



Ton de Nijs, RIVM / Universiteit Utrecht  
 Dick de Zwart, RIVM  
 Willie Peijnenburg, RIVM

# Toxiciteit van het oppervlaktewater blijft een probleem

**Hoewel de waterkwaliteit de afgelopen decennia sterk verbeterde, blijft de toxiciteit van het oppervlaktewater een probleem. Op een groot aantal locaties is de toxiciteit zo hoog dat de algemene doelstelling van het beleid - bescherming van 95 procent van de potentieel aanwezige soorten - niet wordt gehaald. Door de hoge toxiciteit kunnen op sommige plaatsen gevoelige plant- of diersoorten verloren gaan. Aanvullend ecologisch onderzoek naar het functioneren van het ecosysteem in relatie tot de toxiciteit van het water is op deze locaties gewenst. Naast koper en zink dragen een groot aantal andere stoffen, metalen, PAK's en bestrijdingsmiddelen bij aan de toxiciteit van het oppervlaktewater. Aangezien op de meeste locaties slechts de concentratie van een beperkt aantal stoffen is gemeten, zal de werkelijke toxiciteit van het oppervlaktewater veelal hoger liggen dan die geschat op basis van de gemeten concentraties van stoffen.**

In het kader van de ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water<sup>1)</sup> heeft het RIVM de toxiciteit van de Nederlandse oppervlaktewateren in beeld gebracht<sup>2)</sup>. De toxiciteit kan niet direct worden gemeten\*. Wel kan de toxiciteit van afzonderlijke stoffen in het oppervlaktewater bepaald worden door de potentieel aangetaste fractie (PAF) te berekenen op basis van gemeten concentraties en de toxiciteitsgegevens van de stof<sup>3),4)</sup>. In het milieu is echter altijd sprake van een mengsel van stoffen. Om de totale toxiciteit te kwantificeren, wordt de per stof afgeleide PAF geïntegreerd tot een ms-PAF (ms = meerdere stoffen). Hierbij kan een onderscheid gemaakt worden tussen een msPAF-chronisch en msPAF-acuut. De eerste is gebaseerd op *no-observed effect*-concentraties (NOEC) bij langdurige blootstelling, de tweede op de mediaan-letale-concentratie (LC50) bij kortdurende blootstelling. Om een beeld te krijgen van de toxiciteit van het oppervlaktewater in Nederland, zijn de msPAF-chronisch en -acuut berekend op basis van 330.000 meetgegevens van de prioritairere en overige stroomgebieds-relevante stoffen op bijna 2.500 locaties in de rijks- en regionale wateren in 2005 en 2006. Voor deze berekening zijn de gemeten concentraties gecorrigeerd voor de biologische beschikbaarheid.

## Biologische beschikbaarheid

De organismen in het aquatisch ecosysteem worden niet blootgesteld aan de totale concentratie in het oppervlaktewater. Slechts

een gedeelte van de stof is biologisch beschikbaar; de rest is gebonden aan stabiele bestanddelen in het water, zoals zwevend stof en opgelost organisch koolstof (DOC). De biologische beschikbaarheid wordt bepaald door de fysisch-chemische eigenschappen van de stof, de samenstelling van het water en de fysiologische kenmerken van de organismen in het ecosysteem. De biologisch beschikbare fractie kan variëren in ruimte en tijd. Seizoensinvloeden spelen een rol. In de winter is het gehalte zwevend stof en DOC anders dan in de zomer. Ook stroomt het water via sloten, kleine en grote rivieren naar zee. Hierbij neemt het gehalte DOC af, waardoor de biobeschikbaarheid veelal zal toenemen<sup>5)</sup>.

