratorium, in opdracht van Gemeentewerken Rotterdam en Rijkswaterstaat, directie Benedenrivieren (34), bleek de sulfaatreductie in het sediment-poriënwatersysteem het voornaamste proces te zijn waardoor de gehalten in het poriënwater worden bepaald.

tabel 4.14: De gemiddelde arseengehalten in mg/m^3 in het poriënwater en het oppervlaktewater van diverse lokaties in het Rijn-Maas stroomgebied (16).

	Maas 1978	Nieuwe Merwede 1978	Haringvliet 1978	Ketelmeer 1977	IJsselmeer 1977
poriënwater	47	2,8	11	12	10
oppervlaktewater	2,1	1,1	1,3	2,6	3,2

Tijdens erosie van het afgezet sediment in het IJsselmeer komt poriënwater vrij. Dit is het water tussen de sedimentdeeltjes. Het vrijgekomen poriënwater kan de opgeloste arseengehalten in het oppervlaktewater beïnvloeden. Door het Waterloopkundig Laboratorium (16) is berekend dat erosie van een 0,3 cm dikke laag de opgeloste gehalten arseen in het oppervlaktewater van het IJsselmeer met 1,5% zullen verhogen. Hierbij is uitgegaan van een arseengehalte van 21 mg/m^3 in het poriënwater in de sedimentlaag van 0-2 cm en een gemiddeld gehalte van $6,0 \text{ mg/m}^3$ in het IJsselmeer.

Het diffusief transport in het IJsselmeer tengevolge van het concentratiegradient tussen poriënwater en oppervlaktewater is voor arseen berekend op 28 ton/jaar (16). Dit is hoog ten opzichte van de door de IJssel in oplossing aangevoerde arseengehalten van 15,8 ton/jaar.

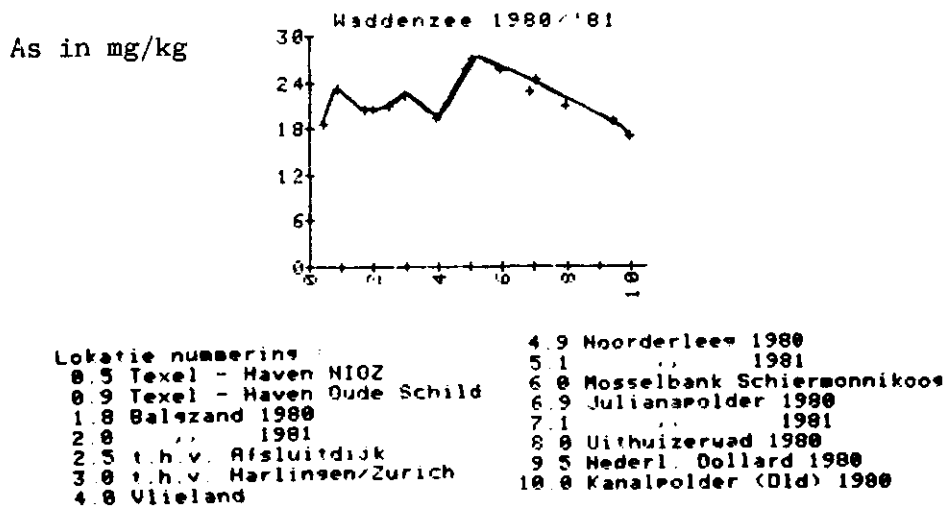
4.4.3 Waterbodem van zoute wateren

Door het Waterloopkundig laboratorium en het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid is in 1980/81 het afgezette sediment in de Waddenzee onderzocht op de aanwezigheid van zware metalen en arseen (35). De sedimentmonsters zijn genomen in de laag 0,5-1,5 cm aangezien in de toplaag van het sediment verrijkingen op kunnen treden. De analysemethode voor arseen wordt niet vermeld. De gemeten gehalten zijn gecorrigeerd voor het percentage slib $< 16 \mu\text{m}$. Om de gebieden onderling te vergelijken is het gehalte metaal bij $50\% < 16 \mu\text{m}$ gebruikt. In tabel 4.15 staat een overzicht van de meetresultaten.

tabel 4.15: Arseengehalten in het Nederlandse deel van het Waddengebied in 1980-1981 (29).

lokatie	jaar	gehalte (mg/kg bij 50% < 16 µm)
1 Texel-Haven NIOZ	1980	18,6
2 Texel-Oude Schild	1980	23,0
3 Vlieland	1981	19,5
6 Balgzand	1980	20,5
7 Balgzand	1981	20,4
9 Afsluitdijk	1981	20,9
11 Harlingen-Zürich	1981	22,2
12 Noorderleeg	1980	25,6
12 Noorderleeg	1981	27
13 Julianapolder	1980	22,9
13 Julianapolder	1981	25,3
14 Uithuizerwadpolder	1980	21,1
18 Schiermonnikoog	1981	25,8
19 Nederl. Dollard	1980	19,0
20 Kanalpolder	1980	16,8

fig. 4.5: Verloop in het arseengehalte in sedimenten van de Waddenzee van West naar Oost (29).



In 1985 is in het kader van de Nederlandse bijdrage in het Joint Monitoring Programme de concentratie van arseen in het sediment van enkele Nederlandse kust- en estuarinewateren bepaald (26). Om de gemeten gehalten te kunnen vergelijken met de algemene milieukwaliteit waterbodemaarden uit het milieuprogramma 1989-1992 Voortgangsrapportage (28) zijn

behalve de arseengehalten ook de slibfractie $< 2 \mu\text{m}$ en het percentage organisch stof weergegeven. Met behulp van deze gegevens kan voor iedere waterbodem de waarde van de algemene milieukwaliteit berekend worden (zie ook § 4.4.1). In tabel 4.16 worden de gemeten gehalten vergeleken met de algemene milieukwaliteit waterbodems.

De gehalten in het sediment van de Noordzee overschrijden nergens de waarde van de algemene milieukwaliteit.

tabel 4.16: De in 1985 gemeten arseengehalten in het sediment van enkele Nederlandse kust- en estuarinewateren (26).

lokatie	gemeten (mg/kg d.s) stof	% org.	% $< 2 \mu\text{m}$	algemene milieu- kwaliteit
Westerschelde	16,2	1,3	32,2	32
Oosterschelde	3,8	3,2	7,5	19
Noordzee (bij Noordwijk)	11,5	0,8	2,2	16
Waddenzee (bij Texel)	6,3	1,7	4,7	18
Eems-Dollard (bij Rottumeroog)	2,0	2,4	9,9	20

Tussen de meetpunten in de Waddenzee bij Texel en Rottumeroog neemt de concentratie in het sediment, evenals in het onderzoek van Waterloopkundig Laboratorium en Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, af in oostelijke richting.

4.5 ARSEEN IN AQUATISCHE ORGANISMEN

Om inzicht te krijgen in de kwaliteit van het water, de effecten op de organismen en de belasting van de mens zijn diverse monitoringprogramma's opgezet waarin de gehalten zware metalen in aquatische organismen regelmatig worden onderzocht. Arseen wordt slechts in twee monitoringprogramma's regelmatig en daarnaast nog in enkele op zichzelf staande onderzoeksprogramma's gemeten.

4.5.1 Monitoringprogramma's

Zout water organismen

Het monitoringprogramma van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" van het Ministerie van Landbouw en Visserij is gericht op de belasting van de

mens door de consumptie van visserijproducten. Dit meetprogramma wordt besproken in § 6.5.

In het kader van de verdragen van Oslo en Parijs hebben de verdragsluitende landen, waaronder Nederland, zich verbonden tot het opstellen van gezamenlijke programma's voor het registreren van de verspreiding en de werking van verontreinigende stoffen in het gebied waarop deze verdragen van toepassing zijn. In de hiertoe opgerichte Joint Monitoring Group en het daaruit afgeleide Joint Monitoring Programme for Biota (JMP) is door Nederland in 1979 voor het eerst onderzoek in het kader van dit programma uitgevoerd (26). Het programma wordt onder de verantwoordelijkheid van de Dienst Getijdewateren van Rijkswaterstaat uitgevoerd. De trendmonitoring in bot en mosselen geschiedt door DGW/IVP-TNO en voor de monitoring ten behoeve van de consumptiekwiteit van visserijprodukten wordt gebruik gemaakt van de resultaten van het programma van de LAC-Stuurgroep "Vis-verontreiniging" (zie ook § 6.5). Tabel 4.17 geeft voor 1985 een overzicht van de arseengehalten in mossel, haring, bot, garnaal en tong.

Tabel 4.17: Arseenconcentratie ($\mu\text{g/g}$ vers produkt) in diverse vissoorten bemonsterd in 1985 in het kader van het Joint Monitoring Programme (26).

vissoort	vangstlokatie	arseenconcentratie $\mu\text{g/g}$ vers produkt
garnaal	kust van IJmuiden	1900
"	Waddenzee	2000
tong	Rijnmond	3300
bot	Rijnmond	2400
haring	Rijnmond	2000
mossel	Oosterschelde	1600

Zoetwater organismen

De arseengehalten in zoetwater organismen liggen veel lager dan de gehalten in zoutwater organismen zoals blijkt uit de resultaten van een onderzoek in het kader van het project 'zware metalen in aquatische systemen'. In 1977 zijn door MT-TNO (afd. Biologie), het IB en WL de arseengehalten in aquatische organismen gemeten in het stroomgebied van Rijn en Maas (36). Bemonsterd werden het IJsselmeer, Ketelmeer, Randmeren, Nieuwe Merwede, Hollands Diep en Haringvliet. Verder werden bemon-

sterd de Rijn bij Lobith, de IJssel bij Kampen, de Waal bij Vuren en de Maas tussen de lokaties Vierlingsbeek en Keizersveer. Arseen is geanalyseerd middels neutronen activeringsanalyse, de monsters zijn na bestraling gedestruëerd en gemeten.

De Randmeren staan niet onder de directe invloed van rivierwater. Aangenomen wordt dat de gehalten in organismen hierdoor ook lager zijn. De organismen uit de Randmeren dienen als referentiekader. De arseengehalten van de organismen in Rijn en Maas verschillen weinig van de arseengehalten van de organismen in de Randmeren (zie tabel 4.18).

Voor zover de erwtemosselen aanwezig waren zijn de gehalten in de IJssel duidelijk hoger dan op andere locaties. Gehalten in organismen in direct contact met Rijnwater zijn laag, de gehalten nemen in geringe mate toe in de richting van de Afsluitdijk en de Haringvlietdam. De gehalten in organismen uit de Maas liggen op hetzelfde niveau als in organismen gemonsterd bij de Afsluitdijk en in het Haringvliet.

Het accumulatie-niveau is het hoogst bij de in het sediment levende organismen (tubificiden en schildermosselen). Het accumulatie-niveau in de boven het sediment en aan de oppervlakte van het water levende organismen is lager omdat de biologische beschikbaarheid afneemt door adsorptie en sedimentatieprocessen.

tabel 4.18: Gemiddelden van de arseengehalten in organismen ($\mu\text{g/g}$ asvrij drooggewicht) uit het Rijn-Maas stroomgebied.

Van de schelpdieren zijn de zachte weefsels en van vis werd spierweefsel geanalyseerd (36).

	Randmeren	Afsluitdijk	Rijn (IJssel, Waal)	Maas	Haringvliet	Ketelmeer, IJsselmeer
- Zoöplankton	5	5,5	3,0	4,0	4,5	4,5
- Driehoeksmossel (Dreissena spec.)	5	6,5	5,0	6,5	7,0	6,5
- Zwanemossel (Anodonta spec.)	10	7,5	5,0	9,0	8,5	8,0
- Schildermosselen (Unio spec.)	10	10,0	8,0	12,5	9,0	10,0
- Pos (Gymnocephalus cernua)	0,5	0,65	0,5	0,6	0,6	0,7
- Tubificiden	5,0	25,0	12,0	20,0	14,0	27
- Dansmuggen (Chironomiden)	1,0	-	-	-	22,0	-
- Erwtemosselen (Spaerium spec.)	-	-	20,0	5,0	5,0	6,0

4.6 EVALUATIE

De belangrijkste antropogene bronnen van arseen naar het oppervlaktewater zijn de fosforzuurgipslozingen van de kunstmestfabrieken en de uitloging van met arseenhoudende zouten geïmpregneerd hout. Een ongeveer tienmaal hogere bijdrage aan de toevoer door antropogene bronnen wordt geleverd door depositie en de arseenvracht die via de grote rivieren Nederland binnenkomt.

Sinds 1980 is er sprake van een daling in de arseenconcentraties in Rijn en Maas. Vergelijking van de jaargemiddelde concentraties wordt bemoeilijkt door de invloed van de waterafvoer op het arseengehalte en door de methode en frequentie van monsternamen. Nader onderzoek naar de optimale bemonsteringsstrategie is aan te bevelen. De arseenconcentraties van de door de Rijn en Maas gevoede bekkens vertonen eveneens een dalende trend ten opzichte van voorgaande jaren. De hoeveelheid opgelost arseen die het Haringvlietbekken en het IJsselmeer verlaat is groter dan de hoeveelheid die er instroomt. Voor arseen gebonden aan zwevend slib vindt wel accumulatie plaats. Uitgedrukt in totaal arseen is er sprake van een negatieve accumulatie in het Haringvliet en IJsselmeer.

Op basis van de resultaten uit diverse onderzoeken blijkt dat de totaal arseengehalten in oppervlaktewater ruim beneden de waarde van 50 mg/m^3 voor de basiskwaliteit van zoet oppervlaktewater blijven. De totaal arseengehalten in Rijn, Maas en de daardoor gevoede bekkens variëren tussen $2,5$ en $1,3 \text{ mg/m}^3$. In de niet-rijkswateren, o.a. in het Hoogheemraadschap Delfland, worden regelmatig hogere gehalten gevonden. Deze hogere gehalten kunnen veroorzaakt zijn door de aanwezigheid van lokale bronnen.

De arseenconcentratie in de Noordzee is dicht bij de kust (0-10 km) het hoogst, verder van de kust verwijderd dalen de gehalten. De verhoogde concentratie langs de kust kan toegeschreven worden aan de invloed van de grote rivieren, lozingen en de slibstroom die vanuit het zuiden langs de kust naar het noorden stroomt.

De opgelost arseengehalten in de Noordzee overschrijden de door Rijkswa-

terstaat opgestelde referentiewaarde van 1-1,5 mg/m³ arseen in zout water alleen in de Westerschelde en dichtbij de Noordzeekust.

Voor de presentatie van de in waterbodems gemeten zwaar metaal en arseen gehalten wordt door de verschillende onderzoeksinstanties geen uniforme methode gehanteerd. Het onderling vergelijken van de gemeten gehalten is hierdoor niet mogelijk. Het verdient aanbeveling om naast de concentratie ook het % organisch stof en het % slib < 2 µm te vermelden zodat de monsters ter vergelijking omgerekend kunnen worden naar een standaardbodem. De Nederlandse waterbodem, zowel in zoet als in zout water, is wat arseen betreft nauwelijks tot matig verontreinigd. De gemiddeld gemeten arseengehalten liggen in het algemeen onder of net boven de in het Milieuprogramma 1989-1992, Voortgangsrapportage gehanteerde waarde voor de algemene milieukwaliteit waterbodem.

Omdat arseen minder sterk aan slibdeeltjes adsorbeert dan bijvoorbeeld cadmium of chroom zal de arseenconcentratie in afgezet sediment minder snel een sterk verontreinigd niveau bereiken dan metalen die sterk aan slibdeeltjes adsorberen.

Verwacht mag worden dat door de daling van de arseenconcentratie in het water van Rijn en Maas het arseengehalte in de waterbodems af zal nemen. Meetprogramma's waarin de arseenconcentraties in waterbodems in zoet oppervlaktewater in de tijd gevolgd worden ontbreken. In het JMG kader is in 1986 een meetprogramma voor het sediment van Noordzee en Waddenzee gestart. Uitspraken over trends in arseenconcentraties in het sediment zijn daardoor pas in de toekomst te geven.

Uit de gehalten arseen in vis blijkt dat de arseenconcentraties in platvissen hoger zijn dan in rondvissen en veel hoger dan in zoetwater-vissen. Er zijn geen relaties aangetoond tussen de arseenconcentratie in zeewater en de concentratie in zeevis.

