

**Omgaan met overschrijdingen
van microverontreinigingen in
het oppervlaktewater**



Omgaan met overschrijdingen van microverontreinigingen in het oppervlaktewater

Erwin Roex
Jos Vink
Stefan Jansen
Jasperien de Weert

1200235-003

Titel

Omgaan met overschrijdingen van microverontreinigingen in het oppervlaktewater

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
RWS-Waterdienst	1200235-003	1200235-003-ZWS-0001	58

Trefwoorden

Normen, overschrijdingen, eerstelijnsbeoordeling, tweedelijnsbeoordeling

Samenvatting

De Kaderrichtlijn Water (KRW) is sinds 2000 het kader waarin het Europese en Nederlandse waterkwaliteitsbeleid zich afspeelt. De KRW heeft tot doel om een Goede Ecologische Toestand en een Goede Chemische Toestand van Europese waterlichamen in 2015 te realiseren. Voor het behalen van de Goede Chemische Toestand zijn Europese normen opgesteld voor een 41-tal prioritaire stoffen. Tevens zijn binnen het ecologische spoor, naast een aantal biologische kwaliteitselementen, ook een aantal normen voor stoffen opgenomen. Deze laatste normen zijn in nationaal of in stroomgebiedverband vastgelegd. Bij toetsing van hun monitoringsgegevens aan de normen in de eerstelijnsbeoordeling, kunnen waterbeheerders te maken krijgen met normoverschrijdingen in hun beheersgebied. Ze zijn dan genoodzaakt om maatregelen te treffen die de concentraties van de betreffende stoffen verminderen. In gemotiveerde gevallen mag er sprake zijn van doelverlaging of fasering in de tijd.

De normoverschrijdingen hoeven in de praktijk echter niet tot actuele risico's te leiden, omdat de vastgestelde normen over het algemeen vrij conservatief zijn.

Dit rapport heeft als doel om een overzicht te genereren van de huidige beschikbare methodieken die in de tweedelijnsbeoordeling gebruikt kunnen worden om de daadwerkelijke risico's van stoffen in het veld beter te kunnen kwantificeren. Tevens worden de relevante recente Europese en nationale ontwikkelingen in normafleiding en risicobeoordeling behandeld. Het rapport is het resultaat van literatuuronderzoek. Doelgroep voor dit achtergronddocument zijn waterkwaliteitsbeheerders en beleidsmedewerkers bij waterschappen en Rijkswaterstaat, kennisinstituten en adviesbureaus.

Eén van de punten die in de praktijk wordt ondervonden, is het niet-toetsbaar zijn van concentraties aan de norm, veroorzaakt doordat sommige normen lager zijn dan de rapportagegrens van de betreffende stoffen. Dit worden de aandachtstoffen genoemd. Dit rapport geeft handvatten hoe om te gaan met deze groep van stoffen.

Volgens de KRW mag in de tweedelijnsbeoordeling biobeschikbaarheid meegenomen worden. Dit kennisgebied is sterk in beweging. In dit rapport wordt een overzicht gegeven van de methodieken die door waterbeheerders op dit moment gebruikt kunnen worden.

Waterkwaliteitsbeheerders van overgangswateren in hun beheersgebied worden regelmatig geconfronteerd met normoverschrijdingen. Dit wordt mede veroorzaakt door het feit dat relatief hoge concentraties aan stoffen in overgangswateren (ten opzichte van het mariene milieu) worden getoetst aan de relatief strenge zoutwaternorm. De nieuwe voorgestelde Richtlijn voor Normafleiding onder de KRW biedt meer flexibiliteit op het gebied van toetsing in overgangswateren, waardoor (een deel van) deze problematiek wordt opgelost.

Binnen het nationale project "Beslisboom Water" wordt het toelatingsbeleid voor gewasbeschermingsmiddelen afgestemd op de doelen van de KRW. De verwachting is dat hierdoor emissies en concentraties van bestrijdingsmiddelen verder zullen dalen, waardoor normoverschrijdingen van gewasbeschermingsmiddelen zullen verminderen.

Instrumenten als bioassays en modellen hebben vooral hun functie in Monitoring Nader Onderzoek, wanneer blijkt dat de Ecologische Toestand van een waterlichaam niet toereikend is en er een vermoeden is, dat (onbekende) chemische verbindingen daarvan de oorzaak zijn.

Titel

Omgaan met overschrijdingen van
microverontreinigingen in het oppervlaktewater

Opdrachtgever
RWS-Waterdienst


Project
1200235-003

Kenmerk
1200235-003-ZWS-0001

Pagina's
58

In het algemeen kan gezegd worden dat de in dit rapport beschreven methodieken en instrumenten relatief complex en voor een gedeelte nog in ontwikkeling zijn. Het gebruik van deze methodieken en interpretatie van de resultaten is vaak specialistisch werk, expertise die vaak niet aanwezig is bij regionale diensten van Rijkswaterstaat of waterschappen. Tevens zijn sommige aspecten, zoals normen, sterk beleidsmatig gerelateerd. Geadviseerd wordt, om wanneer overwogen wordt om een van deze methodieken te gebruiken in de tweedelijnsbeoordeling van monitoringsresultaten, contact op te nemen met de Waterdienst of Deltares voor de laatste stand van zaken.

Projectnummer
092.92035/01.03

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
1	29-5	Erwin Roex	ER	Dick Bakker	AB		
2	26-11	Erwin Roex	ER	Dick Bakker	AB	Hans van Duijne	

Status
definitief

Inhoud

1 Inleiding	1
1.1 Achtergrond	1
1.2 Chemische kwaliteitsnormen in de KRW	1
1.3 Eerste versus tweedelijnsbeoordeling	3
1.4 Doel en doelgroep	3
2 Normoverschrijding, en wat nu?	5
2.1 Normafleiding volgens de KRW-methodiek	5
2.1.1 <i>Het gebruik van veiligheidsfactoren</i>	6
2.1.2 <i>Statistische extrapolatie</i>	7
2.1.3 <i>Gebruik van veldstudies</i>	8
2.2 Normafleiding en rapportagegrenzen	8
2.3 Achtergrondconcentraties	19
2.4 Biologische beschikbaarheid	23
2.5 Overgangswateren en grote zoute meren: tussen wal en schip?	25
3 Methodieken	29
3.1 Methodieken ter bepaling van biobeschikbaarheid	29
3.1.1 <i>Metalen</i>	29
3.1.2 <i>Hydrofobe organische verbindingen</i>	37
3.2 De problematiek van gewasbeschermingsmiddelen	40
3.3 Bioassays	43
3.4 OMEGA	45
4 Conclusies	47
5 Aanbevelingen	49
6 Verklarende Woordenlijst	51
7 Referenties	53

1 Inleiding

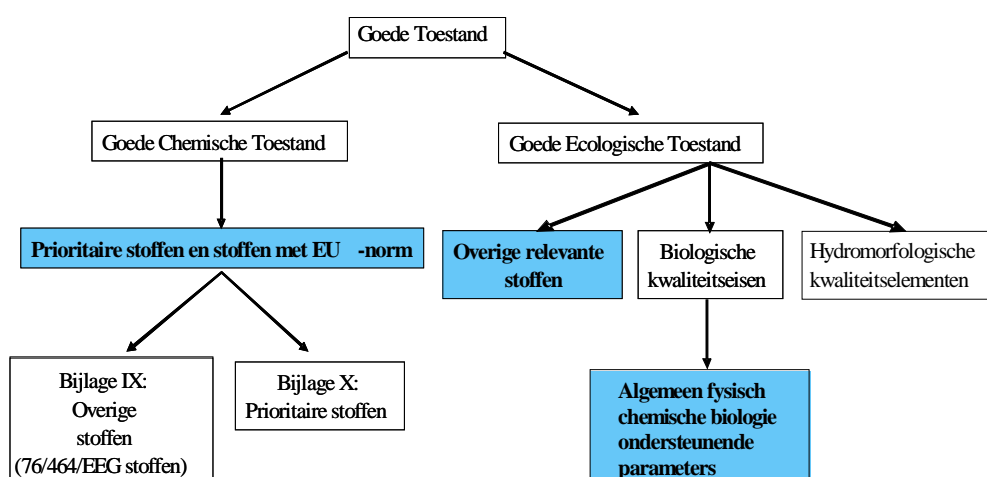
1.1 Achtergrond

Het Nederlandse waterkwaliteitsbeleid wordt sinds 2000 voornamelijk bepaald door de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW; EU, 2000). De richtlijnen van de KRW beogen een goede oppervlaktewaterkwaliteit te realiseren via 2 sporen, namelijk de chemische kwaliteit en de ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater. Deze waterkwaliteit wordt per waterlichaam bepaald. Ieder waterlichaam maakt uiteindelijk deel uit van een stroomgebied. Per stroomgebied dient te worden aangegeven hoe de waterkwaliteit verbeterd kan worden, liefst op internationaal niveau. De doelen van de KRW zijn niet vrijblijvend, in 2015 moeten de doelen worden gehaald. Alleen in duidelijk gemotiveerde gevallen kan hier van afgeweken worden.

1.2 Chemische kwaliteitsnormen in de KRW

Zowel binnen het chemische als binnen het ecologische spoor van de KRW wordt de normering van stoffen gereguleerd, zie figuur 1.

De chemische toestand van een waterlichaam voldoet aan de KRW-norm als de Goede Chemische Toestand (GCT) is bereikt. Deze GCT wordt bepaald door de normen van de prioritare stoffen (33 stoffen) en een 8-tal stoffen van de oude EU richtlijn 76/464 (EU, 1976). De normen voor deze laatste groep stoffen zijn al in het verleden vastgelegd, de normen voor de prioritare stoffen zijn uitgewerkt in de dochterrichtlijn prioritare stoffen en zijn eind 2008 definitief vastgesteld (EU, 2008). Binnen de groep van prioritare stoffen wordt een groep van 11 Prioritaire Gevaarlijke Stoffen onderscheiden. Van deze groep van stoffen moeten de emissies naar het water in 2015 gestopt zijn, van de andere groep moeten de emissies verminderd worden.



Figuur 1. Stofgroepindeling volgens de KRW

Daarnaast wordt een groep van overige relevante stoffen onderscheiden. Deze groep valt onder het ecologische spoor van de KRW. Hieronder vallen de nationaal aangemerkte probleemstoffen en de stroomgebiedrelevante stoffen. De nationale probleemstoffen zijn stoffen die alleen in Nederland regelmatig boven de norm worden aangetroffen, de stroomgebiedrelevante stoffen zijn stoffen die in stroomgebieden die binnen Nederland vallen (Rijn, Maas, Eems en Schelde) regelmatig boven de norm worden aangetroffen. Daarnaast

kunnen aan deze lijst stoffen toegevoegd worden, die lokaal een probleem vormen. Voor al deze stoffen wordt nationaal een MilieuKwaliteitsNorm (MKN) vastgesteld. Het merendeel van deze MKN zijn in 2008 door het RIVM afgeleid, en zullen in 2009 beleidsmatig vastgelegd worden in het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water (BKMW). De methodiek voor normafleiding voor de Prioritaire Stoffen en de overige relevante stoffen is identiek. De methodiek voor de Prioritaire Stoffen is vastgelegd in Lepper (2005) en is gebaseerd op het Technical Guidance Document (TGD) van de EU. Voor de Nederlandse overige Relevante stoffen is dit verder uitgewerkt in van Vlaardingen en Verbruggen (2007). De methode van Lepper wordt in 2009 herzien door een Expertgroep van de EU (EU, 2009).

In dit rapport zullen naast de chemische kwaliteitselementen (prioritaire stoffen en de 76/464 stoffen) ook de overige relevante stoffen zoveel mogelijk in de analyses meegenomen worden. Omdat (nog) niet alle normen van deze laatste groep herzien zijn, zullen sommige aspecten van dit rapport nog kunnen veranderen als deze normen beschikbaar zijn.

De manier waarop de resultaten van de diverse soorten monitoring dienen te worden getoetst aan de gedefinieerde normen en maatlatten is vastgelegd in het Protocol Toetsen en Beoordelen (Torenbeek en Pelsma, 2008). Van dit protocol verschijnt 2009 een nieuwe versie, genaamd "Instructie – Richtlijnen Monitoring Oppervlaktewater en Protocol Toetsen & Beoordelen".

Er zijn enkele belangrijke wijzigingen in relatie tot de oude manier van toetsen aan het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR):

- Een van de belangrijkste verschillen met de oude manier van toetsen is dat de MKN binnen de KRW-systematiek onder andere getoetst zal worden aan het jaargemiddelde van de gemeten concentraties in een jaar (JG-MKN), terwijl dat bij de huidige MTR aan de 90-percentiel waarde plaats vindt.
- Tevens wordt de MAC-MKN (Maximaal Aanvaardbare Concentratie) geïntroduceerd, een piekconcentratie die niet overschreden mag worden.
- Voor organische stoffen wordt de totaalwater concentratie bepaald in plaats van de opgeloste concentratie. Vanuit de eerder genoemde Expertgroep wordt voorgesteld om in de toekomst de MKN's te baseren op de opgeloste concentratie. Of dit voorstel uiteindelijk wordt overgenomen door de Europese Commissie en het Europees Parlement zal in 2009 duidelijk worden.
- Voor metalen wordt geen standaardisatie op basis van het DOC-gehalte in het water meer toegepast. Voor metalen wordt tevens de opgeloste concentratie bepaald, d.w.z. na filtratie over een 0,45 µm filter.
- Voor een drietal prioritaire stoffen (methyl-kwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen) zijn Europese normen voor biota afgeleid, omdat voor deze stoffen een groot risico op doorvergiftiging bestaat, en doorvertaling naar waternormen voor dit risico hoogst onzeker is. Lidstaten zijn echter vrij om voor deze 3 stoffen waternormen af te leiden die ook het risico op doorvergiftiging meenemen.
- Tevens is de frequentie van meten vastgelegd.

Deze verschillen met de oude systematiek maken het lastig om normoverschrijdingen uit het verleden te vergelijken met normoverschrijdingen binnen de KRW-systematiek.

De monitoringsresultaten van 2007 zijn de eerste resultaten die getoetst zijn aan de nieuwe methodiek. Tevens zijn in 2008 de ontwerp-stroomgebiedbeheersplannen (SGBP) voor de periode 2010-2015 gemaakt. Hierin geven waterkwaliteitsbeheerders aan met welke te nemen maatregelen zij in 2015 de waterkwaliteit in de stroomgebieden op orde trachten te krijgen. In deze SGBP's ligt de nadruk op maatregelen die verband houden met hydromorfologische ingrepen en de nutriëntenhuishouding in waterlichamen. De verwachting

van de auteurs van dit rapport is dat chemische stoffen in de volgende generatie SGBP's (periode 2016-2021) een belangrijkere rol gaan spelen.

1.3 Eerste versus tweedelijnsbeoordeling

Bij het toetsen van monitoringsresultaten aan de generieke normen, zoals die in de dochterrichtlijn Prioritaire stoffen staan genoemd, is sprake van eerstelijnsbeoordeling. In deze beoordeling voldoet het betreffende waterlichaam volgens het principe one out all out niet aan de Goede Chemische Toestand. Om in de toekomst wel aan de Goede Chemische Toestand te kunnen voldoen moet een beheerder vervolgens maatregelen nemen die leiden tot een verlaging van de concentraties van stoffen om uiteindelijk normoverschrijdingen te kunnen wegnemen, of emissies naar het watercompartiment te beëindigen (voor de Prioritair Gevaarlijke Stoffen).

De normoverschrijdingen hoeven in de praktijk echter niet altijd te leiden tot daadwerkelijke risico's op de betreffende locaties, aangezien de normaflading voor deze eerstelijnsbeoordeling een aantal factoren bevat, die deze risicobeoordeling een preventief karakter geeft.

Er zijn verschillende methodieken beschikbaar, die de daadwerkelijke actuele ecotoxicologische risico's kunnen schatten. Op basis van het daadwerkelijk functioneren van ecosysteem variabelen geven deze methodieken in een tweedelijnsbeoordeling inzicht in de bijdrage van chemische variabelen aan risico's voor het ecosysteem. Let wel: de eerstelijnsbeoordeling blijft altijd overeind.

Deze methodieken bieden de beheerder hulpmiddelen voor de onderbouwing van besluiten op het gebied van maatregelen, fasering en/of doelverlaging, wanneer er een normoverschrijding wordt geconstateerd in de eerstelijnsbeoordeling.

1.4 Doel en doelgroep

Deze rapportage is een achtergronddocument bij de handleiding 'Hanteren normoverschrijdingen voor microverontreinigingen' en geeft een overzicht van methodieken en concrete handvatten voor de uitvoering van de 2e-lijnsbeoordeling van stoffen. Tevens worden de relevante nationale en internationale recente veranderingen in de risicobeoordeling van stoffen in KRW-kader gepresenteerd. Dit overzicht is tot stand gekomen door middel van een literatuuroverzicht. Tot de doelgroep van deze rapportage behoren medewerkers van waterschappen, Rijkswaterstaat en kennisinstellingen en adviesbureaus.

Bij het verkrijgen van het overzicht en het geven van concrete handvatten is alleen bestaande kennis benut. Er wordt aangegeven wat benut kan worden ten behoeve van de genoemde handleiding en tevens worden eventuele hiaten in de bestaande kennis voor nader onderzoek nadrukkelijk benoemd.

In de volgende hoofdstukken zullen de belangrijkste aspecten, die een rol spelen bij normoverschrijding de revue passeren. Hierbij zullen bij ieder aspect eventuele beschikbare methodieken beschreven worden, inclusief een analyse van de voor- en nadelen van deze methodieken.

2 Normoverschrijding, en wat nu?

In de navolgende tekst worden de aspecten behandeld die bij overschrijding van normen betrokken kunnen worden bij de beoordeling.

2.1 Normafleiding volgens de KRW-methodiek

De MKN van een stof is gebaseerd op toxiciteitstudies uitgevoerd in het laboratorium met die betreffende stof. In deze toxiciteitstudies wordt een onderscheid gemaakt tussen kortetermijn- en acute effecten, waarbij de belangrijkste parameter sterfte is, of langetermijn- en chronische effecten, waarbij naast sterfte ook gekeken wordt naar parameters als groei, ontwikkeling en reproductie. Acute effecten worden weergegeven in een EC50 of LC50, dat wil zeggen de concentratie van een stof, waarbij 50% van de organismen een effect (mortaliteit) vertoont. Bij chronische effecten is het eindpunt meestal de No Observed Effect Concentration (NOEC), de hoogste concentratie waarbij (nog) geen statistisch significant verschil met de controle is waar te nemen.

In deze testen kunnen verschillende soorten als testorganisme gebruikt worden. Hoe meer organismen er zijn getest, en hoe meer chronische testen zijn uitgevoerd, hoe beter de risico's van een stof voor het milieu onderbouwd kunnen worden. Bij meer gegevens worden er daarom minder veiligheidsfactoren ingebouwd in de risicobeoordeling. Wanneer er echter maar weinig bekend is over een stof, worden veel veiligheidsfactoren in de norm ingebouwd. Dit maakt dat de generieke normen van de eerstelijnsbeoordeling beschermend kunnen uitpakken, en daarmee een worst-case scenario aangeven.

Intermezzo: verschillende MKN's

Er worden twee soorten MKN vastgesteld, namelijk jaarlijkse gemiddelde (JG-MKN) en maximaal toelaatbare concentraties (MAC-MKN), ter bescherming tegen langetermijn- en chronische effecten respectievelijk korte termijn, rechtstreekse en acute ecotoxische effecten. Tevens kunnen de MKN verschillend zijn voor land oppervlaktewater (rivieren en meren) en ander oppervlaktewater (overgangswateren, kustwateren en territoriale wateren). Voor metalen wordt de lidstaten toegestaan rekening te houden met achtergrondniveaus en biobeschikbaarheid. Ook voor biota van bepaalde geselecteerde stoffen worden MKN vastgesteld, vanwege het risico op doorvergiftiging. Een aantal MKN moet eventueel op korte termijn al worden herzien in het licht van de resultaten van lopende risicoanalyses op grond van andere communautaire regelgeving. Voornamelijk moet rekening worden gehouden met een herziening van de voorlopige MKN voor nikkel en lood, aangezien de desbetreffende resultaten van de nog aan de gang zijnde risicoanalyses niet door de Europese Commissie kunnen worden voorspeld.

Zowel JG- als MAC MKN kunnen op 3 verschillende manieren binnen de KRW-systematiek afgeleid worden (Lepper, 2005):

- 1 Wanneer relatief weinig gegevens bekend zijn, wordt gewerkt met veiligheidsfactoren.
- 2 Bij de beschikbaarheid van relatief veel toxiciteitsgegevens wordt gebruik gemaakt van de statistische extrapolatiemethode.
- 3 Als derde kan gebruikt worden van de resultaten uit veldstudies en studies met micro- en mesocosms.

