



Toxiciteit van koper in oppervlaktewater: een non-probleem?

J. ZWOLSMAN, KIWA WATER RESEARCH

Koper wordt algemeen beschouwd als één van de grootste probleemstoffen in het Nederlandse waterbeheer. Het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) van koper in oppervlaktewater wordt bijna overal overschreden. Ecologische effecten, gerelateerd aan koper, zijn echter niet duidelijk waarneembaar in het veld. De vraag is dan ook of een actueel risico bestaat. In het project Kopertox zijn de biobeschikbaarheid en de toxiciteit van koper in oppervlaktewater uitgebreid onderzocht. Hieruit bleek dat de toxiciteit van koper in natuurlijke wateren aanzienlijk lager ligt dan in de standaard testoplossingen, waar de normen voor koper op zijn gebaseerd. Dit is het gevolg van de sterke binding van koper aan opgelost organisch materiaal (DOC), dat van nature voorkomt in oppervlaktewater, maar afwezig is in standaard testmedia. Dit betekent dat het 'koperprobleem' in Nederland zwaar wordt overschat. Wanneer rekening zou worden gehouden met de beperkte biologische beschikbaarheid van koper onder veldcondities, is meestal geen sprake meer van een actueel risico.

Binnen het Nederlandse waterbeheer wordt de verontreiniging door koper al geruime tijd ervaren als een groot probleem. Uit 'Water in Cijfers 2004'¹⁾ blijkt dat het MTR van koper op nationale schaal wordt overschreden. Ook in de deelstroomgebiedsrapportages, die onlangs zijn opgesteld onder de Kaderrichtlijn Water, wordt koper unaniem genoemd als probleemstof. De vraag is echter hoe relevant de overschrijding van het MTR voor koper is, gelet op de beperkte biologische beschikbaarheid van koper onder veldcondities. Reeds meer dan 20 jaar is bekend dat de biologische beschikbaarheid van koper in natuurlijke wateren zeer laag is, vanwege de binding aan opgelost organisch materiaal (DOC), zoals humus- en fulvozuren^{2),3),4),5),6)}. De binding van koper aan DOC is niet verdisconteerd in het MTR, omdat het MTR is gebaseerd op laboratoriumtesten in DOC-vrij water.

Om meer inzicht te krijgen in de toxiciteit van koper onder veldcondities is het project Kopertox uitgevoerd, in opdracht van RIZA, STOWA en het Ministerie van VROM, door het bureau Mermayde, TNO-MEP, TNO-Voeding en het Instituut voor Milieuvraagstukken. De studie is gedocumenteerd in twee rapporten^{7),8)} en een wetenschappelijk artikel in het tijdschrift Environmental Toxicology and Chemistry⁹⁾. Hoewel het onderzoek reeds enkele

jaren geleden is uitgevoerd, zijn de resultaten onvoldoende bekend onder waterbeheerders. Het doel van dit artikel is om de belangrijkste inzichten van 'Kopertox' te presenteren en de implicaties van de studie voor beleid en beheer aan te geven.

Methodiek

De drie onderzoeksvragen van 'Kopertox' waren: Welke natuurlijke factoren bepalen de toxiciteit van koper in oppervlaktewater? Is de toxiciteit van koper plaats- en tijdsgebonden? En kan de toxiciteit van koper in oppervlaktewater worden voorspeld?

