

~~26 K/K~~
G17C

J5N2 60884

COÖRDINATIE-COMMISSIE VOOR DE METINGEN
VAN
RADIOACTIVITEIT EN XENOBIOTISCHE STOFFEN

KOPER IN MILIEU EN VOEDING
IN NEDERLAND

G. VOS

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 Nederlandse milieu

In voorbereiding zijn rapporten over stikstof en stikstofverbindingen, ozon, lood en arseen.
De genoemde rapporten, alsmede de jaarverslagen van de CCRX zijn verkrijgbaar bij het
secretariaat van de commissie, postbus 450, 2260 MB Leidschendam.

Ten geleide

Verantwoording

SAMENVATTING EN CONCLUSIES	1
Hoofdstuk 1. EFFECTEN VAN KOPER OP MENS EN MILIEU	8
1.1 Inleiding	8
1.2 Effecten van koper op de mens	8
1.3 Effecten van koper in het aquatisch milieu	10
1.4 Effecten van koper in het terristrisch milieu	11
1.5 Conclusies	16
Literatuur	17
Hoofdstuk 2. KOPERTOEVOER NAAR HET MILIEU	21
2.1 Inleiding	21
2.2 Lucht	21
2.3 Water	23
2.4 Bodem	24
2.5 Verbruik koperhoudende stoffen	30
2.6 Conclusies	30
Literatuur	31
Hoofdstuk 3. LUCHT	33
3.1 Inleiding	33
3.2 Emissies van koper naar de lucht	33
3.3 Koper in lucht	36
3.4 Koper in regenwater	39
3.5 Conclusies	44
Literatuur	46

	<u>Blz.</u>
Hoofdstuk 4. WATER	48
4.1 Inleiding	48
4.2 Gedrag van koper in het aquatisch milieu	50
4.3 Bronnen van koper in oppervlaktewater	52
4.4 Koper in onderwaterbodems	57
4.5 Koper in oppervlaktewater	64
4.6 Koperbalans voor het stroomgebied van Rijn en Maas in Nederland	72
4.7 Koper in Noordzee en Waddenzee	73
4.8 Monitoring met behulp van organismen	76
4.9 Beoordeling van de koperconcentraties in het aquatisch milieu	81
4.10 Conclusies	82
Literatuur	85
Hoofdstuk 5. BODEM	89
5.1 Inleiding	89
5.2 Gedrag van koper in de bodem	90
5.3 Koper-aan- en afvoer naar en van de bodem	92
5.4 Normale kopergehalten in Nederlandse gronden	97
5.5 Gebieden met verhoogde kopergehalten van de bodem	102
5.6 Koper in grondwater	114
5.7 Beoordeling van de kopergehalten in de bodem	116
5.8 Conclusies	123
Literatuur	125
Hoofdstuk 6. VOEDING	130
6.1 Inleiding	130
6.2 Koper in dierlijke produkten van landbouw- huisdieren	130
6.3 Koper in visserijprodukten	133
6.4 Koper in land- en tuinbouwgewassen	138
6.5 Koper in drinkwater	150
6.6 Koper in het totale voedselpakket	154
6.7 Koper in de voeding in relatie tot grenswaarden voor de aanbevolen en hoogst aanvaardbare dage- lijkse inneming	157
6.8 Conclusies	158
Literatuur	159
Appendix: Lijst van afkortingen	164

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 biologische milieu. De meetprogramma's van de instituten zijn in de eerste plaats afgestemd op de behoeften 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. Teneinde 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 en Verkeer en Waterstaat) op 1 november 1974 de Coördinatie-commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (CCRX) ingesteld.

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, RIN, DBW/RIZA, KNMI en ECN) 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 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 "Koper in milieu en voeding in Nederland". Uit dit rapport blijkt o.a. dat:

- de kopertoevoer naar het milieu de laatste tien jaar is afgenomen;
- de koperconcentraties in oppervlaktewateren, met name de grote rivieren, de laatste jaren duidelijk zijn gedaald. Deze liggen momenteel ruimschoots beneden de in het kader van het IMP-W voorgestelde grenswaarde van 50 mg/m³;
- de normale kopergehalten in de Nederlandse gronden variëren van 1-50 mg/kg. Sterk verhoogde gehalten kunnen voorkomen o.a. op bedrijfsterreinen, in overstromingsgebieden, in havenslibgronden, onder hoogspanningsleidingen en in gebieden waar veelvuldig gebruik is gemaakt van koperhoudende bestrijdingsmiddelen. Toepassing van zuiveringsslib en dierlijke mest in de landbouw kan leiden tot toename van de kopergehalten in de bodem;
- de dagelijkse koperopneming via de voeding in Nederland rond het aanbevolen minimum ligt.

De voorzitter van de CCRX

ir. drs. R.B.J.C. van Noort

Verantwoording

De verantwoordelijkheid voor het rapport ligt bij de CCRX. In opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, directie Bodem, Water, Stoffen is het onderhavige rapport opgesteld door dr. G. Vos van het Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwprodukten.

Vanuit de CCRX is het project begeleid door ir. W.J.M. Sprong (Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer), dr. W.A. Bruggeman (Dienst Binnenwateren/Rijksinstituut voor de Zuivering van Afvalwater), ir. Th.M. Lexmond (Landbouwniversiteit Wageningen, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding), dr. C.H. Gast (Rijksinstituut voor Natuurbeheer), T. Staarink (Hoofdinspectie voor Levensmiddelen), dr. W. van Driel (Instituut voor Bodemvruchtbaarheid), ir. K. Vreman (Instituut voor Veevoedingsonderzoek), ir. IJ. Buurma (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne), ir. H.D. Hooghoudt (Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer) en dr. R. van Venetië (Ministerie van Landbouw en Visserij).

Voor de totstandkoming van dit rapport heeft een groot aantal instanties informatie en gegevens verstrekt. Te noemen zijn o.a.: CBS (ir. T.P.H. van Cruchten, mevrouw ing. C.J. Prins), CIVO-TNO (ir. R.H. de Vos), DBW/RIZA (dr. W.A. Bruggeman, drs. H. van der Mark), Emissie-registratie VROM (ir. W.J. Kolstee, mevrouw R.C. van der Most) Gemeentewerken Rotterdam (drs. J.P.J. Nijssen), HIL (T. Staarink), IB (dr. W. van Driel, dr. ir. K.W. Smilde), IVP-TNO (dr. J.B. Luten), IVVO (ir. K. Vreman), KNMI (ir. A.J. Frantzen), LUW (ir. Th.M. Lexmond), Produktschap voor Veevoeder (J. den Hartog), Provinciale Waterstaat in Limburg (drs. M.C. Rang), RIKILT (dr. G. Vos), RIN (dr. C.H. Gast), RIVM (dr. G. Ellen, ing. A.A.M. Kusse, ing. P.J. Meijer, J.J. Sluijmers drs. J. Janus, dr. H.F.R. Reijnders, drs. J.P.M. Ros) STIBOKA (dr. ir. A. Breeuwsma) en VROM (ir. W.J.M. Sprong).

SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de kopertoevoer naar het Nederlandse milieu en van de koperniveaus in lucht, water, bodem en voeding. De in voeding en milieu gevonden kopergehalten worden afgezet tegen grenswaarden cq. normen, die op basis van verschillende criteria zijn ontwikkeld.

Koper is een van nature in het milieu voorkomend metaal. Het is essentieel voor mensen, dieren en planten. In levende organismen speelt koper een belangrijke rol in onder andere een aantal enzymen. Bij te hoge doses treden toxiciteitsverschijnselen op. De beoordeling van de koperconcentraties in voeding en milieu dient dan ook te geschieden tegen de achtergrond van zowel de koperbehoefte van het organisme als de niveaus, waarbij schadelijke effecten kunnen optreden. In hoofdstuk 1 wordt beknopt ingegaan op de effecten van koper op mensen, dieren en planten.

A. Kopertoevoer naar het milieu in Nederland

Het toepassingsgebied van koper en zijn verbindingen is zeer uitgebreid. Koper komt dan ook via diverse routes in het milieu terecht. Het opstellen van een volledige koperbalans voor het Nederlandse milieu is niet mogelijk. Niet alleen bestaat onvoldoende inzicht in de koperafvoer vanuit de diverse compartimenten, maar tevens ontbreken betrouwbare gegevens omtrent de uiteindelijke bestemming van vele afvalstoffen.

Niettemin kan op basis van de momenteel ter beschikking staande gegevens gesteld worden, dat de kopertoevoer naar het Nederlandse milieu sinds 1977 is afgenomen. Deze afname, die het gevolg is van een brongericht milieubeleid, heeft vooral betrekking op de toevoer naar lucht en water en op de min of meer diffuse kopertoevoer naar de bodem.

De kopertoevoer naar de lucht is sinds 1977 gereduceerd van 165 ton/jr. tot 65 ton/jr. Deze afname is volledig toe te schrijven aan het terugdringen van de bedrijfsemissies.

Met betrekking tot de kopertoevoer naar water valt een afname te constateren in de bedrijfsemissies en in de aanvoer door de grote rivieren. De koperlozingen van bedrijven zijn teruggebracht van 133 ton/jr. in 1977 tot 22 ton/jr. in 1985. Voor wat betreft de aanvoer door de grote rivieren is vooral de kopervracht van de Rijn duidelijk afgenomen.

Momenteel bedraagt de jaarlijkse kopertoevoer naar het oppervlaktewater circa 1080 ton, inclusief de grensoverschrijdende belasting. In 1977 werd de totale koperemissie geschat op ongeveer 1310 ton/jr., exclusief de aanvoer door de Schelde en de bijdrage van de atmosferische depositie en de emissie via de scheepvaart (o.a. werven). Inclusief laatstgenoemde bronnen zou de totale koperemissie naar het oppervlaktewater in 1977 uitgekomen zijn op ongeveer 1450 ton/jr.

Een exacte opgave van de kopertoevoer naar de bodem is moeilijk te geven. Dit wordt o.a. veroorzaakt doordat van een aantal afvalstoffen de uiteindelijke bestemming onvoldoende bekend is.

Verreweg de belangrijkste koperbron voor de bodem is het huishoudelijk afval. Via verbranding, stort of compostering van $6,5 \cdot 10^6$ ton huishoudelijk afval bereikt naar schatting jaarlijks ruim 3200 ton Cu de bodem.

De belangrijkste min of meer diffuse koperbron voor de bodem is de dierlijke mest, vooral varkensdrijfmest. De verlagingen van de maximaal toegelaten kopergehalten in varkensvoer zijn, voor wat betreft de totale kopertoevoer, voor een belangrijk deel gecompenseerd door een toenemend mengvoedergebruik voor alle diersoorten. De op 1 juli 1986 in werking getreden verlaging van de norm voor koper in voer voor mestvarkens van 17 weken en ouder tot 35 mg/kg zal echter wel leiden tot een substantiële afname van de kopertoevoer via de dierlijke mest.

Als gevolg van deze maatregel zal de koperemissie via dierlijke mest naar schatting worden teruggebracht van 760 tot 500 ton/jr., aannemende dat er geen verdere groei van de veestapel zal plaatsvinden. Andere belangrijke koperbronnen voor de bodem zijn kopermeststoffen (127 ton/jr.), shredderstof (640 ton/jr.), ertsresten (376 ton/jr.), koperslak (630 ton/jr.) en atmosferische depositie (125 ton/jr.).

De totale kopertoevoer naar de bodem via min of meer diffuse bronnen bedraagt circa 925 ton/jr. Ten opzichte van 1977 lijkt de diffuse toevoer duidelijk afgenomen. In 1977 werd de kopertoevoer via min of meer

diffuse bronnen (exclusief atmosferische depositie en bestrijdingsmiddelen) geschat op 1190 ton/jr. De in sterke mate lokale belasting van de bodem met koper via o.a. het storten van afval, bedraagt circa 4860 ton/jr. De betrouwbaarheid van de gegevens met betrekking tot de koper-toevoer via afvalstoffen van huishoudelijke of industriële herkomst is beperkt.

Via het gebruik van koperhoudende stoffen komt jaarlijks nog circa 130 ton Cu op een of andere wijze in het milieu terecht. Het gaat hierbij om verf en emissies als gevolg van het stoken van steenkolen en stookolie.

B. Koperniveaus in het Nederlandse milieu

Lucht

Zoals de meeste metalen komt koper geadsorbeerd aan deeltjes in de lucht voor. De in Nederland gemeten koperconcentraties in lucht liggen in het algemeen rond de 20 ng/m³. Incidenteel zijn aanzienlijk hogere waarden gevonden, zoals op een industrieterrein in Arnhem, waar in 1977 concentraties tot 1400 ng/m³ werden aangetroffen. Ook in de directe nabijheid van het spoorweginet kunnen licht verhoogde koperconcentraties voorkomen. De koperopneming door de mens via inademing is zeer laag. De lucht moet voor koper dan ook zuiver als transportmedium worden gezien.

Op basis van gegevens van het Landelijk Meetnet Regenwaterkwaliteit voor de periode 1983-1985 bedraagt de neerslag-gewogen gemiddelde koperconcentratie in regenwater 4,5 mg/m³. De gemiddelde koperconcentratie lag in 1985 hoger (6,0 mg/m³) dan in 1983 (4,0 mg/m³) en 1984 (3,6 mg/m³). Dit wordt vrijwel volledig veroorzaakt door sterk verhoogde concentraties die in het eerste kwartaal van 1985 werden gevonden op de locaties Rotterdam, Huijbergen en Breehey. De oorzaak hiervan is nog niet duidelijk, maar moet vermoedelijk gezocht worden in de richting van een incidentele emissie.

De koperdepositie via het regenwater varieert voor de verschillende lokaties van 1,6-16,7 mg/m².jr. Voor de periode 1983-1985 lag de gemiddelde depositie op 3,7 mg/m².jr.

Via regenwatermetingen wordt de natte depositie plus een onbekend en situatie-afhankelijk deel van de droge depositie bepaald.

De koperconcentraties in de Nederlandse buitenlucht en het regenwater worden voor circa 75% bepaald door buitenlandse emissies. Dit wordt o.a. geïllustreerd door verhoogde koperconcentraties in het regenwater in Huijbergen als gevolg van emissies vanuit België.

Water

De eerder genoemde afname in de kopertoevoer naar het oppervlaktewater komt ook tot uiting in de koperniveaus in oppervlaktewater en sediment.

Voor wat betreft de sedimenten zijn de kopergehalten van riviersedimenten sterk verhoogd (ca. 130-150 mg/kg) ten opzichte van het natuurlijke achtergrondgehalte (ca. 15 mg/kg). De koperbelasting van riviersediment vertoont de laatste jaren echter een duidelijk dalende tendens, hetgeen onder meer blijkt uit gegevens voor de Rijn, de Maas en het Ketelmeer. Zo is het kopergehalte van het sediment in het Ketelmeer afgenomen van 250 mg/kg in 1977 tot 145 mg/kg in 1985.

Het IJsselmeersediment blijkt matig verontreinigd (60 mg/kg), terwijl de concentraties in sedimenten uit de Waddenzee, het Markermeer, de Randmeren en de Oosterschelde van dezelfde orde van grootte zijn als het natuurlijke achtergrondgehalte.

In het algemeen liggen de (totale) koperconcentraties in het Nederlandse oppervlaktewater op een niveau van 2-10 mg/m³. Iets hogere concentraties (10-15 mg/m³) komen voor in de Westerschelde, met name bij Schaar van Ouden Doel. De koperconcentraties in het Nederlandse oppervlaktewater liggen momenteel ruimschoots onder de grenswaarde van 50 mg/m³, die voor de basiskwaliteit van oppervlaktewater is gesteld in het kader van het Indicatief Meerjaren Programma Water.

Op alle meetlokaties langs de Rijn wordt de laatste jaren een duidelijke afname in de totaalgehalten geconstateerd. Zo is bij Lobith de koperconcentratie gedaald van 26 mg/m³ in 1976 tot 5,9 mg/m³ in 1985. Een dergelijke trend wordt eveneens waargenomen voor de Maas en het Ketelmeer.

In het IJsselmeer dalen de koperconcentraties vanaf de Ketelbrug in de richting van de Afsluitdijk.

De koperconcentraties in de Noordzee en de Waddenzee zijn laag en vertonen een vrij stabiel beeld. De hoogste concentraties (ca. 5 mg/m³) worden gevonden in het Rijnestuarium. In het algemeen nemen de koperconcentraties af bij toenemende afstand van de kust.

De afnemende belasting van het oppervlaktewater komt ook tot uiting via de monitoring van organismen. Onderzochte driehoeksmosselen in o.a. Ketelmeer, IJssel en Rijn vertoonden tussen 1976 en 1982 een duidelijk dalende trend in hun kopergehalte.

Bodem

Het overgrote deel van het geëmitteerde koper bereikt uiteindelijk de bodem. Door de geringe mobiliteit zal het op de bodem gebrachte koper zich voor een belangrijk deel ophopen in de bovenlaag van de grond. Ondanks verlaging van de kopergehalten in zuiveringsslib en varkensmest blijft intensief gebruik van deze meststoffen leiden tot een toename van het kopergehalte in de bouwvoor. Bemesting met zuiverings-slib, indien uitgevoerd binnen de richtlijnen, en varkensdrijfmest (65 kg P₂O₅/ha.jr) zal volgens berekeningen voor bouwland binnen een periode van 100 jaar leiden tot een verhoging van het kopergehalte in de bouwvoor met respectievelijk 30,3 en 8,5 mg/kg. Bij een gefaseerde verlaging van de mestdoseringen, zoals voorgesteld in de concept AMvB "Gebruik Dierlijke Meststoffen", is voor de periode 1987-2000 de toename van het kopergehalte in de bouwvoor van grasland, snijmaisperven en bouwland berekend op respectievelijk 6,1, 8,5 en 4,8 mg/kg. Hierbij is uitgegaan van een hogere P₂O₅-gift dan de eerdergenoemde 65 kg P₂O₅/ha.jr.

Een voortschrijdende deelontharding van het drinkwater zal kunnen leiden tot een verdere verlaging van de kopergehalten in zuiverings-slib.

De normale kopergehalten van de Nederlandse gronden variëren, afhankelijk van de grondsoort, van 1 tot 50 mg/kg. Als gevolg van een reeds langdurige antropogene beïnvloeding kan hier veelal niet meer gesproken worden van natuurlijke achtergrondgehalten.

Sterk verhoogde kopergehalten kunnen voorkomen op bedrijfsterreinen, in overstromingsgebieden, in havenslibgronden, onder hoogspanningsleidingen, in met zuiveringsslib behandelde gronden en in gebieden (veenkoloniën, boomgaarden), waar veelvuldig gebruik gemaakt is van koperhoudende bestrijdingsmiddelen. Contaminatie met koper is tevens aangetoond voor gronden in het stedelijk gebied, in gebieden met intensieve veehouderij en in koopveengronden in het westen van het land, als gevolg van het eeuwenlange gebruik van stadsvuil als meststof. In een beperkt aantal gevallen heeft bodemverontreiniging met koper geleid tot beperking van de gebruiksmogelijkheid van de grond, o.a. met betrekking tot het weiden van schapen.

In contrast met het bovenstaande staat het feit, dat de kopertoestand van een niet onaanzienlijk deel van de zandgronden als ontoereikend voor optimaal landbouwkundig gebruik moet worden beschouwd.

Diverse instanties hebben zich beziggehouden met de ontwikkeling van grenswaarden voor o.a. het kopergehalte in de bodem. Gezien de beperkte opname van koper door consumptiegewassen vertegenwoordigt de humane consumptie een weinig gevoelig criterium voor de beoordeling van de kopergehalten in de bodem. Het hanteren van toxiciteitscriteria ten aanzien van planten en dieren resulteert in aanzienlijk lagere grenswaarden.

De discussie omtrent de maximaal toelaatbare kopergehalten van de bodem is nog in volle gang. De uiteindelijke normstelling zal vrijwel zeker vorm krijgen via een naar grondsoort en -eigenschappen gedifferentieerd systeem.

De gemiddelde koperconcentratie in het Nederlandse grondwater bedraagt 5,5 mg/m³. De door de Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming in dit verband voorgestelde richtwaarde van 15 mg/m³ werd in circa 6% van de onderzochte grondwatermonsters overschreden.

C. Voeding

De kopergehalten in plantaardige en dierlijke produkten zijn in het algemeen laag en worden slechts in beperkte mate beïnvloed door de koperniveaus in het milieu of de toepassing van koperadditieven in diervoeders. Het door landbouwhuisdieren geabsorbeerde koper wordt grotendeels opgeslagen in de lever. Met name in levers van mestkalveren kunnen hoge kopergehalten voorkomen. Verhoging van de koperniveaus in de grond leidt in het algemeen tot een geringe toename van de koperniveaus in de op de betreffende grond geteelde gewassen. De relatie tussen de kopergehalten in visserijprodukten en de koperconcentraties in het aquatisch milieu is in het algemeen zwak. Voor mosselen is wel een duidelijke relatie aangetoond.

Belangrijke koperleveranciers in het Nederlandse voedingsmiddelenpakket zijn o.a. granen, aardappelen, groenten, fruit en voor bepaalde leeftijdsgroepen chocolade-houdende produkten.

De gemeten en berekende dagelijkse koperinneming in Nederland varieert van 1,1 tot 2,2 mg. Deze dagelijkse koperopneming ligt vermoedelijk rond het aanbevolen minimum. In Nederland zijn geen verschijnselen van koperdeficiëntie geconstateerd. Een verdere beoordeling van de kopervoorziening van de mens in Nederland zal kunnen plaatsvinden nadat de Voedingsraad advies in deze heeft uitgebracht.

Overschrijding van de hoogst aanvaardbare dagelijkse koperinneming zou zeer incidenteel voor kunnen komen. Gezien echter de ruime veiligheidsmarge die in deze normstelling is ingebouwd, zal een incidentele en beperkte overschrijding van deze norm geen problemen opleveren.

Hoofdstuk 1. EFFECTEN VAN KOPER OP MENS EN MILIEU

1.1 Inleiding

De beoordeling van de betekenis van de niveaus waarin een bepaalde stof in het milieu voorkomt, geschiedt grotendeels op basis van toxicologische criteria. In dit kader is het van belang een inzicht te hebben vanaf welke niveaus schadelijke effecten op kunnen gaan treden of hoeveel van een bepaalde stof minimaal nodig is voor het goed functioneren van een organisme. In dit rapport ligt de nadruk op de evaluatie van meetgegevens met betrekking tot het Nederlandse milieu. Aan het metabolisme en de effecten van koper op levende organismen zal derhalve slechts in beperkte mate aandacht worden besteed. In het momenteel in voorbereiding zijnde basisdocument over koper zal meer gedetailleerd worden ingegaan op de toxiciteit en het metabolisme van dit element.

Koper is een essentieel element voor zowel mensen, dieren als planten. Daarnaast kan het, bij voldoende hoge doses, toxische effecten induceren. De effecten die koper heeft op levende organismen worden bepaald door een groot aantal factoren zoals de vorm en de dosis waarin het wordt opgenomen, het soort organisme, de aanwezigheid van andere stoffen, etc. Het metabolisme van koper is zeer complex, niet alleen vanwege de verscheidenheid aan functies, maar tevens door interacties met onder meer andere spoorelementen zoals kobalt, ijzer, zink en molybdeen. Gezien het feit, dat koper als essentieel én als toxisch element kan optreden, spelen minimum- en maximumgrenzen bij de opname een belangrijke rol. Met betrekking tot de humane fysiologie is vooral aandacht besteed aan koper als essentieel element.

1.2 Effecten van koper op de mens (1,2)

Het lichaam van een volwassene bevat gemiddeld circa 50-70 mg koper, bijna geheel aan proteïnen gebonden. Het koper wordt over membranen getransporteerd als een aminozuurcomplex van het type Cu(II)AA_2^{n+} (A = aminozuur). Eenmaal in het bloed is het meeste koper gebonden aan ceruloplasmine, het belangrijkste transporteiwit voor koper (3,4). Het koperceruloplasminecomplex bevat 8 Cu^{2+} -ionen per molecuul.

Koper is essentieel voor de inbouw van ijzer in het hemoglobine, voor de ontwikkeling van erythrocyten en voor de mobilisatie van ijzer van het ferritine naar het transferrine.

Daarnaast zijn een te lage koperopname en een verstoorde koper-zink verhouding in het dieet in verband gebracht met het optreden van hart- en vaatziekten (5,6).

Tevens komt koper voor in verschillende metallo-enzymen, die veelal functioneren als oxydases met moleculaire zuurstof als elektron-acceptor. Koper is via het enzyme tyrosinase in belangrijke mate verantwoordelijk voor de donkere pigmenten in huid en haar (7). Via verschillende enzymen is koper ook betrokken bij biochemische reacties in de hersenen onder andere als dopamine- β -hydroxylase (3,8), een enzyme, dat de oxydatie van het β -C-atoom van dopamine katalyseert, waarbij noradrenaline wordt gevormd (7). Andere belangrijke koperbevattende enzymen zijn onder andere cytochroomoxydase, superdedismutase, monoamineoxydase en lisyloxydase.

Van oraal toegediend koper wordt circa 5-10% geresorbeerd. De mate van resorptie kan beïnvloed worden door onder andere de chemische vorm waarin het koper wordt toegediend, de pH in het maagdarmkanaal en de aanwezigheid van andere componenten in het dieet zoals andere sporelementen en vitamine C.

Door de WHO wordt een dagelijkse koperinneming per kg lichaamsgewicht van 80 μ g voor zuigelingen, 40 μ g voor schoolkinderen en van 30 μ g voor volwassenen aanbevolen (9). In de USA wordt door de Food and Nutrition Board een dagelijkse koperinneming van 2-3 mg aanbevolen (10). Voor Nederland zal de Normcommissie van de Voedingsraad vermoedelijk op korte termijn een voorstel voor de aanbevolen dagelijkse inneming van onder andere koper formuleren.

Bij de mens komen chronische kopervergiftigingen zelden voor. Acute gevallen, via de industrie of via zelfmoordpogingen met kopersulfaat, zijn met betrekking tot intoxicaties meer van belang. Het belangrijkste symptoom van een acute kopervergiftiging is een ernstige leverdysfunctie, veroorzaakt door een koperstapeling in de lever. Koperintoxicaties kunnen ook door het lichaam zelf geïnduceerd worden. Een gestoorde ceruloplasminesynthese (erfelijke afwijking) kan aanleiding zijn voor de ziekte van Wilson. Hierbij treedt koperaccumulatie op in onder andere de lever en de hersenen, waarbij de koperuitscheiding via de gal is verstoord en de ceruloplasminespiegels in het bloed zijn verlaagd (11).

Patiënten met de ziekte van Menkes hebben een gestoorde koperabsorptie, hetgeen zich onder andere manifesteert in de vorm van neurologische afwijkingen (12).

De hoogst aanvaardbare dagelijkse koperinneming is gesteld op 0,5 mg per kg lichaamsgewicht, aannemende dat het voedsel aanvaardbare hoeveelheden van onder andere molybdeen en zink bevat (13). Op deze bovengrens, die afkomstig is van de Joint Expert Committee on Food Additives van de WHO en de FAO, zit een ruime veiligheidsmarge.

1.3 Effecten van koper in het aquatisch milieu

De effecten die koper kan uitoefenen op organismen in aquatische ecosystemen, worden bepaald door een groot aantal factoren.

Een zeer belangrijke factor is de bindingsvorm van het element en daarmee de biologische beschikbaarheid. De biologische beschikbaarheid van een bepaald element kan tussen lokaties sterk verschillen doordat parameters als temperatuur, zuurgraad, zuurstofgehalte en de aanwezigheid van anorganisch en organisch materiaal een belangrijke invloed hebben. Daarnaast kunnen microbiologische processen de mobiliteit van metalen beïnvloeden. Aan het gedrag van koper in het aquatisch milieu wordt in hoofdstuk 4.2 nader aandacht besteed.

De toxiciteit van koper voor waterorganismen is soort-specifiek.

Bij proeven in zacht water zijn acuut-toxische effecten waargenomen bij Daphnia magna (watervlo) bij 9,8 mg/m³ (LC₅₀-2 dagen). Toevoeging van voedsel leidt tot een vermindering van de toxiciteit, de LC₅₀-2dagen bedroeg dan 60 mg/m³. In chronische proeven met dezelfde soort - waar vanzelfsprekend wel voedsel werd toegediend - werd 16% reproductieremming waargenomen bij 22 mg/m³. In proeven met experimenteel gecontamineerd IJsselmeerwater (hardheid ca. 225 g/m³ als CaCO₃) werd 50% afname van de maximale biomassa waargenomen bij 16 mg/m³. In zee-water kan bij sommige soorten fytoplankton de fotosynthese reeds geremd worden bij koperconcentraties van 6 mg/m³. Bij mosselen werden effecten waargenomen vanaf ca. 12 mg/m³. Voor de regenboogforel is een LC₅₀ (48 uur) gevonden van 670-840 mg/m³. De LC₅₀ (10 dagen) voor beekforel is bepaald op 50 mg/m³.

In langdurige (sub-acute tot chronisch/life-cycle) laboratoriumproeven zijn subletale en/of letale effecten gevonden bij vertegenwoordigers van uiteenlopende groepen organismen (algen, weekdieren, kreeftachtigen, insecten, vissen) bij koperconcentraties van 5-20 mg/m³, zowel in zoet als zout water (17,18).

Zalmeieren ondervonden geen effect van koperconcentraties van 80 mg/m^3 , terwijl het broed reeds bij 40 mg/m^3 acute vergiftigingsverschijnselen vertoonde en bij 20 mg/m^3 verhoogde sterfte en verminderde groei optrad. In een natuurlijk milieu zijn de specifieke schadelijke effecten van een mogelijk toxisch element moeilijk vast te stellen door de aanwezigheid van andere milieuverstorende factoren.

In het IMP-water (1985-1989) wordt voor de basiskwaliteit van oppervlaktewater een maximum "totaal-koper" gehalte van 50 mg/m^3 gehanteerd, in ongefiltreerd water, dus inclusief zwevend materiaal. Voor het gehalte aan opgelost koper, dat vanuit toxicologisch oogpunt van meer direct belang is voor aquatische organismen, is geen aparte norm gesteld. Het percentage opgelost koper is sterk afhankelijk van de hoeveelheid zwevende deeltjes in het water (zie hoofdstuk 4).

1.4 Effecten van koper in het terristrisch milieu

1.4.1 Landdieren

Vooraf ten aanzien van landbouwhuisdieren is vrij veel aandacht besteed aan de koperopname die minimaal nodig is voor het optimaal functioneren van het dier en aan blootstellingsniveaus, waarbij intoxicatieverschijnselen kunnen optreden (5,19). De essentiële rol van koper voor landbouwhuisdieren loopt in belangrijke mate parallel met die bij de mens. De aanbevolen koperopname is soort-afhankelijk en wordt mede bepaald door onder andere de molybdeen-, zink-, ijzer- en anorganisch-zwavelniveaus in het dieet. Bij rundvee kan de kopervoorziening ontoereikend zijn gedurende de weideperiode, terwijl op stal, met name op rantsoenen met overwegend hooi, als regel duidelijk herstel optreedt (20). Een te lage koperopname gaat bij het rund in eerste instantie gepaard met een algehele vermindering van het weerstandsvermogen, hetgeen zich onder andere kan uiten in (weide)diarree, dof, open en ruig haar vooral op de schoft en verlies in conditie en produktievermogen. Een onvoldoende voorziening van het dier is vaak een gevolg van een slechte benutting van het in het voer aanwezige koper (20). De koperstatus van het rund is onder andere te beoordelen op basis van de kopergehalten in bloedplasma en de lever. Onderzoek van de Landbouwuniversiteit heeft aangetoond dat kopergebrek bij rundvee nog steeds een probleem is dat aandacht behoeft (21).

Hoewel de fysiologische koperbehoefte van varkens vrij laag is worden aan varkensvoer aanzienlijke hoeveelheden kopersulfaat toegevoegd als groeibevorderend middel. Vrij algemeen wordt aangenomen, dat koper zowel antibacterieel als spijsverteringsbevorderend werkt. Uit milieuoverwegingen zijn de maximaal toegestane kopergehalten van varkensvoer de laatste jaren sterk verlaagd. Een rapport van de vakgroep Milieubiologie van de Rijksuniversiteit Leiden gaat uitgebreid in op de effectiviteit van kopertoevoegingen aan varkensvoer (22).

Ook voor vele andere diersoorten is een voldoende kopervoorziening van groot belang. Het voert in dit kader echter te ver daar dieper op in te gaan.

Met betrekking tot landbouwhuisdieren doen zich, onder normale omstandigheden, vrijwel uitsluitend vergiftigingsverschijnselen voor bij schapen. De gevoeligheid van schapen voor koper is rasafhankelijk (23). Vergiftigingsverschijnselen kunnen bij schapen optreden vanaf kopergehalten van 20 mg/kg (d.s.) in het voer. Gezien het feit, dat schapen tot 75 kg per jaar aan gronddeeltjes opnemen is het kopergehalte in de toplaag van de grond van groot belang. Door de Landbouw Adviescommissie Milieukritische stoffen is, op basis van de kopertoxiciteit voor het gevoeligste schaperas (Tesselaars), voor zowel zand- als kleigrond een signaalwaarde van 30 mg/kg (d.s.) vastgesteld (24). Dit impliceert overigens niet, dat overschrijding van deze waarde in alle gevallen tot problemen zal leiden. Gevallen van vergiftigingen van schapen zijn onder andere voorgekomen in de uiterwaarden, onder koperen hoogspanningsleidingen, op percelen bemest met koperhoudende varkensmest en rond koperemitterende industrieën (14). Bij chronische kopervergiftigingen zullen bij schapen geen vergiftigingsverschijnselen worden waargenomen totdat een kritische concentratie in de lever is bereikt. Het dier wordt dan plotseling zwak, rilt en verliest de eetlust, terwijl tevens een aantal bloedziekteverschijnselen optreedt.

Bij runderen treden in het algemeen geen problemen op bij 70 tot 100 mg Cu per kg voer, op basis van droge stof. In tabel 1.1 is een overzicht gegeven van de door het Produktschap voor Veevoeder vastgestelde maximaal toegestane kopergehalten in diervoeders (25). Dier-toxiciteitscriteria hebben bij de vaststelling van deze grenzen vermoedelijk overigens slechts een beperkte rol gespeeld.

Tabel 1.1: Maximaal toegestane totale kopergehalten in volledige diervoeders (23)

Voeder	Cu (mg/kg)
Mestvarkens:	
- tot 16 weken	175
- vanaf 17 weken	35
Fokvarkens	35
Kalveren	
- melkvervanger	30
- andere diervoeders	50
Schapen	20
Andere diersoorten	35

Ook voor bodemorganismen is koper in geringe hoeveelheden een essentieel element. Sterk verhoogde kopergehalten in de bodem zijn echter meestal schadelijk (27). Er is vooral veel onderzoek verricht naar de invloed van koper op regenwormen. Koper (als CuCl_2) toegevoegd aan humeus zand en zavel zorgde voor een verminderde voedselconsumptie, groei en voortplanting en een verhoogde sterfte, vooral in humeus zand. Ma (28) vond significante toxische effecten bij koperniveaus van 100-150 mg/kg in de grond, terwijl hij daarnaast een veilige grenswaarde (no-effect level) bij 30-50 mg Cu/kg stelde (40). Bij stijging van de pH nam de toxiciteit af. In zandgronden waar, door aanzienlijke toediening van koperhoudende varkensmest of zuiveringsslib, het kopergehalte hoger was dan 50 mg/kg, werd een afname van de regenwormpopulatie geconstateerd (27).

Hoewel voornamelijk veroorzaakt door Cu, worden de geconstateerde effecten mede bepaald door het toedienen van mest of zuiveringsslib.

Voor een meer uitgebreide behandeling van de opname, het metabolisme en de effecten van koper op verschillende dieren wordt verwezen naar de literatuur (5,19,26).

1.4.2 Planten (29-31)

Ook voor planten kan koper, afhankelijk van het niveau, optreden als essentieel en als toxisch element. Het essentiële karakter van dit element komt in de praktijk bijvoorbeeld tot uiting in het uitvoeren van koperbemestingen op grasland (32). Daarnaast is onder andere onderzoek verricht naar het optreden van kopergebrek in Drentse bosgronden (33) en naar de kopertoestand in zeekleigronden in relatie tot de koperbehoefte van granen (34). De adviesbasis voor de bemesting van landbouwgronden geeft voor bouwland aan, dat het kopergehalte (extra-heerbaar met verdund salpeterzuur) van de grond minimaal 4 mg/kg moet bedragen. Voor grasland is een grenswaarde van 5 mg/kg vastgesteld. In het kader van dit rapport zijn de fytotoxiciteitsaspecten van meer belang.

Veel onderzoekers hebben aandacht besteed aan een remming van de groei en opbrengst van cultuurgewassen als gevolg van te hoge koperniveaus in de bodem. Van de schadelijke werking van koper op planten wordt al sinds lange tijd gebruik gemaakt bij het bestrijden van algen, waarvoor vaak kopersulfaat wordt gebruikt (14).

Gezien het feit dat vele factoren de effecten van koper op planten beïnvloeden, is het moeilijk een éénduidige uitspraak te doen omtrent de fytotoxiciteit van dit element. De effecten die koper op planten kan uitoefenen, zijn in sterke mate soort-afhankelijk. Resistentie van planten tegen zware metalen kan enerzijds berusten op een mechanisme, waarbij opname van het metaal wordt voorkomen en anderzijds op mechanismen, waarbij het opgenomen metaal intern wordt gedetoxificeerd en daarmee getolereerd. De resultaten van het onderzoek van Lolkema (29) wijzen sterk in de richting van een grote specificiteit van de koperresistentie. Een mechanisme derhalve, waarbij de resistentie voortkomt uit een verminderde opname. Daarnaast bleken sommige planten echter ook te beschikken over een intern tolerantiemechanisme. Tevens zouden koperbindende eiwitten, metallothioneinen, een rol kunnen spelen in het tolerantiemechanisme.

Naast soort-afhankelijkheid spelen bodemfactoren een belangrijke rol. Het kopergehalte van de grond is niet zonder meer bruikbaar om het optreden van toxische effecten bij planten te voorspellen.

De belangrijkste factoren die de toxiciteit van het in de bodem aanwezige koper bepalen zijn de pH en het organisch-stofgehalte van de grond. Daarnaast kunnen aspecten als redoxpotentiaal, microbiologische activiteit en interacties met andere metalen een rol spelen. De voor planten opneembare koperfractie wordt veelal bepaald door extractie van de grond met verdund salpeterzuur. Deze methode, die ontwikkeld is voor het vaststellen van koperdeficiënties in de grond, lijkt minder geschikt voor hoge kopergehalten (14). Ook andere methoden zijn echter toegepast, hetgeen de vergelijking van resultaten vaak bemoeilijkt.

Ook in Nederland hebben verschillende onderzoekers aandacht besteed aan de effecten van koper op gewassen. Henkens (35) vond opbrengst-depressies van circa 20% bij maïs, stamslabonen en suikerbieten op een zandgrond (pH-KCl 4,8; 2,5% organische stof), waaraan 70 mg/kg Cu (als kopersulfaat) was toegevoegd. Bij spinazie bracht een dosis van 50 mg/kg Cu al een dergelijk opbrengstverlies.

Op zuiveringsslib van huishoudelijke herkomst dat zelf al 930 mg/kg Cu bevatte, bleek de toxische dosis koper voor de getoetste gewassen (populier en haver) te liggen bij 1000-1500 mg/kg (31).

De Haan et al. (36) onderzochten de relatie tussen de kationuitwisselingscapaciteit (CEC) van de grond en de aanvaardbare metaalniveaus in de grond. Per toename in de CEC (1 meq/100 g droge grond) bleek de aanvaardbare kopertoediening aan de grond met 4,8 mg/kg toe te nemen. Als gewas werd haver gebruikt.

Door Lexmond et al. (30,37,38) werden fytotoxiciteitscriteria voor koper in verband gebracht met de pH van de grond en de Cu/C-verhouding. Bij een pH-CaCl₂ van 4 (een voor landbouwgronden extreem lage waarde) doen zich bij maïsplanten de eerste toxische verschijnselen voor als de Cu/C-verhouding circa 3 mg Cu per g C bedraagt. In het voor zandgronden wenselijk geachte pH-traject (pH-CaCl₂ 5-6) begint schade op te treden bij een Cu/C-verhouding van 5-8 mg/g. Bij een Cu/C-verhouding van 2-3 mg/g is schade als gevolg van koperovermaat uiterst onwaarschijnlijk in het gehele pH-traject dat voor landbouwgronden van belang is.

In Nederland is in beperkte mate onderzoek verricht naar de effecten van koper op de bodemmicroflora. In geringe hoeveelheden (10-50 mg/kg) is koper een essentieel element. Gehalten in de bodem van 100 mg/kg en hoger zijn echter meestal schadelijk.

De bodemademhaling wordt geremd evenals de stikstofmineralisatie, de nitrificatie en de stikstoffixatie. Ook de samenstelling van de microflora verandert; bacteriën zijn gevoeliger dan schimmels, waardoor de eerste groep achteruit gaat en de tweede toeneemt (27).

Doelman en Haanstra (39) bestudeerden de effecten van koper op de microflora in vijf Nederlandse grondsoorten. De verschillende micro-organismen vertoonden onderling een grote variatie in hun gevoeligheid voor koper. Bovendien bleek de volgorde van gevoeligheid afhankelijk te zijn van de grondsoort.

Er is momenteel onvoldoende inzicht in het mechanisme van de effecten van koper op de microflora in de bodem om voorspellingen te doen over de gevolgen van verhoging van het kopergehalte (30).

1.5 Conclusies

Het element koper kan, afhankelijk van het niveau van voorkomen, optreden als essentieel én als toxisch element. Dit impliceert dat bij de beoordeling van de koperniveaus in het milieu niet alleen gekeken moet worden naar de grenzen waarboven toxiciteitsverschijnselen op kunnen gaan treden, maar dat tevens rekening gehouden moet worden met de hoeveelheid koper die een organisme nodig heeft om optimaal te kunnen functioneren.

Ten aanzien van zowel de koperbehoefte van organismen als de toxiciteitsgrenzen is het niet mogelijk een éénduidige uitspraak te doen. De koperbehoefte en -gevoeligheid is soort-afhankelijk, terwijl tevens de vorm waarin het element wordt opgenomen een belangrijke rol speelt.

Daarnaast kunnen de effecten van koper, zowel de positieve als de negatieve, beïnvloed worden door de aanwezigheid van andere componenten.

In de volgende hoofdstukken zal bij de beoordeling van de koperniveaus in voeding en milieu nader worden ingegaan op de grenswaarden die zijn gesteld voor de behoefte en/of belasting van mens, plant en dier.

Referenties

1. Spoorelementen
Brochure in de Serie Vlees, Voeding en Gezondheid (1985).
2. G. Vos
Enkele coördinatie-chemische aspecten van de toxicologie.
Samenvatting afstudeercolloquium, R.U. Leiden (1979).
3. C.E. Casey en K.M. Hambidge
Trace element deficiencies in man
In: Advances in nutritional research Vol 3., Harold H. Draper
(Ed.), Plenum Press, New York (1980).
4. R.A. Di Silvestro en R.J. Cousins
Physiological ligands for copper and zinc
Ann. Rev. Nutr. 3, 261 (1983).
5. E.J. Underwood
Trace elements in human and animal nutrition
Academic Press, New York (1977).
6. L.M. Klevay, S. Reiser en J.C. Smith
Copper: a missing link in coronary heart disease?
Agric. Res. Oct. 1985, 6 (1985).
7. B. O'Dell
Biochemistry and physiology of copper in vertebrates
In: Trace elements in human health and disease volume 1. A.S.
Prasad en D. Oberleas (Eds.), Academic Press, New York (1976).
8. R.F. Morgan en B.L. O'Dell
Effect of copper deficiency on the concentration of catecholamines
and related enzyme activities in the rat brain
J. Neurochem. 28, 207 (1977).
9. WHO Expert Committee
Techn. Report Ser. No. 532 (1973).
10. Food and Nutrition Board, National Research Council.
Recommended Dietary Allowances
Ninth Edition, National Academy of Sciences, Washington D.C.
(1980).
11. N.W. Solomons
Biochemical, metabolic and clinical role of copper in human nutri-
tion
J. Am. Coll. of Nutr. 4, 83 (1985).

12. D.M. Danks, E. Cartwright, B.J. Stevens en R.R.W. Townley
Menkes' kinky hair disease: further definition of the defect in
copper transport
Science 179, 1140 (1973).
13. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
Twenty-sixth report
WHO Tech. Report Ser. no. 683;
WHO Food Add. Ser. no. 17 (1982)
14. R. van Apeldoorn
Koper in Nederland
Rapport RIN-Leersum (1980).
15. -
Koper in het Nederlandse milieu
TNO-nieuws, 27, 415 (1972).
16. J. van Leeuwen, G. Niebeek en M. Rijkeboer
Rapport DBW/RIZA nr. 86-7 (1986).
17. Ambient water quality criteria for copper-1984
U.S. EPA (1985).
18. Basisdocument Koper, Hoofdstuk Ecotoxiciteit (in voorbereiding).
19. Subcommittee on mineral toxicity in animals
Mineral tolerance of domestic animals
National Academy of Sciences, Washington D.C. (1980).
20. J. Hartmans
De Kopervoorzieningstoestand van het rundvee
De Buffer 31(2), 54 (1985).
21. W.T. Binnerts
Het kopergehalte van runderlevers volgens slachthuisonderzoek
De Buffer 31(2), 59 (1985).
22. A.J. Filius en J.L.H. de Heiden
De effectiviteit van kopertoevoeging aan varkensvoer
Rapport Vakgroep Milieubiologie, R.U. Leiden (1983).
23. J.A. Woolliams, G. Wiener, C. Woolliams en N.F. Suttle
Retention of copper in the liver of sheep genetically selected for
high and low concentrations of copper in plasma
Anim. Prod. 41, 219 (1985).

