



Luc Bonten, Alterra

Jos Vink, Deltares

Anja Verschoor, CML / RIVM

Ecologische risico's van koper en zink in het oppervlaktewater

Het merendeel van de Nederlandse (rijks)wateren voldoet niet aan de door de Kaderrichtlijn Water vereiste chemische en ecologische toestand¹⁾. In veel oppervlaktewateren in Nederland zijn de concentraties van de metalen koper en zink hoger dan de wettelijke normen. Tot dusver is het echter niet duidelijk in hoeverre deze normoverschrijdingen tot risico's leiden. Ecologische risico's van koper en zink in het oppervlaktewater kunnen nu worden geschat door recente ontwikkelingen op het gebied van *Biotic Ligand*-modellen (BLM). Deze kunnen de effecten van koper en zink op een groot aantal organismen inschatten en houden daarbij niet alleen rekening met de metaalconcentraties maar ook met andere factoren die de biologische beschikbaarheid bepalen, zoals pH en DOC. Uit BLM-berekeningen aan een groot aantal oppervlaktewatermonsters blijkt dat voor zink bij overschrijding van de huidige oppervlaktewaternorm inderdaad ecologische risico's worden verwacht. Voor koper worden bij de meeste normoverschrijdingen echter geen ecologische risico's berekend.

In veel oppervlaktewateren in Nederland overschrijden de concentraties van koper en zink de geldende normen. Deze normen hebben als doel om risico's voor het water-ecosysteem te voorkómen. Voor koper en zink zijn deze normen generiek voor heel Nederland en onafhankelijk van de samenstelling en eigenschappen van het oppervlaktewater. Ecologische risico's van koper en zink zijn echter niet alleen afhankelijk van de concentraties van koper en zink, maar ook van de verdere samenstelling van het oppervlaktewater. Hierdoor hoeft een normoverschrijding niet te betekenen dat er ook daadwerkelijke ecologische risico's zijn. In de afgelopen jaren hebben *Biotic Ligand*-modellen voor metalen een sterke ontwikkeling doorgemaakt; met deze modellen is het mogelijk om effecten op aquatische organismen te voorspellen. De modellen houden, in tegenstelling tot huidige normen, rekening met chemische eigenschappen van het oppervlaktewater als zuurgraad en concentraties van andere elementen. In dit onderzoek is voor een groot aantal metingen van koper- en zinkconcentraties met *Biotic Ligand*-modellen berekend of ecologische risico's optreden.

Zware metalen worden in Europa gezien als probleemstoffen in oppervlaktewater. Zo zijn cadmium, lood, nikkel en kwik geselecteerd als prioritaire stoffen binnen de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). In

Nederland overschrijden vooral koper en zink regelmatig de normen voor oppervlaktewateren en zijn daarmee nationale probleemstoffen. Normoverschrijding impliceert dat er (soms kostbare) maatregelen genomen dienen te worden om onacceptabele risico's te vermijden.

De huidige normen zijn ecologische normen gebaseerd op het toetsen van opgeloste metaalconcentraties aan een generiek maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) en dus onafhankelijk van de samenstelling en eigenschappen van het oppervlaktewater. Nieuwe wetenschappelijke inzichten duiden er op dat deze wijze van toetsen niet veel zegt over daadwerkelijk optredende ecologische risico's^{2),3)}. *Biotic Ligand*-modellen kunnen worden gebruikt om de biobeschikbaarheid van metalen te verdisconteren in de beoordeling, als alternatief voor totaal opgeloste concentraties. Het gebruik ervan maakt watertype-afhankelijke effectvoorspelling van metalen mogelijk. Hoewel de discussies over de nieuwe risicogrenzen voor de genoemde metalen nog niet zijn afgerond, valt te verwachten dat deze discussies zullen leiden tot een methodiek die niet alleen met een beperkte inspanning in de praktijk kan worden gebracht, maar die ook een beter beeld zal geven van daadwerkelijk optredende ecologische risico's. Waterbeheerders pakken dit nu voortvarend op door monitoringprogramma's voor de KRW aan te passen, mede op advies van de Werkgroep MIR³⁾. Dit betekent wel dat *Biotic*

Ligand-modellen beschikbaar moeten komen voor directe toetsing van monitoringsgegevens. Op Europees niveau worden deze nieuwe inzichten momenteel verwerkt in de Europese risicobeoordelingen (onder andere REACH⁴⁾) van koper, zink en nikkel.

Wat is een *Biotic Ligand*-model?