LITERATUUR

- (1) Hueck-van der Plas, E.H., ZMAS, Overzicht van onderzoek en conclusies, (1984).
- (2) IMP Water 1984-1989.
- (3) RWS/DGMH, Onderwaterbodem overleg, Interimrapport van de werkgroep: Normering (1986).
- (4) Tebodin, Bedrijfstakgewijze milieustudie kunstmeststoffenindustrie: Deelrapportage fosforzuurproducenten (1987).
- (5) Vries, S. de, Baardwijk, F.A.N. van, Afvalwateraspecten bij houtimpregneerbedrijven; RIZA notanr. 84-091 (1984).
- (6) Dongen, R. van, Logtenberg, E.H.P., Uitloging van creosoot en CCA uit geïmpregneerd hout; DBW/RIZA rapport nr. 86-34 (1986).
- (7) Meiden, A.H. van der, Azobé en naaldhout beide belangrijk voor damwandconstructies; Land + Water-nu, nr. 12: p. 55-59 (1987).
- (8) persoonlijke mededeling van dhr. Berbé (DBW/RIZA).
- (9) CUVWO VI, Diffuse bronnen van waterverontreiniging (1986).
- (10) Gogh, W. van, Resultaten van het waterkwaliteitsonderzoek in de Rijn in Nederland 1986; DBW/RIZA nota nr. 87-033 (1987).
- (11) gegevens verstrekt door DBW/RIZA.
- (12) WL, Herkomst en transport van contaminanten op de Noordzee, relatie tot de dumping van baggerspecie; WL rapport S 5981/S599 (1984).
- (13) RIWA, De samenstelling van het Rijnwater in 1984 en 1985.
- (14) Dijkzeul, A., De waterkwaliteit van de Maas in Nederland in de periode 1953-1980; RIZA nota nr. 81-048 (1981).
- (15) RIWA jaarverslagen.
- (16) Kerdijk, H.N., ZMAS deel 1: geochemische inventarisatie; rapport Waterloopkundig Laboratorium m 1468 (1983).
- (17) Schäfer, A.J., Gogh, W.G. van, De waterkwaliteit van de Maas in Nederland in de periode 1981-1984, RIZA nota nr. 85-07 (1985).
- (18) PIMM 1983, Project Integratie Milieumetingen, Bodegraven-Noord en Midden-Delfland 1983; Provincie Zuid-Holland (1986).
- (19) PIMM 1984, Project Integratie Milieumetingen, Bodegraven-Noord en Midden-Delfland 1984; Provincie Zuid-holland (1987).
- (20) PIMM 1985, Project Integratie Milieumetingen, Centrale Droogmakerij 1985; Provincie Zuid-Holland (1987).
- (21) Hoogheemraadschap Delfland, niet gepubliceerde gegevens.
- (22) Waterschap Regge en Dinkel, verslag over het jaar 1985.

- (23) Hoogheemraadschap West-Brabant, niet gepubliceerde gegevens.
- (24) CUVWO, De waterkwaliteit van Nederland in 1986, (1987).
- (25) Eck, G.Th.M. van, Sant, H. van 't, Turkstra, E., Voorstel referentiewaarden fysisch-chemische waterkwaliteitsparameters Nederlandse zoute wateren; Werkgroep van Ministerie van Verkeer en Waterstaat en VROM.
- (26) RWS/DGW, Joint Monitoring Programme 1986 (1987).
- (27) Kooij, L.A. van der, De waterkwaliteit van de Westerschelde in de periode 1964-1981; RIZA rapprt nr 82-063 (1982).
- (28) Milieuprogramma 1989-1992, Voortgangsrapportage, Tweede Kamer, vergaderkaar 1988-1989, 20803, nrs. 1-2 (1988).
- (29) Kerdijk, H.N., Inventarisatie kwaliteit onderwaterbodems rijkswateren, WL Rapport R 2120 (1985).
- (30) Gemeentewerken Rotterdam/Rijkswaterstaat, Milieuaspekten Onderhoudsbaggerspecie, deel B: resultaten monstercampagne 1986; codenr. 87-501 (1987).
- (31) RWS/ Directie Beneden Rivieren, De waterbodem van het noordelijk Deltabekken; (1987).
- (32) Kerdijk, H.N., Metaalbelasting van afgezette sedimenten in het Haringvlietbekken sinds de afsluiting in 1970; Waterloopkundig Laboratorium rapport R-1702 (1982).
- (33) Broekhoven, A.L.M., De Rijn in Nederland, Toestand en ontwikkelingen anno 1987; DBW/RIZA rapport nr. 87.061 (1987).
- (34) WL, Milieuchemische aspecten van het storten van baggerslib uit de Maasmond, de Botlek en de Waalhaven in het Oostvoornse meer; WL rapport M 1501/M1549 (1980).
- (35) Salomons, W., Eysink, W., Zware metalen in sedimenten van de Waddenzee; Waterloopkundig Laboratorium rapport M 1839 (1983).
- (36) Marquie, J.M., Kock, W.Chr. de, ZMAS deel 3: inventarisatie van gehalten in organismen; TNO rapport R83/103a (1983).
- (37) Emissieregistratie VROM
- (38) persoonlijke mededeling van dhr. Bakker (DBW/RIZA).

5 ARSEEN IN BODEM

5.1 INLEIDING

Bodem wordt in de Wet Bodembescherming omschreven als "het vaste deel van de aarde met het zich daarin bevindende grondwater".

De kwaliteit van de bodem kan gevolgen hebben voor de diverse functies van de bodem. De belangrijkste daarvan zijn het gebruik als landbouwgrond en als bron voor de winning van drinkwater uit grondwater. Een verslechterende bodemkwaliteit kan leiden tot verminderde produktie en kwaliteit van landbouwprodukten, tot ongewenste effecten op de volksgezondheid en grote uitgaven om de bodem tot een aanvaardbare kwaliteit te herstellen.

Het arseengehalte in de bodem wordt bepaald door van nature aanwezige achtergrondgehalten (deze kunnen in sommige gebieden erg hoog zijn), belasting via droge en natte depositie en door bepaalde activiteiten, zoals bijvoorbeeld de toepassing van arseenhoudende bestrijdingsmiddelen in de landbouw.

Er wordt nog geen langlopend systematisch onderzoek uitgevoerd naar de arseengehalten in bodem. Door verschillende instanties wordt incidenteel onderzoek gedaan naar het voorkomen van arseen in de bodem.

In het kader van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit wordt wel systematisch onderzoek gedaan naar arseengehalte in het grondwater.

In § 5.2 wordt een overzicht gegeven van de arseenstromen naar de bodem. In § 5.3 wordt aandacht besteedt aan het vaststellen van toelaatbare arseengehalten in de bodem en in de paragrafen 5.4, 5.5 en 5.6 staat een overzicht van de arseengehalten in bodem en grondwater.

5.2 ARSEENSTROMEN NAAR DE BODEM

In de arseenstromen naar de bodem is onderscheid te maken tussen diffuse bronnen en lokale bronnen. Tabel 5.1 geeft een overzicht van de verschillende arseenstromen naar de bodem.

tabel 5.1: Arseenstromen naar de bodem.

bron	toevoer kg/jaar	jaar	ref.
Lokaal:			
- huisvuilstort	7400-9800	1986	2
- overige afvalstort	350.000	-	2
Diffuus:			
- zuiveringsslib	540	1985	1
- lozing huishoudelijk afvalwater	200	-	2
- hagelkorrels t.b.v. de jacht	840-3400	1986	3,4
- kunstmest	onbekend	-	-
- dierlijke mest	onbekend	-	-
	359.080-364.040		
Depositie (nat + droog):	18.000-33.000	-	dit rapport
TOTAAL	376.980-396.940		

Lokale bronnen

In 1986 is van de totaal $4,3 \cdot 10^6$ ton zakkenvuil 57% gestort. Het gemiddelde arseengehalte bedroeg 3-4 mg/kg, dit komt overeen met een toevoer van 7400-9800 kg arseen/jaar (1).

Afval afkomstig van o.a. industrie, steenkoolcentrales etc. wordt gedeeltelijk gestort. Per jaar wordt ongeveer 350.000 kg arseen in de vorm van afval gestort op afvalstortplaatsen en bedrijfsterreinen. Van de 350.000 kg is 316.000 kg afkomstig van de primaire zinkproductie (zie hfdst. 2).

Diffuse bronnen

In 1985 is 104.200 ton zuiveringsslib met een gemiddeld arseengehalte van 5,2 mg/kg (d.s.) afgezet naar de landbouw. Dit komt overeen met een toevoer van 540 kg arseen/jaar (1).

De toevoer via directe lozing in de bodem van huishoudelijk afvalwater bedraagt ongeveer 200 kg/jaar (2).

De loodtoevoer ten gevolge van de veldjacht en het kleiduivenschieten bedroeg in 1986 422 ton (3). Hagelkorrels bestaan voor 0,2-0,8% uit arseen (4), dit geeft een arseentoevoer naar de bodem van 0,8 tot 3,4 ton/jaar.

Een schatting van de toevoer van arseen naar de bodem via het gebruik van fosfaatkunstmeststoffen en dierlijke mest is vanwege het ontbreken van kwantitatieve gegevens niet mogelijk.

Bij een natte depositie van 4,7-7,7 g/ha.jaar bedraagt de arseenstroom naar de Nederlandse bodem (oppervlakte 33394 km²) 15.700-25.700 kg/jaar. Voor de droge depositie (0,7-2,2 g/ha.jaar) bedraagt de toevoer 2300-7300 kg/jaar.

Door verwerking van mineralen kan arseen in het grondwater terechtkomen om vervolgens via kwel in laaggelegen gebieden weer afgezet te worden. Dit proces wordt vooral in het oosten en zuiden van Nederland aangetroffen. Een kwantitatieve schatting van de toevoer is niet mogelijk vanwege het ontbreken van de daarvoor benodigde gegevens.

5.3 TOELAATBARE ARSEENGHEALTEN IN DE BODEM

In het kader van de Interimwet Bodemsanering zijn toetsingswaarden tot stand gekomen waarmee vastgesteld kan worden of een verontreiniging al dan niet in aanmerking komt voor sanering. De toetsingswaarden bestaan uit A,B en C waarden voor bodem en grondwater. Voor grond en grondwater bedragen de A, B en C waarden respectievelijk 20, 30 en 50 mg/kg droge stof en voor grondwater resp. 10, 30 en 100 µg/l. Overschrijden de arseengehalten in de bodem de C-waarde dan is saneringsonderzoek gewenst.

Bij het vaststellen van de A, B en C waarden is geen rekening gehouden met de mobiliteit en de biologische beschikbaarheid van het element in de bodem.

In de discussienota 'Bodemkwaliteit' van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (5) worden uitgaande van de multifunctionaliteit van de bodem voorlopige referentiewaarden (VR) voor de bodem voorgesteld. Bij het vaststellen van de voorlopige referentiewaarden is rekening gehouden met de samenstelling van de bodem.

De voorlopige referentiewaarde voor een multifunctionele bodem bedraagt voor arseen 27 mg/kg droge stof en in het grondwater (verzadigde zone) 10 mg/m³. De voorlopige referentiewaarde van 27 mg/kg geldt voor een standaardbodem met 10 gewichtsprocenten organisch stof en 25 gewichtsprocenten lutum (= minerale bodemdeeltjes < 2µm).

De voorlopige referentiewaarde wordt berekend met de volgende formule:

$$VR = 1,5 \times \%org. \text{ stof} + 0,5 \times \%lutum.$$
 Met behulp van deze formule en het

percentage organisch stof en klei van de bodem kunnen de voorlopige referentiewaarden naar andere grondsoorten omgerekend worden.

Door Lexmond en Edelman (6) zijn in het kader van de VTCB (Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming) de voorlopige referentiewaarden voor de multifunctionele bodem vergeleken met de huidige achtergrondwaarden in de bovengrond van Nederlandse natuurterreinen. Het bleek dat op grond van de vastgestelde voorlopige referentiewaarde een groot deel van het landelijk gebied niet als multifunctioneel te beschouwen is. De frequentie waarmee de referentiewaarden overschreden worden hangt nauw samen met de grondsoort.

Lexmond en Edelman (6) hebben vervolgens een bovengrens afgeleid voor het normale traject van het elementgehalte in de bovengrond van natuurterreinen. Het uitgangspunt was dat er een relatie bestaat tussen het elementgehalte en het lutum- en organisch stofgehalte in de bodem. De bovengrens geeft het verschil aan tussen "normaal" en "meer dan normaal" belaste grond.

Bij het afleiden van de bovengrens is gebruik gemaakt van de door Edelman (7) gevonden gehalten in de bovengrond van Nederlandse natuurgebieden. Uitgangspunt hierbij is dat de bodem van natuurgebieden als relatief onbelast door menselijke activiteiten is te beschouwen.

De bovengrens (E_A) voor het arseengehalte in mg.kg^{-1} arseen in de bovengrond van natuurterreinen gedifferentieerd naar lutumgehalte (L) en organisch stofgehalte (H) is voor

minerale grond: $E_A = 8 + 0,04.L$ ($H < 250 \text{ g.kg}^{-1}$) en voor

moerige grond: $E_A = 25 + 0,04.L$ ($H > 250 \text{ g.kg}^{-1}$).

(Onder moerige grond wordt grond met een hoog organisch stofgehalte verstaan.)

De berekende bovengrens E_A is getoetst aan gegevens over de samenstelling van de bovenste 20 cm van landbouwgronden, bemonsterd door van Driel en Smilde (8) en Wiersma et al. (9). Van de 880 door van Driel en Smilde en Wiersma et al. onderzochte minerale monsters hebben 186 monsters (21 %) een arseengehalte hoger dan de naar lutumfractie gedifferentieerde bovengrens. De overschrijding is gezien de sterke antropogene beïnvloeding van landbouwgronden niet verwonderlijk.

Geconcludeerd kan worden dat de bovengrens bruikbaar is om antropogene beïnvloeding van de samenstelling van de bodem te signaleren.

In het Milieuprogramma 1988-1991 (10) staan de referentiewaarden bodemkwaliteit voor anorganische verbindingen vermeld. De lijst met referentiewaarden is opgesteld aan de hand van de voorlopige referentiewaarden uit de Discussienota Bodemkwaliteit en aangepast op grond van aanbevelingen uit het VTCB advies Bodemkwaliteit (6). De referentiewaarde voor iedere willekeurige bodem wordt nu voor arseen berekend volgens:

$(As) = 15 + 0,4(L + H)$, waarin het lutumgehalte (L) en het organisch stofgehalte (H) uitgedrukt worden als gewichtspercentages van de grond (10).

Voor grondwater in de verzadigde zone is de referentiewaarde voor arseen onafhankelijk gesteld van de grondsoort. De referentiewaarde bedraagt 10 mg/m³ (10).

Tabel 5.2 geeft voor drie hypothetische grondsoorten en de standaardbodem een overzicht van de referentiewaarden.

Tabel 5.2: Vergelijking tussen de voorlopige referentiewaarden (VR), de bovengrens E_A (5) en de referentiewaarden bodemkwaliteit (10), allen in mg/kg droge stof, berekend voor drie hypothetische grondsoorten en een standaardbodem.

grondsoort	% org. stof	% lutum	VR	E_A	ref. waarde
zand	5	3	10	9,2	18,2
klei	5	57	40	31	40
veen	59	3	100	26	40
standaardbodem	10	25	27	9	29
grondwater (mg/m ³)			10		10

In tabel 5.3 staat een samenvatting van de in de discussienota Bodemkwaliteit genoemde brongerichte normen in relatie tot de bodembescherming. Het betreft normen voor de maximaal toelaatbare gehalten arseen in zuiveringsslib en compost en de doseringsregels voor het brengen van arseen op de bodem (5).

De jaarlijks toegestane bodembelasting met arseen door het gebruik van zuiveringsslib en compost, rekening houdend met de maximale gehalten en de doseringsregels, is voor bouwland maximaal 20 g As/ha/jaar en voor grasland 10 g As/ha/jaar.

tabel 5.3: Brongerichte normen voor de maximaal toelaatbare arseen gehalten in zuiveringsslib en compost en de bijbehorende doseringsregels (5).

	maximaal gehalte mg/kg d.s.	doseringsregel	
		bouwland ton d.s./ha/jaar	grasland
- zuiveringsslib			
* vloeibaar	10	2	1
* steekvast	10	2	-
- compost uit zuiveringsslib	10	2	-
- compost uit ander org. materiaal	10	3	-

5.4 NORMALE ARSEENGELALTEN IN DE BODEM

Edelman (7) heeft in 40 uiteenlopende en verspreid over het land liggende natuurterreinen de bovenste 10 cm van de bodemlaag bemonsterd (zie fig. 5.1). Het bemonsteren heeft plaatsgevonden in de periode tussen de herfst van 1979 en het voorjaar van 1981.