24. -
Signaalwaarden voor de gehalten van milieukritische stoffen in
grond met het oog op landbouwkundige gebruiksmogelijkheden van ver-
ontreinigde bodems
Landbouw Adviescommissie Milieukritische Stoffen (1986).
25. Produktschap voor Veevoeder
Wijziging Verordening Diervoeder 1975 (Groene Instructie)
18(06-86) (1986).
26. W.J. Miller
Biological value of different sources of inorganic trace elements
Feedstuffs, March, 20 (1981).
27. W. Ma
Toxicity of copper to Lumbricid earthworms in sandy agricultural
soils amended with Cu-enriched organic waste materials
Proc. EES4 Symposium, Wageningen. In druk (1986).
28. W. Ma
Sublethal toxic effects of copper on growth, reproduction and
litter breakdown activity in the earthworm *Limbricus rubellus* with
observations on the influence of temperature and soil pH
Environm. Poll. (Series A) 33, 207 (1984).
29. P.C. Lolkema
Copper resistance in higher plants
Proefschrift Vrije Universiteit, Amsterdam (1985).
30. W.H. van Riemsdijk, Th.M. Lexmond en F.A.M. de Haan
Fosfaat- en kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie
Gelderland
Rapport Landbouwhogeschool, Sectie Bodemhygiëne en Bodemverontrei-
niging, Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Wageningen (1983).
31. K.W. Smilde
Toxische gehalten aan zware metalen (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb en Cd) in
grond en gewas. Een literatuuroverzicht
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Nota 25 (1976).
32. K.W. Smilde
Onderzoek naar de koper- en kobalttoestand van grasland
Verslag van de interprovinciale proeven 1966 t/m 1968 (Serie 74)
Proefstation voor Akker- en Weidebouw, Gestencilde verslagen van
interprovinciale proeven Nr. 141 (1970).

33. B. van Luit
Onderzoek naar het optreden van kopergebrek op Drentse bosgronden
IB-rapport 9-79 (1979).
34. B. van Luit
De kopertoestand van zeekleigronden
Bedrijfsontwikkeling 6, 795 (1975).
35. Ch.H. Henkens
Zuiveringsslib in de landbouw
Bedrijfsontwikkeling 6, 98 (1975).
36. S. de Haan, H. Rethfield en W. van Driel
Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in
soils, depending on their clay and humus content and cation-
exchange capacity
IB-rapport 9-85 (1985).
37. Th.M. Lexmond
A contribution to the establishment of safe copper levels in soil
In: P. L'Hermite en J. Dehandtschutter (Eds.). Copper in animal
wastes and sewage sludge. Reidel, Dordrecht pp. 162 (1981).
38. Th.M. Lexmond, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan
Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in
gebieden met intensieve veehouderij
Reeks Bodembescherming nr. 9 Staatsuitgeverij 's-Gravenhage (1982).
39. P. Doelman en L. Haanstra
De invloed van zware metalen op de bodemmicroflora
Reeks Bodembescherming nr. 20 Staatsuitgeverij 's-Gravenhage (1983).
40. W. Ma
Regenwormen als bio-indicators van bodemverontreiniging
Reeks Bodembescherming nr. 15 Staatsuitgeverij 's-Gravenhage (1983).

Hoofdstuk 2 KOPERTOEVOER NAAR HET MILIEU

2.1 Inleiding

Om tot een doeltreffend beleid ten aanzien van milieuverontreinigende stoffen te komen is het van belang inzicht te hebben in de toevoer van dergelijke stoffen naar het milieu.

In dit hoofdstuk zal per compartiment worden aangegeven hoeveel en via welke routes koper in het milieu terecht komt. Hierbij dient in aanmerking te worden genomen, dat de gepresenteerde gegevens veelal berusten op globale schattingen.

Gezien het feit dat in dit rapport de nadruk ligt op de inventarisatie en evaluatie van meetgegevens met betrekking tot voeding en milieu, omvat dit hoofdstuk slechts een zeer beknopte bespreking van de koperemissies in Nederland. In een op korte termijn te publiceren basisdocument over koper zal meer gedetailleerd worden ingegaan op de verschillende emissiebronnen. Aan een aantal koperbronnen wordt in de hoofdstukken Lucht, Water en Bodem nader aandacht besteed.

In tabel 2.1 wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste koperemissies in Nederland.

Het geven van een volledige koperbalans voor het Nederlandse milieu is niet goed mogelijk als gevolg van het ontbreken van een betrouwbaar inzicht in de koperafvoer en onduidelijkheid met betrekking tot de uiteindelijke bestemming van een aantal afvalstoffen. Gezien de onzekerheid omtrent de omvang en bestemming van een aantal koperemissies, kan niet worden uitgesloten, dat de in dit rapport opgenomen emissiegegevens enigszins zullen afwijken van de in het toekomstige Basisdocument vermelde gegevens.

2.2 Lucht

Volgens de meest recente gegevens vormt de slijtage van de bovenleidingen van het spoorweginet momenteel in Nederland de belangrijkste emissiebron voor koper in lucht (1). Door de NS wordt de omvang van deze emissie geschat op 40 ton/jr. In 1977 werd deze emissie nog geschat op 17,8 ton/jr. Deze emissie zal grotendeels via de lucht op de bodem en vegetatie terecht komen (2).

De bedrijfsemissies zijn de laatste jaren aanzienlijk gereduceerd.

Volgens het RIVM (1) bedraagt de huidige industriële koperemissie naar de lucht ca. 13 ton/jr., inclusief de emissie van de afvalverwerkingsbedrijven. Volgens gegevens van de Emissieregistratie (3) zou de industriële koperemissie naar de lucht nog ca. 63 ton bedragen. Nader onderzoek van het RIVM wees echter uit, dat, als gevolg van onder andere het sluiten van emitterende bedrijven en het sterk afgenomen gebruik van koperslakgrit, de emissies beduidend lager liggen. In de gegevens van de Emissieregistratie zijn bovendien de emissies van de transportmiddelenindustrie (met name scheepswerven) opgenomen. Deze bron wordt door de Emissieregistratie geschat op 31,3 ton/jr. In dit rapport is aangenomen dat de emissies van scheepswerven voornamelijk naar het water plaatsvinden.

Via de gemeentelijke vervoersbedrijven en het verkeer wordt in totaal circa 12 ton Cu/jr. geëmitteerd. De emissie via slijtage van hoogspanningsleidingen bedraagt circa 1 ton/jr. (2). Daar de koperen hoogspanningsleidingen op den duur geheel door staal/aluminium-draad vervangen zullen zijn, zal dit probleem zich in de toekomst oplossen (15). De totale Nederlandse koperemissie naar de lucht wordt momenteel geschat op ca. 65 ton/jr. Ten opzichte van 1977 (165 ton Cu/jr.) (2) betekent dit een aanzienlijke daling. Deze afname is een gevolg van een reductie in de industriële emissies.

Zoals in hoofdstuk 3 zal blijken worden de Cu-niveaus in de Nederlandse lucht voor een belangrijk deel bepaald door buitenlandse emissies.

2.3 Water

In Nederland wordt volgens het IMP-Water 1985-1989 (4) circa 15 ton Cu/jr. direct door bedrijven op het oppervlaktewater geloosd. Daarnaast wordt ca. 20 ton/jr. afgevoerd naar zuiveringsinstallaties. Hiervan komt naar schatting 7 ton in het oppervlaktewater terecht (3). De industriële koperlozingen zijn sinds 1975 sterk gereduceerd (zie hoofdstuk 4.3.1). De meest recente gegevens van de Emissieregistratie (3) vermelden een industriële koperemissie van ruim 80 ton/jr. Deze gegevens hebben voor een belangrijk deel betrekking op de periode 1981-1984, maar bevatten ook een aantal oudere gegevens. De hoeveelheid van 80 ton is niet gecorrigeerd voor het verwijderingsrendement van de zuiveringsinstallaties.

Tabel 2.1: Kopertoevoer (ton/jr.) naar het Nederlandse milieu. De datering van de gegevens is aangegeven tussen haakjes.

		Ref.
<u>LUCHT</u> ¹⁾		
Bedrijfsemissies (1987)	13	(1)
NS-spoorwegnet (1987)	40	(1)
Gemeentelijke vervoerbedrijven (1977)	10	(2)
Hoogspanningsleidingen (1977)	1	(2)
Verkeer (1977)	2	(1)
	<u>66</u>	
<u>WATER</u>		
Bedrijfsemissies (1985) ²⁾	22	(4)
Diffuse bronnen (1985)	101	(1,4)
Aanvoer grote rivieren (1984)	955	(4)
	<u>1078</u>	
<u>BODEM</u>		
<u>"Diffuse" toevoer</u>		
Agrarisch afval (1986/1987)	503	(8-10)
Zuiveringsslib (1983)	100	(7)
Kopermeststoffen (1973-1985)	127	(11)
Kunstmeststoffen (1983)	22	(12)
Compost (1986)	11	(6)
Bestrijdingsmiddelen (1984)	35	(13)
Atmosferische depositie (1983-1985)	125	(16)
	<u>923</u>	
<u>Lokale toevoer</u>		
Verbrandingsresten afvalverwerking (1985)	615	(1)
Vuilstort (1985)	2589	(1,5)
Shredderstof (1985)	640	(5)
Verfafvalstoffen (1985)	8	(5)
Koperslakgrit (1985)	630	(5)
Ertsresten e.d. (1977)	376	(5)
	<u>4858</u>	
<u>Totaal bodem</u>	5781	
<u>Verbruik koperhoudende stoffen</u>		
Verf (afval en resten) (1985)	78	(5)
Stookolie (1977)	0,7-2,4	(2)
Steenkool (1985)	50	(5)

1) exclusief Cu-aanvoer vanuit het buitenland

2) gecorrigeerd voor verwijderingsefficiëntie in zuiveringsinstallaties.

In het IMP-Water 1985-1989 (4) wordt de kopertoevoer via diffuse bronnen geschat op 73 ton/jr. Het gaat hierbij om een diversiteit aan emissiebronnen, zoals huishoudelijk afvalwater, afspoeling uit de landbouw en atmosferische depositie. Door de uitbreiding van de zuiveringscapaciteit is de omvang van de diffuse emissies de laatste 10 jaar enigszins afgenomen. In het IMP-water wordt de bijdrage van de atmosferische depositie gesteld op 32 ton/jr. Op basis van de gegevens van het regenwatermeetnet (16) voor de periode 1983-1985 is de atmosferische depositie naar het oppervlaktewater geschat op circa 13 ton/jr. (zie hoofdstuk 3.4), hetgeen reëler lijkt. Dit zou de totale omvang van de diffuse emissies reduceren tot 54 ton/jr. Hierbij is geen rekening gehouden met emissies via de scheepvaart. Door uitlogen van koperbevattende anti-fouling verf en de lozing en verwaaiing van grit en verf komt naar schatting 47 ton Cu in het milieu terecht (1). Als bestemming is hier het compartiment water aangehouden. De totale min of meer diffuse kopertoevoer naar het water komt hiermee op 101 ton/jr. Via de grote rivieren Rijn, Maas en Schelde kwam in 1984 circa 955 ton Cu Nederland binnen. Met name de kopervracht van de Rijn is de laatste jaren aanzienlijk gedaald (zie hoofdstuk 4.3.3). Inclusief de aanvoer door de grote rivieren komt in Nederland momenteel circa 1080 ton Cu/jr. in het oppervlaktewater terecht. In 1977 werd de Cu-toevoer geschat op 1309 ton/jr. (2), exclusief de aanvoer door de Schelde (ca. 70 ton/jr.) en het regenwater en de bijdrage van de scheepvaart.

2.4 Bodem

Een nauwkeurige opgave van de huidige kopertoevoer naar de bodem is niet te geven. Dit is in belangrijke mate het gevolg van het feit dat de uiteindelijke bestemming van diverse afvalstoffen onvoldoende bekend is. Daarnaast kunnen de koperniveaus in de verschillende afvalstoffen aanzienlijk variëren.

Bij de beoordeling van de kopertoevoer naar de bodem is het gewenst onderscheid te maken tussen de min of meer diffuse aanvoer en de sterk lokale bodembelasting (zie tabel 2.1). Een scheiding die overigens niet voor alle koperbronnen even duidelijk ligt.

Daarnaast dient bij de beoordeling van de kopertoevoer vanuit diverse bronnen rekening te worden gehouden met de verhouding tussen de kopergehalten in de toegevoegde stof en die in de bodem. Zo kan het opbrengen van een afvalstof met een laag kopergehalte resulteren in een verdunning van de koperniveaus in de bodem.

De belangrijkste min of meer diffuse koperbron voor de bodem wordt gevormd door de dierlijke mest.

Door het gebruik van mengvoeders is de produktie en de produktiviteit in de veehouderij, met name in de varkens- en pluimveesector, de laatste decennia sterk gestegen. Dit heeft tevens geleid tot een aanzienlijke toename in de uitscheiding van koper door landbouwhuisdieren. In tabel 2.2 wordt een overzicht gegeven van de ontwikkeling van de koperuitscheiding via mest en urine van landbouwhuisdieren sinds 1973/1974 (8-10,18,19).

Bij de in tabel 2.2 vermelde gegevens is geen rekening gehouden met de uitscheiding van via ruwvoeders opgenomen koper, omdat dit een onderdeel vormt van de natuurlijke kringloop. De totale koperuitscheiding is gedurende de periode 1973/1974 - 1984/1985 iets afgenomen. De verlagingen van de maximaal toegelaten kopergehalten in mestvarkensvoer zijn grotendeels gecompenseerd door een sterke stijging van het mengvoedergebruik voor alle diersoorten. Per 1 juli 1986 is het maximaal toegelaten kopergehalte in mestvarkensvoer verder verlaagd tot 35 mg/kg (10). Uit tabel 2.2 valt af te leiden dat dit wel een substantiële afname in de kopertoevoer via de mest tot gevolg zal hebben.

Hierbij dient wel aangetekend te worden, dat voor de berekening van de uitscheiding in 1986-1987 de mengvoederproduktiecijfers van 1984/1985 zijn gehanteerd. Gezien de stijgende produktie ligt de uitscheiding mogelijk iets hoger. Door Jongbloed et al. (18) zijn enkele scenario's beschreven om te komen tot een vermindering van de uitscheiding van o.a. koper door landbouwhuisdieren.

Tabel 2.2: Koperuitscheiding (in kg/jr.) door landbouwhuisdieren.
(8-10,18,19)¹⁾

Diersoort	1973/1974	1976/1977	1982/1983	1984/1985	1986/1987 ²⁾
Rundvee			125.400	121.600	121.600
Pluimvee			58.700	70.800	70.900
Mestkalveren			1.400	1.500	1.500
Biggen ³⁾			99.100	109.000	109.000
Zeugen ³⁾			38.500	42.400	42.400
Mestvarkens ³⁾	762.800	767.000	551.800	418.500	157.500
Totaal	874.000	903.000	874.900	763.800	502.800

- 1) Voor het uitscheidingspercentage is een min of meer arbitrair getal genomen. Met uitzondering van mestkalveren zal in de praktijk het uitscheidingspercentage variëren van 90-100% (8).
- 2) Gegevens 1986/1987 zijn gebaseerd op mengvoederproductiecijfers en Cu-gehalten van mengvoerders in 1984/1985, met uitzondering van mestvarkens: gehanteerde Cu-gehalte: 35 mg/kg voer.
- 3) Totale hoeveelheid varkensvoer is als volgt opgesplitst: 10% voor biggen, 24% voor zeugen en 66% voor slachtvarkens (8).

In 1983 werd in Nederland 207.000 ton zuiveringsslib (droge stof) geproduceerd. Hiervan werd 36% afgezet in de landbouw, 27% verwerkt in compost en zwarte grond en 30% gestort (inclusief slibafvoer van 's-Gravenhage naar de Noordzee). Het gewogen gemiddelde kopergehalte van het slib bedroeg 484 mg/kg (d.s.). Aannemende dat de stort van zuiveringsslib grotendeels op landlokaties plaatsvindt, bedraagt de totale Cu-toevoer via zuiveringsslib naar de bodem ca. 100 ton/jr. (7). Hiervan komt ongeveer 30 ton Cu direct in de landbouw terecht. De gegevens voor 1984 wijken niet significant af van die voor 1983 (17). Door centrale deelontharding en pH-verhoging van het drinkwater en de afname van de industriële lozingen (zie hoofdstuk 4.3.1) zijn de Cu-gehalten in het zuiveringsslib aanzienlijk gedaald. In de periode 1976-1978 bedroeg het gewogen gemiddelde kopergehalte circa 600 mg/kg (2). Deelontharding en pH-verhoging van het drinkwater is vooral tot stand gekomen onder druk van richtlijnen die werden gesteld voor de toepassing van zuiveringsslib als meststof in de landbouw.

Voor het op peil brengen van de kopertoestand van landbouwgronden wordt bemesting met kopermeststoffen toegepast. Circa 80-90% van deze bemestingen wordt uitgevoerd met koperslakkenbloem. Van 1973-1985 werd 58,5 - 202,5 ton Cu/jr. op de bodem gebracht. Het gebruik vertoont geen duidelijke trend. Gedurende de genoemde periode bereikte gemiddeld 127 ton Cu/jr. de bodem (11). Daarnaast wordt via andere kunstmeststoffen nog circa 22 ton Cu/jr. toegevoerd (12).

In 1984 kwam 35 ton koper in het milieu terecht via de toepassing van koperhoudende bestrijdingsmiddelen (13). Hoewel exacte oudere gegevens ontbreken staat vast, dat het gebruik van dergelijke bestrijdingsmiddelen de laatste jaren sterk is afgenomen. Koperhoudende bestrijdingsmiddelen worden momenteel in de landbouw voornamelijk nog gebruikt bij bacterieziekten en in gevallen van kopergebrek.

De toevoer van koper naar de bodem via atmosferische depositie bedraagt ongeveer 125 ton/jr. Deze depositie is berekend op basis van gegevens van het Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling (16) die slechts een deel van de droge depositie beslaan. De werkelijke depositie ligt vermoedelijk iets hoger. Een deel van de atmosferische depositie is het gevolg van Nederlandse emissies naar de lucht.

In het verleden werden aanzienlijke hoeveelheden koper op de bodem gebracht via het opspuiten van havenslib, vooral afkomstig uit de havenbassins van Rotterdam. Het opnemen van deze emissie in tabel 2.1 zou leiden tot het dubbeltellen van emissies, omdat deze bron reeds is verwerkt bij het compartiment Water. Het weglaten van deze emissiebron zou echter kunnen leiden tot een onderschatting van de kopertoevoer naar de bodem. In 1977 werd circa $6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ baggerspecie gestort op landloswallen, hetgeen overeen zou komen met een kopervracht van ongeveer 540 ton (20). De hoeveelheid koper in baggerspecie werd recentelijk door het RIVM geschat op 720 ton/jr. (1). In verband met de hoge gehalten aan milieukritische stoffen vindt de stort van baggerspecie op landlokaties nog slechts incidenteel plaats. Momenteel wordt uitsluitend nog havenslib uit de regio Dordrecht (ca. $0,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ per jaar) gestort in de Jan Gerritsenpolder (21). In de nabije toekomst zal geen stort van baggerspecie op landloswallen meer plaatsvinden, maar wordt het slib afgevoerd naar een nieuw in zee aan te leggen lokatie bij de Maasvlakte (Slufterdamproject).

De belangrijkste, sterk lokale, koperemissie naar het bodemcompartiment vindt plaats via de verwerking en stort van huishoudelijk afval. In Nederland wordt jaarlijks circa $6,5 \times 10^6$ ton huishoudelijk afval geproduceerd. Hiervan wordt ca. 55% gestort, 40% verbrand en 5% gecomposteerd (5). Deze verdeling varieert aanzienlijk per provincie. Zo wordt in Zuid-Holland slechts 6% gestort en wordt 81% verbrand (14). Bij de verbranding van huishoudelijk afval wordt het koper voor het merendeel vastgelegd in de slakken en, in mindere mate, in de vlieg-as (15). Voor vlieg-as en slakken bedragen de gemiddelde koperconcentraties, respectievelijk, circa 800 en 1700 mg/kg. In 1985 werd 620.000 ton slak en 63.000 ton vlieg-as geproduceerd (4), hetgeen overeenkomt met, respectievelijk 1050 en 50 ton Cu (1,4). De bestemming van de verbrandingsresten varieert sterk en is niet altijd te achterhalen. Naar schatting komt ca. 615 ton Cu via de stort van verbrandingsresten op de bodem terecht. In de toekomst zal stort vermoedelijk veelal plaatsvinden op gecontroleerde stortplaatsen (15). Een deel van de slakken wordt hergebruikt, onder andere voor de wegenbouw. Tevens wordt een gedeelte van het metallisch koper teruggewonnen. Het totale hergebruik van koper uit huishoudelijk afval wordt geschat op ca. 800 ton (1). Uitgaande van een Cu-gehalte van 600 g/ton huishoudelijk afval bedraagt de kopertoevoer naar de bodem via de stort van huishoudelijk afval circa 2400 ton/jr. (1), terwijl circa 200 ton wordt afgevoerd naar compostbedrijven. De naar compostbedrijven afgevoerde hoeveelheid koper komt slechts gedeeltelijk in de compost terecht. In 1986 bedroeg de compostproductie uit huishoudelijk afval circa 60.000 ton, die in totaal ongeveer 11 ton koper bevatte (6). De resterende hoeveelheid koper bereikt de bodem via storten, waardoor in tabel 5.1 voor de totale stort van huishoudelijk afval een post van $2400 + 189 = 2589$ ton Cu is opgenomen. In 1977 werd de koperemissie via de stort van stedelijk afval geschat op 2280 ton. Hierbij werd er van uitgegaan, dat 52% van het afval werd gestort, waarbij het afval gemiddeld 838 g/ton Cu bevatte (2).

Bij de behandeling van autowrakken komt koperhoudend shredderstof vrij. Het gaat hierbij in totaal om ca. 640 ton Cu/jr. (5). Als gevolg van export ligt de werkelijke emissie naar de bodem mogelijk lager. In 1977 werd de omvang van deze bron geschat op 170 ton/jr. (2). De achtergrond van dit grote verschil is niet bekend.

Bij de metaaloppervlakte-behandelende bedrijven komt bij de water-behandeling koperhoudend slib vrij. De omvang van de koperemissie via metaalhydroxydeslib bedraagt circa 28 ton/jr. Tegenwoordig wordt dit slib naar het buitenland afgevoerd voor gecontroleerde stort (1).

De vaste stoffen van ertsverwerkende bedrijven zullen, afhankelijk van het kopergehalte van het uitgangsmateriaal en het produktieproces, meer of minder koper bevatten. In 1977 werd de koperemissie via deze bron geschat op 376 ton/jr.

Bij de fabricage en verwerking van verfstoffen en verfbevattende oplosmiddelen komen afvalstoffen vrij, hetgeen gepaard gaat met een jaarlijkse koperemissie van circa 8 ton.

Koperslak is een afvalstof van de koperraffinage, die in Nederland wordt ingevoerd voor het straalreinigen van metaaloppervlakken en voor het verwerken tot koperslakkenbloem, dat als kopermeststof wordt gebruikt. In 1985 zou via de (gecontroleerde) stort van koperslakgrit ca. 630 ton Cu de bodem hebben bereikt (5). Het gebruik van koperslakgrit is inmiddels afgenomen (1). In 1977 werd de omvang van deze emissiebron geschat op 200 ton/jr (2).

Op basis van de in dit rapport toegepaste categorie-indeling bedraagt de toevoer via diffuse bronnen momenteel ca. 925 ton/jr., terwijl de jaarlijkse lokale koperbelasting van de bodem 4860 ton bedraagt. Voor 1977 werden de diffuse en lokale kopertoevoer geschat op, respectievelijk ca. 1190 ton/jr. (exclusief atmosferische depositie en bestrijdingsmiddelen) en ca. 4060 ton/jr. (12). Op basis van deze gegevens kan gesteld worden, dat vooral de min of meer diffuse kopertoevoer naar de bodem is afgenomen. De onzekerheid omtrent de omvang en met name de bestemming van diverse afvalstoffen (o.a. shredderstof, kolen-slakgrit) is dermate groot, dat uit deze gegevens geen toename van de lokale belasting van de bodem met koper mag worden afgeleid. Door een toenemende aandacht voor storten onder gecontroleerde condities, zal de omvang van de risico-dragende lokale kopertoevoer naar de bodem eerder zijn afgenomen.

Door het reeds gememoreerde ontbreken van betrouwbare gegevens omtrent de afvoer en de uiteindelijke bestemming van een aantal afvalstoffen is het niet mogelijk een koperbalans voor de bodem te geven.

Door Prins (13) wordt de koperaccumulatie in landbouwgronden geschat op 998 ton/jr. In hoofdstuk 5.3 wordt nader ingegaan op enige aspecten van de koperaan- en afvoer naar en van de bodem.

2.5 Verbruik koperhoudende stoffen

Door het gebruik van brandstoffen als steenkolen en stookolie zal het hierin aanwezige koper op de een of andere manier in het milieu terecht komen. Via luchtverontreiniging of (vlieg)as zal het koper vermoedelijk voor een groot deel op de bodem belanden. In 1977 werd de koperemissie via de verbranding van steenkolen en stookolie geschat op, respectievelijk, 72 en 0,7 - 2,4 ton/jr. Zowel vlieggas als steenkoolas vinden vrijwel volledig een nuttige toepassing.

De hoeveelheid koper in koperbevattende verfstoffen wordt geschat op 78 ton/jr.

2.6 Conclusies

De kopertoevoer in Nederland naar lucht, water en bodem bedraagt momenteel naar schatting respectievelijk 65, 1080 en 5800 ton/jr.

Als gevolg van een brongericht milieubeleid is de kopertoevoer naar het milieu de laatste 10 jaar duidelijk afgenomen.

De koperemissies naar de lucht zijn afgenomen van 165 ton/jr. in 1977 tot ca. 65 ton/jr. Deze afname is het gevolg van een reductie in de industriële emissies.

Ten aanzien van de kopertoevoer naar het oppervlaktewater valt een duidelijke reductie te constateren in de bedrijfsemissies en in de via de grote rivieren (vooral de Rijn) aangevoerde hoeveelheid koper. Met betrekking tot de kopertoevoer naar de bodem is met name de min of meer diffuse emissie aanzienlijk afgenomen. Aspecten die hieraan ten grondslag liggen zijn de verlaging van de koperniveaus in varkensvoer en daarmee in de mest, verlaging van de koperniveaus in zuiveringsslib en een verminderd gebruik van koperhoudende bestrijdingsmiddelen. In 1977 werd de omvang van de diffuse kopertoevoer (exclusief atmosferische depositie en bestrijdingsmiddelen) geschat op ca. 1190 ton/jr., terwijl deze momenteel ca. 925 ton/jr. bedraagt. Door een sterk variërende samenstelling en onduidelijkheid omtrent de uiteindelijke bestemming zijn de gegevens met betrekking tot de, sterk lokale, kopertoevoer, via o.a. de stort van afval, tamelijk onbetrouwbaar. De lokale kopertoevoer wordt geschat op 4860 ton/jr.

Literatuur

1. J.P.M. Ros, RIVM, persoonlijke mededeling (1987).
2. J.F. Feenstra en C.J.M. Anzion.
Gebruik en verspeiding van koper in Nederland. Een stofbalans voor 1977.
Rapport Instituut voor Milieuvraagstukken, Amsterdam (1980).
3. Gegevens Emissieregistratie, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
4. -
Indicatief Meerjaren Programma Water 1985-1989.
Ministerie van Verkeer en Waterstaat en Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
5. J.J. Sluijmers en P.J. Meijer, Laboratorium voor Afvalstoffen en Emissies, RIVM, persoonlijke mededeling (1986).
6. De heer Oosthoek, VAM, persoonlijke mededeling (1986).
7. -
Waterkwaliteitsbeheer. Deel b. Zuivering van afvalwater 1982-1983.
CBS, Milieustatistiek. Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage (1986).
8. Gegevens Mengvoederenquêtes, Produktschap voor Veevoeder (1986).
9. -
De gehalten aan enkele spoorelementen in mengvoedergrondstoffen en voordroogkuil en de gehalten aan enkele mineralen en spoorelementen in mengvoerders.
Werkgroep 'Mineralen in krachtvoer in relatie tot bemesting en milieu', NRLO-TNO (1985).
10. Wijziging Groene Instructie 18 (06-86).
Produktschap voor Veevoeder (1986).
11. K. Dilz, NMI, Persoonlijke mededeling (1986).
12. K.W. Smilde.
Zware-metaalgehalten van kunstmeststoffen en aanvoer van zware metalen via deze meststoffen op landbouwgronden.
IB-nota 154 (1986).
13. C.J. Prins
Koper in de landbouw 1980-1985.
Maandstatistiek Landbouw (CBS) 86/6, 37 (1986).

14. A.J. van Markesteijn.
Onderzoek naar de emissies van koper en ijzer langs het
NS-spoorwegnet.
Centrum voor Technisch Onderzoek, Nederlandse Spoorwegen,
Rapport CTO/4/T/10263/2 (1976).
15. B. van Hattum en J.F. Feenstra.
Stofbalans koper.
Provinciale Waterstaat Zuid-Holland, Afdeling Milieu.
Rapport nr. E-85/6 (1985).
16. -
Chemical composition of precipitation over the Netherlands
KNMI/RIVM, Jaar- en kwartaalverslagen 1983-1985.
17. T.P.H. van Cruchten, CBS, persoonlijke mededeling (1986).
18. A.W. Jongbloed, A. Steg, P.C.M. Simons, W.M.M.A. Janssen,
N.P. Lenis, J.A.C. Meijs en K. Vreman.
Berekeningen over de mogelijke vermindering van de uitscheiding
aan N, P, Cu, Zn en Cd via de voeding door landbouwhuisdieren
in Nederland.
IVVO-mededeling no. 3 (1985).
19. G. Vos.
Koper in levers van Nederlandse mestkalveren.
RIKILT-rapport 86.52 (1986).
20. R. van Apeldoorn.
Koper in Nederland.
Rapport RIN-Leersum (1980).
21. J.P.J Nijssen, Gemeentewerken Rotterdam, persoonlijke mededeling
(1986).

Hoofdstuk 3. LUCHT

3.1 Inleiding

Transport als aerosol met de luchtbeweging is één van de belangrijkste routes waarlangs verontreinigende stoffen vanuit een punt van emissie in het milieu verspreid kunnen worden (1). Koper komt in lucht voor in de vorm van stof of aerosol, dat vermoedelijk hoofdzakelijk bestaat uit sulfiden, oxiden, sulfaten, silicaten of elementair koper. Zoals de meeste metalen komt koper geadsorbeerd aan deeltjes in de lucht voor. Verwijdering uit de atmosfeer kan plaatsvinden door middel van natte en droge depositie. In regendruppels of wolkenwater opgelost koper komt vrijwel uitsluitend voor als het Cu (II)-hexaquo-complex. In dit hoofdstuk wordt in eerste instantie ingegaan op de kopertoevoer in Nederland naar de lucht. Hierbij wordt tevens, in beperkte mate, aandacht besteed aan het grensoverschrijdende karakter van luchtverontreiniging.

Vervolgens wordt een overzicht gegeven van Nederlandse meetresultaten met betrekking tot de koperconcentraties in lucht en regenwater.

Op het gedrag van koper in lucht wordt nader ingegaan in het Basisdocument Koper. Tevens wordt in het Basisdocument aandacht besteed aan de koperconcentraties in binnenlucht.

3.2 Emissies van koper naar de lucht

Naast koperverwerkende bedrijven, zoals gieterijen, fabrieken voor halffabrikaten en fabrieken voor eindprodukten, zullen ook bedrijven, die koper gebruiken in de "consumptieve" fase, emissies van koper veroorzaken (2). Gegevens met betrekking tot de uitstoot van o.a. koper door industrieën worden verzameld in het kader van de Emissieregistratie (3). Bij de opzet van de emissieregistratie is gekozen voor een systeem om de grote emissies te registreren, waardoor een indruk kan worden verkregen van de grootte-orde van de emissies van de verschillende stoffen of groepen van stoffen. Zoals reeds in hoofdstuk 2 vermeld wijken de gegevens van de Emissieregistratie nogal af van recentelijk door het RIVM verzamelde gegevens (4). De RIVM-gegevens zijn verwerkt in dit rapport.

Zoals reeds in hoofdstuk 2 is vermeld bedraagt de totale emissie van koper naar de lucht circa 65 ton/jr. De omvang van de diverse emissiebronnen is meer gedetailleerd weergegeven in tabel 3.1.

Tabel 3.1: Emissies van koper naar de lucht (2,4).

Bron	Cu-emissie (ton/jr.)
<u>Bedrijfsemissies:</u>	
Basismetalaalindustrie	0,7
Metaalproduktenindustrie	3,8
Scheepswerven	3,0
Fosfaatertsverwerking	0,3
Overige chemisch industrie	0,2
Afvalverwerking	<u>4,5</u>
	<u>Subtotaal</u> 12,5
N.S. Spoorwegwet	40
Gemeentelijke vervoerbedrijven	10
Verkeer	1,6
Hoogspanningsleidingen	<u>1</u>
	<u>Totaal</u> 65,1

Voor 1977 werd de totale koperemissie naar de lucht geschat op 165 ton/jr. De reductie in de emissie komt volledig voor rekening van de bedrijfsemissies. De afname van de industriële koperemissie wordt gedeeltelijk veroorzaakt door de eliminatie van bepaalde bronnen, onder andere via sluiting van emitterende bedrijven. Zo werd in 1977 nog een emissie van 43,8 ton/jr. toegeschreven aan de elektrotechnische industrie (2). Deze bedrijfstak komt niet meer voor in de gegevens van de Emissieregistratie (3) noch in de recente RIVM-inventarisatie (4), hetgeen duidt op het verdwijnen van deze emissie. Daarnaast speelt, evenals bij cadmium (5), de uitgebreide toepassing van stoffilters een rol. Mogelijk zullen de emissies nog verder dalen door verbeterde stofvangstechnieken. Een additioneel aspect is het feit dat in 1977 de industriële emissies nog slechts zeer onvolledig in kaart waren gebracht via de emissieregistratie. De voor 1977 vermelde gegevens

hebben slechts betrekking op 6 provincies. Door het RIVM werd in een recent rapport de totale Nederlandse koperemissie geschat op 69 ton/jr., terwijl het Noorse instituut NILU in 1979 kwam tot een emissie van 105 ton Cu/jr. (6).

Het grensoverschrijdende karakter van spoorelementverontreinigingen in de lucht werd o.a. aangetoond door het RIVM en het ECN in een modelstudie, die werd uitgevoerd in het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen (6). Door middel van een verspreidingsmodel werden, op basis van de voor Europese brongebieden en -landen geschatte emissies, de voor Nederland resulterende concentraties en deposities van spoorelementen berekend (zie ook hoofdstuk 3.3 en 3.4).

In tabel 3.2 is een overzicht gegeven van de berekende bijdragen van emissies uit diverse landen aan de Cu-concentraties in de lucht in Nederland.

Tabel 3.2: Geschatte bijdragen van emissies uit diverse landen aan de koperconcentraties in de lucht in Nederland (6).

Land	Bijdrage (%)
België	43
West-Duitsland	26
Nederland	23
Frankrijk	3
Engeland	3
Oost-Duitsland	1
Polen	1
Overige landen	<1

Uit tabel 3.2 blijkt, dat de bijdrage van Nederlandse emissies aan de in Nederland in de lucht optredende concentraties slechts 23% bedraagt. De bijdrage van Nederlandse emissies aan de totale depositie in Nederland is berekend op 24%. Vooral België levert een aanzienlijke bijdrage aan de depositie van koper in Nederland, hetgeen verklaard wordt door de emissies van de omvangrijke metallurgische industrie in het noorden van België. De in Nederland geëmitteerde verontreinigingen verdwijnen eveneens voor een niet onaanzienlijk deel over de landsgrenzen. Zo wordt slechts 5-30% van de door Nederlandse met kolen gestookte centrales uitgeworpen verontreinigingen gedeponeerd binnen Nederland (6).

3.3 Koper in lucht

In de lucht komt koper geadsorbeerd aan zwevende deeltjes voor. De koperniveaus in de lucht zijn sterk afhankelijk van atmosferische invloeden, industriële emissies en emissies bij verbranding van steenkool en afvalstoffen. Verwijdering vindt plaats via regen of droge depositie. De verdeling van de deeltjesgrootte van het aerosol speelt daarbij een belangrijke rol. In het algemeen worden metalen voor een belangrijk deel aan de fijne deeltjesfractie gebonden (5).

Koper wordt niet systematisch bepaald in de Nederlandse buitenlucht. Niettemin kan op basis van enkele onderzoeksgegevens wel een globaal beeld worden verkregen van de Cu-concentraties in de Nederlandse buitenlucht. De resultaten van een aantal onderzoeken zijn samengevat in tabel 3.3. Het rendement van de luchtstofbemonstering is afhankelijk van de deeltjesgrootte. De momenteel toegepaste bemonsteringsmethoden kunnen leiden tot een onderschatting van de koperconcentratie in de lucht van ten hoogste 20%. Gemiddeld op jaarbasis zal de onderschatting ca. 5% bedragen. Vlak langs autowegen kan de onderschatting beduidend groter zijn (17).

Tabel 3.3: Gemiddelde koperconcentraties (in ng/m³) in lucht.

Locatie	Periode	Cu	Bron
Arnhem	1975	25 - 86	7
Arnhem	1977	1400	2a)
Eindhoven	1983/84	25	15
Rotterdam-C	1982/83	21	16
Nieuwe Waterweg	1982/83	11	16
Witteveen	1982/83	25	8
Rekken	1982/83	15	8
Bilthoven	1982/83	19	8
Vlaardingen	1982/83	20	8
Biest-Houtakker	1982/83	23	8

a) Industriegebied. Onderzoek Provinciale Staten Gelderland

Opvallend zijn de relatief hoge koperconcentraties die in 1977 in het industriegebied in Arnhem werden gevonden. Ook in september en december 1978 werden daar waarden van circa 1000 ng/m³ gevonden.

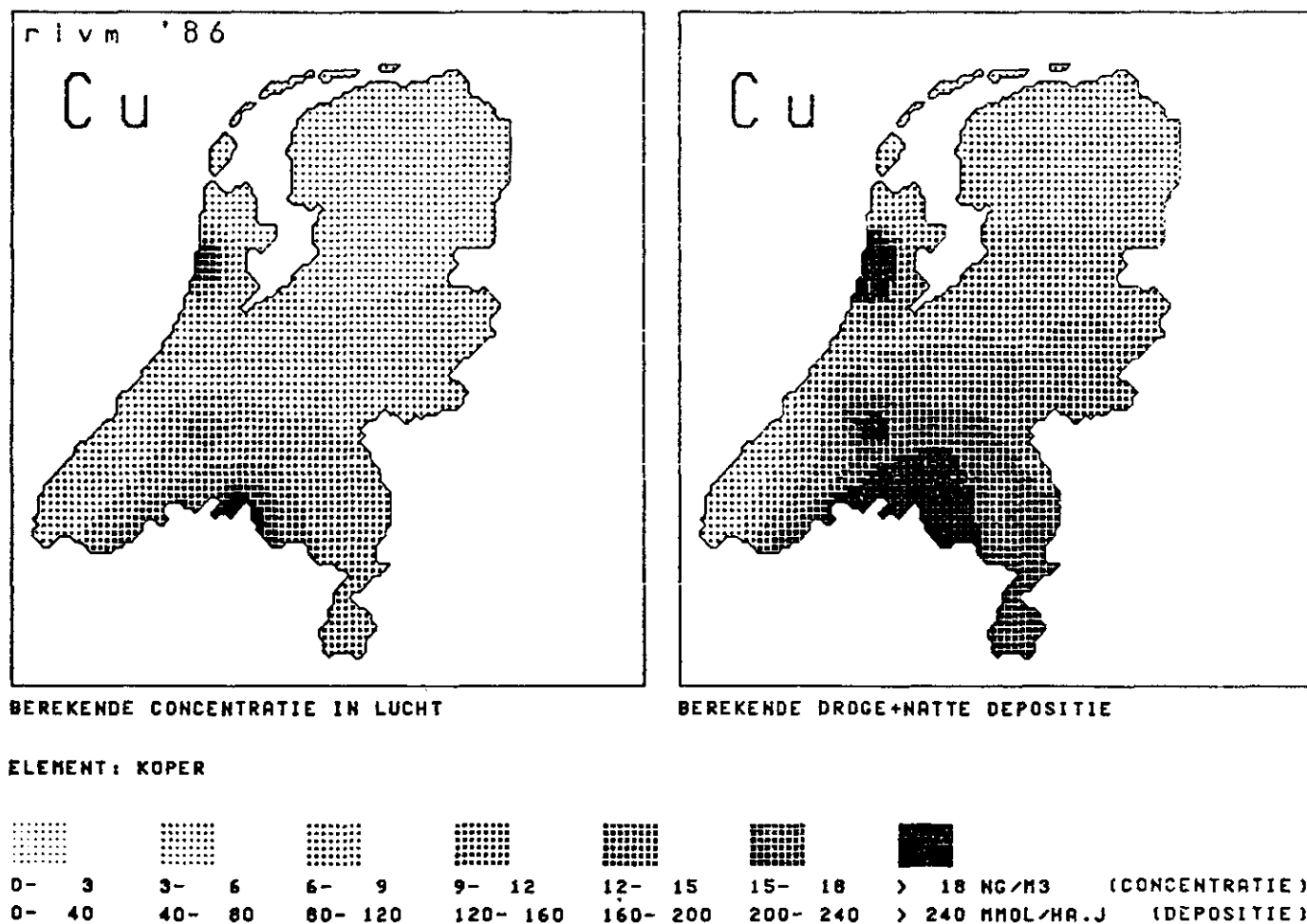
Gezien het feit dat met dezelfde meetmethode in Nijmegen een concentratie van 30 ng/m³ werd gevonden, lijken de geconstateerde hoge gehalten niet verklaard te kunnen worden door fouten in de bemonsterings- en/of analyseprocedure.

Door de vakgroep Luchthygiëne en -verontreiniging van de LUW is in 1975, als vervolg op een in 1974 uitgevoerd onderzoek, op een vijftal lokaties in Arnhem de Cu-concentratie in de lucht bepaald (7). De hoogste Cu-concentraties werden gevonden bij een meetpunt, dat gesitueerd was tussen twee spoorlijnen. De hogere Cu-niveaus werden toegeschreven aan emissies ten gevolge van slijtage van de bovenleidingen van het spoorwegnet.

Door de instituten MT-TNO en RIVM is, in het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen, een onderzoek uitgevoerd naar de achtergrondconcentraties van spoorelementen in de Nederlandse buitenlucht. Vier van de vijf bemonsterde lokaties (Witteveen, Rekken, Bilthoven, Biest-Houtakker) waren gesitueerd in het landelijk gebied. De vijfde lokatie, Vlaardingen, leverde gegevens omtrent de gewoonlijk verhoogde verontreinigingsniveaus in het dichtbevolkte en geïndustrialiseerde westen van het land. Er werd op 74 dagen stof $< 10 \mu\text{m}$ bemonsterd gedurende de periode oktober 1982 - oktober 1983. Uit tabel 4.3 kan worden afgeleid, dat de Cu-concentraties op de verschillende lokaties op een vergelijkbaar niveau liggen.

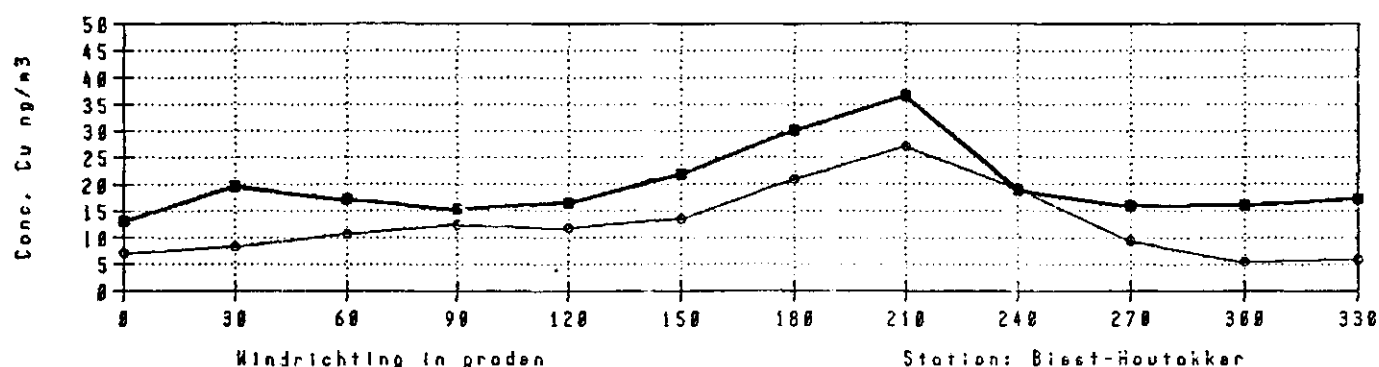
In het algemeen komen de gemeten waarden voor de Cu-concentraties in de Nederlandse buitenlucht redelijk overeen met buitenlandse onderzoeksresultaten. Het National Air Sampling Network gaf in 1966 voor de USA Cu-concentraties van $10\text{--}257 \text{ ng/m}^3$ voor plattelands- en stedelijke gebieden (2). In België werd voor 90 luchtmonsters een mediaanwaarde van 40 ng/m^3 gevonden waarbij de Cu-concentraties varieerden van 10 tot 230 ng/m^3 (9).

In de reeds in hoofdstuk 3.2 vermelde modelstudie van het RIVM en het ECN (6) werden tevens de Cu-concentraties in de Nederlandse buitenlucht berekend. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in figuur 3.1. De berekende waarden liggen lager dan de gemeten waarden, hetgeen mogelijk het gevolg is van een onderschatting van bepaalde emissies. In het berekende concentratiepatroon komt de invloed van Belgische emissies in Noord-Brabant en de invloed van metallurgische industrie rond het Noordzeekanaal duidelijk tot uiting.



Figuur 3.1: Modelmatig berekende koperconcentraties in lucht en in atmosferische depositie (6). (200 mmol/ha = 1,27 mg/m²)

Het berekende effect van emissies vanuit België is bevestigd door metingen op het meetpunt Biest-Houtakker. Zoals in figuur 3.2 is weergegeven worden hier de hoogste Cu-concentraties in de lucht gevonden (en berekend) bij een zuiden- tot zuidoosten wind (6).



Figuur 3.2: Gemeten (■) en modelmatig berekende (●) koperconcentraties bij Biest-Houtakker in relatie tot de windrichting (0°= noord; 180° = zuid) (6).