In deze studie is de beschikbaarheid van organische stoffen gecorrigeerd voor binding aan DOC (5 mg/l). De beschikbaarheid van metalen is gecorrigeerd voor adsorptie aan zwevend stof (30 mg/l) en voor de invloed van de pH, DOC, alkaliniteit en andere factoren op de beschikbaarheid van metalen met een generieke correctiefactor. Een generieke correctiefactor is gebruikt, omdat de noodzakelijke invoergegevens voor een locatiespecifieke beoordeling ontbreken. De dataset omvat in totaal 17 verschillende metalen. De generieke correctiefactor is gebaseerd op de biologische beschikbaarheid voor koper en zink zoals die in de Europese *risk assessment reports* (EU-RAR) voor verschillende watertypen is beschreven<sup>6),7)</sup>. Volgens deze studies

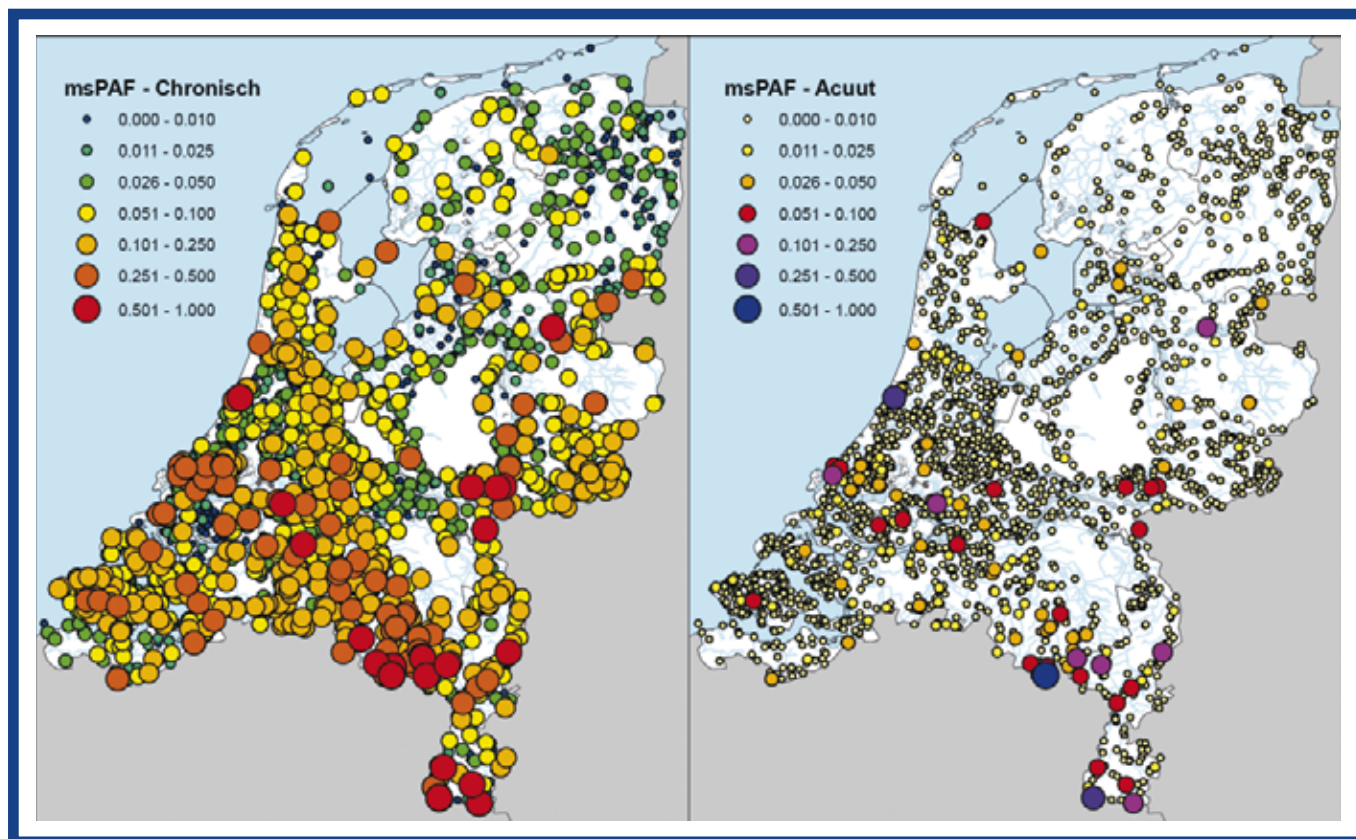
varieert de fractie van deze twee metalen die biologisch beschikbaar is, voor de relevante watertypen grofweg tussen de 0.25 en 1.0 en bedraagt gemiddeld 0.4<sup>2)</sup>. In deze studie is voor alle metalen aangenomen dat, na de correctie voor DOC en zwevend stof, 40 procent van de concentratie van de stof biologisch beschikbaar is.