Voor de bestudering van de spreiding op korte afstand zijn in vier gebieden in een vak van 10 x 12 m 42 monsters genomen en apart geanalyseerd. Voor de variatie op grotere afstand zijn in alle gebieden drie vakken van 10 x 12 m bemonsterd. Per vak werden de 42 monsters gecombineerd tot een mengmonster.

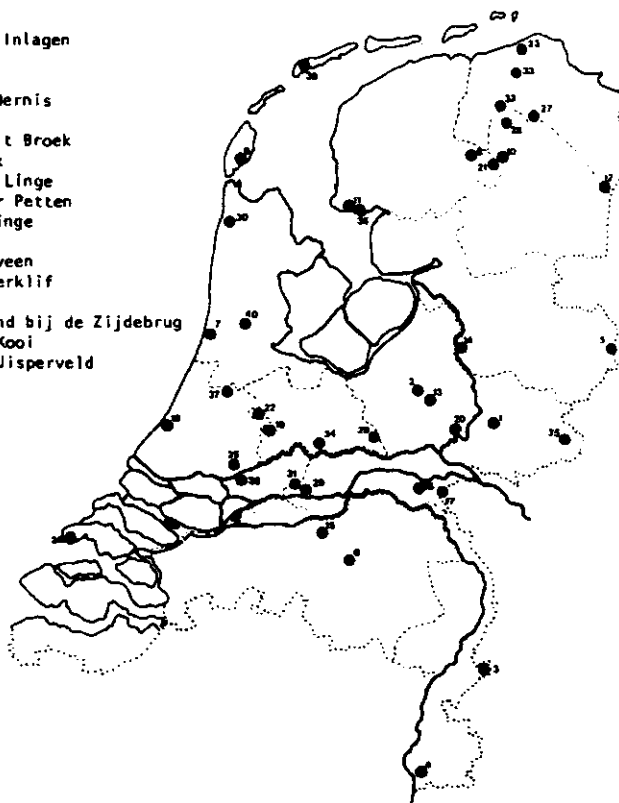
De monsters werden op arseen geanalyseerd door middel van instrumentele neutronen activeringsanalyse. De analyses zijn uitgevoerd door het IRI in Delft.

Het gemiddelde arseengehalte in de onderzochte terreinen varieert van 1,4 tot 33 mg/kg grond. In tabel 5.4 staat een overzicht van de arseenconcentraties uitgesplitst naar grondsoort.

fig. 5.1: Door Edelman (7) bemonsterde lokaties.

1. Hackfort
2. Hoog Buurlo
3. Meijweg
4. Savelsbos
5. Beuninger Achterheide
6. Kampina
7. Duin en Kruidberg
8. Bakkeveen
9. Zandkuil
10. Morgerholt
11. Rijsterbos
12. Ter Apeler Bossen
13. Spelderholt
14. Fortmond
15. Drunense Heide
16. Hernense Bos
17. Filosofendal
18. Massenaarse Duinen
19. Linschoten
20. Middachten

21. Fochteloër Veen
22. Zegveld
23. Uithuizen
24. Koudekerkse Inlagen
25. Berkenwoude
26. Blauwe Hel
27. Harense Wildernis
28. De Kleibos
29. Eendenkooi 't Broek
30. Het Wildrijk
31. Oeverlanden Linge
32. Lettelberter Petten
33. Wierde Wetsinge
34. Beverweert
35. Korenburgerveen
36. Oude Mirdumerklif
37. Geerpolder
38. Blauwgrasland bij de Zijdebrug
39. Landerumer Kooi
40. Wormer- en Jisperveld



tabel 5.4: Trajecten van de gemiddelde gehalten arseen in de boven-grond (0-10 cm) van onderzochte natuurgebieden, gegroepeerd naar grondsoort (7).

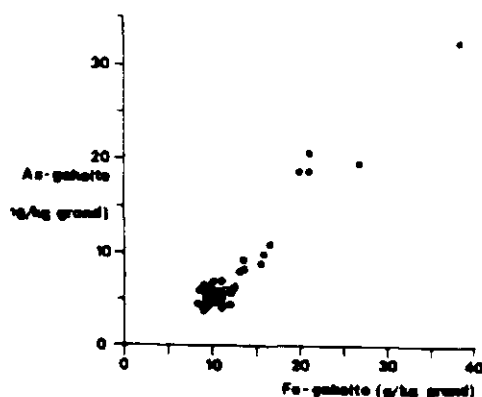
	arseengehalte in mg/kg droge grond
zand	1,4 - 8,6
zavel/leem	5,1 - 18,0
klei	12,0 - 21,0
venige klei	11,0 - 33,0
veen	4,7 - 24,0

De trajecten voor de verschillende klassen overlappen elkaar gedeeltelijk. In bodems met een toenemend kleigehalte, in de reeks zand, zavel/leem en klei, neemt het arseengehalte, zoals verwacht, toe.

In een uitgebreid onderzochte lokatie (Hackfort) zijn in 2 gebiedjes monsterpunten onderscheiden waar het arseengehalte enkele malen hoger was dan in de rest van het terrein (gemiddelde in de afwijkende gebiedjes is 18 mg/kg grond, voor de rest van het gebied bedraagt het gemiddelde 5,8

mg/kg grond). De verschillen in arseengehalten blijken gecorreleerd te zijn met verschillen in het ijzergehalte in de bodem. Het verband tussen het arseen- en het ijzergehalte staat in fig. 5.2. Een verklaring voor het verband tussen het arseen- en ijzergehalte is dat ijzer en arseen na het verweren van mineralen in de bodem omgezet worden in ijzerhydroxide en arsenaat. Arsenaat bindt sterk aan ijzerhydroxid. Spoelt ijzer onder invloed van bodemvormende processen uit dan zal het arsenaat gelijktijdig uitspoelen om elders weer afgezet te worden (7).

fig. 5.2: Verband tussen het arseen- en ijzergehalte in de bovengrond van de lokatie Hackfort (6).



Het gemiddelde arseengehalte van Nederlandse landbouwgronden is bepaald door van Driel en Smilde (8). In door heel Nederland verspreid liggende landbouwgronden zijn bodemonsters genomen uit de laag 0-20 cm. Ieder monster bestaat uit 40 submonsters. Arseen is geanalyseerd door middel van Instrumentele Neutronenactiveringanalyse. De resultaten staan in tabel 5.5.

In een inventarisatieonderzoek uitgevoerd door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid en het RIKILT is het arseengehalte bepaald in voedingsgewassen en in de daarbij behorende gronden (zowel kas als volle grond) (9). Bemonsterd is, afhankelijk van het gewas, in de periode 1977-1981. De grondmonsters zijn gedestruerd met een mengsel van HNO_3 en H_2SO_4 , na aanzuren is het arseengehalte bepaald door middel van hydride-AAS. In tabel 5.5 staan de gemiddelde arseengehalten in land- en tuinbouwgronden uit het inventarisatieonderzoek. Het gemiddelde arseengehalte van alle onderzochte percelen is 12 mg/kg d.s..

De gemiddelde arseengehalten in de grondmonsters die behoren bij land- en tuinbouwgewassen zijn niet uitgesplitst naar grondsoort zodat een vergelijking met de door Edelman (7) gevonden gehalten in natuurgebieden niet mogelijk is. Op grond van de door van Driel en Smilde gevonden gemiddelde gehalten kan gesteld worden dat de gehalten in de landbouwgronden niet verhoogd zijn ten opzichte van de gehalten in natuurgebieden. Plaatselijk

kunnen verhoogde gehalten voorkomen, waarschijnlijk vanwege het (vroeger) gebruik van arseenhoudende bestrijdingsmiddelen.

tabel 5.5: Gemiddelde arseengehalten (mg/kg droge stof) in Nederlandse landbouwgronden, uitgesplitst naar grondsoort en gebruik.

	n	arseengehalte in de grond	traject	ref.
<u>Grondsoort</u>				
Zandgronden	63	5	-	8
Kleigronden	248	14	-	8
Laagveen	40	12	-	8
Hoogveen	22	2	-	8
Löss	8	8	-	8
<u>Gebruik</u>				
Kasgrond:				
- sla	75	12	1-35	9
- tomaat	40	12	2-29	9
- komkommer	45	11	1-28	9
Tuinbouwgrond				
- spinazie	82	8	1-31	9
- waspeen	100	4	1-17	9
Akkergronden (consumptiegewas):				
- aardappel	91	18	1-80	9
- tarwe	82	16	1-44	9
- gerst	44	11	1-34	9
- haver	39	8	-	9
Boomgaarden:				
- Golden Delicious	50	13	1-43	9
- Cox's Orange Pippin	50	13	3-31	9
Akkergronden (veevoedergewassen):				
- gras	78	12	1-38	9
- snijmais	46	10	1-110	9
- suikerbieten	46	14	1-36	9

Door de provincie Zuid-Holland is in het kader van het Project Integratie Milieumetingen het arseengehalte in de bodem bepaald. Bemonsterd werd in Bodegraven-Noord (sept. 1984), Midden-Delfland (sept. 1984) en in de Centrale Droogmakerij (sept. 1985). De monsters zijn ontsloten met HNO_3/HCl en arseen is geanalyseerd door middel van hydride-AAS. In tabel 5.6 staan de onderzoeksresultaten. De monsters uit Bodegraven-Noord hebben een hoger lutumfractie en een hoger percentage organisch stof dan de monsters uit Midden-Delfland. De arseengehalten kunnen daardoor in Bodegraven-Noord hoger zijn dan in Midden-Delfland (11, 13). De in Zuid-Holland gevonden waarden vallen binnen de grenzen van de door Edelman (7) gevonden waarden in de bovengrond van natuurgebieden.

Vergelijking met de op basis van het lutum- en organisch stofgehalte berekende referentiewaarden voor een multifunctionele bodem (10) en met de bovengrens E_A berekend volgens de methode van Lexmond en Edelman (6) maakt duidelijk dat zowel de referentiewaarde als de bovengrens E_A nergens wordt overschreden (zie tabel 5.6).

tabel 5.6: Gemiddelde arseengehalten in mg/kg droge stof, het percentage organisch stof en het lutumgehalte in de bodem van Zuid-Holland (11, 12), vergeleken met de referentiewaarde bodemkwaliteit (10) en de bovengrens (E_A) voor het traject van een normale bodem (6).

gebied	n	As-gehalte (mg/kg d.s.) gem. s.d.		% org. stof gem.	% lutum gem.	ref. waarde	E_A
Bodegraven-Noord	14	11	2	33	33	41	38
-kleiig veen	8	9	1	19	31	35	20
Midden-Delfland	13	10	2	32	26	38	35
- klei							
- weinig klei							
Centrale Droogmakerij	12	14	3	4	19	24	16
- zavel	8	18	5	6	30	29	20
- klei							

De gehalten aan arseen in de Nederlandse gronden liggen in vrijwel dezelfde orde van grootte als de gehalten in Belgische gronden, nl. 0,4-25 mg/kg grond. De gegevens uit België betreffen de bovenste 10 cm van gronden in agrarische gebieden op ruime afstand van industriën (13).

5.5 GEBIEDEN MET VERHOOGDE ARSEENGELALTEN

5.5.1 IJzerrijke gronden

In Oost- en Zuid-Nederland komen op vele plaatsen ijzerrijke gronden voor. De in deze gronden aanwezige ijzerlagen (ijzeroer) kunnen naast vele andere elementen ook hoge concentraties arseen bevatten.

IJzeroer wordt aangetroffen in laaggelegen kwelgebieden. Door verwerking van mineralen in hooggelegen gebieden gaan ijzer en andere elementen in oplossing en spoelen uit naar lager gelegen gebieden. In het grondwater zijn ijzer en arseen in gereduceerde vorm aanwezig (Fe^{2+} en $HAsO_2$). In de

laag gelegen gebieden treedt kwel op waardoor het grondwater in contact komt met aerobe bodemlagen. Het opgeloste ijzer precipiteert als ijzerhydroxide. Vanwege de hoge adsorptiecapaciteit van ijzerhydroxide kunnen andere elementen coprecipiteren.

Van Pruissen en Zuurdeeg (14) hebben de metaalgehalten, waaronder arseen, in ijzeroergebieden bepaald. Op 28 lokaties in Oost- en Zuid-Nederland zijn aan de oppervlakte liggende ijzeroermonsters verzameld. In tabel 5.7 staat een overzicht van de arseengehalten in ijzeroer. Op alle bemonsterde lokaties zijn de arseengehalten sterk verhoogd ten opzichte van de referentiewaarde bodemkwaliteit (10) en de C-waarde uit de Leidraad Bodemsanering.

tabel 5.7: Gemiddelde arseengehalten (mg/kg droge stof) in ijzeroer, afkomstig uit verschillende gebieden in Nederland (14).

Gebied	n	Arseengehalte
Oude IJssel	6	390
Oost-Brabant	6	120
Drenthe	11	80
Noord-Limburg	5	160

In opdracht van de voormalige Dienst Milieuhygiëne van de provincie Gelderland is een inventarisatie naar het voorkomen van arseen uitgevoerd door het Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (15). Er is gemeten op 8 lokaties in Gelderland. Per lokatie is de bovengrond en de horizont met zichtbare ijzeraanrijking bemonsterd. Elk monster bestaat uit 20 deelmonsters. Arseen is geanalyseerd door middel van grafietoven-AAS.

De arseengehalten zijn vooral in Epe, Borculo en Hengelo verhoogd ten opzichte van de referentiewaarde bodemkwaliteit (10) en de C-waarde uit de Leidraad Bodemsanering (zie tabel 5.8).

Tijdens een indicatief bodemonderzoek voorafgaande aan geplande woningbouw in de gemeente Baarlo (Limburg) zijn arseengehalten gemeten die ver boven de C-waarde uit de Leidraad Bodemsanering liggen (zie tabel 5.8). Uit onderzoek van de afdeling geochemie van de faculteit Geologie en Geofysica van de Rijksuniversiteit Utrecht is gebleken dat de hoge arseengehalten voorkomen in de daar ter plaatse aanwezige ijzeroerlagen (16).

tabel 5.8: Gemiddelde arseengehalten (mg/kg droge stof) in de bodem van verschillende plaatsen in Nederland. Bemonsteringsdiepte in cm.

Gebied	Bemonsteringsdiepte	n	arseengehalte	ref.
Baarlo (L.)	0	5	196 (83-295)	16
	30	5	169 (113-303)	16
	60	5	167 (59-292)	16
	90	6	103 (5-240)	16
Ermelo	0-10	1*	40	15
	15-25	1*	78	15
	60-70	1*	1,8	15
Epe	0-15	1*	190	15
	30-40	1*	620	15
Apeldoorn (1)	0-15	1*	4,6	15
	40-60	1*	5,9	15
Apeldoorn (2)	0-15	1*	4,1	15
	40-60	1*	2,5	15
Gorssel	0-15	1*	28	15
	50-65	1*	16	15
Wageningen	0-15	1*	6,3	15
	30-50	1*	4,1	15
Borculo	0-15	1*	31	15
	35-55	1*	15	15
	ijzerlagen	1*	370	15
Hengelo	0-15	1*	270	15
	40-60	1*	21	15
* het betreft hier een mengmonster bestaande uit 20 submonsters.				

Vanwege de vaak van nature hoge arseengehalten die regelmatig de C-waarde overschrijden komt het bodembeschermingsbeleid in gedrang. Indien er toe overgegaan wordt om de gronden met te hoge arseengehalten te saneren dan gaat het om een geschatte 50.000 ha in Nederland (14). Het voorkomen van gronden met van nature verhoogde arseengehalten en de factoren die daarvoor verantwoordelijk zijn zouden bij normstelling speciale aandacht moeten krijgen.