Om deze vragen te beantwoorden, zijn ecotoxicologische experimenten uitgevoerd met drie verschillende organismen in standaard testmedia en in zes natuurlijke wateren. De testorganismen waren een zoetwateralg (*Selenastrum capricornutum*), de bekende watervlo (*Daphnia magna*) en de embryonale fase van de zebravis (*Brachydanio rerio*). De testen zijn uitgevoerd door TNO-Voeding volgens vaste protocollen, gebaseerd op de OECD-richtlijnen 201 (algen), 202 (watervlo) en 212 (zebravis). Voor een gedetailleerde omschrijving van de testcondities wordt verwezen naar de onderzoeksrapporten. De testorganismen werden blootgesteld aan oplopende koperconcentraties in standaard testmedia en natuurlijk water. De onderzochte effecten waren groeiremning na 48 uur (algen), sterfte na 48 uur (watervlo), en sterfte na acht dagen (zebravis). De effecten zijn uitgedrukt in twee parameters, namelijk de laagste concentratie in de toets waarbij geen effect optrad (NOEC = No Observed Effect Concentration) en de concentratie waarbij 50 procent van de testorganismen het geteste effect vertoont (EC50). De abiotische randvoorwaarden voor de toetsen (pH, zuurstof en temperatuur) werden continu gemeten en bleven binnen de voorgeschreven ranges.

De gebruikte standaard media waren OECD medium 201 voor de algentest en kunstmatig water (DSW = Dutch Standard Water) voor de testen met watervlo en zebravis. Het DSW-medium is bereid door het oplossen van minerale zouten in gedestilleerd water (NaHCO_3 : 100 mg/l, KHCO_3 : 25 mg/l, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 200 mg/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 180 mg/l). De natuurlijke wateren waarin testen zijn uitgevoerd, zijn zodanig geselecteerd dat een groot aantal verschillende watertypen is afgedekt. Het betrof de volgende wateren: Rijn (Lobith), Maas (Keizersveer), Beneden Regge (Ommen), Springendalse beek (vier kilometer ten noordwesten van Ootmarsum), Vinkeveense Plassen (Baambrugse Zuwe) en een kleisloot in de Beemster (Middensloot). De wateren zijn bemonsterd in januari, april, juli en oktober

Tabel 1: Waterkwaliteit van de onderzochte wateren in de periode januari 2000 t/m september 2001 (n = 6).

		DSW	Spr. Beek.	Rijn	Maas	Regge	Vinkeveen	Beemster
DOC	mg/l	<0,2	2,0 ± 0,9	3,3 ± 0,8	4,2 ± 0,6	13,9 ± 1,4	14,3 ± 0,8	18,2 ± 2,5
HCO ₃ ⁻	mg/l	88	16 ± 3	157 ± 16	157 ± 19	193 ± 17	226 ± 10	408 ± 86
pH		8,0	6,7 ± 0,2	7,7 ± 0,1	7,7 ± 0,1	7,5 ± 0,1	8,2 ± 0,3	7,9 ± 0,3
EGV	µS/cm	618	273 ± 17	683 ± 84	494 ± 87	627 ± 51	1233 ± 31	1505 ± 173
Ca	mg/l	54	20 ± 1	69 ± 5	62 ± 2	69 ± 6	72 ± 4	113 ± 39
Mg	mg/l	17	6,7 ± 0,4	10,9 ± 0,8	7,2 ± 1,0	7,6 ± 0,8	25 ± 1	33 ± 6
Cu opg.	µg/l	<0,7	0,4 ± 0,1	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,7	1,3 ± 0,5	1,1 ± 0,6	0,9 ± 0,5
Cu tot.	µg/l	<0,7	1,2 ± 1,2	3,1 ± 0,7	2,9 ± 0,5	2,0 ± 0,8	1,3 ± 0,3	2,0 ± 1,1

2000 voor de testen met watervlooien en in april en september 2001 voor de algen- en vis-testen.

Resultaten en discussie

De gemiddelde samenstelling van de onderzochte wateren en de standaarddeviatie daarin zijn terug te vinden in tabel 1. De variatie in de waterkwaliteit gedurende het seizoen was voor de meeste parameters beperkt, zoals blijkt uit de vermelde standaarddeviatie. Wel is sprake van een groot verschil in waterkwaliteit tussen de verschillende locaties, zoals ook de bedoeling was. Zo is de DOC-concentratie nihil in DSW, laag in de Springendalse beek, iets hoger in de Rijn en de Maas, en hoog in de Regge, de Vinkeveense Plas en de Beemster klei-sloot. Ook voor alkaliteit, zuurgraad, elektrisch geleidingsvermogen, calcium en magnesium zijn grote verschillen te constateren tussen de verschillende locaties. Vergelijken met de andere wateren heeft de Springendalse Beek een zeer afwijkende samenstelling, typisch voor water afkomstig uit een gemineraliseerd zandpakket. De koperconcentraties in de onderzochte wateren waren het hoogst in de Rijn en de Maas.