## Berekening toxiciteit

De toxiciteit wordt berekend op basis van gemeten concentraties. Op een locatie worden vaak wel meerdere stoffen gemeten, maar dit gebeurt niet altijd op basis van hetzelfde watermonster. In het ene monster meet men de metalen, twee dagen later neemt men een monster voor de bestrijdingsmiddelen en de week daarna wordt een monster genomen om de PAK's te bepalen. Om de toxiciteit van het water te berekenen, zijn de meetgegevens van deze verschillende monsters samengevoegd tot één mengsel. Praktisch gezien worden de gemiddelde concentraties van de stoffen die in één maand gemeten zijn, als één watermonster beschouwd. In totaal zijn op deze manier 21.698 mengsels uit 2005 en 2006 doorgerekend voor 2.488 verschillende locaties. Gemiddeld konden vier á vijf msPAF-waarden per locatie per jaar worden berekend.

## Resultaten

De msPAF-chronisch is op bijna 1.000 locaties (40 procent) gedurende de helft van de tijd hoger dan 0,05 (vijf procent). De algemene



Afb. 1: De msPAF-chronisch en -acuut in het oppervlaktewater.

doelstelling van het beleid - bescherming van 95 procent van de potentieel aanwezige soorten - wordt op deze locaties niet gehaald. De msPAF-acuut is gedurende de helft van de tijd op 182 locaties groter dan 0,01 en op 33 locaties groter dan 0,05. Op deze locaties, waar sprake kan zijn van verlies aan plant- en diersoorten, is aanvullend ecologisch onderzoek naar het functioneren van ecosysteem gewenst. De toxiciteit van het oppervlaktewater wordt, door het grote aantal meetgegevens van die stoffen en de relatief hoge toxiciteit, op veel locaties bepaald door koper en zink.

De kaarten in afbeelding 1 geven de ruimtelijke verdeling van de msPAF-chronisch en -acuut in het oppervlaktewater. Hieruit blijkt dat de toxiciteit in het zuiden en westen van Nederland gemiddeld hoger is. De hoogste toxiciteit wordt aangetroffen nabij Budel door de historische verontreiniging van de bodem door de zinksmelterijen.

### Verantwoordelijke stoffen

Naast koper en zink draagt een groot aantal andere stoffen bij aan de toxiciteit van het oppervlaktewater. In afbeelding 2 staan alle stoffen met een maximale PAF-chronisch groter dan 0,005. De gemiddelde PAF-chronisch van deze stoffen varieert sterk, maar ligt in het algemeen hoger dan 0,001. Naast een groot aantal bestrijdingsmiddelen gaat het om zware metalen en een beperkt aantal PAK's.

### Invloed aantal gemeten stoffen

Op de verschillende locaties zijn niet altijd dezelfde stoffen gemeten. Het aantal stoffen waarop de msPAF is berekend, varieert. In de helft van de gevallen zijn slechts één of twee

stoffen geanalyseerd, in 90 procent van de gevallen vijf stoffen of minder.

De msPAF-chronisch neemt toe met het aantal gemeten stoffen per mengsel. In het merendeel van de mengsels is slechts een beperkt aantal stoffen gemeten. Het gaat daarbij vooral om koper en zink. In mengsels waar meer dan acht stoffen zijn geanalyseerd, is de msPAF-chronisch gemiddeld groter dan 0,05; bij 50 stoffen of meer groter dan 0,25. Enerzijds is de betrouwbaarheid van dit laatste getal relatief klein, gezien het geringe aantal mengsels waarvoor zoveel stoffen geanalyseerd zijn; anderzijds wordt het wel bevestigd door de correlatie tussen het aantal stoffen en de msPAF ( $r = 0,42$ ,  $n = 21698$ ). De berekende msPAF-waarde vormt in de meeste gevallen een ondergrens; de werkelijke blootstelling van het ecosysteem zal veelal hoger zijn, omdat op de meeste locaties slechts de concentratie van een beperkt aantal stoffen is gemeten.