5.5.2 Oevergronden Maas

Op initiatief van de werkgroep "Verontreinigde gronden" van de stuurgroep Bodem en Gewas van de Landbouw Advies Commissie is door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid in samenwerking met enkele andere landbouwinstituten onderzocht wat de betekenis is van de zware metaalbelasting van

periodiek overstroomde oevergronden van Maas, Geul en Roer op de kwaliteit van landbouwgronden en de daarop verbouwde gewassen (17). Het onderzoek is uitgevoerd in de periode 1985-1987 en er is gemonsterd op graslanden, akkerbouwgronden en tuinbouwgronden. De aantallen bemonsterde lokaties bedragen resp. 172, 175 en 81. Gemonsterd is in de bouwvoor op een diepte van 0-20 cm. Bij het bepalen van de monsterplaatsen is rekening gehouden met overstromingsfrequentie, bodemtype en bodemgebruik. De grondmonsters zijn ontsloten met koningswater, arseen is bepaald met grafietoven-AAS. Gebieden die regelmatig overstroomd worden zullen naar verhouding zwaarder belast worden met zware metalen en arseen dan gebieden die minder frequent overstroomd worden. In het onderzoek is onderscheid gemaakt in gronden met drie verschillende overstromingsfrequenties, nl. 1) tenminste 1 x per jaar, 2) tenminste 1 x per 10 jaar en 3) minder dan 1 x per 10 jaar. Spreiding van de elementgehalten binnen een overstromingsklasse kan

tabel 5.9: Arseengehalten (mg/kg droge stof) in het Maas-, Geul- en Roerdal, gemeten in de perioden 1985-1987 (17). O.F. = Overstromingsfrequentie (zie tekst).

	MAASDAL											
	O.F. 1				O.F. 2				O.F. 3			
	gem.	min.	max.	n	gem.	min.	max.	n	gem.	min.	max.	n
kalkhoudende, lichte en/of zware zavelgronden	20,0	7,8	34,2	37	17,5	9,0	42,7	39	21,8	-	-	1
kalkloze, lichte en/of zware zavelgronden	12,0	6,8	27,4	44	11,9	5,4	61,7	125	10,4	6,8	14,8	7
kalkhoudende, zware zavel en/of lichte kleigronden	23,5	12,7	32,7	16	20,4	9,5	35,2	19	-	-	-	-
kalkloze, zware zavel en/of lichte kleigronden	18,8	10,2	47,4	40	17,5	9,3	96,0	66	14,1	12,0	17,0	3
enkeerdgronden	14,7	5,4	29,2	3	6,7	4,0	8,2	8	5,0	-	-	1
overige zandgronden	7,1	5,6	7,8	3	7,6	3,9	12,0	18	7,4	6,0	9,8	8
	GEULDAL								ROERDAL			
	O.F. 1				O.F. 1				O.F. 2		O.F. 3	
	gem.	min.	max.	n	gem.	min.	max.	n	gem.	n	gem.	n
kalkrijke, lichte en/of zware zavelgronden	19,4	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
kalkloze lichte en/of zware zavelgronden	14,5	8,6	22,4	11	10,2	8,2	14,5	16	8,1	2	9,6	2
kalkloze zware zavel en/of lichte kleigronden	11,8	8,6	16,5	7	11,2	-	-	1	-	-	-	-
overige zandgronden	-	-	-	-	4,5	-	-	1	-	-	-	-

ondermeer worden veroorzaakt door een verschil in sedimentatie, verschil in mineralogische en deeltjesgrootte samenstelling van de bodem en door niet-fluviatiele toevoer van metalen.

In tabel 5.9 zijn de gemiddelde arseengehalten in de oevers van Maas, Geul en Roer weergegeven. In vergelijking met de door van Driel en Smilde (8) gevonden waarden in Nederlandse landbouwgronden (zie tabel 5.5) zijn de arseengehalten langs de Maas, Roer en Geul niet tot nauwelijks verhoogd. De hoogste gehalten worden met name op de kalkhoudende oevers aangetroffen. Voor de Maasoevers geldt dat de kalkrijke oevers gekenmerkt worden door een sterke fluviatiele beïnvloeding waardoor relatief meer slib met verhoogde gehalten aan metalen metalen kan sedimenteren.

In ref. 17 worden de gemeten waarden vergeleken met de referentiewaarden bodemkwaliteit uit ref. 10. De arseengehalten overschrijden de referentiewaarde op 7% van de lokaties op de Maasoevers. Langs de Geul en de Roer worden de referentiewaarden niet overschreden.

5.5.3 Zinkassen

De zinkverwerkende industriën in Maastricht en Eysden hebben in de afgelopen eeuw op grote schaal afvalstoffen geproduceerd. Het afval, de zinkassen, bevat relatief hoge gehalten zink, cadmium, lood, barium en arseen. De zinkassen zijn vroeger op grote schaal toegepast als wegverhardings- of ophoogmateriaal. In de omgeving van Maastricht en Eysden bevindt zich naar schatting ca. 100 km met zinkassen verharde weg (18). Slechts een klein deel van de assenwegen (< 10%) is als zodanig nog herkenbaar. De afgelopen twintig jaar zijn de meeste wegen opnieuw verhard met kiezel, beton of asfalt. In de berm van deze wegen worden nog resten van zinkassen aangetroffen. Ook in de Kempen bevinden zich assenwegen.

Door het onderzoeksbureau PBI (18) zijn 60 monsters langs assenwegen in de omgeving van Maastricht en Eysden genomen, hiervan zijn er 13 op arseen geanalyseerd. Er is op verschillende afstanden tot de weg bemonsterd. De grondmonsters zijn ontsloten door middel van koningswater, het arseengehalte is vervolgens colorimetrisch bepaald met AgDDTC.

Het grootste deel van de grondmonsters bestaat uit kalkrijke lössgrond. Vergelijking met de door van Driel en Smilde gevonden gemiddelde arseengehalten in de bovengrond van landbouwgebieden (8 mg/kg d.s.) laat zien

dat de langs de assenwegen de arseenconcentratie in de bodem verhoogd is tot een strook van ca. 2 m breedte langs de weg (zie ook tabel 5.10).

tabel 5.10: Concentratie arseen (mg/kg droge stof) in de bodem op verschillende afstanden van zinkassenwegen (18).

afstand (m)	n	gemiddelde	mediaan	traject
1	4	25,5	17,5	12-55
2	2	12,5	12,5	11-14
4	3	8,6	8,0	8-10
8	2	9,5	9,5	8-11

5.5.4 Havenslib

In opdracht van Gemeentewerken Rotterdam en Gemeentewerken Vlaardingen is in de jaren 1973-1978 door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid een inventarisatie uitgevoerd naar de contaminanten in de met havenslib opgespoten loswallen (19).

De samenstelling van de loswallen wordt bepaald door de mate van vermenging van sedimenten uit de rivier met schoon sediment uit zee, de samenstelling van het Rijnwater in het jaar van opspuiten en de granulair-samenstelling van de grond op de plaats van bemonstering in verband met de ontmenging van de verschillende korrelgroottefracties die optreden bij het opspuiten. Door deze drie factoren worden er onderling grote concentratieverschillen aangetroffen. Voor enkele loswallen staan de arseengehalten van de bodem in tabel 5.11 vermeld.

In 1978 waren er nog geen grenswaarden vastgesteld voor de maximaal toelaatbare concentratie in de grond. Vergelijking met de huidige A, B en C waarden laat zien dat de gemiddelde arseenconcentraties van de bemonsterde vakken de C waarde (50 mg/kg d.s.) in de meeste gevallen ruim overschrijden.

Ook streefwaarde voor een standaardbodem wordt ruim overschreden.

tabel 5.11: Arseengehalten in mg/kg droge stof in de bodem van polders opgespoten met baggerslib uit de Rotterdamse haven in de periode 1964-1975 (19).

	gemiddelde ¹	spreiding	opgespoten
Broekpolder	35,0-64,5 ²	11 - 123	1969-1975
Buiten Nieuwlandse polder	66,6-82,0 ³	18 - 120	1965-1969
Polder Delfland	50	13 - 70	1969
Steendijkpolder	135	44 - 294	1964
¹ Berekend bij 50 % < 16 μ m ² Gemiddelde van 14 vakken ³ Gemiddelde van 2 vakken N.B. Per vak is in de periode 1973-1978 uit de bovengrond (tot 20 cm diepte) een aantal monsters genomen. De monsters zijn alle afzonderlijk geanalyseerd en hieruit is een gemiddelde per vak berekend (19).			

5.6 ARSEEN IN GRONDWATER

In 1978 is het RIVM gestart met de inrichting van een Landelijk Meetnet voor de Grondwaterkwaliteit (20). Het meetnet omvat 370 door het hele land verspreid liggende meetpunten. Bemonsterd is op $\pm$ 10, 15 en 25 m beneden het maaiveld.

In de inrichtingsfase tussen 1979 en 1984 zijn alle meetpunten tenminste één keer bemonsterd, een gedeelte van de meetpunten twee tot drie keer. Bij circa de helft van alle waarnemingen lag het arseengehalte onder de detectiegrens (2 mg/m³). De gegevens in tabel 5.12 en 5.13 zijn afkomstig uit de eerste inventarisatieronde.

Grondwater wordt gevoed door neerslag en vanuit het oppervlaktewater (rivieren, beken, de zee enz.). De chemische samenstelling van deze bronnen is in eerste instantie bepalend voor de samenstelling van het grondwater. De invloed van de kwaliteit van het oppervlaktewater is niet direct terug te vinden in de kwaliteit van het grondwater vanwege de lage infiltratiesnelheid van het oppervlaktewater.

Het bodemtype bepaalt mede de grondwatersamenstelling (zie tabel 5.12). De hoogste arseenconcentraties worden in het grondwater van kleigebieden aangetroffen. Door het verband tussen het kleigehalte en het arseengehal-

te in de bodem en het reducerend milieu van grondwater waardoor arseen in oplossing gaat is de arseenconcentratie in kleigebieden hoger dan elders.

tabel 5.12: Arseengehalten in mg/m^3 in zoet grondwater ($\text{Cl} < 200 \text{ mg/l}$), uitgesplitst naar bodemtype (20).

	zand	rivierklei	zeeklei	hoogveen	laagveen	leem
10 m-mv	3,8	9,1	2,3	2,3	2,3	3,0
25 m-mv	2,9	5,1	1,9	2,7	2,1	3,2
* m-mv is meter beneden maaiveld.						

Ook het gebruik van de grond heeft invloed op het arseengehalte in grondwater. Natuurgebieden kunnen als door antropogene activiteiten kwalitatief onbeïnvloed gebied beschouwd worden. De gemiddelde arseengehalten in het grondwater van natuurgebieden zijn dan ook lager dan de gemiddelde gehalten in bouw- en grasland. De hoogste gehalten arseen in grondwater worden aangetroffen in graslandgebieden op klei (zie tabel 5.13). Vanwege de hoge standaarddeviatie en de lage aantallen metingen in sommige gebieden moeten de veronderstelde relaties tussen grondwaterkwaliteit en het gebruik van een gebied met enige terughoudendheid gehanteerd worden. In geen van de gebieden is een differentiatie naar diepte aantoonbaar. In infiltratiegebieden worden hogere arseenconcentraties aangetroffen dan in kwelgebieden.

In Noord-Brabant en langs de grote rivieren worden relatief hoge arseengehalten ($> 14 \text{ mg}/\text{m}^3$) gevonden ten opzichte van de rest van Nederland.

De arseenconcentraties in het grondwater overschrijden de referentiewaarde voor grondwater ($10 \text{ mg}/\text{m}^3$) en de EEG-richtlijn voor water geschikt voor menselijke consumptie ($50 \text{ mg}/\text{m}^3$) (21) in het algemeen niet. Slechts in incidentele gevallen, zoals in Noord-Brabant, wordt de referentiewaarde wel overschreden.

tabel 5.13: Arseenconcentraties (gemiddelde en standaarddeviatie)
in gebieden met zoet grondwater (Cl < 200 mg/l) (20).

	n	10 m-mv gem. mg/m ³	s.d.	n	25 m-mv gem. mg/m ³	s.d.
Bouwland:						
- zand	39	5,0	17,0	35	2,2	2,0
- klei	9	2,7	2,2	10	2,8	2,3
- veen	7	2,7	1,9	7	3,1	2,2
Grasland:						
- zand	69	4,4	10,0	66	3,0	4,1
- klei	25	8,5	26,0	19	5,6	9,9
- veen	17	2,0	0,7	17	1,8	0,6
Natuurgebied:						
- zand	43	2,3	3,0	39	2,3	1,8
- klei	3	1,8	0,8	2	2,8	1,1
- veen	4	3,1	3,3	3	3,7	2,9
Bebouwing:						
- zand	22	3,3	3,1	25	4,1	6,6
- klei	7	2,4	2,6	4	1,4	0,8
- veen	32	3,0	2,8	34	3,6	5,8
* m-mv is meter beneden maaiveld.						

5.7 EVALUATIE

De grootste toevoer van arseen naar de bodem is het gevolg van de lokale stort van afval. Het grootste gedeelte daarvan wordt als jarosiet, afkomstig van de primaire zinkproductie (316.000 kg/jaar), gestort. Depositie is de belangrijkste diffuse bron.

Voor de toetsing van de gevonden gehalten zijn drie toetsingskaders beschikbaar, 1) de A, B en C waarden uit de Interimwet Bodemsanering, 2) de door Lexmond en Edelman opgestelde bovengrens voor een normale bodem en 3) de referentiewaarden bodemkwaliteit. Bij toetsingskader 2 en 3 is gedifferentieerd naar grondsoort.

De arseengehalten in de bodem van de verschillende onderzochte gebieden in Nederland overschrijden de waarden uit de verschillende toetsingskaders in het algemeen niet. De gehalten in landbouwgronden en in natuurgebieden blijven onder de referentiewaarde bodemkwaliteit.

Alleen op de ijzerrijke gronden in het oosten en zuiden van Nederland worden arseenconcentraties aangetroffen die de C-waarde en de referentiewaarde bodemkwaliteit vele malen overschrijden. Deze sterk verhoogde arseenconcentraties zijn van natuurlijke oorsprong. De hoge arseenconcentraties zijn gecorreleerd met het voorkomen van hoge ijzergehalten. Bij het vaststellen van referentiewaarden of milieukwaliteitseisen voor arseen zou overwogen kunnen worden om de waarde naast het lutum- en organisch stofgehalte ook afhankelijk te stellen van het ijzergehalte. De arseengehalten in periodiek overstroomde rivieroeveren zijn over het algemeen niet tot nauwelijks verhoogd. Verhoogde arseengehalten komen verder voor in met havenslib opgespoten polders.

Uit vergelijking van de arseenconcentraties in grondwater met de EEG-richtlijn voor de kwaliteit van voor menselijke consumptie geschikt drinkwater (50 mg/m^3) en de referentiewaarde voor grondwaterkwaliteit (10 mg/m^3) blijkt dat in het algemeen de richtlijn en de referentiewaarde niet overschreden wordt. In incidentele gevallen, o.a. in Noord-Brabant, wordt de referentiewaarde wel overschreden.

LITERATUUR

- (1) Gegevens van RIVM/LAE (dhr. Martens).
- (2) CUVWO VI, Diffuse bronnen van waterverontreiniging (1986).
- (3) Bon, J. van, Boersema, J.J., Metallisch lood bij de jacht, de schietsport en de sportvisserij; IVEM-rapport no. 24 (1988).
- (4) Weide, S.F. van der, Anzion, C.J.M., Inventarisatie van het gebruik van arseen en arseenverbindingen in Nederland; VAR 79 (1981).
- (5) VROM, Discussienota Bodemkwaliteit, (1986).
- (6) Lexmond, M. Th., Edelman, Th., Voorlopige referentiewaarden en huidige achtergrondwaarden van het gehalte aan een aantal zware metalen en arseen in de bovengrond van natuurterreinen en landbouwgronden; VTCB, advies Bodemkwaliteit (1986).
- (7) Edelman, Th., Achtergrondgehalten van stoffen in bodem; Reeks Bodembescherming no. 34 (1984).
- (8) Driel, W. van, Smilde, K.W., Heavy-metal contents of Dutch arable soils; Landwirtsch. Forsch, Sonderheft 38, Kongreßband Trier (1981).
- (9) Wiersma, D., Goor, B.J. van, Veen, N.G. van der, Inventarisatie van cadmium, lood, kwik en arseen in Nederlandse gewassen en bijbehorende gronden; IB rapport 8-85: 34 p. (1985).
- (10) Milieuprogramma 1988-1991, Voortgangsrapportage; Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- (11) PIMM 1984, Project Integratie Milieumetingen, Bodegraven-Noord en Midden-Delfland 1984; Provincie Zuid-Holland (1987).
- (12) PIMM 1985, Project Integratie Milieumetingen, Centrale Droogmakerij 1985; Provincie Zuid-Holland (1987).
- (13) De Temmerman, L.O., Islas, J.R., Hoenig, M., Dupire, S., Ledent, G., Elsen, Y. van, Baeten, H., Meyer, A. de, Onderzoek naar de "normale" gehalten aan sporelementen in een aantal Belgische bodems als basis voor de detectie en het onderzoek van bodemvervuiling; landbouwkundig Tijdsch. nr. 2, p. 1883-1911 (1982).
- (14) Pruissen, F.G.M. van, Zuurdeeg, B.W., Hoge metaalgehalten in ijzer-oerknollen in de Nederlandse bodem; Land + Water Nu, nr. 3, p. 84-92 (1988).
- (15) Oranjewoud B.V., De belasting van de mens met arseen op ijzerrijke gronden in Gelderland. Deel 2: Inventarisatie en blootstellingsrisico (1987).