2.1.1 Het gebruik van veiligheidsfactoren

In tabel 1 en 2 is weergegeven welke veiligheidsfactoren worden gebruikt bij welke beschikbare gegevens bij het afleiden van JG-MKN's. Deze tabellen zijn afkomstig uit Lepper (2005) en zullen ook in de nieuwe richtlijn worden gebruikt (EU, 2009). Zoals te zien is wordt een onderscheid gemaakt in zoet- en zoutwaternormen. Voor organische microverontreinigingen, inclusief bestrijdingsmiddelen, worden de data voor zoet- en zoutwaterorganismen gepoold, en wordt daarna volgens onderstaande tabellen een norm afgeleid. Alleen wanneer blijkt dat er een statistisch significant verschil in gevoeligheid is tussen zoet- en zoutwaterorganismen worden beide datasets gescheiden, en wordt er daarna afzonderlijk een norm afgeleid. In de nieuwe richtlijn voor de afleiding van MKN wordt voorgesteld om voor metalen de datasets voor zoet- en waterorganismen altijd gescheiden te houden, omdat er vanuit wordt gegaan dat er verschillen in gevoeligheid tussen zoet- en zoutwaterorganismen bestaan (EU, 2009).

Tabel 1: Extrapolatiefactoren die gebruikt worden bij afleiding van zoetwaternormen (JG-MKN)

Beschikbare data	Veiligheidsfactor
Tenminste een acute L(E)C50 van ieder van de 3 trofische niveaus (vis, ongewervelde (bij voorkeur Daphnia) en alg)	1000
Een chronische EC10 of NOEC (vis of Daphnia)	100
Twee chronische resultaten (EC10 of NOECs) van soorten uit 2 verschillende trofische niveaus (vis en/of Daphnia en/of alg)	50
Chronische resultaten (EC10 of NOECs) van minstens 3 soorten (gewoonlijk vis, Daphnia en alg) die 3 verschillende soorten trofische niveaus vertegenwoordigen	10
Species sensitivity distribution (SSD) methode	5-1 (afhankelijk per geval)
Veldmetingen of modelecosystemen	Afhankelijk per geval

Voor de afleiding van mariene normen zijn additionele testgegevens vereist om tot dezelfde extrapolatiefactor dan de zoetwaternorm te komen. Dit is vanwege de grotere biodiversiteit in zee-ecosystemen. Hierdoor kan het voorkomen dat voor het mariene milieu de norm strenger is, vanwege het ontbreken van deze additionele gegevens.

Voor het afleiden van MAC-MKN waarden wordt alleen gebruik gemaakt van acute toxiciteitsgegevens. Hierbij wordt een veiligheidsfactor van 100 toegepast op de laagste L(E)C50- waarde. In sommige gevallen is een hogere of lagere veiligheidsfactor gerechtvaardigd (Lepper, 2005).

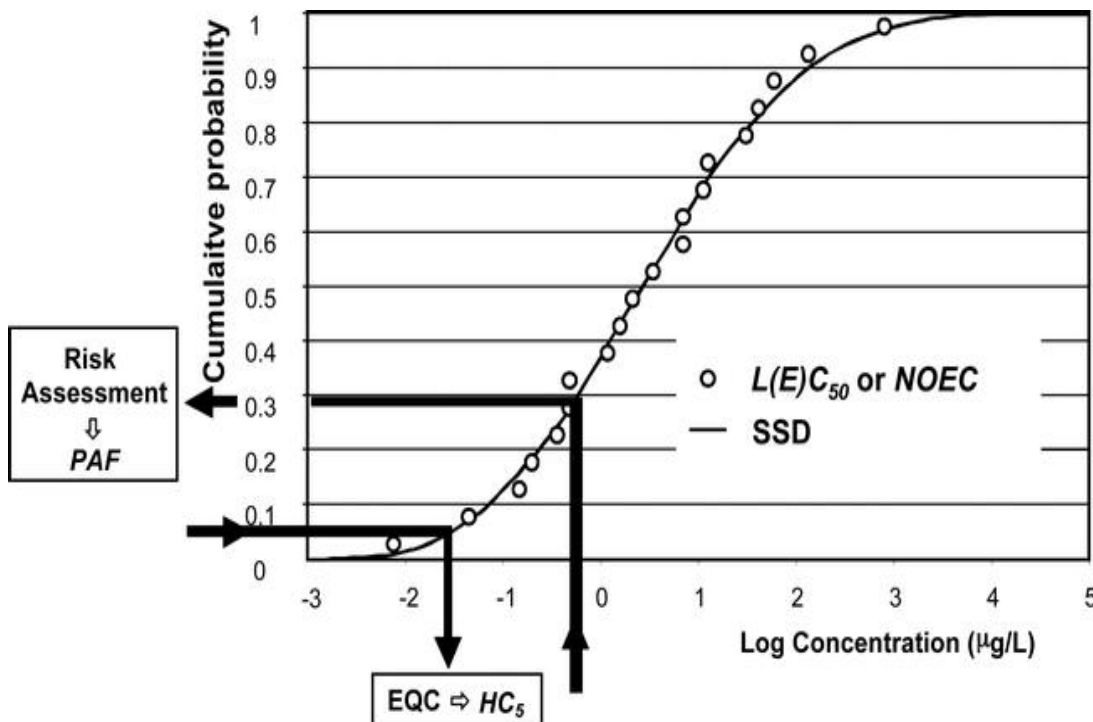
Tabel 2: extrapolatiefactoren die gebruikt worden bij zoutwaternormen (JG-MKN)

Beschikbare data	Veiligheidsfactor
Laagste acute L(E)C50 van zoetwater of mariene vertegenwoordiger van 3 taxonomische groepen (alg, kreeftachtige en vis) van 3 trofische niveaus	10.000
Laagste acute L(E)C50 van zoetwater of mariene vertegenwoordiger van 3 taxonomische groepen (alg, kreeftachtige en vis) van 3 trofische niveaus + twee additionele mariene taxonomische groepen (b.v. stekelhuidigen of weekdier)	1000
Een chronisch resultaat (EC10 of NOEC) (van zoetwater of mariene kreeftachtige reproductietest of vis groei studies)	1000
Twee chronische resultaten (EC10 of NOEC) van zoetwater of mariene soorten die twee trofische niveaus vertegenwoordigen (alg en/of kreeftachtige en/of vis)	500
Laagste chronisch resultaat (EC10 of NOEC) van drie zoetwater of mariene soorten (gewoonlijk alg en/of kreeftachtige en/of vis) die drie trofische niveaus vertegenwoordigen	100
Twee chronische resultaten (EC10 of NOEC) van zoetwater of mariene soorten die twee trofische niveaus vertegenwoordigen (alg en/of kreeftachtige en/of vis) + chronisch resultaat van een additionele mariene taxonomische groep (stekelhuidige, weekdier)	50
Laagste chronische resultaat (EC10 of NOEC) van 3 zoetwater of mariene soorten (gewoonlijk alg en/of kreeftachtige en/of vis) die 3 trofische niveaus representeren + 2 chronische resultaten van additionele mariene taxonomische groepen (stekelhuidige, weekdier)	10

2.1.2 Statistische extrapolatie

Bij voldoende gegevens, dat wil zeggen minimaal effectwaarden voor 10 verschillende soorten uit 8 verschillende taxonomische groepen, zowel voor JG-MKN (NOEC)- als MAC-MKN (LC50) kan een statistische extrapolatie van deze gegevens plaatsvinden volgens de Species Sensitivity Distribution (SSD) methode. Hierbij worden alle gegevens log-getransformeerd en gefit in een distributie curve. Het 5% percentiel van deze distributie, ook wel HC5 genoemd, wordt dan beschouwd als de Milieukwaliteitsnorm. Met deze HC5 wordt aangegeven dat 5 % van de soorten in een ecosysteem bij deze concentratie niet beschermd wordt (HC = Hazardous Concentration). Afhankelijk van de hoeveelheid en de kwaliteit van de data wordt op deze HC5 ook nog een veiligheidsfactor gezet van maximaal 5 voor JG-MKN en 10 (default) voor MAC-MKN. Bij de afleiding van mariene normen volgens statistische extrapolatie zijn additionele gegevens van mariene soorten vereist. Wanneer deze ontbreken wordt de veiligheidsfactor verhoogd naar maximaal 10 voor JG-MKN en maximaal 100 voor MAC-MKN (EU, 2009).

Wanneer de concentratie van een stof in het milieu bekend is, en voldoende toxiciteitsgegevens bekend zijn van deze stof, dan kan uit dezelfde curve ook de Potentially Affected Fraction (PAF) berekend worden. Deze PAF geeft aan welk percentage van de soorten in een ecosysteem door de betreffende stof negatief beïnvloed wordt. Zowel de bepaling van de HC5 als de PAF worden in figuur 2 geïllustreerd.



Figuur 2: Uitwerking van de SSD-methodologie (bron: Posthuma en de Zwart, 2006)

2.1.3 Gebruik van veldstudies

Studies met modelecosystemen (micro- en mesocosms) kunnen relevante informatie opleveren over de effecten van stoffen op het uiteindelijke aquatisch ecosysteem. Vooral bij de beoordeling van bestrijdingsmiddelen kan deze informatie een belangrijke rol spelen. Afhankelijk van onder andere het werkingsmechanisme van de stof, en de kwaliteit van de uitgevoerde veldstudie wordt een veiligheidsfactor van 1-5 gebruikt, zowel voor JG als MAC-MKN (EU,2009).

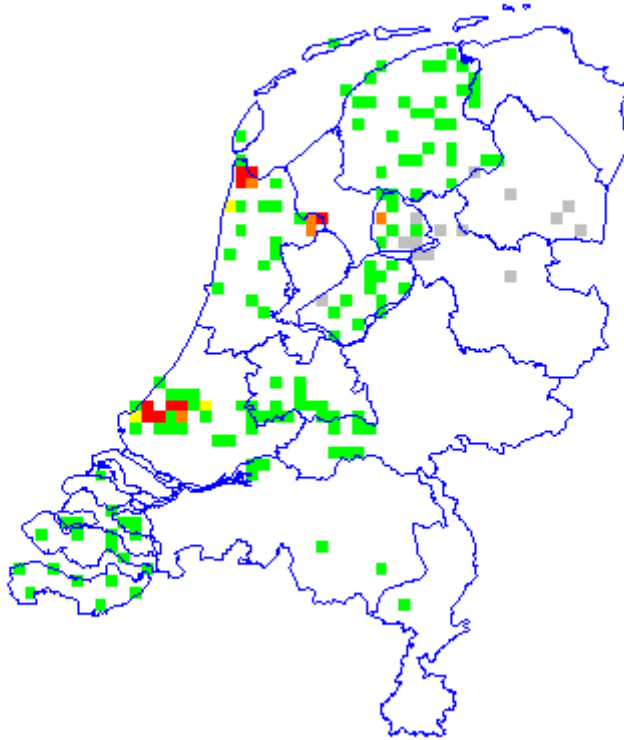
2.2 Normafleiding en rapportagegrenzen

Door het inbouwen van veiligheidsfactoren in de norm kan het gebeuren dat een norm heel laag uitvalt, waardoor er al bij relatief lage concentraties in het milieu normoverschrijding vindt. Tevens blijkt uit een voorlopige analyse van RWS-Waterdienst dat de norm van een aantal van de stoffen die voor de KRW getoetst moeten worden, lager uitvalt dan de rapportagegrens van de betreffende stoffen (Kotte en van de Ven, 2008). Dit worden door Rijkswaterstaat aandachtstoffen genoemd.

De *rapportagegrens* is gedefinieerd als de laagste waarde van een component in een monster die nog voldoende nauwkeurig kwantitatief kan worden vastgesteld. Dit is iets anders dan de detectiegrens, dit is namelijk de laagste waarde van een component in een monster waarbij de aanwezigheid kwalitatief nog voldoende adequaat kan worden vastgesteld. De detectiegrens is gedefinieerd als 3 maal de standaarddeviatie van het signaal in een blanco monster, en de rapportagegrens als 9 maal dit signaal.
Bron: Lepom et al, 2008.

Wanneer de norm lager is dan de rapportagegrens, kan dit bij de toetsing aan de norm tot praktisch probleem lijden. Wanneer de meetwaarde lager is dan de rapportagegrens kan niet getoetst worden aan de norm, omdat er geen concentratie gerapporteerd kan worden. Bij interpretatie van meetreeksen wordt, in sommige gevallen verondersteld dat de concentratie op de helft van de rapportagegrens ligt. Dit kan in theorie ten onrechte tot de constatering t 'normoverschrijding' leiden. Binnen de EU wordt nagedacht hoe dit probleem op te lossen is.

Naast het feit dat de rapportagegrens van een stof boven de norm ligt vanwege de grote veiligheidsfactor in normafleiding, is er nog een ander aspect dat dit kan veroorzaken. Het kan namelijk ook zo zijn dat de analysemethode van de betreffende stof niet gevoelig genoeg is om tot op of onder de norm kwantitatief te kunnen detecteren in de betreffende matrix. Hierbij moet opgemerkt worden dat analysemethoden en dientengevolge ook rapportagegrenzen tussen laboratoria, en daardoor ook tussen waterbeheerders, kunnen verschillen. Vooral bij stoffen die een specifieke analysemethodiek behoeven, zoals bijvoorbeeld ionogene bestrijdingsmiddelen, kan dit verschil in rapportagegrenzen tussen waterkwaliteitsbeheerders optreden. Hierdoor kan het voorkomen dat de ene waterbeheerder wel, en de andere niet aan de norm kan toetsen. Een voorbeeld hiervan is te zien in onderstaande figuur uit de bestrijdingsmiddelenatlas (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl). In deze figuur worden de MTR-overschrijdingen voor pirimifos-methyl weergegeven, gemeten in 2006. Hierin is duidelijk te zien dat sommige waterbeheerders in staat zijn om aan de norm te toetsen, terwijl andere waterbeheerders hiertoe niet in staat zijn. Het dient daarom aanbeveling om analysemethoden en rapportagegrenzen tussen laboratoria te uniformeren, zoals dit ook wordt voorgesteld in de Leidraad Monitoring Bestrijdingsmiddelen voor bestrijdingsmiddelen (Schomaker en Knobben, 2007).



Figuur 3: Toetsing van pirimifos-methyl aan MTR (groen is onder norm, geel, oranje en rood is boven norm, grijs is niet toetsbaar aan norm). Hierbij moet opgemerkt worden dat de analyses getoetst zijn aan de nog geldende MTR. Met toetsing aan de JG-MKN zal het beeld er waarschijnlijk anders uit zien.

In tabel 2 zijn de een groot deel van de stoffen die binnen de KRW een rol spelen weergegeven, inclusief hun status, rapportagegrens, milieukwaliteitsnorm (MKN) en de wijze van normafleiding. Het betreft de categorieën Prioritaire (gevaarlijke) Stoffen, en dat gedeelte van de Overige Relevante Stoffen, waarvoor recent een nieuwe norm is afgeleid, en de categorie van aandachtstoffen. De normen voor de prioritaire stoffen zijn afgeleid door het Duitse Fraunhofer-instituut en terug te vinden in bijbehorende factsheets (http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background&vm=detailed&sb=Title). De nieuwe normen voor de overige relevante stoffen zijn door het RIVM vastgesteld. De referenties van deze rapporten staan vermeld in de tabel. Deze normen zijn ook opgenomen in het concept Besluit Kwaliteitseisen en Milieudoelstellingen Water, gepubliceerd op 22 oktober 2008 (zie www.kaderrichtlijnwater.nl). Van een aantal stoffen is de norm (nog) niet veranderd, en is de oude MTR gehandhaafd, daarbij zijn ook de oude referenties weergegeven. Van een aantal stoffen viel niet te achterhalen hoe de huidige norm is afgeleid.

De stoffen zijn ingedeeld in 4 categorieën:

- 1 matig onderbouwd (rood), omdat er een veiligheidsfactor groter dan 10 wordt gebruikt, normstelling gebaseerd is op QSAR (aantal PAK's), of omdat normafleiding niet voor alle compartimenten kan gebeuren (bijv. aantal PAK's).
- 2 redelijk onderbouwd (blauw), omdat de norm gebaseerd is op NOEC-gegevens, en een veiligheidsfactor van maximaal 10 wordt gebruikt.
- 3 goed onderbouwd (groen). De normen zijn vastgesteld met behulp van statistische extrapolatie, mesocosmstudies, humane toxiciteit of doorvergiftiging. Een veiligheidsfactor van maximaal 5 wordt gebruikt.

- 4 een restcategorie van stoffen, waarvan niet duidelijk is op welke wijze de normafleiding plaats heeft gevonden.

De rapportagegrenzen zijn afkomstig van RWS-Waterdienst (Herman Schuijn, persoonlijke communicatie, juni 2008), uit het Guidance document on surface water Chemical monitoring under the WFD (Lepom et al., 2008), of uit Houtzager en van der Kuil (2008).

Uit de tabel blijkt in de eerste plaats dat de normen van de KRW-prioritaire stoffen over het algemeen goed onderbouwd zijn. Enige uitzondering hierop zijn octylfenol, die een veiligheidsfactor van 50 in de norm heeft, en nikkel, waarvoor op dit moment de drinkwaternorm geldt, omdat de risicobeoordeling van nikkel nog niet is afgerond.

Tevens geldt voor een aantal stoffen dat de rapportagegrens hoger is dan de MKN, deze zijn vetgedrukt weergegeven. Het betreft een aantal organofosfaten, organochloorbestrijdingsmiddelen pentachloorbenzeen, trifenyltin, dibutyltin octylfenol, 4-chlooraniline, o-xyleen en hexachloorbutadieen. Een aantal van deze stoffen bevat een hoge veiligheidsfactor, omdat er alleen maar acute gegevens beschikbaar zijn. Dit zou de oorzaak kunnen zijn van de lage norm. Het genereren van meer toxiciteitsgegevens zou de veiligheidsfactor in de norm naar beneden kunnen brengen, waardoor de norm minder streng wordt. Hierbij moet opgemerkt worden dat het beschikbaar komen van meer toxiciteitsgegevens voor een stof niet wil zeggen dat de norm automatisch hoger wordt; in de meeste gevallen wordt de norm inderdaad hoger bij het genereren van meer toxiciteitsgegevens, soms blijken de veiligheidsfactoren terecht te zijn (zie kader).

De oude norm (MTR) voor het pesticide dichloorvos was 0,0007 µg/l, gebaseerd op een LC50 waarde van 0,07 µg/l, met een veiligheidsfactor van 100 (Crommentuijn et al., 1997). Recent is een nieuwe MKN afgeleid, gebruik makend van een NOEC van 0,006 µg/l uit 1998 (ICBR, 2008). Met een extrapolatiefactor van 10 komt dit neer op een MKN van 0,0006 µg/l, wat lager is dan de norm uit 1997.

Geconcludeerd kan worden dat de groep van organofosfaten een groep is met een hoge toxische werking. Gezien het toepassingsgebied van deze groep stoffen (insecticiden) is dit niet verwonderlijk. Ook blijkt uit de tabel dat er een groot verschil in rapportagegrenzen kan optreden tussen verschillende laboratoria. De vraag is echter of alle gerapporteerde rapportagegrenzen wel daadwerkelijk zo genoemd mogen worden. Zo blijken verschillende laboratoria aantoonbaarheidsgrenzen ook als rapportagegrens te beschouwen. (Herman Schuijn, persoonlijke communicatie, juni 2008).

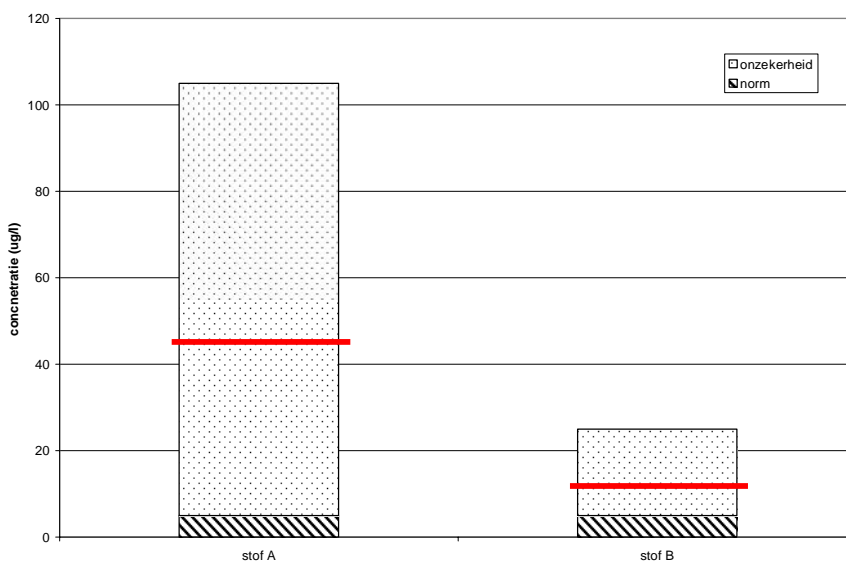
Voor de groep van C10-C13 chlooralkanen is bekend dat hier nog geen goede analysemethode voor beschikbaar is. Daarnaast zijn er nog een aantal stoffen waarvan afhankelijk van de detectiemethode de norm wel of niet gemeten kan worden. Het betreft de stoffen endosulfan, pentachloorbenzeen en benzo(a)anthraceen. Opvallend hierbij is dat uit een andere analyse de stoffen heptachloor, endosulfan en pentachloorbenzeen naar voren komen als stoffen die moeilijk in water te meten zijn, en waarvan het meten in een andere matrix het overwegen waard is (Roex en van den Heuvel-Greve, 2009).