In een *Biotic Ligand*-model wordt er vanuit gegaan dat effecten van een stof op een organisme worden bepaald door de mate van binding van die stof aan receptoren (de biotische liganden) van het organisme. Hierbij geldt dat hoe hoger het percentage receptoren dat bezet is door de desbetreffende stof, des te groter het (negatieve) effect op het organisme. Voor bijvoorbeeld vissen zijn deze receptoren bindingplaatsen voor metalen op de kieuwen⁵⁾. Deze binding aan biotische liganden wordt enerzijds bepaald door de vrije concentratie van die stof (ook wel activiteit genoemd) in het water en anderzijds door andere stoffen die concurreren voor binding aan dezelfde receptoren. De vrije concentratie wordt bepaald door de mate waarin de desbetreffende stof bindt aan opgelost organisch materiaal (DOC; organische liganden), en aan andere opgeloste stoffen (anorganische liganden). De verdeling over de verschillende chemische vormen wordt speciatie genoemd. Afbeelding 1 geeft dit schematisch weer. De som van de vrije metaalconcentratie en het metaal gebonden aan (an)organische liganden is de totale

metaalconcentratie in oplossing, zoals die ook gemeten wordt bij de standaardanalyse van watermonsters.

De mate waarin stoffen binden aan biotische liganden, kan sterk verschillen voor verschillende organismen. Hierdoor kunnen organismen anders reageren op veranderingen in concentraties van koper en zink, maar ook op veranderingen in de verdere samenstelling van het oppervlaktewater.

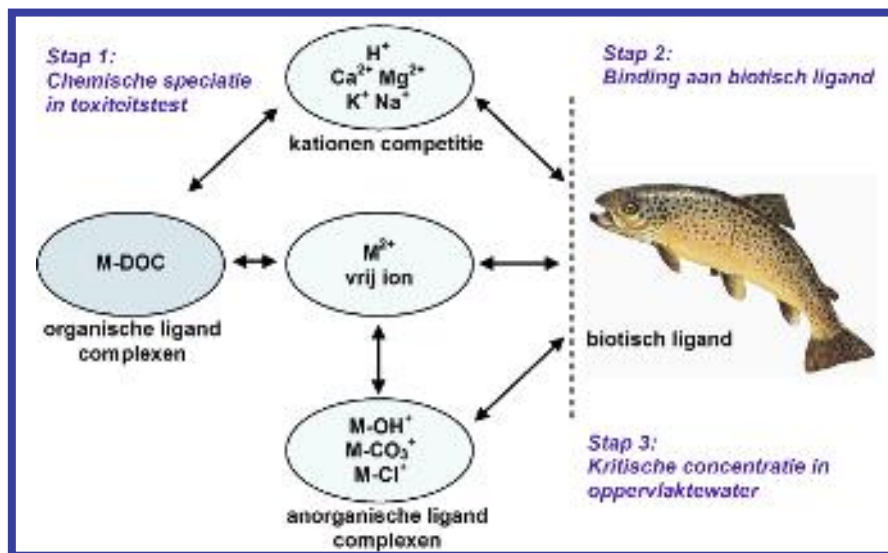
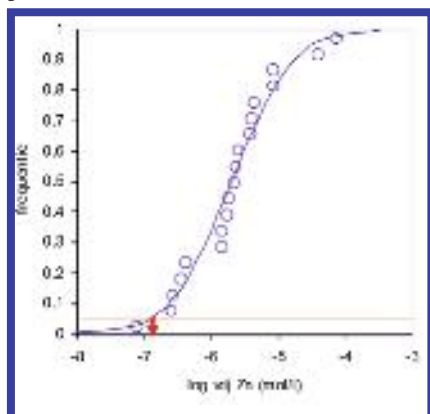
De afgelopen jaren zijn voor zink en koper voor de belangrijkste taxonomische groepen (vissen, invertebraten, algen en planten) de bindingsterktes van koper, zink en concurrerende stoffen aan de biologische liganden bepaald. Bovendien is voor zink en koper voor een groot aantal organismen bepaald bij welke mate van ligandbezetting effecten optreden. Dit betekent dat de invloed van veranderende concentraties en overige omstandigheden op deze organismen kan worden berekend. Omdat dit is gedaan voor een groot aantal verschillende organismen, kunnen niet alleen de effecten voor de afzonderlijke organismen worden berekend, maar ook de risico's voor verschillende taxonomische groepen en uiteindelijk een aquatisch ecosysteem als geheel.