Het is zeer onwaarschijnlijk dat de Cu-concentraties in de Nederlandse buitenlucht via inademing kunnen leiden tot gezondheidsproblemen voor de mens. Zelfs bij de hoogst gemeten concentratie (1400 ng/m³, Arnhem) bedraagt, uitgaande van een ademvolume van 20 m³/dag, de ingeademde hoeveelheid slechts 28 µg per persoon per dag, hetgeen verwaarloosbaar is ten opzichte van de dagelijkse koperinneming via de voeding (zie hoofdstuk 6), ook al zal de adsorptie in de longen verhoudingsgewijs waarschijnlijk veel groter zijn dan die in het spijsverteringskanaal. Voor gegevens over koper in binnenlucht wordt verwezen naar het momenteel in voorbereiding zijnde basisdocument over koper.

3.4 Koper in regenwater

Het kopergehalte van regenwater kan als maat dienen voor de natte depositie en daarmee voor de atmosferische belasting van de bodem en het oppervlaktewater.

De gemiddelde neerslag in Nederland bedraagt jaarlijks circa 750 mm waarvan na verdamping een waterschijf van 300-350 mm overblijft. Van deze zogenaamde nuttige neerslag wordt intensief gebruik gemaakt door de openbare drinkwatervoorziening (10). Regenwater is na de Rijn de belangrijkste zoetwaterbron voor Nederland.

In 1978 is door het toenmalige Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID) en de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland (VEWIN) een op drinkwaterbronnen gericht meetnet Regenwater opgezet. Door het toenmalige RIV en het KNMI werd in 1981 gestart met het maandelijks meten van de Cu-concentraties in regenwater. Sinds 1 januari 1983 zijn beide onderzoekprogramma's geïntegreerd tot één Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling, waarin 21 meetstations zijn opgenomen. Deze lokaties zijn weergegeven in figuur 3.3. Per 1 januari 1987 zal het aantal meetlokaties worden teruggebracht tot 14, waaronder een aantal nieuwe lokaties. Op deze lokaties zal uitsluitend de natte depositie worden bemonsterd. Het onderzoek wordt uitgevoerd door het RIVM en het KNMI, in opdracht van de Directie Lucht van het Ministerie van VROM.

De bemonstering geschiedt op maandbasis. In het RID/VEWIN-meetnet lag de bemonsteringsfrequentie in het algemeen iets hoger. De in dit hoofdstuk vermelde gegevens omtrent koper in regenwater zijn verkregen door middel van bemonstering via open regenvangers. Hierin wordt de



Figuur 3.3: Bemonsteringslokaties ten behoeve van het Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling (RIVM/KNMI).

natte depositie opgevangen plus een onbekend en situatie-afhankelijk deel van de droge depositie. Het netto-resultaat is mogelijk een overschatting van de natte depositie en een onderschatting van de totale depositie. In tabel 3.4 wordt een overzicht gegeven van de Cu-concentraties die in het kader van de genoemde regenwatermeetnetten zijn gevonden sinds 1978. De Cu-concentraties liggen in het noorden in het algemeen iets lager dan in het zuiden. De hoogste concentraties worden doorgaans gevonden bij Huijbergen, hetgeen de invloed van emissies vanuit België weerspiegelt. De gemiddelde koperconcentratie in het Nederlandse regenwater lag in 1985 hoger dan in 1983 en 1984. Dit wordt vrijwel volledig veroorzaakt door sterk verhoogde concentraties die in het eerste kwartaal van 1985 werden gevonden op de lokaties Rotterdam, Huijbergen, Breehey en in iets mindere mate Eindhoven. Met name bij Rotterdam werden gedurende deze periode ook verhoogde niveaus aan o.a. Cd, Fe, Mn, Ni en Pb geconstateerd.

De oorzaak hiervan is nog niet duidelijk, maar moet vermoedelijk gezocht worden in de richting van een incidentele emissie. Gedurende de periode 1983-1985 lag de gemiddelde koperconcentratie in het Nederlandse regenwater op $4,5 \text{ mg/m}^3$.

De in tabel 3.4 vermelde gegevens lijken te wijzen op een daling van de Cu-concentraties in regenwater, hetgeen overeenkomt met de reductie in de Cu-emissies (zie hoofdstuk 3.2). In de eerste jaren van het regenwatermeetnet werd de betrouwbaarheid van de resultaten echter in sterke mate beïnvloed door contaminatie bij vooral de bemonstering. Hoewel extreem hoge waarden uit de gegevensbestanden zijn verwijderd voor de berekening van de jaargemiddelden bestaat er nog enige twijfel omtrent de betrouwbaarheid van de meetgegevens voor de periode 1978-1982 (11,12). De gegevens zijn in dit rapport slechts volledigheidshalve opgenomen. Als gevolg van genoemde problematiek kan op basis van de beschikbare meetgegevens dan ook niet vastgesteld worden of er sprake is van een reële daling van de Cu-concentraties in regenwater, al lijkt dit wel waarschijnlijk. De geplande introductie van "wet-only"-regenvangers in het Landelijke Meetnet Regenwatersamenstelling zal voor de meting van anorganische microverontreinigingen de betrouwbaarheid van de resultaten vergroten.

Op basis van de in tabel 3.4 vermelde gegevens is de atmosferische belasting van de Nederlandse bodem en het oppervlaktewater berekend

voor de jaren 1983-1985 (tabel 3.5). Hierbij dient in aanmerking te worden genomen, dat de droge depositie niet volledig via het regenwatermeetnet wordt bepaald. Daarnaast is het nog niet duidelijk hoe groot de bijdrage van lokaal opgewaaid stof is aan de depositie van koper in de open regenvanger. Als deze groot is, dan wordt de belasting van de bodem te hoog geschat.

Tabel 3.4: Gemiddelde koperconcentraties (neerslag gewogen) in regenwater en gemiddelde natte depositie van koper (11, 12).

Lokatie	Concentratie mg/m ³								Depositie mg/m ² .jr		
	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1983	1984	1985
De Kooy				8,0	7,3	2,5	3,1	2,4	2,12	2,58	2,02
Leeuwarden						1,8	2,8	2,3	1,64	2,36	1,98
Witteveen				3,5	5,4	2,3	2,2	3,0	2,09	1,80	2,51
Lelystad						2,3	6,1 ¹⁾	3,7	2,57	5,26	2,85
Twente						3,3	3,0	5,5	2,77	2,63	3,96
Rotterdam						6,3	5,0	15,3	5,04	4,01	12,90
De Bilt				8,7	5,4	3,7	2,9	4,2	3,35	2,52	3,03
Deelen						2,9	2,5	4,2	2,67	2,35	3,43
Vlissingen				13,8	5,7	4,4	3,5	5,0	3,20	2,72	3,61
VB Gilze Rijen						4,0	3,3	5,9	3,27	2,90	4,94
Eindhoven	2)	2)	2)	2)	2)	5,6	4,8	8,2	4,48	3,95	6,43
Beek (L)				12,8 ³⁾	9,4	5,4	4,8	6,4	4,29	4,44	4,42
Nieuwkoop						2,7	2,7	3,6	2,56	2,26	3,19
Leiduin	10,2	6,6	7,3	7,6	7,2	3,9	4,5	6,2	3,40	3,53	4,86
Epe	9,8	6,0	9,9	3,0	3,1	4,1	2,3	3,3	3,74	2,20	2,53
Eibergen						3,1	3,3	4,8	2,55	2,94	3,54
Berenplaat	7,3	4,6	4,1	4,9	6,1	4,1	3,1	4,3	3,44	2,73	3,01
De Braakman	17,8	7,2	5,8	4,6	5,2	3,7	2,1	3,7	2,62	1,72	2,69
Huijbergen	19,6	8,7	6,1	9,7	14,2	6,9	7,3	19,7	5,68	7,09	16,71
Breehey	30,2	7,6	8,8	8,4	8,8	7,0	3,5	12,0	5,54	2,92	8,44
Druten	7,2	6,4	7,0	8,0	6,4	3,7	3,2	3,3	3,55	2,68	2,66
Landelijk gem.						4,0	3,6	6,0	3,36	3,12	4,75

- 1) zonder monster november (40,7 mg/m³): 2,7 mg/m³.
- 2) gegevens niet opgenomen in verband met extreem hoge waarden, die mogelijk veroorzaakt zijn door contaminatie.
- 3) gemiddelde over 10 maanden.

Tabel 3.5. Atmosferische belasting met koper van de Nederlandse bodem en het oppervlaktewater

	Oppervlakte (12,13)	Depositie (ton/jr.)		
		1983	1984	1985
Bodem	3,33. 10 ⁶ ha	112	104	158
Grasland	1,3. 10 ⁶ ha	44	41	62
Bouwland	0,7. 10 ⁶ ha	24	22	33
Oppervlaktewater	0,34. 10 ⁶ ha	11	11	16

Voor de periode 1983-1985 ligt de gemiddelde atmosferische koperbelasting van bodem en oppervlaktewater op respectievelijk 125 en 13 ton/jr. Op basis van de meetresultaten van 1978-1982 werd de atmosferische koperdepositie berekend op 220 ton/jr. (11).

De gemiddelde jaarlijkse bijdrage van de atmosferische depositie aan de Cu-gehalten in de bouwvoor van de grond bedraagt circa 0,01 mg/kg. Hierbij is geen rekening gehouden met de invloed van vegetatie en wordt aangenomen, dat het koper volledig in de bouwvoor van de bodem accumuleert. Effecten als uitspoeling, verdamping en opname door gewassen zijn buiten beschouwing gelaten.

Ook aan de hand van de Cu-concentraties in het regenwater kan worden aangetoond, dat de omvang van de Cu-depositie in Nederland slechts voor een deel wordt bepaald door Nederlandse emissies naar de lucht. Tegenover een koperemissie van circa 65 ton/jr. staat een atmosferische depositie naar bodem en oppervlaktewater van circa 138 ton/jr.

In de in hoofdstuk 3.2 besproken modelstudie van RIVM en ECN is tevens de atmosferische depositie (nat + droog) van koper in Nederland berekend (6). Het resultaat van deze berekening is weergegeven in figuur 3.1. De berekende totale depositie ligt duidelijk lager, dan de via de regenwatergegevens berekende atmosferische depositie. Hetzelfde effect werd voor de Cu-concentraties in lucht geconstateerd (zie hoofdstuk 3.3). Zoals reeds gesteld worden deze verschillen mogelijk veroorzaakt door een onderschatting van bepaalde emissies. Daarnaast kan het optreden van contaminatie bij de monsternamen ten behoeve van het regenwatermeetnet niet volledig worden uitgesloten.

De in figuur 3.1 aangegeven concentratiegradiënten komen in de regenwatergegevens niet duidelijk tot uiting. De iets hogere Cu-concentraties in het regenwater bij Huijbergen zijn mogelijk wel een gevolg van de in de modelstudie aangegeven invloed van emissies uit België.

3.5 Conclusies

De industriële koperemissies naar de lucht zijn sinds 1977 aanmerkelijk gedaald. Via diverse bronnen wordt in Nederland in totaal circa 65 ton Cu/jr. geëmitteerd. In 1977 werd de emissie geschat op 165 ton Cu/jr.

De koperniveaus in lucht en regenwater worden slechts voor een deel (ca. 23%) bepaald door Nederlandse emissies. De invloed van buitenlandse emissies blijkt zowel uit modelmatige berekeningen als uit een vergelijking tussen de gegevens met betrekking tot de Nederlandse emissies (ca. 65 ton Cu/jr.) en de atmosferische depositie in Nederland (ca. 138 ton Cu/jr.). De belangrijkste bijdragen aan de koperniveaus in de Nederlandse lucht worden geleverd door België (ca. 43%) en West-Duitsland (ca. 26%).

In de Nederlandse buitenlucht zijn in het algemeen koperconcentraties van 15-30 ng/m³ gevonden, hetgeen redelijk overeenkomt met buitenlandse onderzoekgegevens. Op bepaalde lokaties, zoals industrieterreinen en in de directe nabijheid van spoorwegen, kunnen hogere koperconcentraties voorkomen. In een industriegebied in Arnhem zijn in 1977 koperconcentraties van 1400 ng/m³ gemeten. Bij een dergelijke koperconcentratie wordt door de mens dagelijks een hoeveelheid van circa 28 µg Cu ingeademd, hetgeen te verwaarlozen is ten opzichte van de dagelijkse koperinneming via de voeding. De lucht moet voor koper dan ook zuiver als transportmedium worden gezien.

Gedurende de periode 1983-1985 bedroeg de neerslag-gewogen gemiddelde koperconcentratie in het Nederlandse regenwater 4,5 mg/m³ en de gemiddelde jaarlijkse depositie 3,7 mg/m². In 1985 lag de gemiddelde koperconcentratie hoger dan in 1983 en 1984, hetgeen in belangrijke mate het gevolg is van sterk verhoogde concentraties die in het eerste kwartaal van 1985 werden gevonden bij Rotterdam, Huijbergen en Breehey. Vermoedelijk werd dit veroorzaakt door een incidentele emissie. De hoogste koperconcentraties worden in het algemeen gevonden bij Huijbergen, hetgeen een weerspiegeling is van de invloed van emissies vanuit België.

Sinds 1978 lijken de koperconcentraties in regenwater te zijn gedaald. Er bestaat echter enige twijfel omtrent de betrouwbaarheid van de meetuitkomsten voor de periode 1978-1982 als gevolg van het optreden van contaminatie gedurende de monsternamen. Op basis van de beschikbare meetgegevens kan derhalve niet vastgesteld worden of er sprake is van een reële daling van de koperconcentraties in regenwater. Met het oog op de afgenomen emissies lijkt dit echter wel waarschijnlijk.

Literatuur

1. M. de Bruin
Onderzoek naar de herkomst van zware metalen in de atmosfeer
d.m.v. neutronenactiveringsanalyse.
Energiespectrum, januari, 1 (1984)
2. J.F. Feenstra en C.J.M. Anzion
Gebruik en verspreiding van koper in Nederland. Een stofbalans
voor 1977.
Rapport Instituut voor Milieuvraagstukken (1980).
3. Gegevens Emissieregistratie, Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
4. J.P.M. Ros, RIVM, persoonlijke mededeling (1987).
5. -
Cadmium, de belasting van het Nederlandse milieu
CCRX-evaluatierapport (1985).
6. J.A. van Jaarsveld en D. Onderlinden
Modelmatige beschrijving van concentratie en depositie van kolen
relevante componenten in Nederland, veroorzaakt door emissies in
Europa.
Uitgave Stichting Projectbeheerbureau Energieonderzoek; RIVM-
rapport 228202002 (1986).
7. H. Gerritsen en R. Boterman
Onderzoek naar het voorkomen van zware metalen in het Arnhem-
aerosol.
Vakgroep Luchthygiëne en -verontreiniging, LH. Rapport V 45 (1976).
8. Th.R. Thijssen en C. Huygen
Onderzoek naar de grootschalige achtergrondconcentraties van
spoorelementen- en verbindingen in de Nederlandse buitenlucht.
Uitgave Stichting Projectbeheerbureau Energieonderzoek, rapport-
nummer R85/272 (1985).
9. T. Staarink en P. Hakkenbrak
Contaminantenboekjes 1980-1986, Staatsuitgeverij 's-Gravenhage.
10. F.J.J. Brinkman
Meetnet regenwaterkwaliteit
H₂O 21, 474 (1978).

11. D. van de Meent, J. van Oosterwijk en T. Aldenberg
RID-VEWIN Meetnet Regenwater 1978-1982 Deel 1. Samenvatting en
statistische bewerking van de meetresultaten
RIVM rapport ECOWAD 84-01 (1984).
12. -
Chemical composition of precipitation over The Netherlands
KNMI/RIV(M). Jaar- en kwartaalrapporten 1981-1985.
13. P.G. Paul, J.A. Somers en D.W. Scholte Ubing
Belasting van de bodem in Nederland met zware metalen
De Ingenieur 8, 15 (1981).
14. -
Algemene Milieustatistiek 1979-1982
Centraal Bureau voor de Statistiek (1983).
15. -
Luchtverontreiniging, metingen buitenlucht april 1983 - maart 1984
Centraal Bureau voor de Statistiek (1985).
16. Kwartaalverslagen (1982,1983), DCMR.
17. R.C. de Boer en A. van der Meulen
Bepaling van aan luchtstof gebonden koper
RIVM, Intern Rapport nr. 228602004 (1987).

Hoofdstuk 4. WATER

4.1 Inleiding

Het oppervlaktewater vertegenwoordigt een belangrijk transportmedium voor milieukritische stoffen. Via de grote rivieren Rijn, Maas en Schelde komen aanzienlijke hoeveelheden zware metalen, waaronder koper, Nederland binnen. Een deel van deze verontreinigingen komt uiteindelijk in de Noordzee terecht.

In eerste instantie zal in dit hoofdstuk in beperkte mate aandacht besteed worden aan het gedrag van koper in het aquatisch milieu. Volgens wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste koperbronnen voor het Nederlandse oppervlaktewater. Hierbij wordt tevens aangegeven hoe de kopertoevoer naar het aquatisch milieu zich de laatste jaren heeft ontwikkeld.

Door stroomverlamming bezinkt het fluviatiel zwevend materiaal gedeeltelijk in de benedenloop van de grote rivieren. Belangrijke sedimentatiebekkens zijn het Ketelmeer-IJsselmeer en het Hollandsch Diep-Haringvliet. Doordat koper voor een niet onbelangrijk deel geassocieerd is met het zwevend materiaal, wordt belangrijke informatie omtrent de belasting van het aquatisch milieu verkregen via onderzoek van sedimenten. Hier wordt nader op ingegaan in hoofdstuk 4.4.

In verband met het eerder genoemde belang van het oppervlaktewater als transportmedium en de gevoeligheid van het aquatisch milieu voor schadelijke stoffen wordt reeds geruime tijd het Nederlandse oppervlaktewater periodiek onderzocht. In hoofdstuk 4.5 en 4.7 wordt een overzicht gegeven van de koperconcentraties, die gedurende de laatste jaren zijn gevonden in het oppervlaktewater en in de Noordzee en de Waddenzee. De meetpunten waar het oppervlakte- en zeewater periodiek worden bemonsterd zijn weergegeven in figuur 4.1. In hoofdstuk 4.6 wordt een koperbalans gegeven voor het Nederlandse stroomgebied van de Rijn en de Maas.

In hoofdstuk 4.8 wordt ingegaan op de resultaten van monitoring van de waterkwaliteit met behulp van organismen. Onderzoek van visserijproducten met het oog op humane consumptie is vermeld in hoofdstuk 6. Tenslotte worden de in het Nederlandse oppervlaktewater aangetroffen koperconcentraties vergeleken met de normstelling, zoals die gehanteerd wordt in het kader van het IMP-water 1985-1989 (1).



Figuur 4.1: Overzicht van in de tekst van hoofdstuk 4 genoemde monsterpunten voor meting van de waterkwaliteit.

4.2 Gedrag van koper in het aquatisch milieu (2-4)

Koper komt in oppervlaktewater voor zowel in opgeloste vorm als gebonden aan zwevend materiaal. Als opgelost wordt die fractie uit een watermonster beschouwd, die een filter met een poriediameter van $0,45\ \mu\text{m}$ kan passeren. Binnen deze fractie komt het koper echter nog in diverse vormen ("species") voor, die niet alle even goed door organismen uit het water kunnen worden opgenomen. Deze verschillen in biologische beschikbaarheid liggen in belangrijke mate ten grondslag aan de grote verschillen in de toxiciteit van koper in diverse watertypen.

In oppervlaktewater is in het algemeen slechts een zeer klein gedeelte (ca. 1% of minder) van het opgeloste koper aanwezig als het vrije ion (Cu^{2+}), dat als goed opneembaar voor aquatische organismen wordt beschouwd. In zeewater is koper voor het grootste deel aanwezig in de vorm van anorganische verbindingen (chloride, hydroxide). In zoet water zijn van de anorganische verbindingen vooral de carbonaten van belang, afhankelijk van de pH en de hardheid van het water. Bovendien vormt koper, in sterkere mate dan andere metalen, zeer stabiele complexen met organisch materiaal. In zoete wateren, bijvoorbeeld de Nederlandse grote rivieren en geëutrofiëerde meren die vrij veel organisch materiaal bevatten, zal koper dan ook voor een belangrijk deel in grote organische complexen voorkomen, die in het algemeen nauwelijks door aquatische organismen kunnen worden opgenomen. Een deel van de "opgeloste" organische fractie ($< 0,45\ \mu\text{m}$) bestaat uit humusstoffen en moet waarschijnlijk eerder als colloïdaal beschouwd worden. Ook koper gebonden aan ijzeroxydecomplexen zal zich grotendeels in de colloïdale fase bevinden.

In niet-verzuurde wateren waar veel zwevend materiaal aanwezig is, bijvoorbeeld rivierslib, algen of detritus, is een groot deel van het koper niet in de opgeloste maar in de particulaire fractie ($> 0,45\ \mu\text{m}$) aanwezig. Tussen de koperconcentraties in de particulaire en de opgeloste fase bestaat waarschijnlijk een dynamisch evenwicht, dat gereguleerd wordt door adsorptieprocessen (aan organisch materiaal, ijzer- en mangaanhydroxyden, kleimineralen en kalk), opname door micro-organismen en toevoer van koper. Een sterke verlaging van de pH, bijvoorbeeld door zure neerslag in slecht gebufferde wateren (vennen, regenwaterplassen), heeft een verschuiving van het evenwicht tot gevolg van de particulaire en de gecomplexeerde fasen naar de vrije, opgeloste vorm (Cu^{2+}), waardoor de toxiciteit van het koper toeneemt.

Ook bij de uitstroming van rivieren in zee, op de overgang van zoet naar zout water, treden grote veranderingen in het gedrag van koper op. Bij het toenemende zoutgehalte kan zowel desorptie van koper optreden als coagulatie van colloïdaal materiaal, gevolgd door bezinking. Welk proces overheerst, mobilisatie of sedimentatie van het aangevoerde koper, is sterk afhankelijk van de in het estuarium heersende omstandigheden, zoals het verloop van de pH, redoxcondities, samenstelling van het gesuspendeerde materiaal, organische stof en rivierafvoer. Tussen de estuaria van Rijn en Schelde worden bijvoorbeeld grote verschillen gevonden.

In natuurlijke, niet door de mens belaste rivieren is het merendeel van het getransporteerde koper ingebouwd in de kristalstructuur van het vaste materiaal en daardoor minder aan chemische veranderingen onderhevig.

Door bezinking van particulier materiaal komt een groot deel van het met het oppervlaktewater meegevoerde koper in de bodem van sedimentatiegebieden terecht. Onder invloed van microbiële activiteit treden in het sediment chemische veranderingen op (diagenese), die het gedrag van koper sterk kunnen beïnvloeden. Afbraak van organisch materiaal, een verlaagde pH, reductie en oplossen van ijzer- en mangaan(hydro)-oxyden zullen in principe de mobiliteit verhogen, terwijl bij reductie van sulfaat kopersulfide kan neerslaan. De mate van uitwisseling met het oppervlaktewater is verder onder meer afhankelijk van de opwoeling en omwoeling van de top laag van het sediment onder invloed van stroming, golven, de activiteit van bodemdieren en, daarmee samenhangend, de aan- of afwezigheid van een geoxydeerde grenslaag. Het eindresultaat is moeilijk te voorspellen en zal tevens sterk afhangen van de sedimentsamenstelling en de hydrologische condities.

Het voorkomen van koper in verschillende vormen ("speciatie") en het complexe gedrag in het aquatisch milieu maken het bijzonder moeilijk om betrouwbare uitspraken te doen omtrent de mogelijke toxiciteitsgrenzen voor koper in oppervlaktewater.

Dit geldt niet alleen voor de totaalgehalten maar tevens voor koperconcentraties in gefiltreerde ($< 0,45 \mu\text{m}$) watermonsters, daar men in het algemeen is aangewezen op een vergelijking met de toxische niveaus die zijn gevonden in laboratoriumexperimenten met koperzouten, opgelost in kunstmatig standaardwater. De toxiciteit van koper zal in de meeste Nederlandse oppervlaktewateren aanzienlijk lager zijn als gevolg van o.a. organische en anorganische complexvorming en binding aan zwevend materiaal.

4.3 Bronnen van koper in oppervlaktewater

4.3.1 Industriële bronnen

In tabel 4.1 wordt een overzicht gegeven van de ontwikkeling van de industriële koperlozingen op het oppervlaktewater in Nederland. Deze lozingen kunnen direct op het oppervlaktewater plaatsvinden of indirect via de riolering.

In de periode 1980-1984 hebben enkele grote saneringen een belangrijke invloed gehad op de omvang van de lozingen. Ten aanzien van koper zijn vooral de lozingen van de metallurgische- en de metaalproduktenindustrie sterk gereduceerd. De totale omvang van de koperlozingen werd in 1985 geschat op 35 ton/jr., waarvan 15 ton rechtstreeks geloosd wordt op het oppervlaktewater. In 1990 zal dit naar verwachting gereduceerd zijn tot 24, respectievelijk 7 ton/jr. Doordat via rioleringen geloosd koper gedeeltelijk in het zuiveringsslib terecht komt ligt de werkelijke belasting van het oppervlaktewater lager. Voor 1985 en 1990 is de werkelijke belasting geschat op, respectievelijk, 22 en 17 ton/jr.

Tabel 4.1: Industriële koperlozingen (in ton/jr.) op het oppervlaktewater in Nederland (1).

Bedrijfstak	1975	1980	1985	1990
Voedings- en genotmiddelenindustrie	5,5	5,5	4,5	4,5
Textielindustrie	4,9	3,0	2,1	1,9
Papier- en kartonindustrie	3,3	2,9	0,5	0,5
Grafische - fotografische bedrijven	2,4	1,8	0,8	0,8
Kunstmestindustrie	10	9,8	9,7	3
Chemische industrie	13,9	9,2	5,1	3,1
Metallurgische industrie	26	9,1	0,9	0,7
Metaalproduktenindustrie	41	18,8	8,3	6,6
Diversen	1,1	4,8	3,0	2,8
Totaal	110	65	35	24
Waarvan rechtstreeks op de rijkswateren	55	33	15	7

4.3.2 Diffuse bronnen

Volgens de in het IMP-Water 1985-1989 (1) gegeven definitie zijn diffuse bronnen van waterverontreiniging die bronnen, waarbij verontreinigingen verspreid in het oppervlaktewater geraken (bijvoorbeeld via afspoeling uit de landbouw, verspreide bebouwing, neerslag, droge depositie), alsmede verspreid in rioleringsstelsels gerakende verontreinigingen anders dan door lozingen vanuit industriële bronnen (bijvoorbeeld met neerslag meegevoerd straatvuil, metalen in huishoudelijk afvalwater).

Het beeld van de belasting van het oppervlaktewater met verontreinigingen vanuit diverse bronnen is nog verre van compleet. Dit wordt mede veroorzaakt doordat het hierbij gaat om een grote diversiteit aan emissiebronnen. In het IMP-Water 1980-1985 (1) wordt de totale diffuse emissie geschat op 124 ton Cu/jr. (situatie 1980). Hiervan is 92 ton/jr. afkomstig van huishoudens, 28 ton/jr. van natte depositie, 4 ton/jr. van droge depositie en 0,4 ton/jr. van het wegverkeer. Rekening houdend met de hoeveelheid koper, die in het zuiveringsslib terecht komt betekent dit een lozing op het oppervlaktewater van 73 ton Cu/jr.

Feenstra en v.d. Most (5) komen op 88 ton Cu/jr. door bij de berekening emissies via de landbouw (10 ton/jr.) en via oeverbescherming (5 ton/jr.) te betrekken. De schatting van de atmosferische depositie lijkt aan de hoge kant. Op basis van recente gegevens van het regenwatermeetnet is de Cu-toevoer naar het oppervlaktewater berekend op ca. 13 ton (zie hoofdstuk 3.4).

Bij de berekeningen van de diffuse kopertoevoer naar het oppervlaktewater (1,5) is geen rekening gehouden met de scheepvaart als emissiebron. Door uitlogen van koperbevattende anti-fouling verf en de lozing en verwaaiing van grit en verf komt naar schatting 47 ton Cu in het milieu terecht. Deze emissie zal hoofdzakelijk naar het water plaatsvinden.

De maatregelen die in het kader van een actief waterkwaliteitsbeheer door de overheid worden genomen, hebben in hoofdzaak betrekking op het verzamelen, transporteren en zuiveren van afvalwater. In de periode 1980-1985 is de (biologische) zuiveringscapaciteit met ca. 3,7 mln. inwonerequivalenten toegenomen. Volgens de planning zou in 1990 de sanering van de lozingen van zuurstofbindende stoffen vanuit gemeentelijke rioolstelsels nagenoeg moeten zijn afgerond, met uitzondering

van een beperkt aantal projecten, vooral gelegen in de gebieden Rijnland, Rivierenland en Hollandse Eilanden en Waarden. In 1985 was ca. 92% van de woningen aangesloten op het rioleringstelsel (1). Voor de lozing van koper via de rioleringen op het oppervlaktewater zijn 2 aspecten van belang, nl.:

1. de toevoer van Cu naar de zuiveringsinstallatie en
 2. de verwijderingsefficiëntie voor koper bij de afvalwaterzuivering.
- Ten aanzien van de Cu-aanvoer kunnen lokaal grote verschillen optreden door verschillen in het koper-oplossend vermogen van het drinkwater. Via centrale deelontharding en pH-verhoging van het drinkwater is de koperbelasting van zuiveringsinstallaties de laatste 10 jaar gereduceerd. Dit kan geïllustreerd worden aan de hand van het gemiddelde kopergehalte in zuiveringsslib, dat van 607 mg/kg in 1976 was afgenomen tot 484 mg/kg in 1983. De verwijderingsefficiëntie voor koper kan per zuiveringsinstallatie sterk verschillen. DBW/RIZA trachtte via een enquête onder 12 kwaliteitsbeheerders de verwijderingsefficiëntie te bepalen (6). De resultaten waren weinig eenduidig. Het verwijderingsrendement dat voor Cu via de waterlijn werd gevonden (71%), kwam het beste overeen met literatuurgegevens. Op basis van slibgegevens werd een rendement van 49% gevonden.

4.3.3 Grensoverschrijdende waterverontreiniging

Aanzienlijke hoeveelheden verontreinigende stoffen komen via de grote rivieren Nederland binnen. Ten aanzien van koper vindt dit transport voor een belangrijk deel (ca. 75%) plaats via het gesuspendeerde materiaal (7). In tabel 4.2 is een overzicht gegeven van de koperinvoer via Rijn, Maas en Schelde.

Tabel 4.2: Koperinvoer (in tonnen/jr.) in Nederland via Rijn, Maas en Schelde (8).

	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Lobith (Rijn)	1167	1135	725	773	678	350
Eijsden (Maas)	110	129	66	73	189	pm
Schaar van Ouden Doel (Schelde)	66	62	53	45	88	pm
Totaal	1343	1326	844	891	955	pm

Met name voor de Rijn is een afname in de totale kopervracht waar te nemen. Deze daling komt eveneens tot uiting in de kopergehalten die sinds 1974 bij diverse meetpunten langs de Rijn zijn gevonden (tabel 4.3). Voor Lobith wordt de daling het duidelijkst geïllustreerd aan de hand van de gemiddelde kopergehalten in de zwevende stof.

Tabel 4.3: Koperconcentraties op verschillende plaatsen in de Rijn (9).

Lokatie	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Village-Neuf ¹⁾	-	1,8	3,9	3,5	4,3	5,0	4,2	5,5	4,8	3,6	3,2	2,8
Seltz ¹⁾	15,8	11,3	22,5	21,3	15,6	13,9	15,9	10,5	7,8	5,1	8,4	9,8
Koblenz/Rijn ¹⁾	17,5	13,1	13,4	11,5	14,6	12,9	10,4	7,6	7,4	4,8	6,5	6,1
Koblenz/Moezel ¹⁾	8,1	7,1	4,5	8,0	11,6	10,0	6,2	8,5	5,8	3,7	4,5	4,0
Bimmen/Lobith ¹⁾	37	24	26	19	23	19	16	18	18	19	11	10
Vuren ¹⁾	20	14	22	14	11	12	12	15	9	14	18	9
Hagestein ¹⁾	18	18	15	18	11	12	12	20	18	11	14	9
Kampen ¹⁾	21	16	16	14	14	20	17	16	9	14	15	7
Lobith ²⁾	-	-	490	310	300	260	270	190	200	171	161	90

1) Totaal kopergehalte (mg/m³).

2) Kopergehalte in zwevende stof (mg/kg).

Opvallend is de duidelijke toename in het totale Cu-gehalte tussen Koblenz en Bimmen/Lobith. Een dergelijk effect is ook voor andere zware metalen, zoals bijvoorbeeld cadmium, geconstateerd (10).

In tabel 4.4 zijn gegevens vermeld omtrent de Cu-gehalten die zijn gevonden bij diverse meetpunten langs de Maas. Het betreft hier de resultaten van o.a. door de waterleidingbedrijven uitgevoerd onderzoek (11).

Tabel 4.4: Koperconcentraties op verschillende plaatsen in de Maas (11,12).

Lokatie	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Remilly ¹⁾	-	3	2	5	3	2	2	1,4	2	2	2
Nomeche ¹⁾	-	55	36	14	15	21	18	14	18	6	6
Luik/Herstall ¹⁾	10	38	28	19	16	16	19	10	9	7	7
Maastricht/Eijsden ¹⁾	19,6	39,7	29	24	19	13	17	11	8	7	5
Heusden ¹⁾	13	16	8	8	8	8	14	10	4	7	6
Keizersveer ¹⁾	-	8	7	4	5	5	5	5	4	4	3
Eijsden ²⁾	580	380	320	410	240	330	210	310	550	150	

1) Totaal kopergehalte (mg/m³).

2) Gehalte in zwevende stof (mg/kg).

De totaal-gehalten worden sterk beïnvloed door schommelingen in de afvoer van de Maas (regenrivier). De omvang van de afvoer heeft een belangrijke invloed op de hoeveelheid zwevend materiaal, die kan variëren van 5-500 g/m³. Gezien de associatie van koper met het gesuspendeerde materiaal zullen schommelingen in de afvoer leiden tot een variatie in de totaal-kopergehalten.

Verschillen die zijn geconstateerd tussen de RIWA-paarbemonsteringen en de RIZA-gegevens bij Eijsden/Maastricht, worden mogelijk veroorzaakt door een verschillende wijze (frequentie) van bemonsteren.

4.3.4 De totale kopertoevoer naar het Nederlandse oppervlaktewater

Op basis van de in de voorgaande paragrafen vermelde gegevens is in tabel 4.5 een overzicht gegeven van de totale koperbelasting van het Nederlandse oppervlaktewater. Voor de gegevens met betrekking tot de industriële en de diffuse bronnen is gecorrigeerd voor de hoeveelheid koper, die in het zuiveringsslib achterblijft en daardoor niet in het oppervlaktewater terecht komt.

Tabel 4.5: Totale belasting met koper (in tonnen/jr.) van de Nederlandse oppervlaktewateren (1).

Bron	1978 ^{1,3} /1980 ²)	1984 ¹ /1985 ²)	1990
Industrie	48	22	17
Diffuse bronnen	81	73	62
Grote rivieren	1300	955	- 4)

1) Grote rivieren

3) Alleen Rijn en Maas

2) Industrie en diffuse bronnen

4) Niet geschat in IMP-W. 1985-1989(1)

Uit tabel 4.5 wordt duidelijk, dat de koperconcentratie in het Nederlandse oppervlaktewater slechts zeer ten dele bepaald wordt door Nederlandse lozingen. Evenals ten aanzien van andere metalen wordt de kwaliteit van het oppervlaktewater in Nederland in sterke mate beïnvloed door lozingen bovenstrooms in de grote rivieren in België, Frankrijk en Duitsland.

In het IMP-Water 1985-1989 (1) is gesteld, dat het interne Nederlandse waterkwaliteitsbeleid vooral gericht zal zijn op het terugdringen van diffuse lozingen. Ten aanzien van koper is in dit kader vooral de toename van de deelontharding van het drinkwater van belang.

De in tabel 4.5 vermelde te verwachten afname van de diffuse lozingen in de periode 1985-1990 weerspiegelt alleen de afname van de belasting als gevolg van de uitbreiding van de communale zuiveringscapaciteit. Met specifieke maatregelen is geen rekening gehouden.

4.4 Koper in onderwaterbodems

4.4.1 Algemeen

Zoals reeds in hoofdstuk 4.2 is uiteengezet komen spoorelementen als koper in het aquatisch milieu voor in opgeloste vorm (fractie < 0.45 μm) en in de gesuspendeerde en sedimentaire vaste fase. Zowel fysische als chemische processen beïnvloeden de verdeling over de particulaire en de opgeloste fase. In de Rijn is ca. 50% van het koper gebonden aan het slib (13). Voor elementen als zink, cadmium en lood ligt dit bindingspercentage nog hoger. Dit illustreert het belang van het sediment als depot voor in het aquatisch milieu aanwezige zware metalen. In het estuarinegebied verandert het bindingspercentage o.i.v. de saliniteit.

Als gevolg van de afnemende stroomsnelheid bezinkt een groot deel van het meegevoerde zwevend materiaal in de benedenloop van de grote rivieren. De aan het materiaal geabsorbeerde verontreinigingen komen daarmee tot bezinken. Hierdoor treedt in de sedimentatiebekkens een accumulatie van metalen op, waardoor het water dat de bekkens verlaat - en veelal ook het water in de bekkens - een lager gehalte aan metalen heeft dan het binnenkomende water.

De metaalconcentraties in het sediment worden bepaald door natuurlijke processen en antropogene invloeden. Daarnaast hangt het metaalgehalte in sedimenten in sterke mate samen met de korrelgrootteverdeling, omdat metalen preferent worden geabsorbeerd aan de fijne kleifige deeltjes. Ten aanzien van koper speelt vooral precipitatie in sedimenten onder anoxische condities een belangrijke rol. In de Waddenzee werd een correlatiecoëfficiënt van 0,78 gevonden voor de relatie tussen het particulaire koper en het zwevend slibgehalte (14).

Teneinde gebieden onderling te kunnen vergelijken dan wel variaties in de tijd te kunnen vaststellen, zonder steeds te moeten vermelden om wat voor sediment het gaat, wordt veelal voor de verschillen in

korrelgrootte gecorrigeerd door gehalten om te rekenen voor een monster met een korrelgrootteverdeling met 50% van de kalkvrije minerale delen < 16 µm ("standaardsediment"). Dit type riviersediment bevat in de regel 4-6% organisch koolstof.

4.4.2 Kopergehalten van sedimenten

De beoordeling van de metaalgehalten van sedimenten kan mede geschieden tegen de achtergrond van gehalten die van nature in sedimenten voorkomen. Door een reeds langdurige antropogene beïnvloeding is het echter moeilijk om gegevens te verzamelen omtrent de natuurlijke achtergrondgehalten in onderwaterbodems. Een redelijke benadering werd verkregen via onderzoek in maagdelijke gronden zoals de Noordoostpolder en de Groningse landaanwinning in de diepere lagen. Op basis van diverse onderzoeken wordt het natuurlijke achtergrondgehalte voor koper geschat op 15 mg/kg (standaardsediment) (15). In tabel 4.6 wordt dit achtergrondgehalte vergeleken met gehalten in standaardslib van verschillende herkomst.

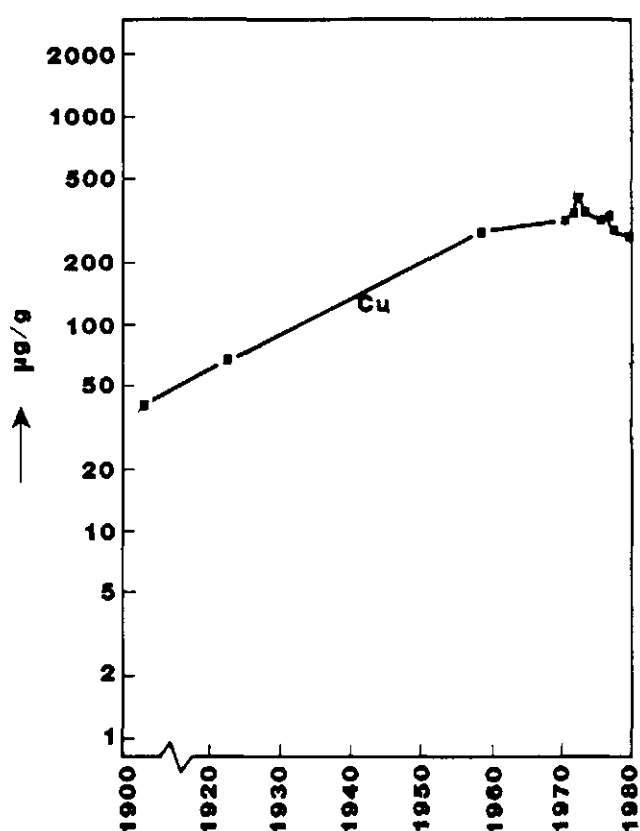
Tabel 4.6: Kopergehalten (in mg/kg d.s.) van "standaardsediment" van verschillende herkomst (15).

Herkomst	Cu-gehalte
Baseline(niet vervuilde mariene sedimenten)	15
Hollands Diep/Haringvliet, 1981-1984	110
Ketelmeer, 1981-1984	140
Westerschelde(Belg./Ned.grens), 1981-1984	145
Nieuwe Waterweg e.o., 1981-1984	30 - 103
IJsselmeer, 1981-1984	60
Waddenzee (Fr.), 1981-1984	25
Markermeer/Randmeren, 1981-1984	25
Oosterschelde, 1981-1984	22
Rijn, zwevend materiaal, 1975	360
idem, 1984	129
Maas, zwevend materiaal, 1975	580
idem, 1984	150

Uit tabel 4.6 blijkt dat, ten aanzien van koper, de gehalten in sedimenten uit de Waddenzee, het Markermeer, de Randmeren en de Oosterschelde van dezelfde orde van grootte zijn als het natuurlijke achtergrondgehalte. Het IJsselmeer blijkt matig verontreinigd, terwijl de Cu-gehalten in riviersediment sterk zijn verhoogd.

De Cu-niveaus in riviersedimenten vertonen de laatste jaren echter een duidelijk dalende tendens, hetgeen o.a. blijkt uit gegevens voor de Rijn, de Maas en het Ketelmeer (zie o.a. tabel 4.3, 4.4 en 4.10). De daling voor de Maas is mogelijk wat minder extreem dan in tabel 4.6 wordt gesuggereerd (zie tabel 4.4).

De antropogene beïnvloeding van de gehalten aan koper in sedimenten wordt geïllustreerd in figuur 4.2, waarin het verloop van de kopergehalten in Rijnsediment sinds 1900 is weergegeven (16).



Figuur 4.2: Het verloop van het kopergehalte (genormeerd voor verschillen in korrelgrootte) in afgezet sediment in de Rijn (16).

In tabel 4.7 zijn de Cu-gehalten van sedimenten op verschillende locaties in de Waddenzee vergeleken met die van oude sedimentmonsters van de Dollard (1921) en van de Zuiderzee (1933). Indien wordt aangenomen dat laatstgenoemde monsters representatief zijn voor de toenmalige koperbelasting, dan kan geconcludeerd worden dat de Cu-niveaus in de sedimenten slechts in beperkte mate zijn gestegen. Een relatief veel grotere toename is geconstateerd voor cadmium en kwik (14). Er lijkt geen verandering van betekenis te zijn opgetreden in de koperbelasting van het sediment in de Waddenzee gedurende de periode 1957-1981, ondanks een toename en in de laatste jaren een afname van de Cu-concentraties in de grote rivieren. Salomons (17) noemt hiervoor als reden, dat de rivieren niet de belangrijkste bron vormen voor de Waddenzeesedimenten. Het slib van de Rijn en Maas draagt vermoedelijk voor ongeveer 20-30% bij aan het afgezette slib in het Nederlandse Waddenzeegebied, dat voor het overige van elders uit de Noordzee afkomstig is. Bovendien vindt er verdunning plaats met oud sediment als gevolg van bioturbatie of erosie/sedimentatie tijdens stormen, terwijl ook metaalafgifte door het sediment niet uitgesloten kan worden.

Tabel 4.7: Kopergehalten in (mg/kg) van "standaardsediment" uit de Waddenzee (14,18).

Herkomst	Jaar	Cu-gehalte
Dollard	1921	10
Zuiderzee	1933	19
Groninger landaanwinning	1957	25
	1970	17
	1975	22
	1981	20
	1981	20
Friese landaanwinning	1958	29
	1970	32
	1981	25
	1981	25
Balgzand	1980/81	31
Waddenzee-Oost	1981	30
Waddenzee-West	1981	23
Eems-Dollard-"buiten"	1980	22
Eems-Dollard-"binnen"	1980	20

In tabel 4.8 wordt een overzicht gegeven van de Cu-concentraties die zijn gevonden in sedimenten uit de Noordzee. De gehalten liggen op een vergelijkbaar of iets hoger niveau dan in de Waddenzee.

Tabel 4.8: Kopergehalten (in mg/kg) van "standaardsediment" uit de Noordzee (19,20).

Lokatie	Jaar	Cu-gehalte
Noordzee, 70 km uit de kust	1983	27
Noordzee, 0-20 km uit de Zeeuwse kust	1983	30
Noordzee, N-Z Hollandse kust	1983	43
Noordzee, 70-100 km uit Terschellingse kust	1983	34
Vlaamse banken	1978	18
Vlaamse banken	1984	15
Monding Westerschelde	1982	20
Monding Haringvliet	1982	34
Nabij toekomstige Grootschalige lokatie	1982	75
Loswal Noord	1984	31

De kopergehalten in de onderwaterbodems van de meeste Zeeuwse wateren zijn weergegeven in tabel 4.9. Ook deze gehalten zijn genormeerd door een slibfractie van 50% < 16 µm. Per lokatie zijn de meest recente gegevens vermeld.

Tabel 4.9: Kopergehalten (in mg/kg) van "standaardsediment" uit het Deltagebied (20).

Lokatie	Jaar	Cu-gehalte
Westerschelde, Sloehaven/Breskens	1984	24
Terneuzen/Ellew.dijk	1984	29
Perkpolder/Hansweert	1984	35
Baalhoek, Paal	1984	58
Seaftinge	1984	85
Schelde, België, Krankeloonpolder	1984	145
Oosterschelde, Volkerak Z1	1983	43
Keeten	1983	22
Monding	1983	18
Kom	1983	26
Veerse Meer	1980	169
Grevelingenmeer	1981	38

Het verhoogde gehalte in sediment uit het Veerse Meer is vermoedelijk het gevolg van lozingen op het Kanaal door Walcheren. Ook de Cu-concentraties in het water zijn enigszins verhoogd (zie hoofdstuk 4.5.5.).