De in dit rapport vermelde normen voor de Prioritaire Stoffen zijn eind 2008 definitief vastgesteld en zullen de komende jaren blijven gelden. Pas bij herzieningen van de lijst van prioritaire stoffen, voor het eerst voorzien voor 2011, zullen (gedeeltelijk) andere stoffen en normen gaan gelden. Dientengevolge zullen ook de normen en stoffen in de Amvb "Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water" regelmatig wijzigen. Tevens zullen analysemethodieken ook steeds nauwkeuriger worden, waardoor rapportagegrenzen in de loop van de tijd kunnen dalen. De problematiek rond rapportagegrenzen en onzekerheden in normen is hiermee een

dynamisch proces, waarbij met enige regelmaat nieuwe stoffen zullen opduiken en andere stoffen zullen verdwijnen van het lijstje van zogenaamde aandachtstoffen.

Perspectief:

Wanneer een waterbeheerder geconfronteerd wordt met een normoverschrijding van een van de stoffen in de AmvB Besluit Kwaliteitseisen en Milieudoelstellingen Water, dient deze waterbeheerder zich in de eerste plaats bewust te zijn van de mate van normoverschrijding. Daarnaast kan de mate van onzekerheid in de norm (veiligheidsfactor) een rol spelen bij het proces van afwegen van maatregelenpakketten (zie ook figuur 4).



Figuur 4: het dilemma van normonzekerheden en overschrijdingen. Stof A heeft een grote veiligheidsfactor in de norm ingebakken, en vertoont een relatief sterke normoverschrijding bij toetsing (rode lijn). Stof B heeft dezelfde norm, maar met een kleinere veiligheidsfactor. Ondanks de relatief geringe normoverschrijding van stof B, kan een waterkwaliteitsbeheerder er, alles afwegend, toch voor kiezen om stof B een hogere prioriteit in zijn beheersgebied te geven, vanwege de relatief grote onzekerheid in de norm.

Daarnaast kan het voorkomen dat toetsing aan de norm niet kan plaatsvinden, omdat zowel gemeten concentratie als norm zich onder de rapportagegrens bevinden. In deze gevallen is het wellicht mogelijk om, waar mogelijk samen met andere waterbeheerders, te zoeken naar alternatieve analysemethoden, die wel aan de gestelde eisen voldoen.

Tabel 2: Stoffen die een rol spelen in het chemische of het ecologische spoor van de KRW. In de tabel is weergegeven de milieukwaliteitsnorm (MKN), inclusief referentie, de rapportagegrens, het quotiënt van rapportagegrens en norm, de stofcategorie, en hoe de norm tot stand is gekomen.

stof	AA-MKN inland	AA-MKN other	referentie	Rapportagegrens (µg/l)	RG:MKN (inland/other)	stofgroep	normafleiding
mevinfos	0.00017	0.000017	Moermond et al., 2008a	0.0100	59/590	overig relevant	LC50/1000
Azinfos-ethyl	0,0011	0,00011	Moermond et al., 2008a	0.01	9.1/91	overig relevant	LC50/1000
heptenofos	0,002	0.0002	Moermond et al., 2008a	0.01	5/50	Overig relevant	LC50/1000
heptachloor	0.0005	-	De Bruijn, 1999	0.001	2	overig relevant	LC50/100
pyrazofos	0.04	-	Kalf et al, 1995	0.01	0.25	Overig relevant	LC50/100
fenantreen	0.3	-	Kalf et al, 1995	0.003 -0.1	0.01 -0.33	overig relevant	LC50/100
dimethoaat	0,07	0.07	Moermond et al., 2008b	0,01	0.14/0.14	Maas- en Rijnrelevant	LC50/100
Aldicarb-sulfoxide	0,69	-	Posthuma, 2008	?		Overig relevant	LC50/100
deltamethrin	0,0000031	-	De Knecht & van Herwijnen, 2008	0.02	6452	Overig relevant	LC50/100
nikkel	20*	20*	Lepper, 2005	1	0.05	KRW-prioritair	Drinkwater (voorlopig)
Lambda-cyhalothrin	0,00002	0,00047	Van Leeuwen et al., 2008	?		Overig relevant	NOEC/100; SD
Pirimifos-methyl	0,0005	-	Mensink, 2008	0.01	20	Overig relevant	NOEC/100
teflubenzuron	0,0012	-	Scheepmaker, 2008	?		Overig relevant	NOEC/50
pyridaben	0,0017	0,00094	Moermond et al., 2008c	?		Overig relevant	NOEC/50
pyriproxyfen	0,00003	-	Moermond, 2008	?		Overig relevant	NOEC/50

stof	AA-MKN inland	AA-MKN other	referentie	Rapportagegrens	RG:MKN (inland/other)	stofgroep	normafleiding
captan	0,34	-	Van Vlaardingen & Vonk, 2008	0.1	0.3	Overig relevant	NOEC/50
naftaleen	2.4	1,2	Lepper, 2005	0.01	0.004/0.008	KRW-prioritair	NOEC/50
octylfenol	0.1	0.01 0.05	Lepper, 2005	0.005-0.2	0.04-1.7/0.4-17	KRW-prioritair	NOEC/50 NOEC/10, doorvergiftiging niet meegenomen in norm, wel relevant
Benzo(a)pyreen	0.05		Lepper, 2005	0.001	0.2	KRW-prioritair	norm, wel relevant
Benzo[g,h,i] peryleen		0.002					
+indeno [1,2,3] pyreen	0.002	0.03	Lepper, 2005	0.001	0.5	KRW-prioritair	QSAR NOEC/10, doorvergiftiging niet meegenomen in norm, wel relevant
Benzo(k)fluorathen							
+ benzo(b)fluoranthen	0.03		Lepper, 2005	0.001	0.03	KRW-prioritair	norm, wel relevant
octylfenol	0.1	0.01	Lepper, 2005	0.005-0.2	0.04-1.7/0.4-17	KRW-prioritair	NOEC/50
fenitrothion	0.009	0,005	Crommentuijn et al. 1997	0.005	0.6	overig relevant	NOEC/10
dichloorvos	0.0006	0.00006 0.00068	ICBR, 2008 Moermond et al., 2008a	0.005	8.3/83	Rijnrelevant	NOEC/10
coumaphos	0.0034			0.005	1,5/7,3	overig relevant	NOEC/10
endosulfan	0.005	0.0005	Lepper, 2005	0.001-0.5	0.2-100	KRW-prioritair	NOEC/10
nonylfenol	0.3	0.3	Lepper, 2005	0.02-0.2	Max. 0.7	KRW-prioritair	NOEC/10
4-chlooraniline	0.22	0.057	BKMW, 2008	0.002	0.09/1.6	Schelde- en rijnrelevant	NOEC/10
bentazon	73	7.3	ICBR, 2008	0.02	0.0003-0.003	rijnrelevant	NOEC/10
Chloortoluron	0.4	0.04	ICBR, 2008	0.01	0.025/0.25	rijnrelevant	EC10/10
diuron	0.2	0.2	Lepper, 2005	0.005 -0.01	0.025-0.05	KRW-prioritair	NOEC/10
MCPA	1,4	0,14	ICBR, 2008	0.01	0.007-0.07	Maas- en Rijnrelevant	NOEC/10
mecoprop	18,2	1,8	ICBR, 2008	0.02	0.001-0.01	Rijnrelevant	NOEC/10

stof	AA-MKN inland	AA-MKN other	referentie	Rapportagegrens	RG:MKN (inland/other)	stofgroep	normafleiding
dibutyltinverbindingen	0,2		ICBR, 2008	0,005	0.025	Rijnrelevant	NOEC/10
imidacloprid	0,067	0,0036 0,0000035	Posthuma, 2008 Scheepmaker, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
abamectine	0,001			?		Overig relevant	NOEC/10
trifluralin	0.03	0.03	Lepper, 2005	0,005 - 0.05	0.16-1.6	KRW-prioritair	NOEC/10
chloridazon	27	27 0,01	? Moermond et al., 2008a	0.01	0.0004	Overig relevant	NOEC/10
triazophos	0,001			0.01	10	Overig relevant	NOEC/10
isoproturon	0.3	0.3	Lepper, 2005	0.1	0.03	KRW-prioritair	NOEC/10
fluorantheen	0.1	0.1	Lepper, 2005	0.01	0.1	KRW-prioritair	NOEC/10
trichloormethaan	2.5	2,5	Lepper, 2005	0.01	0.004	KRW-prioritair	sedimenttoxiciteit
trichloorbenzenen	0.4	0.4	Lepper, 2005	0.01	0.025	KRW-prioritair	NOEC/10
fenoxy carb	0,0003	-	Smit & Vonk, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
		-	Van Leeuwen & Vonk, 2008				
pyrimethanil	7	-	Smit & van der Veen, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
dithianon	0,097	-	Van der Veen & Smit, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
dodine	0,44	-	Scheepmaker & Vonk, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
Metsulfuron-methyl	0,01		Scheepmaker, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
Trisulfuron-methyl	0,13			?		Overig relevant	NOEC/10
difenoconazole	0,76	-	Mensink, 2008			Overig relevant	NOEC/10
		-	Van Vlaardingen et al, 2008				
esfenvaleraat	0,0001					Overig relevant	NOEC/10
Dimethanamid-P	0,13	-	Scheepmaker, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
		-	Van der Veen, 2008	?		Overig relevant	NOEC/10
fenamifos	0,012			?		Overig relevant	NOEC/10

stof	AA-MKN inland	AA-MKN other	referentie	Rapportagegrens	RG:MKN (inland/other)	stofgroep	normafleiding
monolinuron	0.15		Scheepmaker & Vonk, 2008	0,01	0.07	Overig relevant	NOEC/10
pentachloorbenzeen	0.007	0.0007	Lepper, 2005	0.1-0.001	0.14- 140	KRW-prioritair	doorvergiftiging
chloorpyrifos	0.03	0.03	Lepper, 2005	0.01	0.33	KRW-prioritair	Mesocosm HC5/3
		-	Van Vlaardingen &				
cobalt	0.089*		Verbruggen, 2008	0.05-4	0.56-45	Overig relevant	humane gezondheid
		-	Van Vlaardingen &				
Beryllium	0.0092*		Verbruggen, 2008	1.0	109	overig relevant	humane gezondheid
alachloor	0.25	0,25	Lepper, 2005	0.01	0.04	KRW-prioritair	Mesocosm HC5/3
c10-c13 chlooralkanen	0.4	0.4	Lepper, 2005	1	2.5	KRW-prioritair	doorvergiftiging
		1,3					gehalten in
DEHP	1.3		Lepper, 2005	0.02-0.150	Max. 0.12	KRW-prioritair	organismen
PCB's	Nog geen EQS					rijnrelevant	volgt
chlorfenvinfos	0.1	0,1	Lepper, 2005	0.001-0.01	0.01-0.1	KRW-prioritair	Mesocosm HC5/2
carbendazim	0,6	-	Dang en Smit, 2008	0.01	0.02	Overig relevant	Mesocosm HC5/3
		-	Van Leeuwen &				
Kresoxim-methyl	0,63		Vonk, 2008	0.01	0.016	Overig relevant	Mesocosm HC5/3
zink	7,8*	3*	ICBR, 2008	1-10	Max 0.92	rijnrelevant	SSD HC5/2
PBDE	0.0005	0,0002	Lepper, 2005	0.001	2	KRW-prioritair	humane gezondheid
Chroom	3,4*	0,6*	ICBR, 2008	0.5-5	0.13-1.3	rijnrelevant	PNEC/3
atrazine	0.6	0,6	Lepper, 2005	0.01	0.017	KRW-prioritair	mesocosm HC5/5
benzeen	10	8	Lepper, 2005	0.05	0.005	KRW-prioritair	humane gezondheid
1,2-dichloorethaan	10	10	Lepper, 2005	0.01	0.001	KRW-prioritair	humane gezondheid
hexachloorbenzeen	0.01	0.01	Lepper, 2005	0.001-0.01	Max. 1	KRW-prioritair	doorvergiftiging
hexachloorbutadien	0.1	0.1	Lepper, 2005	100	1000	KRW-prioritair	doorvergiftiging
dichloormethaan	20	20	Lepper, 2005	0.1	0.005	KRW-prioritair	humane gezondheid
lood	7.2*	7.2*	Lepper, 2005	0.1-1	Max 0.14	KRW-prioritair	doorvergiftiging
Cadmium	0.08-0.25@*	0,2*	Lepper, 2005	0.1	0.8-2.5	KRW-prioritair	SSD

stof	AA-MKN inland	AA-MKN other	referentie	Rapportagegrens	RG:MKN (inland/other)	stofgroep	normafleiding
kwik	0.05*	0.05*	Lepper, 2005	0.001	0.02	KRW-prioritair	doorvergiftiging
pentachloorfenol	0.35	0.35	Lepper, 2005	0.1	0.25	KRW-prioritair	SSD/3
hexachloorcyclohexaan	0.02	0.002	Lepper, 2005	0.001-0.01	0.05-0.5/0.5-5	KRW-prioritair	doorvergiftiging
Simazine	1	1	Lepper, 2005	0.012-0.5	Max. 0.5	KRW-prioritair	SSD HC5 /5
Tributyltinverbindingen	0.0002	0.0002	Lepper, 2005	0.001-1	20-5000	KRW-prioritair	SSD HC5/4
Dichloor-prop	1,0	0,13	ICBR, 2008	?		rijnrelevant	doorvergiftiging
arseen	Nog geen EQS					rijnrelevant	volgt
koper	Nog geen EQS					rijnrelevant	volgt
		0.0013	Moermond et al., 2008a	0.01	1.5/7.7	overig relevant	SSD HC5/3
azinfos-methyl	0.0065						
o-xyleen	4,1	0.41	BKMW, 2008	Max. 1	0.24/2,4	Overig relevant	?
chloorazijnzuur	0.58	0.058	BKMW, 2008	?		overig relevant	?
2-chlooraniline	0.2	0.032	BKMW, 2008	0.01	0.05	overig relevant	?
3-chlooraniline	0.41	0.065	BKMW, 2008	?		overig relevant	?
trifenylnin	0.005	?	BKMW, 2008	0.009	1.8	Overig relevant	?
benzo(a)anthraceen	0.03		BKMW, 2008	0.003-0.05	0.1-1.7	overig relevant	?
zilver	0.08*		BKMW, 2008	0.05	0.625	overig relevant	?
Uranium	1.0*		BKMW, 2008	0.05	0.05	overig relevant	?
Borium	650*		BKMW, 2008	5.0	0.0077	overig relevant	?
Vanadium	5.1*		BKMW, 2008	0.5	0.1	overig relevant	?
tetrachloorethyleen	10	10	BKMW, 2008	0.2	0.02	EG 76/464	?
trichloorethyleen	10	10	BKMW, 2008	0.2	0.02	EG 76/464	?
tetrachloormethaan	12	12	BKMW, 2008	0.1	0.008	EG 76/464	?
Chloorpropeen (allylchloride)	0,34	0,034	BKMW, 2008	1	2.9	Overig relevant	?

@= afhankelijk van hardheid , *=MTT, hierbij mag de achtergrondwaarde nog bij opgeteld worden.

2.3 Achtergrondconcentraties

Metalen komen ook van nature voor in het aquatisch milieu. Daarom mag bij het afleiden van normen voor deze groep met achtergrondconcentraties rekening gehouden worden. Zowel in de Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen (EU, 2008) als in de concept-BKMW (2008) staat dat rekening mag worden gehouden met achtergrondconcentraties van metalen. In de huidige normstellingsmethodiek van de KRW (Lepper, 2005) wordt geen uitspraak gedaan over hoe met deze achtergrondconcentraties rekening moeten worden gehouden, maar wordt wel een voorkeur uitgesproken voor de “toegevoegd risico” methode, zoals die tot nu toe ook in Nederland werd gebruikt. Deze methode werkt volgens onderstaande vergelijking:

$$\text{MKNt} = \text{AC} + \text{MTT} \quad (\text{Vergelijking 1})$$

In deze formule is AC de natuurlijke achtergrondconcentratie en MTT de Maximaal Toelaatbare Toevoeging. Er wordt hierbij vanuit gegaan dat de eventuele effecten die de natuurlijke achtergrondconcentratie van metalen op ecosystemen heeft niet relevant is, maar onderdeel uitmaakt van de effecten die deze stoffen hebben op de natuurlijke biodiversiteit van ecosystemen. Dit betekent dus dat niet de totale concentratie van een metaal (MKNt) verantwoordelijk is voor de effecten, maar alleen de toegevoegde hoeveelheid (MTT).

Deze methode gaat er dan ook van uit dat de resultaten uit toxiciteitstesten zijn gebaseerd op de concentratie toegevoegd metaal in een test, en dat deze 100% biobeschikbaar is. Hiermee vertegenwoordigt de MTT en daaruit volgend ook de MKNt de “biobeschikbare” concentratie in reële milieumonsters.

De risicobeoordelingen zoals die zijn uitgevoerd voor metalen, leveren dus als resultante een MTT op. Bij deze MTT mag vervolgens nog de AC opgeteld worden om tot de MKN te komen. Op dit moment wordt er voor Nederland een natuurlijke achtergrondconcentratie gehanteerd.

Voor het vaststellen van de achtergrondwaarden voor oppervlaktewater is in Nederland gebruik gemaakt van modellen. Het is namelijk onmogelijk om achtergrondwaarden te meten in de oppervlakte wateren in Nederland vanwege de antropogene invloed die overal aanwezig is.

Er bestaan twee modellen voor de bepaling van achtergrondwaarden; het “kaasschaaf”-model en het “schone beken”-model. Voor de bepaling van de achtergrondwaarden van zware metalen, arseen en negen sporen elementen voor oppervlakte water in Nederland is gebruik gemaakt van het “schone beken”-model (Zuurdeeg et al. 1992). In dit model worden achtergrondwaarden afgeleid van gemeten concentraties in oppervlakte water van beken die zijn gelegen in relatief schone gebieden in het Noord Europees laagland. Deze worden beschouwd als de meeste representatieve achtergrondwaarden voor Nederland. De achtergrondwaarden voor de zware metalen en arseen die zijn afgeleid met het model staan vermeld in Van den Hoop (1995). De vermelde gehalten zijn totaalconcentraties, bepaald voor ongefiltreerd oppervlaktewater. Deze totaalconcentraties kunnen omgerekend worden naar opgeloste concentraties met de formule:

$$\text{Cb(dissolved)} = \text{Cb(totaal)} / \{1 + (\text{Kp(pm/w)} * \text{S} * 10^{-6})\} \quad (\text{Vergelijking 2})$$

Waarbij:

Cb(dissolved)	= opgeloste achtergrondconcentratie ($\mu\text{g/l}$)
Cb(totaal)	= totale achtergrondconcentratie ($\mu\text{g/l}$)
Kp(pm/w)	= partiticoëfficiënt water - zwevend stof (l/kg)
S	= concentratie zwevend stof (mg/l)

(Crommentuijn et al, 1997).

Hierbij moet worden opgemerkt dat er een grote onzekerheid bestaat in de generieke toepasbaarheid van partiticoëfficiënten voor zwevend stof. Deze kunnen namelijk enkele grootte-orde verschillen (Koelmans en Radovanovic, 1998).

De achtergrondwaarden voor de negen sporen metalen die zijn afgeleid staan vermeld in De Bruijn en Denneman (1992). Een overzicht van alle achtergrondwaarden staat vermeld in tabel 4.1 en zijn afkomstig uit Crommentuijn et al (1997).

Tabel 2.1: Achtergrondwaarden in Nederland zoals vermeld in Crommentuijn et al (1997).