Berekeningsmethode

Toxiciteitsproeven worden meestal uitgevoerd onder andere omstandigheden dan die van het oppervlaktewatermonster. Met een BLM is het mogelijk om de uitkomsten van een toxiciteitstest te vertalen naar de omstandigheden in het veld. Om de uitkomsten van toxiciteitsproeven te vertalen naar een oppervlaktewatermonster en daarmee een schatting te kunnen maken van de ecologische risico's, is een aantal berekeningsstappen nodig:

- stap 1: uitrekenen van de chemische speciatie in de toxiciteitstesten;
- stap 2: uitrekenen van de binding van elementen aan biotische ligand in de toxiciteitsproef;
- stap 3: vertaling van de gegevens uit toxiciteitstesten naar de condities van het betreffende oppervlaktewatermonster;
- stap 4: eventueel opschalen van effecten op individuele soorten naar risico's voor een ecosysteem.

Afb. 2: Voorbeeld van een SSD-curve voor zink voor 19 verschillende soorten organismen. De rode pijl geeft de HC5-waarde weer.



Afb. 1: Schematische weergave van het Biotic Ligand-model.

Chemische speciatie

Met behulp van een chemisch evenwichtsmodel (hier WHAMVI)⁷⁾ wordt allereerst de chemische speciatie van de verschillende elementen in het medium dat is gebruikt in de toxiciteitstest berekend.

Binding aan biotisch ligand

Met behulp van metaal- en taxonspecifieke bindingsconstanten wordt de binding van het vrije metaalion aan het biotisch ligand berekend bij de gevonden NOEC, dat wil zeggen de hoogste concentratie van een stof waarbij geen negatieve effecten op het organisme worden waargenomen. Hierbij wordt rekening gehouden met de vrije ionconcentraties van concurrerende elementen in de toxiciteitstest.

Normalisering gegevens naar kritische concentraties in het water

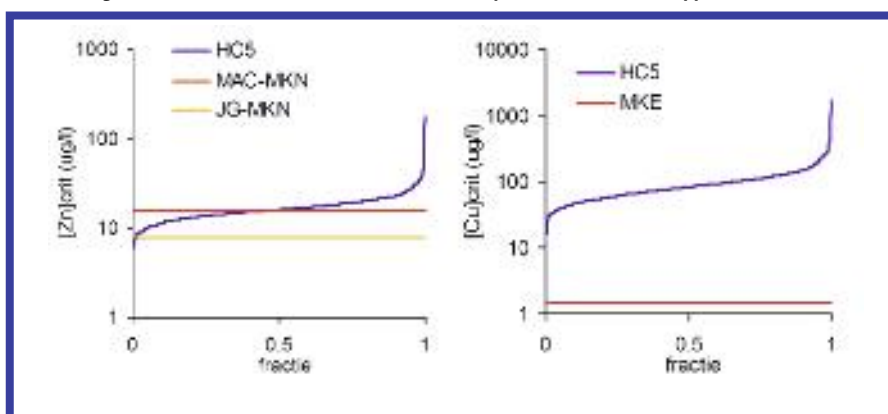
Voor de berekening van kritische concentraties in het oppervlaktewater wordt eerst de chemische speciatie berekend in het oppervlaktewatermonster. Hiervoor wordt hetzelfde model gebruikt als voor de berekening van de chemische speciatie bij de toxiciteitstest. Tenslotte wordt berekend wat de vrije ionconcentratie van koper of zink in het oppervlaktewatermonsters zou moeten zijn om te komen tot eenzelfde bezettingsgraad aan het biotisch ligand als

in de toxiciteitstest (zie stap 2). Nu wordt uitgegaan van de vrije ionconcentraties van concurrerende elementen in het oppervlaktewatermonster. Dit betekent dat een NOEC wordt berekend die specifiek is voor het oppervlaktewatermonster. Deze normalisering wordt apart uitgevoerd voor de verschillende soorten organismen, verschillende toxicologische eindpunten (sterfte, reproductie, groei, etc.) per organisme en verschillende toxiciteitstesten per eindpunt per soort.

Van individuele soorten naar het ecosysteem

Om te komen van effecten op individuele soorten naar risico's voor een ecosysteem, wordt een *species-sensitivity distribution* (SSD) geconstrueerd. Een SSD is een cumulatieve frequentieverdeling van de in stap 3 berekende NOEC's voor elke soort. Allereerst worden hierbij de NOEC's van alle toxiciteitstesten met een zelfde soort en een zelfde eindpunt gemiddeld. Vervolgens wordt voor elke soort het eindpunt gekozen met de laagste NOEC. Als voorbeeld is in afbeelding 2 een SSD van zink weergegeven voor een oppervlaktewatermonster, waarbij toxiciteitsgegevens van 19 soorten (de cirkels) zijn gebruikt (Voor koper zijn gegevens van 32 soorten beschikbaar). De doorgetrokken lijn is de gefitte frequentieverdeling. Beleidsmatig is de HC5 als

Afb. 3: Huidige normen en HC5-waardes van zink (links) en koper (rechts) voor 1090 oppervlaktewatermonsters.



acceptabel beschermingsniveau gekozen. Deze HCS is de concentratie waarbij vijf procent van de soorten een nadelig effect ondervindt.

