



Toxicologische risico's van de Rijn en Maas

A. DE GROOT, RIVM

W. VERWEIJ, RIVM

J. MAAS, RIZA

De afgelopen jaren is de waterkwaliteit van de Rijn (Lobith) en Maas (Eijsden) met behulp van bioassays gemonitord. Op deze wijze is inzicht ontstaan in de potentiële toxische druk op deze watersystemen. Door Straetmans et al. is in H₂O nr. 14/15 van dit jaar een drietal methodieken besproken en zijn normen voorgesteld om met behulp van bioassays een uitspraak te doen over de waterkwaliteit⁽¹⁾. In dit artikel wordt één van de methodieken uitgewerkt voor de Rijn en de Maas. Bij toetsing van het oppervlaktewater uit deze rivieren blijkt dat in enkele gevallen in beide rivieren de voorgestelde normen worden overschreden. Naast het toetsen van de normen is deze methodiek zeer geschikt om zowel in tijd als ruimte trends waar te nemen.

Mede door toedoen van de mens wordt het milieu gewild of ongewild belast met chemische verontreinigingen. In de jaren zestig werd duidelijk dat dit ernstige gevolgen had voor de flora en fauna die in oppervlaktewater leefden. Dit was zo ernstig dat watervlooiën die met het onverdunde rivierwater in contact werden gebracht binnen enkele minuten stierven. Sinds de jaren zeventig is de waterkwaliteit van de Rijn en Maas geleidelijk verbeterd. De concentraties van verbindingen die met chemische technieken meetbaar zijn, werden mede dankzij regelgeving en overleg met de industrie aanzienlijk teruggedrongen. Er zijn echter nog veel verbindingen die met de huidige

stand van de chemische analysetechniek niet of zeer moeilijk te analyseren zijn⁽²⁾. Maar zelfs als alle verbindingen te analyseren zouden zijn, was het niet mogelijk om de toxiciteit van het monster te bepalen en wel om de volgende redenen:

- Voor de meeste van de 100.000 verbindingen die bekend zijn bij de European Inventory of Existing Chemical Substances (EINECS) zijn de toxische gegevens niet bekend;
- Het is nog niet duidelijk welke chronische effecten lage concentraties van contaminanten over een langere blootstellingstijd kunnen opleveren;

- De toxiciteitsdata van EINECS zijn gebaseerd op enkelvoudige verbindingen. Het is onduidelijk of gelijktijdige belasting van organismen met verschillende contaminanten een groter risico oplevert dan de som van de effecten van enkelvoudige belastingen.

Chemische analysemethoden, hoe zinvol ook, schieten daarom tekort. Om toch een beeld te krijgen van de toxicologische kwaliteit van het water voor het aquatische ecosysteem, is de toepassing van bioassays een nuttig hulpmiddel. Bioassays zijn laboratoriumtesten waarin organismen worden blootgesteld aan milieumonsters, zoals oppervlaktewater of extracten daarvan. Ze geven direct informatie over de actuele of potentiële biologische effecten van zowel bekende als onbekende stoffen in het milieumonster. De Zwart en Sterkenburg⁽³⁾ hebben een methodiek ontwikkeld voor risicobeoordeling van het oppervlaktewater met behulp van bioassays. Hierbij maken zij gebruik van kortdurende bioassays in concentraten van het oppervlaktewater. Het water van de Rijn en de Maas is gedurende vijf jaren bemonsterd. Het risico werd beoordeeld na toepassing van de bovengenoemde techniek.

Het milieuchemische gedeelte

Fysisch-chemische technieken worden gebruikt om de organische toxicanten uit een monster van oppervlaktewater te extraheren en te concentreren. Concentreren is nodig om nog effect te kunnen waarnemen bij kortdurende toxiciteitsbepalingen, maar ook om de toxische stress te kunnen onderscheiden van andere stressfactoren (verzuring en eutrofiëring) die aanwezig zijn in het oppervlaktewater. Afbeelding 1 geeft de opwerking schematisch weer⁽⁴⁾. Bij deze extractie worden alleen organische contaminanten geconcentreerd. Bij bekende mengsels bleek de recovery gemiddeld 60 procent te bedragen⁽⁴⁾.