In tabel 4.10 zijn gegevens opgenomen met betrekking tot de Cu-gehalten van standaardslib afkomstig uit het IJsselmeer en het Ketelmeer. Voor koper, maar ook voor andere metalen, ligt de contaminatiegraad van het sediment uit het Ketelmeer duidelijk hoger dan in het IJsselmeer.

De Cu-niveaus in het IJsselmeer liggen lager door de verdunning van het door de IJssel aangevoerde sediment met de in het IJsselmeer geproduceerde algen en calciumcarbonaat en de bijmenging van minder met zware metalen belast oud bodemmateriaal (21). De laatste jaren is een duidelijke afname in de Cu-gehalten van het sediment in het Ketelmeer waarneembaar. De gegevens voor het IJsselmeer lijken te wijzen op een toename van het Cu-gehalte.

De verschillen tussen de in de tabellen 4.6 en 4.10 voor het Ketelmeer en het IJsselmeer vermelde gegevens, worden veroorzaakt door een verschillende statistische bewerking om tot een gemiddelde voor een standaardbodem te komen.

Tabel 4.10: Kopergehalten (in mg/kg) van "standaardsediment" uit het IJsselmeer en het Ketelmeer (21,22).

Lokatie	Jaar	Cu-gehalte
IJsselmeer	1974/1977	39
IJsselmeer	1983	53
Ketelmeer	1974	201
Ketelmeer	1977	253
Ketelmeer	1982	192
Ketelmeer	1985	145

In de onderwaterbodem is tussen de sedimentkorrels poriënwater aanwezig. In tabel 4.11 wordt een overzicht gegeven van koperconcentraties, die op diverse lokaties zijn gevonden in het poriënwater. Als vergelijking zijn tevens de concentraties in de opgeloste fase van het oppervlaktewater vermeld.

Tabel 4.11: Koperconcentraties (in mg/m³) in het poriënwater en in de waterfase (opgelost) op verschillende lokaties (21).

Lokatie	Poriënwater	Opp.water
Maas	3,8	2,0
Nieuwe Merwede	5,9	2,9
Haringvliet	2,9	3,1
Ketelmeer	9,7	3,9
IJsselmeer	2,3	1,7

Uit deze tabel blijkt dat de Cu-concentratie in het poriënwater in het algemeen iets hoger ligt dan het gehalte van het oppervlaktewater. De invloed van het poriënwater op de concentratie in het oppervlaktewater is vermoedelijk beperkt.

4.4.3 Kopergehalten van havenslib

Zoals reeds eerder vermeld bezinkt het gesuspendeerde materiaal voor een belangrijk deel in de benedenloop van de grote rivieren. De afzet van met milieukritische stoffen verontreinigd havenslib levert vooral voor de gemeente Rotterdam aanzienlijke problemen op. In het verleden zijn grote hoeveelheden havenslib op land gestort. Op de gevolgen hiervan wordt in de hoofdstukken 5 en 6 nader ingegaan. De belangrijkste bijdrage aan de koperverontreiniging van de baggerspecie wordt geleverd door directe lozingen in het buitenlandse deel van de Rijn. Voor 1985 is deze bijdrage geschat op 25-45%. Substantiële bijdragen zijn tevens afkomstig van de achtergrondconcentratie en van diffuse lozingen (13).

Op basis van herkomst is men inmiddels gekomen tot een indeling van het havenslib in 3 klassen die variëren in verontreinigingsgraad. De mate van verontreiniging bepaalt de uiteindelijke bestemming van de baggerspecie. Voor koper worden voor de klassen I, II en III de grenswaarden van, respectievelijk, 60, 90 en 370 mg/kg gehanteerd (23). Een klasse IV wordt nog gehanteerd voor lokaal ernstig verontreinigde specie.

In de havenbassins van Rotterdam varieert de verontreinigingsgraad van het slib. Het slib uit de oostelijke havens - voor een groot deel rivierslib - is sterker verontreinigd dan dat uit de westelijke havens, waar minder verontreinigd zeeslib een belangrijk deel van het sediment uitmaakt.

In tabel 4.12 zijn enkele resultaten vermeld van een in 1984 door Gemeentewerken Rotterdam en Rijkswaterstaat uitgevoerd onderzoek naar o.a. de Cu-gehalten van slib uit de havenbassins van Rotterdam (24).

Tabel 4.12: Kopergehalten (in mg/kg) van slib in of nabij de Rotterdamse havenbassins (24).

Lokatie	n	Cu-gehalte	
		Gem.	Spreiding
Rijnhaven	3	129	66-230
Maashaven	2	123	76-170
Waalhaven	10	155	76-240
Eemhaven	5	114	22-180
2e Petroleumhaven	6	159	74-200
1e Petroleumhaven	6	94	67-120
Geulhaven	2	85	82- 87
Botlek, 3e Petr.haven	6	74	28-120
Centrale Geul	4	82	51-110
St.-Laurenshaven	2	180	150-210
Chemiehaven	2	180	110-250
Mond Botlek	2	10	2- 17
Calandkanaal	3	50	30- 73
Beerkanaal	3	31	19- 38
Loswal Noord	6	10	6- 22
Maasmond	5	33	27- 43
Eurogeul	3	< 5	-

4.5 Koper in oppervlaktewater

4.5.1 De Rijn

In tabel 4.13 wordt een overzicht gegeven van de sinds 1976 verzamelde gegevens met betrekking tot de kopergehalten in de Rijn. Uit deze gegevens kan geconcludeerd worden, dat de Cu-belasting van het Nederlandse deel van de Rijn de laatste jaren aanmerkelijk gereduceerd is, hetgeen het gevolg is van een afname in de kopervracht bij Lobith. Zoals uit tabel 4.13 blijkt worden de gevonden jaargemiddelden enigszins beïnvloed door de monsternamen (steekmonsters vs. verzamelmonsters). Het algemene beeld stemt niettemin redelijk overeen, hoewel de dalende trend bij de verzamelmonsters minder duidelijk tot uiting komt. De kopergehalten op de verschillende lokaties liggen in het algemeen op een vergelijkbaar niveau. De totale kopergehalten bij Maassluis liggen iets lager. Op basis van de gevonden opgeloste kopergehalten kan geconcludeerd worden, dat dit veroorzaakt wordt door een geringere bijdrage van het deeltjes-gebonden koper aan het totaalgehalte. Het natuurlijke totaalgehalte voor koper in de Rijn is, op basis van een voorstel voor referentiewaarden, geschat op 2 mg/m³ (13).

Tabel 4.13: Gemiddelde koperconcentraties (in mg/m³) op verschillende plaatsen in het Nederlandse stroomgebied van de Rijn en de gemiddelde kopervracht (g/s) bij Lobith (25).

Lokatie	Soort monster*	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
Lobith	T;S	26	16	15	14	14	12	8	9,7	8,3	5,9
	T;V	-	-	17	14	13	11	9	15	11	8
	O;S	6	4	4	5	5	5	3	4,5	3,3	3,0
Hagestein	T;S	15	18	12	12	11	11	8	7,8	7,0	4,1
	T;V	-	-	11	12	14	19	17	12	14	9
	O;S	6	4	4	5	5	4	3	3,7	3,0	2,8
Kampen	T;S	16	14	10	11	9	10	7	7,5	7,7	5,1
	T;V	-	-	-	19	18	16	9	14	15	7
	O;S	6	4	4	5	4	5	3	3,5	4,0	2,5
Maassluis	T;S	11	9	8	10	12	10	6	5,9	6,1	4,9
	O;S	6	4	4	6	5	6	2	3,4	3,6	2,8
Vuren	T;V	-	-	-	12	12	15	10	15	17	12
Vracht Lobith	T;S	34	34	36	33	37	36	23	24,5	21,5	11,1
	T;V	-	-	32	39	32	29	24	32	16	10
	O;S	8	9	10	11	14	13	8	9,6	8,3	5,9

* T = totaal gehalte

O = opgelost gehalte

S = steekmonsters (26 monsters/jaar)

V = verzamelmonsters (1978-1980: 8-weekse verzamelmonsters, 1981-1985: 4-weekse verzamelmonsters).

4.5.2 De Maas

De Maas is een typische regenrivier, waardoor de afvoer en het zwevend-stofgehalte sterk kunnen variëren. Maximale afvoer vindt in januari plaats en een minimale afvoer rond juli-september. Door de associatie van elementen als koper met het gesuspendeerde materiaal zal een variatie in de afvoer tevens leiden tot een spreiding in de totaalgehalten.

In tabel 4.14 is een overzicht gegeven van de kopergehalten die sinds 1973 zijn gevonden in de Maas bij Eijsden, Lith en Keizersveer.

Om de onevenredige invloed van uitschieters op de jaargemiddelden voor de totaalgehalten te reduceren is gecorrigeerd voor waarnemingen, die bij een zwevend stofgehalte van > 150 g/m³ werden gevonden.

De totale kopergehalten in de Maas liggen momenteel in het algemeen iets hoger dan die in de Rijn, de vracht ligt echter beduidend lager. Uit de gegevens vermeld in tabel 4.14 blijkt, dat gedurende de periode 1973-1980 het kopergehalte enigszins is gedaald. Sindsdien heeft het totale Cu-gehalte zich gestabiliseerd.

Opmerkelijk zijn de hoge kopergehalten te Eijsden in 1973 en 1974. Zowel in 1972 als vanaf 1975 lagen de concentraties duidelijk lager. Voor een deel zal de oorzaak hiervan gezocht moeten worden in het feit dat in 1972 geen enkele keer en in 1973 en 1974 verscheidene keren tijdens een slibgolf is bemonsterd. Bovendien geldt 1973 als een extreem droog jaar; als gevolg van een lage afvoer zijn gehalten aan verontreinigingen in de regel hoog, de vrachten echter laag. In hoeverre de belasting in 1973 en 1974 groter was kan op basis van het voorliggende cijfermateriaal moeilijk worden vastgesteld, maar dit lijkt wel aannemelijk (26).

Zuurdeeg (27) schatte het natuurlijke kopergehalte van de Maas op 3-4 mg/m³ (totaalgehalte). Het momenteel aangetroffen gehalte ligt ongeveer een factor 3 hoger.

Tabel 4.14: Gemiddelde koperconcentraties (in mg/m³) op verschillende plaatsen in het Nederlandse stroomgebied van de Maas en kopervrachten (in g/s) bij Eijsden en Keizersveer (14,26).

Lokatie	Soort monster*	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Eijsden	totaal	32	24	16	9	9	11	9	11	9	8	8	10
	opgelost	7	7	5	5	4	4	3	4	3	3	3	3
Lith	totaal			9	7	7	7	9	12	10	6	7	7
	opgelost			4	3	3	3	3	2	4	2	4	4
Keizersveer	totaal	10	14					8	8	6	6	8	5
	opgelost		5					3	3	4	2	5	3
Vracht Eijsden	totaal	12,1	8,0	3,4	0,9	2,0	3,4	3,7	3,5	4,1	2,1	2,3	6,0
	opgelost	1,2	1,7	1,1	0,5	0,7	0,8	0,9	1,1	1,2	0,7	0,8	0,9
Vracht Keizersveer	totaal	3,2	7,9					3,9	5,0	3,5	2,5	3,3	2,2
	opgelost		2,5					1,3	1,3	2,0	0,8	1,7	0,9

* Steekmonsters (26 monsters/jaar)

4.5.3 IJsselmeer en randmeren

Het water van de Rijn wordt voor een deel via de IJssel naar het IJsselmeer gevoerd. Door een afname van de stroomsnelheid treedt hier een verhoogde sedimentatie op. De belangrijkste afzet van verontreinigde riviersedimenten treedt op bij de monding van de IJssel in het Ketelmeer. In het IJsselmeer vermengt het gecontamineerde slib zich met minder verontreinigde sedimenten, die bij harde wind worden opgewerveld. Naast het fysische mengingsproces is er nog een aantal andere factoren, die de koperconcentratie in het IJsselmeer beïnvloeden. De hoge P-aanvoer naar de IJssel en de relatief lange verblijftijd (ca. 6 maanden) resulteren in een sterke algengroei. Ruim 10% van de opgeloste hoeveelheid koper wordt verwijderd via opname door algen. De opname van CO_2 door algen en de CO_2 -uitwisseling tussen het oppervlaktewater en de atmosfeer leiden tot een pH-toename van 7,3 (rivier) tot 8 (winter) en > 9 (zomer) in het noordelijke deel van het IJsselmeer. Verhoging van de pH binnen en bepaald pH-traject heeft in het algemeen een verhoogde adsorptie van metalen tot gevolg. Ten opzichte van elementen als zink, chroom en cadmium is dit effect voor koper echter gering. Circa 10% van het koper wordt uit de oplossing verwijderd door adsorptie (28, 29).

De totale koperconcentraties in het Ketelmeer vertonen enigszins een dalende tendens. Gedurende de periode 1976-1980 werden gemiddelde gehalten van $6-10 \text{ mg/m}^3$ gevonden, terwijl in de periode 1982-1985 de gemiddelde concentraties varieerden van $4-8 \text{ mg/m}^3$. De Cu-concentraties in het IJsselmeer en de overige randmeren zijn vrij stabiel. Voor het IJsselmeer, het Markermeer en het Eemmeer zijn gedurende de periode 1976-1985 gemiddelde totale koperconcentraties van, respectievelijk, $3-7 \text{ mg/m}^3$, $3-6 \text{ mg/m}^3$ en $3-5 \text{ mg/m}^3$ gevonden. In de overige randmeren bedraagt het totale kopergehalte $1-4 \text{ mg/m}^3$ (30). In het IJsselmeer dalen vanaf de Ketelbrug de Cu-gehalten in het gesuspendeerde materiaal. Hetzelfde geldt voor de opgeloste kopergehalten.

De kopertoevoer naar het IJsselmeer bedroeg in 1977 circa 142 ton/jr. en de afvoer circa 41 ton/jr. Dit resulteert in een accumulatie van 101 ton Cu/jr. (21). Het RIZA schatte voor 1979-1981 de accumulatie op 113 ton/jr. (31). De kopertoevoer via de Rijn en de IJssel is

echter in de periode 1981-1985 sterk gedaald (zie tabel 4.13), terwijl de gehalten in het IJsselmeer, en dus de afvoer via de sluizen, niet duidelijk gedaald zijn. De netto-accumulatie van koper in het Ketelmeer zal daarom in 1985 niet veel groter zijn geweest dan 30 ton Cu/jr.

4.5.4 Haringvliet en Hollandsch Diep

Evenals het Ketelmeer en het IJsselmeer zijn het Haringvliet en het Hollandsch Diep belangrijke sedimentatiegebieden van de Rijn.

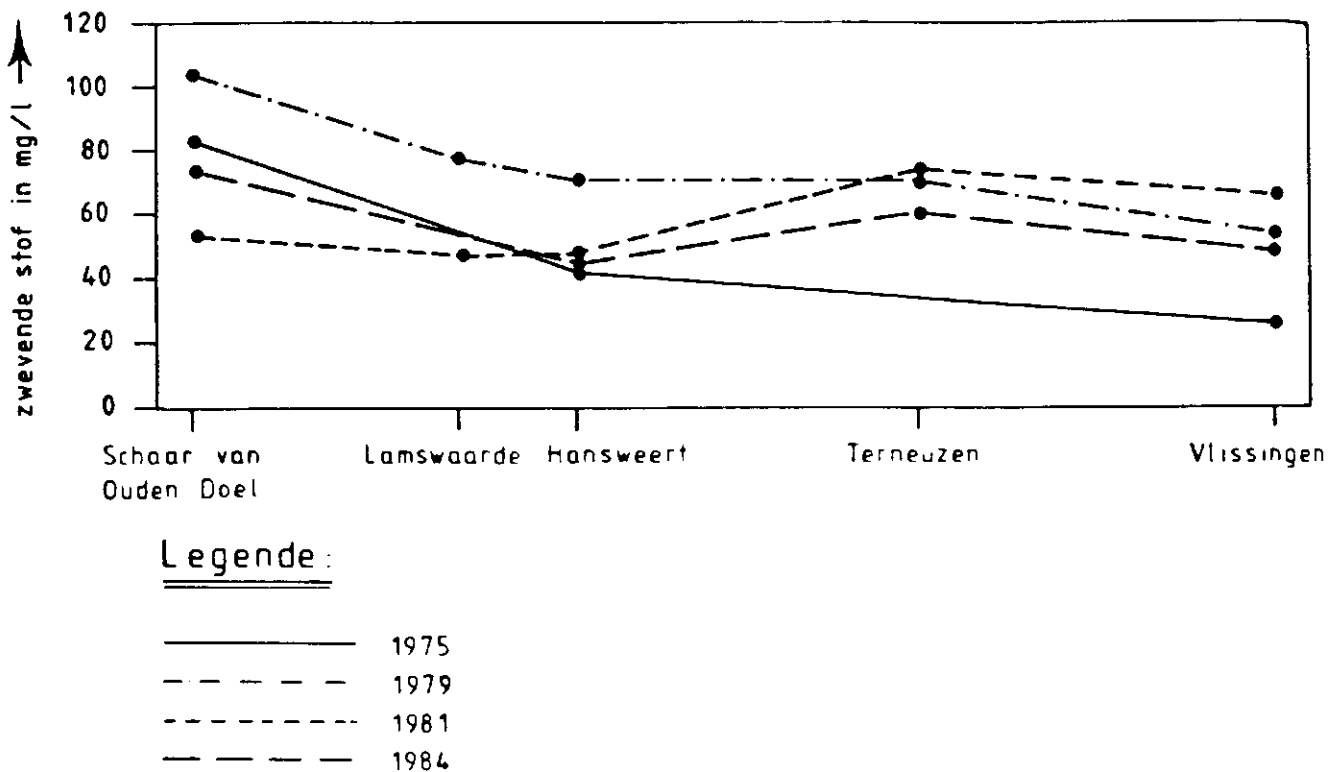
Bovendien worden de laatstgenoemde wateren via de Amer, gevoed met Maaswater. In het rapport "Zware metalen in aquatische systemen" van TNO (21) wordt voor 1977 de Cu-accumulatie in het Haringvlietbekken geschat op 389 ton/jr., hetgeen gebaseerd is op een aan- en afvoer van, respectievelijk, 540 en 151 ton Cu/jr. Dit betekent dat in dat jaar van de aangevoerde hoeveelheid koper ruim 70% in de bekkens achterbleef. Op basis van gegevens over de periode 1979-1981 kwam het RIZA tot een totale Cu-accumulatie in het Haringvliet en het Hollandsch Diep van 268 ton/jr. (31). De netto Cu-accumulatie in het Hollandsch Diep/Haringvliet zal in de periode 1981-1985 verder gedaald zijn als gevolg van de verminderde aanvoer via met name de Rijn. In het Haringvlietbekken komt de accumulatie vrijwel volledig op rekening van de bezinking van zwevend materiaal. In tegenstelling tot het IJsselmeer speelt verwijdering uit de oplossing nauwelijks een rol van betekenis.

De totale kopergehalten liggen op de verschillende lokaties op een vergelijkbaar niveau. Gedurende de periode 1982-1985 varieerden de gemiddelde Cu-concentraties van 6-8 mg/m³. Bij de Haringvlietbrug en -sluizen bedroegen de gemiddelde concentraties, respectievelijk, 5-8 mg/m³ en 3-5 mg/m³. De totale kopergehalten bij de Haringvlietsluis vertonen een enigszins dalende trend (1975-1978: 5-10 mg/m³) (30). Vooral in het verleden lagen de totale Cu-gehalten in het Haringvliet en het Hollandsch Diep lager dan bij Lobith als gevolg van de bezinking van zwevende stof. Momenteel liggen de gehalten op een vergelijkbaar niveau door de sterke daling van de Cu-concentraties bij Lobith.

4.5.5 Zeeuwse wateren

De Schelde is tot ver landinwaarts aan getijde-invloed onderhevig (30, 32). Het zoutgehalte neemt stroomopwaarts vrijwel lineair af.

Het zwevende-stofgehalte is vooral in het oostelijke deel van de Westerschelde sterk aan variaties onderhevig. Deze variaties worden o.a. veroorzaakt door stromingen en getijdebewegingen en zijn seizoensafhankelijk (lager gehalte in de zomer). Naar het westen toe vindt door verdunning met zeewater en sedimentatie een afname in het zwevende-stofgehalte plaats. Figuur 4.3 geeft een beeld van de gemiddelde zwevende-stofgehalten op diverse lokaties in de Westerschelde. Het percentage zwevende stof van mariene afkomst neemt toe van ca. 30% bij Schaar van Ouden Doel tot meer dan 95% bij Vlissingen.



Figuur 4.3: Lengte-as van de jaargemiddelden voor het zwevende-stofgehalte in de Westerschelde (32).

De voornaamste belastingsbronnen van de Westerschelde zijn de Schelde (belasting vanuit België en Frankrijk), directe afvalwaterlozingen (o.a. industriegebieden), stortingen, kanalen, uitslagwater van polders, afstroming van hoge gronden en atmosferische depositie.

In tabel 4.15 zijn gegevens vermeld met betrekking tot de Cu-concentraties in verschillende Zeeuwse wateren. De gegevens hebben betrekking op het tweede kwartaal van 1985 (DBW/RIZA). Het is nog onzeker of de gepresenteerde gehalten betrouwbaar zijn. Een in 1986 uitgevoerd intercalibratie-onderzoek is nog niet afgerond. De gegeven gehalten moeten daarom voorlopig met de nodige voorzichtigheid gehanteerd worden (18).

In de Westerschelde worden de hogere totale Cu-gehalten bij Schaar van Ouden Doel mede veroorzaakt door een sterkere adsorptie aan het gesuspendeerde materiaal in vergelijking met de overige meetpunten, waar desorptie optreedt door complexvorming als gevolg van toenemende chloridegehalten.

Tabel 4.15: Koperconcentraties (in mg/m^3), gemeten in Zeeuwse wateren in het tweede kwartaal van 1985 (30).

Lokatie	Opgelost	Totaal
Westerschelde, Vlissingen	2,7	4,7
Terneuzen	1,7	3,0
Hansweert	2,2	5,0
Lamswaarde	2,2	9,0
Schaar v. Ouden Doel	2,0	16,0
Oosterschelde, Monding	4,7	6,3
Kom	0,9	1,0
Volkerak/Dintel	1,6	1,6
Veerse Meer	4,4	5,5
Grevelingen Meer	1,4	2,0

De oorzaak van de relatief hoge Cu-concentratie die werd gevonden bij de monding van de Oosterschelde, is niet bekend. In het algemeen liggen de Cu-concentraties in de Oosterschelde op een niveau van $1-2 \text{ mg}/\text{m}^3$.

De ten opzichte van andere zoute wateren enigszins verhoogde Cu-concentratie in het Veerse Meer is vermoedelijk het gevolg van lozingen op het Kanaal door Walcheren.

4.6 Koperbalans voor het stroomgebied van Rijn en Maas in Nederland

Over de jaren 1979-1981 is door het RIZA (31) een totale koperbalans opgesteld voor het stroomgebied van Rijn en Maas in Nederland. De hiervoor gebruikte gegevens zijn van velerlei herkomst. Mede hierdoor is de balans in tabel 4.16 niet geheel sluitend. De accumulatie plus de afvoer naar de Noordzee is berekend op 128% van de totale aanvoer.

Tabel 4.16: Koperbalans voor het Nederlandse stroomgebied van Rijn en Maas. Situatie 1979-1981 (hoeveelheden in ton/jr.) (31).

1. Invoer via: Rijn	1110
Maas	120
Lozingen direct op rijkswateren	97
A. Totale invoer	1330
=====	
Afvoer via:	
Haringvlietsluizen	230
Nieuwe Waterweg	483
Noordzeekanaal	19
IJsselmeer	75
3. Dumping Loswal Noord	280
aandeel marien sediment	-21
B. Totale afvoer naar Noordzee	1070
=====	
4. Dumping op land	247
=====	
5. Accumulatie IJsselmeer	
Toevoer IJsselkop +	168
lozingen	20
Afvoer sluizen Afsluitdijk	75
Accumulatie	113
=====	
6. Accumulatie Haringvliet/Hollandsch Diep	
Toevoer: Nieuwe Merwede	419
Maas	126
Afvoer : Spui	24
Dordtsche Kil	23
Volkeraksluizen	verwaarloosbaar
Haringvlietsluizen	230
Accumulatie	268
=====	
C. 7. Totale accumulatie	628
=====	
Accumulatie plus afvoer naar Noordzee	128
in procenten van de totale aanvoer.	

Inmiddels is de in tabel 4.16 weergegeven situatie enigszins gewijzigd. Zoals in hoofdstuk 4.3 reeds is uiteengezet is de koperinvoer via met name de Rijn sinds 1982 sterk gereduceerd, hetgeen uiteraard de totale koperinvoer beïnvloedt.

Met betrekking tot havenslib vindt dumping in zee alleen nog plaats voor baggerspecie van mariene herkomst, zoals bijvoorbeeld baggerspecie van kwaliteitsklasse I uit Rotterdam, slib uit de Westerschelde, Delfzijl en IJmuiden (33). De dumping op land van het overige slib geschiedt alleen nog in (tijdelijke) gecontroleerde bergplaatsen. Door het Waterloopkundig Laboratorium werd onlangs, op basis van gegevens uit 1985, een zware-metalenbalans opgesteld voor de Rijn (13). Voor koper werd de totale uitstroom berekend op 409 ton/jr. Uit de in tabel 4.16 gegevens balans kan worden afgeleid, dat ca. 80% van het met de Rijn en de Maas meegevoerde koper de Noordzee bereikt. Het resterende deel bezinkt in de uiterwaarden, de stagnante wateren zoals Ketelmeer, IJsselmeer, Haringvliet en Hollandsch Diep of in het Rotterdamse havengebied. Door inlaat van rivierwater in de poldervaarten en het successievelijk uitbaggeren van het slib komt ook koper op het land terecht (10).

4.7 Koper in Noordzee en Waddenzee

4.7.1 Noordzee

De metalen die worden aangetroffen in het oppervlaktewater en sedimenten van de Noordzee, zijn afkomstig van een groot aantal bronnen. Een deel van de metalen in het oppervlaktewater wordt aangevoerd vanuit de Atlantische Oceaan bij Shetland, het Kanaal en de Oostzee. De verspreiding van stoffen langs de kust en in de Noordzee wordt sterk beïnvloed door het stromingsbeeld van de Noordzee. Het gemiddelde reststroompatroon langs de Nederlandse kust is Noordoostelijk gericht. De invloed van de waterwegen is afhankelijk van de afvoer en de weersomstandigheden. De met de Nederlandse rivieren meegevoerde stoffen worden in een smalle strook (40-50 km) langs de kust naar het noorden verplaatst. Bij de Waddeneilanden is de reststroom vrijwel oostelijk gericht.

Voor de periode 1979-1981 werd door het RIZA de totale belasting van het Nederlandse deel van de Noordzee geschat (31). Naast de reeds in Tabel 4.16 vermelde toevoer komt koper in de Noordzee terecht via de Westerschelde (92 ton/jr.), Eems-Dollard (52 ton/jr.), directe lozingen

vanaf land (20 ton/jr.), lozingen en verbrandingen van industrieel afval op zee (0,6 ton/jr.) en neerslag (350 ton/jr.).

Laatstgenoemde bijdrage ligt op basis van de gegevens van het Meetnet Regenwatersamenstelling voor de periode 1983-1985 (zie Hoofdstuk 3) duidelijk lager. Uitgaande van een gemiddelde depositie van 3,74 mg/m².jr. en een oppervlak van het Nederlandse deel van het continentaal plat van 57.000 km², bedraagt de jaarlijkse toevoer van koper via de neerslag naar het Nederlandse deel van de Noordzee momenteel ca. 210 ton.

Sinds 1979 worden in het kader van het internationale Joint Monitoring Programme water en sediment uit de Noordzee onderzocht (34). Door problemen bij de monsternamen en -verwerking zijn alleen de recent gevonden koperconcentraties als betrouwbaar aan te merken (18).

Als gevolg hiervan kan dan ook niet vastgesteld worden of er trends aanwezig zijn in de Cu-niveaus in de Noordzee. De Cu-concentraties in de Noordzee zijn laag. De hoogste totaalgehalten komen voor in het Rijnestuarium (ca. 5 mg/m³), terwijl de Cu-concentraties langs de Nederlandse kust in het algemeen < 2 mg/m³ liggen.

In het algemeen nemen de Cu-concentraties af bij toenemende afstand van de kust. Ter hoogte van Noordwijk werden op 2, 4, 10, 20 en 50 km van de kust opgeloste Cu-concentraties van, respectievelijk, 0,81; 0,76; 0,65; 0,57 en 0,28 mg/m³ gevonden (35). Dit effect werd eveneens geconstateerd in een door het NIOZ uitgevoerd onderzoek naar o.a. de Cu-gehalten in de zuidelijke bocht van de Noordzee (36). De resultaten van dit onderzoek zijn samengevat in tabel 4.17.

Tabel 4.17: Gemiddelde koperconcentraties (in mg/m³) in 4 regionen van de Zuidelijke Bocht van de Noordzee (36).

Lokatie	n	Opgelost	Totaal
Rijn estuarium	5	1,9	5,5
Nederlandse kust	9	0,8	2,1
Midden van de Bocht	7	0,3	0,7
Engelse kust	4	0,8	1,7

De Cu-concentraties nemen in Westelijke richting af tot zeer lage gehalten in het midden van de Bocht en stijgen dan weer in de richting van de Engelse kust. Dit concentratieverloop weerspiegelt de verdunning van rivierwater. In het Nederlandse kustgebied neemt het opgeloste Cu-gehalte lineair af met een toenemend zoutgehalte.

4.7.2 Waddenzee

Het zoetwaterpercentage in de westelijke Waddenzee bedraagt ca. 22%. Tweederde hiervan is Rijnwater (50% aanvoer via IJsselmeer, 50% via Noordzee). Daarnaast vindt via de Noordzee aanvoer plaats van water afkomstig van de Westerschelde en van de Maas. Door de wisselende stroomrichting en snelheden vindt een netto aanvoer van slib plaats. De Waddenzee wordt verontreinigd door directe afvalwaterlozingen en een indirecte belasting afkomstig van de Maas, de Schelde, de Eems en vooral de Rijn.

De meeste metalen zijn in sterke mate aan slib gebonden. Bij de overgang zoet/zout in een estuariumgebied kunnen zich verschillende processen voordoen, waarbij zowel adsorptie als desorptie van metalen kan voorkomen. Een gedeelte van het slib, met name de zeer fijne slibfractie die relatief sterker met metalen belast is, komt niet of nauwelijks tot bezinking. In de Waddenzee treden grote ruimtelijke verschillen op. Door sedimentopwoeling is het zwevend-stofgehalte in de winter hoger dan in het voorjaar en in de zomer. Naast de seizoensinvloeden op het zwevend-stofgehalte kan het zwevend-stofgehalte bij laag water veel hoger zijn dan bij hoog water.

In het sediment blijken door allerlei processen metalen in opgeloste vorm vrij te kunnen komen (mobilisatie), welke onder invloed van bioturbatie, storm en getij naar het bovenstaande water migreren.

Evenals voor de Noordzee bestaat er enige twijfel ten aanzien van de betrouwbaarheid van vooral de oudere gegevens omtrent de Cu-concentraties in de Waddenzee. Niettemin kan op basis van een aantal onderzoeken wel enig inzicht worden verkregen omtrent de Cu-niveaus in de Waddenzee. Nolting (36) vond in 1984 op diverse lokaties in de Waddenzee opgeloste Cu-concentraties van 1,1-2,4 mg/m³. In een in 1980 door het NIOZ uitgevoerd onderzoek werden gehalten van 0,3-3,7 mg/m³ gevonden (18). In 1985 werden, in het kader van het Joint Monitoring Programme (34), op 2 lokaties in de Waddenzee gemiddelde opgeloste koperconcentraties van 0,05 en 0,04 mg/m³ gevonden. De totaalgehalten bedroegen 0,09 en 0,05 mg/m³.

4.8 Monitoring met behulp van organismen

4.8.1 Algemeen

Uit onderzoek aan organismen kan een indruk worden verkregen van de invloed van de aanwezigheid van milieukritische stoffen op in het water levende organismen. Dergelijk onderzoek kan uitgevoerd worden met het oog op de mogelijke consequenties voor het organisme zelf mede in relatie tot de accumulatie van stoffen in de voedselketen.

Daarnaast kan onderzoek uitgevoerd worden, dat vooral gericht is op de opname van stoffen via visserijprodukten door de mens. Op laatstgenoemde type onderzoek (o.a. LAC-Project Registratie Visverontreiniging) wordt nader ingegaan in hoofdstuk 6.3.

Periodiek onderzoek (monitoring) van bepaalde indicatororganismen geeft een indruk van een eventuele toe- of afname van de belasting met microverontreinigingen van het aquatisch systeem. Een voordeel van de bepaling van milieukritische stoffen in organismen is dat niet een momentopname van de verontreiniging wordt verkregen, zoals bij fysisch-chemisch onderzoek, maar een beeld dat zich over een langere periode kan uitstrekken. Hierbij moet wel rekening gehouden worden met het feit, dat de bepaling van de verontreinigingen in het aquatisch systeem via onderzoek aan organismen een ander beeld op kan leveren als de directe bepaling van stoffen in water en/of sediment.

4.8.2 Kust en estuaria

Met betrekking tot kust- en estuariawateren wordt onderzoek verricht in het kader van de verdragen van Oslo en Parijs, waar de verdragsluitende partijen zich onder meer hebben 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. Door de hiertoe opgerichte Joint Monitoring Group (JMG) worden deze gezamenlijke monitoring programma's gecoördineerd.

In het kader van dit Joint Monitoring Programme (JMP) wordt sinds 1979 o.a. het kopergehalte in een aantal organismen in de Noordzee en aangrenzende zoute wateren bepaald. In tabel 4.18 wordt een overzicht gegeven van de resultaten over de periode 1980-1985.

Uit tabel 4.18 kan geen duidelijke lokatie-afhankelijkheid van de kopergehalten in organismen worden afgeleid. De koperconcentraties in mosselen uit de Westerschelde lijken iets hoger te liggen t.o.v. de andere lokaties. Dit komt overeen met de hogere koperbelasting van de Westerschelde (zie hoofdstuk 4.5.5). Echter door de aanzienlijke spreiding in de gevonden gehalten kan voor mosselen noch voor de overige organismen een duidelijke trend worden aangegeven.

Tabel 4.18: Kopergehalten (mediaanwaarden in mg/kg) in organismen, bepaald in het kader van het Joint Monitoring Programme (34).

Lokatie	1980	1981	1982	1983	1985
Organisme: Bot (lever) (Platichtys flesus)					
Westerschelde	17	9	17	5	
Noorden van Goeree	16	6	17	6	
IJmuiden	10	11	7	13	11
Westelijke Waddenzee	23	9	21	8	14
Oude Wester Eems	28	7	31	11	
Organisme: Bot (Spierweefsel) (Platichtys flesus)					
Westerschelde	0,32	0,20	0,22	0,17	
Noorden van Goeree	0,46	0,34	0,12	0,13	
IJmuiden	0,31	0,27	0,28	0,15	0,44
Waddenzee	0,34	0,31	0,22	0,21	0,52
Oude Wester Eems	0,43	0,33	0,33	0,19	
Organisme: Kabeljauw (lever) (Gadus morhua)					
Noorden van Terschelling	12	7	7	6	

Vervolg tabel 4.18: Koppergehalten (in mg/kg) in organismen, bepaald in het kader van het Joint Monitoring Programme (34).

Lokatie	1980		1981		1982		1983		1984	1985
	voorjaar najaar		voorjaar najaar		voorjaar najaar		voorjaar najaar			
Organisme: Mossel (Mytilus edulis)										
Zuidergat	3,6	3,6	1,9	1,8	0,6	1,5	1,6	1,5	1,8	1,9
Pas van Terneuzen	3,8	4,0	1,6	1,5	0,8	1,3	2,2	1,4		
Vlissingen (Westerschelde)	3,3	4,3	1,8	2,2	0,7	1,4	1,6	1,5		
Oosterschelde	3,4	3,8	1,6	3,5	0,7	1,5	1,9	1,6		1,9
Noordwijk	2,7	4,3	1,5	2,3	1,0	1,3	1,2	1,4		1,9
Waddenzee	4,4	3,8	1,7	1,7	0,7	1,1	0,2	0,1		1,4
Borkum	4,2		4,4		1,0	1,0	1,0	0,9		
Oude Wester Eems	3,5	3,6	1,8		0,9	0,8	1,4			
Bocht van Watum Zuid	2,6		1,8	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	
Organisme: Garmaal (Crangon crangon)										
Westerschelde - Kust	5,7	5,9	3,2	3,8		4,2		3,8		
Maasvlakte	6,6	5,7	5,4	2,0		3,6		4,6		
Noordwijk	5,4	9,3	5,6	3,5		4,3		4,6		
Waddenzee	5,9	6,7	3,2	3,9		5,1		5,0		
Oude Wester Eems	5,7	10,0	4,2	3,0		5,1		6,5		

4.8.3 Binnenwateren

In opdracht van Rijkswaterstaat is door MT-TNO, in samenwerking met IB en WL, een onderzoek uitgevoerd naar de ecologische betekenis van de belasting van het oppervlaktewater met zware metalen (21). Naast geochemisch onderzoek werden tevens organismen onderzocht. In tabel 4.19 wordt een samenvattend overzicht gegeven van de Cu-gehalten die in verschillende organismen werden aangetroffen.

Tabel 4.19: Afgeronde gemiddelden van de Cu-gehalten (in mg/kg asvrij drooggewicht) in organismen, berekend voor het totaal van de genoemde gebieden (21).

Organismen	Rand- meren	Afsluit- dijk	Rijn (Waal, IJssel)	Ketel- meer*	Maas	Haringvliet- bekken
Zoöplankton	10	15	40	18	20	25
Driehoeksmossel	10	10	25	16	20	17,5
Vijvermossel	12,5	17,5	100	68	25	88
Schildersmossel	12,5	10	100	30	20	50
Erwtmossel	-	-	200	125	75	125
Tubificiden	10	150	50	150	40	65
Chironomiden	10	-	-	-	-	-
Pos (vlees)	1,5	1,5	2	-	5	-

* inclusief Zuidelijk IJsselmeer

Voor zover organismen in de Rijntakken konden worden bemachtigd bevatten deze de hoogste gehalten. In het IJsselmeer neemt in de meeste organismen het Cu-gehalte af in de richting van de Afsluitdijk, hetgeen overeenkomt met het verloop van de koperbelasting van het IJsselmeer. Een uitzondering wordt gevormd door tubificiden. Andere "deposit feeders" werden in het IJsselmeer niet gevangen, zodat niet kon worden nagegaan of dit samenhangt met de levenswijze.

In 1976 heeft MT-TNO een inventarisatie uitgevoerd, waarbij driehoeksmosselen in de grote rivieren en de bekkens werden verzameld. Gedurende de periode 1978-1982 werden in het kader van dit onderzoek op verschillende plaatsen in het onderzoeksgebied en éénmaal in de Rijn stroomopwaarts van Lobith, driehoeksmosselen in een meetnetstudie uitgehangen (21).

Voor 4 lokaties zijn de resultaten samengevat in tabel 4.20.

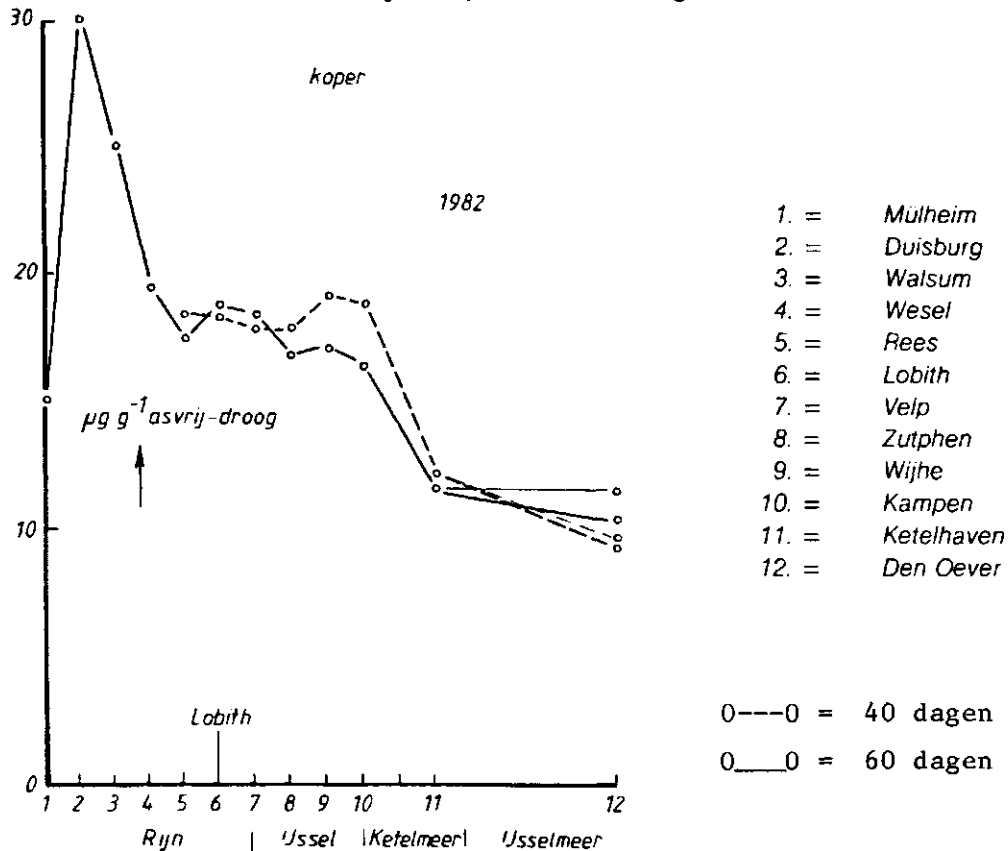
Tabel 4.20: Kopergehalten (in mg/kg asvrij-drooggewicht) van driehoeksmosselen (21).

Lokatie	1976	1977	1978	1979	1982
IJsselmeer, Noord	13,4	10,7	14,3	13,5	9,9
Ketelmeer	21,2	18,6	20,2	14,1	12,0
IJssel	25,7	26,0	24,8	19,4	17,8
Rijn, Lobith	23,2	-	24,4	20,8	18,6

Uit tabel 4.20 kan worden afgeleid, dat de kopergehalten in driehoeksmosselen tussen 1976 en 1982 een dalende trend vertonen, hetgeen overeenkomt met de afnemende koperbelasting van de Rijn.

Zoals in figuur 4.4 wordt geïllustreerd dalen de kopergehalten in driehoeksmosselen in de Rijn in stroomafwaartse richting.

Ondanks het feit dat de geochemische en biologische inventarisaties in grote lijnen eenzelfde ruimtelijk beeld van stroomafwaarts afnemende gradiënten te zien gaven, kon geen significante lokale correlatie worden gevonden. Oorzaken die hieraan ten grondslag kunnen liggen zijn de "speciatie" (vormen van voorkomen) van het koper in water en sediment en het gegeven, dat organismen beschikken over regulatiemechanismen die opname, uitscheiding en accumulatie beïnvloeden.



Figuur 4.4: Kopergehalten van uitgegangene driehoeksmosselen in het stroomgebied van de Rijn en de IJssel in 1982 (21).

Door MT-TNO werd tevens onderzoek verricht naar de kinetiek van opname en afgifte van stoffen door diverse mosselsoorten (21). Dit geschiedde door mosselen te verplaatsen vanuit het relatief schone IJsselmeer naar sterker verontreinigde rivierlokaties en andersom. De accumulatie van koper door mosselen blijkt zeer snel te verlopen. Een evenwichtssituatie wordt bereikt binnen enkele uren. Ook de eliminatie van koper verloopt snel. Bij verplaatsing van mosselen van een vervuilde lokatie naar het IJsselmeer waren de Cu-gehalten binnen 2 dagen gelijk aan de gehalten van de ter plaatse levende mosselen.

4.9 Beoordeling van de koperconcentraties in het aquatisch milieu

Het meest gevoelige criterium voor de beoordeling van de koperniveaus in het aquatisch milieu is de toxiciteit voor in het water levende organismen. Zoals in hoofdstuk 6 zal worden uiteengezet vormt de humane consumptie van visserijprodukten ten aanzien van koper een tamelijk ongevoelig criterium.

Op de toxiciteit van koper voor diverse aquatische organismen is reeds ingegaan in hoofdstuk 1.3.1. Mede op basis van toxiciteitscriteria zijn grenswaarden gesteld voor de niveaus aan milieukritische stoffen in het aquatisch milieu. In het IMP-Water 1985-1989 (1) wordt voor de basiskwaliteit van oppervlaktewater een maximum totaal-kopergehalte van 50 mg/m^3 gehanteerd. Voor het gehalte aan opgelost koper, dat vanuit toxicologisch oogpunt vermoedelijk van meer direct belang is, is geen aparte norm gesteld. Zoals reeds in dit hoofdstuk is gebleken, is de verhouding tussen het opgeloste koper en het totale gehalte sterk afhankelijk van de hoeveelheid zwevende deeltjes in het water. Zoals uit de in dit hoofdstuk vermelde onderzoeksresultaten blijkt liggen de totale Cu-gehalten in het Nederlandse oppervlaktewater ruimschoots beneden de grens van 50 mg/m^3 . Na de sterk teruggelopen koperaanvoer door de Rijn liggen de Cu-concentraties in het oppervlaktewater momenteel in het algemeen $< 10 \text{ mg/m}^3$.

In het onderwaterbodemoeverleg RWS-DGMH (37) zijn advieswaarden opgesteld voor contaminanten in onderwaterbodems en zwevend materiaal. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een stelsel van grens-, richt- en streefwaarden. Voor koper in onderwaterbodems ("standaardbodem") werden grens-, richt- en streefwaarden geformuleerd van, respectievelijk, 400, 70 en 25 mg/kg , terwijl voor zwevend materiaal deze waarden, respectievelijk, 600, 100 en 40 mg/kg bedragen.

De koperconcentraties in de zwevende stof in de Rijn en de Maas liggen rond de richtwaarde. In zowel de zwevende stof als in onderwaterbodems liggen de kopergehalten in het algemeen ruimschoots onder de grenswaarden. In de onderwaterbodems van onder andere de Rijn, de Maas, de Rotterdamse havens en het Ketelmeer liggen de concentraties wel boven de richtwaarde van 70 mg/kg. De gehalten vertonen veelal een dalende tendens.