Een HCS kan uitgedrukt worden als concentratie van de vrije ionen, maar ook als totale concentratie in oplossing, waarbij de vrije concentratie met het chemisch speciatie-model wordt teruggerekend naar een totale opgeloste concentratie. Deze HCS-waarde kan dan vergeleken worden met de gemeten concentraties van koper en zink in het oppervlaktewater.

Resultaten

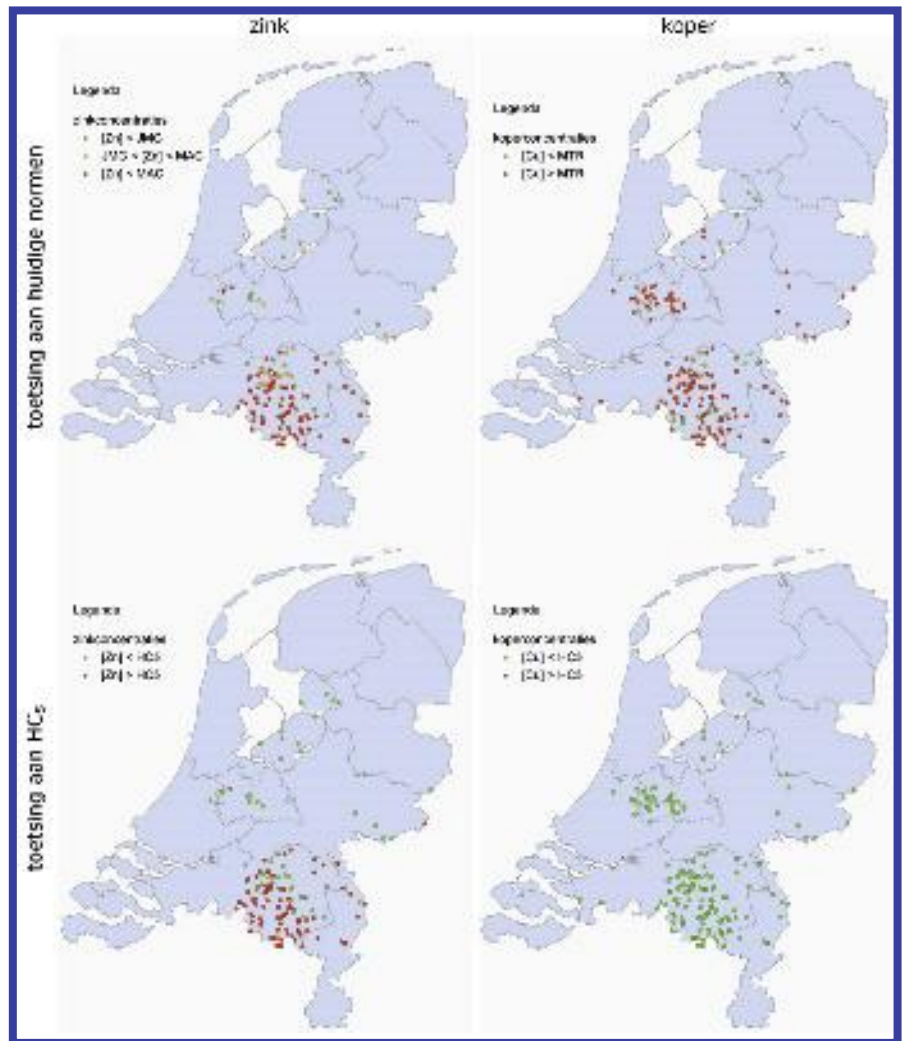
De beschreven berekeningsmethode is toegepast voor 1090 watermonsters uit Nederlandse oppervlaktewateren. Voor al deze watermonsters zijn met behulp van *Biotic Ligand*-modellen kritische concentraties (HCS) van koper en zink berekend.

In afbeelding 3 zijn deze kritische waarden (als opgeloste concentraties) vergeleken met de huidige normen voor oppervlaktewaterkwaliteit. Voor koper is dit de milieukwaliteits oppervlaktewater (MKE) van $1,5 \mu\text{g/l}^a$ en voor zink zijn dit twee waarden: een jaargemiddelde maximale concentratie (JG-MKN) van $7,8 \mu\text{g/l}$ en een maximaal toelaatbare concentratie (MAC-MKN) van $15,6 \mu\text{g/l}$.