Het ecotoxicologische gedeelte

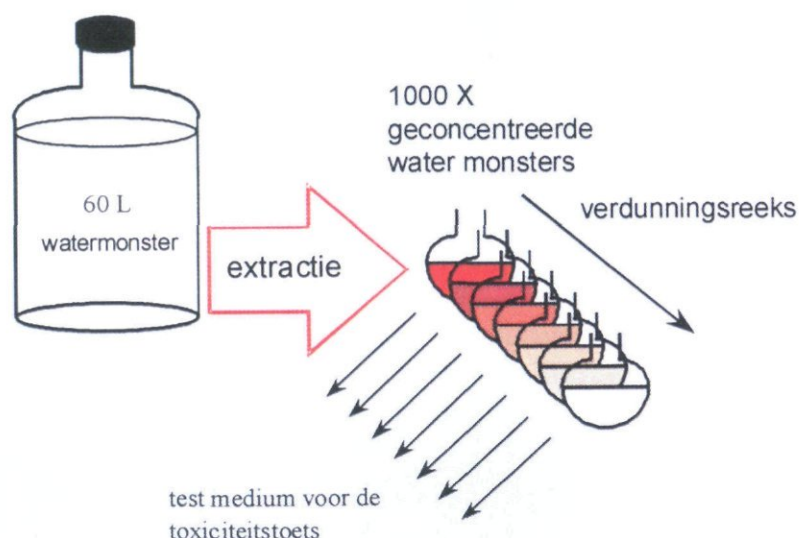
Om de toxische druk van het oppervlaktewater te bepalen zijn bioassays nodig met organismen die verschillen wat betreft het trofische niveau. Na extractie is weinig testvolume beschikbaar, zodat alleen acute testen geselecteerd zijn, waarvoor weinig volume noodzakelijk is. Bovendien zijn deze acute testen goedkoper dan chronische testen, waardoor de methodiek financieel gunstiger uitpakt. Gekozen is voor vijf testorganismen, namelijk de kreeftachtigen *Daphnia magna* en *Thamnocephalus platyurus*, de rotifeer *Brachionus calyciflorus*, de bacterie *Vibrio fischeri* en de alg *Selenastrum capricornutum* (zie tabel 1).

Berekening ecotoxicologische risico

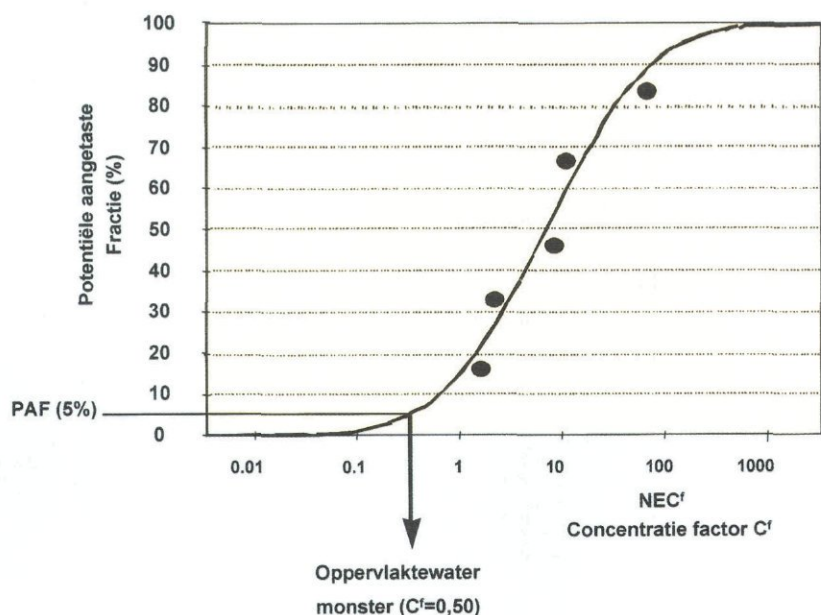
Voor het berekenen van de toxische druk worden de resultaten van acute toxiciteit