- (16) Zuurdeeg, B.W., Coenegracht, Y.M.A., Vriend, S.P., Evaluatie gezondheidsrisico arseenverontreiniging Baarlo; Rijksuniversiteit Utrecht, afdeling Geochemie (1988).
- (17) Driel, W. van, Schuurmans, W., Dekkers, J.M.J., Vries, W. de, Vos, G., Stienen, M.J.J., Zware metalen in oevergronden en daarop verbouwde gewassen in het stroomgebied van Maas, Geul en Roer in de provincie Limburg, deelrapport 1: Algemene gegevens en samenvatting van de resultaten; Rapport van de werkgroep 'Zware metalen in oevergronden van Maas en zijrivieren' (1987).
- (18) Cattoir, F.C.A., Inventariserend onderzoek verspreiding vasteafvalstoffen van de zinkwit Nederland B.V. in Zuid-Limburg (2e fase); Projectbureau voor Industrieel Afval, rapport R 86.046 (1987).
- (19) Driel, W. van, Contaminanten in havenslib (samenstelling van de bovenlaag van 22 loswallen); IB rapport (1980).
- (20) Duivenboden, W. van, Gast, L.F.L., Taat, J., Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit: Eindrapport van de inrichtingsfase; Reeks Bodembescherming BO-46 (a+b) (1985).
- (21) Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen, L229; (1980).

6 ARSEEN IN VOEDING EN DRINKWATER

6.1 INLEIDING

Voeding is voor de mens een belangrijke blootstellingsroute voor toxische stoffen. De inname van arseen via de voeding kan geschat worden door het bepalen van het arseengehalte in de afzonderlijke voedingsmiddelen en dit te relateren aan de consumptie van de onderzochte voedingsmiddelen. Een andere mogelijkheid is het analyseren van de dagvoedingen van een (representatieve) groep van de bevolking.

Voor arseen zijn, in tegenstelling tot cadmium, kwik en lood, nog geen normen geformuleerd voor toegestane gehalten in voedingsmiddelen. Wel is in de wet Beschikking Residuen van Bestrijdingsmiddelen (1) voor arseenverbindingen een residuwaarde van 0,1 mg/kg in gewassen vermeld.

Door het Productschap voor Veevoeder zijn grenswaarden voor enkelvoudig diervoer en groenvoer opgesteld. Voor arseen bedraagt de grenswaarde 2 mg/kg (op basis van 88% droge stof). Voor de opname door de mens is door de WHO/FAO voor anorganisch arseen een ADI vastgesteld van 2 µg/kg lichaamsgewicht.

In paragraaf 6.2 t/m 6.8 worden de arseengehalten in de diverse voedingsmiddelen behandeld. In § 6.9 worden twee onderzoeken naar arseen in het totaal voedingsmiddelenpakket beschreven en in § 6.10 wordt de expositie van de mens aan arseen nagegaan.

6.2 ARSEENGEHALTEN IN GEWAS

In een inventarisatie, opgezet en gecoördineerd door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid en uitgevoerd in samenwerking met het Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwprodukten (RIKILT), de Consulentschappen voor Bodemaangelegenheden in de Land- en Tuinbouw en het Proefstation voor Tuinbouw onder Glas, is in de periode 1977-1978 het arseengehalte in land- en tuinbouwgewassen geïnventariseerd (2). Arseen is ontsloten door verassing van het gewas in aanwezigheid van MgNO_3 en vervolgens bepaald door middel van hydride-AAS. De consumeerbare delen van het gewas zijn voor de analyse gewassen en gemalen. De veevoederge-

wassen zijn niet gewassen. Om een mogelijk verband tussen gehalte in gewas en het gehalte in de bodem na te gaan is het arseengehalte in de bijbehorende gronden geïnventariseerd. Er is verspreid over heel Nederland bemonsterd. De monsterplekken zijn gelokaliseerd in de voornaamste teeltgebieden van de onderzochte gewassen.

De resultaten van de inventarisatie zijn samengevat in tabel 6.1.

tabel 6.1: Overzicht van het gemiddelde en de spreiding van arseengehalten ($\mu\text{g/kg}$ vers gewicht) in consumptie- en veevoedergewassen in Nederland.

gewas	n	gem.	min-max	jaar	ref.
<u>Kasgewassen:</u>					
- sla	75	11	2 - 139	1977-78	2
- tomaat	40	1	0,2 - 2	1977-78	2
- komkommer	45	23	0,1 - 84	1977-78	2
<u>Vollegrondsgroente:</u>					
- spinazie	82	11	4 - 22	1977-78	2
- waspeen	100	22	5 - 89	1977-78	2
- winterwortel	32	<10 ¹	tot 45	1978	5
- selderij	8	50 ¹	tot 50	1979	5
- boerekool	33	38 ¹	12 - 98	1978	5
- biet	15	2 ¹¹	1 - 6	1981	5
- andijvie	13	13 ¹	2 - 20	1981	5
- bloemkool	16	1 ¹	0 - 8	1981	5
- sperzieboon (blik)	9	1 ¹	0 - 5	1981	5
- doperwt (blik)	6	1 ¹	0 - 9	1981	5
<u>Akkerbouwgewassen:</u>					
- aardappel	94	13	2 - 41	1977-78	2
- aardappel	99	4 ¹	0 - 84	1981	5
- tarwekorrel	84	45	5 - 285	1977-78	2
- gerstkorrel	45	67	5 - 377	1977-78	2
- haver	39	189	9 - 544	1977-78	2
<u>Fruit:</u>					
- appel (golden delicious)	50	14	1 - 215	1977-78	2
- appel (cox orange pippin)	50	4	1 - 11	1977-78	2
- steenfruit	9	3	tot 5	1982-83	5
- bessen	10	9	tot 19	1982-83	5
- citrus	15	2	tot 19	1982-83	5
- banaan	5	8	4 - 10	1982-83	5
<u>Veevoedergewassen:</u>					
- gras	86	28	7 - 1111	1977-78	2
- snijmais	46	17	6 - 47	1977-78	2
- suikerbietenkoppen	46	51	9 - 1600	1977-78	2
<u>Overigen:</u>					
- rijst	50	220	60 - 480	1979	5
- champignons	5	16	12 - 35	1980	5

¹ mediaan

Voor de meeste gewassen was er geen verband aantoonbaar tussen het arseengehalte in de grond en het arseengehalte in het gewas. Alleen voor suikerbietenkoppen is een significant verband tussen het arseengehalte in het gewas en het arseengehalte in de grond gevonden (correlatiecoëfficiënt 0,72) (2).

Naast het totaal arseengehalte in de grond hebben ook andere factoren zoals pH, slib en organisch stofgehalte invloed op de opname van arseen door het gewas.

De grenswaarden voor enkelvoudig diervoer en groenvoer (2 mg/kg op basis van 88% droge stof) van het Productschap voor Veevoeder worden voor gras, snijmais en suikerbietenkoppen in dit onderzoek niet overschreden. De veevoedergewassen zijn ongewassen geanalyseerd. De gemeten gehalten kunnen beïnvloed zijn door de nog aanwezige gronddeeltjes.

Door verschillende instanties is arseen in voedingsgewassen gemeten. De meetresultaten worden door de Hoofdinspectie voor de Levensmiddelen en de Keuring van Waren verzameld en samengevat in het contaminantenboekje (5). Deze resultaten zijn in tabel 6.1 opgenomen.

Op initiatief van de werkgroep Verontreinigde Gronden van de Stuurgroep Bodem en Gewas van de Landbouw Advies Commissie is in de periode 1985-1987 onderzoek uitgevoerd naar de arseengehalten in gewassen verbouwd op de oevergronden van de Maas (3). Aanleiding was de veronderstelling dat de regelmatig overstroomde oevergronden verhoogde arseengehalten zouden hebben, die op hun beurt kunnen leiden tot verhoogde concentraties in de op deze gronden verbouwde gewassen.

Er zijn bodem- en gewasmonsters genomen op tuinbouwgronden, akkerbouwgronden en grasland. Arseen is ontsloten door de monsters te verassen in aanwezigheid van MgNO_3 en is vervolgens bepaald met behulp van hydride-AAS. De resultaten zijn samengevat in tabel 6.2.

De gehalten in de oevergronden van de Maas zijn niet tot nauwelijks verhoogd ten opzichte van de gehalten in Nederlandse landbouwgronden (zie hfdst. 5). De gehalten in gewassen verbouwd op de Maasoeveren zullen daardoor niet afwijken van elders verbouwde gewassen.

tabel 6.2: Gehalten in gewassen ($\mu\text{g/kg}$) verbouwd op de oevergronden van Maas (3).

Gewas	OF	n	gem.	min-max
andijvie ¹	2	1	21,4	-
"	3	1	6,3	-
augurk ¹	1	2	9,0	83 - 96
"	2	3	12,0	86 - 172
bloemkool ¹	2	4	0,9	0,7 - 0,10
broccoli ¹	2	1	3,6	-
courgette ¹	2	1	1,2	-
doperwt ¹	2	3	1,3	1,2 - 1,5
"	3	1	1,3	-
peen ¹	2	1	7,3	-
prei ¹	2	11	11	5,3 - 24,7
"	3	4	7,2	4 - 12
rabarber ¹	2	3	1,8	1,4 - 2,1
rode biet ¹	2	1	0,9	-
rode kool ¹	2	1	0,8	-
savoye kool ¹	2	1	0,9	-
sla ¹	1	15	5,2	1,2 - 16,4
"	2	11	5,4	0,7 - 11,4
tuinboon ¹	2	2	1,1	0,1 - 1,2
ui ¹	2	2	2,9	2,7 - 3,0
wittekool ¹	2	6	1,1	0,6 - 2,3
ijssla ¹	1	3	0,4	0,2 - 0,8
"	2	1	2,3	-
aardappel ¹	1	5	2,3	1,4 - 2,8
"	2	18	2,3	1,0 - 6,2
"	3	2	2,0	1,5 - 2,4
gerst ²	1	8	45	24 - 92
"	2	15	28	5 - 65
"	3	1	29	-
snijmais ²	1	8	86	59 - 142
"	2	28	84	46 - 156
"	3	3	85	62 - 111
suikerbiet ²	1	14	191	6 - 388
"	2	49	197	98 - 506
"	3	1	124	-
tarwekorrel ²	1	9	26	13 - 53
"	2	9	33	15 - 66
triticale ²	2	5	14	3 - 28
gras ²	1	20	199	72 - 716
"	2	13	117	63 - 257

O.F. = overstromingsfrequentie
¹ gehalten op productbasis
² gehalten op droge stof basis

Het blijkt dat de gehalten in gewassen verbouwd op de oevergronden van de Maas in het algemeen lager liggen dan het gemiddelde arseengehalte in de door het IB/RIKILT inventarisatieonderzoek (2) elders bemonsterde gewassen.

Een mogelijke verklaring is dat langs de Maas relatief veel kalkhoudende gronden voorkomen. De hoge pH van deze gronden en het aanwezige calcium zorgen mogelijk voor een chemisorptie van arsenaat, gevolgd door de vorming van kristallijn calciumarsenaat (analoog aan fosfaatadsorptie). Het op deze wijze gebonden arseen is dan niet beschikbaar voor opname door het gewas (4).

Er bestaat geen consensus over de relatie tussen het arseengehalte in de bodem en het arseengehalte in gewas. Volgens Broekema is arseen niet tot slecht opneembaar door planten (42) terwijl volgens Ernst et al. arseen juist goed door planten opgenomen wordt (43).

6.3 ARSEENGHEALTEN IN SLACHTDIEREN

In Nederland zijn geen grenswaarden vastgesteld voor arseengehalten in dierlijke produkten. In het VREK-monitoringprogramma wordt sinds 1981 een systeem van actiegrenzen gehanteerd. Wanneer in een monster de gehalten de actiegrens overschrijden wordt onderzoek ingesteld naar de bron van de contaminatie. Voor arseen in vlees, lever en nieren zijn de actiegrenzen resp. 0,03, 0,15 en 0,15 mg/kg (7). Voor arseen gelden richtwaarden voor vlees en lever/nieren van runderen en varkens. De richtwaarden bedragen 0,1 mg/kg vlees en 0,5 mg/kg voor lever en nieren.

Op initiatief van de Veterinaire Hoofdinspectie (VHI) is in de periode 1970-1980 een surveillance-programma uitgevoerd naar de zware metaalgehalten en arseen in het vlees en de organen van slachtdieren (8). Begin 1980 is het VHI-surveillanceprogramma beëindigd en voortgezet als het VREK-monitoringprogramma, hetgeen valt onder de verantwoordelijkheid van de Landbouw Advies Commissie Milieukritische Stoffen (LAC) van het Ministerie van Landbouw en Visserij.

Als onderdeel van het VREK-monitoringprogramma zijn sinds 1980 door het RIKILT de arseengehalten in vlees, lever en nieren van slachtdieren bepaald (9, 10, 11, 12). De monsters werden iedere maand verzameld in diverse slachthuizen in Nederland. De monsters worden verast in aanwezigheid van MgNO_3 waarna arseen wordt gemeten met behulp van hydride-AAS. De resultaten staan in tabel 6.3 weergegeven.

Uit tabel 6.3 is geen duidelijk dalende of stijgende trend in de arseengehalten in vlees en organen af te leiden.

Arseen accumuleert vooral in de organen. De hoogste arseengehalten zijn aangetroffen in rundernieren. Ten opzichte van de varkensnier is het arseengehalte in de rundernier 4-16 maal hoger. De richtwaarden voor arseen worden nergens overschreden.

tabel 6.3: Arseengehalten in vlees en organen van slachtdieren, gehalten in µg/kg vers product, in de periode 1970-1987 (ref. 6, 7, 8a, 8b, 31).

	1970-1980	1981	1982	1984	1985	1986	1987
rundvlees: mediaan traject (n)		4 <1-16 (59)	4 <1-15 (40)	3 <1-11 (19)	3 <1-10 (24)	2 <1-13 (24)	2 1-26 (24)
varkensvlees: mediaan traject (n)		1 <1-31 (57)	1 <1-7 (38)	<1 <1-4 (20)	<1 <1-5 (24)	2 <1-11 (21)	1 <1-4 (24)
runderlever: mediaan traject n	11 <5-65 (60)	10 2-77 (25)	12 <1-50 (40)	11 3-44 (29)	9 4-27 (24)	8 2-36 (24)	8 1-87 (24)
varkenslever: mediaan traject (n)	<10 <5-31 (59)	2 <1-28 (21)	1 <1-80 (39)	1 <1-107 (19)	<1 <1-42 (24)	2 <1-17 (21)	1 <1-9 (24)
schapelever: mediaan traject (n)		2 <1-10 (11)	2 <1-14 (17)	7 <1-25 (12)	- - (-)	- - (-)	- - (-)
rundernier: mediaan traject (n)	47 <10-342 (955)	49 2-180 (59)	53 5-150 (40)	45 8-153 (29)	36 8-82 (24)	27 8-109 (24)	31 5-300 (24)
varkensnier: mediaan traject (n)	12 <10-600 (963)	4 <1-32 (57)	3 <1-18 (39)	3 <1-24 (20)	3 <1-18 (24)	4 <1-12 (21)	2 1-7 (24)
schapenier: mediaan traject (n)		6 2-30 (11)	8 <1-20 (18)	10 2-44 (12)	- - (-)	- - (-)	- - (-)

6.4 OVERDRACHT VAN ARSEEN VANUIT VOER NAAR SLACHTDIEREN

Voeding is de belangrijkste bron van opname van zware metalen door landbouwhuisdieren. Door middel van overdrachtsexperimenten kan de relatie tussen het gehalte in voer en het gehalte in vlees en organen bepaald worden.