De resultaten van de ecotoxicologische testen zijn weergegeven in afbeelding 1 en samengevat in tabel 2. Hieruit kunnen diverse conclusies worden getrokken. Allereerst moet worden opgemerkt dat de gevoeligheid van de testorganismen voor koper sterk verschilt. De gemiddelde EC₅₀-waarden in standaard testmedia waren 12 µg/l voor algen, 30 µg/l voor watervlooien en 140 µg/l voor de zebravis. Algen zijn dus zeer gevoelig voor koper, watervlooien iets minder, en zebravissen in het embryonale stadium zijn relatief ongevoelig voor koper.

Net als de chemische samenstelling varieert ook de toxiciteit van koper niet sterk met het seizoen. De variatie in de EC₅₀-waarden op een gegeven locatie is doorgaans niet groter dan een factor 2. De toxiciteit van koper is wel sterk afhankelijk van het watertype. In het algemeen kan worden gesteld dat de toxiciteit van koper hoog is in standaard testmedia (NOEC en EC₅₀ laag), terwijl in natuurlijke wateren de toxiciteit veel lager is (NOEC en EC₅₀ hoog), behalve in de Springendalse Beek (voor watervlooien). Nader onderscheid kan nog worden gemaakt tussen de grote rivieren (Maas en Rijn), waar de EC₅₀ circa drie maal zo hoog ligt als in standaard testmedia, en de regionale wateren (Vinkeveen, Regge, Beemster) waar de EC₅₀ circa tien maal hoger is dan in de standaard testmedia (voor algen en vlooien). De enige uitzondering is de Springendalse Beek, waar de toxiciteit van koper voor watervlooien groter is dan in het standaard medium