4.10 Conclusies

De kopertoevoer naar het Nederlandse oppervlaktewater is de laatste 10 jaar aanmerkelijk gereduceerd. In 1978 bedroeg de totale omvang van de jaarlijkse toevoer circa 1450 ton Cu, terwijl dit in 1985 was teruggelopen tot circa 1080 ton.

De industriële lozingen zijn afgenomen door verminderde lozingen door vooral de metallurgische- en de metaalproduktenindustrie. Diffuse lozingen zijn gereduceerd door o.a. deelontharding en pH-verhoging van het drinkwater. De belangrijkste bijdrage wordt echter geleverd door de afname in de grensoverschrijdende verontreiniging. Vooral voor de Rijn is een sterke reductie in de kopervracht opgetreden.

Zware metalen als koper zijn voor een belangrijk deel gebonden aan het gesuspendeerde materiaal. Als gevolg van de afnemende stroomsnelheid bezinkt een groot deel van het meegevoerde zwevend materiaal in de benedenloop van de grote rivieren. Hierdoor treedt in de sedimentatiebekkens een accumulatie van metalen op.

Sterk verhoogde Cu-niveaus worden aangetroffen in sedimenten uit o.a. de Maas, de Rijn, het Hollandsch Diep, het Ketelmeer, de Westerschelde en de havenbassins van Rotterdam. In o.a. de Rijn, de Maas en het Ketelmeer vertonen de Cu-gehalten van de sedimenten de laatste jaren een duidelijke daling, hetgeen het gevolg is van de verminderde Cu-invoer via de grote rivieren. De Cu-gehalten in sedimenten uit de Waddenzee, het Markermeer, de Randmeren en de Oosterschelde zijn van dezelfde orde van grootte als het natuurlijke achtergrondgehalte.

De verminderde vracht komt eveneens tot uiting in de Cu-concentraties (totaal én opgelost) in de Rijn, die op alle lokaties een duidelijke afname vertonen. Bij Lobith is het gemiddelde totale Cu-gehalte afgenomen van 26 mg/m^3 in 1976 tot $5,9 \text{ mg/m}^3$ in 1985. De totale Cu-gehalten in de Maas bedragen momenteel $3\text{-}10 \text{ mg/m}^3$ en vertonen sinds 1975 een vrij stabiel beeld.

De Cu-concentraties in het Ketelmeer, een belangrijk sedimentatiebekken van de Rijn, zijn sinds 1976 gedaald van $8,2$ tot $4,4 \text{ mg/m}^3$. In het IJsselmeer dalen vanaf de Ketelbrug de Cu-gehalten van het gesedimenteerde materiaal in de richting van de Afsluitdijk.

De Cu-gehalten in het Haringvliet en het Hollandsch Diep liggen op de verschillende lokaties op een vergelijkbaar niveau. De totale Cu-gehalten lagen in het verleden duidelijk lager dan bij Lobith als gevolg van de bezinking van zwevend materiaal. Door de sterke daling van de Cu-concentraties bij Lobith liggen de gehalten inmiddels op een vergelijkbaar niveau.

In de Westerschelde worden de hoogste totale Cu-gehalten gevonden bij Schaar van Ouden Doel. Verder stroomafwaarts liggen de gehalten lager door een minder sterke adsorptie van Cu aan het zwevend materiaal.

Van de via de Rijn en Maas ingevoerde hoeveelheid koper bereikt ca. 80% de Noordzee. De Cu-concentraties in de Noordzee en Waddenzee zijn laag en lijken een vrij stabiel beeld te vertonen, hoewel hier moeilijk een zekere uitspraak over te doen is als gevolg van de mogelijke onbetrouwbaarheid van vooral de oudere analysegegevens. De hoogste totaalgehalten komen voor in het Rijnestuarium (ca. 5 mg/m^3), terwijl de Cu-concentraties langs de Nederlandse kust in het algemeen $< 2 \text{ mg/m}^3$ liggen. De Cu-concentraties in de Noordzee nemen in westelijke richting af tot zeer lage gehalten in het centrum en stijgen dan weer in de richting van de Engelse kust. In het Nederlandse kustgebied neemt het opgeloste Cu-gehalte lineair af met toenemend zoutgehalte.

De koperconcentraties in het Nederlandse oppervlaktewater liggen ruim beneden de 50 mg/m^3 (totaalgehalte), de in het IMP-water 1985-1989 gehanteerde norm voor de basiskwaliteit van oppervlaktewater. In het algemeen liggen de totale Cu-gehalten $< 10 \text{ mg/m}^3$. In onderwaterbodems

en zwevend materiaal liggen de kopergehalten ruimschoots onder de in de RWS-DCMH onderwaterbodemoeverleg geformuleerde grenswaarden. Op de sterkst belaste lokaties liggen de gehalten veelal wel boven de gehanteerde richtwaarden i.e. 70 mg/kg voor onderwaterbodems en 100 mg/kg voor zwevend materiaal.

Literatuur

1. -

Indicatief Meerjaren Programma Water 1985-1989

Ministerie van Verkeer en Waterstaat en Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (1985).

2. E.A. Boyle

Copper in natural waters

In: Copper in the environment, part I: Ecological cycling, pp. 77, J.O. Nriagu (Ed), Wiley, New York (1979).

3. J.O. Leckie and J.A. Davis III

Aqueous environmental chemistry of copper

Ibid. p. 89.

4. W. Salomons and U. Förstner

Metals in the hydrocycle

Springer-Verlag, Heidelberg (1984).

5. J.F. Feenstra en P.F.J. van der Most

Diffuse bronnen van waterverontreiniging

Rapport Instituut voor Milieuvraagstukken en MT-TNO (1986).

6. -

Oriënterend onderzoek naar het gedrag van niet-zuurstofbindende en milieuvreemde stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties.

DBW/RIZA nota nr. 86.06 (1986).

7. -

Micropollutants in river sediments

Report on a WHO Working Group, EURO Reports and Studies nr. 61 (1982).

8. W.G. van Gogh

Resultaten van het waterkwaliteitsonderzoek in de Rijn in Nederland 1985

DBW/RIZA nota nr. 86.21 (1986).

9. -

Meetresultaten van het fysisch-chemisch onderzoek van het Rijnwater, 1984

Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn tegen Verontreiniging, Tabellenboek 1984.

10. -
Cadmium, belasting van het Nederlandse milieu
CCRX-evaluatierapport (1985).
11. RIWA-jaarverslagen 1975 t/m 1984.
12. A.J. Schäfer, W.G. van Gogh en A.L. Dalebout
De waterkwaliteit van de Maas in Nederland in de periode 1981-1984
DBW/RIZA nota nr. 85.07 (1985).
13. -
Zware metalen balans Rijn. Fase 1: Inventariserende studie
Waterloopkundig Laboratorium. Verslag onderzoek R2266-T138 (1986).
14. J.A.W. Wit, F.M. Schotel en L.E.J. Bekkers
De waterkwaliteit van de Waddenzee, 1971-1981
RIZA nota nr. 82.065 (1982).
15. -
Onderwaterbodemoeverleg RWS-DGMH
Interimrapport van de werkgroep Normering, maart 1986.
16. W. Salomons en A.J. de Groot
Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the
Rhine River
In: W.E. Krumbein (Ed.), "Environmental Chemistry". Ann Arbor
Science Publishers Vol 1 (1978).
17. W. Salomons en W.O. Eijssink
Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the
Southern North Sea
Intern. meeting on holocene marine sedimentation in the North Sea
bassin, Texel (1979).
18. A. Holland, DGW/AOAC
Notitie GWA0 86.463 (1986).
19. W. Salomons en H. Kerkdijk
Metalen in boorkernen en oppervlaktensedimenten van de Noordzee
WL-Delft, Verslag onderzoek M 1676 (1983).
20. C.J. Bams
Inventarisatie gegevens van microverontreinigingen in oppervlakte-
sedimenten van Nederlandse zoute wateren
Notitie DDMI-85.425 (1985).

21. -
Zware metalen in aquatische systemen
RIZA en Deltadienst, Eindredactie E.H. Hueck - van der Plas
(TNO) (1984).
22. W.A. Bruggeman, DBW/RIZA
Meetgegevens MIVEOS, 1986.
23. -
Inventarisatie kwaliteit onderwaterbodems rijkswateren; verslag
onderzoek
Rapport WL nr. R2120 (1985).
24. -
Milieu-aspecten onderhoudsbaggerspecie, Granulaire samenstelling
baggerspecie en gehalten aan organische en anorganische micro-
verontreinigingen. Analyseresultaten 1984 Deel B
Gemeentewerken Rotterdam/Rijkswaterstaat Rapport nr. 110.10 -
R 8424 (1984).
25. -
Waterkwaliteit van de Rijn in de periode 1981-1985
DBW/RIZA conceptrapport (1986).
26. A.H.J. Dijkzeul
De waterkwaliteit van de Maas in de periode 1953-1980
RIZA nota nr. 81-048 (1981).
27. B.W. Zuurdeeg
De natuurlijke samenstelling van de Nederlandse wateren
Vening Meinesz Laboratorium voor Geochemie,
R.U. Utrecht (1979).
28. W. Salomons (WL) en W. van Driel (IB). Gegevens vermeld in
referentie nr. 7.
29. W. Salomons en W.G. Cook
Biogeochemical processes affecting metal concentrations in lake
sediments (IJsselmeer, The Netherlands)
Sci. Tot. Environm. 16, 217 (1980).
30. -
Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren; Kwartaalverslagen DBW/RIZA,
DGW en RIVM.

31. A.H.J. Dijkzeul
Waterkwaliteit van de Rijn in Nederland in de periode 1970-1981
RIZA, Nota nr. 82-061 (1982).
32. -
Kwik in het Nederlandse milieu.
CCRX-evaluatierapport (1986).
33. J.P.J. Nijssen
Gemeentewerken Rotterdam,
persoonlijke mededeling (1986).
34. -
De Nederlandse bijdrage aan het Joint Monitoring Programma 1980
RIZA, Nota nr. 82-058 (1982)
(gegevens over de jaren 1981 t/m 1985 zijn niet gepubliceerd).
35. W. Salomons
Concept-rapportage analyseresultaten bemonstering Noordzee-raai
bij Noordwijk (1986).
36. R.F. Nolting
Copper, zinc, cadmium, nickel, iron and manganese in the Southern
Bight of the North Sea
Marine Poll. Bull. 17, 113 (1986).
37. Werkdocument Koper (Concept-Basisdocument), RIVM (1987).

Hoofdstuk 5. BODEM

5.1 Inleiding

Het bodemcompartiment vertegenwoordigt een bijzonder belangrijke schakel in de voedselketen. Bij de beoordeling van de niveaus waarin milieukritische stoffen voorkomen, verdient de bodem dan ook speciale aandacht, temeer ook daar het overgrote deel van de geëmitteerde stoffen uiteindelijk in de bodem terecht komt.

In dit hoofdstuk zal in eerste instantie ingegaan worden op het gedrag van koper in de bodem. Enig inzicht hierin is noodzakelijk om de mogelijke risico's van de kopertoevoer naar de bodem te kunnen beoordelen. Vervolgens wordt aandacht besteed aan de aanvoer van koper naar en de afvoer uit de bodem. Hierbij zijn met name de schattingen van de toekomstige accumulatie van koper in de bodem van belang, omdat deze als basis (kunnen) dienen voor eventueel noodzakelijk geachte maatregelen ter beperking van de kopertoevoer naar de bodem.

In hoofdstuk 5.4 wordt een overzicht gegeven van de "normale" koper-niveaus die zijn gevonden in Nederlandse gronden. Door een reeds langdurige antropogene beïnvloeding kan hierbij veelal niet gesproken worden van natuurlijke kopergehalten.

Vervolgens worden gebieden met verhoogde kopergehalten besproken.

Hieronder vallen o.a. bedrijfsterreinen, het stedelijk gebied, overstromingsgebieden, gebieden met intensieve veehouderij en havenslibgronden.

In hoofdstuk 5.6 wordt kort ingegaan op de koperconcentraties in het Nederlandse grondwater. Het aantal onderzoeksgegevens hieromtrent is beperkt.

Diverse instanties hebben zich, veelal vanuit een verschillende optiek, bezig gehouden met de beoordeling van de niveaus aan milieukritische stoffen in de bodem. De verschillende benaderingswijzen die zijn toegepast en de grenswaarden die deze voor koper hebben opgeleverd, worden geëvalueerd in hoofdstuk 5.7

Vooral voor wat betreft het bodemonderzoek is het van belang gerapporteerd gehaltes af te zetten tegen de toegepaste analysemethode. Het gaat hierbij niet zozeer om de detectietechniek (meestal vlam-atomaire absorptie spectrometrie), maar met name om de wijze waarop de monsters ontsloten zijn. Veelal worden monsterontsluitingen uitgevoerd met een mengsel van geconcentreerde zuren. Het na deze ontsluiting gevonden kopergehalte wordt meestal bestempeld als "totaalgehalte". Van een totaalgehalte is echter pas sprake indien tevens HF wordt toegevoegd, waardoor ook het koper dat in silicaatroosters is ingesloten wordt vrijgemaakt. Deze fractie wordt echter als biologisch niet-relevant beschouwd, waardoor ontsluitingsmethoden met HF slechts zelden worden toegepast.

Door een aantal onderzoekers is koper bepaald na extractie van de grond met 0,43 M HNO_3 (3%). Een methode die is ontwikkeld voor de vaststelling van de kopertoestand van landbouwgronden ten behoeve van bemestingsadviezen. Het specifiek geadsorbeerde koper wordt er door in oplossing gebracht, terwijl de kristalstructuren grotendeels intact worden gelaten. Het verschil tussen de resultaten van beide ontsluitingsmethoden is mede afhankelijk van de grondsoort. Gemiddeld wordt ca. 80% van het "totale" kopergehalte (ontsluiting met geconcentreerde zuren, zonder HF) teruggevonden door extractie met verdund HNO_3 . In niet-verontreinigde gronden kan de extractie-efficiëntie 50-60% bedragen. Op korte termijn zullen in het kader van de NNI methoden voor de bepaling van o.a. koper in grond worden genormaliseerd.

Tenzij anders vermeld zijn de in dit hoofdstuk gepresenteerde kopergehalten bepaald na een ontsluiting van de grond met geconcentreerde zuren, zonder gebruikmaking van HF.

5.2 Gedrag van koper in de bodem (1,2)

Koper komt in de bodem voor als het metaal, maar vaker als een primair sulfidemineraal zoals bijvoorbeeld chalcopyriet (CuFeS_2). Secundaire kopermineralen zijn vormen van koper die zijn uitgespoeld of neergeslagen. Geoxydeerde Cu-mineralen worden gevormd door verwerking van sulfiden en komen voor als oxyden, hydroxyden, carbonaten, chloriden en silicaten. Koper en zwavel vormen sulfiden, waarin koper meestal in de +1-toestand voorkomt.

Onder de normaal in de bodem heersende omstandigheden zijn tenoriet (CuO) en malachiet ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) de slechtst oplosbare kopermineralen. Hun oplosbaarheid is sterk pH-afhankelijk. Beneden een pH van 7 zijn deze mineralen zo goed oplosbaar, dat toxiciteit bij bijvoorbeeld mais in principe op zou kunnen treden als ze in de grond aanwezig zijn. De in de praktijk geconstateerde matigende invloed van grond op de toxiciteit van koper is vermoedelijk het resultaat van interacties tussen de Cu^{2+} -ionen en de vaste bodembestanddelen. Ook het feit dat de concentraties in de bodemoplossing veel lager zijn dan op basis van de oplosbaarheid van Cu-mineralen verwacht zou kunnen worden, wijst erop dat andere factoren dan oplosbaarheid de mobiliteit en beschikbaarheid van koper bepalen.

Een belangrijk effect hierbij is de specifieke adsorptie van Cu aan Fe-, Al- en Mn-oxyden. Daarnaast speelt binding van Cu aan organisch materiaal een belangrijke rol. In vele gronden komt 20-50% van het koper voor in een aan organische bestanddelen gebonden vorm. Koper wordt sterker aan organisch materiaal gebonden dan enige andere micronutriënt. Een sleutelrol wordt hierbij gespeeld door humus- en fulvinezuren, die vermoedelijk zeer stabiele complexen met koper vormen indien dit in zeer lage concentraties aanwezig is.

In feite is er nog (te) weinig bekend over de aard van organische kopercomplexen die aanwezig zijn in de bodem en dus ook over hun effecten in de adsorptie van Cu in gronden. Organische bestanddelen vormen zowel oplosbare als onoplosbare complexen met Cu. De kwantitatieve relevantie van deze reacties voor de beschikbaarheid van Cu voor planten is nog onvoldoende duidelijk.

Zowel de adsorptie aan oxyden als de binding aan organisch materiaal is pH-afhankelijk. De Cu^{2+} -activiteit loopt sterk terug bij stijgende pH.

Doordat Cu sterk reageert met zowel organische als anorganische componenten van de grond is het zeer immobiel in de grond. Dit heeft o.a. tot gevolg, dat de uitspoeling van Cu naar het grondwater gering is. Uit het bovenstaande kan geconcludeerd worden, dat de mate waarin Cu gebonden wordt mede afhankelijk is van de grondsoort. De geringe mobiliteit van Cu leidt er toe, dat aan de bodem toegediend Cu zich veelal zal opstapelen in de bovenlaag van de grond.

Een voorbeeld hiervan is gegeven in tabel 5.1, waarin gegevens zijn opgenomen van een onderzoek naar de gevolgen van de toepassing van verontreinigd zuiveringsslib op landbouwpercelen (3). In de monsters 2, 4 en 5 zijn de Cu-gehalten in de bovenste 30 cm van de grond vrij homogeen verdeeld door periodiek ploegen.

Tabel 5.1: Resultaten van profielonderzoek van met zuiveringsslib bemeste percelen en van referentiegronden.

Diepte (cm)	Cu (mg/kg d.s.)				
	1	2	3	4	5
0-10	6	15	11	42	28
10-20	2	14	6	37	20
20-30	2	10	2	21	23
30-40	2	3	2	2	2
40-50	2	2	2	2	2
50-60	2	2	2	2	2
60-70	2	3	2	2	3
70-80	2	3	2	2	3
80-90	2	2	2	-	2
90-100	2	2	2	-	-

- 1 = podzol-profiel
- 2 = agrarisch referentiegebied
- 3 = idem
- 4 = met slib behandeld perceel
- 5 = idem

Verskillende gefractioneerde extractietechnieken zijn getest voor de bepaling van de voor de plant beschikbare Cu-fractie. Evenals voor andere spoorelementen is het tot nu toe niet goed mogelijk gebleken om het voor de plant beschikbare Cu te relateren aan een bepaalde fractie.

5.3 Koper-aan en -afvoer naar en van de bodem

Zoals reeds in hoofdstuk 2 is aangegeven wordt koper via diverse routes aan de bodem toegevoerd. In totaal wordt de jaarlijkse koper-toevoer naar de bodem geschat op ca. 5800 ton. Het zal duidelijk zijn, dat het "lot" van het toegevoerde koper mede afhankelijk is van de wijze en vorm, waarin het koper op of in de bodem is gebracht. Zo zal koper aanwezig in een afvalstort zich zeer waarschijnlijk anders gedragen dan koper dat via drijfmest wordt op gebracht.

Verontreinigingen van de bodem op bijvoorbeeld afvalstorten en bedrijfsterreinen zijn lokaal van aard, terwijl atmosferische depositie en de diverse soorten bemesting in sterkere mate een diffuse koperbron vormen. De min of meer diffuse kopertoevoer naar de bodem bedraagt ca. 925 ton/jr en is de laatste 10 jaar duidelijk afgenomen. Via de lokale stort van afvalresten en dergelijke bereikt ca. 4860 ton Cu jaarlijks de bodem.

Op basis van de beschikbare gegevens is het niet mogelijk een volledige balans op te stellen voor de koperaan- en -afvoer in het bodemcompartiment. Niettemin zal getracht worden om aan de hand van een tweetal voorbeelden aan te geven welke gevolgen koperemissie naar de bodem kan hebben voor de koperniveaus in de bodem.

Het eerste voorbeeld heeft betrekking op het effect van afvalstorten op de koperbelasting van de bodem. Het vrijkomen van percolatiewater vormt één van de belangrijkste emissies uit afvalstorten. Ten gevolge van percolatiewater kan verontreiniging optreden van de bodem en het grond- en oppervlaktewater. Met het oog hierop zal in de toekomst het streven dan ook gericht zijn op het inrichten van lokaties, waarvan de invloeden op het omringende milieu beheersbaar zijn.

In opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer zijn door de Heidemij onderzoeksgegevens omtrent de percolatie van stoffen uit afvalstorten geïnventariseerd (4). De met betrekking tot koper verzamelde gegevens zijn weergegeven in tabel 5.2.

Tabel 5.2: Koper in percolatiewater van Nederlandse afvalstorten (4).

Lokatie	Cu (g/m ³)	Onderzoeksinstantie
Ambt-Delden	0,1	SVA
Ambt-Delden	0,20-0,30	ICW
Ambt-Delden	0,01-0,2	SVA
Collendoorn	0,65	onbekend
Wijster	0,29 (0,01-0,65)	VAM

De koperniveaus in het percolatiewater worden uiteraard in belangrijke mate bepaald door de hoeveelheid en de vorm, waarin het koper in de stort aanwezig is. De kopergehalten in het percolatiewater zijn in het algemeen beduidend hoger dan de gemiddelde niveaus in het Nederlandse grondwater (zie hoofdstuk 5.6).

In 1984/1985 kwam in Nederland ca. 760 ton koper vanuit mengvoeders in de mest terecht en via de mest op cultuurgrond (2). Hoewel de wijziging in de normstelling voor koper in mestvarkensvoer (per 1 juli 1986) zal leiden tot een verlaging van de totale hoeveelheid koper in dierlijke mest tot ca. 500 ton, blijft dit de belangrijkste (diffuse) route waarlangs koper in de bodem terecht komt. Diverse instanties hebben zich dan ook beziggehouden met de gevolgen van de diverse soorten bemesting voor de koperbelasting van de bodem (2,5-7).

Tegenover de aanvoer van koper door bijvoorbeeld bemesting met rioolslib of varkensmest staat een zekere afvoer als gevolg van onttrekking door gewassen en als gevolg van transport naar de ondergrond en het grondwater. Zoals reeds in hoofdstuk 5.2 is uiteengezet is de omvang van laatstgenoemde beperkt. In hoeverre onttrekking door gewassen bijdraagt aan de afvoer is afhankelijk van de hoeveelheid koper, die in het oogstbare gedeelte van het gewas is opgenomen. Voor vrijwel alle gewassen geldt, dat in het oogstbare deel minder dan 100 g Cu per ha aanwezig is; als gemiddelde wordt wel 50 g per ha genomen. Als het geoogste gewas op het bedrijf zelf als veevoeder wordt gebruikt zal het grootste deel van het opgenomen koper via de mest weer in de bodem terecht komen, waardoor de werkelijke afvoer vrijwel te verwaarlozen zal zijn (2).

Breimer en Smilde (5) berekenden de effecten van organische mestdoseringen op o.a. de kopergehalten in de bouwvoor van akkerbouwgronden. Voor de aanvoer van dierlijke meststoffen en zuiveringsslib werd de fosfaatbehoefte van het gewas als norm genomen. Er werd uitgegaan van een bemesting van 65 kg P_2O_5 per ha per jaar. De gewasafvoer werd berekend op basis van een bouwplan met 25% aardappelen, 25% suikerbieten en 50% granen, waarbij werd aangenomen dat stro en bietenblad worden ondergeploegd. De effecten van een zevental bemestingsscenario's werden berekend:

1. 40 ton zuiveringsslib/ha (Cu: 24 mg/kg).
2. 36 ton rundveedrijfmest/ha (Cu: 3 mg/kg).
3. 15 ton mestvarkensdrijfmest/ha (Cu: 48 mg/kg).
4. 7,4 ton kippedrijfmest/ha (Cu: 18 mg/kg).
5. 2,3 ton kippemest(droog)/ha (Cu: 57 mg/kg).
6. 2,7 ton mestkuikenmest/ha (Cu: 68 mg/kg).
7. alleen kunstmest.

Tussen haakjes is het de gemiddelde kopergehalte (op basis van verse stof) in de verschillende mestsoorten aangegeven. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in tabel 5.3. Het in deze tabel vermelde scenario nr. 8 heeft betrekking op een jaarlijkse bemesting met 15 ton varkensdrijfmest/ha, waarbij de koperaanvoer is berekend op basis van de per 1 juli 1986 herziene normstelling voor koper in mestvarkensvoer. Het gemiddelde kopergehalte in de mest zal dan ca. 20,5 mg/kg bedragen. Voor zuiveringsslib mag een verdere daling van het kopergehalte worden verwacht als gevolg van een verdergaande deelontharding van het drinkwater.

Tabel 5.3: De effecten van een achttal bemestingsscenario's (zie tekst) met jaarlijks 65 kg P₂O₅ per ha op de jaarlijkse Cu- aan en -afvoer en de stijging of daling van het Cu-gehalte in de bouwvoor in 100 jaar (5).

	Bemestingsscenario							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Aanvoer van koper per jaar (g/ha):</u>								
Zuiveringsslib	960							
Rundveedrijfmest		90						
Mestvarkendrijfmest			710					308
Kippedrijfmest				133				
Kippemest (droog)					131			
Mestkuikenmest (droog)						184		
Kunstmest	9,5	7,5	7,3	7,4	7,3	7,9	16,7	7,3
Neerslag	55,9	55,9	55,9	55,9	55,9	55,9	55,9	55,9
Totaal	1025	153	773	196	194	248	73	371
<u>Afvoer van koper per jaar (g/ha):</u>								
Gewas	40	40	40	40	40	40	40	40
Drainwater	75	75	75	75	75	75	75	75
Totaal	115	115	115	115	115	115	115	115
Netto aan- en afvoer per jaar (g/ha)	910	38	658	81	79	133	-42	256
Stijging of daling van het gehalte in de bouwvoor in 100 jaar (mg/kg grond)	30,3	1,3	21,9	2,7	2,6	4,4	-1,4	8,5

Door de Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming (VTCB) zijn op basis van de herziene normen voor koper in diervoeders, eveneens berekeningen uitgevoerd met betrekking tot de aanvoer van Cu via varkensdrijfmest naar landbouwgronden (6). Hiervoor werden beduidend hogere fosfaatbemestingsniveaus als uitgangspunt genomen.

Tevens is bij de berekening uitgegaan van een gefaseerde verlaging van de maximaal toegestane fosfaatdosering, zoals voorgesteld in de concept AMVB "Gebruik Dierlijke Meststoffen". Hierbij zou de P_2O_5 -gift voor bouwland rond 2000 moeten zijn teruggebracht van 125 tot 70 kg/ha per jaar, voor snijmaispercelen van 350 tot 75 kg/ha per jaar en voor grasland van 250 tot 110 kg/ha per jaar.

Voor grasland, snijmaispercelen en bouwland werd voor de periode 1987-2000 de accumulatie berekend op, respectievelijk, 13,5, 18,8 en 10,6 kg Cu/ha. Uitgaande van een uniforme verdeling over de bovenste 20 cm van de grond (dichtheid 1,1 ton/m³) betekent dit een concentratietoename van respectievelijk 6,1, 8,5 en 4,8 mg/kg Cu in de grond. Het CBS (8) berekende voor 1985 de koperaccumulatie voor landbouwgronden op 916 ton/jr., ofwel 454 g/ha. Hierbij werd uiteraard nog geen rekening gehouden met de inmiddels gerealiseerde verlaging van de kopergehalten in mestvarkensvoer.

In relatie tot de bodembescherming zijn enkele brongerichte normen geformuleerd (9). Deze normen zijn met name gericht op het gebruik van diverse meststoffen in de landbouw. Voor zuiveringsslib is een bovengrens aan het kopergehalte gesteld van 600 mg/kg (d.s.). Hierbij geldt tevens als beperking, dat voor vloeibaar slib op bouwland en grasland jaarlijks maximaal respectievelijk 2 en 1 ton d.s./ha mag worden opgebracht. Voor steekvast zuiveringsslib en compost uit zuiveringsslib bedraagt de maximaal toegestane dosering 8 ton/ha per 4 jaar.

Voor compost is een grenswaarde van 400 mg/kg Cu met als maximale dosering 3 ton d.s./ha.jr of 12 ton d.s./ha.4 jr.

De bovengenoemde concentratie- en toedieningsgrenzen kunnen worden vertaald in een bodembelasting van 1200 g Cu/ha.jr voor bouwland en 600 g Cu/ha.jr voor grasland.

Voor zwarte grond die wordt gebruikt als nieuwe bodemlaag, geldt een aanbevolen grenswaarde van 50 mg/kg Cu.

5.4 Normale kopergehalten in Nederlandse gronden

In Nederland en in vele andere geïndustrialiseerde landen kan met betrekking tot de gehalten aan o.a. koper in de bovengrond niet meer gesproken worden van "natuurlijke" gehalten. Door een langdurige antropogene beïnvloeding, o.a. via bemesting en via atmosferische depositie, zijn de koperniveaus in de Nederlandse bovengrond ongetwijfeld verhoogd ten opzichte van de natuurlijke achtergrondgehalten. Gegevens omtrent de natuurlijke samenstelling van bodems zijn dan ook schaars. Breeuwsma (10) geeft in een notitie ten behoeve van de werkgroep Referentiewaarden van de VTCB gemiddelde waarden voor het gehalte aan o.a. koper in de ondergrond (B3-, C- en G-horizont) van pleistocene zandgronden (zie tabel 5.4). Volgens Breeuwsma geeft de C-horizont een goede indruk van het natuurlijke gehalte aan o.a. koper in zandgronden. Het verhoogde Cu-gehalte in de strooisellaag is veroorzaakt door luchtverontreiniging en biogene accumulatie.

Tabel 5.4: Referentiewaarden voor Cu in de meest voorkomende bodemhorizonten in natuurlijke pleistocene zandgronden (10).

Horizont	Omschrijving	Cu (mg/kg)
A0	strooisellaag	27
A1	humushoudende bovengrond	3,2
B2	inspoeling van humus, A1 en eventueel Fe	1,4
B3	idem	1,4
C	moedermateriaal	1,8
G	gereduceerde ondergrond	2,8

Rang et al. (11) onderzochten fluviatiele afzettingen van verschillende leeftijd. In afzettingen ouder dan 300 jaar werden Cu-gehalten van 10-22 mg/kg gevonden. In fossiele afzettingen ouder dan 100 jaar varieerden de kopergehalten van 17 tot 67 mg/kg. Ook de in hoofdstuk 4.4.2 (tabel 4.6) vermelde gegevens met betrekking tot de baseline studie voor niet-vervuilde sedimenten geven een indicatie voor de natuurlijke kopergehalten in de bodem.

Edelman (12) verrichtte een onderzoek naar de achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in natuurgebieden. In 40 uiteenlopende en verspreid over het land liggende terreinen werd de bovenste 10 cm van de bodem onderzocht.

Voor de diverse grondsoorten werden de volgende kopergehalten gevonden:

zand: 0,83-9,4 mg/kg

zavel/leem: 4,4-41 mg/kg

klei: 18-31 mg/kg

venige klei/kleilig veen: 11-50 mg/kg

veen: 5,2-29 mg/kg.

In dit onderzoek werd een significante lineaire relatie ($p < 0,001$; $r = 0,73$) gevonden tussen het klei- en het Cu-gehalte. De gevonden Cu-gehalten zijn vergelijkbaar met gegevens die gerapporteerd zijn voor bijvoorbeeld Canada (13).

In de bovenlaag van bosbodems in Zuid-Limburg vonden Rang en Huigen (14) gemiddelde Cu-gehalten van 12,7-19,2 mg/kg.

Door diverse instanties is onderzoek verricht naar de gehalten aan o.a. koper in landbouwgronden. De resultaten van de diverse onderzoeken zijn samengevat in tabel 5.5. Het totaal van de resultaten geeft een beeld van de kopergehalten, die normaal in Nederlandse landbouwgronden voorkomen.

Tabel 5.5: Normale Cu-gehalten in Nederlandse landbouwgronden.

Grondsoort	Lokatie	Bemonsterings- diepte (cm)	N	Gem. Cu- geh. (mg/kg)	Ref.
Klei	Nederland	0-20	248	23	15
Rivierklei	Gelderland	0-5	164	10,5 1)	7
Rivierklei	Gelderland	0-20/30	78	8,7	7
Zeeklei	Gelderland	0-5	11	8,8 1)	7
Zand	Nederland	0-20	63	11	15
Zand	Gelderland	0-5	428	6,8 1)	7
Zand	Gelderland	0-20/30	238	5,6 1)	7
Tertiaire zanden	Zuid-Limburg	0-20	7	14,9	14
Löss	Nederland	0-20	8	13	15
Löss	Gelderland	0-5	6	7,6 1)	7
Löss	Gelderland	0-20/30	5	8,9 1)	7
Löss	Zuid-Limburg	0-20	124	12,0-15,7	14
Löss (colluvium)	Zuid-Limburg	0-20	22	12,3	14
Löss (al dan niet ge- erodeerde profielen)	Zuid-Limburg	0-20	106	14,7	14
Zandige löss	Zuid-Limburg	0-20	14	11,2	14
Veen	Nederland	0-20	40	28	15
Veen	Gelderland	0-5	3	23,3 1)	7
Dalgrond	Nederland	0-20	22	21	15
Krijtverweringsgrond	Zuid-Limburg	0-20	10	13,6	14

1) Geometrisch gemiddelde; Cu bepaald na extractie van de grond met verdund HNO_3 .

Het door Van Driel en Smilde (15) uitgevoerde onderzoek heeft betrekking op monsters verspreid over heel Nederland. Elk monster bestond uit 40 sub-monsters. Op basis van de onderzoekresultaten werd gesteld, dat ten aanzien van koper gesproken kon worden van niet-gecontamineerde landbouwgronden.

De LH voerde een onderzoek uit naar de fosfaat- en kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie Gelderland (7). Hiertoe werd 10% van de monsters die bij het BLGG te Oosterbeek werden onderzocht ten behoeve van een bemestingsadvies, geanalyseerd op o.a. Cu, ongeacht of daar door de inzenders om was gevraagd of niet. Voor grasland betrof het monsters uit de laag 0-5 cm, terwijl voor bouwland de bovenste 20-30 cm werd bemonsterd. Gemiddeld bleek de steekproef te bestaan uit 1 monster per 239 ha bouwland en 1 monster per 281 ha grasland. De bemonsteringsdichtheid in de rivierkleigebieden was aanmerkelijk lager dan in de zandgebieden. De gevonden gemiddelde Cu-gehalten liggen in het algemeen op een iets lager niveau dan de door andere onderzoekers (14,15) gerapporteerde resultaten. Dit wordt wellicht gedeeltelijk veroorzaakt door het verschil tussen het geometrisch en het rekenkundig gemiddelde. Daarnaast werd Cu bepaald na extractie met verdund HNO_3 , hetgeen een lager gehalte oplevert dan een "totaal"-bepaling na ontsluiting met geconcentreerde zuren.

Zowel bij rivierklei als zand lag het kopergehalte van de monsters uit de laag 0-5 cm gemiddeld 1,2 maal zo hoog als dat van de monsters uit de laag 0-10/30 cm. Ongeacht de bemonsteringsdiepte bleek het geometrisch gemiddelde Cu-gehalte van rivierklei 1,5-1,6 maal zo hoog te zijn als dat van zandgrond. Dit verschil heeft een natuurlijke oorzaak. Binnen de categorieën rivierkleimonsters was een samenhang aanwijsbaar tussen het slibgehalte en het Cu-gehalte. Per % slib nam het Cu-gehalte toe met ca. 0,1 mg/kg. Voor zandgronden werd een relatie gevonden tussen de Cu-gehalten en de varkensdichtheid (zie hoofdstuk 5.5.3).

In het kader van de werkzaamheden van de werkgroep Referentiewaarden van de VTCB zijn door Lexmond en Edelman (16) de in de discussienota Bodemkwaliteit (9) vermelde voorlopige referentiewaarden voor de multifunctionele bodem kritisch gezien met betrekking tot hun relatie met de huidige achtergrondgehalten. Door de auteurs wordt een model-

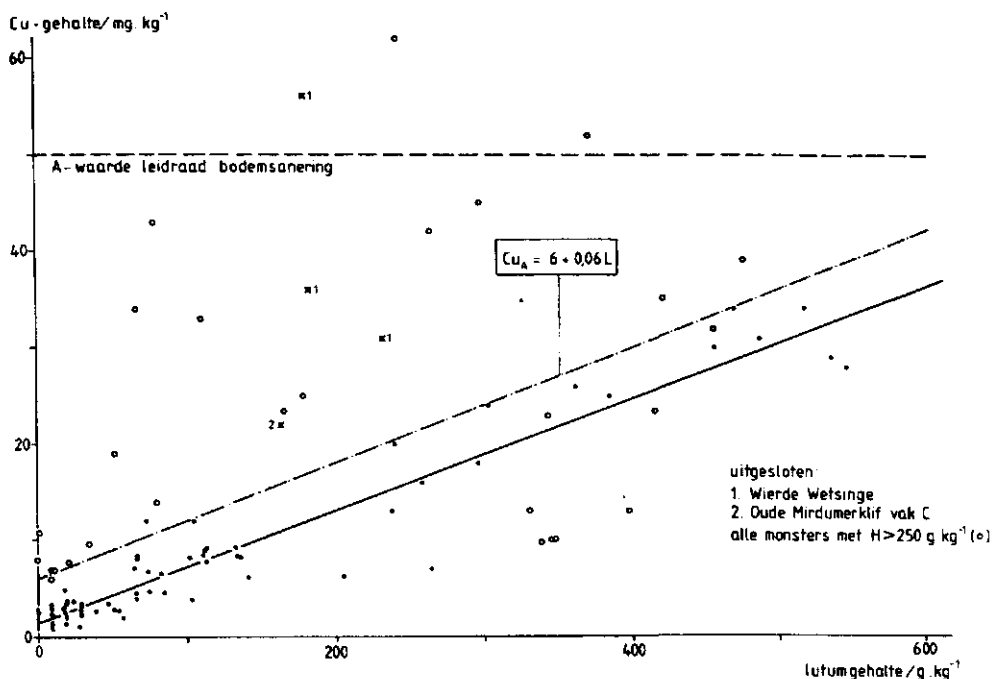
matige benaderingswijze gegeven voor de berekening van de bovengrens van het traject van normale waarden voor de gehalten aan o.a. koper in de bovengrond. In het model wordt gedifferentieerd naar grondsoort. Hierbij is als uitgangspunt gesteld, dat, overeenkomstig de discussie-nota Bodemkwaliteit, bij voorkeur geen andere factoren bij de differentiatie betrokken zouden worden dan het organische stof- en het lutumgehalte.

De benadering is in eerste instantie toegepast op de door Edelman (12) verzamelde gegevens voor natuurgebieden. De door Edelman onderzochte monsters zijn op basis van hun organische stofgehalte (H) in 2 groepen verdeeld. Gronden met een organische stofgehalte hoger of lager dan 250 g/kg worden aangeduid als, respectievelijk, moerig en mineraal. De in het rapport (16) uitgebreid beschreven benaderingswijze leidde tot de volgende vergelijkingen voor de bovengrens van het traject van normale waarden voor het gehalte aan koper in de bovengrond van natuurterreinen:

mineraal ($H < 250$ g/kg): $Cu = 6 + 0,06 L$

moerig ($H > 250$ g/kg): $Cu = 40 + 0,06 L$,

waarin L het lutumgehalte in g/kg is en het Cu-gehalte is uitgedrukt in mg/kg. Het resultaat van deze benadering is voor minerale gronden weergegeven in figuur 5.1



Figuur 5.1: Verband tussen het koper- en het lutumgehalte in de door Edelman (11) onderzochte monsters (o: $H > 250$ mg/kg; •: $H < 250$ mg/kg). Getrokken lijn: verband tussen koper- en lutumgehalte. Onderbroken lijn: bovengrens van het normale traject voor koper in minerale grond (16).

Het kopergehalte in de moerige monsters is hoger dan op basis van hun lutumgehalte verwacht zou worden, maar van een verband tussen dit verschil en het organische stofgehalte is geen sprake. Dit betekent dat het verschil niet (uitsluitend) wordt veroorzaakt door luchtverontreiniging, maar meer wordt bepaald door lokale factoren, waarmee in het model geen rekening is gehouden.

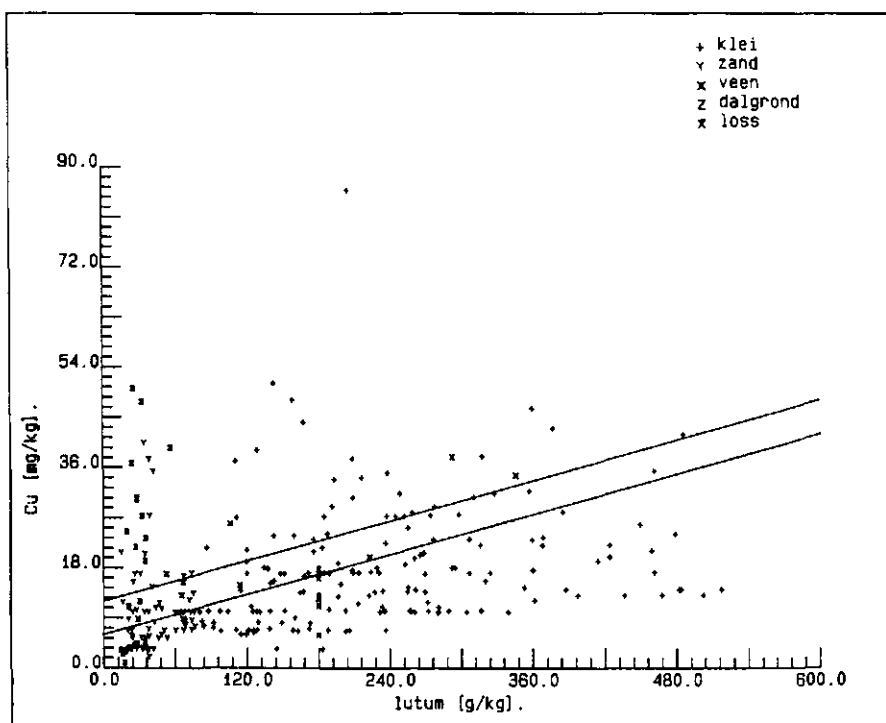
Voor de 3 hypothetische gronden die zijn vermeld in de discussienota Bodemkwaliteit (9), leidt de benaderingswijze tot de volgende bovengrenzen voor het traject van normale gehalten:

zand (H = 50; L = 30): 7,8 mg/kg

klei (H = 50; L = 570): 40 mg/kg

veen (H = 590; L = 30): 42 mg/kg.

De benadering is eveneens getoetst aan de gegevens van Van Driel en Smilde (15) over de samenstelling van landbouwgronden (zie figuur 5.2).



Figuur 5.2: Kopergehalte in minerale monsters uit de bouwvoor van landbouwgronden (14) uitgezet tegen het lutumgehalte. Onderste lijn: bovengrens van het normale traject van het Cu-gehalte voor minerale grond uit de bovenste 10 cm van de bodem van natuurterreinen ($\text{Cu} = 6 + 0,06 \text{ L}$). Bovenste lijn: $\text{Cu}_A = 12 + 0,06 \text{ L}$ (16).

Van de 266 minerale monsters werd in 106 (= 40%) de volgens bovengenoemde methode berekende grenswaarde overschreden. Dit kan worden verklaard uit het gebruik van koperhoudende meststoffen ter bestrijding van kopergebrek (zand- en dalgronden bevatten oorspronkelijk te weinig koper voor een optimale gewasproductie) en uit de toepassing van gewasbeschermingsmiddelen. Verhoging van Cu_A tot $Cu_A = 12 + 0,06 L$ brengt de overschrijdingsfrequentie terug tot 22%.

In 3 van de 40 monsters uit laagveengebieden werd de grenswaarde voor moerige grond overschreden. De in figuur 5.2 aangegeven relatief hoge Cu-gehalten in dalgronden zijn zeer waarschijnlijk het gevolg van het gebruik van koperhoudende bestrijdingsmiddelen in de aardappelteelt.

5.5 Gebieden met verhoogde kopergehalten van de bodem

5.5.1 Bedrijfsterreinen

Uit onderzoek dat is uitgevoerd in het kader van de bodemsanering, is gebleken dat op bepaalde bedrijfsterreinen zeer hoge kopergehalten in de grond voor kunnen komen. Het gaat hierbij in het algemeen om verontreinigingen die zeer lokaal van aard zijn. Het voert in het kader van dit evaluatierapport te ver een volledig overzicht van in het kader van de bodemsanering uitgevoerde onderzoeken te presenteren. Aan de hand van een aantal voorbeelden zal worden aangegeven welke kopergehalten op bedrijfsterreinen kunnen worden aangetroffen.

Uit verzamelde gegevens van de Provincie Limburg en de Gemeente Maastricht blijkt, dat op terreinen van chemische wasserijen kopergehalten van 8100 mg/kg kunnen worden gevonden. Dezelfde bron vermeldt kopergehalten van 1380-10300 mg/kg op het terrein van een galvanisch bedrijf.

Op het terrein van een voormalige klokkengieterij en brandspuitenfabriek was in sterke mate sprake van "puntverontreinigingen" (17). Op sommige plaatsen was de grond sterk verontreinigd tot op een diepte van 1 m.

In de verschillende lagen werden de volgende kopergehalten gevonden:

0- 50 cm: 9-23000 mg/kg
50-100 cm: 7-91000 mg/kg
100-150 cm: 8-470 mg/kg
150-200 cm: 7-28 mg/kg

Inmiddels is ter plaatse een sanering van de bodem en het grondwater uitgevoerd.

Zeer hoge kopergehalten werden eveneens gevonden op en rond een terrein van een voormalige kopergieterij (17). De gevolgen van deze verontreiniging waren o.a. duidelijke, negatieve effecten op de groei op twee aan het bedrijfsterrein grenzende weilandpercelen. Hierop was in het verleden slib gestort, die was vrijgekomen bij baggerwerkzaamheden in de langs het bedrijfsterrein gelegen vaart.