Door het RIKILT zijn in samenwerking met het IVVO overdrachtsexperimenten uitgevoerd met melkvee, vleesstieren en mestlammeren. Voeding en monstername is uitgevoerd door het IVVO, terwijl het RIKILT de analyses uitvoerde (13, 14, 15). In de verschillende onderzoeken is aan 42 vleesstieren, 48 mestlammeren en 32 melkkoeien via het voer arseen toegediend. Gedurende de gehele onderzoeksperiode hebben de dieren op stal gestaan. Arseen is in de vorm van arseentrioxide als oplosbare verbinding of via haven- of rioolslib toegediend. De dosering van de oplosbare verbinding lag op het niveau van de veevoedertolerantie (2 mg/kg op basis van 88% droge stof). De resultaten staan in tabel 6.4.

tabel 6.4: De arseenconcentratie in melk, vlees, lever en nier van mestlammeren, meststieren en melkvee, na toediening van verschillende doses arseen via het voer (13, 14, 15).

	proef- periode	dosis mg/dag	concentratie in µg/kg			
			n melk	n vlees	n lever	n nier
mestlammeren:						
- controle	3 mnd.	0,39	- -	6 3 + 1	4 4 + 1	4 7 + 1
- oplosbaar	3 mnd.	3,3	- -	6 14 + 3	4 24 + 3	4 41 + 4
- havenslib	3 mnd.	3,5	- -	6 12 + 1	4 24 + 7	4 57 + 4
- rioolslib	3 mnd.	1,2	- -	6 3 + 1	4 8 + 3	4 18 + 3
meststieren:						
- controle	5 mnd.	2,6	- -	6 11	4 22	4 64
- oplosbaar	5 mnd.	15,6	- -	13 46	8 98	8 17
- havenslib	6 mnd.	7,6	- -	2 12	6 34	6 97
- rioolslib	6 mnd.	3,8	- -	2 0,6	6 18	5 73
melkvee:						
- controle	15-28 mnd	3,4	4 < 1,0	2 4 + 1	2 12 + 1	2 53 + 3
- oplosbaar	15-28 "	33	4 2+0,7	2 30	2 100 +20	2 160 +20
- havenslib	15-28 "	21	2 < 1,0	1 13	1 48	1 90
- rioolslib	15-28 "	6,8	4 < 1,0	2 6 + 1	2 20 + 2	2 87 +33

Vanuit veevoeder vindt nauwelijks overdracht naar melk plaats. Bij alle drie de diersoorten is er sprake van een geringe overdracht van oplosbaar arseentrioxide naar het vlees. Bij de overdracht via veevoeder naar de

lever is er een dosis-gerelateerde afhankelijkheid. De actiegrens voor de nier van 0,15 mg/kg orgaanvlees wordt overschreden bij melkkoeien gevoerd met oplosbaar arseentrioxide.

De arseengehalten in vlees en organen van de controlegroep komen overeen met de in het VREK-monitoringprogramma gevonden waarden (zie tabel 6.3). Zolang het arseengehalte in veevoeder niet boven de veevoedertolerantie-waarde uitkomt is er geen overschrijding van de actiegrens voor vlees of organen te verwachten.

6.5 ARSEENGEGHALTEN IN VIS

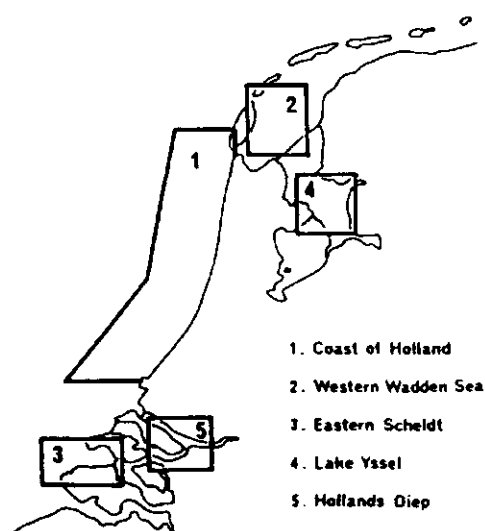
In het kader van het LAC Project Registratie Visverontreiniging wordt sinds 1971 een monitoringonderzoek naar het voorkomen van zware metalen in vis uitgevoerd (16, 17, 18). Arseen wordt sinds 1977 gemeten, de resultaten staan in tabel 6.5. Vanaf 1977 tot 1980 is ieder kwartaal bemonsterd. Door het ontbreken van seizoensinvloeden is in de periode 1980-1984 eenmaal per jaar gemonsterd.

De monsternamen worden uitgevoerd door het RIVO in IJmuiden (voor monsterplaatsen zie fig. 6.1),

IVP-TNO verzorgde de monstervoorbereiding en het RIKILT analyseert de monsters. Om de invloed van uitschieters te reduceren wordt van iedere vissoort een mengmonster van 20 kilo onderzocht. Het mengmonster bestaat uit het eetbare gedeelte (= spierweefsel) van de vis.

Naast het monitoringprogramma van de LAC wordt door verschillende andere instanties in vis gemeten. Door IVP-TNO (19) is in 1979 een onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van anorganisch arseen in vis, schaal- en schelpdieren. Ook in het Joint Monitoring Programme (20) wordt het gehalte zware metalen in vis gemeten. In tabel 6.5 staan de onderzoeksresultaten per vissoort.

figuur 6.1: Vangstlokaties voor het LAC-project Registratie Visverontreiniging.



tabel 6.5: Gehalten arseen in visserijprodukten (mg/kg vers produkt).

soort	vangstplaats	n	gemid. mg/kg	traject	vangstjaar	ref.
Zeevis:						
- tong	Centrale Noordzee	10	6,6	2,8-15,9	1978	19
"	Rijnmond	18	7,1	2,7-16	1978-84	16
"	Rijnmond	-1	4,2	-	1985	17
"	Rijnmond	-1	2,4	-	1986	18
"	Rijnmond	-1	2,4	-	1986	20
"	Rijnmond	-1	5,2	-	1987	24
- schol	Rijnmond	14	10,9	3,8-16	1978-81	16
"	Noordzee	255	23	3-166	1979-80	23
"	Centrale Noordzee	9	31,3	15,8-64,1	1978	19
- kabeljauw	Noordzee	5	7,4	4,3-10,6	1978	19
"	Rijnmond	17	4,3	1,0-8,2	1978-84	16
"	Rijnmond	-1	2,7	-	1985	17
"	Rijnmond	-1	3,3	-	1986	18
"	Rijnmond	-1	3,3	-	1986	20
"	Rijnmond	-1	1,6	-	1987	24
- haring	Noordzee	5	1,4	1,1-1,7	1978	19
"	Rijnmond	14	2,8	1,3-4,6	1978-84	16
"	Rijnmond	-1	2,4	-	1985	17
"	Rijnmond	-1	2,0	-	1986	18
"	Rijnmond	-1	2,0	-	1986	20
"	Rijnmond	-1	1,8	-	1987	24
Mosselen en garnalen:						
- mossel	Oosterschelde	17	2,5	1,4-4,6	1978-84	16
"	Oosterschelde	1	1,5	-	1978	19
"	Oosterschelde	-1	1,3	-	1985	17
"	Oosterschelde	-1	1,6	-	1986	18
"	Oosterschelde	-1	1,6	-	1986	20
"	Oosterschelde	-1	1,4	-	1987	24
"	Westerschelde	5	1,3	1,05-1,45	1986	20
"	Oosterschelde	-1	1,6	-	1986	18
"	Eems-Dollard	4	1,1	1,02-1,23	1986	20
- garnaal	Waddenzee (west)	17	3,8	2,0-6,8	1978-84	16
"	Waddenzee (west)	5	1,9	1,5-2,0	1978	19
"	Waddenzee (west)	-1	2,1	-	1985	17
"	IJmond	-1	1,3	-	1985	17
"	Waddenzee (west)	-1	2,0	-	1986	20
"	kust IJmuiden	-1	1,9	-	1986	20
"	Waddenzee	-1	2,8	-	1986	18
"	IJmond	-1	1,9	-	1986	18
"	Waddenzee	-1	1,9	-	1987	24
"	IJmond	-1	1,6	-	1987	24
Zoetwatervis:						
- snoekbaars	IJsselmeer	16	0,04	0,02-0,08	1982-84	16
"	IJsselmeer	-1	0,02	-	1985	17
"	Hollands Diep	-1	0,23	-	1985	17
"	IJsselmeer	-1	0,03	-	1986	18
"	Hollands Diep	-1	0,03	-	1986	18
"	IJsselmeer	-1	0,03	-	1987	24
"	Hollands Diep	-1	0,18	-	1987	24

vervolg tabel 6.5.

- aal	IJsselmeer	15	0,15	0,03-0,25	1978-84	16
"	IJsselmeer	- ¹	0,06	-	1985	17
"	Hollands Diep	- ¹	0,16	-	1985	17
"	IJsselmeer	- ¹	0,05	-	1986	18
"	Hollands Diep	- ¹	0,14	-	1986	18
"	IJsselmeer	- ¹	0,11	-	1987	24
"	Hollands Diep	- ¹	0,11	-	1987	24

¹ mengmonster van 20 kg.

In 1983 is door IVP-TNO (21) de aanwezigheid van sporelementen in voor de Nederlandse visserij van belang zijnde vispopulaties onderzocht. Het onderzoek is uitgevoerd naast het normale monitoringprogramma van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging". Van een gedeelte van de onderzochte vissoorten waren tot dan toe weinig tot geen gegevens bekend. De resultaten staan in tabel 6.6.

Er is sprake van een geografische spreiding in arseengehalten in organismen, zo zijn bijvoorbeeld de arseengehalten in monsters gevangen voor de westkust van Denemarken in alle gevallen hoger dan in vergelijkbare monsters gevangen in de zuidelijke Noordzee.

Er zijn geen gegevens bekend over de waterkwaliteit van de vangstplaatsen zodat er geen verband is af te leiden tussen de waterkwaliteit en de gehalten in vis. In het algemeen wordt aangenomen dat er geen aanwijzingen bestaan voor de invloed van milieuverontreinigingen op de arseengehalten in visserijprodukten (22).

Tabel 6.6: Het gehalte aan arseen (mg/kg nat produkt) in voor de Nederlandse visserij van belang zijnde vispopulaties (21)

PLATVIS			RONDIS			OVERIGEN		
monster	vangstplaats	gehalte	monster	vangstplaats	gehalte	monster	vangstplaats	gehalte
tong	zuidelijke Noordzee	4,6	kabeljauw	zuidelijke Noordzee	3,3	haring	zuidelijke Noordzee	2,2
	westkust Denemarken	10,4		centrale Noordzee	5,2		centrale Noordzee	1,2
	oostkust Engeland	8,9		noordelijke Noordzee	15,3		N-W van Schotland	1,8
schol	zuidelijke Noordzee	9,4	wijting	Engels Kanaal	2,1		zuiden van Ierland	2,1
	westkust Denemarken	17,5		N-W van Schotland	1,6	sprot	noordelijke Noordzee	4,0
	oostkust Engeland	13,6		Noordzee	1,7		zuiden van Ierland	5,8
schar	zuidelijke Noordzee	6,8	schelvis	Noordzee	4,9	makreel	zuidelijke Noordzee	0,7
	westkust Denemarken	11,6		west van Schotland	1,2		centrale Noordzee	0,7
	oostkust Engeland	12,6	koolvis	noordelijke Noordzee	1,4		N-W van Schotland	0,5
tongschar	noord v.d. Wadden	25		noordelijke Noordzee	1,4		zuiden van Ierland	0,7
	west van Doggersbank	46	heek	zuiden van Ierland	1,8	doornhaai	zuidelijke Noordzee	7,3
tarbot	zuidelijke Noordzee	6,4		noordelijke Noordzee	6,0		westkust v. Denemarken	8,8
	westkust Denemarken	14,8	rode poon	zuidelijke Noordzee	1,0		oostkust van Engeland	7,6
	oostkust Engeland	4,4				rog	zuidelijke Noordzee	31
griet	zuidelijke Noordzee	0,8						
	westkust Denemarken	2,2					Westerschelde	0,8
	oostkust Engeland	1,9					Oosterschelde	1,6
							Waddenzee west	0,9

De hoogste arseenconcentraties zijn gevonden in schol. In de periode-1978-1984 bedroeg het gemiddelde gehalte in schol 10,9 mg/kg vers produkt met als maximum 16 mg/kg vers produkt (16).

Deze gehalten liggen lager dan de door Luten (23) in 1979-80 in schol gevonden gemiddelde waarden van 23 mg/kg versprodukt met als maximum 166 mg/kg vers produkt. Ongeveer 65% van deze monsters heeft een arseengehalte >10 mg/kg. Opgemerkt moet worden dat in genoemd onderzoek slechts één vangstgrond éénmaal bemonsterd is.

De gehalten in zoetwatervissen (snoekbaars en aal) zijn lager dan in zeevis. De gehalten liggen in alle gevallen ruim onder de 1 mg/kg.

Mosselen en garnalen liggen wat de arseengehalten betreft tussen zeevis en zoetwatervis, de gemiddelde gehalten liggen tussen de 3,8 en de 1,5 mg/kg.

De arseengehalten in zeevis liggen in het algemeen ver boven die in slachtdieren en gewassen. Door Luten (23, 25) is aangetoond dat arseen in zeevis vooral voorkomt in de vorm van arsenobetaine. Het arseengehalte in zeevisprodukten bestaat voor meer dan 70 % uit arsenobetaine (25 en 26). In schol maakt arsenobetaine 80 % van het totaalarseengehalte uit (23). De sterk verhoogde arseenconcentratie in zeevis ten opzichte van de concentratie in het zeewater duidt op bioaccumulatie. Voor de bioaccumulatie worden twee mogelijke mechanismen gegeven (27). In de eerste plaats de incorporatie van arsenobetaine, in de vorm van O-fosfatidylmethyларsoniumlactaat in de celmembraan of als tweede mogelijkheid uitwisseling van arsenobetaine tegen de van nature voorkomende osmoregulator betaine. In de voedselketen wordt geen toename van de arseenconcentratie in hogere trofische niveaus gevonden (27).

Uit een onderzoek van IVP-TNO (19) naar het gehalte anorganisch arseen in monsters schol, tong, haring, kabeljauw en mosselen blijkt dat het gehalte anorganisch arseen in alle onderzochte monsters lager is dan 0,1 mg/kg.

Arsenobetaine is een zeer stabiele en goed in wateroplosbare verbinding. Door deze eigenschappen verloopt de uitscheiding, na orale opname door de mens zeer snel. In een onderzoek van IVP-TNO (23) is aangetoond dat na inname van arsenobetaine bevattende schol door acht vrijwilligers na 5

dagen 69-85 % van de ingenomen arseenverbinding in de vorm van organisch arseen in de urine teruggevonden kan worden. Arsenobetaine is bepaald na vertering van het monster onder alkalische omstandigheden gevolgd door reductie met NaBH_4 . De ontstane gasvormige arsines worden gaschromatografisch geanalyseerd.

De snelle uitscheiding van arsenobetaine, de afwezigheid van biotransformatie en de lage acute toxiciteit bij ratten en konijnen maakt dat arsenobetaine als weinig schadelijk voor de mens mag worden beschouwd (27).

6.6 ARSEEN IN ZEEWIER

In Nederland neemt de consumptie van zeewier toe, vooral binnen de vegetarische en macrobiotische voedingsleer. Door IVP-TNO (28) is een studie uitgevoerd naar de aanwezigheid van arseen in vijf zeewiersoorten. Zeewier wordt in gedroogde vorm verkocht.

De arseengehalten in het onderzochte zeewier zijn hoog zoals blijkt uit tabel 6.7. Van belang is ook de vorm waarin arseen voorkomt, organisch arseen is beduidend minder toxisch dan het anorganische As^{3+} .

In de extracten van de vijf onderzochte zeewieren is alleen in Hiziki anorganisch arseen aangetroffen. In een experiment met gesimuleerd maagsap is 40-60 % van het totaal arseen in Hiziki in de vorm van As^{3+} aanwezig.

tabel 6.7: Arseengehalten in diverse, door de mens geconsumeerde, zeewiersoorten (28).

soort	arseen (mg/kg gedroogd produkt)		
	traject	gemiddeld	mediaan
Hiziki	42-105	76	78
Kombu	35-74	54	51
Wakame	26-57	45	48
Nori	20-25	22	21
Dulse	5,3-7,0	6,4	6,2

6.7 ARSEEN IN OVERIGE VOEDINGSMIDDELEN

Door onder andere de Keuringsdiensten van Waren wordt arseen in diverse voedingsmiddelen gemeten. De meetresultaten worden opgenomen in het Contaminantenboekje (5). Tabel 6.8 geeft een overzicht van de arseengehalten in diverse produkten.