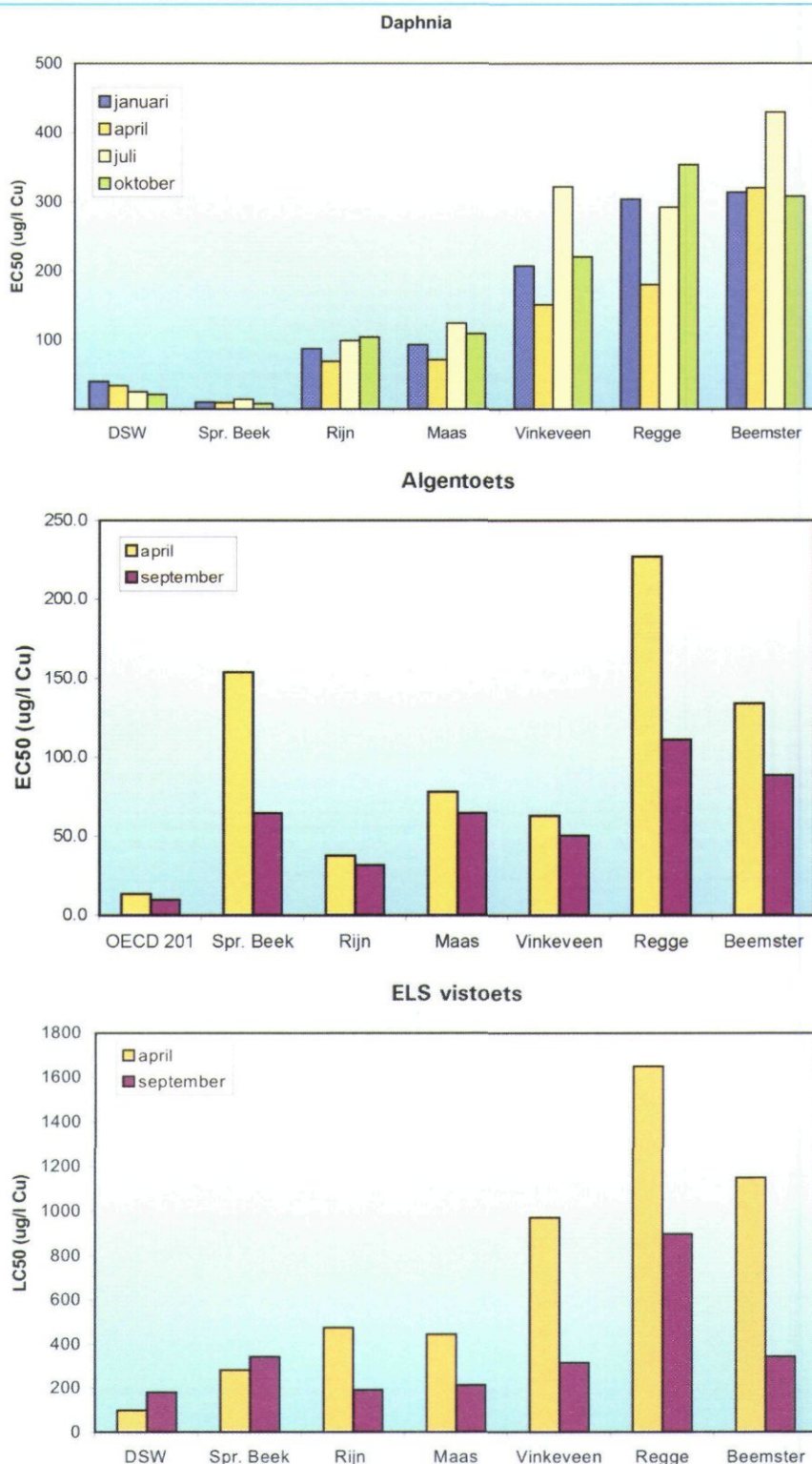
(DSW); voor algen en zebravis geldt dit echter niet.

Bij nadere beschouwing van de resultaten bleek dat een min of meer lineair verband bestaat tussen de toxiciteit van koper (uitgedrukt als EC₅₀) en de DOC-concentratie in het oppervlaktewater. Voor watervlooien is deze relatie weergegeven in afbeelding 2. Vergelijkbare resultaten zijn gevonden voor de testen

met algen, hoewel het lineaire verband hier wat minder sterk is ($r^2 = 0,63-0,67$). De testen met zebravis waren niet consistent: in april 2001 werd een sterk verband gevonden tussen EC₅₀ en DOC ($r^2 = 0,82$); in september 2001 was het verband zwak ($r^2 = 0,23$).

Het aangetoonde lineaire verband tussen de DOC-concentratie en de toxiciteit van (opgelost) koper staat niet op zichzelf. Verge-

Afb. 1: Toxicologisch effect (EC₅₀) van koper op watervlooien, algen en zebravis in standaard media en natuurlijke wateren als functie van het seizoen. Een hoge EC₅₀-waarde komt overeen met een lage toxiciteit.



organisme	effect	n	standaard medium	Spr. Beek	Rijn	Maas	Vinkeveen	Regge	Beemster
watervlo	sterfte, NOEC	4	6-10	2-6	32-56	32-56	56-100	100-180	100-180
watervlo	sterfte, EC50	4	30 ± 9	10 ± 3	90 ± 16	99 ± 23	225 ± 71	317 ± 73	351 ± 58
alg	groeiremming, NOEC	2	1-3	1-10	10 (2X)	3-10	10 (2X)	30-32	1-30
alg	groeiremming, EC50	2	10-14	65-154	32-38	64-78	50-63	111-227	88-134
zebravis	sterfte (ELS), NOEC	2	6-56	56-180	32-100	32-100	56-100	180 (2X)	180-560
zebravis	sterfte (ELS), EC50	2	98-180	281-343	190-475	212-445	315-971	899-1650	344-1150