Metaal	C _b (zoetwater)		C _b (zoutwater)	C _b (grondwater)
	totaal (µg/l)	opgelost (µg/l)	opgelost (µg/l)	opgelost (µg/l)
Antimoon	0,32 (b)	0,29 (c)		0,09 (b)
Arseen	1,0 (a)	0,77 (c)		7,0 (a)
Barium	76 (b)	73 (c)		197 (b)
Beryllium	0,02 (b)	0,02 (c)		0,05 (b)
Cadmium	0,41(a)	0,08 (c)	0,025 (a)	0,06 (b)
Chroom	1,6 (a)	0,17 (c)		2,4 (a)
Kobalt	0,22 (b)	0,20 (c)		0,63 (b)
Koper	1,1 (a)	0,44 (c)	0,25 (a)	1,3 (a)
Lood	3,1 (a)	0,15 (c)	0,02 (a)	1,6 (a)
Kwik	0,06 (a)	0,01 (c)	0,0025 (a)	-
Molybdeen	1,4 (b)	1,4 (c)		0,69 (b)
Nikkel	4,1 (a)	3,3 (c)		2,1 (a)
Seleen	0,04 (b)	0,04 (b)		0,02 (b)
Thallium	0,04 (b)	0,04 (c)		<2 (b)
Tin	0,002 (b)	0,0002 (c)		<2 (b)
Vanadium	0,096 (b)	0,82 (c)		1,2 (b)
Zink	12 (a)	2,8 (c)	0,35 (a)	24 (a)

- a. Uit Van den Hoop (1995a)
- b. Uit Van de Plassche en De Bruijn (1992)
- c. Berekend met vergelijking 2
- d. Uit De Bruijn en Denneman (1992)

Een nadeel van het gebruik van het “schone beken”-model is, dat niet vast te stellen is of in de gebruikte data bijdrage van antropogene bronnen is verdisconteerd. De achtergrondwaarden die afgeleid worden met het “schone beken”-model zijn hoger dan de waarden die afgeleid worden met bijvoorbeeld het “kaasschaaf”-model, zelfs als met het “schone-beken”-model het geometrische gemiddelde wordt genomen. Ook uit metingen in de Rijn, bij Lobith, blijkt dat de gemeten waarden van opgelost cadmium, chroom, kwik, nikkel, lood en zink vaak lager zijn dan de achtergrond voor oppervlaktewater bepaald met het “schone-beken”-model. Dit wijst er ook op dat de huidige achtergrondwaarden mogelijk een overschatting zijn. Een overschatting van de natuurlijke achtergrond heeft als consequentie dat organismen in de betreffende wateren niet voldoende worden beschermd (Van den Berg en Zwolsman, 2000).

Voor Nederland is er één achtergrondwaarde gesteld, maar de natuurlijke vracht van zware metalen wordt voornamelijk bepaald door de geochemische samenstelling van de gesteenten in het stroomgebied en de mate van erosie. Dit betekent dat natuurlijke achtergrondwaarden

van plaats tot plaats verschillen (Runnels et al, 1992; Schuiling, 1974). Uit het onderzoek naar de geochemische samenstelling van historische sedimenten met betrekking tot koper en zink blijkt dat in Nederland voor koper en zink twee type sedimenten te onderscheiden zijn die statistisch gezien significant van elkaar verschillen (Van Os, 2001). Het betreft de estuariene gebieden en de rest. Voor andere metalen is dit niet onderzocht en is dus niet bekend of hiervoor ook maar twee verschillende geochemische gebieden aan te wijzen zijn.

Gezien de aanwezigheid van meerdere geochemische gebieden in Nederland zou het ook mogelijk zijn om voor de verschillende geochemische gebieden verschillende achtergrondwaarden op te stellen. In voorgestelde nieuwe KRW-Guidance voor normafleiding (EU, 2008) worden enkele mogelijkheden genoemd voor de bepaling van regionale achtergrondwaarden.

Eén van de genoemde opties is het gebruik maken van de FOREGS Geological Baseline database (www.gsf.fi/foregs/geochem). In het FOREGS project zijn monsters genomen in Europa van uiterwaarden, grond, sediment en oppervlaktewater. Voor het bepalen van de monsternamen locaties is Europa opgedeeld in Grids van 160x160 km. In deze grids werden random 5 genummerde punten aangegeven. Bij deze punten werd het dichtstbijzijnde kleine waterlichaam (< 100 km²) gezocht. Van dit waterlichaam werden humus, oppervlakte water en sediment monsters genomen, op een plek vlak bij de monding van de hoofdstroom. De monsternamen locaties zijn geheel random gekozen en niet op basis van de laagste natuurlijke achtergrondconcentratie. De bedoeling van de database is niet om de laagste natuurlijke achtergrondconcentraties in Europa weer te geven maar om als een basislijn van de geochemie van het oppervlaktewater aan het eind van de 20ste eeuw te dienen. In Nederland zijn 10 locaties bemonsterd, waarbij niet gekeken is of er antropogene bronnen in de buurt waren. Vanwege de kleine hoeveelheid monsterlocaties en het feit dat de antropogene bijdrage aan de gemeten concentraties niet bekend is, is deze database is niet geschikt om voor de Nederlandse regionale achtergrondwaarden te bepalen.

Een andere mogelijkheid voor het afleiden van regiospecifieke achtergrondwaarden is gebruik te maken van gegevens van de verdeling van zware metalen tussen zwevend stof en water tijdens evenwicht met behulp van partiticoëfficiënten (Kd-waarden). Deze methode is uitgewerkt in Van den Berg en Zwolsman (2000). In deze methode is gebruik gemaakt van een set mediane Kd-waarden verkregen in de Rijn. Er is gekozen voor de Rijn omdat 65% van het Nederlandse oppervlaktewater afkomstig is van de Rijn. De natuurlijke achtergrondconcentraties van het zwevend stof in de Rijn zijn gebaseerd op gehalten aan zware metalen in de fijne fractie van niet-verontreinigd sediment, gerapporteerd door de internationale Rijn commissie op basis van inventarisatie van een groot aantal publicaties. In het document wordt opgemerkt dat Kd-waarden variëren met de concentratie van het metaal in de waterfase. Bij natuurlijke metaalbelasting worden hoge Kd-waarden verwacht, waardoor wordt geconcludeerd dat met behulp van een mediane Kd-waarden de afgeleide achtergrondconcentraties als bovengrens worden beschouwd. Met deze methoden kunnen achtergrondwaarden voor individuele stroomgebieden berekend worden.

Door INS (Integrale Normstelling Stoffen) is in 1999 de werkgroep VEM (Vervolgonderzoek normstelling Essentiële Metalen) ingesteld. In de eindrapportage van deze werkgroep "(Werkgroep VEM, 2004)" wordt voorgesteld om per watertype een achtergrondwaarde op te stellen met een correctie voor het aanwezige dissolved organic carbon (DOC). DOC is namelijk, naast geochemie, de belangrijkste parameter voor de hoeveelheid metalen die zich in het water bevindt. Metalen kunnen zich goed binden aan DOC waardoor de concentratie metalen in het water hoger is als er meer DOC aanwezig is. In het rapport zijn achtergrondwaarden voor koper en zink in verschillende watertypen uitgewerkt. Volgens de

Kader Richtlijn Water systematiek zijn er in Nederland zes watertypes te onderscheiden. 90% van de watertypen in Nederland behoort tot Grote Rivieren (type I), Meren en Kanalen (Type II) en beken en sloten (type III). Voor deze drie watertypen zijn voor koper en zink achtergrondwaarden afgeleid. Deze watertypen zijn onderscheiden op basis van DOC-gehalten, omdat het DOC gehalte varieert met een factor 10 tussen deze watertypen en DOC de belangrijkste eigenschap is die de beschikbaarheid van zowel zink als koper bepaald. De invloed op de toxiciteit van de andere abiotische eigenschappen hardheid, alkaliniteit, natrium concentratie en chloride concentratie is minder van belang en bovendien variëren de gehalten voor hardheid (1,8 – 2,2 mM), alkaliniteit (2,5 – 3,3 mM), natrium (1,1 – 2,9 mM) en chloride (1,6 – 3,4) weinig tussen de drie watertypen. Met betrekking tot de pH is het bekend dat bij dalende pH de opgeloste metaal concentratie toeneemt. Bij dalende pH neemt echter ook de toxiciteit af voor algen, die vaak meest gevoelig zijn voor metalen (Macfie et al, 1994; Franklin et al, 2000). Metaalconcentraties en pH compenseren lijken elkaar gedeeltelijk, waardoor het pH effect minder belangrijk is dan op grond van de toenemende opgeloste concentraties verondersteld kan worden. Door dit compenserende effect en de geringe variatie in pH tussen de drie watertypen (7,3 tot 8,5) is differentiatie naar pH buiten beschouwing gelaten.

De achtergrondwaarden voor grote Rivieren (type I) zijn gebaseerd op opgeloste metaalconcentraties die zijn gemeten in de Rijn. Uit een literatuurstudie (Van Tilborg, 2003) blijkt dat de opgeloste concentraties in de grote rivieren in slechts beperkte mate afhankelijk zijn van de totaal opgeloste concentraties, ook als deze laatste sterk veranderen. Er wordt verondersteld dat de huidige opgeloste concentratie in de Rijn, die lager is en minder varieert dan in de Maas en de Schelde, nagenoeg een minimum heeft bereikt, en dat dit min of meer de huidige achtergrondwaarde is. Voor de andere veel voorkomende watertypen (type II en III) ontbreken metingen naar achtergrondconcentraties; voor deze watertypen wordt de achtergrondwaarden afgeleid van watertype I. Omdat opgeloste gehalten en daarmee ook de achtergrondwaarden mede bepaald worden door fysisch-chemische parameters als DOC wordt de natuurlijke achtergrondwaarde voor koper en zink van de Rijn gecorrigeerd met de hoeveelheid DOC. Voor zeldzame watersystemen zoals bronbeken en oligotrofe vennen is deze methode niet toepasbaar, omdat hierin onder andere de abiotische condities sterk afwijken van de condities in de veelvoorkomende watertypen.

Het differentiëren van achtergrondwaarden voor zware metalen heeft als grote voordeel dat genuanceerd(er) kan worden afgewogen of een bepaalde concentratie zware metalen daadwerkelijke nadelige effecten heeft op een ecosysteem ter plaatse, en of dientengevolge maatregelen moeten worden genomen. Hier staat tegenover dat deze regio-specifieke differentiëring ertoe kan leiden dat bovenstrooms geen maatregelen worden genomen zodat benedenstrooms waterkwaliteitsproblemen ontstaan (afwenteling van waterkwaliteitsproblemen). Dit risico op afwenteling is nog groter wanneer deze differentiëring plaatsvindt op basis van DOC-gehalte. Kleine beken en sloten hebben een hoger DOC-gehalte dan grote rivieren, en hebben dus ook een hogere achtergrondconcentratie (werkgroep VEM, 2004). Voor zink verschilt deze achtergrondconcentratie op basis van DOC een factor 5. Dit zou kunnen betekenen dat een totaal concentratie aan zware metalen in een kleine beek of sloot zich onder de MKN bevindt, terwijl deze zelfde concentratie in een grote rivier stroomafwaarts zich boven de MKN bevindt.

Perspectief:

Het gebruik van regiospecifieke achtergrondwaarden is al jaren onder discussie. Tot op heden gelden echter de generieke achtergrondwaarden, zoals die in 1997 zijn vastgesteld (Crommentuijn et al., 1997). Beide benaderingen hebben zowel voor- als nadelen. Zo kan de generieke methodiek over- of onderschattend zijn qua achtergrondgehalte, en dus qua risico, en treedt bij een regiospecifieke methodiek het risico van afwenteling van waterkwaliteitsproblemen op. Gezien de nog steeds doorgaande methodiekontwikkelingen op dit gebied, wordt aanbevolen om de nu nog geldende achtergrondwaarden uit 1997 te gebruiken, totdat nieuwe methodieken beschikbaar en bruikbaar zijn.

2.4 Biologische beschikbaarheid

De uiteindelijke effecten van een stof worden uiteindelijk voor een groot gedeelte bepaald door de biologisch beschikbare fractie. Rondom het begrip "biobeschikbaarheid" leven verschillende interpretaties. Veel meetmethoden meten feitelijk slechts de chemische beschikbaarheid van een stof onder gegeven omstandigheden, zonder dat daarbij altijd duidelijk is of, en hoeveel van deze stof daadwerkelijk door een organisme wordt opgenomen. Sinds enige tijd is de term "bioaccessible" in opmars als aanvulling op de term "bioavailable". Het verschil is dat de eerste rekening houdt met de daadwerkelijke opname door een organisme als gevolg van een gegeven blootstellingstijd. Een werkbare omschrijving wordt gegeven in de ISO/TC190:

"Biobeschikbaarheid is de mate waarin contaminanten geabsorbeerd of gemetaboliseerd kunnen worden door mensen of ecologische receptors, of beschikbaar zijn voor interactie met biologische systemen".

In 2000 heeft men binnen het project INS (Integrale Normstelling Stoffen) een inventarisatie laten uitvoeren naar de mogelijkheden om "beschikbaarheid" op te nemen in het beleid. Deze inventarisatie is uitgevoerd voor de compartimenten bodem en water (Sijm et al., 2002). Voor de implementatie van de methoden voor de bodem is in 2008 een opvolgtraject uitgevoerd op basis van de criteria uit ISO/DIS 17402. Dit is begin 2009 worden gerapporteerd (Brand et al., 2009).

De biobeschikbaarheid van stoffen kan een rol spelen bij zowel metalen als organische microverontreinigingen. In hoofdstuk 3 zullen een aantal methodes aangedragen worden die zowel de biologische als de chemische beschikbaarheid van organische als anorganische stoffen kunnen kwantificeren.

Voor metalen is het principe van biobeschikbaarheid gedeeltelijk uitgewerkt in Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen (EU, 2008). Hierin wordt nadrukkelijk aangegeven dat lokale waterkarakteristieken, zoals DOC, pH en hardheid, mogen worden gebruikt om de beschikbaarheid van metalen te schatten, en deze uitkomsten te gebruiken in de risicobeoordeling van het betreffende water. Hoe deze uitkomsten precies moeten worden gebruikt, is op dit moment nog niet vastgelegd in de Dochterrichtlijn (zie kader).

Uit: Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen**Bijlage I, deel C, punt 3:**

Met uitzondering van de metalen cadmium, lood, kwik en nikkel worden de in deze bijlage vastgestelde milieukwaliteitsnormen (MKN) uitgedrukt als totale concentratie in het volledige watermonster. Voor metalen heeft de MKN betrekking op de opgeloste concentratie, d.w.z. de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0,45 µm of een gelijkwaardige voorbehandeling.

Als de natuurlijke achtergrondconcentraties voor metalen hoger zijn dan de MKN of als de hardheid, de pH of andere parameters voor de waterkwaliteit de biologische beschikbaarheid van metalen beïnvloeden, kunnen de lidstaten hier bij de beoordeling van de monitoringresultaten in vergelijking met de MKN rekening mee houden. Als zij hiervoor kiezen, is het gebruik van de overeenkomstig artikel 2, lid 5, vastgestelde berekeningsmethoden verplicht.

Artikel 2, lid 5;

De Commissie kan volgens de in artikel 21, lid 2, van Richtlijn 2000/60/EG bedoelde procedure de verplichte berekeningsmethoden vaststellen die in bijlage I, deel C, punt 3, tweede alinea, van deze richtlijn worden bedoeld.

Afwenteling

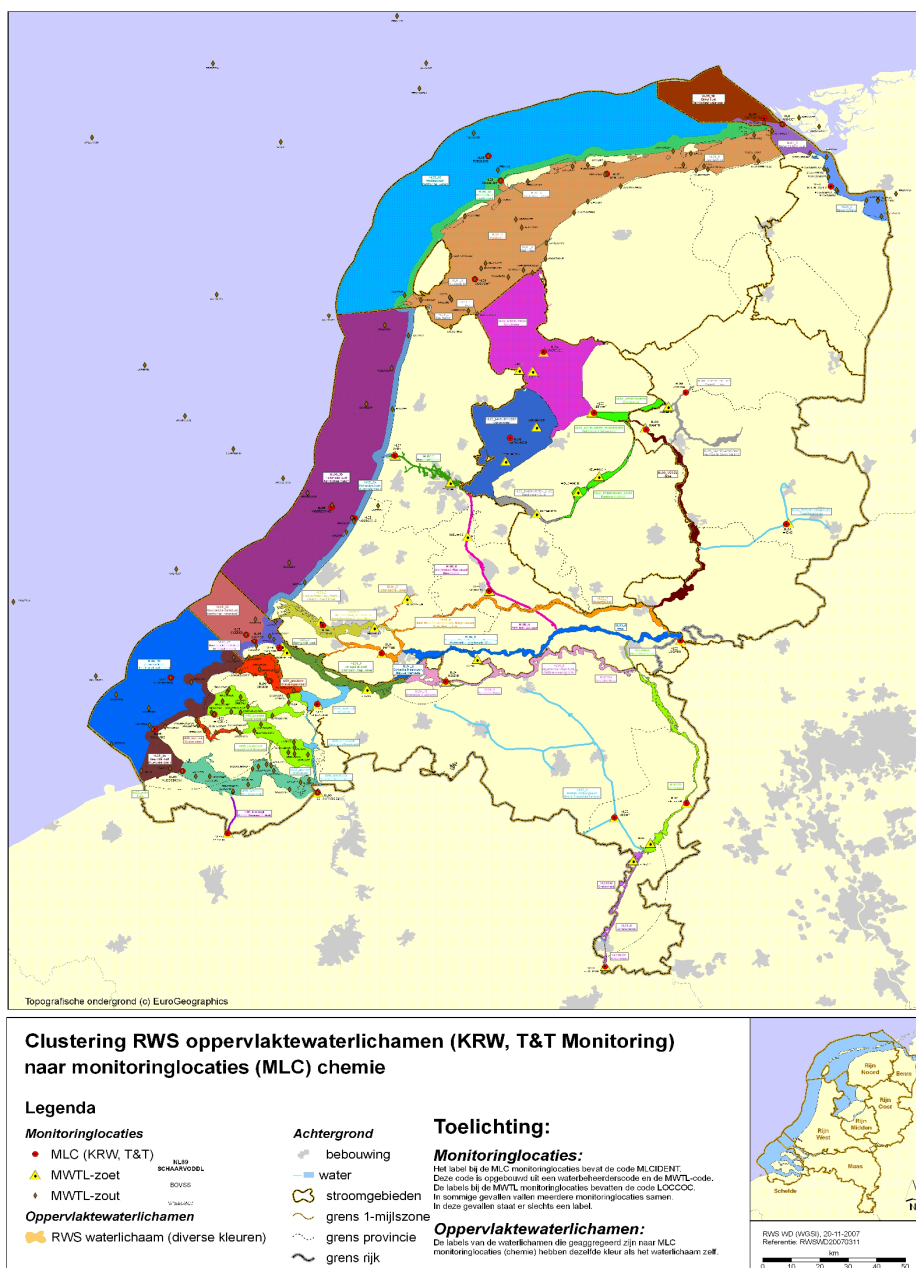
Stroomafwaarts, van regionale wateren richting Noordzee, veranderen de fysische/chemische karakteristieken van het oppervlaktewater. Zo is de DOC concentratie van regionale wateren relatief hoog (20 mg/L) ten opzichte van bijvoorbeeld Rijkswateren als de Maas en de Rijn (3-4 mg/L). Over de reactiviteit van DOC in deze systemen is echter weinig bekend. Als DOC uit voornamelijk humineverbindingen bestaat kan het sorberend vermogen voor contaminanten laag zijn, ondanks een hoge concentratie. Bij een DOC-samenstelling van overwegend fulvine-zuren geldt het omgekeerde.

Dit fenomeen heeft tot gevolg dat de biobeschikbaarheid van stoffen ook kan veranderen. Hierdoor kan er afwenteling van waterkwaliteitsproblemen plaatsvinden; stoffen die in de regionale wateren nog geen probleemstof waren, kunnen door een verhoogde biobeschikbaarheid dat in de Rijkswateren wel worden. Volgens Zwolsman en De Schampelaere (2007) zijn er op dit moment geen aanwijzingen dat metalen als koper, nikkel en zink nadelige effecten veroorzaken in Rijkswateren, omdat de gemeten biobeschikbare concentraties volgens de BLM-modellen een factor 2 (zink in Maas) tot 10 (koper, zink en nikkel in Rijn) onder de HC5-concentratie liggen. De gesommeerde toxische druk van metalen kan echter wel tot nadelige effecten leiden.

Ook bij de overgang van zoete oppervlaktewateren naar overgangswateren kan er sprake zijn van afwenteling van waterkwaliteitsproblemen, omdat speciatie en biobeschikbaarheid van metalen dan substantieel kan veranderen. Zo is bijvoorbeeld de DOC concentratie in de kustzone lager is (1 mg/l) dan in bijvoorbeeld de Maas en de Rijn (Zwolsman en De Schampelaere, 2007).

2.5 Overgangswateren en grote zoute meren: tussen wal en schip?

Overgangswateren en grote zoute meren (M32) zijn in de KRW gedefinieerd als waterlichamen in de buurt van een riviermonding of de Noordzee, die gedeeltelijk een zout karakter hebben, veroorzaakt doordat ze zich in de buurt van kustwateren bevinden, maar die substantieel beïnvloed worden door zoetwaterstromen. De saliniteit van overgangswateren en grote zoute meren kan variëren van minder dan 0,5 ‰ tot 40 ‰.



Figuur 5: Overgangswateren in Nederland. Bij de ecologie wordt de kust- en overgangszone tot één zeemijl (1,8 kilometer) uit de kustlijn meegenomen in de beoordeling van de stroomgebieden. Bij de beoordeling van de chemie worden de kust- en overgangswateren tot twaalf zeemijl (22,2 kilometer) uit de kustlijn meegenomen in de beoordeling van de stroomgebieden.