Tabel 6.8: Arseengehalten ($\mu\text{g/kg}$ produkt) in voedselprodukten (5).

produkt	n	mediaan	traject	jaar
roggebrood	24	17	tot 27	1980
beschuit	26	11	tot 24	1980
krenten- en rozijnebrood	21	17	tot 88	1980
aardappelzoutjes	48	20	tot 45	1980
kruiden en specerijen	39	120	tot 410	1982
mosterd	6	<15	-	1982
koffie	49	100 ¹	tot 320	1977
oploskoffie	6	140 ¹	60-230	1977
thee	18	76 ¹	tot 250	1977
kakaoprodukten	30	<10	tot 16	1984
bier	88	<10	-	1978
wijn	97	<10	tot 50	1980
boterham- en rookworst	30	10	tot 18	1980
suiker	82	5	-	1981
ei	79	<10	-	1981
noten	15	<15	tot 52	1982
vetten (plantaardig)	206	5	1-250	1978-82

6.8 ARSEEN IN DRINKWATER

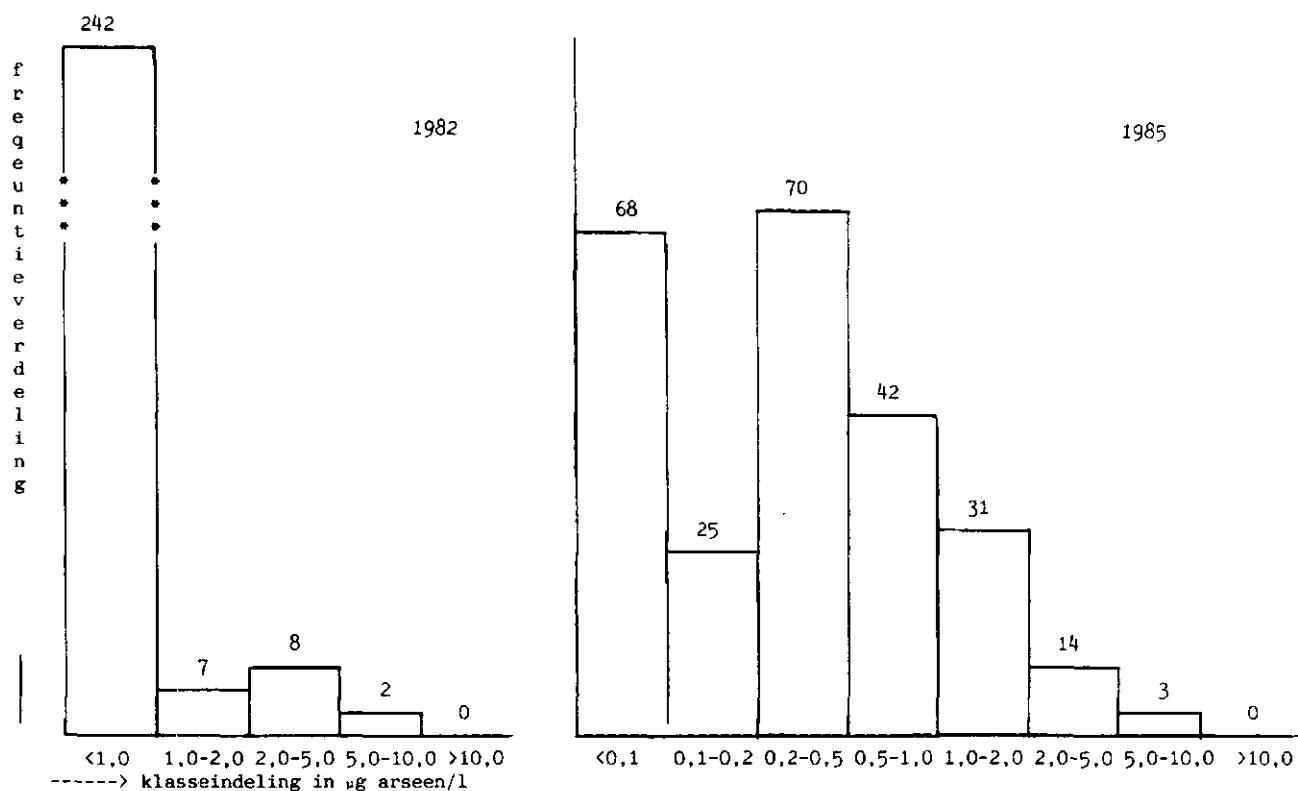
In 1982 en 1985 zijn respectievelijk 259 en 253 pompstations onderzocht op het arseengehalte in drinkwater. Het onderzoek is uitgevoerd door het RIVM in opdracht van de Hoofdinspectie van de Volksgezondheid (29). De resultaten staan in fig 6.2 weergegeven.

De grenswaarde voor arseen in drinkwater is 50 mg/m^3 . In beide jaren is de grenswaarde niet overschreden.

De frequentieverdeling van de arseenconcentratie in het water van de diverse pompstations van 1982 verschilt nogal van die van 1985. Dit is te verklaren door de overstap naar een gevoeliger analysetechniek in 1985. Samenvoegen van klasse 1 t/m 4 van 1985 geeft 205 stations (81 %) met een arseengehalte $<1,0 \text{ mg/m}^3$ tegen 242 (93 %) in 1982. In 1982 is de meldingsgrens van 5 mg/m^3 tweemaal en in 1985 driemaal overschreden. Bij

overschrijding van de meldingsgrens moet de eigenaar van het pompstation de inspecteur van de volksgezondheid, belast met het toezicht op de hygiëne van het milieu, hiervan in kennis stellen.

Fig. 6.2: Frequentieverdeling van de arseenconcentratie in het drinkwater van Nederlandse pompstations, gemeten in 1982 en 1985 (29).



6.9 ARSEEN IN DAGVOEDINGEN

In Nederland zijn twee onderzoeksinstituten die zich bezighouden met het onderzoek van totale dagvoedingen en drank.

Door CIVO-TNO is in 1976-1978 en in 1984-1986 de aanwezigheid van o.a. arseen bepaald in de totale dagvoeding van mannelijke 16-18 jarigen (30). Het onderzoek is uitgevoerd volgens het 'market-basket' principe. Aan de hand van gegevens van koopgewoonten zijn de voedingsmiddelen ingekocht, centraal toe bereid, in de juiste verhoudingen gemengd en gecombineerd tot een twaalfstal voedselgroepen en per voedselgroep geanalyseerd. Arseen is met behulp van hydride-AAS bepaald. De detectielimiet is $5 \mu\text{g/kg}$. In 1976-1978 zijn 12 bemonsteringen uitgevoerd, in 1984-1986 10, waarvan er inmiddels 5 geanalyseerd zijn. In tabel 6.9 staan de resultaten van het onderzoek uit 1984-1986.

De totale opname in μg per persoon per dag bedraagt in 1976-1978 gemiddeld 15 $\mu\text{g}/\text{dag}$ en in 1984-1986 45,6 $\mu\text{g}/\text{dag}$ (traject 20,4-87,5). Een verklaring voor het verschil tussen de twee onderzoeken kon door de onderzoekers (31) niet gegeven worden.

tabel 6.9: Gemiddelde, mediane en spreiding van arseengehalten in verschillende voedselgroepen uit de total diet study van CIVO-TNO, resultaten na 5 bemonsteringen (30, 32).

Detectiegrens = 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, n.a. = niet aantoonbaar

¹ op basis van het gemiddelde gehalte.

VOEDSELGROEP	GEHALTE			INNEMING ¹	
	gem. $\mu\text{g}/\text{kg}$	mediaan $\mu\text{g}/\text{kg}$	spreiding $\mu\text{g}/\text{kg}$	per dag $\mu\text{g}/\text{dag}$	% bijdrage voedselgroep
brood	11	10	10-15	2,74	6,0
koekjes	13	10	10-20	0,62	1,4
deegwaren	32	30	20-45	1,02	2,2
aardappelen	8	10	0-15	1,84	4,0
aardappelprod.	11	10	5-15	0,33	0,7
bladgroenten	8	10	5-10	0,49	1,1
overige groenten	3	0	0-10	0,10	0,2
soepen	3	5	0-5	0,35	0,8
wortelen/knollen	11	10	10-15	0,18	0,4
peulvruchten	3	5	0-5	0,05	0,1
verse vruchten	n.a.	n.a.	n.a.	0	0
conserven/vruchte- sappen	n.a.	n.a.	n.a.	0	0
vlees/vleeswaren	9	10	5-15	1,11	2,4
gevogelte /eieren	18	10	5-40	0,61	1,3
vis	2900	2500	1500-5500	27,97	61,4
melk	3	0	0-10	0,95	2,1
zuivelprod.	4	5	0-10	1,14	2,5
boter/margarine	8	5	0-20	0,40	0,9
noten	9	10	5-15	0,10	0,2
suiker/zoet beleg	12	10	0-30	0,94	2,1
dranken (excl. drinkwater	3	5	0-5	3,77	8,3
drinkwater	n.a.	n.a.	n.a.	0	0
restgroep	42	30	20-100	0,84	1,8
totaal				45,55	99,9

Contaminanten in dagvoedingen worden door het RIVM door middel van het 'duplicaat 24-uurs voedingen' onderzoek uitgevoerd. Hierbij wordt door vrijwilligers een zo getrouw mogelijk duplicaat van hun etmaalvoeding en drank verzameld.

De duplicaat 24-uurs voeding is in 1976-1978 en 1984-1985 bemonsterd. Tijdens het 'duplicaat 24-uurs voedingonderzoek' wordt gedurende een periode van 7 etmalen de duplicaat 24-uurs voeding verzameld. De voeding wordt toebeleid verzameld. Naast het verzamelen van voedsel is middels een enquête bijgehouden wat ieder persoon gegeten en gedronken heeft gedurende de proefperiode (33, 34).

De verzamelde monsters worden gemengd en na homogeniseren gevriesdroogd. Arseen wordt na destructie colonmetrisch bepaald in een oplossing van zilverdiethyldithiocarbamaat.

In 1976-1978 bedroeg de mediane inname van arseen $< 22 \mu\text{g/dag}$ (spreiding 11-1001 $\mu\text{g/dag}$). In 1984-1985 bedroeg de mediane inname $< 13 \mu\text{g/dag}$ (spreiding 5-111 $\mu\text{g/dag}$) (34).

Het verschil tussen de resultaten van het CIVO-TNO en het RIVM onderzoek bedraagt een factor 3 (resp. 46 en 13 $\mu\text{g/dag}$). Dit verschil kan ten dele verklaard worden uit de samenstelling van de onderzochte groep. Het CIVO-TNO onderzoek betreft de voedselpakketten van 19-jarige mannelijke personen, in het algemeen de bevolkingsgroep met de grootste energiebehoefte. Het RIVM heeft vrouwen en mannen in de leeftijdsgroep van 18 tot 74 jaar onderzocht. De gemiddelde voedselconsumptie van deze groep is lager dan van de 19-jarige mannelijke personen: deze bedroeg in het CIVO-TNO-onderzoek gemiddeld 3630 g/dag en in het RIVM onderzoek 2230 g/dag (35). Voor andere metalen (o.a. cadmium, zink, kwik, seleen en tin) is de dagelijkse opname in het CIVO-TNO onderzoek eveneens hoger dan in het RIVM onderzoek (5).

Het verschil tussen de maximale inname in beide onderzoeken is minder groot, resp. 87,5 $\mu\text{g/dag}$ voor CIVO-TNO en 111 $\mu\text{g/dag}$ voor het RIVM onderzoek.

Door het RIVM is in 20 monsters afkomstig uit de 'duplicaat 24-uurs voeding' onderzoeken uit 1976/1978 en 1984/1985 het totaal, het organisch en het anorganisch arseengehalte bepaald. De onderzochte monsters hadden alle een totaal arseengehalte boven de 0,1 mg/kg. Bij 5 van de monsters lag de dagelijkse opname van totaal arseen ver boven de ADI-waarde en bij de overige 15 lag de opname op 30-95% van de ADI.

In de onderzochte monsters varieerde het anorganisch arseengehalte tussen de 8,6 en 48,4% van het totaal arseengehalte. In alle gevallen lag de inname van anorganisch arseen lager dan 50% van de ADI. Het bleek dat

naarmate het totale arseengehalte in de monsters hoger was het anorganisch arseengehalte daalde. De hoge inname van totaal arseen was veelal gecorreleerd aan de consumptie van vis en/of visprodukten (36).

De totale inname van arseen via het totale voedselpakket kan behalve door surveillanceonderzoeken ook berekend worden uit de arseengehalten in en de dagelijkse consumptie van de verschillende voedselprodukten. In tabel 6.10 is uit de in dit rapport gepresenteerde gegevens een schatting gemaakt van de minimale en maximale arseeninname. De inname exclusief vis varieert van 8,5 tot 25,4 $\mu\text{g}/\text{dag}$. Inclusief vis varieert de inname van 8,5 tot 459,4 $\mu\text{g}/\text{dag}$. De arseeninname exclusief vis is vergelijkbaar met de inname gevonden in de CIVO-TNO en RIVM onderzoeken. De maximale inname inclusief vis is echter vele malen hoger. In schol wordt ten opzichte van de overige zeevisprodukten relatief hoge arseengehalten aangetroffen. De spreiding in de gemiddelde zeevisprodukten bedraagt zonder schol 2-7400 $\mu\text{g}/\text{kg}$. De totale arseeninname inclusief vis bedraagt dan 8,5-129 $\mu\text{g}/\text{dag}$.

Tabel 6.10: Berekende opname van arseen via de voeding.

Produktgroep	dagelijkse ¹ consumptie (kg/dag)	gehalte ² ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	opname ($\mu\text{g}/\text{dag}$)
graanprodukten (brood)	0,161	11-17	1,77-2,73
aardappelen	0,165	4-13	0,66-2,15
groenten	0,157	1-50	0,16-7,70
fruit	0,160	2-14	0,32-2,24
noten	0,010	15	0,15
koffie, thee, kakao	0,024	10-140	0,24-3,36
suiker	0,100	5	0,50
vetten (plantaardig)	0,056	5	0,28
alcoholische dranken	0,260	10	2,60
vlees- en vleeswaren	0,145	1-10	0,15-1,45
orgaanvlees	0,005	1-31	0,01-0,16
melk en zuivelprodukten	0,444	3-4	1,33-1,78
eieren	0,029	10	0,29
			8,46-25,39
vis	0,014	2-31.000	0,03-434
TOTAAL:			8,49-459,4
¹ ref. 37			
² hoogste en laagste gemiddelde waarde van de produktgroep, samengesteld uit tabel 6.1, 6.4, 6.6 en 6.8.			

6.10 EXPOSITIE

Een uitspraak over het risico van arseen in het Nederlandse milieu ten aanzien van de volksgezondheid kan gedaan worden door vergelijking van de totale inname met de door de WHO opgestelde maximaal aanvaardbare dagelijkse inname. De WHO norm voor de maximaal aanvaardbare inname van anorganisch arseen bedraagt 2 μg per kg lichaamsgewicht per dag. Voor een persoon van 60 kg komt de maximaal aanvaardbare inname op 120 μg anorganisch arseen per dag. Blootstelling aan contaminanten vindt voornamelijk plaats via voeding, drinkwater en lucht.

Arseen is in lucht vooral als anorganisch arseen gebonden aan stofdeeltjes. De concentratie ligt tussen 2,3 en 6,9 ng/m^3 (38). Een volwassene met matig zware arbeid gebruikt per dag 15 m^3 (39). Ervan uitgaande dat lucht uitsluitend als buitenlucht wordt ingeademd bedraagt de inname 0,03-0,1 μg arseen/dag.

De hoeveelheid arseen die in de longen geadsorbeerd wordt hangt af van de deeltjesgrootte en de chemische vorm van arseen. Van deeltjes met een diameter minder dan 7,3 μm wordt 76% van het aanwezige arseen geadsorbeerd (40).