Tabel 2: Toxicologisch effect van koper op watervlooien, algen en zebravis in standaard media en natuurlijke wateren, bemonsterd in 2000 (n = 4) en 2001 (n = 2). De NOEC- en EC50-waarden zijn uitgedrukt in µg/l koper.

lijkbare relaties (voor verschillende soorten watervlooien) zijn eerder gepubliceerd in de internationale literatuur^{2,4,6}. Ook voor algen is aangetoond dat DOC een remmende werking heeft op de toxiciteit van koper, zowel in zoet als in zout oppervlaktewater^{3,5}. De verklaring voor deze resultaten is dat DOC, dat van nature voorkomt in oppervlaktewater, dermate sterke complexen met koper aangaat, dat het grootste deel van het aanwezige koper niet beschikbaar is voor opname door organismen.

Deze verklaring wordt ondersteund door speciatieberekeningen. In een speciatieberekening worden de bindingsvormen van opgelost koper geschat, op basis van de chemische waterkwaliteit (onder andere pH, DOC, alkaliteit, calcium, magnesium, sulfaat). Als voorbeeld is de berekende speciatie van opgelost koper in de onderzochte wateren in januari 2000 weergegeven in tabel 3. Uit deze tabel blijkt dat de meest beschikbare, dus de meest toxische vorm van koper, het Cu²⁺-ion, maar een klein deel

uitmaakt van de (opgeloste) koperconcentratie. Dit is overigens ook het geval in het standaard medium (DSW), maar relatief gezien is de vrije Cu²⁺-concentratie in DSW hoog (3,1 procent van het totaal) ten opzichte van de vrije Cu²⁺-concentratie in natuurlijke wateren (0,05-0,33 procent van het totaal), behalve in de Springendalse Beek. Die heeft een gering zuurbufferend vermogen (lage alkaliteit) en een lage pH (tabel 1), waardoor een relatief groot deel van het toegediende koper aanwezig is als Cu²⁺-ion (4,5 procent van het totaal, meer dan in DSW!). Dat is ook de reden waarom koper reeds bij zeer lage concentraties toxisch is voor watervlooien in de Springendalse Beek (EC50 lager dan in DSW!). Het is bekend dat de toxiciteit

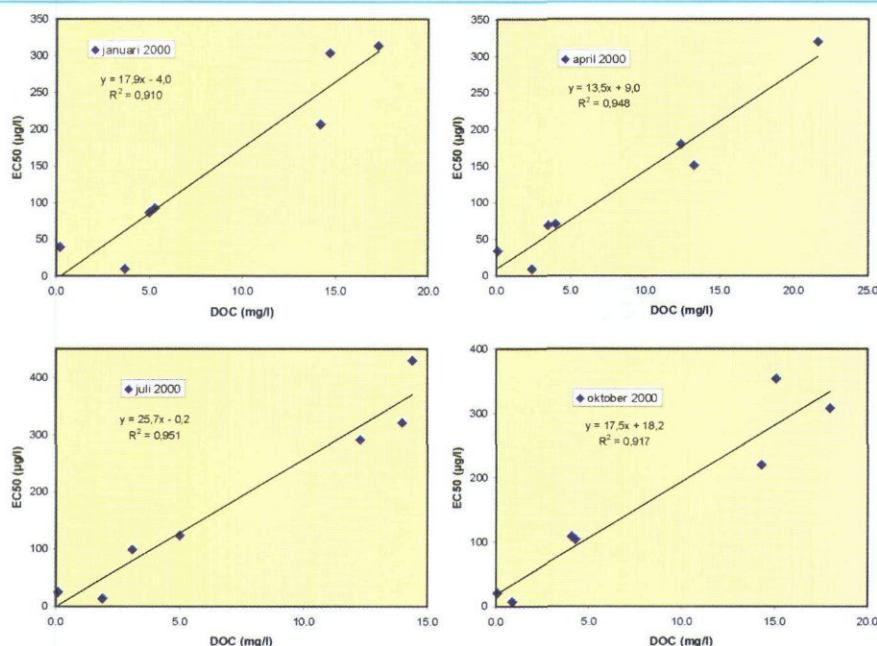
Tabel 3: Speciatie van opgelost koper in de onderzochte wateren in januari 2000; bindingsvormen als percentage van de totale concentratie aan opgelost koper⁷.