Tabel 1: De toetsen die gebruikt worden voor het testen van toxiciteit in de opgewerkte monsters.

toets	organisme	toetsduur	toxicologische observatie	toxicologische parameter
algen	<i>Selenastrum capricornutum</i>	4,5 uur	fluorescentie na aanslaan fotosynthesesysteem	EC ₅₀ ^f (E = effect op fotosynthesesnelheid)
Daphnia	<i>Daphnia magna</i> IQ	1 uur 15 min	luminescentie	EC ₅₀ ^f (E = afname enzymactiviteit)
Thamnotox	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	24 uur	sterfte	LC ₅₀ ^f
Rotox	<i>Brachionus calyciflorus</i>	24 uur	sterfte	LC ₅₀ ^f
Microtox	<i>Vibrio fischeri</i>	5 en 15 min	remming van luminescentie	EC ₅₀ ^f (E = afname enzymactiviteit)



Afb. 1: Schematische weergave van het opwerken en toetsen van oppervlaktewater.



Afb. 2: Grafische presentatie van toxiciteitsdata waardoor een cumulatieve gevoeligheidsverdeling is gefit.

getransformeerd naar chronische toxiciteit. In voorgaande studies⁵⁾ is aangetoond dat de correlatie tussen de acute en de chronische toxiciteit (de acuut-chronisch ratio ACR) een factor 10 is. Voor normstelling is dit een algemeen geaccepteerde factor.

De gemeten acute toxiciteit wordt in de pT-methode niet bepaald als een concentratie, maar als een factor (C^f), namelijk die factor waarmee het oppervlaktewater geconcentreerd moet worden om 50 procent effect op organismen waar te nemen, EC_{50}^f of LC_{50}^f . Deze effect-factor wordt omgerekend naar een 'no effect concentratiefactor' (NEC^f). De NEC^f wordt gebruikt om de cumulatieve gevoeligheidsverdelingscurve te berekenen (afbeelding 2). In het

kader staan de formules weergegeven om de gevoeligheidsverdelingscurve te berekenen.

Resultaten

Vanaf 1996 wordt tweemaandelijks een oppervlaktewater bemonstering uitgevoerd bij Lobith en Eijsden. Deze monsters zijn met bioassays getest volgens bovenstaande methodiek. De resultaten hiervan zijn gebruikt om het oppervlaktewater te toetsen aan de door Straetmans et al.¹⁾ voorgestelde normen voor bioassays. Deze normen sluiten zoveel mogelijk aan bij de bestaande normstelling voor stoffen (VR en MTR). Bij de klassieke normstelling van stoffen wordt gebruik gemaakt van de term risiconiveau, voor normstellingen van bioassays wordt de term effectniveau gebruikt. Voor

bioassays in oppervlaktewater is een voorstel gedaan voor een Maximaal Toelaatbaar Effect (MTE). Daarnaast worden ook mogelijkheden geboden voor het bepalen van een Verwaarloosbaar Effect (VE) en een Ernstig Effect (EE). De MTE is hier vastgesteld op het niveau dat 95 procent van de aanwezige organismen in het oorspronkelijke oppervlaktewater niet wordt blootgesteld boven hun 'no effect concentratie' ($PAF = 5\%$), dus geen effect zullen ondervinden. Van een Ernstig Effect wordt gesproken wanneer 50 procent van de organismen in het oppervlaktewater geen effect zullen ondervinden ($PAF = 50\%$). Het verwaarloosbaar effect kan worden berekend door de MTE te delen door tien, deze concentratiefactor wordt vergeleken met het beschermingsniveau van 95 procent van het ongeconcentreerde monster.