De gemiddelde arseenconcentratie in drinkwater is in de meeste gevallen lager dan 1,0 mg/m^3 . Ervan uitgaande dat per dag 2 liter drinkwater geconsumeerd wordt dan bedraagt de inname van arseen via drinkwater minder dan 2 $\mu\text{g}/\text{dag}$.

In tabel 6.11 staat een overzicht van de totale dagelijkse opname van arseen.

De totale inname van arseen wordt sterk beïnvloed door het consumptiepatroon. Grote viseters van met name schol en kabeljauw zullen de door de WHO opgestelde norm overschrijden. De inname van anorganisch arseen ligt echter aanmerkelijk lager dan de in tabel 6.11 opgegeven totaal arseeninname omdat een groot deel van het via zeevisprodukten ingenomen arseen bestaat uit organisch arseen (zie § 6.5 en tabel 6.9). Door Vaessen en Ooik (36) is in het kader van het duplicaat 24-uursvoedingonderzoek berekend dat ook bij een hoge inname van totaal arseen de inname van anorganisch arseen in alle gevallen lager dan 50% van de ADI-waarde was.

De regelmatige consumptie van zeewier kan tot overschrijding van de WHO-norm leiden. Bij een consumptie van 15 g Hiziki per dag kan de opname van anorganisch arseen geschat worden op $15 \times 0,5$ (fractie anorg. As) $\times 78$ (mediaan As gehalte) = 585 $\mu\text{g}/\text{dag}$ (28). De door de WHO opgestelde maximale aanvaardbare belasting per dag voor anorganisch arseen voor een volwassen persoon van 60 kg bedraagt 120 μg . Alleen al door het regelmatig eten van 15 g Hiziki per dag wordt de norm met een factor 4 overschreden.

Personen die nauwelijks tot geen vis of zeewier consumeren blijven ruim onder de door de WHO opgestelde grenswaarde.

De blootstelling via drinkwater en inademing van buitenlucht is ten opzichte van de inname via voeding verwaarloosbaar.

tabel 6.11: Totale dagelijkse inname van arseen via voeding en buitenlucht.

Buitenlucht	0,03-0,1	$\mu\text{g}/\text{dag}$
Voeding (incl. vis), gemeten ¹	13-46	"
Voeding (incl. vis), berekend ¹	11-461	"
Voeding (excl. vis), berekend ¹	11-131	"
Zeewier, berekend	585	"
¹ inclusief drinkwater		

In Gelderland is door het Ingenieursbureau 'Oranjewoud' in opdracht van de voormalige Dienst Milieuhygiëne van de provincie Gelderland de arseenbelasting van de bevolking in deze provincie onderzocht (38). Aanleiding hiervoor zijn de hoge gehalten van het van nature voorkomende arseen in ijzerrijke gronden.

Na een eerste inventarisatie in acht deelgebieden zijn 3 lokaties met hoge natuurlijke arseenconcentraties uitgekozen voor verder onderzoek. Voor de schatting van de blootstelling van de plaatselijke bevolking aan arseen zijn de volgende bemonsteringen uitgevoerd:

- de bovengrond van de moestuin
- gewasmonsters uit de moestuin
- drinkwater (uit de eigen drinkwaterput)
- arseen in totaal en respirabel stof

Op basis van deze gegevens en een literatuurstudie (4) is een schatting van de blootstelling gemaakt. Voor inademing is uitgegaan van 20 m³ adem-

lucht/24 uur, 270 mg As/kg stof en 80 µg respirabel stof/m³. Dit geeft een ingeademde hoeveelheid van 0,432 µg arseen.

Het drinkwater uit de eigen waterput bevat 10-13 mg/m³ arseen. Bij een consumptie van 2 l per dag is de inname 20-26 µg/dag.

De gevonden concentraties in de gewasmonsters (gemiddeld 6,4 µg/kg vers gewicht) liggen rond de landelijk gevonden gemiddelden. Een verhoogde arseeninname via groente uit eigen tuin is daardoor niet aannemelijk.

De inname van gronddeeltjes door spelende kinderen wordt geschat op 200 mg grond/dag. De arseenconcentratie in de bouwvoor bedraagt 200 mg/kg. De extra belasting van kinderen door ingestie van bodemdeeltjes komt op 40 µg arseen/dag.

Voor kinderen met een lichaamsgewicht van 25 kg kan de gecombineerde inname van drinkwater (20-26 µg/dag), voeding (13-46 µg/dag, ref. 32 en 34) en inname via bodemdeeltjes (40 µg/dag) leiden tot een overschrijding van de ADI-waarde (50 µg/dag, berekend op basis van 2 µg/kg lichaamsgewicht). Voor volwassenen is geen overschrijding van de ADI te verwachten.

6.11 EVALUATIE

Voedsel is de belangrijkste bron voor inname van arseen. De inname via drinkwater en buitenlucht is bijna altijd verwaarloosbaar. In sommige gebieden kan drinkwater uit een eigen put hoge arseengehalten bevatten. Drinkwater is dan wel een belangrijke arseenbron.

Van het totaal voedselpakket levert de consumptie van zeevis de grootste bijdrage aan de arseeninname. Het betreft hier een organische arseenverbinding (arsenobetaine). Arsenobetaine is weinig toxisch voor de mens. De arseengehalten in consumptiegewassen en vlees zijn over het algemeen laag. Hoge arseengehalten (ten opzichte van de gehalten in groenten en vlees) zijn aangetroffen in koffie en rijst.

De arseenconcentratie in het Nederlandse milieu leidt zover bekend niet tot verhoogde arseengehalten in gewas of vlees. Er zijn geen gegevens bekend van de invloed van lokaal verhoogde depositie op de arseengehalten in gewas.

Personen met een gemiddeld voedingspatroon blijven ruim onder de WHO-norm voor de maximaal aanvaardbare inname van anorganisch arseen. Wordt de

totaal arseeninname via het voedsel vergeleken met de WHO-norm dan moet rekening worden gehouden met het feit dat zeker meer dan de helft van de totale arseeninname uit organisch arseen, voornamelijk afkomstig uit zeevisprodukten bestaat. Bij mensen met een afwijkend voedselpatroon, bijv. hoge zeevisconsumptie, dagelijkse consumptie van zeewier of kleine kinderen wonend op gronden met hoge arseengehalten is een reële kans op overschrijding van de WHO-norm aanwezig.

LITERATUUR

- (1) Beschikking Residuen van bestrijdingsmiddelen, Nederlandse Staatscourant, 15 mrt 1984 nr. 54.
- (2) Wiersma, D., Goor, B.J. van, Veen, N.G. van der, Cadmium, lead, mercury and arsenic in crops and corresponding soils in The Netherlands; J. Agric. Food Chem, vol. 34: p. 1067-1074 (1986).
- (3) Driel, W. van, Schuurmans, W., Dekkers, J.M.J., Vries, W. de, Vos, G., Stienen, M.J.J., Zware metalen in oevergronden en daarop verbouwde gewassen in het stroomgebied van Maas, Geul en roer in de provincie Limburg, deelrapport 1: Algemene gegevens en samenvatting van de resultaten; Rapport van de Projectgroep 'Zware metalen in oevergronden van Maas en zijrivieren' (1987).
- (4) Oranjewoud B.V., De belasting van de mens met arseen op ijzerrijke gronden in Gelderland. Deel 1: Literatuurstudie (1987).
- (5) Het Contaminantenboekje 1987; Staatsuitgeverij (1987).
- (6) Regeling normen zware metalen (Warenwet); Staatscourant 58 (1985)
- (7) LAC jaarverslag 1981
- (8) Vaessen, H.A.M.G., Arseen, cadmium, kwik, lood en seleen in slachtdieren: een overzicht van 10 jaar onderzoek; Tijdschrift voor Diergeneeskunde, deel 3, afl. 4: p. 671-676 (1986).
- (9) Vos, G., Hovens, J.P.C., Delft, W. van, Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidneys of cattle slaughtered in the Netherlands during 1980-1985; Food Additives and Contaminants, vol. 4, no 1: p. 73-88 (1987).
- (10) Vos, G., Teeuwen, J.J.H.H., Delft, W. van, Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidneys of swine slaughtered in The Netherlands; Z. Lebensm. Untersuch. Forsch., vol 183: p. 397-401 (1987).
- (11) Vos, G., Lammers, H., Delft, W. van, Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidney of sheep slaughtered in The Netherlands; Z. Lebensm. Untersuch. Forsch., to be published (1988).
- (12) Delft, W. van, Vos, G., Evaluatie van het in het kader van het VREK-programma uitgevoerde onderzoek naar cadmium-, lood-, kwik- en arseengehalten in vlees en organen van runderen, varkens, schapen, kalveren en pluimvee; RIKILT rapport 88.18 (1988).
- (13) Vreman, K., Veen, N.G. van der, Molen, E.J. van der, Ruig, W.G. de, Transfer of cadmium, lead, mercury and arsenic from feed into milk

- and various tissues of dairy cows: chemical and pathological data; Neth. Journal of Agricult. Science 34; p. 129-144 (1986).
- (14) Veen, N.G. van der, Vreman, K., Transfer of cadmium, lead, mercury and arsenic from feed into various organs and tissues of fattening lambs; Neth. Journal of Agricult. Science 34; p. 145-153 (1986).
 - (15) Veen, N.G. van der, Vreman, K., Overdrachtsonderzoek van cadmium, lood kwik en arseen vanuit diervoeders waaraan oplosbare verbindingen, havenslib of rioolslib zijn/is toegevoegd; RIKILT verslag 82-59 (1982).
 - (16) Vos, G., Hovens, J.P.C., Hagel, P., Chromium, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, cadmium, mercury and lead in Dutch fishery products 1977-1984; The Science of the total Environm., 52: p. 25-40 (1986).
 - (17) LAC jaarverslag 1985
 - (18) LAC jaarverslag 1986
 - (19) Luten, J.B., Onderzoek naar het voorkomen van anorganisch arseen in vis, schaal- en schelpdieren; IVP-TNO rapport nr. 0-220 (1978).
 - (20) RWS/DGW, Joint Moinitoring Programme 1986, (1987).
 - (21) Luten, J.B., Onderzoek naar de aanwezigheid van spoorelementen in voor de Nederlandse visserij van belang zijnde vispopulaties; IVP-TNO rapport 0-418 (1984).
 - (22) LAC jaarverslag 1981.
 - (23) Luten, J.B. Riekwel-Booy, G., Rauchbaar, A., Occurence of arsenic in Plaice (*Plueronectes platessa*), nature of organo-arsenic compound present and its excretion by man; Environm. Health Persp. vol. 45: p.165-170 (1982).
 - (24) LAC jaarverslag 1987
 - (25) Luten, J.B., Riekwel-Booy, G., Greef, J. van de, Noever de Brauw, M.C. ten, Identification of arsenobetaine in sole, lemon sole, founder, dab, crab and shrimps by field desorption and fast atom bombardment mass spectrometry; Chemosphere, vol. 12, no. 2: p. 131-141 (1983).
 - (26) Norin, H., Christakopoulos, A., Evidence for the presence of arsenobetaine and other organoarsenicals in shrimps; Chemosphere 11: p. 287-298 (1982).
 - (27) Cardinaals, J.M., Hagel, P., Jongen, W.H.F., Arsenobetaine, een in zeevisserijprodukten veel voorkomende organische arseenverbinding. Een literatuurstudie; Voeding 46, nr. 10 (1985).

- (28) Luten, J.B., Spoorelementen in voor de consumptie bestemde zeewieren; Voeding 44, nr. 7: p. 232-236 (1983).
- (29) Fonds, A.W., Eshof, A.J. van den, Smit, E., Overzicht van concentraties aan bestanddelen van het drinkwater in Nederland, die niet tot het gebruikelijke jaarlijkse analysepakket behoren; RIVM rapport nr. 218108004 (1987).
- (30) Dokkum, W. van, Vos, R.H. de, Wesstra, J.A., Onderzoek van additieven, chemische contaminanten en nutriënten in totale dagvoedingen, 1984-1986, deel 1 opzet en uitvoering; CIVO-TNO rapport 86.203/330359 (1986).
- (31) pers. med. CIVO-TNO
- (32) Dokkum, W. van, Vos, R.H. de, Muys, T., Onderzoek van additieven, chemische contaminanten en nutriënten in totale dagvoedingen, 1984-1986. Deel 2. Mineralen en spoorelementen (resultaten na 5 bemonsteringen; CIVO-TNO rapport nr. V 86.203/330359.
- (33) Vaessen, H.A.M.G., Kamp, C.G. van de, Ooik, A. van, Het duplicaatvoedingenproject 1984/1985- uitvoering en enkele resultaten; RIVM rapport nr. 38870001 (1987).
- (34) Vaessen, H.A.M.G., Ooik, A. van, Arseen, ijzer, selenium en tin opname per persoon en per dag, bepaald via analyse van duplicaat 24-uurs voedingen bemonsterd in 1984/1985; RIVM rapport nr. 388474 006 (1988).
- (35) Vaessen, H.A.M.G., Ooik, A. van, Zuijdsendorp, J., Kamp, C.G. van de, De macrosamenstelling en energie-inhoud van duplicaat 24-uurs voedingen bemonsterd in 1984/1985; RIVM rapport nr. 388474005 (1987).
- (36) Vaessen, H.A.M.G., Ooik, A. van, Bepaling van anorganisch- en organisch gebonden en totaal arseen in duplicaten van 24-uursvoeding; RIVM rapport nr. 388603001 (concept) (1988).
- (37) Edel, W., Kremers, G.J., Pieters, J.J.L., Kok, J., Schuddeboom, L.j., Staarink, T., Bewakingsprogramma "Mens en Voeding", resultaten t/m 1983; Staatstoezicht op de Volksgezondheid (1986).
- (38) Thyse, Th.R., Huygen, C., Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte installaties, deelrapport 2: onderzoek naar de grootschalige achtergrondconcentraties van spoorelementen en verbindingen in de Nederlandse buitenlucht; TNO-rapport R85/272, (1985).

- (39) Gezondheidsraad, Advies inzake Uitgangspunten voor normstelling (1985).
- (40) Environmental Health Criteria no. 18: Arsenic; World Health Organization, Geneva (1981).
- (41) Oranjewoud B.V., De belasting van de mens met arseen op ijzerrijke gronden in Gelderland. Deel 2: Inventarisatie en blootstellingsrisico (1987).
- (42) Broekema, J.W., Bodemverontreiniging en voedingsgewassen; Provinciale Waterstaat Zuid-Holland, afd. Milieu (1984).
- (43) Ernst, W.H.O., Joosse-van Damme, E.N.G., Umweltbelastung durch Mineralstoffe, Biologische Effekte; Fischer Verlag, 234 p. (1983).

Lijst met afkortingen

AAS	Atoom Absorptiespectrofotometrie
ADI	Acceptable Daily Intake
AVR	Afvalverwerking Rijnmond
CBS	Centraal Bureau voor Statistiek
CCRX	Coördinatie Commissie voor de meting van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen
CIVO-TNO	Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
CUVWO	Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren
DBW/RIZA	Dienst Binnenwateren/Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater
DGA	Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie van Sociale Zaken
DGMH	Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
DGW	Dienst Getijde Wateren van Rijkswaterstaat
EG	Europese Gemeenschap
FAO	Food and Agriculture Organization
IB	Instituut voor Bodemvruchtbaarheid
IMP	Indicatief Meerjaren Programma
IMS	Instituut voor Medische Statistiek
IRI	Interuniversitair Reactor Instituut
IVP-TNO	Instituut voor Visserijprodukten van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
IVVO	Instituut voor Veevoedingonderzoek
JMG	Joint Monitoring Programme
KEMA	N.V. tot Keuring van Elektrotechnische Materialen
KIWA	Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen
KNMI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut
LAC	Landbouwadviescommissie Milieukritische Stoffen
MT-TNO	Hoofdgroep Maatschappelijke Technologie van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
NOK-LUK	Nationaal Onderzoek Kolen - Luchtverontreiniging tengevolge van de Uitworp van Kolengestookte installaties

PIMM	Project Integratie Milieumetingen van de provincie Zuid-Holland
RID	Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening
RIKILT	Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
RIVO	Rijksinstituut voor Visserijonderzoek
RWS	Rijkswaterstaat
VEWIN	Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland
VHI	Veterinaire Hoofdinspectie
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
(V)TCB	(Voorlopige) Technische Commissie Bodembescherming
WHO	World Health Organization
WL	Waterloopkundig Laboratorium
ZMAS	Projectgroep "Zware metalen in aquatische systemen"