



Aan: H. Walthaus
Van: W. Peijnenburg en E. Brand

Betreft: Werkplan: Beoordeling biobeschikbaarheid voor gebiedsspecifiek
beleid
Datum: 11-07-2007

1	Aanleiding	3
1.1	Achtergrond en vraagstelling.....	3
1.2	Werkplan.....	4
1.3	Leeswijzer	4
2	Hoofdpijnen van het werkplan	5
2.1	Werkplan.....	5
2.2	Korte termijn.....	5
2.2.1	Activiteiten	6
2.2.2	Resultaten	7
2.2.3	Risico's en succesfactoren.....	7
2.3	Lange termijn	8
2.3.1	Activiteiten	9
2.3.2	Resultaten	9
2.3.3	Risico's en succesfactoren.....	9
3	Overzicht methodieken op basis van eerder onderzoek	10
3.1	Organische microverontreinigingen	10
3.1.1	Passieve bemonstering (organische microverontreinigingen, water, landbodem en sediment).....	10
3.1.2	Tenax extractie (organische microverontreinigingen, landbodem en sediment)	10
3.1.3	Normalisatie op elementair koolstof (organische microverontreinigingen, landbodem en sediment).....	11
3.2	Organische microverontreinigingen en zware metalen	11
3.2.1	Hard- en zachthuidigen (metalen, organische microverontreinigingen, water, sediment en landbodem)	11
3.3	Zware metalen	12
3.3.1	Alleen correctie voor lokaal achtergrondgehalte (metalen en landbodem)	12
3.3.2	Actuele risico's en transferfuncties (metalen en landbodem).....	12
3.3.3	Het 0.43 M HNO ₃ extraheerbare metaalgehalte (metalen en landbodem)	12
3.3.4	De 0.01 M CaCl ₂ -extraheerbare fractie (metalen en landbodem).....	13
3.3.5	Bepaling biobeschikbare fractie met DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) (metalen en landbodem)	13
3.3.6	Opgelost of totaal meten (metalen, water en sediment).....	14
3.3.7	DOC-correctie voor koper in water (metalen, water en sediment).....	14
3.3.8	Opeenvolgende / parallelle extracties (metalen, water en sediment)	14
3.3.9	Twee-traps beoordeling zink in anaerobe sedimenten (metalen, water en sediment)	15
3.4	Actualisatie	15

4	<i>Biologische beschikbaarheid in water en de vertaling naar bodem.....</i>	17
4.1	Inleiding	17
4.2	Biobeschikbaarheid van zware metalen in water	17
4.2.1	<i>Algemeen</i>	17
4.2.2	<i>Effecten van metalen in het aquatische milieu</i>	18
4.2.3	<i>Doorvertaling naar het bodemcompartiment</i>	21
4.3	Biobeschikbaarheid van organische stoffen in water.....	21
4.3.1	<i>Bindingsvormen in water</i>	21
4.3.2	<i>Biobeschikbaarheid van organische stoffen in bodem</i>	23
	<i>Literatuurlijst</i>	24

1 Aanleiding

1.1 Achtergrond en vraagstelling

In de huidige risicobeoordeling van de bodemkwaliteit wordt gebruik gemaakt van totaalgehalten van verontreinigingen in de bodem. Gemeten totaalgehalten worden vergeleken met een vastgestelde norm, die eveneens is uitgedrukt in een totaalgehalte van een stof. Dit wordt de 1^e lijns risicobeoordeling genoemd.

Indien na vergelijking blijkt dat de totaalgehalten de vastgestelde norm overschrijden kan besloten worden om een vervolgonderzoek uit te voeren. Dit vervolgonderzoek wordt de 2^e lijns risicobeoordeling genoemd. Dit tweede onderzoek kan zowel chemisch als biologisch van aard zijn. Een risicobeoordeling kan worden uitgevoerd vanwege mogelijk humane of ecologische risico's. In dit werkplan wordt aandacht besteed aan de risicobeoordeling van het compartiment (water)-bodem in relatie tot ecosystemen. Voor biobeschikbaarheid richting de mens loopt een apart project.