De MTE en VE worden berekend met behulp van de volgende formule.

$$C_f =_{10} -\ln \left(\frac{1}{F(x)} - 1 \right) \cdot \beta + \alpha$$

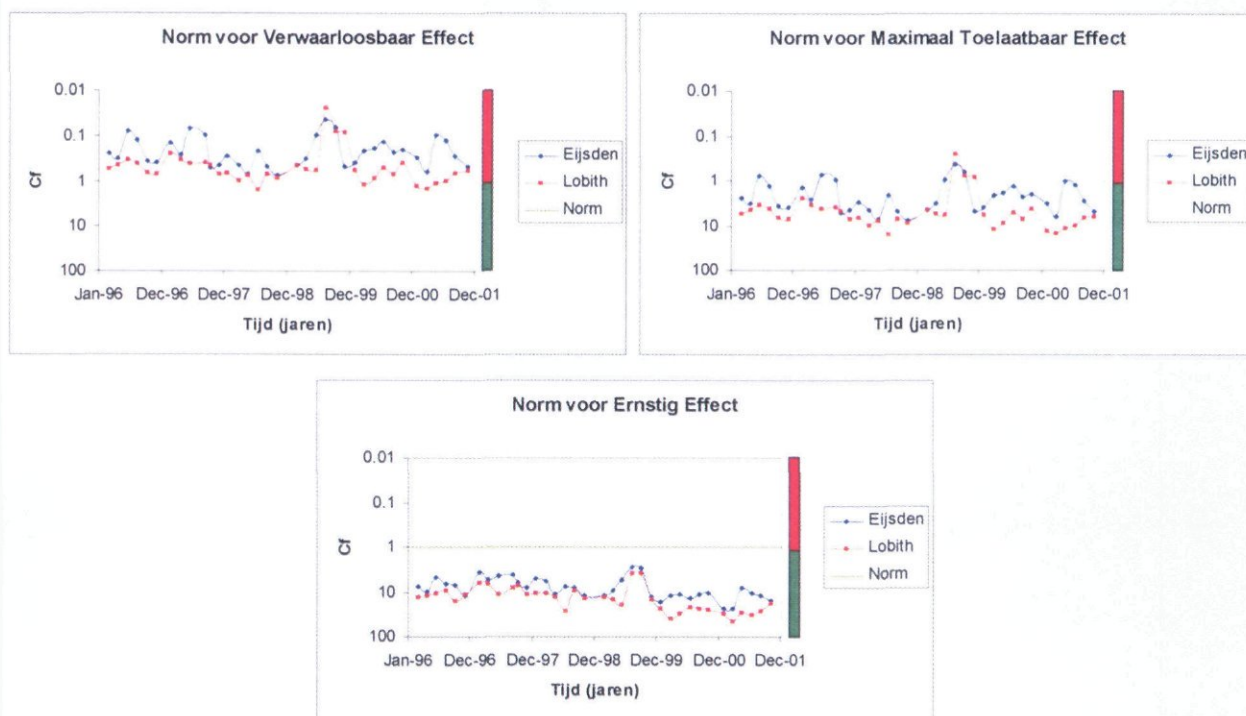
De resultaten zijn grafisch weergegeven in afbeelding 3. In deze grafieken zijn de tweemaandelijks resultaten (concentratiefactoren, C^f bij een PAF van 5%) van zowel Eijsden als Lobith als de grenswaarde voor het toetsen m.b.v. bioassays weergegeven. Deze grenswaarde is die concentratiefactor (C^f) waarmee het oorspronkelijk monster wordt bedoeld, in dit geval $C^f = 1$. Wanneer een concentratiefactor = 1 wordt berekend, betekent dit dat meer dan vijf procent van de aanwezige organismen in het oorspronkelijke oppervlaktewater monster blootgesteld worden boven hun No Effect Concentration. Dit wordt middels het kleurenpalet weergegeven, het rode gedeelte van de grafiek geeft de normoverschrijding weer.

In de periode 1996 t/m 2001 worden de normen van Ernstig Effect niet overschreden voor zowel het oppervlaktewater uit Lobith als Eijsden. Voor het Maximale Toelaatbaar Effect geldt dat voor zowel het oppervlaktewater van Lobith als Eijsden een aantal maal een overschrijding plaats vindt, namelijk in 1996, 1997, 1999 en 2001.