In de KRW-systematiek wordt geen aparte norm afgeleid voor deze wateren. In de nieuwe richtlijn voor afleiding van MKN voor KRW (EU, 2009) wordt het volgende voorgesteld toe te passen voor deze wateren:

- Wanneer het saliniteitsgehalte lager dan 5‰ bedraagt dan mag, afhankelijk van de karakteristieken van de ecosysteemstructuur besloten worden om de zoetwater MKN of de mariene MKN te gebruiken. Het is uiteindelijk aan beleidsmakers om te beslissen of een overgangswater getoetst moet worden aan een zoete of een zoute MKN.
- Wanneer het saliniteitsgehalte hoger dan 5‰ bedraagt, dient de afleiding van normen voor deze overgangswateren bij voorkeur plaats te vinden via de methodiek voor mariene wateren. Dit betekent dat bij voorkeur additionele toxiciteitstesten met mariene organismen hieraan ten grondslag moeten liggen. Wanneer deze testgegevens niet voorhanden zijn kan de mariene MKN strenger uitpakken (zie paragraaf 2.1). Dit geldt voornamelijk voor de verbindingen uit de groep van overige relevante stoffen, voor de prioritare stoffen zijn deze verschillen er nauwelijks (BKMW, 2009).

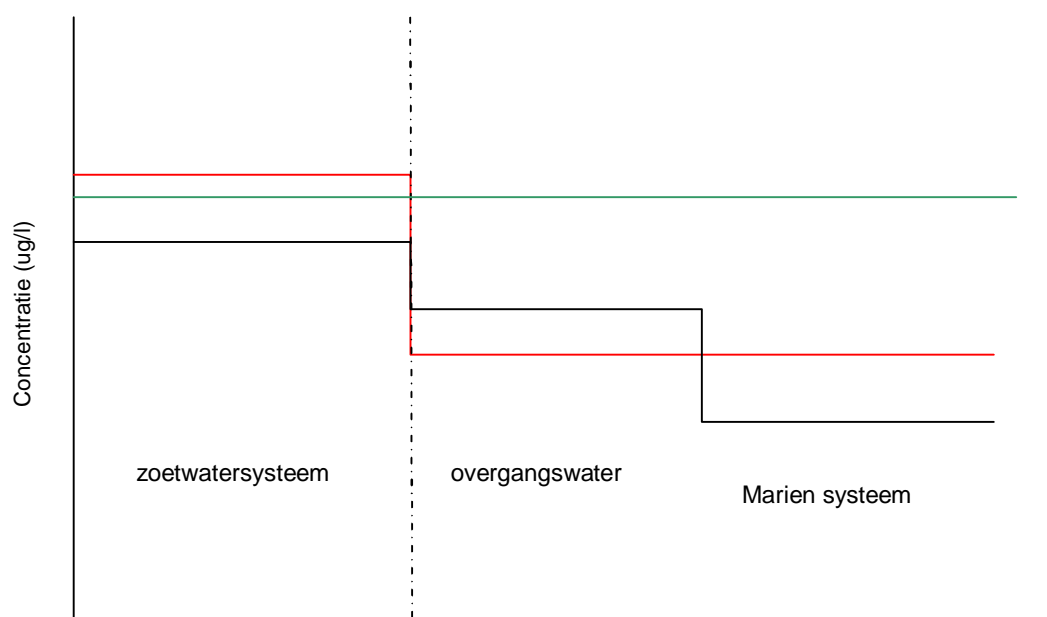
Voor mariene wateren levert deze strengere norm vaak geen normoverschrijdingen op, omdat concentraties van stoffen op open zee vaak een stuk lager liggen dan in zoetwatersystemen vanwege de grote verdunningsfactor. Bovendien bevinden de meeste bronnen bevinden zich in zoetwatersystemen. Voor overgangswateren kan dit echter wel een probleem opleveren, omdat deze wateren meestal in directe verbinding staan met zoetwatersystemen, met relatief hoge concentraties aan contaminanten. Dit kan tot gevolg hebben dat er nauwelijks tot geen normoverschrijdingen plaatsvinden in de zoet- en zoutwatersystemen, terwijl dit wel het geval is in de overgangswateren, vanwege de combinatie relatief hoge concentraties/lage normen. In de Nederlandse Rijkswateren treedt dit verschijnsel bij normtoetsing regelmatig op. Deze problematiek is schematisch weergegeven in figuur 3.

Perspectief:

Voor een jaargemiddelde saliniteitsgehalte (< 5‰) op de meetlocatie in het betreffende waterlichaam mag de zoetwaternorm of de zoutwaternorm gehanteerd worden. Het is afhankelijk van de karakteristieken van de ecologie ter plekke of de voorkeur wordt gegeven aan de zoete of de mariene MKN. Hiermee wordt een stuk flexibiliteit voor de beoordeling van kustwateren gecreëerd in verhouding tot de eerdere normafleiding.

Voor een saliniteitsgehalte > 5‰ wordt de voorkeur gegeven aan de zoute norm.

Daarnaast wordt aanbevolen om voor deze overgangswateren en grote zoute meren een representatieve 'zoute' meetlocatie (saliniteit > 5‰) te kiezen.



Figuur 6: De problematiek van de overgangswateren schematisch weergegeven. De groene lijn geeft de norm van een prioritaire stof weer, de rode lijn de norm van een overige relevante stof. De zwarte lijn is de concentratie in de verschillende compartimenten. In zowel het zoet- als zoutwatersysteem vindt geen normoverschrijding plaats, in het overgangswater wel.

3 Methodieken

3.1 Methodieken ter bepaling van biobeschikbaarheid

De hierna besproken methodieken richten zich op de bepaling van de chemische beschikbaarheid van stoffen in water. Er wordt onderscheid gemaakt tussen meetmethodieken en rekenkundige methoden. Per methode wordt beschreven in hoeverre de methode:

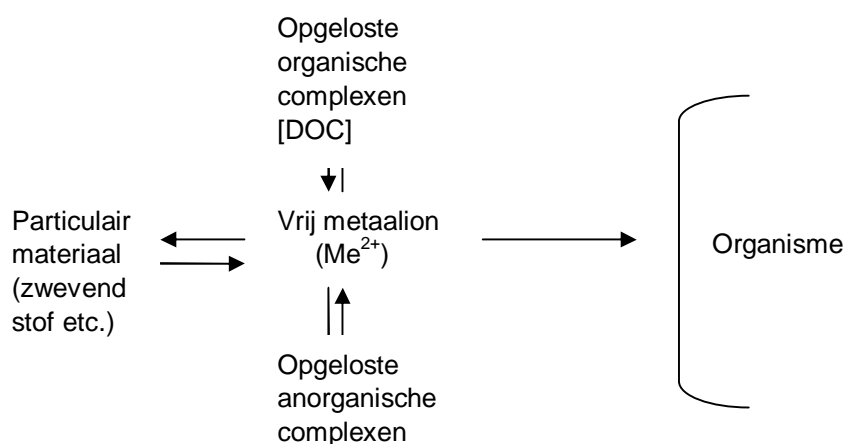
- een indicatie geeft voor biologische effecten;
- perspectief heeft voor routinematige toepassing binnen toekomstige toetsingskaders.

De biobeschikbaarheid is niet voor alle stoffen en in alle omstandigheden hetzelfde: biobeschikbaarheid is geen op zichzelf staande grootte die direct te meten is. Wel is het mogelijk om voor een aantal verschillende stofgroepen na te gaan wat verstaan kan worden onder de biobeschikbare fractie, en hoe deze het best gemeten kan worden.

In deze tekst gaan we in op twee hoofdgroepen van stoffen: metalen en organische verbindingen. Daarnaast komen ook de metingen van reguliere milieuparameters aan bod, omdat deze een rol hebben in normalisatie of correctie.

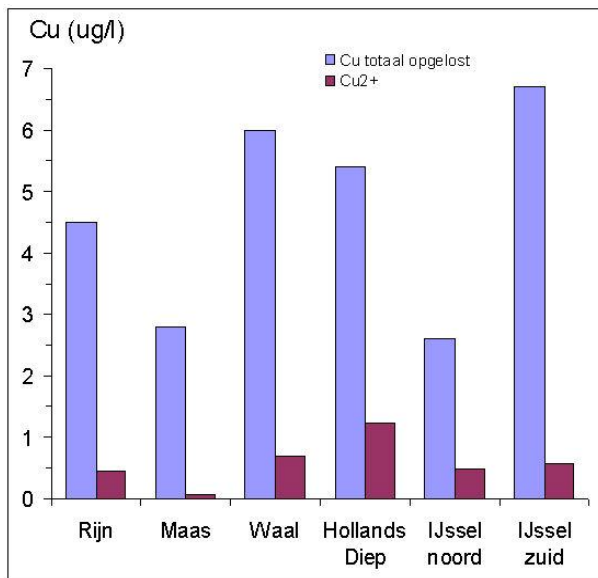
3.1.1 Metalen

Metalen kunnen worden gebonden door opgeloste organische verbindingen en andere opgeloste bindende stoffen, of door vaste stoffen (in oppervlaktewater vooral aanwezig in de vorm van zwevend stof) met bindingscapaciteit, zoals ijzeroxiden en particulier organisch materiaal (zie fig. 7).



Figuur 7: Vereenvoudigde weergave van de chemische vormen van metaalionen in oppervlaktewater.

De verhouding waarin metalen over de verschillende vormen voorkomen kan sterk verschillen. In figuur 8 is als voorbeeld de verdeling van koper over verschillende vormen voor een aantal grote wateren in Nederland gegeven (Vink, 2008), waarbij de vrije ion concentratie is bepaald met de chelex kolom methode (zie later voor beschrijving). Uit de resultaten blijkt dat de vrije ion concentraties uiteenlopen per watersysteem en geen relaties vertonen met de totaal opgeloste concentraties, maar wordt gedictieerd door de specifieke samenstelling van het oppervlaktewater.



Figuur 8: Totaal opgeloste en vrije ion concentraties van koper voor een aantal Nederlandse wateren (Vink, 2009).

De opname van metalen door organismen kan plaatsvinden via voedsel, via sedimentdeeltjes of via actieve en passieve opname vanuit de waterfase. Het laatstgenoemde proces vindt meestal plaats via ionselectieve kanalen. De opnamesnelheid wordt mede bepaald door omgevingsfactoren zoals hardheid en pH. Uit divers onderzoek is gebleken dat het vrije ion de meest biologisch beschikbare vorm van het metaal is en een goede relatie vertoont met ecotoxicologische effecten (o.a. Vink, 2002; Buchwalter & Luoma, 2005; Ciutat et al., 2005). Voor het meten van de biologisch beschikbare fractie betekenen de bovenstaande aspecten het volgende:

- in termen van acute en chronische toxiciteit is de activiteit van het vrij metaalion relevanter dan de totale hoeveelheid;
- omgevingsparameters zoals hardheid en pH zijn belangrijk voor de inschatting van de acute en chronische biologische beschikbaarheid.

Totaal concentratie (ongefilterd)

Rondom het begrip "(totaal) opgelost" bestaat veel verwarring. In de navolgende teksten wordt de onderstaande terminologie aangehouden:

Totale concentratie: de concentratie aan stoffen van het gehele watermonster, dus inclusief de stoffen gebonden aan zwevend stof;

Totaal opgeloste concentratie: de concentratie aan stoffen exclusief zwevend stof, dus na filtratie;

Vrij opgeloste concentratie: de concentratie aan uitsluitend de vrije ion concentratie.

Op dit moment worden in veel monitoringsprogramma's totaal concentraties bepaald in ongefiltreerde monsters. Dit is gemakkelijk, en bovendien relevant voor het bepalen van

vrachten. Maar zoals eerder aangegeven hebben deze gegevens geen directe relatie met de biobeschikbaarheid: hiervoor moet worden uitgerekend hoeveel van het metaal in totaal in oplossing voorkomt, en ook hoeveel hiervan in vrije vorm voorkomt. Voor de verdeling tussen totaal opgelost en niet-opgelost wordt in het beleid vaak uitgegaan van een vaste partiticoëfficiënt (K_p = de verhouding tussen het gehalte metaal gebonden aan het zwevend stof en de concentratie van dat metaal in water), gebaseerd op een vast aangenomen gehalte aan organische stof (20%) en lutum (40%). Het zwevend slib hoeft niet deze samenstelling te hebben: daaruit volgt dat ook de partiticoëfficiënt anders kan zijn. Zelfs kan variabiliteit binnen organisch stof c.q. lutum optreden. Dit probleem zou deels kunnen worden ondervangen door bepaling van gehalten van organische stof en lutum, maar het verdient eerder aanbeveling om direct opgelost metaal te meten.

Perspectief: de methode levert niet tot nauwelijks inzicht in toxiciteit. De methode kan wel worden toegepast voor vrachtbepalingen en algemene verspreidingstoepassingen.

Totaal opgeloste concentratie (gefiltreerd over 0,45 µm)

De totaal opgeloste concentratie is gemakkelijk routinematig te bepalen door middel van filtratie gevolgd door aanzuren en een totaal meting met behulp van AAS, ICP-OES, ICP-MS of een vergelijkbare methode (afhankelijk van het concentratieniveau). Verder zijn de meeste eisen voor gehalten voor metalen in water, zoals in de Kaderrichtlijn Water, hierop gebaseerd. Een nadeel van deze benadering is echter dat deze fractie weliswaar beter is, maar nog steeds geen inzicht geeft in de biologische effecten ten opzichte van de totale bepaling (3.1.1): in een water met hoge concentraties opgelost metaalbindend organisch materiaal zullen de biologische effecten minder groot kunnen zijn dan verwacht op basis van de totale opgeloste hoeveelheid (o.a. Kramer et al., 2001).

Perspectief: de methode kan thans worden gebruikt voor de reguliere eerstelijns toetsing aan waternormen. De toepassing kan worden vergroot door enkele milieuparameters zoals pH, DOC en evt. hardheid mee te bepalen, om zo te kunnen dienen als invoer voor chemische speciatie modellen en Biotic Ligand Modellen (zie later).

Vrije ion concentratie

Er zijn verschillende (membraan)technieken beschikbaar die alle gemeen hebben dat een metaalverzamelend compartiment in contact wordt gesteld met het te bepalen medium, met tussenkomst van een scheidend membraan of gel. Het verschil tussen de verschillende technieken wordt gevormd door de wijze waarop de scheiding van de metaalspecies plaatsvindt en de wijze waarop het metaal wordt verzameld.

Bij de Donnan Membrane Technique (DMT) vindt de scheiding plaats op basis van lading door middel van een geladen poreus membraan. De methode is al toegepast op oppervlaktewater (Temminghoff et al., 2000; Kalis et al., 2006), en de relevantie van de techniek voor fytoxiciteit is gedemonstreerd (Weng et al., 2003). De methode kan alleen voor oxische monsters worden toegepast en is voor bepaling in poriewater (mede gezien het relatief hoge benodigd volume) beperkt toepasbaar.

Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) (Davison & Wang, 1994) maakt gebruik van scheiding van metaalcomplexen door middel van een gel-laag waarachter zich een sterk metaalbindende chelexlaag bevindt. De scheiding vindt plaats op basis van de diffusiesnelheid van de verschillende voorkomende complexen door de gel. De labiele metaalconcentratie (waaronder Me^{2+}) wordt berekend uit de door chelex opgenomen hoeveelheid metaal.

Perspectief: De methode kan relatief eenvoudig worden toegepast, hoewel de te bepalen labiele fractie (Me^{2+}) afhankelijk is van de fysische eigenschappen van de te hanteren gel.

Bovendien wordt de relatie met toxiciteit nog betwist: er zijn zowel positieve (o.a. Zhang & Davison, 2006) als negatieve (o.a. Koster et al., 2004) relaties gerapporteerd.

Diffuse Equilibrium in Thin Films (DET) (Davison, 2000) is een scheidingsmethode op basis van grootte (dialyse): de methode bestaat uit een dialysemembraan met daarachter een hydrogel waarin de te bepalen stoffen worden geconcentreerd. Net als bij de DGT is het ook voor deze methode niet volledig helder welke fractie precies gemeten wordt. Bovendien zijn er problemen met de detectielimiet.

Perspectief: de methode lijkt (nog) niet rijp voor routinematige inzet.

Permeation Liquid Membrane (PLM) maakt gebruik van een organisch ligand dat selectief reageert op een specifiek metaal (o.a. Slaveykova et al., 2004). Dit ligand wordt van de oplossing gescheiden via een hydrofoob membraan. Diffusieve flux via het membraan wordt gemeten door de metaalconcentratie in de tijd te meten. De flux is afhankelijk van vele factoren en is daarom vrij lastig te controleren.

Perspectief: de methode lijkt (nog) niet rijp voor routinematige inzet.

Chelex uitwisselkolommen (Vink, 2002) worden toegepast voor het bepalen van vrije ion concentraties in (porie)water. Het monster wordt over een kleine, met gemodificeerd chelex gevulde kolom geleid, waarbij via het chromatografisch principe de vrije ionen wordt gescheiden van de gecomplexeerde vormen. De methode maakt gebruik van contacttijd-kinetiek. Dit houdt in dat er geen scheidende membranen of gels nodig zijn, hetgeen een groot voordeel is. In tegenstelling tot bovenstaande technieken kan deze methoden worden gebruikt in situaties waar de redoxtoestand (gereduceerde zones) moet worden gehandhaafd. Dit is van belang omdat de speciatie van metalen mede door redoxprocessen wordt bepaald. De methode is door Bowles et al. (2006) beschreven als een "method to describe bioavailability".

Perspectief: Door Kamerling en Cornelissen (2003) werd het perspectief van deze methode als zeer groot geacht vanwege de snelheid, lage kosten en mate van inzetbaarheid.

Elektrochemische technieken: ion selectieve elektroden, voltammetrische methoden, micro-elektroden.

De meeste elektrochemische technieken zijn erop gebaseerd dat alleen het vrije metaalion wordt gemeten, doordat de potentiaal of een stroom die hierdoor wordt veroorzaakt wordt bepaald. Van de bovengenoemde methoden zijn ion-selectieve elektroden relatief goed getest en gemakkelijk toepasbaar, terwijl voltammetrische methoden en micro-elektroden specialistischer zijn. Het voordeel van deze methoden is, dat ze het vaak mogelijk maken zeer specifiek één of meerdere chemisch goed gedefinieerde vormen van het metaal te meten, bijvoorbeeld het vrije ion. Een nadeel is, dat de methoden gevoelig kunnen zijn voor omgevingsfactoren. Ion-selectieve elektroden bijvoorbeeld zijn nooit volledig specifiek, maar ondervinden een lichte storing door andere ionen en/of organisch materiaal. Dit effect is weliswaar meestal bekend en te verhelpen door correctie, maar is vrij gespecialiseerd en dat maakt de methode minder toepasbaar. Verder is een nadeel dat sommige methoden vrij specialistisch zijn en daardoor niet gemakkelijk routinematig inzetbaar zijn.

Perspectief: elektrochemische technieken lijken (nog) niet rijp voor routinematige inzet.

Modellen

Biotic Ligand Modellen (BLMs). Met behulp van BLMs wordt een relatie gelegd tussen de opgeloste concentraties metalen, de gebiedseigen karakteristieken van dit water en de interactie met biota. In de huidige BLM formuleringen zijn opgelost organisch materiaal (DOC), de zuurgraad (pH) en de hardheid de belangrijkste factoren die deze interacties

sturen. Als uitkomst geeft de BLM een watertype-specifieke afleiding van een kwaliteitsnorm, zoals een No Effect Concentration (NOEC). Deze kan dan worden vergeleken met de generiek geldende norm. Op deze manier kan de mate van het ecologisch risico worden bepaald.

Zoals eerder aangegeven, is sinds het verschijnen van wettelijke (Europese) kaders en richtlijnen de aandacht voor biologische beschikbaarheid de laatste jaren erg toegenomen. De komst van de Europees geldende Kaderrichtlijn Water gaf de definitieve impuls voor de ontwikkeling van BLMs.

De oorspronkelijke toxicologische basis van BLMs is het principe dat de kieuwen van vissen bijzonder gevoelig zijn voor metaal toxiciteit. Concentraties in kieuwen kunnen goed worden gerelateerd aan acute effecten (o.a. Pagenkopf, 1983; Janes and Playle, 1995). Op basis van toxicologische testen en chemische speciatieberekeningen aan het blootstellingsmedium kunnen BLMs worden afgeleid voor verschillende soortgroepen. Toxiciteitsdata kunnen zo gecorrigeerd worden voor biobeschikbaarheid. Wanneer gegevens aanwezig zijn voor voldoende soorten, kunnen de data worden gebruikt om species-sensitivity-distributions (SSD) af te leiden voor een specifiek watertype.

In principe wordt de BLM afgeleid voor een specifiek metaal en een specifieke aquatische soort. Er zijn acute en chronische formuleringen. Een aantal van deze BLMs is in het kader van de Risk Assessment Reports (RAR) van de EU al gevalideerd.