Bij nader onderzoek werden in de grond (< 1 m diepte) van de weilanden Cu-gehalten van 110-5260 mg/kg gevonden. Op grotere diepte was de verontreiniging gering. Het slib in de stortplaats bevatte 56000 mg/kg Cu. In het grondwater onder het weiland werd 32 g/m³ Cu aangetroffen.

5.5.2 Stedelijk gebied

In steden is de bodem veelal in meer of mindere mate gecontamineerd met zware metalen. Met name voor lood kunnen hoge gehalten worden aangetroffen, maar ook voor andere elementen kunnen verhogingen worden geconstateerd. Op basis van de verzamelde gegevens van de Provincie Limburg en de gemeente Maastricht die betrekking hebben op een 70-tal onderzoeken, kan enigszins een beeld van de koperniveaus in de bodem in een grote stad worden verkregen. De bemonsteringen werden hoofdzakelijk uitgevoerd in de oude kern van Maastricht. Indien een tweetal lokaties met zeer hoge kopergehalten (galvanische bedrijf, chemische wasserij, zie hoofdstuk 5.5.1) buiten beschouwing worden gelaten, dan werd in 130 grondmonsters een gemiddeld kopergehalte van 49 ± 47 mg/kg gevonden. Hierbij varieerden de koperconcentraties van < 2 mg/kg tot 330 mg/kg.

5.5.3 Gebieden met intensieve veehouderij

Het gebruik van industrieel geproduceerde mengvoeders heeft geleid tot een sterke verhoging van de produktiviteit in de veehouderij. Men was niet langer afhankelijk van het areaal cultuurgrond dat beschikbaar was voor de produktie van ruwvoeders, waardoor er per oppervlakte-eenheid aanzienlijk meer dieren konden worden gehouden, met name in de pluimvee- en mestvarkenssector. Dit heeft echter wel geleid tot niet onaanzienlijke mestoverschotten. De intensieve veehouderij heeft zich vooral sterk ontwikkeld in de centrale, oostelijke en zuidelijke zandgebieden.

Met betrekking tot het element koper is vooral de mestvarkenshouderij van belang. Tot voor kort werden aanzienlijke hoeveelheden koper aan mestvarkensvoer toegevoegd ter verbetering van de voederconversie en de groei. Zoals reeds eerder uiteengezet zijn de maximaal toegestane koperniveaus in mestvarkensvoer de laatste jaren sterk verlaagd, hetgeen uiteraard zijn weerslag heeft op de kopertoevoer naar de bodem. De omvang van de kopertoevoer naar de bodem via dierlijke mest en de mogelijke gevolgen hiervan voor de koperniveaus in de bodem zijn reeds uiteengezet in de hoofdstukken 2.4 en 5.2.

Door de vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding van de Landbouwuniversiteit zijn twee onderzoeken uitgevoerd naar de kopergehalten in de bodem in gebieden met intensieve veehouderij (2,7). In het eerste onderzoek werden 84 lokaties in bovengenoemde zandgebieden bemonsterd (2). De objecten werden op 15-20 punten bemonsterd tot een diepte van 1 m, verdeeld in een bovenlaag van 20 cm en verder in lagen van 10 cm en per laag gemengd. Deelmonsters van de lagen 30-40 en 40-50 cm werden 1:1 gemengd tot 1 monster. Op vergelijkbare wijze werd een mengmonster samengesteld van de laag 50-100 cm. In dit onderzoek werd een duidelijk effect van de toepassing van varkensdrijfmest op de Cu-gehalten in de grond geconstateerd. In de referentiemonsters (niet in landbouwkundig gebruik) werden kopergehalten van 0,2-3,3 mg/kg gevonden. In de landbouwgronden varieerde het Cu-gehalte van 3,9 mg/kg tot 26,3 mg/kg. Genoemde Cu-gehalten werden bepaald na extractie van de grond met verdund HNO_3 . De kopergehalten werden beoordeeld op basis van de Cu/C-verhouding (g Cu/kg C) (zie hoofdstuk 5.7.2). In het onderzoek werd aangetoond, dat bemesting met varkensdrijfmest onmiskenbaar leidt tot

verhoging van de Cu/C-verhouding. Dit werd geconstateerd voor zowel de proefveldmonsters (Cu/C: 0,23 --> 0,86; 0,26 --> 0,86; 0,12 --> 0,40) als voor de praktijkobjecten (Cu/C: 0,31 --> 1,17; 0,20 --> 1,55; 0,36 --> 0,79).

Bij profielbemonstering werd een sterke ophoping van Cu in de laag 0-20 cm gevonden. Echter ook in de laag 30-50 cm was een stijging van het Cu-gehalte aantoonbaar, hetgeen toch duidt op enig transport via de waterfase, vermoedelijk in de vorm van kolloidaal materiaal. De mate waarin dit geschiedt is afhankelijk van de grondsoort. In zandgrond, met relatief grote poriën, is het effect groter en gaat de indringing ook dieper dan in lössgrond.

In het tweede onderzoek werd de kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie Gelderland bestudeerd (7). De opzet en de resultaten van dit onderzoek zijn reeds besproken in hoofdstuk 5.4. In dit onderzoek, dat tot doel had de normale kopertoestand in kaart te brengen, werd voor zandgronden een relatie tussen het kopergehalte en de varkensdichtheid gevonden (zie tabel 5.6).

Door een te gering aantal waarnemingen voor gemeenten met een hoge varkensdichtheid kon een dergelijke relatie niet bestudeerd worden voor kleigronden.

Tabel 5.6: Invloed van de varkensdichtheid in de gemeente van herkomst op het kopergehalte (mg/kg, HNO₃-extraheerbaar) van de grond (7).

		Varkensdichtheid (aantal mestvarkens/ha cultuurgrond)			
		0-4	4-8	8-12	12-17
<u>Zandgrond (0-5 cm)</u>					
gemiddelde	1)	5,9	6,6	6,7	9,5
schattingsinterval	2)	4,9-7,1	6,2-7,0	5,9-7,5	7,6-11,9
N		49	250	86	43
<u>Zandgrond (0-10/30 cm)</u>					
gemiddelde	1)	5,4	5,4	5,5	8,2
schattingsinterval	2)	4,6-6,4	5,1-5,7	4,8-6,2	6,5-10,3
N		31	133	53	21

1) Geometrisch gemiddelde.

2) Schattingsinterval bij een betrouwbaarheid van 95%.

In het kader van dit onderzoek werden tevens door de dienst Milieuhygiëne 25, naar verwachting hoog belaste percelen bemonsterd. De resultaten voor de laag 0-20 cm zijn weergegeven in tabel 5.7. De indeling in klassen is geschied op basis van de bovengenoemde steekproef voor zandgronden. Ook in deze monsters werd Cu bepaald na extractie met verdund HNO_3 . Terwijl van de steekproef slechts 8 van de 238 monsters (3,4%) uit de laag van 0-20/30 cm in de klasse zeer hoog viel, moesten 12 van de 25 monsters (48%) die door de dienst Milieuhygiëne waren genomen als zeer hoog worden aangemerkt. De gehalten vertoonden een grote variatie: 1,4-29,8 mg/kg. In vergelijking met de steekproef lag het gemiddelde een factor 2 hoger.

Tabel 5.7: Kopergehalten in de grond van (vermoedelijk) intensief bemeste zandgrondpercelen (7).

Klasse	Cu- HNO_3 (mg/kg)	Aantal	%
zeer laag	<2,4	2	8
vrij laag	2,4-3,6	1	4
normaal	3,7-8,7	4	16
vrij hoog	8,8-13,3	6	24
zeer hoog	>13,3	12	48
		25	100

5.5.4 Overstromingsgebieden

Via de rivieren Maas, Rijn en Schelde komt sterk verontreinigd slib Nederland binnen (zie hoofdstuk 4). Het gecontamineerde slib van Maas en Rijn bezinkt voor een belangrijk deel in de havenbassins van Rotterdam, hetgeen problemen oplevert met betrekking tot de afzet van dit slib (zie hoofdstuk 5.5.5). Daarnaast kunnen problemen optreden in gebieden die regelmatig door rivieren worden overstroomd. Bij overstromingen wordt veelal gecontamineerd slib afgezet, hetgeen een verhoging van de concentraties van milieukritische stoffen in de betreffende gronden tot gevolg kan hebben.

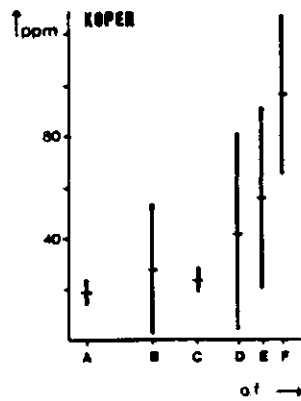
Door verschillende instanties is onderzoek uitgevoerd naar de belasting met milieukritische stoffen van gronden in overstromingsgebieden. Dit onderzoek is veelal gericht geweest op de mogelijke consequenties van de contaminatie van gronden voor de beoefening van landbouwkundige activiteiten ter plaatse.

Door de LH, het IRI en het IB is een gezamenlijk onderzoek verricht naar de invloed van de verontreinigingen in de uiterwaarden van de Rijn en de IJssel op de spoorelementgehalten in koeien (18). In het kader van dit onderzoek werden tevens bodemonsters geanalyseerd. In de uiterwaardegronden te Beusichem en Wilp werden Cu-gehalten van respectievelijk 160 mg/kg en 170 mg/kg gevonden. In het binnendijkse gebied (bij Afferden) lag het Cu-gehalte beduidend lager, namelijk op 30 mg/kg.

In het stroomgebied van de Maas is, met name in Limburg, door diverse instanties onderzoek uitgevoerd. Het betreft hier veelal onderzoeken van beperkte omvang, welke zijn toegespitst op een bepaalde lokatie. Momenteel wordt in het kader van de Projectgroep "Zware Metalen in oevergronden van Maas en zijrivieren" een uitgebreid onderzoek uitgevoerd naar de zware metalenbelasting van de uiterwaarden in het Limburgse stroomgebied van de Maas en naar de consequenties hiervan voor met name de akker- en tuinbouw. In Limburg wordt ca. 10.000 ha cultuurgrond min of meer regelmatig overstroomd.

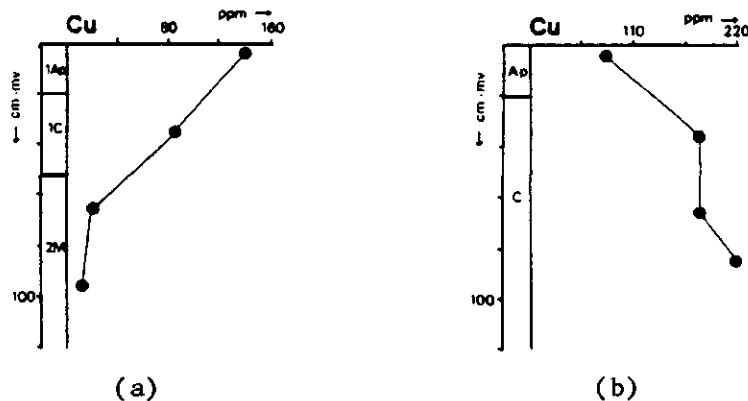
Door de vakgroep Fysische Geografie van de R.U. Utrecht is een onderzoek uitgevoerd naar de zware-metalengehalten van de bodem in het winterbed van de Maas ten noorden van Maastricht (Itteren, Borgharen) (19-21). In de onderzochte 129 grondmonsters (0-20 cm) werd een gemiddeld Cu-gehalte van 53 ± 59 mg/kg gevonden, waarbij de gehalten varieerden van 3 tot 550 mg/kg. In 33% van de onderzochte monsters lag het Cu-gehalte boven de 50 mg/kg, terwijl 11% van de monsters meer dan 100 mg/kg Cu bevatte. Koper werd bepaald na een extractie van de grond met 30% HNO_3 .

Zoals in figuur 5.3 is geïllustreerd stijgt het gemiddelde kopergehalte in de toplaag van de bodem bij een toenemende overstromingsfrequentie. Tevens bleek het Cu-gehalte positief gerelateerd met het kalkgehalte en met de mate van opslibbing. Wel trad bij bovengenoemde relaties binnen de verschillende klassen een aanzienlijke spreiding in de gehalten op. Hieraan liggen diverse oorzaken ten grondslag (zie ref. 19).



Figuur 5.3: De relatie tussen het kopergehalte in de toplaag van de bodem en de overstromingsfrequentie
(in dagen per jaar: A = 0,0007; B = 0,0095; C = 0,048;
D = 0,25; E = 0,58; F = 1,4) (19).

De laagste Cu-gehalten (< 28 mg/kg) werden aangetroffen in parabraun-erden en braunerden, hetgeen het gevolg is van de lage overstromings-frequentie. De invloed van de bemonsteringsdiepte op de Cu-gehalten was bij deze grondsoorten beperkt. Het effect van fluviaatiele beïnvloeding manifesteerde zich het duidelijkst bij de allochtone Vega's, onder andere door de grote verschillen in het bodemprofiel (zie figuur 5.4.a). Op de bemonsterde bodem was een dek aanwezig van zwart gekleurd materiaal, dat sterk verontreinigd was met kolenslib en sintelgruis. In jonge Auenbodems werd bij toenemende diepte een toe-nemende concentratie aan onder andere Cu waargenomen (zie figuur 5.4.b), hetgeen erop wijst dat de kwaliteit van het slib in het verleden slechter was dan ze nu is.



Figuur 5.4: Het verloop van het Cu-gehalte met de diepte in een allochtone Vega (a) en een jonge Auenbodem (b) langs de Maas ten noorden van Maastricht (19).

In tabel 5.8 zijn de resultaten van een door Rang (22) in rivier- en beekdalgronden in Zuid-Limburg uitgevoerd onderzoek samengevat. De frequentieverdelingen voor de Cu-gehalten in de top laag van de grond in het Geuldal en het deel van het Maasdal dat tenminste eens per 5 jaar wordt overstroomd, komen goed overeen met de frequentieverdelingen voor de Cu-gehalten van in 1984 door de Geul en Maas afgezet slib. Het aspect van een toenemende Cu-concentratie bij toenemende diepte werd eveneens waargenomen in een opgevulde geul in het Geuldal. Het hoogste Cu-gehalte (60 mg/kg) werd hier gevonden op een diepte van 110 cm.

Tabel 5.8: Frequentieverdeling voor de Cu-gehalten (in mg/kg) in rivier- en beekdalgronden in Zuid-Limburg (22).

Lokatie	N	Overschrijdings- percentage	Cu
Maasdal, ten minste eens per 5 jaar overstroomd	124	75	29
		50	50
		25	86
Maasdal, minder dan eens per 5 jaar overstroomd	95	75	18
		50	22
		25	28
Geuldal stroomopwaarts van Valkenburg	18	75	13
		50	15
		25	22
Geuldal stroomafwaarts van Valkenburg	14	75	11
		50	13
		25	15
Wormdal	19	75	15
		50	17
		25	36

Door de Provinciale Waterstaat Limburg is een beperkt onderzoek uitgevoerd langs de oevers van de Roer (23). In 18 grondmonsters (0-20 cm) werd een gemiddeld Cu-gehalte van 60 mg/kg gevonden, waarbij de gehalten varieerden van 17,2 tot 128 mg/kg. In 4 monsters werd een Cu-gehalte > 100 mg/kg gevonden.

Op het verdronken land van Saeftinge, een brakwatergetijdegebied langs de Westerschelde, is tussen 1983 en 1985 een onderzoek uitgevoerd door het Centraal Diergeneeskundig Instituut in samenwerking met het Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek en de Gezondheidsdienst voor Dieren in West- en Midden-Nederland (24). Dit onderzoek werd uitgevoerd in verband met geconstateerde gezondheidsproblemen bij schapen in het betreffende gebied. Ook in dit gebied bleken de Cu-gehalten in de grond (0-20 cm) gerelateerd aan de overstromingsfrequentie. In de hoge, midden en lage schorren werden gemiddelde Cu-gehalten gevonden van, respectievelijk, 16 mg/kg, 53 mg/kg en 63 mg/kg. Deze Cu-gehalten bleken onder deze omstandigheden geen nadelige gevolgen voor schapen te hebben.

5.5.5 Havenslibgronden

Zoals reeds in hoofdstuk 5.5.4 is gesteld bezinken de verontreinigde Maas- en Rijnsedimenten voor een belangrijk deel in de havenbassins van Rotterdam. Door de hoge gehalten aan milieukritische stoffen levert de afzet van dit slib de nodige problemen op. Tot voor kort werden aanzienlijke hoeveelheden havenslib op land gestort. In 1977 werd geschat, dat van de jaarlijks aangevoerde $20,8 \times 10^6 \text{ m}^3$ havenslib $6,0 \times 10^6 \text{ m}^3$ (ca. 540 ton Cu) op land werd gestort (25). Door restrictieve maatregelen is de toevoer van havenslib naar de bodem inmiddels geminimaliseerd. De mate waarin opgespoten havenslib gecontamineerd is wordt bepaald door een aantal factoren (26):

- de samenstelling van het rivierslib in het jaar van opspuiten.
- de mate van vermenging van rivier- en zeeslib in de havenbekkens waaruit de baggerspecie afkomstig is.
- de granulaire samenstelling van de grond op de plaats van bemonstering, in verband met de ontmenging van de verschillende korrelgrootte-fracties die optreedt bij het opspuiten.

Door combinatie van deze factoren worden er vrij grote niveauverschillen voor milieukritische stoffen aangetroffen. Doordat de storten lokaal hebben plaatsgevonden zal ook de bodembelasting met o.a. Cu lokaal van aard zijn.

Met name door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid is veel onderzoek verricht naar de verontreiniging van havenslibgronden met zware metalen. Veel van dit onderzoek had betrekking op de overdracht van zware metalen vanuit deze gronden naar diverse gewassen. Deze onderzoeken worden besproken in hoofdstuk 6.4.1.

In opdracht van Gemeentewerken Rotterdam en ten dele van Gemeentewerken Vlaardingen is tussen 1973 en 1978 door het IB een onderzoek uitgevoerd naar de samenstelling van een aantal met havenslib opgespoten polders ("loswallen") (26). De resultaten van dit onderzoek zijn voor wat betreft koper samengevat in tabel 5.9.

Tabel 5.9: Cu-gehalten (in mg/kg) in de bovenlaag (0-20 cm) van een aantal havenslibgronden (26).

Lokatie	n	Cu		Jaar van opspuiten
		gem. ¹⁾	Spreiding	
Broekpolder	153	93-186 ²⁾	22-270	1969-1975
Buiten Nieuwlandse Polder	75	125-152 ³⁾	45-204	1965-1969
Polder Delfland	19	127	16-157	1969
Hoge Nespolder	4	109	114-135	1972
Polder Huis ten Donck	6	76	48-137	1972
Steendijkpolder	13	235	72-345	1964

1) berekend bij 50% <16 µm

2) spreiding in gemiddelden van 14 vakken

3) gemiddelden van 2 vakken

5.5.6 Diversen

De inspanning om zoveel mogelijk afvalwater te zuiveren leidt er toe, dat steeds grotere hoeveelheden als restprodukt in de vorm van zuiveringsslib vrijkomen. Een deel van dit zuiveringsslib vindt zijn bestemming als meststof in de landbouw. Door de instelling van een richtlijn voor de afzet van zuiveringsslib ten behoeve van gebruik op bouw- en grasland is de kopertoevoer naar de bodem via deze route sterk gereduceerd. Voor koper is een grenswaarde aan het slib van 600 mg/kg gesteld. Daarnaast zijn er beperkingen opgelegd aan de doseringen (zie hoofdstuk 5.3). Door saneringen van industriële lozingen en door deelontharding en de verhoging van de pH van het drinkwater zijn de gemiddelde Cu-niveaus in zuiveringsslib de laatste jaren sterk teruggelopen. Onderzoek naar de gevolgen van het gebruik van gecontamineerd zuiveringsslib is o.a. uitgevoerd op landbouwpercelen van het trappistenklooster de Koningshoeven te Moergestel (3). Hier zijn

gedurende 15 jaar grote hoeveelheden zuiveringsslib met o.a. een relatief hoog gehalte aan Cu (ca. 1300 mg/kg d.s.) toegepast. In de bovenste 30 cm van de grond werden Cu-gehalten van 20-42 mg/kg gevonden, terwijl het Cu-gehalte van de ondergrond 2 mg/kg bedroeg (zie tabel 5.1).

Onder en in de nabijheid van hoogspanningsleidingen zijn verhoogde kopergehalten gevonden in grond en gras. Corrosie van deze leidingen door luchtverontreiniging zou hieraan ten grondslag liggen. In een door van Apeldoorn (25) aangehaald onderzoek van Ernst werd als gevolg van bovengenoemd effect voor een veengrond een verhoging van het Cu-gehalte in de bovengrond van ruim 40 mg/kg gevonden. Voor een kleigrond bedroeg de toename ca. 20 mg/kg, terwijl voor zand nauwelijks een effect werd waargenomen.

De verschillen tussen de 3 grondsoorten zijn voor een deel gerelateerd aan de dichtheid van de grond, die afneemt in de volgorde zand, klei, veen. Daarnaast zouden de lokatiekeuze (mate van luchtverontreiniging) en uitspoeling uit de zandgrond hierin een rol kunnen spelen (27).

Onderzoek naar het zware-metalengehalte van koopveengronden dat momenteel wordt uitgevoerd door de vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding van de Landbouwniversiteit Wageningen (27), heeft aan het licht gebracht dat het kopergehalte van deze veengronden soms zeer hoge waarden bereikt. Opmerkelijk daarbij is dat de hoogste waarden zijn aangetroffen in gronden met het hoogste gehalte aan matig fijn en grof zand en het laagste lutumgehalte. Tot nu toe is dit verschijnsel uitsluitend waargenomen in het Westnederlandse veengebied. De verklaring ervoor wordt gezocht in het eeuwenlange gebruik van stadsvuil, afkomstig uit de Hollandse steden, bij het zogenaamde toemaken (een vorm van bemesten) van deze veengronden. In het kader van het onderzoek is ook een met stadsvuil aangemaakt petgat bemonsterd. Uit de analyse-resultaten blijkt dat dit materiaal wordt gekenmerkt door een hoog gehalte aan matig fijn en grof zand, een laag lutumgehalte en een hoog kopergehalte. De resultaten van dit onderzoek zijn, voor wat betreft koper, samengevat in tabel 5.10

Tabel 5.10: Het kopergehalte en enkele andere kenmerken van de moerige eerdlaag van koopveengronden, bemonsterd onder de zodelaag (vanaf 5 cm diepte).

Herkomst	n*	Gemiddelde samenstelling			
		Org.stof (%)	Lutum (%)	>150 µm (%)	Cu-totaal** (mg/kg)
West Nederland					
fractie > 150 µm: > 20%	10	28	16	30	124 (57-351)
10-20%	8	36	22	14	66 (49-129)
< 10%	10	34	28	5	42 (25- 83)
Friesland	6	35	27	2	12 (7- 28)
met stadsvuil aangemaakt petgat	1	14	5	59	414

* Aantal lokaties; per lokatie is de grond vanuit twee kuilen bemonsterd; deze monsters zijn afzonderlijk geanalyseerd.

** Geometrisch gemiddelde. Tussen haakjes het traject van de lokatie-gemiddelde waarden.

In gebieden waar, vooral in het verleden, langdurig en op grote schaal koperhoudende bestrijdingsmiddelen zijn toegepast, kunnen verhoogde kopergehalten in de grond voorkomen. Het gaat hierbij met name om de veenkoloniën en om boomgaarden.

Een dergelijk effect is onder andere aangetoond door Van Driel en Smilde (15), die in dalgronden verhoogde kopergehalten aantreffen als gevolg van het gebruik van koperhoudende bestrijdingsmiddelen in de aardappelteelt (zie hoofdstuk 5.4).

In hoofdstuk 2.3 is reeds aangegeven dat er een niet onaanzienlijke koperemissie (17,8 ton/jr.) naar de lucht plaatsvindt via de slijtage van de bovenleidingen van het spoorwegnet. Deze emissie kan in de directe nabijheid van het spoorwegnet leiden tot verhoogde koperconcentraties in de lucht (zie hoofdstuk 3.3). Een belangrijk gedeelte van deze koperemissie zal de bodem bereiken. Het is dan ook zeer waarschijnlijk, dat in de directe omgeving van het spoorwegnet de koper-niveaus in de grond aanzienlijk verhoogd zullen zijn. Onderzoeksgegevens hieromtrent ontbreken echter.

Vooraf voor het element lood kan in de buurt van verkeerswegen het gehalte in de bovenlaag van de grond sterk verhoogd zijn. Met betrekking tot koper reikt de invloedssfeer aan weerszijden van de weg niet verder dan ca. 50 m (25). Een duidelijke invloed op de Cu-gehalten in de grond is vermoedelijk slechts waarneembaar binnen een afstand van ca. 10 m.

5.6 Koper in grondwater

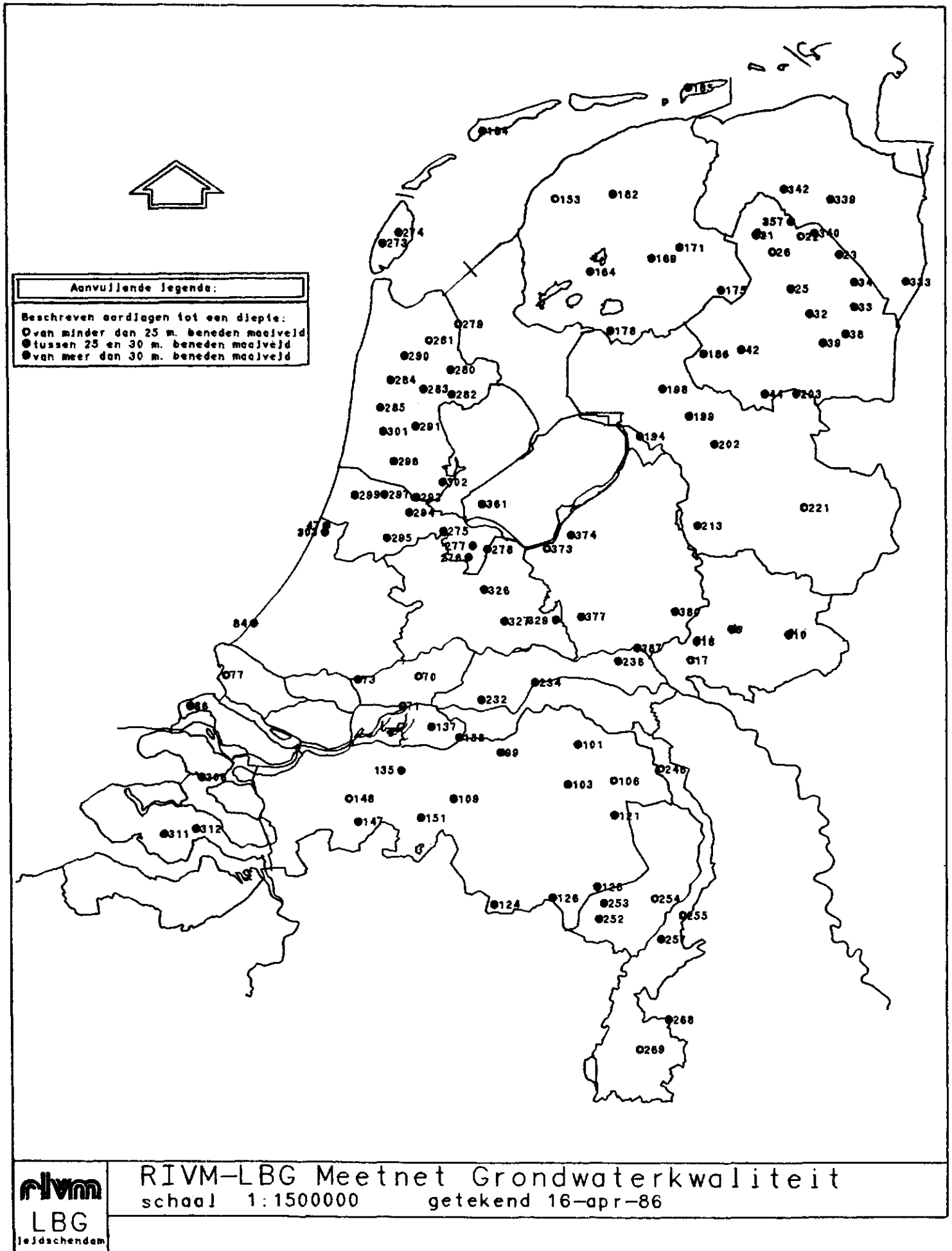
In 1979 is het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit van start gegaan. De uitvoering van dit onderzoek berust momenteel bij het RIVM. De meetpunten van dit onderzoek zijn weergegeven in figuur 5.5.

Tussen 1981 en 1984 zijn bij 107 punten van dit meetnet op ca. 10, 15 en 25 meter onder het maaiveld in totaal 269 monsters onderzocht op het voorkomen van koper. De resultaten van dit onderzoek zijn samengevat in tabel 5.11.

Tabel 5.11: Koperconcentraties (in mg/m³) in het Nederlandse grondwater. Resultaten landelijk meetnet grondwaterkwaliteit (28).

	Filter 1	Filter 2	Filter 3	Totaal
N	120	34	115	269
Spreiding	<0,50-130	<0,50-45	<0,50-200	<0,50-200
Gem. ± std.afw.	6,1 ± 15,6	6,5 ± 10,5	4,4 ± 19,1	5,5 ± 16,7
Mediaan	1,5	1,5	1,5	1,5
% <5,0 mg/m ³	81,7	82,3	91,3	85,1
% >5,0-10,0 mg/m ³	6,7	2,9	4,3	5,2
% >10,0-15,0 mg/m ³	4,2	8,8	0,9	3,3
% >15,0 mg/m ³	7,5	11,8	3,5	6,3
90% - waarde	15	16	4,5	9,5

* Filters 1,2 en 3 op respectievelijk 10, 15 en 25 m beneden het maaiveld (varieert enigszins per lokatie).



Figuur 5.5: Bemonsteringslokaties van het meetnet grondwaterkwaliteit.

In tabel 5.12 zijn de Cu-concentraties in het grondwater (Filter 1) uitgesplitst naar grondsoort en naar het gebruik van de grond.

Tabel 5.12: Koperconcentraties (in mg/m³) in grondwater (ca. 10 m beneden maaiveld) in relatie tot het grondgebruik en de grondsoort (28).

	n	Gem. $\pm$ std. dev.	Spreiding
Zand (humusarm)	20	5,9 $\pm$ 8,9	0,5-45
Zand (humusrijk)	44	3,8 $\pm$ 5,4	<0,5-26
Rivierklei	9	1,2 $\pm$ 0,9	<0,5-2,5
Zeeklei	14	2,9 $\pm$ 4,6	<0,5-18
Leem	4	20,0 $\pm$ 33,5	0,5-70
Hoogveen	4	28,9 $\pm$ 44,5	3-130
Laagveen	9	1,1 $\pm$ 0,7	0,5-2,5
Bouwland	22	7,0 $\pm$ 9,4	0,5-45
Grasland	34	6,8 $\pm$ 19,6	<0,5-130
Tuinbouw	2	1,8 $\pm$ 0,4	1,5-2
Natuurgebied, bos of heide	14	3,4 $\pm$ 3,8	0,5-15
Duinen	3	1,8 $\pm$ 1,2	0,5-2,5
Bebouwing	16	3,9 $\pm$ 5,0	<0,5-16

Gezien het feit dat de gemiddelde gehalten veelal in sterke mate bepaald worden door een klein aantal monsters met een (zeer) hoog gehalte en dat het aantal monsters per categorie sterk varieert is het moeilijk een uitspraak te doen omtrent een mogelijke relatie tussen de grondsoort of het grondgebruik en de Cu-concentratie in het grondwater.

5.7 Beoordeling van de kopergehalten in de bodem

Evenals bij voeder- en voedingsmiddelen dienen ook ten aanzien van de bodem de koperniveaus beoordeeld te worden tegen de achtergrond van het feit, dat dit element op kan treden als toxisch en als essentieel element. Diverse instanties hebben zich beziggehouden met de koperbehoefte van planten en met de toxische effecten die koper in het bodemcompartiment kan induceren. Op basis van deze onderzoeken zijn diverse grenswaarden bepaald cq. berekend.

Bij de vaststelling van de zogenaamde kritische gehalten is veelal gebruik gemaakt van oplosbare koperzouten die door de grond worden gemengd. Met de extrapolatie van de resultaten van deze laboratorium-experimenten naar de praktijksituatie dient de nodige voorzichtigheid te worden betracht. De vorm waarin het koper wordt toegediend wijkt af van de vorm waarin het in de veldsituatie voorkomt, hetgeen verschillen in gedrag en opname tot gevolg kan hebben. In potproeven is de metaalopname vaak hoger dan bij veldexperimenten. Dit wordt veroorzaakt door een grotere worteldichtheid in potten in combinatie met een groter assimilatie-oppervlak per eenheid grondoppervlak en de afwezigheid van een minder verontreinigde ondergrond, waarin de wortels kunnen "ontsnappen" (29,30). Niettemin zullen deze nadelen geaccepteerd moeten worden om op korte termijn een uitspraak te kunnen doen omtrent de wenselijk geachte cq. de maximaal toelaatbare Cu-gehalten in de bodem. Uit de resultaten van potproeven is in elk geval wel duidelijk geworden, dat de criteria afgestemd dienen te worden op de grondsoort en -samenstelling.

In deze paragraaf zullen de diverse benaderingswijzen en de daaruit voortgekomen grenswaarden worden besproken, zonder hierbij een waardeoordeel uit te spreken over de toegepaste benaderingen.

5.7.1 Wenselijk geachte kopergehalten in cultuurgrond

Diverse onderzoekers hebben aangetoond, dat een te laag Cu-gehalte in de grond kan leiden tot een slechte ontwikkeling van planten. Zo vonden Van Luit en Hotsma (31) op rodoorgronden - kalkarme, ijzerhoudende gronden met een relatief hoog humusgehalte - met een Cu-gehalte (HNO_3 -extraheerbaar) van ca. 2,8 mg/kg ernstige groeiremmingen bij zomertarwe ten gevolge van kopergebrek. Mulder (32) toonde aan, dat kopergebrek de oorzaak is van de ontginningsziekte. Ook voor rundvee kan een te laag Cu-niveau in de grond leiden tot kopergebrek (33,34). De adviesbasis voor de bemesting van landbouwgronden, die is gebaseerd op door Henkens (35) uitgevoerd onderzoek, geeft voor bouwland aan dat het Cu-gehalte (extraheerbaar met verdund HNO_3) minimaal 4 mg/kg dient te bedragen. Voor grasland is een grenswaarde van 5 mg/kg aangegeven in verband met de Cu-voorziening van het vee.

In het onderzoek van Van Riemsdijk et al. (7) naar de kopertoestand van de cultuurgrond in Gelderland lagen op zandgronden voor bouwland en grasland respectievelijk 22% en 30% van de gehalten onder de bemestingsnorm. Voor kleigronden was dit respectievelijk 6 en 7%. Hieruit blijkt dat vooral de kopertoestand van zandgronden nog enige aandacht vereist.

5.7.2 Maximaal toelaatbare kopergehalten in de grond

Zoals reeds in hoofdstuk 1 is uiteengezet kan in de bodem aanwezig koper verschillende toxiciteitseffecten induceren. Bij de vaststelling van de maximaal toelaatbare kopergehalten in de grond moet rekening gehouden worden met de schadelijke effecten die koper kan hebben op planten, grazende dieren en de bodemmicroflora en -fauna. Zoals in hoofdstuk 6 zal worden aangetoond vormt het risico van voor humane consumptie te hoge Cu-gehalten in gewassen een aanzienlijk minder gevoelig criterium voor de beoordeling van de Cu-niveaus in de grond. Enerzijds zijn grenswaarden vastgesteld door het uitvoeren van (laboratorium)experimenten. Anderzijds is getracht deze grenzen te formuleren via min of meer modelmatige berekeningen. In deze paragraaf zal hoofdzakelijk aandacht besteed worden aan vooral door beleidsinstanties ontwikkelde grenswaarden, die mede tot stand gekomen zijn door de resultaten van experimenteel onderzoek te evalueren.

In eerste instantie is door het voormalige Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne een stelsel van grenswaarden geformuleerd in het kader van de Interimwet Bodemsanering. Hierbij werd gewerkt met A-, B- en C-waarden, waarin de A-waarde gold als referentiewaarde, de B-waarde als signaalwaarde voor nader onderzoek, terwijl overschrijding van de C-waarde zou moeten leiden tot sanering van de grond. De voor koper gehanteerde A-, B- en C-waarden bedroegen, respectievelijk, 50, 100 en 500 mg/kg. In de Leidraad Bodemsanering werd reeds gewezen op de beperkingen van deze grenswaarden. De belangrijkste beperking was het feit dat er geen rekening werd gehouden met de mobiliteit cq. biologische beschikbaarheid. Dit zou kunnen gebeuren door te differentiëren naar grondsoort of beter nog via een relatie met de processen die de mobiliteit bepalen. Met name voor de realisering van laatstgenoemde ontbreekt echter ook nu nog een toereikende, aan experimenteel onderzoek ontleende basis.

Onlangs is door het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer in de Discussienota Bodemkwaliteit (9) een nieuwe strategie ten aanzien van het bodembeschermingsbeleid uiteengezet. Uitgangspunt hierbij is het behoud van de "multifunctionaliteit" van de bodem, ofwel, de bodem dient in beginsel de potentie te behouden om zijn verschillende functies ook op lange termijn naar behoren te kunnen vervullen. Hierbij zouden de meest kritische milieu-omstandigheden, waarin een bodem hetzij door wijziging van gebruik, hetzij door natuurlijk transport kan komen te verkeren maatgevend dienen te zijn voor het "multifunctionele concentratieniveau" van een stof. Als acceptabele herstelperiode wordt gedacht aan een periode van 1 jaar. De waarden voor een goede bodemkwaliteit die in deze notitie worden gepresenteerd, worden aangeduid met "voorlopige referentiewaarden". Deze referentiewaarden zijn gedifferentieerd naar bodemeigenschappen volgens een continuusysteem: een systeem, waarbij waarden voor één grondsoort (de "standaardbodem") worden gegeven, met daarbij een aantal vereenvoudigde formules om waarden van de standaardbodem aan de lokale situatie aan te passen. Bij de differentiatie naar bodemeigenschappen wordt gebruik gemaakt van een factor C: $1,5 \times \% \text{ organische stof} + 0,5 \times \% \text{ klei}$. Voor de standaardbodem, met $C=27$, bedraagt de voorlopige referentiewaarde voor Cu 30 mg/kg d.s.

Bij de beoordeling van de kwaliteit van een bodem dient het gevonden zware-metalengehalte te worden gedeeld door 27 en vermenigvuldigd met de waarde van de C-factor van de grondmonsters, die uit deze bodem worden genomen. Voor 3 hypothetische grondsoorten levert dit de volgende voorlopige referentiewaarden op:

zand: 10 mg/kg (5% org.stof, 3% kleideeltjes)

klei: 40 mg/kg (5% org.stof, 57% kleideeltjes)

veen: 100 mg/kg (59% org.stof, 3% kleideeltjes).

Lexmond en Edelman (16) toetsten deze benaderingswijze op de resultaten van het door Edelman (12) in natuurgebieden uitgevoerde onderzoek. Zij komen tot de conclusie dat voor uiterst humusarm zand de voorlopige referentiewaarde lager is dan het achtergrondgehalte in natuurgebieden, terwijl voor moerige gronden (hoog organisch stofgehalte) de referentiewaarde in de meeste gevallen veel hoger ligt dan het achtergrondgehalte (zie hoofdstuk 5.4).

Dit zou veroorzaakt worden door het toekennen van een té groot belang aan de factor organische stof. In hetzelfde rapport geven Lexmond en Edelman een modelmatige benadering voor de berekening van de bovengrens van het traject van normale waarden voor het gehalte aan o.a. koper in de bovengrond van natuurterreinen en landbouwgronden. De resultaten hiervan zijn reeds besproken in hoofdstuk 5.4. Bodemkwaliteitseisen in de zin van grenswaarden en richtwaarden alsmede streefwaarden zoals gedefinieerd in het IMP.M 1986-1990 zullen, na onderbouwing door stofgerichte basisdocumenten, in het kader van het geïntegreerde effectgerichte milieubeleid worden ontwikkeld.

Door de Landbouw Advies Commissie Milieukritische Stoffen is een stelsel van signaalwaarden voor landbouwgronden geformuleerd (36). Signaalwaarden die geen wettelijke zeggingskracht hebben, maar die dienen als leidraad voor de landbouwvoorlichting. De signaalwaarden zijn bedoeld als een indicatieve waarde, waarboven problemen op kunnen treden. Voor de vaststelling van deze waarden is het meest gevoelige criterium aangehouden. Hierbij is aangegeven dat de wetenschappelijke onderbouwing vaak beperkt is. Naast signaalwaarden zijn referentiewaarden gegeven, die de in grond normaal voorkomende gehalten aangeven. De voor koper geformuleerde signaalwaarden zijn weergegeven in tabel 5.13.

Tabel 5.13: Referentie- en signaalwaarden voor koper (mg/kg d.s.; totaalgehalte) in landbouwgronden (36)*.

	zand/dalgrond (2% org.stof)	klei/veengrond
<u>Referentiewaarde</u>	3 - 27	10 - 35
<u>Signaalwaarde</u>		
- grasland	30	30
- akkerbouwland, waarop veevoeder- gewassen	50	80
- grond, waarop overige akkerbouw- teelten, alsmede voedingstuinbouw	50	80
- grond, waarop sierteelt	50	200

* bij optimale zuurgraad en bemestingstoestand.

De signaalwaarde voor koper in grasland, waarop geweid wordt, is in de meeste gevallen gebaseerd op de toxiciteit voor het dier, met name voor schapen. In ruwvoerders voor schapen wordt een maximaal aanvaardbaar kopergehalte van 20 mg/kg (d.s.) aangehouden. De signaalwaarde voor zowel zand- als kleigrond is bij beweiding met schapen gesteld op 30 mg/kg, waarbij rekening is gehouden met ingestie van gronddeeltjes. Deze grenswaarde is afgeleid uit de resultaten van onderzoek van Hartmans (37), rekening houdend met de extractie-efficiëntie van verdund salpeterzuur (zie hoofdstuk 5.1). In hoofdstuk 5.5 is geïllustreerd, dat deze grenswaarde ruimschoots overschreden kan worden in overstromingsgebieden en havenslibgronden en in gronden onder hoogspanningsleidingen.

Runderen kunnen tot 80 mg Cu/kg ruw voer verdragen. Hieruit is de signaalwaarde voor kleigrond afgeleid. De signaalwaarde voor zandgrasland waarop runderen geweid worden is scherper gesteld (50 mg/kg), aangezien bij hogere waarden de grasproduktie nadelig kan worden beïnvloed. Ook deze signaalwaarden kunnen in bijvoorbeeld uiterwaardegronden worden overschreden. Hierbij dient echter wel aangetekend te worden, dat de ervaring leert dat op bepaalde gecontamineerde uiterwaardegronden ook een aanmerkelijk hoger Cu-gehalte (tot 200 mg/kg) geen schadelijke gevolgen heeft voor de grasproduktie en de diergezondheid (rundvee).

Voor alle andere gewassen, d.w.z. niet-ruwvoerders, is de signaalwaarde gebaseerd op de fytotoxiciteit (opbrengstdepressie).

Bij de signaalwaarden voor de zandgronden is uitgegaan van 2% organische stof in de grond. Hogere organische stofgehalten zullen ook de signaalwaarden verhogen.

In het kader van een onderzoek naar koper in gebieden met intensieve veehouderij ontwikkelden Lexmond et al. (2) een systeem voor de beoordeling van de koperniveaus in de grond in relatie tot fytotoxiciteitscriteria. Deze benaderingswijze is gebaseerd op 2 uitgangspunten:

1. Het toxische effect van koper op planten wordt voornamelijk bepaald door de Cu^{2+} -activiteit en de pH.
2. De Cu^{2+} -activiteit wordt voornamelijk bepaald door het koper- en het organische-stofgehalte en door de pH van de grond.

Het kritische gehalte zal in veel mindere mate bepaald worden door bijvoorbeeld het kleigehalte van de grond of zijn vermogen om kationen omwisselbaar te binden (CEC). De rol van de pH bij de toxiciteit van koper in grond is tweeledig. Enerzijds daalt de kritische Cu^{2+} -activiteit bij stijging van de pH, maar anderzijds wordt koper bij een hogere pH sterker door de grond gebonden. Gebleken is, dat het nettoresultaat van een toename van de pH een vermindering van het toxische effect is.

De belangrijke rol die de organische stof speelt bij de vastlegging van koper in grond, bracht Lexmond (38) er toe te suggereren, dat de kopertoestand van de grond beter te beoordelen is wanneer wordt uitgegaan van de verhouding, waarin koper en organische stof voorkomen. Hierbij wordt dan wel verondersteld, dat de bijdrage van andere bodemcomponenten aan de vastlegging van koper te verwaarlozen is en dat de verschillende soorten organische stof die in gronden kunnen voorkomen, niet sterk verschillen in hun koperbindend-vermogen. Of deze laatste veronderstelling juist is kan op grond van de weinige gegevens die beschikbaar zijn nog niet goed worden beoordeeld.

Op basis van bovengenoemde benadering, die getoetst werd aan diverse literatuurgegevens, worden de Cu-gehalten (extraheerbaar met verdund HNO_3) uitgedrukt in g/kg C. Bij een pH (CaCl_2) van 4 (een voor landbouwgronden extreem lage waarde) doen zich bij maisplanten, een voor koper gevoelig gewas, de eerste toxische verschijnselen voor bij een Cu/C-verhouding van ca. 3. In het voor zandgronden wenselijk geachte pH gebied van 5-6 begint schade op te treden bij Cu/C-verhoudingen van 5-8. Bij een Cu/C-verhouding van 2-3 is schade als gevolg van koperovermaat uiterst onwaarschijnlijk in het gehele pH-gebied, dat voor de landbouw van belang is. Bij de gemiddelde koolstofgehalten die in rivierklei en zandgrond voorkomen komt deze Cu/C-verhouding overeen met een Cu-gehalte van 40-60 mg/kg voor rivierklei en 50-70 mg/kg voor zandgrond. In het onderzoek van Van Riemsdijk et al. (7) naar de kopertoestand van de cultuurgrond in Gelderland werden geen Cu/C-verhoudingen > 1 aangetroffen, met uitzondering van de zwaar bemeste percelen waar een waarde van 2 werd benaderd.