### Wat betekent dit nu?

De resultaten schetsen een potentieel effect op het aquatisch ecosysteem. Nader onderzoek naar de werkelijke effecten van toxische stoffen op het aquatisch ecosysteem is gewenst, met name op locaties waar de msPAF-acuut hoog is. De toxiciteit van het water zou wellicht lager kunnen zijn als de biobeschikbaarheid van de metalen koper en zink op basis van de lokale watersamenstelling gecorrigeerd zou worden<sup>8)</sup>, maar als de msPAF op meerdere stoffen is gebaseerd, maakt dit gemiddeld niet zoveel uit<sup>2)</sup>.

Los van eventuele normoverschrijdingen is het de vraag of de doelstellingen van de KRW

gehaald zullen worden. De waterschappen en Rijkswaterstaat hebben een groot aantal maatregelen gedefinieerd om de waterkwaliteit in 2015 op orde te krijgen. Een groot deel van de maatregelen wordt vanuit het oogpunt van de nutriëntenproblematiek genomen. Specifiek voor toxische stoffen wordt een beperkt aantal maatregelen voorgesteld, veelal gericht op het beperken van het gebruik van koper, zink en bestrijdingsmiddelen. Vooral de emissiereductie van koper en zink in de landbouw is van belang, aangezien deze stoffen zich nu ophopen in de bodem en het grondwater. Ondanks mestreducerende maatregelen zullen de concentraties van koper en zink in oppervlaktewater waarschijnlijk nog met een factor twee stijgen<sup>9)</sup>. De aanvoer van toxische stoffen uit het buitenland zal door de invoering van de KRW echter minder worden.

De uiteindelijke concentratie van toxische stoffen in het oppervlaktewater is moeilijk in te schatten. Klimaatverandering zal hierbij ook een rol spelen. Verschillende studies geven aan dat het DOC-gehalte in het water in de toekomst zou kunnen dalen. Daar komt bij dat de relaties tussen eutrofiëring en toxische stoffen niet eenduidig zijn. Pesticiden verstoren de ontwikkeling van het zoöplankton en herbiciden verstoren het fytoplankton. In de oppervlaktewateren waar de eutrofiëring wordt gereduceerd, zal tegelijkertijd het gehalte zwevend stof en DOC afnemen, waardoor de beschikbaarheid van toxische stoffen toe kan nemen.

Op dit moment wordt de ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater beperkt door de kunstmatige inrichting en de relatief hoge nutriëntconcentraties. Afhankelijk van

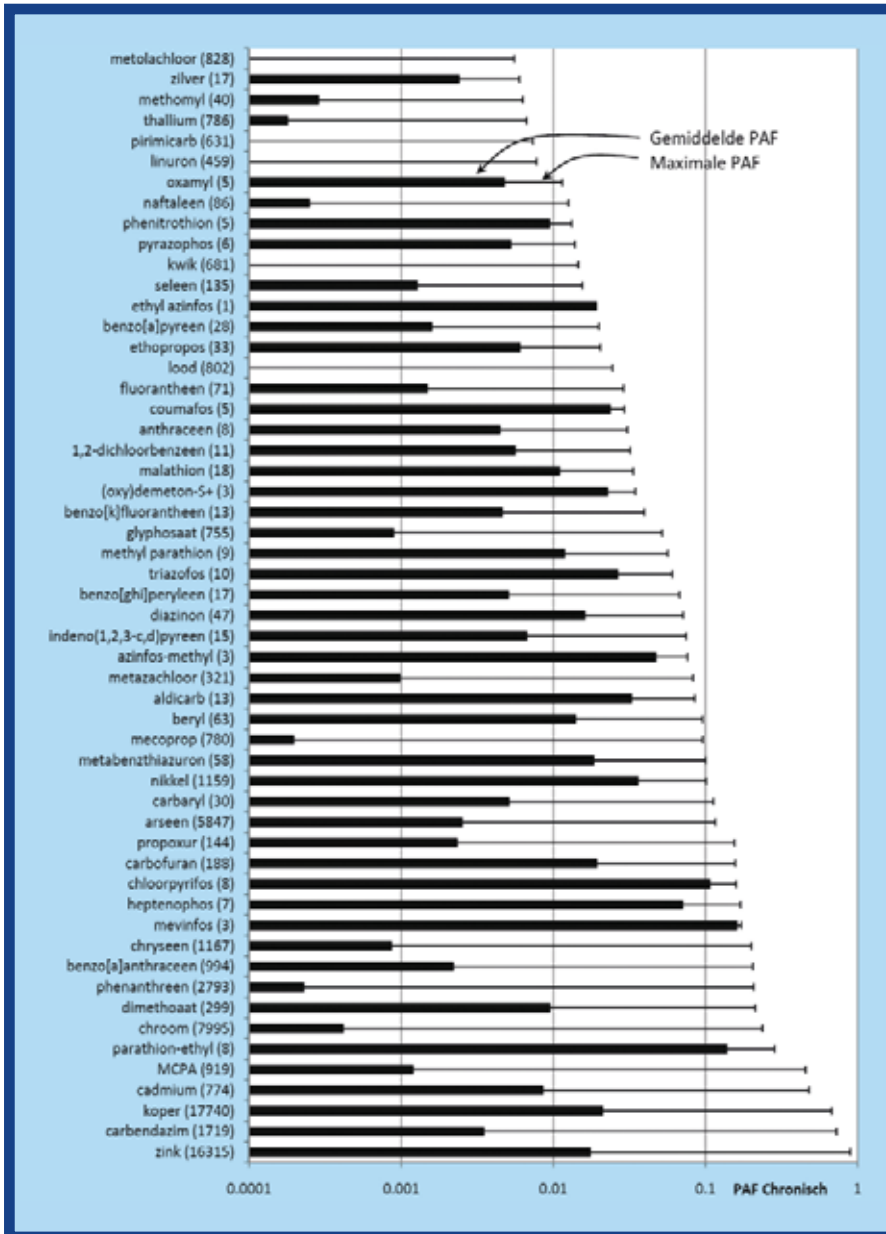
het type oppervlaktewater zou de toxiciteit van het oppervlaktewater uiteindelijk een belemmering kunnen vormen voor het bereiken van de goede ecologische toestand in de KRW.