Voor zink vertonen de kritische concentraties een spreiding rondom de MAC-MKN en zijn de kritische concentraties in bijna alle gevallen groter dan de JG-MKN. Omdat de kritische waarden betrekking hebben op risico's bij chronische blootstelling, kunnen deze waarden het beste vergeleken worden met de JG-MKN. Dit betekent dat in nagenoeg alle gevallen de huidige norm voor het jaargemiddelde voldoende bescherming biedt voor ecosystemen. Op basis van de MAC-MKN bestaat voor 52 procent van de wateren een ecologisch risico. Voor koper blijkt dat de berekende kritische waarden veel groter zijn dan de huidige norm. Dit betekent dat zelfs bij een forse overschrijding van de huidige norm er nog geen sprake hoeft te zijn van ecologische risico's.

Afbeelding 4 laat zien op welke locaties de gemeten concentraties van koper en zink de huidige normen en de berekende kritische waarden overschrijden. Voor zink zijn de verschillen tussen een toetsing van de concentraties aan de huidige normen en aan de met *Biotic Ligand*-modellen berekende kritische concentraties vrij klein. Dit betekent dat voor zink de huidige norm dus recht doet aan de kritische grenzen zoals die volgen uit de berekeningen.

Voor koper daarentegen zijn de verschillen zeer groot. De gemeten koperconcentraties overschrijden voor de meeste meetpunten de huidige normen. Wanneer de gemeten concentraties echter worden vergeleken met de berekende kritische concentraties van dat meetpunt, dan blijkt dat voor geen enkel meetpunt de berekende kritische grens wordt overschreden. Ondanks het grote aandeel normoverschrijdingen wordt voor



Afb. 4: Overschrijdingen van oppervlaktewatnormen (boven) en HCS-waarden (onder) op verschillende meetpunten voor zink (links) en koper (rechts).

geen enkel meetpunt een ecologisch risico berekend. Dit betekent dat het beschermingsniveau van de huidige kopernorm waarschijnlijk groter dan noodzakelijk is wat betreft ecologische risico's. Dit onderzoek laat zien dat *Biotic Ligand*-modellen gebruikt kunnen worden om te komen tot een ecologisch beter onderbouwd beoordelingssysteem dan de huidige wettelijke normtoetsing. Daarnaast kan door deze modellen de inzet van maatregelen voor waterkwaliteitsdoelen worden verbeterd, doordat robuuste en kwetsbare gebieden goed kunnen worden geïdentificeerd. Voor een efficiënt en kosteneffectiever waterbeheer is het operationaliseren van deze methodiek daarom een pré.

Een uitgebreide weergave van dit onderzoek is te vinden in het Alterra-rapport 2024 'Uitspoeling van zware metalen uit bodems naar het oppervlaktewater. Ecologische risico's van metalen in het oppervlaktewater en bronnen van metaaluitspoeling' van L. Bonten, J. Groenbergen, G. Koopmans, P. Römken, J. Vink en A. Verschoor.

LITERATUUR

- 1) Noordhoff (2010). De Bosatlas van Nederland Waterland.
- 2) Vink J. en A. Verschoor (2010). BLM-berekeningen voor zware metalen in oppervlaktewateren. Speciatieberekeningen en NOEC/HCS afleiding voor koper en zink voor verschillende

taxonomische groepen. Deltares. Rapport 1005-0076.

- 3) Vink J. en A. Verschoor (2010). Biotic Ligand Models: availability, performance and applicability for water quality assessment. Deltares. Rapport 1203842-000-BGS-0006.
- 4) REACH (2006). Verordening (EG) nr. 1907/2006 van het Europees Parlement en de Raad inzake de registratie en beoordeling van en de autorisatie en beperkingen ten aanzien van chemische stoffen.
- 5) Werkgroep MIR (2008). Protocol toetsen en beoordelen voor de operationele monitoring en toestand- en trendmonitoring. Arcadis.
- 6) Pagenkopf G. (1983). Gill surface interaction model for trace metal toxicity to fishes; role of complexation, pH and water hardness. Environ. Sci. Technol. 17, pag. 342-347.
- 7) Tipping E. (1998). Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. Aquatic Geochemistry nr. 4, pag. 3-48.

NOTEN

- ^{a)} Eigenlijke norm voor koper is $3,8 \mu\text{g}$ op basis van totaal koper (= inclusief koper aan zwevend stof). Dit komt overeen met een concentratie opgelost koper van $1,5 \mu\text{g/l}$.