Lexmond et al. veronderstellen dat ook grenswaarden in relatie tot de bodemmicroflora en -fauna geformuleerd zouden kunnen worden met behulp van zo'n Cu/C-model.

5.7.3 Maximaal toelaatbare koperconcentraties in grondwater

In eerste instantie zijn voor de Cu-concentraties in grondwater A-, B- en C-waarden van, respectievelijk 20, 50 en 200 mg/m³ gehanteerd in het kader van de Leidraad Bodemsanering. In de Discussienota Bodemkwaliteit (9) wordt een voorlopige referentiewaarde van 10 mg/m³ Cu voorgesteld. De Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming adviseert in dit verband een waarde van 15 mg/m³. Uit tabel 5.10 kan worden afgelezen, dat in 9,6% van de in het kader van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit onderzochte monsters een gehalte van > 10 mg/m³ werd gevonden. Het niveau van 15 mg/m³ werd in 6,3% van de geanalyseerde monsters overschreden.

5.8 Conclusies

Door de geringe mobiliteit van koper in de bodem zal het via diverse routes op de bodem gebrachte koper voornamelijk leiden tot een verhoging van het kopergehalte in de bovenlaag. De belangrijkste, min of meer diffuse koperbronnen voor de bodem zijn bemesting en de afzetting van verontreinigde sedimenten in overstromingsgebieden.

De min of meer diffuse kopertoevoer naar de bodem is de laatste jaren gereduceerd. Dit is in belangrijke mate het gevolg van een brongerichte normstelling. De richtlijnen voor de toepassing van zuiveringsslib in de landbouw hebben er voor gezorgd, dat, via het saneren van industriële emissies en via deelontharding en pH-verhoging van het drinkwater, de koperniveaus in zuiveringsslib zijn teruggelopen.

Diverse verlagingen van de normstelling voor koper in vooral mestvarkensvoer hebben geresulteerd in een aanzienlijke reductie in de koperniveaus in drijfmest. Daarnaast is het gebruik van koperhoudende bestrijdingsmiddelen afgenomen. Niettemin blijft bemesting met vooral varkensdrijfmest en zuiveringsslib leiden tot een toename van de kopergehalten in de bouwvoor.

Zeer hoge kopergehalten kunnen voorkomen op sommige bedrijfsterreinen. Het gaat hierbij veelal om puntverontreinigingen. Daarnaast zijn o.a. verhoogde kopergehalten geconstateerd in overstromingsgebieden, in havenslibgronden, in gebieden (zandgronden) met intensieve veehouderij en in grond onder hoogspanningsleidingen. In een beperkt aantal gevallen heeft dit geleid tot een beperking van de gebruiksmogelijkheden van de grond. Deze beperking heeft voornamelijk betrekking op het weiden van schapen.

In contrast met bovenstaande staat het feit, dat de kopertoestand van een niet onaanzienlijk deel van de zandgronden als ontoereikend voor optimaal landbouwkundig gebruik moet worden beoordeeld.

De koperconcentraties in het grondwater zijn in het algemeen laag.

Incidenteel komen verhoogde kopergehalten voor in het grondwater.

Literatuur

1. J.F. Loneragan, A.D. Robson en R.D. Graham
Copper in soils and plants
Academic Press (1981).
2. Th.M. Lexmond, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan
Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in gebieden met intensieve veehouderij.
Reeks Bodembescherming nr. 9, Staatsuitgeverij 's-Gravenhage (1982).
3. W. van Driel
Onderzoek naar de invloed van jarenlange intensieve bemesting met zuiveringsslib op de zware-metalensamenstelling van grond en gewas van landbouwpercelen van het trappistenklooster de Koningshoeven te Moergestel.
IB-nota nr. 10 (1974).
4. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
Opvang en behandeling van perkolatiewater van afvalstortterreinen.
Reeks Bodembescherming nr. 35 (1984).
5. T. Breimer en K.W. Smilde.
De effecten van organische mestdoseringen op de zware metaalgehalten in de bouwvoor van akkergronden.
Proefstation en Consulentschap in Algemene Dienst voor de Akkerbouw en de Groenteteelt in de Vollegrond, Themadag "Organische stof in de akkerbouw". Themaboekje nr. 7, 54 (1986).
6. -
Advies besluit dierlijke meststoffen.
Rapport Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming, Leidschendam (1986).
7. W.H. van Riemsdijk, Th.M. Lexmond en F.A.M. de Haan.
Fosfaat- en kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie Gelderland.
Rapport LH, Sectie Bodemhygiëne en Bodemverontreiniging.
Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding (1983).
8. C.J. Prins
Koper in de landbouw 1980-1985
Maandstat. Landb. (CBS) 86/6, 37 (1986).

9. -
Discussienota Bodemkwaliteit.
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en
Milieubeheer, 29 april 1986.
10. A. Breeuwsma.
Natuurlijke gehalten zware metalen in zandgronden.
Notitie voor de werkgroep Referentiewaarden (1986).
11. M.C. Rang, C.E. Kleijn en C.J. Schouten.
Historic changes in the enrichment of fluvial deposits with heavy
metals.
In: Proc. 2nd Scientific Assembly of Intern. Assoc. of Hydrol.
Sciences, Boedapest (1986).
12. Th. Edelman.
Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische
stoffen in de bodem van Nederland; een eerste verkenning.
RIN-rapport 83/8 (1983).
13. J.A. McKeague en M.S. Wolynetz.
Background levels of minor elements in some Canadian soils.
Geoderma 24, 299 (1980).
14. M.C. Rang en P.M.J. Huigen.
Achtergrondgehalten van zware metalen in de Zuid Limburgse Bodem.
In: Nederlandse geografische studies, in voorbereiding (1986).
15. W. van Driel en K.W. Smilde.
Heavy-metal contents of Dutch arable soils.
Landwirtsch. Forsch. Kongressband 1981, Sonderheft 38, 305 (1982).
16. Th.M. Lexmond en Th. Edelman.
Voorlopige referentiewaarden en huidige achtergrondgehalten voor
een aantal zware metalen en arseen in de bovengrond van natuurter-
reinen en landbouwgronden.
Bijlage 4 bij het advies Bodemkwaliteit, VTCB A86/02-II,
Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming, Leidschendam
(1986).
17. W.J.M. Sprong, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke
Ordening en Milieubeheer, Persoonlijke mededeling (1986).

18. W.S.M. van der Ven, J. Gerbens, W. van Driel, J.J.M. de Goeij,
P.S. Tjioe, C. Holzhauser en J.H.P. Verweij.
Spoorelementen in koeien uit gebieden langs Rijn en IJssel.
Landbouwkundig Tijdschrift 89 (8), 262 (1977).
19. C.E. Kleijn en M.C. Rang.
Bodemverontreiniging met zware metalen. Een onderzoek naar de
ruimtelijke en temporele variatie in het zware metalengehalte van
de bodems in het winterbed van de Maas ten Noorden van Maastricht.
Rapport R.U. Utrecht, Geografisch Instituut, Vakgroep Fysische
Geografie (1984).
20. M.C. Rang, C.E. Kleijn en C.J. Schouten.
Bodemverontreiniging met zware metalen in een deel van het win-
terbed van de Maas.
K.N.A.G., Geografisch Tijdschrift nr. 4 (1985).
21. M.C. Rang, C.E. Kleijn en C.J. Schouten.
Mapping of soil pollution by application of classical geomorpholo-
gical and pedological field techniques.
In: Proceedings of the first international conference on
geomorphology, Manchester, sept. 1985. John Wiley Press, Cambridge
(1986).
22. M.C. Rang.
Verontreinigde rivier- en beekdalen in Zuid-Limburg.
In: Planologische discussiebijdragen. Stichting Planologische
discussiedagen, Delft (1986).
23. -
Roeroevers, verslag van een inventariserend onderzoek in het kader
van het provinciale bodemsaneringsprogramma 1985.
Rapport Provinciale Waterstaat in Limburg, Afdeling Milieuhygiëne
(1985).
24. A.J. Baars, W.G. Beeftink en J.J. Pekelder.
Milieucontaminatie door metalen en fluor op het verdronken land
van Saeftinge en de effecten ervan op schapen.
Rapport Centraal Diergeneeskundig Instituut, Delta Instituut voor
Hydrobiologisch Onderzoek en Gezondheidsdienst voor Dieren in
West- en Midden-Nederland (1986).

25. R. van Apeldoorn.
Koper in Nederland.
Rapport RIN-Leersum (1980).
26. W. van Driel.
Contaminanten in havenslib. Samenstelling van de bovenlaag van
22 loswallen.
Rapport IB (1980).
27. Th.M. Lexmond, Landbouwniversiteit, Wageningen, persoonlijke
mededeling (1986).
28. A.A.M. Kusse.
Gegevens Meetnet Grondwaterkwaliteit (RIVM).
Persoonlijke mededeling (1986).
29. S. de Haan, H. Rethfield en W. van Driel.
Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in
soils depending on their clay and humus content and cation-exchange
capacity.
IB-rapport 9-85 (1985).
30. M.P.C. de Vries en K.G. Tillier.
Sewage sludge as a soil amendment, with special reference to Cd,
Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. Comparison of results from experiments
conducted inside and outside a greenhouse.
Environm. Pollut. 16, 231 (1978).
31. B. van Luit en P.H. Hotsma.
Kopervoorziening van kleigronden verdient meer aandacht.
Boerderij 64 6 AK (1979).
32. E.O. Mulder
Over de betekenis van koper voor de groei van planten en micro-
organismen. In het bijzonder een onderzoek naar de oorzaak van de
ontginningsziekte.
Proefschrift, Landbouwhogeschool Wageningen (1938).
33. J. Hartmans.
De kopervoorzieningstoestand van het rundvee.
De Buffer 31(2), 54 (1985).
34. W.T. Binnerts.
Het kopergehalte van runderlevers volgens slachthuisonderzoek.
De Buffer 31(2), 59 (1985).

35. Ch.H. Henkens

Bedeutung des Kupfers für Ackerbau und Grünland.

Landw. Forsch. 16, 56 (1962).

36. -

Signaalwaarden voor de gehalten van milieukritische stoffen in grond met het oog op landbouwkundige gebruiksmogelijkheden van verontreinigde bodems.

Landbouw Advies Commissie Milieukritische Stoffen (1986).

37. J. Hartmans

Hoe chronische kopervergiftiging bij schapen te voorkomen?

Tijdschr. Diergeneesk. 100, 379 (1975).

38. Th.M. Lexmond.

A contribution to the establishment of safe copper levels in soil.

In: Copper in animal waste and sewage sludge.

P.L'Hermite en J. Dehandschutter (Eds). Reidel, Dordrecht (1981).

Hoofdstuk 6. VOEDING

6.1 Inleiding

Een belangrijk aspect bij de beoordeling van de niveaus van verontreinigende stoffen in het milieu is de blootstelling van de mens aan deze stoffen. Ten aanzien van koper kan gesteld worden, dat de opneming door de mens hoofdzakelijk plaatsvindt via de voeding.

Dit hoofdstuk bevat een overzicht van de gegevens omtrent de aanwezigheid van koper in Nederlandse plantaardige en dierlijke voedingsmiddelen.

Daarnaast wordt aandacht besteed aan de overdracht van koper naar (consumptie)gewassen en dieren.

Tevens wordt de totale koperinneming via het voedingsmiddelenpakket in Nederland beoordeeld tegen de achtergrond van de grenswaarden die zijn vastgesteld voor de aanbevolen en maximaal toelaatbare dagelijkse koperinneming.

6.2 Koper in dierlijke produkten van landbouwhuisdieren

6.2.1 Koperabsorptie door landbouwhuisdieren

Er is relatief veel onderzoek verricht naar de mineralen- en sporelementbehoefte van landbouwhuisdieren. Ten aanzien van koper is gebleken dat, evenals bij de mens, een voldoende voorzieningstoestand van belang is voor een optimaal functioneren van het dier. Aan de meeste voeders voor landbouwhuisdieren wordt dan ook koper toegevoegd. Deze toevoegingen dekken in het algemeen ruimschoots de fysiologische behoefte van het dier. Dit geldt vooral voor mestvarkensvoer, waaraan in het recente verleden aanzienlijke hoeveelheden koper werden toegevoegd ter verhoging van de voederconversie en verbetering van de groei. De koperniveaus in dierlijke produkten worden in belangrijke mate bepaald door de kopergehalten van de voeders en door de efficiëntie van de koperbenutting door het dier. In tabel 6.1 is een overzicht gegeven van de gemiddelde kopergehalten in diervoeders. De gegevens zijn verzameld door de NRLO-werkgroep "Mineralen in krachtvoer in relatie tot bemesting en milieu" (1), met uitzondering van de gegevens over de kunstmelkvoeders voor mestkalveren, welke afkomstig zijn van het RIKILT (2).

Tabel 6.1: Gemiddelde kopergehalten in mengvoeders voor landbouwhuisdieren (1,2).

	Gemiddeld Cu-gehalte mg/kg	Norm (3) ¹⁾ mg/kg	Cu-absorptie door het dier %
Rundvee	25	35 (50)	0-10
Biggen	160	175	0-10
Zeugen	27	35 (50)	0-10
Mestvarkens	93	35 (100)	0-10
Mestkalveren (kunstmelk)	5	30	40-50
Legpluimvee	16	35 (50)	0-10
Slachtpluimvee	33	35 (50)	0-10

1) Maximaal toelaatbare gehalte ten tijde van het MIK-onderzoek (1983/1984) is, indien afwijkend, aangegeven tussen haakjes.

Uit tabel 6.1 is af te leiden dat de absorptie van oraal opgenomen koper bij landbouwhuisdieren in het algemeen zeer gering is. Een uitzondering wordt gevormd door mestkalveren, die 40-50% van het opgenomen koper absorberen (4). Zowel fysiologische factoren als de vorm waarin het koper wordt aangeboden (in opgeloste vorm) zullen hierbij een rol spelen.

Door diverse instanties is een onderzoek uitgevoerd naar de spoor-elementgehalten in koeien uit gebieden langs Rijn en IJssel (5). In dit onderzoek bleken de aanzienlijk verhoogde kopergehalten in de bodem niet te leiden tot een statistisch significante verhoging van de koperniveaus in runderweefsels (zie tabel 6.2). Hierbij dient wel opgemerkt te worden, dat de kopergehalten in het gras slechts in beperkte mate verhoogd waren.

Tabel 6.2: Kopergehalten in grond, gras en runderweefsels uit gebieden langs Rijn en IJssel (5).

Lokatie	Cu-gehalte				
	Grond 1)	Gras 1)	Vlees 2)	Lever 2)	Nier 2)
Beusichem 3)	160	18 $\pm$ 4	2,6 $\pm$ 0,4	60 $\pm$ 51	4,1 $\pm$ 0,2
Wilp 4)	170	14 $\pm$ 2	3,5 $\pm$ 1,1	52 $\pm$ 38	4 $\pm$ 2
Afferden 4)	30	13 $\pm$ 2	2,5 $\pm$ 0,5	33 $\pm$ 32	4,2 $\pm$ 0,9

1) Cu-gehalte in mg/kg droog gewicht

2) Cu-gehalte in mg/kg vers gewicht

3) 4 koeien onderzocht

4) 5 koeien onderzocht

Tabel 6.3: Kopergehalten (in mg/kg vers produkt) in dierlijke producten van landbouwhuisdieren.

Produkt	N	Spreiding	Mediaan	Bron
<u>Onbewerkte produkten</u>				
Rundvlees	16	0,39-2,2	1,4	RIV, 1980 (9)
Varkensvlees	15	0,32-4,3	1,6	RIV, 1980 (9)
Kalfsvlees	20	0,42-13,4	1,4	RIKILT, 1983 (7)
Schapevlees	8	0,98-1,9	1,4	RIV, 1980 (9)
Paardevlees	28	0,4-3	1,3 ¹⁾	KvW Friesland, 1977 (6)
Kippevlees	52	0,2-0,8		KvW Friesland, 1977 (6)
Varkenslever	21	5,7-69	20 ¹⁾	KvW Friesland, 1979 (6)
Varkenslever	7	5,2-58	9,9	RIKILT, 1986 (8)
Kalfslever	40	5,3-560	165	RIKILT, 1983/1985 (2)
Schapelever	9	11-220	37	RIV, 1980 (9)
Schapelever	52	1,5-297	93 ¹⁾	CCR, 1977 (10)
Kippelever	22	2,7-5,8	3,8	RIV, 1980 (9)
Rundernier	29	2,6-5,5	3,6	RIV, 1980 (9)
Varkensnier	20	3,2-12	6,6	RIV, 1980 (9)
Kalfsnier	20	2,6-12,3	5,0	RIKILT, 1983 (7)
Schapenier	8	2,5-4,8	3,4	RIV, 1980 (9)
Eieren	81	0,6-0,8		KvW Friesland, 1976 (6)
<u>Vleeswaren</u>				
Leverworst	11	2,1-36	20 ¹⁾	KvW Friesland, 1979 (6)
Leverpastei	11	1,2-4,7	2,7 ¹⁾	KvW Friesland, 1979 (6)
Leverworst	21	1,4-43	7,4	KvW Friesland, 1980 (6)
Andere vleeswaren	67	0,4-1,8	0,8	KvW Friesland, 1980 (6)
Orgaan vleeswaren	25	2,9-18	7,6	KvW Den Haag, 83/84 (6)
Andere vleeswaren	69	0-1,8	0,7	KvW Den Haag, 83/84 (6)
Boterham- en rookworst	17	0,2-2,4	1,1	RIV, 1980 (6)
Andere vleeswaren	28	0,3-1,0		RIV, 1980 (6)
Nierprodukten	7	3-5		CIVO-TNO, 1976/1977 (6)
Tongeworst	16	1,5-3,8		CIVO-TNO, 1976/1977 (6)
Andere vleeswaren	60	0,4-1,4		CIVO-TNO, 1976/1977 (6)
<u>Melk en zuivelprodukten</u>				
Melk	81	0,040-0,240	0,075	RZS, 1976 (6)
Melk	20	0,015-0,040	0,026	KvW Friesland, 1982 (6)
Melk, yoghurt, karnemelk	28	0,025-0,065		KvW Friesland, 1975 (6)
Koffiemelk, fles	15	0,050-0,500	0,140	KvW Friesland, 1975 (6)
Koffiemelk, blik	7	0,050-1,000	0,300	KvW Friesland, 1975 (6)
Zuivelprodukten ²⁾	18	0,012-0,210	0,049	KvW Friesland, 1982 (6)
Kaas	51	0,3-2,5	0,4	KvW Friesland, 1982 (6)
Buitenlandse kaas	21	0,2-6,7	0,5	KvW Friesland, 1982 (6)
IJs	103	0-6,6	0,4	KvW Friesland, 1982 (6)

1) gemiddelde

2) uitgezonderd chocolademelk

Het geabsorbeerde koper wordt grotendeels opgeslagen in de lever. Abdelrahim (4) vond bij kalveren ca. 90% van de geabsorbeerde hoeveelheid koper terug in de lever.

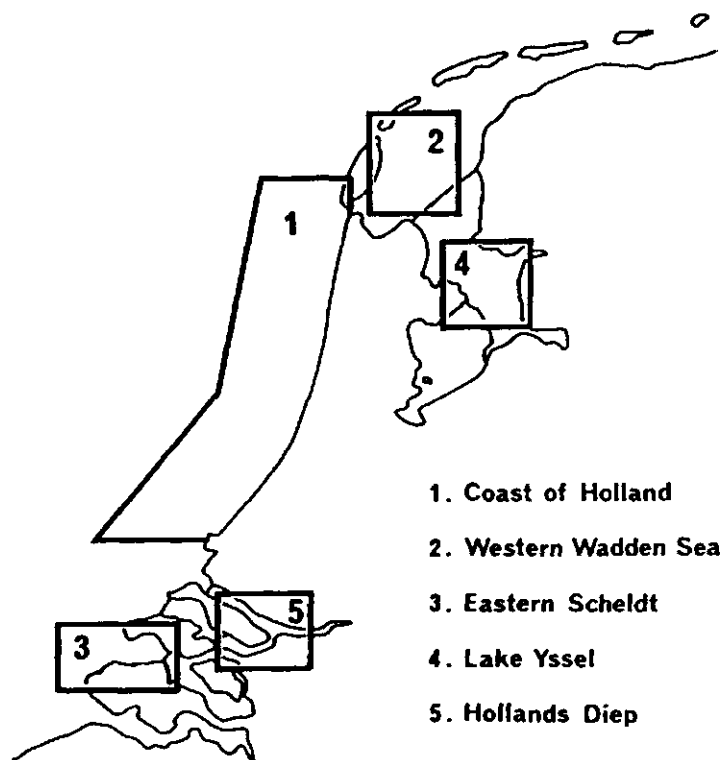
6.2.2 Kopergehalten in dierlijke produkten

In tabel 6.3 wordt een overzicht gegeven van kopergehalten die gevonden zijn in dierlijke produkten van Nederlandse oorsprong. De kopergehalten in dierlijke produkten liggen in het algemeen op een laag niveau. De mediaanwaarden voor de kopergehalten van diverse vleessoorten liggen op ca. 1,4 mg/kg, terwijl de mediaanwaarden voor nieren variëren van 3,4 tot 6,6 mg/kg. In levers worden in het algemeen hogere koperniveaus aangetroffen. Zoals reeds in 6.2.1 is gesteld wordt dit veroorzaakt door het feit, dat het geabsorbeerde koper grotendeels wordt opgeslagen in de lever.

De hoogste kopergehalten zijn gevonden in kalfslevers. Kalveren worden in het algemeen, mede afhankelijk van de koperstatus van het moederdier, geboren met een aanzienlijke koperreserve die grotendeels is opgeslagen in de lever (2). Het RIKILT vond in levers (n=13) van tijdens of direct na de geboorte overleden kalveren een gemiddeld kopergehalte van 73 mg/kg, waarbij de gehalten varieerden van 18 tot 105 mg/kg. Gebleken is, dat het koperniveau in de lever nog aanzienlijk kan stijgen gedurende de mestperiode, hetgeen het gevolg is van de zeer efficiënte benutting van het in het voer aanwezige koper (2). Met uitzondering van leverbevattende produkten liggen ook in vleeswaren de kopergehalten zeer laag, evenals in melk en zuivelprodukten.

6.3 Koper in visserijprodukten

In het kader van het LAC-monitoringprogramma "Project Registratie Visverontreiniging" worden sinds 1977 diverse vissoorten en schaal- en schelpdieren onderzocht op o.a. koper. De vangstlokaties voor dit onderzoekprogramma zijn weergegeven in figuur 6.1.



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

Tot 1982 werden, voor zover mogelijk, ieder kwartaal monsters genomen. Vanaf 1982 werd tot een eenmalige bemonstering, vallend in de maanden oktober en november, overgegaan in verband met de in voorgaande jaren geconstateerde afwezigheid van belangrijke seizoensinvloeden. Vanaf 1982 werd schol uit het monitoringprogramma geschrapt in verband met de grote overeenkomst met tong. In datzelfde jaar werd snoekbaars uit het Hollands Diep in het programma opgenomen.

Alle onderzochte vissoorten bestonden uit mengmonsters (ca. 20 kg), die alleen het eetbare gedeelte bevatten. Garnalen werden gekookt maar ongepeld onderzocht. De mengmonsters hadden een samenstelling, die representatief is voor hetgeen de consument wordt aangeboden. De monsternamen en -voorbereiding werden uitgevoerd door het RIVO en IVP-TNO. Het RIKILT verzorgde de analyses. De analyseresultaten die in dit monitoringprogramma werden verkregen gedurende de periode 1977-1984, zijn samengevat in tabel 6.4.

Tabel 6.4: Kopergehalten (in mg/kg vers produkt) in visserijprodukten, gevonden in het LAC-Project Registratie Visverontreiniging (11).

Vissoort	Vangstplaats 1)	Periode	N	Spreiding	Gemiddelde
Tong	1	1977-1984	21	0,20-0,72	0,39
Schol	1	1978-1981	14	0,21-0,98	0,42
Haring	1	1978-1984	14	0,21-2,4	1,0
Kabeljauw	1	1978-1984	17	0,18-1,7	0,48
Snoekbaars	4	1977-1984	19	0,20-1,8	0,44
Snoekbaars	5	1982-1984	3	0,20-0,34	0,27
Aal	4	1977-1984	17	0,34-1,8	0,91
Garnaal	2	1977-1984	21	7,2-23	13
Mossel	3	1977-1984	20	1,1-4,9	2,1

1) zie figuur 6.1

IVP-TNO verrichtte, in opdracht van de Directie van de Visserijen van het Ministerie van Landbouw en Visserij, een onderzoek naar de aanwezigheid van spoorelementen in voor de Nederlandse visserij van belang zijnde vispopulaties (12). Ook in dit onderzoek werden mengmonsters onderzocht bestaande uit minimaal 5 vissen. Voor iedere lokatie werd voor elke vissoort 1 mengmonster geanalyseerd. De monsternamen werden in 1983 uitgevoerd. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in tabel 6.5.

Het kopergehalte in zowel zoetwater- als zoutwatervis varieert in het algemeen van <0,1 mg/kg tot <2,0 mg/kg. Er is relatief weinig verschil tussen het gemiddelde gehalte aan koper van de verschillende vissoorten. Hogere kopergehalten worden gevonden in schaal- en schelpdieren. De hoge kopergehalten in garnalen worden veroorzaakt door de aanwezigheid van hoge haemo-cyanine-koperniveaus in het bloed van deze organismen. De dagelijkse koperinneming via visserijprodukten bedraagt in Nederland ca. 2,1 µg (11).

IVP-TNO verrichtte een onderzoek naar de invloed van pellen op onder andere het kopergehalte in garnalen (13). Dit onderzoek werd uitgevoerd in verband met geconstateerde verschillen in de kopergehalten in garnalen welke gevonden werden in het LAC-monitoringprogramma en in het, door IVP-TNO sinds 1979 in opdracht van het RIZA uitgevoerde Joint Monitoring Programma (zie tabel 6.6).

Tabel 6.5: Kopergehalten (in mg/kg vers produkt) in voor de Nederlandse visserij van belang zijnde vispopulaties (12).

Soort	Vangst- plaats 1)	Cu-gehalte	Soort	Vangst- plaats 1)	Cu-gehalten
Tong	A	<0,2	Griet	A	<0,2
	B	<0,2		B	<0,2
	C	0,2		C	0,2
Schol	A	<0,1	Kabeljauw	A	<0,1
	B	<0,1		F	0,1
	C	<0,2		G	<0,1
Schar	A	<0,1	Wijting	H	<0,1
	B	0,3		I	0,1
	C	<0,1		K	<0,1
Tongschar	D	<0,2	Koolvis	G	0,3
	E	0,1			
Tarbot	A	<0,1	Schelvis	K	<0,1
	B	<0,1		L	<0,1
	C	0,3	Heek	M	0,2
Leng	G	0,4	Doornhaai	A	0,2
				B	0,3
Rode poon	A	<0,1		C	0,2
Haring	A	0,9	Rog	A	<0,1
	F	0,5			
	I	0,8	Kokkel	N	1,1
	M	0,4		O	0,8
Sprot	G	0,7		P	0,9
	M	0,7			
Makreel	A	0,6			
	F	0,5			
	I	0,7			
	M	0,5			

1)

A = zuidelijke Noordzee

B = westkust Denemarken

C = oostkust Engeland

D = ten noorden van de Waddeneilanden

E = ten westen van de Doggersbank

F = centrale Noordzee

G = noordelijke Noordzee

H = Engels Kanaal

I = ten noord-westen van Schotland

K = Noordzee

L = ten westen van Schotland

M = ten zuiden van Ierland

N = Westerschelde

O = Oosterschelde

P = Waddenzee west

In het JMP worden gepelde garnalen onderzocht, terwijl voor het LAC-monitoringprogramma de garnalen alleen worden gekookt. Uit het onderzoek van IVP-TNO bleek, dat de verschillen in de gevonden gehalten grotendeels verklaard konden worden op basis van het verschil in de monsterbewerking. Het pellen van gekookte garnalen leidde tot een verlaging van het kopergehalte met een factor 1,6. Bij rauwe garnalen bedroeg de verhouding ongepeld-gepeld 2,5.

Tabel 6.6: Het gehalte aan koper in garnalen, onderzocht in het kader van het Joint Monitoring Programme (JMP) (14) en het LAC-registratieproject (11).

Vangstplaats	Cu (mg/kg vers produkt)	
	Spreiding	Mediaan
Westerschelde (JMP)	3,2-5,9	4,2
Meetpost Noordwijk (JMP)	3,5-9,3	5,4
Maasvlakte (JMP)	2,0-6,6	5,4
Waddenzee (JMP)	3,2-6,7	4,8
Eems-Dollard (JMP)	3,0-10,0	5,1
Waddenzee (LAC)	7,2-23	12

De relatie tussen de Cu-gehalten in vis en de Cu-niveaus in het aquatisch milieu waarin deze dieren leven is in het algemeen zwak. IVP-TNO verrichtte, in opdracht van de Directie van de Visserijen, een onderzoek naar metaalgehalten in baars uit de Nieuwe Merwede, het IJsselmeer en Fluessen (15). Genoemde gebieden kunnen gekwalificeerd worden als, respectievelijk, sterk, matig en zwak gecontamineerd. Baars werd als monitororganisme gekozen omdat baars vrijwel niet migreert uit zijn verblijfsgebied. Voor baars uit de Nieuwe Merwede en het IJsselmeer bleken de Cu-gehalten significant negatief gecorreleerd met de leeftijd en de lengte. Voor baars uit de Fluessen werd een significante positieve correlatie gevonden tussen genoemde parameters. Het geschatte kopergehalte in baars uit de Nieuwe Merwede (0,12-0,16 mg/kg) en het IJsselmeer (0,11-0,16 mg/kg) verschilde niet significant van elkaar over het gehele onderzochte leeftijdsklassegebied. Het gehalte aan koper in baars uit Fluessen (0,10-0,12 mg/kg) lag weliswaar significant lager totdat een leeftijdsklasse van 6 jaar werd bereikt, het verschil was echter marginaal.

Ook Holm (16) vond geen duidelijke relatie tussen de koperniveaus in vis en de contaminatiegraad van het aquatisch milieu.

Del Castilho et al. (17) vonden een relatie tussen het blootstellingsniveau in termen van dialyseerbaar "vrij" koper en het kopergehalte in de mossel *Dreissena Polymorpha*. Voorspelling van de koperniveaus in de mossel bleek echter gecompliceerd door de rol van biologische regulerende mechanismen en/of door competitie met andere metalen voor dezelfde bindingsplaatsen in het organisme.

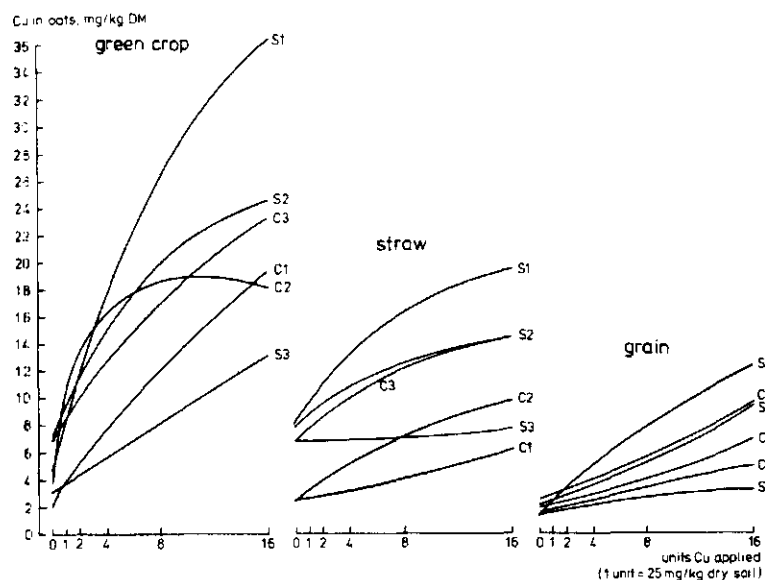
6.4 Koper in land- en tuinbouwgewassen

6.4.1 Koperopname door gewassen

In Nederland is met name door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid veel onderzoek verricht naar de overdracht van zware metalen van grond naar gewas. De diverse onderzoekingen hadden voornamelijk betrekking op de teelt van gewassen op gronden die waren verontreinigd met onder andere zware metalen door het toedienen van oplosbare metaalverbindingen of door het opbrengen van havenslib, zuiveringsslib of huisvuilcompost. Deze verschillende onderzoeken zullen hier apart worden besproken.

Koperzouten

Door het IB werd, in samenwerking met het Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt in Münster, een potproef uitgevoerd, waarbij aan zes zand- en kleigronden verschillende hoeveelheden koperacetaat werden toegevoegd (18). Als proefgewas werd haver gebruikt. Naast effecten op de opbrengst werd tevens de metaalopname bestudeerd. De resultaten van deze studie zijn weergegeven in figuur 6.2. Verhoging van de koperacetaattoediening leidde tot een verhoging van de kopergehalten in het gewas. Het sterkste effect werd waargenomen bij het 3 maanden oude gewas. De lagere koperopname op zandgrond S3 werd toegeschreven aan de relatief hoge CEC en het hoge organische-stofgehalte van deze grond.



Figuur 6.2: Effect van koper, toegediend aan de grond als acetaat op de kopergehalten in het volgroeide gewas (straw, grain) en in het 3 maanden oude, nog groene gewas (green crop) (C 1,2,3: kleigronden; S 1,2,3: zandgronden) (18).

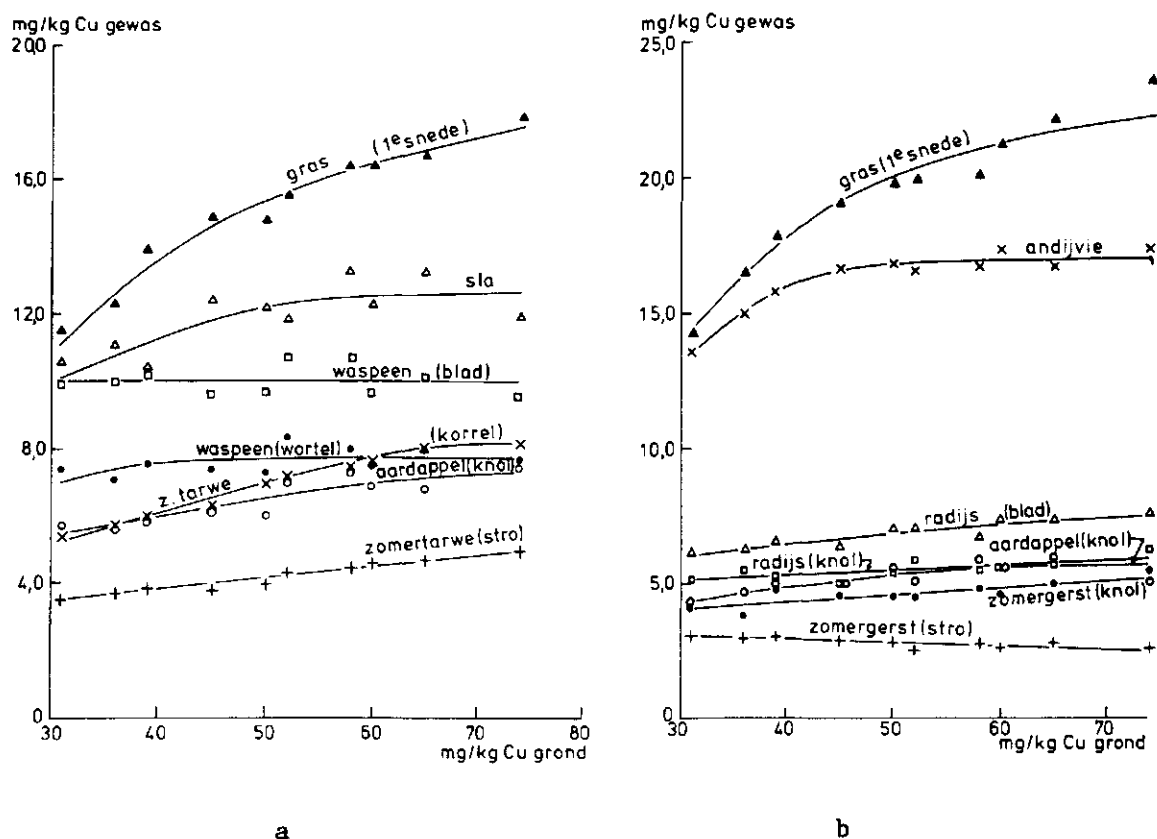
Lexmond (19) voerde een veldexperiment uit, waarin de invloed van de toevoeging van kopersulfaat aan grond op de opbrengst en het kopergehalte van snijmais werden bestudeerd. Als grondsoort werd een licht lemige zandgrond (1,6% organische stof) gebruikt. De pH (KCl) van de grond varieerde van 3,6-5,9. Bij de laagste pH bleek verhoging van de kopersulfaatgift te leiden tot een sterke stijging van het kopergehalte in het gewas. Bij stijgende pH nam de invloed van het koper-niveau in het substraat op de kopergehalten in het gewas zeer snel af. In het algemeen is het moeilijk de resultaten van met metaalzouten uitgevoerd onderzoek direct te extrapoleren naar de praktijk, waarin het koper in andere vormen aan de grond is toegediend.

Havenslib

In 1977 en 1978 werd door het IB een potproef uitgevoerd, waarbij rivierklei (Noordbovenpolder) voor 3 tot 30 volumepercenten werd vervangen door gecontamineerd havenslib (Oostabtpolder) (20). Dit onderzoek werd primair opgezet om de overdracht van cadmium te bestuderen, maar ook andere metalen waaronder koper werden onderzocht. De rivierklei bevatte 31 mg/kg Cu. Door de toevoegingen van havenslib steeg de Cu-concentratie uiteindelijk tot 74 mg/kg.

In 1977 werden de gewassen aardappel, waspeen, sla, gras en zomertarwe onderzocht en in 1978 aardappel, radijs, andijvie, Engels raaigras en zomergerst. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in de figuren 6.3a en 6.3b.

De reactie op de verhoging van de Cu-gehalten in de grond verschilde per gewas. Gewassen die een duidelijke verhoging van het Cu-gehalte te zien gaven waren onder andere gras, sla, andijvie en zomertarwe. De relatie tussen het totaal Cu-gehalte in de grond en het Cu-gehalte in het gewas was niet altijd even duidelijk.



Figuur 6.3: Kopergehalten van gewassen, geteeld op mengsels van niet gecontamineerde rivierklei en havenslib, in relatie tot het kopergehalte van het substraat (20)
(a: onderzoek 1977; b: onderzoek 1978). De kopergehalten van grond en gewas zijn uitgedrukt in mg/kg droge stof.

Tevens werd door het IB een onderzoek uitgevoerd, waarbij op havenslibgronden, variërend in herkomst, zwaarte en rijpingsgraad en op twee daarmee qua zwaarte en pH vergelijkbare rivierkleigronden de volgende gewassen werden geteeld: aardappelen, wortelen, radijs, ui, sla, Engels raaigras, zomertarwe en stamslabonen (21,22). Enkele grondparameters zijn weergegeven in tabel 6.7. De in deze tabel gebruikte termen licht en zwaar hebben betrekking op de textuur van de grond. De Cu-gehalten in grond werden bepaald na een ontsluiting met zwavelzuur en salpeterzuur.

Tabel 6.7: Chemische samenstelling van de gronden, gebruikt voor de potproef met diverse gewassen (21,22).

Grond	CaCO ₃ %	Org. stof %	< 16 µm %	Cu mg/kg d.s.
Broekpolder 7, 1967 (licht)	15,7	6,0	31,0	99
Broekpolder 7, 1967 (zwaar)	17,4	10,2	49,6	193
Broekpolder 1, 1971 (licht)	9,7	4,2	20,4	137
Broekpolder 1, 1971 (zwaar)	13,9	12,9	49,8	145
Steendijkpolder, 1964 (licht)	10,2	5,8	19,2	103
Steendijkpolder, 1964 (zwaar)	13,5	10,5	37,3	233
Kralingerpolder, 1972 (licht)	12,3	8,8	33,0	113
Kralingerpolder, 1972 (zwaar)	12,0	13,8	52,5	206
Rivierklei Kesteren (licht)	10,6	1,3	26,2	12
Rivierklei Nieuwveen (zwaar)	2,0	5,2	55,2	14

Een overzicht van de Cu-gehalten die werden aangetroffen in de diverse gewassen is gegeven in tabel 6.8.

De op havenslib groeiende gewassen bevatten in het algemeen hogere kopergehalten dan de op referentiegronden verbouwde gewassen. De accumulatiefactor (Cu-gewas havenslib/Cu-gewas rivierklei) varieerde van 1,13 tot 6,56 met een gemiddelde van 2,09. Het meest opvallend zijn de hoge Cu-gehalten in zomertarwe(stro). Voor de meeste gewassen bleek er geen duidelijke relatie te bestaan tussen de totale Cu-gehalten in de grond en in het gewas. In vergelijking met een element als cadmium was de accumulatie van koper in het gewas beperkt van omvang.

De resultaten van de potproef werden tevens vergeleken met de resultaten van een praktijkbemonstering van loswallen. Voor aardappelen werden vergelijkbare resultaten verkregen, terwijl voor tarwe en gras respectievelijk lagere en hogere Cu-gehalten werden gevonden bij de potproef.

Tabel 6.8: Kopergehalten (in mg/kg droge stof) van gewassen geteeld op havenslib en rivierklei in een potproef (21,22).

Herkomst	Aardappel		Wortel		Radijs		Ui		Sla var.		Gras (snede)			Zomertarwe		Stamslaboort	
	knol	blad	peen	blad	knol	blad	bol	blad	D.M.	N.	1	2	3	korrel	stro	peul	blad
Broekpolder 7, (licht)	11,5	10,5	11,0	11,0	8	9,9	6,7	5,4	13,4	13,6	21	21,4	14,0	10,4	8,6	8,1	8,9
Broekpolder 7, (zwaar)	7,4	12,7	9,8	10,8	9	12,2	6,2	6,3	11,5	10,6	24	23,3	15,9	12,2	9,5	7,0	7,6
Broekpolder 1, (licht)	8,3	23,6	10,1	10,9	12	13,6	6,2	5,5	13,4	14,2	20	17,5	14,4	9,6	3,1	8,1	7,6
Broekpolder 1, (zwaar)	8,3	16,6	9,7	11,3	8	10,0	6,2	5,1	11,3	15,8	22	22,1	15,2	10,5	7,7	7,2	8,9
Steendijkpolder, (licht)	18,4	15,2	8,9	10,9	9	10,1	5,4	5,5	9,5	14,2	20	18,0	14,4	9,7	4,9	7,3	7,6
Steendijkpolder, (zwaar)	8,7	18,2	8,8	12,1	9	15,5	5,0	4,6	10,7	11,1	20	20,4	25,3	8,2	1,7	7,8	7,2
Kralingerpolder, (licht)	8,3	18,2	8,7	10,6	8	8,9	6,2	5,5	12,7	9,4	22	19,4	17,8	10,5	5,6	5,0	7,3
Kralingerpolder, (zwaar)	11,1	22,4	10,4	11,6	11	17,7	5,4	5,5	12,8	9,7	22	23,1	19,3	11,4	6,1	6,7	7,6
Rivierklei Kesteren (licht)	5,1	8,6	5,6	7,5	5	7,6	4,4	5,0	8,6	8,6	9	9,7	10,6	4,4	0,9	7,0	5,8
Rivierklei Nieuwveen (zwaar)	4,6	7,4	4,3	6,5	5	7,6	4,4	4,1	5,7	5,7	7	7,0	9,3	3,5	0,9	5,6	4,1
Accumulatiefactor	2,11	2,15	1,95	1,59	1,85	1,61	1,34	1,19	1,73	1,72	2,67	2,47	1,71	2,61	6,56	1,13	1,58
Acc.factor lichte gronden	2,40	2,11	1,95	1,55	1,85	1,40	1,39	1,20	1,78	1,80	2,59	2,28	1,52	2,54	6,17	1,13	1,59
Acc.factor zware gronden	1,83	2,18	1,95	1,63	1,85	1,82	1,30	1,18	1,68	1,65	2,75	2,66	1,90	2,68	6,94	1,14	1,58

Zuiveringsslib

Door het IB zijn diverse onderzoeken verricht naar de opname van koper door met name aardappelen uit rioolslib of met rioolslib behandelde gronden (23). In 1972 werd gestart met een experiment, waarbij zand- en kleigronden in diverse verhoudingen werden gemengd met rioolslib uit Leeuwarden. De gebruikte zand- en kleigrond bevatte respectievelijk 22 en 32 mg Cu/kg. Het Cu-gehalte in het toegepaste rioolslib bedroeg 933 mg/kg, hetgeen hoger is dan de maximaal toegestane concentratie voor slib met een agrarische bestemming.

Menging van zandgrond met 10% van het bovengenoemde slib leidde tot een verhoging van het Cu-gehalte in de aardappelknol van 5,6 mg/kg naar 7,5 mg/kg (d.s.). In aardappels verbouwd op de kleigrond werd een Cu-gehalte van 5,4 mg/kg gevonden. Na toevoeging van 10% slib werd een gehalte van 6,0 mg/kg gevonden.

Daarnaast werden aardappelen verbouwd op 100% rioolslib van verschillende herkomst. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in tabel 6.9.

Tabel 6.9: Kopergehalte in aardappelen, verbouwd op rioolslib (23).

Herkomst	Cu mg/kg d.s.	
	Slib	Aardappelknol
Leeuwarden	933	8,6
Apeldoorn	542	7,7
Leiden	1084	5,6
Eindhoven	3422	7,7
Assen	497	7,2
Heerlen	197	7,3

Zoals uit tabel 6.9 valt af te leiden waren de Cu-gehalten in de aardappels niet gerelateerd met de Cu-niveaus in het slib.

In een onderzoek naar het gebruik van rioolslib als organische meststof werd vloeibaar rioolslib uit Almelo (1410 mg/kg Cu) en Alkmaar (483 mg/kg Cu) toegevoegd aan zandgrond (22 mg/kg Cu). Gedurende 1 jaar werd 5 maal een hoeveelheid rioolslib toegediend.

In totaal werd 22,5 ton droge stof/hectare opgebracht. Aardappelen (knol) verbouwd op de niet met rioolslib behandelde grond bevatten gemiddeld 6,0 mg/kg Cu (d.s.). Na de beschreven behandeling van de grond met rioolslib uit Almelo en Alkmaar werden in de aardappelen Cu-gehalten van respectievelijk 7,8 mg/kg en 4,6 mg/kg gevonden.