In onderstaande tabel worden de nu beschikbare en gevalideerde modellen weergegeven.

Tabel 3. Beschikbaarheid en status van BLMs.

Metaal	Biota	Type	Belangrijkste sturingsparameter
Koper	Algen	Chronisch, gevalideerd (Cu-RAR); oorspronkelijk ontwikkeld voor <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , maar data voor <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> en <i>Chlorella vulgaris</i> maakten dit model generiek voor algen.	DOC + pH
	Invertebraten	Chronisch en acuut, gevalideerd model voor vnl. <i>Daphnia magna</i> (Cu-RAR)	DOC
	Vis	Chronisch en acuut, gevalideerd model ontwikkeld voor <i>Pimephales promelas</i> en <i>Oncorhynchus mykiss</i> (Cu-RAR)	DOC
Zink	Algen	Chronisch regressiemodel.	pH
	Invertebraten	Chronisch en acuut, gevalideerd voor <i>Daphnia Magna</i> (Zn-RAR).	Ca en pH
	Vis	Chronisch, gevalideerd (Zn-RAR)	Ca en pH
Cadmium*	alle	In Cd-RAR wordt hardheidscorrectie toegepast als normalisatie op toxiciteitsdata (EPA 2001, Cd-RAR 2007)	Hardheid (carbonaatspecies)
Nikkel	Alg	Chronisch (Deleebeeck 2005)	Ca, Mg en pH

	Invertebraten	Chronisch en acuut voor <i>Daphnia</i> (Deleebeeck 2005, 2008a, 2008b; Kozlova et al., 2009)	Ca, Mg en pH
	Vis	Chronisch (Deleebeeck 2005, 2007)	Ca, Mg en pH

*: Voor Cd wordt in Amerika en Europa niet BLM, maar hardheidscorrectie aanbevolen. Wel zijn er in de wetenschappelijke literatuur BLMs voor Cd ontwikkeld: bijvoorbeeld Niyogi et al., 2008.

Hoewel BLMs voornamelijk voor zoete systemen zijn ontwikkeld is de toepasbaarheid ervan ook voor brakke en zoute systemen onderzocht. Het kopermodel is succesvol toegepast voor mariene mossels (Arnold et al., 2005), hoewel het model bij lagere concentraties (<10µg/L) systematisch lagere EC50 waarden berekende. Als reden hiervoor wordt onzekerheid in de berekening van de chemische complexering door organisch materiaal gesuggereerd.

Voor koper is nagegaan in hoeverre de mechanismen van toxiciteit vertaalbaar waren van zoetwater- naar zoutwaterorganismen (Bianchini et al., 2004). Hieruit bleek dat deze vertaling voor sommige soortgroepen opgaat, maar voor andere niet. De verwachting is dat de opnamekarakteristieken redelijk algemeen geldend zijn, terwijl er in de verdere toxicologische effecten meer variatie is. Concluderend kan worden gesteld dat op termijn toepassing van BLMs in zoute milieus waarschijnlijk mogelijk zal zijn, maar op dit moment nog niet vanwege het te kleine aantal organismen waarvoor dit ontwikkeld is. BLMs kunnen in het waterbeheer worden toegepast om onderscheid te maken tussen de verschillen in toxiciteitsdruk die metalen in verschillende watertypen veroorzaken. De specifieke samenstelling van de individuele watertypen veroorzaken verschillen in (bio)beschikbaarheid. Het is de vraag of de ontwikkeling van zoute BLMs in dit opzicht relevant is, omdat het principe van locatie-gerichte beoordeling niet aan de orde is.

Kanttekeningen bij BLMs

BLMs gaan uit van een aantal aannames, waaronder (De Koning & Vijver, 2006; Hassler et al., 2004):

- het systeem is in evenwicht, d.w.z.: bij opname veranderen chemische evenwichten niet;
- biologische adaptatie en processen zoals excretie en interne verdeling spelen geen belangrijke rol;
- opname door voedsel is niet bepalend.

Bij toepassing van BLMs is het goed in het achterhoofd te houden dat deze aannames niet altijd op moeten gaan: de modellen dienen dan ook op de juiste manier en voor de juiste situaties te worden toegepast. Er wordt veel onderzoek gedaan om verdere invulling te geven aan punten waar de bovenstaande aannames mogelijk tekort schieten, bijvoorbeeld door BLM modellen te combineren met kennis over andere biologische processen (bijv.: Hassler et al., 2007).

Ondanks de genoemde kanttekeningen is BLM op dit moment de benadering die het meeste recht doet aan de realiteit van locatiespecifieke effecten, en bovendien goede overeenstemming geeft met experimentele gegevens.

Betrouwbaarheid van BLMs

De onzekerheden van bijvoorbeeld de voorspelde HC5 waarden hangen samen met de variatie rond waterkarakteristieken. De meest doorslaggevende onzekerheden worden vertaald door de waarden van DOC en pH in oppervlaktewater. Grote rivieren bevatten ongeveer 2 tot 5 mg/L DOC, meren en kanalen 4,5-11 mg/L, stromen en sloten 11-35 mg/L (Hulskotte et al., 2007). De toxiciteit in die verschillende watertypen verschillen dan ook sterk van elkaar.

De onzekerheden van een aantal bovengenoemde BLMs zijn onderzocht door onder andere Vijver & De Koning, 2007. Zij voerden gevoeligheidsanalyses uit op de inputparameters van enkele BLMs, voornamelijk koper-BLMs, in zes verschillende watertypen. Zij concludeerden dat de standaard monitoringsprogramma's in beginsel voldoende informatie leveren om BLMs te kunnen toepassen. De watersamenstelling kan in veel gevallen worden gestandaardiseerd volgens een normale verdeling. Dit geldt niet voor DOC en pH. Deze parameters bleken het meest gevoelig te zijn voor de berekende uitkomsten. De laagste HC5 waarden (= meest gevoelig) werden afgeleid voor grote rivieren, zandbronnen en zure meren. Met de BLM modellering kan de onzekerheid in lokale beschikbaarheid worden teruggebracht, waardoor de betrouwbaarheid van normafleiding voor metalen wordt vergroot.

Perspectief: Momenteel zijn een aantal BLMs opgenomen in de Europese Risk Assessment Reports, en zijn geaccepteerd als methode voor risicobeoordeling. De hoeveelheid studies en toepassingen nemen sterk toe. Er heeft bijvoorbeeld een STOWA onderzoek gelopen waarbij een zestal waterschappen de metaalrisico's heeft vastgelegd op verschillende locaties in verschillende perioden (Zwolsman en De Schamphelaere, 2007). Uit deze studie bleek dat een groot aantal van de probleemlocaties verdween als in de 2e lijnsbeoordeling rekening werd gehouden met biobeschikbaarheid volgens BLM's.

Uit een risico-evaluatie rond een aantal RWZI locaties is gebleken dat de norm van koper, nikkel en zink herhaaldelijk wordt overschreden in het oppervlaktewater. Wanneer rekening wordt gehouden met het beschikbaarheidsconcept bleken de locaties te voldoen aan de KRW criteria (Hulskotte et al., 2007). Ook uit een beoordeling van een 6-tal Nederlandse watertypen (volgens KRW-typologie) bleek, dat als rekening werd gehouden met het biobeschikbaarheidsconcept, er grotendeels wordt voldaan aan de KRW-criteria (Vijver en De Koning, 2007).

Het berekenen van waterspecifieke normen (HC5, NOEC) op basis van de karakteristieken van het water is momenteel goed uitvoerbaar. De conceptuele vergelijkingen zijn gepubliceerd en dus ontsloten. Er dient echter nog een slag geslagen te worden naar een relatief eenvoudige, gestandaardiseerde toepassing. Zoals eerdere gezegd bestaat een BLM in principe uit twee delen: 1) de chemisch speciatieberekening op basis van waterkarakteristieken; 2) de biotische effectmodellering. Om risicobeoordelingen met BLMs makkelijker te kunnen uitvoeren dient niet alleen de biotische modelbeschrijving, maar ook het chemische spoor ontsloten te worden. In de rapportage Toetsen en Beoordelen (RWS 2007) wordt aanbevolen om op termijn de BLM modellering toe te passen voor de toetsing op KRW doelen. Echter, de eenvoudige toepassing van BLMs is nog niet voldoende geoperationaliseerd. Voor het chemische spoor worden nu nog specialistische chemische rekenmodellen gebruikt (veelal WHAM-VI (Tipping, 1998)). Voor de KRW toetsing wordt voor het chemische spoor daarom nog gebruik gemaakt van eenvoudige transferfuncties., zoals die zijn voorgesteld door de STOWA (Zwolsman en De Schamphelaere, 2007, zie ook kader). Met behulp van het DOC-gehalte van het water zijn transferfuncties in staat om redelijk de toxiciteit van een water te voorspellen, voor zover deze DOC-waarden binnen het bereik van de vastgestelde BLM liggen. In het protocol Toetsen en Beoordelen (Werkgroep MIR, 2008) wordt deze methode ook gepresenteerd, maar met de nadrukkelijke waarschuwing dat voor locatiespecifieke beoordeling de genormaliseerde norm opnieuw moet worden afgeleid. De eenvoudige functies zijn afgeleid uit een beperkte meetset met – in genoemd voorbeeld - een dominant aandeel van Brabantse beeklopen. Dergelijke vereenvoudigde systematieken kunnen nuttig zijn voor het verkrijgen van algemene inzichten. Het wordt echter afgeraden om deze te gebruiken bij rapportages van monitoringsprogramma's en normtoetsing. Ook voor het opstellen van de tweede generatie Stroomgebied Beheersplannen (SGBP) wordt aangeraden om de gevalideerde BLM methode te gebruiken.

Chemische modellen. Modelberekeningen worden veel toegepast om speciatie van stoffen in kaart te brengen. Speciatie modellen zijn veelal gebaseerd op thermodynamica en zijn in staat om de speciatie in een evenwichtssituatie weer te geven. Dergelijke modellen worden bijgesteld op basis van de nieuwste inzichten en zijn een onmisbaar instrument in het kader van de (validatie van) het vrije ion model. Er zijn vele chemische modellen. De meest gangbare zijn MINTEQ (Gustafson), PHREEQC (Parkhurst & Appelo), CHEAOS (Verweij), HYDRA/MEDUSA (Puigdomenech), ECOSAT (Keizer), WHAM-VI (Tipping & Lofts), en anderen. In de recentere modellen komt de kinetiek van metaalspeciatie steeds meer aan bod (o.a. BIOCHEM-ORCHESTRA; Vink & Meeussen, 2007) om zo tijdsdynamische berekeningen uit te kunnen voeren of om de (tijd)effecten van verschillende scenario's te vergelijken. Validatie van de uitkomsten van de modellen is steeds beter mogelijk sinds de komst van meettechnieken voor vrije ion concentraties (Kamerling & Cornelissen, 2003).

Perspectief: Chemische rekenmodellen zijn, hoewel specialistisch van aard, zeer geschikt voor het berekenen van speciatie onder allerlei omstandigheden.

Empirische vergelijkingen zijn generieke wetmatigheden die voor een specifieke bandbreedte of toepassing zijn afgeleid. Via interpolatie kunnen nieuwe situaties worden afgeleid. Zij zijn per definitie niet mechanistisch of verklarend, maar louter statistisch herleid. De kracht van partitierelaties is de relatieve (toepassings)eenvoud. Het nadeel is het beperkte toepassingsgebied, omdat de vergelijkingen meestal zijn gebaseerd op een beperkte meet- of dataset of een beperkt gebied of compartiment beslaan.

Veel gebruikte partitierelaties zijn bijvoorbeeld die van Otte et al. (2000). Hierin worden empirische vergelijkingen gegeven voor de afleiding van opgeloste concentraties uit vaste fase concentraties, op basis van een aantal metaal-afhankelijke systeemkenmerken (o.a. pH, DOC).

Een ander soort (BLM-afgeleide) empirische vergelijkingen wordt gegeven door o.a. Zwolsman & Peijnenburg (2006). De uitkomst ligt in de lijn van het BLM concept, namelijk dat de uitkomst een locatie-specifieke norm oplevert:

Koper: $HC5 (\mu g/L) = 3.0 \times DOC (mg/L) + 3.5$ ($r^2=0.77$)

Nikkel: $HC5 (\mu g/L) = 1.8 \times DOC (mg/L) + 12.6$ ($r^2=0.87$)

Zink: $HC5 (\mu g/L) = 4.2 \times DOC (mg/L) + 15.6$ ($r^2=0.75$)

Perspectief: Het grote voordeel van empirische (transfer)vergelijkingen is dat ze eenvoudig toepasbaar zijn. Het nadeel is dat hun toepassingsgebied beperkt is tot de reikwijdte van de gehanteerde dataset. Met andere woorden: bovenstaande vergelijkingen zijn betrouwbaar, maar uitsluitend voor het gebied rondom de Brabantse Dommel.

Analyse van aanvullende relevante parameters zoals DOC, hardheid, pH

Voor het begrijpen van effecten van metalen op biota is de totale of totaalopgeloste concentratie vaak niet genoeg. Opgelost organisch materiaal kan metaal binden, waardoor slechts een kleine fractie van de totale concentratie biologische effecten kan bewerkstelligen. Hardheid en pH kunnen hier op van invloed zijn, en bovendien de biologische opname beïnvloeden.

Analyse van deze parameters kan relatief eenvoudig via routinematige bepalingen plaatsvinden. De lastigste stap zit in de vertaling van deze resultaten naar biobeschikbaarheid. Daarbij moet gebruik worden gemaakt van aannames en modellen. Op dit moment zijn speciatie modellen voor de verdeling van metalen over de verschillende verbindingen in de waterfase en het BLM model voor de interactie met de organismen het meest in gebruik (zie elders).

Beoordeling van meetmethoden voor metalen

Bij de beoordeling van de bruikbaarheid van methodieken spelen de volgende vragen een rol:

- Kunnen de relevante fracties gemeten worden?
- Is de technologie zodanig uitontwikkeld dat deze routinematig kan worden ingezet?
- Is de technologie praktisch bruikbaar en goedkoop genoeg?

Meting van totaal opgelost metaal is goedkoop en gemakkelijk routinematig uit te voeren, maar geeft zonder aanvullend werk relatief weinig informatie over de acute biologisch beschikbare fractie. Voor de bepaling van wettelijk voorgeschreven gehalten zal deze methode in gebruik blijven, maar hiermee alleen zal geen informatie worden verkregen over directe biologische effecten.

Membraantechnieken en competitieve ligandtechnieken zijn zeer nuttig voor het bepalen van biologische beschikbare fracties. Enkele van deze methoden zijn nog in ontwikkeling.

Goede perspectieven bieden voorsnog de volgende methoden:

- Chelexkolommen;
- DGT;
- Rekenmodellen (waaronder BLMs);
- Empirische functies.

Bepaling van aanvullende milieuparameters is relatief gemakkelijk uit te voeren met behulp van bekende methoden. Deze gegevens vergroten de interpretatie van opgeloste concentraties en verruimen de toepassing van rekenmodellen en transferfuncties.

Analyse van zwevend stof is vooral relevant voor het bepalen van vrachten, en alleen indirect voor biobeschikbaarheid.

3.1.2 Hydrofobe organische verbindingen

Het mechanisme van biologische opname is anders dan voor de meeste metalen: terwijl metalen meestal worden opgenomen door middel van specifieke opnamekanalen, vindt de opname van hydrofobe organische verbindingen meestal plaats door ingestie gevolgd door aselectieve opname door het celmembraan van het organisme. Net als voor metalen geldt ook voor organische verbindingen dat ze in verschillende vormen aanwezig zijn. In water binden organische stoffen die slecht in water oplosbaar zijn (hydrofoob) meer of minder aan opgelost en particulier organisch materiaal en is vaak slechts een klein deel vrij opgelost aanwezig. De verschillen in bindingsvorm zijn dan ook bepalend voor de biobeschikbaarheid. Derhalve is voor een organische verbinding de verhouding van de concentratie in totaal water met die in het organisme is niet eenduidig (sterk) afhankelijk van de aard van de bindingsvorm. De vrij opgeloste concentratie in water kan door deze binding zeer laag zijn. De concentratie in organismen correleert echter wel sterk met de lage vrij opgeloste concentratie. Dit vindt zijn oorzaak in dat de vrij opgeloste concentratie het meest representatief is voor de "chemische activiteit" van een stof in de waterfase. De chemische activiteit is de parameter die thermodynamisch de drijvende kracht voor transport of opname is.

Vanuit sediment geredeneerd is daarnaast gevonden dat de snel uitwisselbare concentratie in sediment uitgedrukt op basis van organisch koolstof een goed relatie geeft met de vrij opgeloste concentratie in water en als consequentie ook met de concentratie in het organisme. Voor de totaal aan sediment gebonden concentratie is dat niet het geval (Ten Hulscher et al., 2003).

Voor de meting van hydrofobe organische verbindingen betekent dit het volgende:

- binding door de matrix is van invloed: sterke binding vermindert de biologische beschikbaarheid, voor sediment lijkt de snel uitwisselbare concentratie bepalend voor de vrij opgeloste concentratie in het (porie)water en daarmee dus ook voor het organisme;

- de chemische activiteit in water is bepalend voor de opname in het organisme en dus voor de intensiteit van de biologische effecten;
- opname vindt meestal aselectief plaats, via passage van het celmembraan.

Passieve monstermethoden

De aanpak van passieve bemonstering verschilt enigszins maar hebben allen tot doel de vrij opgeloste concentratie te bepalen. Hiervoor worden verschillende materialen gebruikt, waaronder:

- Semipermeable membrane devices (LDPE gevuld met triolein);
- Solid phase micro extraction (SPME);
- Polyoxymethyleen (POM);
- Siliconenrubber;
- Silica/Empore/C-18 membraandisks;
- Stirr-bar sorptive extraction (SBSE).

Deze methoden zijn allemaal ongeveer op hetzelfde principe gebaseerd: een hydrofobe fase wordt in contact gebracht met de te meten fase. Er stelt zich een evenwicht in tussen de te bemeten matrix en het meetmateriaal. Vervolgens kan de hoeveelheid van de verbinding die zich in het meetmateriaal heeft opgehoopt worden bepaald.

Het gebruik van passieve monstermethoden heeft een aantal duidelijke voordelen. Ten eerste geven deze methoden een directe maat voor de chemische activiteit van organische verbindingen in het bemonsterde compartiment, b.v. water. Het opname proces heeft overeenkomsten met de biologische opname van organische verbindingen: het meetmateriaal fungeert als het ware als een kunstmatig celmembraan van een organisme.

Daarnaast hebben de methoden ook een aantal nadelen. De mate van uitontwikkeling verschilt sterk: sommigen zijn al ver ontwikkeld, terwijl bij andere nog veel werk nodig is voordat deze in de praktijk kunnen worden toegepast. Verder zijn zaken als uitputting en (duur van) evenwichtinstelling nog belangrijke aandachtspunten. Inhoudelijk is de methode robuust en selectie van de methode zal zich vooral richten op een praktische uitvoerbaarheid. Van sommige stoffen wordt vermoed dat ze te groot zijn om biologische membranen te passeren, maar dat ze wel in passieve samplers ophopen. Hoewel de methode dan wel de biobeschikbaarheid heeft vastgesteld is het resultaat minder relevant omdat het organisme de stoffen vermindert opneemt.

Daarentegen heeft passieve bemonstering als voordeel dat het in alle omstandigheden (zoet/zout, toxisch, zuurstofloos, etc.) de biobeschikbaarheid kan schatten.

Perspectief: Passive sampling methoden zijn goed bruikbaar om vrij opgeloste concentraties in water te meten, iets dat via conventionele analysetechnieken niet (altijd) haalbaar is. Vanwege hun lage kosten en mate van operationaliteit hebben met name POM, SPME en siliconen een goed toepassingsperspectief.

Biologische methoden

Naast de methodieken die de biobeschikbaarheid meten aan de hand van het chemische voorkomen (=aanbod aan het organisme) van de stoffen, kunnen ook methoden worden gebruikt die directe biologische effecten bepalen. Deze bepalen niet de beschikbaarheid zelf maar de het resultaat daarvan in het organisme. Er zijn verschillende voorbeelden van in de praktijk gebruikte methoden voor het meten van biobeschikbaarheid: bijvoorbeeld aan de hand van meting in algen, ongewervelden, vissen of mosselen. Een voordeel is dat als een stof wel een biologisch effect heeft, maar toch niet wordt opgenomen dit ook wordt gedetecteerd, bijvoorbeeld stoffen die niet het membraan kunnen passeren. Anderzijds zijn er ook nadelen zoals stoffen die wel worden opgenomen maar metaboliseren en dus wel effect hebben op het organisme, niet of in sterk verminderde concentratie in het organisme voorkomen. Door variatie in lokale omstandigheden, seizoen, leeftijd, etc. is daarnaast de

variabiliteit in levende wezens groter. Een overzicht van de voor- en nadelen van monitoring in biota wordt gegeven in Roex en van den Heuvel-Greve (2009).