	DSW	Spr. Beek.	Rijn	Maas	Regge	Vinke- veen	Beem- ster
Cu ²⁺	3,1	4,5	0,33	0,29	0,14	0,08	0,05
Cu(OH) ⁺	8,5	2,4	1,4	1,3	0,53	0,49	0,34
Cu(OH) ₂ (aq)	1,8	2,4	0,46	0,43	0,15	0,25	0,18
CuCO ₃ (aq)	80,8	0	25,7	21,9	11,1	12,1	18,3
Cu-DOC	0	90,4	68,6	73,2	86,7	83,5	69,2
overig	5,6	0,2	3,7	2,9	1,5	3,6	11,9

Tabel 4: DOC-concentraties in regionale wateren^{7,11}.

watersysteem	DOC (mg/l)
stromend	
Groote Beek	4-5
Dommel	4-7
Almelo's Kanaal	4-13
Ettenlandsch Kanaal	7-18
Drentsche Aa	9-15
Regge	12-15
Amstel	17-24
stagnant	
Maarsseveense Plassen	3-12
Oostvaardersplassen	6-10
Nieuwe Meer	12
Vinkeveense Plassen	13-14
Loosdrechtse Plassen	11-21
Oude Venen	12-23
Bergumermeer	10-26
Tjeukemeer	11-30
polders	
Vijfherenlanden	13
Beemster	14-22
Alblasserwaard	38
Krimpenerwaard	41

Afb. 2: Toxiciteit (48h-EC50, sterfte) van koper voor watervlooien in Dutch Standard Water en zes natuurlijke wateren als functie van de DOC-concentratie.



van koper voor watervlooiën groter is in relatief zure wateren^{4),10)}.

Koper een landelijke probleemstof?

De resultaten van deze studie wijzen uit dat de beschikbaarheid en de toxiciteit van koper in oppervlaktewater in sterke mate worden bepaald door de DOC-concentratie. Uit tabel 4 blijkt dat DOC-concentraties tussen 10 en 20 mg/l, zoals aangetroffen in deze studie, eerder regel zijn dan uitzondering in regionale wateren. Bij dergelijke DOC-concentraties is de feitelijke toxiciteit van koper voor algen en watervlooiën een orde van grootte lager dan in DSW (zie afbeelding 1). De (totaal) koperconcentraties in de regionale wateren liggen doorgaans op twee tot drie maal het MTR. Wanneer de binding aan DOC in beschouwing wordt genomen, lijken dergelijke niveaus niet problematisch te zijn. Alleen in jonge zandbeken die arm zijn aan DOC en een lage pH hebben, kan koper al bij lage concentraties toxische effecten veroorzaken.

In de Rijn en de Maas liggen de koperconcentraties op één tot drie maal het MTR. De feitelijke toxiciteit van koper in de Rijn en de Maas voor algen en watervlooiën is tenminste een factor 3 lager dan in DSW (zie afbeelding 1). Ook in de rijkswateren lijkt dus geen sprake te zijn van een actueel koperprobleem.