Vanaf 1977 werd een onderzoek uitgevoerd met rioolslib als organische meststof in grootschalige veldexperimenten. Dit onderzoek werd gesubsidieerd door de Stichting Toegepast Onderzoek Reiniging Afvalwater (STORA) en uitgevoerd door het IB in samenwerking met het Proefstation voor de Akkerbouw en de Groenteteelt in de Vollegrond (PAGV) (23). In dit onderzoek werd bij verschillende bedrijven in Nederland rioolslib toegediend aan landbouwgronden met hoeveelheden van, respectievelijk 0, 10 en 20 ton droge stof/hectare per 2 jaar. De Cu-gehalten in het rioolslib lagen beneden de richtlijn voor de toepassing van zuiveringsslib in de landbouw. Bij de meeste lokaties werd na een periode van 1-3 jaar een lichte verhoging van de Cu-gehalten in aardappels als gevolg van de toediening van rioolslib geconstateerd. Gesommeerd over alle lokaties bedroegen de gemiddelde Cu-concentraties in aardappelen (knol) 3,8, 4,6 en 4,5 mg/kg (d.s.) bij de toedieningsniveaus van respectievelijk 0, 10 en 20 ton rioolslib/hectare per 2 jaar.

De Haan (24) toonde aan dat de toepassing van zuiveringsslib als meststof of grondverbeteringsmiddel voor grasland leidt tot een verhoging van de kopergehalten in gras.

Door het IB en het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw "De Dorschkamp" werd een onderzoek uitgevoerd naar de toepassing van zuiveringsslib als substraat voor bomen. Van de onderzochte loofboomsoorten werd alleen bij de zomereik en de zwarte els een toename van het Cu-gehalte in het blad geconstateerd als gevolg van de toepassing van zuiveringsslib.

Huisvuilcompost

Door het IB werd een onderzoek uitgevoerd naar de accumulatie van metalen als gevolg van langdurige toepassing van huisvuilcompost en het effect daarvan op de metaalgehalten in gewassen (23). Het onderzoek betrof een micro-plot experiment met 3 zandgronden en 3 kleigronden met een variërend kleigehalte. Huisvuilcompost werd aan deze gronden toegediend met hoeveelheden van 0, 10, 20, 30 en 40 ton/hectare per twee jaar gedurende de periode 1948-1971 en dezelfde hoeveelheid per jaar van 1972 tot 1979. In 1971 bedroeg het gemiddelde Cu-gehalte van de compost 745 mg/kg (d.s.). In 1973 werden op deze gronden aardappelen verbouwd en onderzocht op zware metalen. In tabel 6.10 zijn de resultaten van dit onderzoek voor de gronden zonder huisvuilcompost-toediening en de gronden met de hoogste huisvuilcompostdosering (13 x 40 ton/hectare) weergegeven. Hierbij zijn de gemiddelden voor de twee typen gronden gegeven.

Tabel 6.10: Gemiddelde Cu-gehalten in aardappels, verbouwd op 3 zanden 3 kleigronden met en zonder toediening van huisvuilcompost. (23).

Substraat	Cu (mg/kg d.s.)	
	Grond 1)	Aardappel 2)
Zandgrond, zonder huisvuilcompost	22	4,4
Zandgrond, met huisvuilcompost	76	5,3
Kleigrond, zonder huisvuilcompost	32	4,0
Kleigrond, met huisvuilcompost	106	5,0

- 1) Na 15 toedieningen van 40 ton huisvuilcompost gedurende de periode 1948-1975.
- 2) Na 13 toedieningen van 40 ton huisvuilcompost gedurende de periode 1948-1973.

Er werd een statistisch significante toename in de Cu-gehalten in aardappels als gevolg van de toepassing van huisvuilcompost geconstateerd.

In een tweede onderzoek werden huisvuilcompost, zuiveringsslib, stalmest, kunstmest en turfmoel met elkaar vergeleken als organische meststoffen voor landbouwgewassen op een zware rivierkleigrond in de Bommelerwaard (25). Voor dit onderzoek werd in 1951 een proefveld aangelegd. Voor de toedieningsniveaus en -frequenties van de verschillende meststoffen wordt verwezen naar bovengenoemde referentie.

Naast effecten op de opbrengst werd tevens gekeken naar de metaalopname door diverse gewassen. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in tabel 6.11. Voor gewassen verbouwd op met stalmest en turfmoel behandelde gronden, werden geen Cu-gehalten gerapporteerd.

Tabel 6.11: Cu-gehalten in suikerbieten (1979) en tarwe (1980) verbouwd op een zware kleigrond na langdurige toediening van diverse meststoffen (25). Alle Cu-gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg droge stof.

Toegediende meststof 1)	Meststof	Grond 2)	Suikerbiet		Zomertarwe	
			Biet	Loof + knop	Korrel	Stro
Huishvuilcompost ZSV	693	50	7,7	15,9	6,8	3,0
Huishvuilcompost NSV	268	40	6,0	16,2	6,7	2,7
Zuiveringsslib STV1	558	54	8,5	17,1	7,3	3,4
Zuiveringsslib KVH	658	47	6,2	15,3	7,2	3,7
Kunstmest	-	32	6,1	13,8	6,3	2,6

1) ZSV = zonder scheiding vooraf; NSV = na scheiding vooraf; STV1 = steekvast, met een laag gehalte aan zware metalen; KVH = korrelvormig, met een hoog gehalte aan zware metalen.

2) Bepaald in 1980.

Zoals uit tabel 6.11 valt af te leiden zijn de verschillen in de Cu-gehalten in de gewassen, welke voortvloeien uit de toepassing van verschillende meststoffen, gering. Het verschil tussen de effecten van steekvast en korrelvormig zuiveringsslib is terug te voeren op een kortere toedieningsduur van laatstgenoemde. In het onderzoek werden aanwijzingen gevonden, dat de zware metalen in het slib in het jaar van toediening of kort daarna beter voor de plant opneembaar zijn dan later.

Resumerend kan ten aanzien van de opname van koper door gewassen gesteld worden, dat deze beperkt van omvang is. Niettemin leidt een verhoging van de Cu-niveaus in de grond veelal tot een toename in de Cu-gehalten in de op deze gronden verbouwde gewassen. De mate waarin dit geschiedt is gewas-afhankelijk en wordt mede bepaald door bodemkarakteristieken zoals pH en organisch-stofgehalte. Dit zal echter niet leiden tot problemen met betrekking tot de humane consumptie. In het algemeen zal fytotoxiciteit een gevoeliger criterium zijn voor de Cu-gehalten in de bodem (zie hoofdstuk 5).

6.4.2 Kopergehalten in land- en tuinbouwgewassen en daarvan bereide producten

In tabel 6.12 wordt een overzicht gegeven van kopergehalten die zijn gevonden in Nederlandse land- en tuinbouwgewassen en daarvan bereide producten.

Niet alle bekende gegevens zijn opgenomen in tabel 6.12. Voor diverse producten zijn meerdere onderzoeken verricht. Voor elk produkt zijn slechts de resultaten van 1 onderzoek vermeld, tenzij de resultaten van andere onderzoekingen hiervan in sterke mate afwijken. Voor een meer volledig overzicht wordt verwezen naar de door Staarink en Hakkenbrak samengestelde contaminantenboekjes (6).

Tabel 6.12: Kopergehalten (in mg/kg vers produkt) in land- en tuinbouwgewassen en daarvan bereide producten.

Produkt	N	Spreiding	Mediaan	Bron 1)
<u>Groenten</u>				
Boerenkool	33	0,7-2,4	1,1	KvW Friesland, 1978
Kool	10	0,2-0,6	0,3	KvW Friesland, 1976
Bloem-, rode- en zuurkool	12	0,2-0,4		RIV, 1980
Spinazie	20	0,4-3	1,0	KvW Friesland, 1976
Andijvie	50	0,2-1,7	0,6	KvW Den Haag, 1979 2)
Winterwortelen	33	0,3-0,9	0,4	KvW Friesland, 1978
Wortelen	5	0,4-0,5		KvW Den Bosch, 1985
Wortelen (conserven)	17	0,1-1,0	0,4	KvW Haarlem, 1979
Snijbonen	24	0,3-0,8	0,6	KvW Den Haag, 1979 2)
Sperziebonen	10	0,3-1,7	0,8	KvW Friesland, 1976
Tuinbonen	7	0,0-2,0	1,4	KvW Den Bosch, 1983
Bonen (conserven)	23	0,4-4,2	0,5	KvW Haarlem, 1979
Peulvruchten	20	1,8-2,9	2,2 3)	KvW Friesland, 1976
Spruitjes	16	0,3-1,5	0,6	KvW Den Haag, 1979 2)
Witlof	61	0,2-1,1	0,7	KvW Den Haag, 1979 2)
Sla	158	0,2-2,1	0,6	KvW Den Haag, 1979 2)
Prei	5	0,2-0,6	0,2	KvW Den Bosch, 1983
Uien (incl. zilverui)	8	0,5-0,9		RIV, 1980
Radijs	80	0,0-0,6	0,2	KvW Den Haag, 1979 2)
Aubergine	8	0,2-0,6		KvW Den Haag, 1979 2)
Champignon	5	1,4-3,3		RIV, 1980
Asperge	9	0,6-1,4	0,8	KvW Den Bosch, 1983
Postelein	29	0,2-0,9	0,4	KvW Den Haag, 1979 2)
Selderij	12	0,3-1,1	0,6	KvW Den Haag, 1979 2)
Tomaten	38	0,3-0,9	0,5	KvW Den Haag, 1979 2)
Sojaproducten	10	0,2-13		KvW Friesland, 1982
Bieten	12	0,8-1,2		KvW Den Bosch, 1985
Aardappelen	101	0,3-2,9	1,2	KvW Friesland, 1979
Aardappelzoutjes	48	1,3-3,8	2,3	RIV, 1980

Vervolg tabel 6.12:

Produkt	N	Spreiding	Mediaan	Bron 1)
Aardappelzetmeel en -puree	10	0,1-4,0	2,2	RIV, 1980
Andere aardappel- produkten	42	0,4-3,3	0,6	RIV, 1980
<u>Granen</u>				
Tarwemeel	23	1,0-3,5	2,4	KvW Friesland, 1974
Tarwezemelen	6	10-15		KvW Maastricht, 1982
Roggemeel	13	2-3		KvW Friesland, 1974
Graanvlokken en -grutten	15	1-13	4	KvW Maastricht, 1982
Rijst	56	1-17	1,6	KvW Friesland, 1976
Müsli	14	2-8	5	KvW Maastricht, 1982
Witbrood	53	0,9-2,3	1,1	KvW Friesland, 1978
Bruinbrood	51	1,0-3,6	1,8	KvW Friesland, 1978
Roggebrood	24	1,3-3,0	2,0	RIV, 1980
Volkorenbrood	16	1,4-2,8	2,2	KvW Friesland, 1982
Kleinbrood	14	1,2-6,4	2,1	KvW Friesland, 1982
Beschuit	26	0,8-2,2	1,3	RIV, 1980
<u>Fruit</u>				
Aardbeien	5	<0,3-1,9	0,8 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Appel	50	<0,3-0,8	0,3 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Banaan	22	0,4-1,5	0,9 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Kers	5	0,8-2,5	1,4 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Kruisbes	5	1,2-3,3	1,9 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Mandarijn	6	<0,3-0,9	0,5 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Peer	10	0,4-1,1	0,6 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Pruim	7	0,5-2,4	1,1 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Sinaasappel	35	0,4-1,8	0,6 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Vijg	6	0,5-0,9	0,7 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Andere steenvruchten	12	0,7-1,7	0,9 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Andere citrusvruchten	11	0,4-0,9		RIVM, 1982-1983 (6,26)
Andere bessen	15	0,5-4,2	1,4 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Ander inheems fruit	23	<1,7	0,9 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Ander uitheems fruit	30	<2,5	1,0 3)	RIVM, 1982-1983 (6,26)
Ananas, blik	17	0,3-1,8	0,6	KvW Haarlem, 1979
<u>Diversen</u>				
Plantaardige vetten	31	0,0-0,1		KvW Friesland, 1979
Zeewier, gedroogd	50	0,2-3,8	1,4 3)	CIVO/IVV, 1982
Pinda's	10	4,7-12	8	RIV, 1982
Noten	16	2,6-21	10	RIV, 1982
Kruiden en specerijen	39	2,1-22	9	RIV, 1982
Mosterd	6	<1,5		RIV, 1982
Zout	12	0,0-0,3		KvW Friesland, 1981
Zeezout	16	0,0-4,9	0,4	KvW Friesland, 1981
Witte suiker	11	<0,2		KvW Friesland, 1982
Suikers	14	<1,2		KvW Friesland, 1982
Zoetwaren	19	0,0-4,7	0,6	KvW Friesland, 1982
Stroop	8	0,0-15	0,9	KvW Friesland, 1982

Vervolg tabel 6.12:

Produkt	N	Spreading	Mediaan	Bron 1)
Cacaoprodukten	30	0,3-9,7	4,4	KvW Haarlem, 1984
Druivesap	6	0,3-2,8		KvW Haarlem, 1978
Tomatensap	5	0,5-0,9		KvW Haarlem, 1978
Andere vruchtensappen	36	0,05-0,7		KvW Haarlem, 1978
Limonade gazeuse	27	0,01-0,1		KvW Haarlem, 1978
Vruchtenlimonade, gazeuse	11	0,02-0,1		KvW Haarlem, 1978
Bier	88	<0,03-0,07		KvW Haarlem, 1978
Wijn	97	0,0-1,7	0,2	KvW Haarlem, 1980
Koffie ⁴⁾	49	11-24		KvW Friesland, 1977
Oploskoffie ⁴⁾	6	0,4-1,3		KvW Friesland, 1977
Thee ⁴⁾	18	18-34		KvW Friesland, 1977

1) Ontleend aan referentie 6, tenzij anders vermeld

2) Ongewassen groenten

3) Gemiddelde

4) Gehalten in droge produkt. Bij koffie wordt slechts ca. 10% van het aanwezige koper eruit geëxtraheerd

De kopergehalten in groenten en fruit liggen in het algemeen rond de 1 mg/kg. In granen liggen de kopergehalten op een iets hoger niveau. De voor Nederlandse groenten, granen en fruit gerapporteerde kopergehalten zijn goed vergelijkbaar met buitenlandse onderzoeksgegevens (26,27).

De in de residubeschikking vermelde maximaal toegestane gehalten bedragen 3 mg/kg voor aardappelen, 50 mg/kg voor bladselderij en 20 mg/kg voor andere groenten en kruiden. Volgens het zoutbesluit is maximaal 0,5 mg/kg Cu toegestaan in keukenzout. Uit tabel 6.12 valt af te leiden, dat genoemde grenswaarden slechts bij uitzondering worden overschreden. Gezien het in hoofdstuk 6.7 gestelde kan aangenomen worden, dat een incidentele overschrijding van een grenswaarde geen gezondheidsrisico's met zich meebrengt.

Relatief hoge kopergehalten worden in het algemeen gevonden in koffie, thee en cacaoprodukten (o.a. chocolade). De door de Keuringsdienst van Waren te Haarlem gevonden kopergehalten in cacaoprodukten zijn laag in vergelijking met buitenlandse onderzoeksresultaten (6). Zo werden in een Zwitsers onderzoek (6) koperconcentraties van 15-67 mg/kg (mediaan: 40 mg/kg) gevonden in cacaopoeder.

Door het voormalige Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening werd een onderzoek verricht naar de invloed van koken in hard en zacht water op, onder andere, de kopergehalten in diverse groenten (28,29).

De resultaten van dit onderzoek die zijn weergegeven in tabel 6.13, tonen dat het effect van koken op de koperniveaus in groenten gering is. Voor aardappels, bloemkool en andijvie werd na koken een geringe afname in de kopergehalten geconstateerd. Er werd geen duidelijke invloed van de hardheid van het water gevonden.

6.5 Koper in drinkwater

De kopergehalten in drinkwater worden in sterke mate bepaald door het gebruikte type dienst- en binnenleiding en door de drinkwatersamenstelling. Circa 80% van de binnenhuisleidingen in Nederland bestaat geheel of gedeeltelijk uit koper (29). Voor de grootte van het metaaloplossend vermogen zijn vooral de pH, de alkaliteit, het geleidingsvermogen en de buffercapaciteit van belang.

Onderzoek naar de relatie tussen het metaaloplossend vermogen en de waterkwaliteit is onder andere verricht door het KIWA (30). Een gunstig effect op het metaaloplossend vermogen wordt uitgeoefend door pH-verhoging. Bij hardere watertypen veroorzaakt een pH-verhoging echter een zodanige toename van het kalkafzettend vermogen, dat dit in de praktijk tot problemen kan leiden, zoals ontoelaatbare afzettingen in de leidingen en verhoogde ketelsteenafzettingen in warmwaterapparatuur.

Voor hard water moet een verhoging van de pH dan ook gepaard gaan met een ontharding, zoals bijvoorbeeld plaatsvindt in het pompstation Spannenburg. De hardheid wordt hier teruggebracht van 3,2 mmol/l naar 1,5 mmol/l, hetgeen gepaard gaat met een stijging van de pH van 7,5 naar 8. De relatie tussen het koperoplossend vermogen en de drinkwatersamenstelling is geïllustreerd in tabel 6.14 (30).

Omdat het koper in het drinkwater hoofdzakelijk afkomstig is uit de leidingen speelt ook de factor "standtijd" een belangrijke rol, zoals is weergegeven in figuur 6.4

Door het voormalige RID werd, in samenwerking met de VEWIN en het KIWA, een onderzoek uitgevoerd naar onder andere de koper- en loodconcentraties in drinkwater (29,31). Als voorbereiding op het hoofdonderzoek werd een pilot-studie uitgevoerd in Amsterdam.

Tabel 6.13: Invloed van koken op de kopergehalten in groenten (28,29).
De kopergehalten zijn uitgedrukt in mg/kg ongekokt produkt.

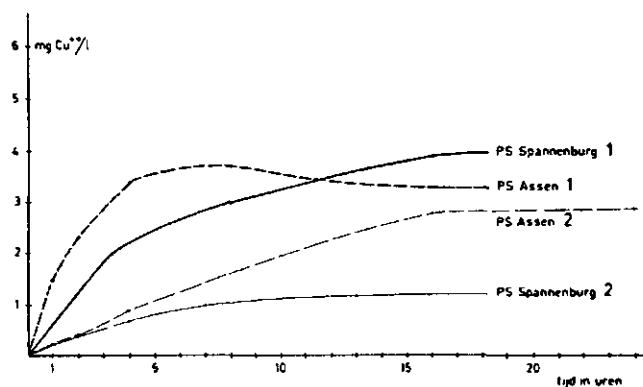
Herkomst leidingwater 1)	Aardappels		Bloemkool		Wortelen		Andijvie	
	gekookt	ongekookt	gekookt	ongekookt	gekookt	ongekookt	gekookt	ongekookt
Den Haag (H)	0,85	0,95	0,60	0,65	0,45	0,40	0,50	0,75
Wageningen (Z)	0,70	0,75	0,50	0,70	0,35	0,30	0,45	0,50
Zutphen (H)	0,75	0,95	0,35	0,40	0,25	0,25	0,25	0,30
Arnhem (Z)	0,90	0,95	0,30	0,40	0,30	0,25	0,30	0,30
Maastricht (H)	0,90	1,10	0,35	0,40	0,40	0,40	0,20	0,25
Kerkrade (Z)	0,90	1,10	0,35	0,40	0,35	0,40	0,25	0,25

1) H = hard water, Z = zacht water

Tabel 6.14: De invloed van de drinkwatersamenstelling op het koper-oplossend vermogen (30).

Pompstation	HCO ₃ ⁻ g/m ³	Vrij CO ₂ g/m ³	Ca ²⁺ g/m ³	pH	Geleidings- vermogen m S/m	Cu ³⁾ g/m ³
Assen 1)	276	14	78	7,5	45	3,2
Assen 2)	240	5	40	7,8	39	2,8
Beilen	234	8	63	7,6	39	3,8
Gasselte	89	1	26	7,8	20	0,2
Emmen	106	7	44	7,5	34	2,0
Ruinerwold	201	10	57	7,5	32	1,0
Spannenburg 1)	383	30	110	7,5	58	3,5
Spannenburg 2)	300	6	50	8,0	48	1,2
Sellingen	135		38	8,1	33	0,3

- 1) vóór ontharding
2) na ontharding
3) na 16 uur standtijd



Figuur 6.4: Relatie tussen het kopergehalte in drinkwater en standtijd.

Na stilstand gedurende een nacht werden gemiddelde koperconcentraties van 22,0-34,0 mg/m³ gevonden. Het drinkwater werd tevens proportioneel bemonsterd, hetgeen betekent evenredig met het consumptieve gebruik. Bij deze wijze van bemonstering werden in twee onderzoeken gemiddelde koperconcentraties van 9,5 en 19,4 mg/m³ gevonden. In het hoofdonderzoek werd drinkwater in 19 gemeenten proportioneel gedurende 1 week bemonsterd. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in tabel 6.15.

Tabel 6.15: Kopergehalten en samenstelling van drinkwater in 19 Nederlandse gemeenten (29,31). Het betreft wooneenheden met loden binnenleidingen.

Gemeente	N	HCO ₃ ⁻ g/m ³	Ca ²⁺ g/m ³	pH	Geleidbaar- heid mS/m	Cu mg/m ³	
						Gem.	Spreiding
Leeuwarden	49	332	105	7,6	61,5	305	30-850
Den Haag	50	201	89	7,7	60,0	52	10-225
Rotterdam	49	111	41	8,1	57,5	40	5-400
Roosendaal	50	250	75	7,6	38,5	259	20-920
Arnhem	50	73	20	7,3	17,4	118	20-555
Tilburg	49	225	66	8,0	34,0	113	10-500
Gouda	50	190	85	7,7	74,0	82	10-570
Haarlem	50	257	88	7,3	55,0	75	10-570
Zwolle	50	170	78	7,7	70,0	141	5-2000
Bolsward/Sneek	50	394	112	7,6	58,3	534	30-1650
Leiden	48	234	112	7,4	104,0	84	5-310
Utrecht	49	120	40	7,6	24,0	78	5-310
Groningen	49	186	62	7,5	37,0	66	15-375
Maastricht	50	335	117	7,3	58,0	138	15-625
Amsterdam	50	200	87	8,0	82,5	59	5-325
Zutphen	50	306	94	7,6	74,5	220	10-1400
Oudenbosch	50	335	99	7,7	47,0	694	220-2000
Eindhoven	50	125	37	8,2	21,5	51	9-230
Waalwijk	47	80	31	7,0	23,5	290	50-1050

Het gemiddelde kopergehalte blijkt zeer variabel te zijn, waarbij waarden tot 2000 mg/m³ zijn gemeten. Aangezien het hier gemiddelde gehalten gedurende 1 week betreft zullen bij incidentele metingen aanzienlijk hogere waarden kunnen worden verkregen.

Bij de interpretatie van de onderzoeksresultaten is het van belang rekening te houden met het feit, dat het in dit onderzoek hoofdzakelijk ging om tapkraanwater dat via loden leidingen, al dan niet voorzien van een tinvoering wordt gedistribueerd.

Het RIV vond in 1977 voor 25 monsters tapkraanwater een mediaanwaarde van 23 mg/m³, waarbij de kopergehalten varieerden van 4-117 mg/m³ (6). Voor 148 monsters pompstationwater werden gehalten van 0-130 mg/m³ gevonden, met een mediaanwaarde van 3 mg/m³. Bij onderzoek in de noordelijke provincies zijn gemiddelde concentraties in tapwater gevonden van 164-534 mg/m³ (43).

De maximaal toegestane koperconcentratie in drinkwater bij het verlaten van het pompstation bedraagt 100 mg/m³. Voor stilstand van 16 uur in een koperen leiding bedraagt de grenswaarde 3000 mg/m³. Van deze waarden mag slechts worden afgeweken in gevallen omschreven in de Waterleidingwet. De WHO-richtlijn voor drinkwater bedraagt 1500 mg/m³ (43). Bij de vaststelling van genoemde grenswaarden is niet alleen rekening gehouden met humaan-toxicologische criteria, maar tevens met smaakbezwaren.

6.6 Koper in het totale voedselpakket

In Nederland is vooral door de instituten CIVO-TNO en RIVM onderzoek verricht naar de dagelijkse inneming van spoorelementen. Voor deze onderzoeken zijn verschillende benaderingen toegepast. Enerzijds zijn de resultaten van geanalyseerde dagvoedingen beschikbaar (6,32-34). Anderzijds is getracht om met behulp van consumptiegegevens en analysecijfers van diverse onderzoeksinstellingen te komen tot een schatting van de inneming van onder andere koper door verschillende leeftijdsgroepen (35-38).

Bij de berekeningen dient als kanttekening te worden geplaatst, dat met betrekking tot koper weinig cijfers van bereide produkten beschikbaar waren. De gevonden cijfers zouden als gevolg van bereidingsverliezen iets lager kunnen zijn dan nu is vermeld (34). In hoofdstuk 6.4 is overigens reeds aangegeven, dat de invloed van koken op de kopergehalten van groenten gering is. Een tweede beperking is het feit, dat in verband met het ontbreken van voldoende gegevens omtrent de consumptie van thee, koffie en drinkwater, de bijdragen van deze dranken bij de berekeningen buiten beschouwing zijn gelaten. Niettemin zal uit onderstaande blijken, dat de diverse typen onderzoek voor wat betreft de dagelijkse koperinneming leiden tot vergelijkbare resultaten.

In tabel 6.16 is een overzicht gegeven van de resultaten van onderzoeken, waarin de dagelijkse koperinneming voor verschillende leeftijdsgroepen is berekend. De koperinneming zou variëren van 1,1 mg voor vrouwen ouder dan 75 jaar tot 2,2 mg voor mannen van 18 jaar.

Tabel 6.16: Berekende gemiddelde hoeveelheid koper in de Nederlandse voeding.

Leeftijd	Geslacht	N 1)	Cu (mg)	Ref.
9-10	M + V	731	1,5	36
18	M	185	2,2	35
20-55	M	323	1,6	38
65-74	M	105	1,9	37
65-74	V	124	1,4	37
> 75	M	39	1,3	37
> 75	V	24	1,1	37

1) aantal onderzochte personen

Door CIVO-TNO werd voor 18-jarige mannen in een recentelijk afgerond onderzoek een lagere dagelijkse koperinneming gevonden, namelijk 1,5 mg (33,34). Dit onderzoek betrof een zogenaamde "market basket" studie. De samenstelling van het te onderzoeken voedselpakket werd vastgesteld op basis van voedselconsumptiegegevens, verzameld bij 18-jarige mannelijke adolescenten.

Het RIVM ging bij de bepaling van de dagelijkse koperinneming uit van duplicaat 24-uurs voedingen (6,32). Hiertoe werd aan medewerkers van dit instituut gevraagd gedurende 24 uur duplicaten te verzamelen van alles wat gegeten en gedronken werd. In het eerste onderzoek (n=201) werd een gemiddelde dagelijkse koperinneming van 1,4 mg (spreiding: 0,2-5,9 mg) gevonden, terwijl dit in het tweede onderzoek (n=112) 1,2 mg (spreiding: 0,5-3,3 mg) bedroeg.

Door de Keuringsdienst van Waren in Friesland werden in 1979 62 kant en klaarmaaltijden onderzocht (6). Voor koper werd in dit onderzoek een mediaanwaarde van 0,8 mg/kg gevonden, waarbij de gehalten varieerden van 0,3 tot 2,0 mg/kg.

De gemiddelde hoeveelheid koper in de dagelijkse voeding van 20-30 jarige lacto-ovo-vegetarische mannen en vrouwen werd berekend op respectievelijk 1,8 en 1,4 mg (35). Hierbij dient wel opgemerkt te worden, dat deze gegevens afkomstig zijn van slechts 25 studenten (m+v) en dat de onderzochte populatie geen afspiegeling vormt van de vegetariër in Nederland (39).

Gegevens omtrent de bijdragen van verschillende groepen voedingsmiddelen aan de dagelijkse koperinneming variëren enigszins. In tabel 6.17 zijn de door Hulshof (35) voor diverse leeftijdsgroepen gerapporteerde gegevens weergegeven.

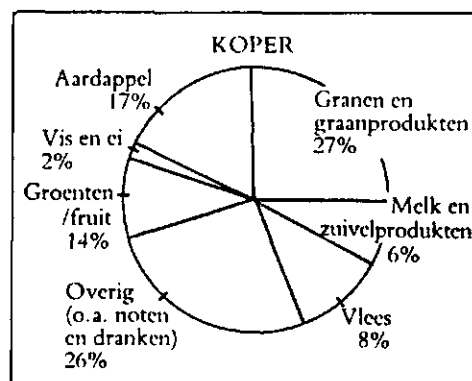
Volgens deze gegevens leveren vlees, vis en ei de belangrijkste bijdragen aan de koperinneming (15-30%). Ook fruit (10-25%), brood en granen (15-20%) en aardappelen blijken belangrijke bronnen. De variatie in de bijdrage van suikerhoudende produkten hangt samen met de wisselende consumptie van chocolade-artikelen (hoog Cu-gehalte) binnen de diverse leeftijdsgroepen.

Tabel 6.17: Procentuele bijdrage van (groepen) voedingsmiddelen aan de inneming van koper (35).

Leeftijd (jaar)	9-10	18	20-55	65-74	65-74	> 75	> 75
Mannelijk/vrouwelijk	M+V	M	M	M	V	M	V
Voedingsmiddel							
Aardappelen	9,1	19,3	13,4	13,2	19,8	18,2	12,9
Brood, graan(produkten)	15,8	20,6	20,4	13,6	14,2	21,3	16,9
Fruit	18,8	10,8	9,8	41,6	21,7	21,0	25,6
Groente	6,7	5,9	6,9	5,2	6,8	7,2	7,9
Melk en melkprodukten	7,1	3,5	1,5	1,1	1,3	1,7	1,4
Noten	1,5	1,9	3,1	0,5	0,4	0,2	0,8
Suikerhoudende prod. 1)	19,6	19,1	13,3	3,7	5,6	5,1	6,9
Vlees, vis, ei	18,8	15,9	27,8	19,8	28,9	23,9	25,7

1) suiker, koek, snoep, frisdrank

Zoals in figuur 6.5 is aangegeven werd in de market basket studie van CIVO-TNO voor 18-jarige mannen een iets andere verdeling van de verschillende bijdragen gevonden (32,33). De bijdrage van vlees, vis en eieren lag op een lager niveau, terwijl voor onder andere granen en graanprodukten een hogere bijdrage werd gevonden. Vermoedelijk komen de geconstateerde verschillen voort uit verschillen in de samenstelling van het bestudeerde voedselpakket.



Figuur 6.5: Procentuele bijdrage van verschillende voedingsgroepen aan de dagelijkse koperinneming bij 18-jarige mannen (33,34).

Tabel 6.18: Procentuele bijdrage van groepen voedingsmiddelen aan de inneming van koper in een lacto-ovo-vegetarische voeding (25 mannen + 25 vrouwen) (35).

Voedingsmiddel	M	V
Aardappelen	4,8	5,1
Brood	28,9	23,2
Fruit	11,1	12,8
Graan(produkten)	12,2	9,1
Groente	10,0	11,4
Kaas	1,7	1,8
Melk en melkprodukten	1,4	1,6
Noten	6,8	5,5
Peulvruchten	1,3	1,5
Sojaprodukten	4,9	7,2
Suikerhoudende produkten	11,4	11,3

In de lacto-ovo-vegetarische voeding is brood de belangrijkste koperleverancier, gevolgd door groente en fruit en suikerhoudende produkten (zie tabel 6.18).

6.7 Koper in de voeding in relatie tot grenswaarden voor de aanbevolen en hoogst aanvaardbare dagelijkse inneming

Door de WHO wordt een dagelijkse koperinneming per kg lichaamsgewicht van 80 µg voor zuigelingen, 40 µg voor schoolkinderen en 30 µg voor volwassenen aanbevolen (40). In de USA is de aanbevolen dagelijkse koperinneming voor volwassenen door de Food and Nutrition Board gesteld op 2-3 mg (41), hetgeen vergelijkbaar is met de WHO-aanbeveling. Met het vermelden van de aanbevolen hoeveelheden in ranges wordt aangegeven, dat er nog onzekerheid bestaat over de menselijke behoefte aan spoorelementen zoals koper. Ook de variabiliteit in biologische beschikbaarheid pleit voor de opgave in ranges. Alle punten binnen die range worden als gelijkwaardig beschouwd. Overschrijding van de grenzen hoeft niet direct tot deficiëntie of toxiciteit te leiden. Wel zullen deze risico's bij een voortdurende over- of onderconsumptie toenemen (35). Voor Nederland zal de Normcommissie van de Voedingsraad vermoedelijk op korte termijn een voorstel voor de aanbevolen dagelijkse inneming van onder andere koper formuleren.

De bovengrens is afkomstig van de Joint Expert Committee on Food Additives van de WHO en de FAO, die in 1982 een voorlopige aanvaardbare dagelijkse belasting van 0,5 mg/kg lichaamsgewicht vaststelde, aannemende dat het voedsel aanvaardbare hoeveelheden van onder andere molybdeen en zink bevat (6,42). Op deze grens zit overigens een aanzienlijke veiligheidsmarge.

Gezien de bovengenoemde grenswaarden en de in hoofdstuk 6.6 vermelde onderzoeksresultaten kan gesteld worden, dat voor Nederland uitsluitend de grenswaarde voor de aanbevolen dagelijkse koperinneming van belang is. Hetzelfde zal overigens vermoedelijk eveneens gelden voor de meeste andere landen. De dagelijkse koperopneming in Nederland ligt, met gemiddelde waarden van 1,1-2,2 mg, vermoedelijk rond het aanbevolen minimum. Een verdere beoordeling van de kopervoorziening van de mens in Nederland zal kunnen plaatsvinden nadat de Voedingsraad advies in deze heeft uitgebracht. In Nederland zijn, voor zover bekend, geen verschijnselen van koperdeficiëntie geconstateerd.

Overschrijding van de hoogst aanvaardbare dagelijkse koperinneming kan in principe optreden bij consumptie van 100 g kalfslever (gehalte: 5-560 mg/kg). Gezien echter de ruime veiligheidsmarge die in de normstelling is ingebouwd zal een incidentele en beperkte overschrijding van deze norm geen problemen opleveren, maar zal vermoedelijk eerder bijdragen aan een toereikende kopervoorziening van het individu (2).

6.8 Conclusies

De resultaten van door verschillende instituten uitgevoerde onderzoeken met betrekking tot de koperniveaus in Nederlandse voedingsmiddelen stemmen goed met elkaar overeen. De kopergehalten in plantaardige en dierlijke produkten liggen in het algemeen op een vrij laag niveau, en worden slechts in beperkte mate beïnvloed door de koperniveaus in het milieu of de toepassing van koperadditieven.

Belangrijke koperleveranciers in het Nederlandse voedingsmiddelenpakket zijn onder andere granen en graanprodukten, aardappelen, groenten en fruit en voor bepaalde leeftijdsgroepen suikerhoudende produkten (met name chocolade-bevattende produkten).

De gemeten en berekende dagelijkse koperinneming in Nederland varieert van 1,1 tot 2,2 mg. Hiermee ligt de kopervoorziening van de mens in Nederland vermoedelijk rond het aanbevolen minimum.

Overschrijding van de hoogst aanvaardbare dagelijkse koperinneming zou zeer incidenteel voor kunnen komen. Gezien echter de ruime veiligheidsmarge die in deze normstelling is ingebouwd, zal een incidentele en beperkte overschrijding van deze norm geen problemen opleveren.

Literatuur

1. -

De gehalten aan enkele spoorelementen in mengvoedergrondstoffen en voordroogkuilen en de gehalten aan enkele mineralen en spoor-elementen in mengvoerders.

Rapport Werkgroep "Mineralen in krachtvoer in relatie tot bemesting en milieu", NRLO-TNO (1985).

2. G. Vos en J.J.M.H. Teeuwen

Koper in levers van Nederlandse mestkalveren
RIKILT-rapport 86.52 (1986).

3. Produktschap voor Veevoeder

Wijziging Verordening Diervoeder 1975 (Groene Instructie) 18
(06-86) (1986).

4. A.I. Abdelrahim

The role of iron supply in the fattening of veal calves
Proefschrift Rijksuniversiteit Utrecht (1983).

5. W.S.M. van de Ven, J. Gerbens, W. van Driel, J.J.M. de Goeij, P.S.

Tjioe, C. Holzhauer en J.H.P. Verweij
Spoorelementen in koeien uit gebieden langs Rijn en IJssel
Landbouwkundig Tijdschrift 89(8), 262 (1977).

6. T. Staarink en P. Hakkenbrak

Contaminantenboekjes 1980-1986, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.

7. G. Vos en H.J. Keukens

Gehalten aan cadmium, lood, koper, ijzer en zink in monsters
vlees, levers en nieren van kalveren, bemonsterd in 1983
RIKILT-rapport 84.83 (1984).

8. RIKILT, niet gepubliceerde onderzoeksresultaten (1986).

9. H.A.M.G. Vaessen, A. van Ooik, K. Tolsma, C.A.W. Smits, J.

Zuijdendorp, J.P. Schols en P.L. Schuller
Onderzoek naar het gehalte aan cadmium, koper, kwik, lood, seleen
en zink in organen en vlees van slachtdieren (overzicht periode
1 januari-15 april 1980)
RIV interimrapport No. 647907 005 (1981).

10. Coördinatiecommissie voor de metingen van radio-aktiviteit en xenobiotische stoffen (CCRX)
Metingen van xenobiotische stoffen in het biologisch milieu in Nederland 1977
"Verslagen, Adviezen en Rapporten" van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne nr. 46 van 1979, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage (1980).
11. G. Vos, J.P.C. Hovens and P. Hagel
Chromium, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, cadmium, mercury and lead in Dutch fishery products 1977-1984
Sci. Total Environm. 52, 25 (1986).
12. J.B. Luten
Onderzoek naar de aanwezigheid van spoorelementen in voor de Nederlandse visserij van belang zijnde vispopulaties
IVP-TNO, Rapport Nr. 0-418 (1984).
13. J.B. Luten
Koper en zink in (on)gepelde garnalen
IVP-TNO, Rapport Nr. 0-414 (1984).
14. J.B. Luten
Kwik, lood, cadmium, koper, zink en chroom in mosselen, garnalen, bot(lever) en kabeljauwlever
Joint Monitoring Programme 1979 t/m 1982
IVP-TNO, Rapport Nr. 0-392 (1983).
15. J.B. Luten
Het gehalte aan kwik, seleen, koper, zink, lood en cadmium in baars uit de Nieuwe Merwede, IJsselmeer en Fluessen in relatie tot biologische parameters
IVP-TNO, Rapport Nr. 0-401 (1983).
16. J. Holm
Blei-, Cadmium-, Arsen- und Zinkgehalt von Fischen aus unbelasteten und belasteten Binnengewässern
Fleischwirtschaft, 60, 1076 (1980).
17. P. del Castilho, R.G. Gerritse, J.M. Marquenie en W. Salomons
Metal speciation and the in-situ accumulation by the mussel dreissena polymorpha
Proc. Intern. Conf. on "Heavy Metals in the Environment", september 1983, Heidelberg, CEP Consultants, Edinburgh (1983).

18. S. de Haan, H. Rethfield en W. van Driel
Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in
soils, depending on their clay and humus content and cation-exchange
capacity
IB-rapport nr. 9-85 (1985).
19. Th.M. Lexmond
The effect of soil pH on copper toxicity to forage maize grown
under field conditions
Neth. J. Agric. Sci. 28, 164 (1980).
20. K.W. Smilde en W. van Driel
Een onderzoek naar het cadmium-, zink-, koper- en loodgehalte van
het gewas in afhankelijkheid van de gehalten in de grond
IB-nota 67 (1979).
21. W. van Driel, B.J. van Goor en K.W. Smilde
Zware metalen in havenslib en enkele daarop verbouwde gewassen
IB-nota 42 (1977).
22. K.W. Smilde, W. van Driel en B. van Luit
Constraints in cropping heavy metal contaminated fluvial sediments
Sci. Total Environm. 25, 225 (1982).
23. S. de Haan en J. Lubbers
Microelements in potatoes under 'normal' conditions, and as
affected by microelements in municipal waste compost, sewage
sludge, and dredged materials from harbours
IB-rapport 3-83 (1983).
24. S. de Haan
Zuiveringsslib als meststof of grondverbeteringsmiddel voor gras-
land (2)
Boerderij 62(25), 34 VE (1978).
25. S. de Haan en J. Lubbers
Huisvuilcompost en zuiveringsslib als organische meststoffen voor
landbouwgewassen op een zware rivierkleigrond in de Bommelerwaard,
in vergelijking met, groenbemesting en turfmoel
IB-rapport 15-84 (1984).
26. G. Ellen, K. Tolsma, J.W. van Loon en C.A.W. Smits
Cadmium, lood, kwik, koper, mangaan en zink in vers in- en uitheems
fruit
RIWM-rapport nr. 648210 002 (1985).

27. K.A. Wolnik, F.L. Fricke, S.G. Capar, M.W. Meyer, R.D. Satger, E. Bonnin en C.M. Gaston
Elements in major raw agricultural crops in the United States 3.
Cadmium, lead and eleven other elements in carrots, field corn,
onions, rice, spinach and tomatoes
J. Agric. Food Chem. 33, 807 (1985).
28. B.J.A. Haring en W. van Delft
Changes in the mineral composition of food as a result of cooking
in "hard" and "soft" waters
Arch. of Environm. Health 18, 35 (1981).
29. B.J.A. Haring
Lead in drinking water
Proefschrift Universiteit van Amsterdam (1984).
30. J.W. de Jong, B.J.A. Haring, K. Hoogsteen en A.W. van Nes
De invloed van de drinkwaterkwaliteit op het kopergehalte in af-
valwater en in zuiveringsslib in de provincies Friesland,
Groningen en Drenthe
H₂O 17, 556 (1984).
31. -
Onderzoek naar de invloed van loden dienst- en binnenleidingen op
het loodgehalte van drinkwater in Nederland
RID/KIWA-rapport (1982).
32. T. Staarink
Het RIV-onderzoek van 24-uurs voedingen
Voeding 43, 411 (1982).
33. W. van Dokkum, R.H. de Vos en J.A. Wesstra
Onderzoek van additieven, chemische contaminanten en nutriënten in
totale dagvoedingen, 1984-1986. Deel 1. Opzet en uitvoering
CIVO-TNO Rapport Nr. V 86.203/330359.
34. W. van Dokkum, R.H. de Vos en T. Muys
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/A 86.348/330359.
35. K.F.A.M. Hulshof
Spoorzoeken in voedingsmiddelen
Voeding 46, 227 (1985).

36. W.M.G. Boeijen, A.B. Cramwinckel en J.W.H. Elvers
Vergelijking van voedingsstofopneming van kleuters, 2e klassers en
4e klassers
Voeding 44, 135 (1983).
37. C.H. Bowles
Inschatten, berekenen en evalueren van de nutriëntsamenstelling
van circa 130 voedingsitems ten behoeve van het Search-project
CIVO-TNO, Rapport Nr. V 84.320/080156 (1984).
38. K.F.A.M. Hulshof en A.van der Zedde
Onderzoek naar de voedselconsumptie en voedingsgewoonten van vol-
wassen mannen
CIVO-TNO, Rapport Nr. R 6539 (1981).
39. M.A. Rookus, L.M.H. Pleij, E.J. van der Beek, K.F.A.M. Hulshof, H.
van de Weerd, J. Schrijver en R. Luyken
Vergelijkend onderzoek naar de voedingstoestand en het fysiek
prestatievermogen van 18-30-jarige lacto-ovo-vegetariërs en
omnivoren
Voeding 44, 246 (1983).
40. WHO Expert Committee
Techn. Report Ser. No. 532 (1973).
41. Food and Nutrition Board, National Research Council.
Recommended Dietary Allowances
Ninth Edition, National Academy of Sciences, Washington DC (1980).
42. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
Twenty-sixth Report.
WHO Techn. Report Ser. No. 683; WHO Food Add. Ser. No. 17 (1982).
43. Werkdocument Koper (concept-Basisdocument), RIVM (1987).

Appendix

Lijst van afkortingen

AMvB	: Algemene Maatregel van Bestuur
BLGG	: Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek
CBS	: Centraal Bureau voor de Statistiek
CIVO-TNO	: Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
CCRX	: Coördinatie-commissie voor de meting van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen
DBW/RIZA	: Dienst Binnenwateren/Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater
ECN	: Stichting Energie Onderzoek Centrum Nederland
FAO	: Food and Agricultural Organization (Wereld Voedsel- organisatie)
HIL	: Hoofdinspectie van de Volksgezondheid voor de Levens- middelen en de Keuring van Waren
IB	: Instituut voor Bodemvruchtbaarheid
IMP	: Indicatief Meerjaren Programma
IVP-TNO	: Instituut voor Visserijprodukten van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
IVVO	: Instituut voor Veevoedingsonderzoek
KIWA	: Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen
KNMI	: Koninklijk Nederlands Metereologisch Instituut
KvW	: Keuringsdienst van Waren
LAC	: Landbouwadviescommissie Milieukritische Stoffen
LUW	: Landbouwuniversiteit Wageningen (voorheen LH: Landbouwhogeschool, Wageningen)
MT-TNO	: Hoofdgroep Maatschappelijke Technologie van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
NIOZ	: Nederlands Instituut voor Onderzoek van de Zee
NMI	: Nederlands Meststoffeninstituut
NNI	: Nederlands Normalisatie-instituut
NRLO	: Nationale Raad voor Landbouwkundig Onderzoek

RID : (Voormalige) Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening
RIKILT : Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten
RIN : Rijksinstituut voor Natuurbeheer
RIV : (Voormalige) Rijksinstituut voor Volksgezondheid
RIVM : Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
RIVO : Rijksinstituut voor Visserijonderzoek
RIWA : Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven
RZS : (Voormalige) Rijkszuivelstation
STIBOKA : Stichting voor Bodemkartering
VEWIN : Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in
Nederland
VROM : Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en
Milieubeheer
(V)TCB : (Voorlopige) Technische Commissie Bodembescherming
WHO : World Health Organization (Wereld Gezondheidsorganisatie)
WL : Waterloopkundig Laboratorium