Perspectief: Het direct meten van (organische) stoffen in organismen levert goede inzichten op over de mate waarin persistente contaminanten een mogelijk probleem opleveren. Het meten van dioxineachtige stoffen, waaronder PCB's in vis is hier een goed voorbeeld van. De methode is echter specialistisch en kostbaar om routinematig te worden toegepast. Vaak moet op verschillende gebieden verschillend organismen worden ingezet wat niet ten goede komt aan de vergelijkbaarheid.

Beoordeling van methoden voor organische contaminanten

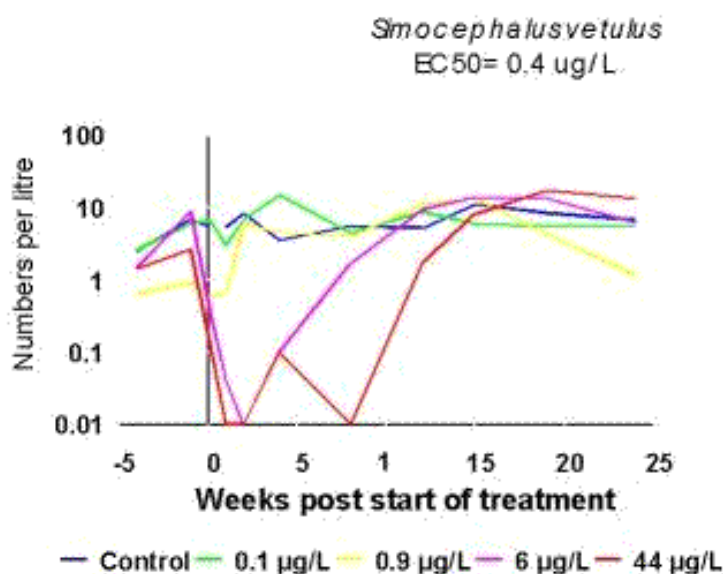
Van de hier besproken methoden voor bepaling van de biobeschikbaarheid van hydrofobe organische verbindingen zijn de passieve sampling technieken goed geschikt: deze zijn goedkoop, snel en geven een goed beeld van de beschikbaarheid. Bovendien zijn deze methoden al redelijk ver uitontwikkeld. Wel blijft, net zoals voor metalen geldt, systeemkennis nodig voor goed inzicht.

3.2 De problematiek van gewasbeschermingsmiddelen

Gewasbeschermingsmiddelen overschrijden regelmatig de KRW-norm in het oppervlaktewater. Gedeeltelijk komt dit door het verschil in vaststelling van de toelatingseis ten opzichte van KRW-norm. Het beleid van gewasbeschermingsmiddelen bevindt zich namelijk in een spanningsveld tussen 2 Europese richtlijnen, namelijk de KRW enerzijds en het toelatingsbeleid (EG 91/414) anderzijds. Het betreft hier namelijk een groep van stoffen die met een vaak specifieke werking bewust in het milieu worden gebracht om hun werking te kunnen uitoefenen, waarbij men tegelijkertijd de effecten op niet-doelwitorganismen zoveel mogelijk wil beperken. Richtlijn EG/91/414 heeft dan ook duidelijk de toepassing van een product centraal staan, terwijl bij de KRW de chemische en de ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater centraal staat.

De toelatingseis volgens EG/91/414 gaat uit van een eenmalige toepassing op een bepaald perceel, en berekent daarbij een zogenaamde PEC/PNEC ratio. Hierin is PEC de Predicted Environmental Concentration en PNEC de Predicted No Effect Concentration. Zowel in de blootstellingsspoor (PEC), als in het effecten spoor (PNEC) zitten verschillen met de normtoetsing volgens de KRW. Zo wordt voor de toelating de blootstelling in een kavelsloot berekend, en wordt geen rekening gehouden met meerdere toepassingen in een zelfde gebied. Op een KRW-monitoringspunt in een waterlichaam kan het effect van meerdere toepassingen echter wel terug gevonden worden in de monitoringsdata, met als gevolg overschrijding van de MKN.

Aan de effectenkant wordt, gezien de landbouwkundige en economische voordelen van gewasbeschermingsmiddelen, vooral de aandacht gericht op de "Higher Tier" risicobeoordeling van dit soort middelen. Hierin wordt onder andere rekening gehouden met de acceptatie van bijkomende nadelige effecten na blootstelling van deze middelen op niet-doelwitorganismen en ecosystemen. In het geval van aquatische ecosystemen wordt hierbij vooral gefocust op het gebruik van resultaten behaald met mesocosms en toepassing van de mogelijkheden van verschillende vormen van herstelpotentieel van ecosystemen in waterlopen in de buurt van daadwerkelijke bespuitingen in de toelating. Het concept van herstelpotentieel gaat er van uit dat de toepassing van een gewasbeschermingsmiddel eenmalig tot enkele keren in een seizoen tot een piekbelasting in het oppervlaktewater kan leiden. Volgens sommige wetenschappers is er genoeg bewijs dat deze piekbelastingen slechts een tijdelijk acuut effect op een ecosysteem hebben, waarna meestal binnen afzienbare tijd volledig herstel van dit systeem optreedt, wanneer de concentraties weer onder een bepaald niveau dalen. Onderstaande figuur laat een voorbeeld zien van een dergelijke studie. In deze figuur is goed te zien dat het aantal individuen van een watervlo-soort in een mesocosm zich herstelt op het oude niveau. De snelheid waarmee dit gebeurt is afhankelijk van het werkingsmechanisme en de toegediende concentratie van het middel.



Figuur 9: Aantal watervlooien in een veldexperiment na een eenmalige toediening van het insecticide chlorpyrifos op week 0 (bron WUR/Alterra).

Voor het doel van normstelling binnen de KRW zijn bij deze aanpak een aantal kanttekeningen te plaatsen:

- Voor wat betreft de zogenaamde KRW rapportagepunten laat de KRW en zijn dochterrichtlijnen geen ruimte over voor normoverschrijdingen, tenzij ze vallen binnen de uitzonderingsbepalingen in artikel 4 van de KRW, of wanneer ze vallen binnen het jaargemiddelde van de MKN en onder de MAC-MKN blijven. Ook kent de KRW geen bepalingen waaruit blijkt dat rekening mag worden gehouden met het concept herstelpotentieel, noch over een tijdschaal die daarvoor geldt (zie ook van Rijswick & Vogelesang-Stoute, 2007).
- Voor de omgang met landbouwsloten is de KRW minder eenduidig. Het aanwijzen van een beperkt aantal rapportagepunten zegt niet dat er bovenstreams geen bescherming geldt. Aan de andere kant is niet duidelijk wat volgens de KRW dan wel het gewenste niveau van bescherming is. Het toelaten van dit soort effecten in de kavelsloot heeft als direct gevolg dat, in ieder geval tijdelijk, de doelen van de KRW niet in de kavelsloot niet gehaald worden (GCT en GET).
- Het toepassingsbeleid van gewasbeschermingsmiddelen gaat uit van een eenmalige toepassing op een perceel, terwijl de doelen van de KRW gericht zijn op bescherming van de Goede Toestand van een volledig waterlichaam. Meerdere toepassingen op verschillende percelen aan de rand van een kleine waterloop binnen een kort tijdsbestek kunnen er voor zorgen dat een ecosysteem in een KRW-waterlichaam niet (meer volledig) herstelt.

In het Nederlandse project “Beslisboom Water” wordt de komende jaren in verschillende wetenschappelijke werkgroepen (blootstelling, effecten, monitoring) beoogd om tot een geharmoniseerde methodiek voor beide richtlijnen te komen. Het doel van deze methodiek is om enerzijds een toelatingseis te ontwikkelen voor de kavelsloot, en anderzijds een toelatingseis te ontwikkelen die de MKN in het KRW-waterlichaam haalt. De strengste van beide toelatingseisen gaat gelden.

Perspectief:

Aangezien er op dit moment nog geen gezamenlijk nationaal standpunt is betreffende het concept "Herstelpotentieel" en waar dit eventueel toe te passen, wordt aangeraden om de bevindingen van het project "Beslisboom Water" af te wachten en tot die tijd het concept herstelpotentieel niet toe te passen op de problematiek van bestrijdingsmiddelen, maar gewoon te toetsen aan de norm volgen het protocol Toetsen en Beoordelen.

3.3 Bioassays

Slechts een aantal van de potentieel aanwezige stoffen in het oppervlaktewater is binnen de KRW genormeerd. Van een groot aantal die zich potentieel in het oppervlaktewater kunnen bevinden zijn de effecten niet bekend, of zijn geen analysemethoden voor beschikbaar. Tevens is er slechts weinig bekend over de combinatietoxiciteit van stoffen. Met behulp van bioassays kunnen deze nadelen ondervangen worden. In een bioassay worden organismen of delen van organismen, verkregen uit een laboratoriumkweek of uit het veld, op gestandaardiseerde wijze blootgesteld aan watermonsters. Met behulp van bioassays kan dan worden aangetoond of in het water aanwezige (combinaties van) stoffen een toxisch effect hebben. Bioassays kunnen hierdoor een bijdrage leveren aan het identificeren van oorzaken van het niet-realiseren van zowel de Goede Chemische Toestand als de Goede Ecologische Toestand. Wanneer een bepaalde stof een normoverschrijding vertoont in een bepaald gebied, kan, wanneer gebruik wordt gemaakt van de juiste bioassays, een realistischer beeld worden verkregen van de daadwerkelijke effecten op het ecosysteem ter plekke. Maar ook in de gevallen waarin meerdere aanwezige stoffen zich onder de norm bevinden, en toch de ecologische toestand niet wordt behaald kan met behulp van bioassays een mogelijke bron van het niet halen van een goede toestand zijn achterhaald worden.

Een goede bioassay reageert op een breed palet stoffen met een specifiek werkingsmechanisme (afhankelijk van concentratie, blootstellingstijd en werkingsmechanisme). Zo reageren watervlooiën voornamelijk op pesticiden, en algen op herbiciden. Dit maakt dat bioassays ook zeer geschikt zijn in het ecologische spoor van de KRW, namelijk in die gevallen dat de oorzaak van het niet bereiken van de GET niet bekend is en dat er monitoring nader onderzoek dient plaats te vinden. Wanneer er in zulke gevallen een vermoeden bestaat dat (een cocktail aan) onbekende chemische verbinding(en) de oorzaak zijn van het niet behalen van de GET, kunnen resultaten van bioassays bijdragen aan het achterhalen van deze oorzaak. Een voorbeeld van een dergelijke aanpak in uitgewerkt in Durand et al. (2009). Bij parallelle analyse van bestrijdingsmiddelen en bioassays in oppervlaktewater van een agrarisch gebied, bleek dat de (beperkte) monitoring van bestrijdingsmiddelen niet de resultaten van de bioassays kon verklaren; de bioassay bleken een toegevoegde waarde te hebben.

Voor de wijze van toepassing van bioassays in het ecologisch spoor wordt verwezen naar de "Handreiking Diagnostiek Ecologische Kwaliteit van watersystemen (van Riel en Knoben, 2007).

Een overzicht van bioassays en hun toepassingsgebieden is te vinden in Maas et al (2003).

Bioassays kunnen ook hun nut hebben, wanneer het een groep van stoffen met een specifiek werkingsmechanisme betreft. Ook zouden specifiek werkend bioassays in de toekomst wellicht (een deel van) de chemische analyses van die groep stoffen kunnen vervangen. Zo staat op dit moment de groep van dioxines op een lijst die bij een herprioritering van de lijst van prioritaire stoffen in 2010 in aanmerking komen om hierbij opgenomen te worden. Voor de groep van dioxines bestaat een specifieke bio-assay, namelijk de DR-Calux. Deze bioassay wordt al in wettelijke kaders toegepast als screeningsmiddel van deze groep van stoffen in voedingsmiddelen (EU, 2006). Ook voor de groep van hormoonverstorende stoffen is een soortgelijke bioassay beschikbaar, namelijk de ER-Calux. Deze groep van stoffen wordt nu nog niet als prioritair beschouwd, maar kan in de toekomst wel belangrijk worden.

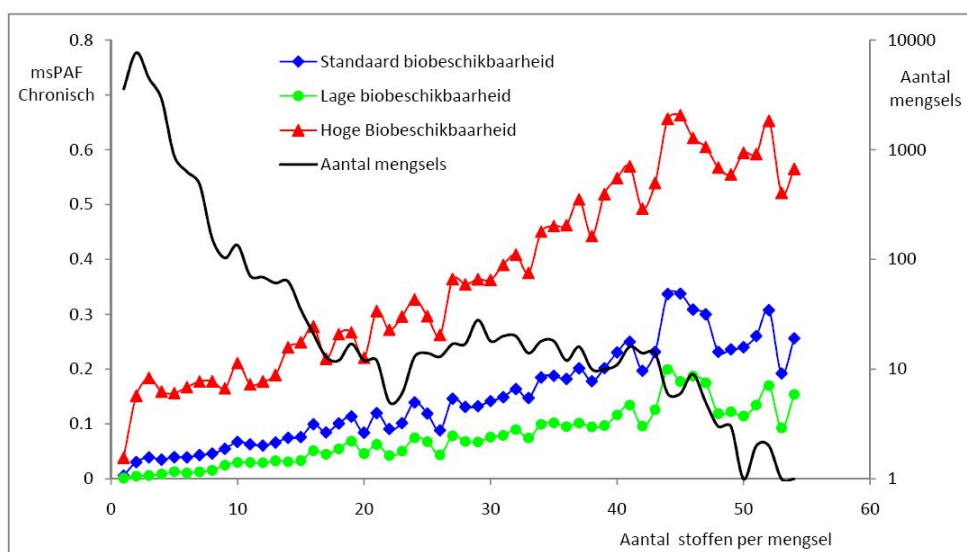
Perspectief:

Bioassays hebben hun waarde in de tweedelijsbeoordeling Ze geven inzicht in de mate van effect van een groot aantal bekende en 'niet gemeten' onbekende stoffen. Dit maakt het voor een waterbeheerder mogelijk gericht maatregelen in te zetten om de kwaliteit van het oppervlaktewater te verbeteren. In de toekomst is het wellicht mogelijk dat specifiek werkende bioassays als somparameter kunnen dienen voor stoffen met een specifiek werkingmechanisme.

3.4 OMEGA

Het programma OMEGA is ontwikkeld om meer informatie te verschaffen over de gevolgen voor planten en dieren die blootgesteld worden aan toxische stoffen. Dit geldt bijvoorbeeld voor vragen bij natuurontwikkeling, bodemsanering en bescherming van gevoelige soorten. Met OMEGA kunnen de effecten van toxische stoffen op planten en dieren worden geschat, door berekening van de fractie bedreigde soorten en/of identificatie van de meest bedreigde soortgroepen. In principe doet het programma dan ook niet anders dan het toetsen van gemeten concentraties aan toxiciteitsgegevens van een stof, behalve het feit dat er in OMEGA niet gerekend wordt met veiligheidsfactoren. Daarbovenop biedt OMEGA nog echter 2 voordelen:

- Het model geeft aan welke fractie van soorten in een populatie "at risk" is, veelal gebruik makend van de gevoeligheidsverdeling van de soorten in de populatie voor die stof. Dit wordt uitgedrukt in een Potentially Affected Fraction (PAF). Deze PAF-fractie wordt bepaald met behulp van statistische extrapolatie, zoals die in paragraaf 2.1 is beschreven. In figuur 2 is te zien hoe de PAF wordt bepaald, en wat de relatie is met de HC5.
- Het model bevat een module die het mogelijk maakt om voor meerdere stoffen tegelijk te bepalen wat het risico voor de populatie is. Dit wordt uitgedrukt in een MS_PAF (Multi Substance_PAF). Deze wordt berekend door de voor iedere stof afzonderlijk berekende PAF-waarden te sommeren, waarbij rekening gehouden wordt met het werkingsmechanisme van de verschillende stoffen. Hierbij moet opgemerkt worden dat deze methode veel onzekerheid bevat. Zo bevat iedere PAF-berekening van een aparte stof een mate onzekerheid, zeker wanneer de gemeten concentratie zich in een gebied van de curve bevindt, waarvoor geen toxiciteitsgegevens beschikbaar zijn, maar geëxtrapolerd is. Bij een sommatie van PAF-berekeningen in een MS_PAF worden al deze onzekerheden gesommeerd. Hierdoor wordt een theoretisch risico bepaald, die uiteindelijk veel onzekerheid bevat, maar uiteindelijk misschien alleen iets zegt over het aantal stoffen wat op een locatie gemeten wordt. Zo laat onderstaande figuur een positief verband zien tussen het aantal aangetroffen stoffen op een locatie (gekleurde lijnen) en de hoogte van de MS-PAF.



Figuur 10: Relatie tussen MS-PAF en het aantal gemeten stoffen (bron: de Nijs et al., 2008)

Beide voordelen kunnen handig zijn bij het prioriteren van meerdere vervuilingslocaties in een beheersgebied. Op basis van de uitkomsten van OMEGA kan bepaald worden op welke locatie de daar aanwezige populatie het meest at risk is.

Het programma OMEGA is vrij toegankelijk en te downloaden via http://www.helpdeskwater.nl/applicaties_en/waterbodems/omega/. Hier is ook de handleiding te vinden.

Perspectief:

Modellen als OMEGA kunnen worden gebruikt in de tweedelijnsbeoordeling van normoverschrijdingen. Met behulp van OMEGA kunnen effecten van (mengsels van) stoffen genuanceerder worden weergegeven en ten opzichte van elkaar geprioriteerd worden. Hierbij moet wel nadrukkelijk rekening gehouden worden met de onzekerheden die in de uitkomsten van OMEGA aanwezig zijn.

4 Conclusies

In onderliggend rapport zijn een aantal methodieken beschreven, die vooral in de tweedelijsbeoordeling van de Chemische Toestand van een waterlichaam volgens de KRW kunnen worden gebruikt. Tevens zijn hierin de laatste nationale en internationale relevante ontwikkelingen meegenomen. Een aantal van deze methodieken zijn reeds geoperationaliseerd, een aantal van deze methodieken is nog duidelijk in ontwikkeling. Dit rapport geeft dan ook de situatie weer, zoals die op het moment van schrijven van dit rapport was. Uiteraard geldt dat toekomstige ontwikkelingen de inhoud van dit rapport en de daarin getrokken conclusies kunnen achterhalen.

Naast de mate van normoverschrijding kan de onzekerheid in de norm ook een factor spelen in de afweging van relevantie van de normoverschrijding door waterbeheerders. Uit dit rapport blijkt dat voor een aantal stroomgebiedrelevante stoffen deze normonzekerheid nog steeds erg groot is.

Biotic Ligand modellen hebben op dit moment nog een beperkte rol in de tweedelijsbeoordeling van metalen, maar zullen de komende jaren steeds belangrijker worden.

Bepaling van aanvullende milieuparameters is relatief gemakkelijk uit te voeren met behulp van bekende methoden. Deze gegevens vergroten de interpretatie van opgeloste concentraties en verruimen de toepassing van rekenmodellen en transferfuncties.

Instrumenten als bio-assays en OMEGA hebben vooral hun functie in Monitoring Nader Onderzoek, wanneer de Ecologische Toestand van een waterlichaam niet toereikend is en er een vermoeden is, dat (onbekende) chemische verbindingen daarvan de oorzaak zijn. Tevens kunnen deze instrumenten gebruikt worden bij de prioritering van verschillende vervuilde locaties of emissiebronnen.

5 Aanbevelingen

Wanneer waterbeheerders meer onderling afstemming en harmonisatie kunnen bereiken over de optimalisatie van hun analysetechnieken, zal de hoeveelheid aandachtstoffen substantieel kunnen afnemen.

De nieuwe concept-Guidance voor normafleiding binnen de KRW biedt meer flexibiliteit voor normtoetsing voor overgangswateren dan de bestaande, mede door de keuze tussen het gebruik van zoetwater en mariene MKN-waarden voor bepaalde overgangswateren. Er dient nagegaan worden of dit de bestaande problematiek van Nederlandse overgangswateren oplost.

Het probleem van BLM-methodieken is dat ze vaak nog te ingewikkeld zijn om door de praktijk toegepast te kunnen worden. Belangrijk aandachtspunt voor succesvolle toepassing in de praktijk is dan ook, naast verdere uitontwikkeling, vereenvoudiging. Wel moet natuurlijk gegarandeerd blijven dat toepassing van de vereenvoudigde methoden op de juiste manier gebeurt. Het vereenvoudigen van BLMs heeft bijvoorbeeld als nadeel dat ze niet meer generiek op alle waterlichamen toe te passen zijn. Dit soort vereenvoudigde BLM's worden nu al toegepast door waterbeheerders, wat tot gevolg hebben dat verkeerde risicoanalyses worden gemaakt, met alle gevolgen van dien.