De norm voor Verwaarloosbaar Effect wordt in de meeste gevallen overschreden. Tevens blijkt uit de toxiciteitsdata van de Maas dat deze seizoensafhankelijk is, in de wintermaanden is de toxiciteit lager dan in de zomermaanden. De reden hiervan zou kunnen zijn dat in de wintermaanden het debiet hoger is dan in de zomermaanden, waardoor verdunning van toxicanten plaats zal vinden.

Conclusie

De hier gepresenteerde methodiek voor het meten van de toxiciteit van watermonsters kan op een eenvoudige, snelle en relatief goedkope manier dan met chronische testen



Afb. 3: Resultaten van de Maas en de Rijn van 1996 t/m 2001 getoetst aan de voorgestelde normen voor bioassays.

inzicht geven in de toxische druk in het oppervlaktewater en in eventuele overschrijdingen van waterkwaliteitsnormen. De methode kan gebruikt worden als early warning. Als verhoogde toxiciteit wordt gemeten, kan nader onderzocht worden welke toxicanten daarvoor verantwoordelijk zijn. Tevens is de methodiek zeer geschikt om zowel in tijd als in ruimte de trends in toxicologische risico's waar te nemen. Zo blijkt dat het oppervlaktewater uit de Maas 's zomers een hogere toxische druk heeft dan in de wintermaanden. Doordat de extractie

efficiency minder dan 100 procent is, zal de berekende toxische druk een factor 1,5 à 2 worden onderschat. Bovendien worden anorganische contaminanten (zoals metalen) niet meegenomen⁶⁾. Dit betekent, dat met name in de Maas, niet uit te sluiten is dat ecologische doelen, die de EU Kaderrichtlijn Water beoogt, niet gehaald worden. De MTE wordt in de Rijn en Maas een aantal malen overschreden. De verwachting is, dat het effect in regionale wateren sterker zal uitvallen. Momenteel wordt hier onderzoek naar uitgevoerd. 

LITERATUUR

- 1) Straetmans A., H. Maas, E. van de Plassche en D. Vethaak (2003). Toetsingskader voor bioassays in het waterkwaliteitsbeheer. H₂O nr. 14/15, pag. 15 - 18.
- 2) Penders E. en W. Hoogenboezem (2001). Biotesten, een bruikbaar instrument voor de kwaliteitsbewaking van oppervlaktewater? Vereniging van Rivierwaterbedrijven.
- 3) De Zwart D. en A. Sterkenburg (2002). Toxicity-based assesment of water quality. In: L. Posthuma, G. Suter II en T. Traas. Species sensitivity distributions. Ecotoxicology pag. 383-402.
- 4) Struijs J. en R. van de Kamp (2001). A revised procedure to concentrate organic micro-pollutants in water. RIVM-rapport 6075001 001/2001.
- 5) De Zwart D. (2002). Observed regularities in species sensitivity distributions for aquatic species. In L. Posthuma, G. Suter II en T. Traas. Species sensitivity distributions. Ecotoxicology pag. 133-154.
- 6) Struijs J. (2002). Toxische druk metalen in water. RIVM-ECO Briefrapport S/607501/01/EB.

Formules voor de berekening van de gevoeligheidsverdelingcurve

$$NEC^f = \frac{EC_{50}^f}{10} \text{ of } NEC^f = \frac{LC_{50}^f}{10} \quad (1)$$

$$F(x) = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{{}^{10}\log(C) - \alpha}{\beta}\right)}} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n {}^{10}\log(NEC_i^f) \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \cdot s = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n ({}^{10}\log(NEC_i^f) - \alpha)^2} \quad (4)$$

Met formule 1 worden de acute effecten getransformeerd naar No Effect Concentratie factor (NEC^f). Met formule 2 wordt de cumulatieve gevoeligheidsverdelingscurve weergegeven. De α is het gemiddelde van de ${}^{10}\log$ getransformeerde NEC^f (formule 3); de β is de hellingshoek van de gefitte curve (formule 4)³⁾.