Conclusies

Samenvattend kunnen de onderzoeksvragen van het project Kopertox als volgt worden beantwoord:

- De beschikbaarheid en de toxiciteit van koper in oppervlaktewater (voor een gegeven organisme) worden in hoge mate bepaald door de DOC-concentratie en de pH;
- De toxiciteit van koper is in beperkte mate tijdsgebonden, maar in hoge mate plaats-

gebonden (afbeelding 1). De afhankelijkheid van tijd en plaats is gerelateerd aan de variaties in de chemische samenstelling van het water (met name DOC en pH);

- De toxiciteit van koper in oppervlaktewater kan goed worden voorspeld op basis van de DOC-concentratie (afbeelding 2), mits de pH boven een waarde van 7.5 ligt. Overigens bestaat een sterk verband tussen de lichtabsorptie (bij 380 nm) en de DOC-concentratie⁷⁾, zodat de toxiciteit van koper op een gegeven locatie ook goed kan worden voorspeld op basis van een eenvoudige extinctiemeting;
- De DOC-concentratie in de regionale wateren is dermate hoog, dat toxische effecten van koper in de meeste gevallen niet erg waarschijnlijk zijn. Alleen in specifieke systemen met een lage DOC-concentratie en een lage pH (jonge zandbeken) zijn toxische effecten van koper aannemelijk.

De beleidsmatige implicatie van deze studie is, dat de heersende perceptie van koper als landelijke probleemstof ongefundeerd is. Het MTR van koper in oppervlaktewater wordt weliswaar landelijk overschreden, maar deze overschrijding geeft enkel aan dat een potentieel risico bestaat. Van een actueel risico is doorgaans geen sprake, vanwege de binding van koper aan DOC. Met andere woorden: het MTR voor koper is niet representatief voor de veldsituatie. Een meer realistische beoordeling van koper in oppervlaktewater is mogelijk op basis van gebiedseigen normen, die enerzijds voldoende bescherming bieden aan de ecologie en anderzijds niet overbeschermend zijn. De afleiding van gebiedseigen normen voor koper zal worden behandeld in een volgend artikel. ➡

LITERATUUR

- 1) Water in Cijfers 2004 (2004). Achtergrondinformatie over het waterbeheer in Nederland. Ministerie van Verkeer en Waterstaat.
- 2) Winner R. (1984). The toxicity and bioaccumulation of cadmium and copper as affected by humic acid. *Aquatic Toxicology* nr. 5, pag. 267-274.
- 3) Starodub M., P. Wong, C. Mayfield en Y. Chau (1987). Influence of complexation and pH on individual and combined heavy metal toxicity to a freshwater green alga. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* nr. 44, pag. 1173-1180.
- 4) Meador J. (1991). The interaction of pH, dissolved organic carbon and total copper in the determination of ionic copper and toxicity. *Aquatic Toxicology* nr. 19, pag. 13-32.
- 5) Florence T., H. Powell, J. Stauber en R. Town (1992). Toxicity of lipid-soluble copper(II) complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium* - amelioration by humic substances. *Water Research* nr. 26, pag. 1187-1193.
- 6) Kim S., H. Ma, H. Allen en D. Cha (1999). Influence of dissolved organic matter on the toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*: effect of complexation kinetics. *Environmental Toxicology and Chemistry* nr. 18, pag. 2433-2437.
- 7) Kramer K., R. Jak, B. van Hattum en R. Hoofman (2001). Koper in de Nederlandse oppervlaktewateren: toxiciteit in relatie tot organisch materiaal. STOWA-rapport 2001.06.
- 8) Kramer K., R. Jak, G. Stroomberg, R. Hoofman en P. Mayer (2002). Onderzoek naar de biologische beschikbaarheid van koper in Nederlandse oppervlaktewateren. Fase III: effecten op vissen en algen. MERMAYDE-rapport MM-1047, in opdracht van VROM-DGM.
- 9) Kramer K., R. Jak, B. van Hattum, R. Hoofman en J. Zwolsman (2004). Copper toxicity in relation to surface water-dissolved organic matter: biological effects to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* nr. 23, pag. 2971-2980.
- 10) Belanger S. en D. Cherry (1990). Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera). *Journal of Crustacean Biology* nr. 10, pag. 225-235.
- 11) Super J., L. Puijker, H. Jansen en C. van Hemel-Gommer (1996). Kleine oppervlaktewateren: een bron voor drinkwater? Verslag van een jaar waterkwaliteitsonderzoek. Kiwa-rapport SWE 96.007.