Zowel bij de ontwikkeling van regiospecifieke achtergrondconcentraties als van biobeschikbaarheidsmodellen, is het risico van afwenteling stroomafwaarts aanwezig. Tot nu toe is dit risico voorlopig alleen kwalitatief ingevuld; het is de uitdaging om dit de komende tijd kwantitatief in te vullen. Wanneer blijkt dat het risico van afwenteling binnen de range aan fysisch/chemische parameters in de Nederlandse waterlichamen geen significante rol speelt, dan versoepelt dit de ontwikkeling en implementatie van bovenstaande methodieken.

Uit de analyses van zowel Rijkswaterstaat als de waterschappen blijkt dat bestrijdingsmiddelen nog regelmatig de MKN overschrijden. Waarschijnlijk wordt dit grotendeels veroorzaakt door de discrepantie tussen de toelatingseis en de norm in de KRW. Binnen het project "Beslisboom Water" wordt de komende jaren een methodiek ontwikkeld, die zowel een toelatingseis in de kavelsloot als voor het KRW-monitoringspunt ontwikkelt. Tot het gereedkomen van deze methodiek zullen waterbeheerders en toelatingshouders nog volgens de oude methodieken van zowel KRW als EG/91/414 moeten werken.

In het algemeen kan gezegd worden dat de in dit rapport beschreven methodieken en instrumenten relatief complex zijn en nog niet uitontwikkeld zijn. Het gebruik van deze methodieken en interpretatie van de resultaten is vaak specialistisch werk, expertise die vaak niet aanwezig is bij regionale diensten van Rijkswaterstaat of waterschappen. Geadviseerd wordt, om wanneer overwogen wordt om een van deze methodieken te gebruiken in de tweedelijnsbeoordeling van monitoringsresultaten, contact op te nemen met de Waterdienst of Deltares.

6 Verklarende Woordenlijst

AC	Achtergrondconcentratie (bij metalen)
BLM	BioLigand Model
BKMW	Besluit Kwaliteitseisen en Milieudoelstellingen Water
EC50	Concentratie van een stof die 50% effect vertoont
GEP	Goed Ecologisch Potentieel
GET	Goede Ecologische Toestand
GCT	Goede Chemische Toestand
HC5	Hazardous Concentration, concentratie waarbij 5% van de organismen in een ecosysteem potentieel "at risk" is.
INS	Integrale Normstelling Stoffen
JG-MKN	Jaargemiddelde van de MilieuKwaliteitsnorm
KRW	KaderRichtlijn Water
LC50	Concentratie van een stof die 50% sterfte (letaliteit) vertoont
MAC-MKN	Maximaal Aanvaardbare Concentratie van de MilieuKwaliteitsnorm
MKN	MilieuKwaliteitsNorm
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risico
MTT	Maximaal Toelaatbare Toevoeging (bij metalen)
NOEC	No Observed Effect Concentration
(MS-)PAF	(Multi-Species-) Potentially Affected Fraction
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RAR	Risk Assessment Rapport
SGBP	StroomGebiedsbeheersPlan
SSD	Species Sensitivity Distribution

TGD

Technical Guidance Document

7 Referenties

Normen en rapportagegrenzen

Bruijn J. de, Crommentuijn T., Leeuwen K. van, Plassche E. van der, Sijm D., Weiden M. van der (1999) Environmental Risk Limits in the Netherlands. RIVM rapport 601640001.

Crommentuijn, T., D.F. Kalf, M.D. Polder, R. Posthumus en E.J. van de Plassche (1997) Maximum Permissible concentrations and negligible concentrations for pesticides. RIVM rapport 601501002.

Crommentuijn, T, M.D. Polder, E.J. van de Plassche (1997) Maximaal Toelaatbaar Risiconiveaus en Verwaarloosbaar Risiconiveaus voor metalen, rekening houdend met achtergrondgehalten. RIVM rapport 601501001

Dang, Z.C en Smit, C.E. (2008) Environmental Risk Limits for carbendazim. RIVM briefrapport 601716014

EU (1976) Directive 76/464/EEC on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community.

EU (1991) Richtlijn 91/414/EEG van de Raad van 15 juli 1991 betreffende het op de markt brengen van gewasbeschermingsmiddelen.

EU (2000) Richtlijn 2000/60/EG van het Europees parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid.

EU (2008) Richtlijn 2008/105/EG van het Europees parlement en de Raad van 16 december 2008 inzake milieukwaliteitsnormen op het gebied van het waterbeleid tot wijziging en vervolgens intrekking van de Richtlijnen 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG en 86/280/EEG van de Raad, en tot wijziging van Richtlijn 2000/60/EG.

EU (2009) Technical guidance for deriving environmental quality standards (draft February 2009)

Internationale Commissie voor bescherming van de Rijn (2008) Normen voor Rijnrelevante stoffen. PLEN-CC08-10-03nl

Houtzager, M.M.G. en L.A. van der Kuijl (2008) Priority Action Substances in the Southeastern River Basin District Project. TNO report 2008-U-R0485/B

Kalf, D.F., Crommentuijn, G.H., Posthumus, R. en E.J. van de Plassche (1995) Integrated environmental Risk Limits for PAHs. RIVM rapport 679101018

Knecht, J. de, R. van Herwijnen (2008) Environmental Risk Limits for Deltamethrin. RIVM briefrapport 601716015

- Kotte, M. en K. van de Ven (2008) KRW toetsing over het toetsjaar 2007 – aandachtspunten. Interne notitie Waterdienst.
- Leeuwen, L. van en J.W. Vonk (2008). Environmental Risk Limits for pyrimethanil. RIVM rapport 601716010
- Leeuwen, L. van, J.H. Vos en C.E. Smit (2008) Environmental Risk Limits for lambda-cyhalothrin. RIVM briefrapport 601716001/2008
- Lepom, P., G.Hanke, J. Wollgast, P. Quevauviller (eds.) (2008) Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive. Draft nr. 9, 15-8-2009
- Lepper, P. (2005) Manual on the Methodological Framework to derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC)
- Mensink, B.J.W.G (2008) Environmental Risk Limits for difenoconazole. RIVM briefrapport 601716005
- Mensink, B.J.W.G (2008) Environmental Risk Limits for pirimifos-methyl. RIVM briefrapport 601716011
- Moermond, C.T.A. (2008) Environmental Risk Limits for pyriproxyfen. RIVM briefrapport 601716022
- Moermond, C.T.A., J.H. Vos, E. Verbruggen (2008a) Environmental Risk Limits for organophosphates. RIVM rapport 601714004.
- Moermond, C.T.A., P.L.A. Van Vlaardingen, J.H. Vos, E.M.J. Verbruggen (2008b) Environmental Risk Limits for dimethoate. RIVM rapport 601714001
- Moermond, C.T.A., Mensink, B.J.W.G. en J.H. Vos (2008c) Environmental Risk Limits for pyridaben. RIVM rapport 601716021
- De Nijs, A.C.M., A. Driesprong, HA. Den Hollander, L.R.M. de Poorter, W.H.J. Verweij, J.A. Vonk, D. de Zwart (2008) Risico's van toxische stoffen in de Nederlandse oppervlaktewateren. RIVM rapport 607340001
- Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. (2008) Environmental Risk Limits for imidacloprid. RIVM rapport 60716018
- Posthuma-Doodeman, C.J.A.M (2008) Environmental Risk Limits for aldicarb-sulfoxide. RIVM briefrapport 601716013
- Posthuma, L, en D. De Zwart (2006) Predicted effects of toxicant mixtures are confirmed by changes in fish species assemblages in Ohio, USA, rivers. Environ. Toxicol.Chem. 25, pp. 1094-1105
- Roex, E.W.M. en M. van de Heuvel-Greve, H. Maas (2009) Normen in biota. Deltares-rapport (in prep.)

- Scheepmaker, J.W.A. (2008) Environmental Risk Limits for triflusulfuron-methyl. RIVM briefrapport 601716002
- Scheepmaker, J.W.A (2008) Environmental Risk Limits for teflubenzuron. RIVM briefrapport 601716023
- Scheepmaker, J.W.A. (2008) Environmental Risk Limits for abamectine. RIVM rapport 601716003
- Scheepmaker, J.W.A. (2008) Environmental Risk Limits for dimethenamid-P. RIVM rapport 601716006
- Scheepmaker, J.W.A en J.W. Vonk (2008) Environmental Risk Limits for monolinuron. RIVM brief rapport 601716009
- Scheepmaker, J.W.A., en J.W. Vonk (2008) Environmental Risk Limits for metsulfuron-methyl. RIVM briefrapport 601716020
- Schomaker, A.H.H.M, R.A.E. Knoben (2007) Leidraad Monitoring Gewasbeschermingsmiddelen. Royal Haskoning rapport.
- Smit, C.E. en J.W. Vonk (2008) Environmental Risk limits for fenoxycarb. RIVM brief rapport 601716008
- Smit, C.E. en M. van der Veen (2008) Environmental Risk Limits for dithianon. RIVM brief rapport 601716016
- Torenbeek, R. en T. Pelsma (2008) Protocol Toetsen en Beoordelen voor de operationele monitoring en toestand- en trendmonitoring. Wergroep MIR, 2008.
- Van Leeuwen, L. en J.W. Vonk (2008) Environmental Risk limits for kresoxym-methyl. RIVM briefrapport 601716019
- Van Splunder, I., T.A.H.M. Pelsma, A Bak (red.) (2006) Richtlijnen monitoring oppervlaktewater Europese Kaderrichtlijn Water. Versie 1.3, augustus 2006. ISBN 9036957168
- Van Rijswijk, H.F.M.W. en E.M. Vogelesang-Stoute (2007) De Kaderrichtlijn Water en gewasbeschermingsmiddelen. Centrum voor omgevingsrecht (UU) en Centrum voor Milieurecht (UvA).
- Van Vlaardingen, P.L.A. en E.M. Verbruggen (2007) Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS). Revision 2007. RIVM rapport 601782001/2007.
- Van Vlaardingen, P.L.A en E.M. Verbruggen (2008) Aanvulling milieurisicogrenzen water voor negen sporenelementen. Afleiding volgens kaderrichtlijn water-methodiek. RIVM rapport (concept)

Van Vlaardingen, P.L.A en J.W. Vonk (2008) Environmental Risk Limits for captan. RIVM briefrapport 601716004

Van Vlaardingen, P.L.A., Vonk, J.W., de Jong, F.M.W. (2008) Environmental Risk Limits for esfenvalerate. RIVM briefrapport 601716017

Van der Veen, M. en E. Smit (2008) Environmental Risk Limits for dodine. RIVM briefrapport 601716007

Van der Veen, M. (2008) Environmental Risk Limits for fenamifos. RIVM briefrapport 601716012

Achtergrondgehalten

De Bruijn, J. , C. Denneman (1992) Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van Nederland. Publicatiereeks bodembescherming nr. 1992/1

Crommentuijn, T, M.D. Polder, E.J. van de Plassche (1997) Maximaal Toelaatbaar Risiconiveaus en Verwaarloosbaar Risiconiveaus voor metalen, rekening houdend met achtergrondgehalten. RIVM rapport 601501001

Franklin, N.M., J.L. Stauber, S.J.Markich, R.P. Lim (2000) pH-dependent toxicity of copper and uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp.), *Aquat. Toxicol.* 48, 275-289

Macfie, S.M., Y. Tarmohamed, P.M. Welbourn (1994) Effect of cadmium, cobalt, copper, and nickel on growth of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*; the influence of the cell wall and pH, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 27, 454-458

Runnels, D.D., T.A. Shepherd, E.E. Angino (1992) metals in determining background concentrations in mineralized areas water. *Environ. Sci. Technol.* 26, pp. 2316

Schuiling, R.D. (1974) Natural erosion as a reference for transport of elements. *Geologie en Mijnbouw* 53, pp. 193-195

Van den Berg, G.A., J.J.G. Zwolsman (2000) Nieuwe methode voor inschatting van achtergrondconcentraties aan zware metalen in oppervlaktewater. RIZA werkdocument 99.200X

Van den Hoop, M.A.G.T. (1995) Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grond water. RIVM rapport 719101019

Van Os, B.J.H van, G.Th. Klaver, D.J. Huisman (2001) Natuurlijke koper en zink-waarden in sedimenten van pre-industriële ouderdom. TNO-NITG rapport 01-202-B

Van Tilborg, W.J.M. (2002) natural background /ambient concentrations of metals and abiotic conditions of fresh surface waters in relation to risk assessment of metals. VTBC-rapport 0203

Werkgroep VEM (2004) Vervolgonderzoek normstelling Essentiële metalen (VEM) eindrapportage

Zuurdeeg, B.W, R.J. van Enk, S.P. Vriend (1992) Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen en enkele andere sporenelementen in Nederlands oppervlaktewater. GEOCHEM Research

Meetmethodieken

Buchwalter, D.B., S.N. Luoma (2005) Differences in dissolved cadmium and zinc uptake among stream insects: mechanistic explanations. *Environmental Science & Technology* 39, 498-504.

Bowles, K.C., S.C. Apte, G.E. Batley, L.T. Hales, N.J. Rogers (2006) A rapid chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 558, 237-245.

Brand, E., W. Peijnenburg, B. Groenenberg, J. Vink, J. Lijzen, D. Ten Hulscher, C. Jonker, P. Romkes, E. Roex (2009) Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework. RIVM Report 711701084/2009.

Ciutat, A., M. Gerino, N. Mesmer-Dudons, P. Anschutz, A. Boudou (2005) Cadmium bioaccumulation in tubificidae from the overlying water source and effects on bioturbation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 60. 237-246.

Davison, W., Zhang, H. (1994), In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.

Kalis, E.J.J., Weng, L., Dousma, F., Temminghoff, E.J.M., Van Riemsdijk, W.H. (2006) Measuring free metal ion concentrations in situ in natural waters using the Donnan Membrane Technique. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 955-961.

Kamerling, G. & G. Cornelissen (2003) Ecotoxicologische risico's en waterbodemnormen; wat anders? Rijkswaterstaat, AKWA rapport 03.006, Lelystad.

Koelmans, A.A., H. Radovanovic (1998) Prediction of trace metal distribution coefficients (KD) for aerobic sediments. *Wat. Sci. Technol.* 37, pp. 71-78.

Koster, M., L. Reijnders, N.R. van Oost, W. Peijnenburg (2004) Comparison of the method of diffusive gels in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods. *Environ. Pollut.* 133:103-116.

Kramer, K.J.M., R.G. Jak, B. van Hattum & R.N. Hooftman (2001). Koper in de Nederlandse oppervlaktewateren: toxiciteit in relatie tot organisch materiaal. STOWA rapport 2001.06.

Otte, J.G., P.F.A.M. Romkens, A. Tiktak, W. de Vries (2000) Partitierelaties voor zware metalen (Cd, Cu, Pb, Zn) voor diffuus verontreinigde Nederlandse bodems. Rapporten PGBO deel 30, Wageningen.

- Sijm, D., Lijzen, J., Peijnenburg, W., Sneller, W., Traas, T., Verbruggen, E. (2002) Biobeschikbaarheid in beleid... wat er aan vooraf ging en wat nog komt, Resultaten van een workshop en het beleidsvervolg. RIVM Report 607220006/2002/ RIZA Rapport 2002.003.
- Slaveykova, V.I., Parthasarathy, N., Buffle, J., Wilkinson, K.J. (2004) Permeation liquid membrane as a tool for monitoring bioavailable Pb in natural waters. *Sci. Total Environ.*, 328, 55-68.
- Temminghoff, E., S. Plette, R. van Eck, W. van Riemsdijk (2000) Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Anal. Chim. Acta* 417, 149-157.
- Ten Hulscher et al. (2003) Tenax extraction mimics benthic and terrestrial bioavailability of organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 10, 2258-2265.
- Tipping, E. (1998) Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.*, 4, 3-48.
- Vink, J.P.M. (2002) Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 5130-5138.
- Vink, J.P.M. (2009) The origin of speciation: trace metal kinetics over natural water-sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. *Environ. Poll.*, 157:519-527.
- Zhang, H. & W. Davison (2006) Predicting metal uptake by plants using the DGT technique. In: *Soil and water pollution monitoring, protection and remediation* (Eds. I. Twardowska, H.E. Allen, M.M. Haggblom, S.Stefaniak). Springer, The Netherlands.
- Zwolsman, J.J.G., Peijnenburg, W.J.G.M. (2006) 2e-lijnsbeoordeling ecologische risico's in oppervlaktewater; Wat te meten in 2007? KIWA/RIVM rapport KWR 06.112.

Biotic Ligand Modellen

- Arnold, W.R., R.C. Santore, J.S. Cotsifas (2005) Predicting copper toxicity in estuarine and marine waters using the biotic ligand model. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 1634-1640.
- Bianchini, A., S.E.G. Martins, I.F. Barcolli (2004) Mechanisms of acute copper toxicity in euryhaline crustaceans: implications for the biotic ligand model. *International congress series* 1275, 189-194.
- Deleebeeck, N.M.E., K.A.C. De Schamphelaere, D.G. Heijerick, B.T.A. Bossuyt, C.R. Janssen (2005) Development and validation of biotic ligand models for predicting nickel toxicity to fish, daphnids and algae. Draft final report. Laboratory for Environmental Toxicology and Aquatic Ecology, Ghent University.
- Deleebeeck, N.M.E., K.A.C. De Schamphelaere, C.R. Janssen (2007) A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead

- minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural waters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 67, 1-13
- De Schamphelaere, K.A.C., D.G. Heijerick, C.R. Janssen (2002) Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Comp. Biochem. Phys. C* 133, 243-258.
- De Schamphelaere, K.A.C., C.R. Janssen (2004) Development and field validation of a biotic ligand model predicting chronic copper toxicity to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(6)1365-1375.
- De Schamphelaere, K.A.C., C.R. Janssen (2006) Bioavailability models for predicting copper toxicity to freshwater green microalgae as a function of water chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 40(14)4514-4522.
- De Schamphelaere K.A.C., Lofts S. & Janssen C.R. (2005b) Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids, and fish in natural waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(5)1190-1197.
- EPA (2001) Update of ambient water quality criteria for cadmium. United States Environmental Protection Agency. Washington D.C. Report no EPA-822-R-01-001, April 2001.
- Hulskotte, J.H.J, P.H. Jongbloed, P. de Vries, W.A.J. Appelman, D.C. Heslinga (2007). Afvalwaterketenonderzoek. Emissiebronnen, maatregelen en effecten op oppervlaktewater in het verzorgingsgebied van twee RWZI's in het beheersgebied van waterschap Aa en Maas. TNO rapport 2007-A-R0326/B, Utrecht.
- Janes N, Playle RC (1995) Modeling silver binding to gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 1995;14:1847-58.
- Koning, A. de, M.G. Vijver (2006) Biotic Ligand Models voor de effectmodellering van metalen in enkele Nederlandse oppervlaktewateren. CML rapport 168, Leiden.
- Pagenkopf, G.K. (1983) Gill surface interaction model for trace metal toxicity to fishes; role of complexation, pH and water hardness. *Environ. Sci. Technol.* 17:342-347.
- Torenbeek, R. en T. Pelsma (2008) Protocol Toetsen en Beoordelen voor de operationele monitoring en toestand- en trendmonitoring. Werkgroep MIR, 2008.
- Van Lear, L., E. Smolders, F. Degryse, C. Janssen, K.A.C. De Schamphelaere (2006) Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. *Anal. Chim. Acta* 578, 195-202.
- Vink, JPM, A Verschoor (2009). BLM berekeningen voor zware metalen in oppervlaktewateren; Speciatieberekeningen en NOEC/HC5 afleiding voor koper en zink voor verschillende taxonomische groepen. Deltares rapport 9291096, Utrecht.

Vijver, M.G., A. de Koning (2007) Quantifying HC5 using BLMs for Cu in different water types according different extrapolation options: sensitivity and uncertainty analysis. CML rapport 175.

Vijver, M.G., A. de Koning, W.J.G.M. Peijnenburg (2008) Uncertainty of water type specific hazardous copper concentrations derived with biotic ligand models. Environ. Toxicol. Chem., 27: 2311-2319.

Voluntary Risk Assessment Report (2005) EU risk assessment copper, draft 5 May 2005.

Zwolsman, J.J.G., K. de Schamphelaere (2007) Biologische beschikbaarheid en actuele risico's van zware metalen in oppervlaktewater. STOWA rapport 2007-12.

Bioassays

Durand, A.M., S. Rotteveel, M.T. Collombon, E. van der Grinten, J.L. Maas, W. Verweij (2009) Toxicity measurements in concentrated water samples. Evaluation and validation. RIVM rapport 607013010.

EU (2006) Verordening (EG) Nr. 1883/2006 Van de commissie van 19 december 2006 tot vaststelling van bemonstering- en analysemethoden voor de officiële controle op het gehalte aan dioxinen en dioxineachtige pcb's in bepaalde levensmiddelen.

Maas, J.L., E.J. van de Plassche, A. Straetmans, A.D. Vethaak, A.C. Belfroid (2003) Normstelling voor bioassays. RIZA rapport 2003.005/RIKZ rapport 2003.007

Van Riel, M.C., R.A.E. Knoben (2007) Handreiking diagnostiek Ecologische Kwaliteit van watersystemen. Royal Haskoning rapport.