NOTEN

\* Met de huidige toxiciteitstoetsen kan de toxiciteit van de niet-vluchtige organische stoffen in het oppervlaktewater gemeten worden, maar niet de toxiciteit die door de metalen wordt veroorzaakt.

LITERATUUR

- 1) Ligtoet W. *et al.* (2008). Kwaliteit voor later. Ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water. Planbureau voor de Leefomgeving.
- 2) De Nijs A. *et al.* (2008). Risico's van toxische stoffen in de Nederlandse oppervlaktewateren. RIVM.
- 3) Posthuma L., G. Stuter en T. Traas (2002). Species-Sensitivity Distributions in Ecotoxicology.
- 4) De Zwart D. en L. Posthuma (2005). Complex mixture toxicity for single and multiple species: proposed methodologies. Environmental Toxicology and Chemistry nr. 24, pag. 2665-2676.
- 5) Griffioen M. en G. van Weerdum (2007). Commentaar op artikel 'Watertypespecifieke risicogrenzen en afwenteling'. H<sub>2</sub>O nr. 21, pag. 19.
- 6) Peijnenburg W., M. Vijver en A. de koning (2007). Aanzet voor waterspecifieke risicogrenzen voor metalen in oppervlaktewater. H<sub>2</sub>O nr. 17, pag. 35-37.
- 7) Van Sprang P. *et al.* (2007). European Union risk assessment report. Voluntary risk assessment: copper, copper(II)sulphate pentahydrate, copper(I)oxide, copper(II)oxide, dicopper chloride trihydroxide. Environmental effects - chapter 3.2 (part 1). European Copper Institute.
- 8) Zwolsman G. en K. De Schampheleere (2007). Biologische beschikbaarheid en actuele risico's van zware metalen in oppervlaktewater. STOWA.
- 9) Heerding R. *et al.* (2008). Modelleren van de grondwaterbijdrage aan de kwaliteit van het oppervlaktewatersysteem in zuidoost Brabant. Deelrapport II van het Aquaterra/Stromon-project. TNO.



Afb. 2: Maximale en gemiddelde PAF-chronisch van stoffen die bijdragen aan de toxiciteit van het oppervlaktewater. Tussen haakjes wordt het aantal meetgegevens aangegeven.

Afb. 3: Verband tussen de msPAF-chronisch en het aantal gemeten stoffen in het mengsel. Het aantal mengsels waarover het gemiddelde is berekend, wordt weergegeven op de rechter y-as.