Vanuit de praktijk is gebleken dat de bovenstaande manier van risicobeoordeling niet voldoet. De indruk bestaat dat er regelmatig sprake is van normoverschrijding terwijl het ecosysteem niet lijkt aangetast. Dit zou resulteren in het opleggen van (sanerings)maatregelen die niet resulteren in een verbeterd ecosysteem. Het kernprobleem daarbij is dat de aanwezigheid van een stof niet per definitie betekent dat er ook sprake is van een daadwerkelijk risico, danwel van een daadwerkelijk waarneembaar effect op het ecosysteem of delen daarvan. Dit komt mogelijk omdat de fysisch-chemische eigenschappen van de bodem-, sediment- of watermatrix in combinatie met specifieke eigenschappen van de organismen in het ecosysteem, in staat zijn om een variabel deel van het in de matrix aanwezige totaalgehalte vast te leggen. In andere woorden, afhankelijk van de samenstelling van de matrix hebben organismen geen enkele last van een deel van de aanwezige contaminanten. De biologisch beschikbare fractie van in het milieu aanwezige stoffen is variabel. Deze variabiliteit zou moeten worden meegenomen in een risicobeoordelingssysteem dat gebaseerd is op het voorkomen van daadwerkelijk optredende effecten. De wens is dan ook geuit om na te gaan of biologische beschikbaarheid (biobeschikbaarheid), waar nodig en waar mogelijk, in de normstelling en risicobeoordeling geïmplementeerd kan worden. Dit ondanks dat de kennis rond biobeschikbaarheid nog niet compleet is.

Voor de term biologische beschikbaarheid van een stof wordt in dit document de volgende werkdefinitie gehanteerd:

“Die fractie van een totaal concentratie aan een stof die vanuit de omgeving of het voedsel binnen een bepaalde periode opgenomen (gemaakt) kan worden door (micro-)organismen” (Sijm et al. 2002).

Vanuit verschillende hoeken van de wetenschap wordt de laatste jaren al onderzoek gedaan naar de biologische beschikbaarheid van stoffen. Deze nieuwe wetenschappelijke ontwikkelingen kunnen worden gebruikt om tot een meer realistische risicobeoordeling te komen. De centrale vraag is dan ook: ‘hoe kan het onderwerp biobeschikbaarheid, in de risicobeoordeling van bodemcontaminanten worden meegenomen?’.

1.2 Werkplan

Binnen het project 'Biobeschikbaarheid eco gebiedsspecifiek' wordt getracht een antwoord te geven op de bovengenoemde vraag. Dit zal gebeuren in een twee-staps benadering:

1 - Eerst wordt een werkplan geschreven waarin een toelichting op de problematiek wordt gegeven en waarin een plan van aanpak wordt aangegeven. In het werkplan worden concrete methodieken benoemd voor het incorporeren van biobeschikbaarheid in de 2^e lijns risicobeoordeling en wordt een voorstel gedaan voor het toepasbaar maken van de meest belovende methodieken voor risicobeoordeling. Procedureel zal het werkplan hierbij ingaan op de vraag 'Hoe de Nederlandse deskundigen te betrekken bij dit toepasbaar maken?'. Deze eerste fase is met het uitbrengen van het onderliggende werkplan afgerond.

2 - Vervolgens is gepland om dit werkplan in een vervolgproject uit te werken.

Het werkplan zal betrekking hebben op de biobeschikbaarheid van organische en anorganische contaminanten in landbodems én sedimenten. De biobeschikbaarheid in water zal niet worden meegenomen. Er zijn echter wel belangrijke ontwikkelingen gaande met betrekking tot de incorporatie van biobeschikbaarheid van stoffen in het aquatische milieu. Omdat aannemelijk is dat de algemene principes van de biobeschikbaarheid van stoffen in water niet wezenlijk verschillen van de principes in het bodemcompartiment, valt te verwachten dat deze nieuwe ontwikkelingen op termijn sturend zullen worden voor de kwantificering van biobeschikbaarheid in bodems en sedimenten. Daarom zal dit werkplan dan ook een 'ideaalbeeld van biobeschikbaarheid' schetsen op basis van de huidige wetenschappelijke kennis voor het watercompartiment. Daarbij zullen de ontwikkelingen in het watercompartiment worden vertaald naar het bodemcompartiment. Hierbij zullen de huidige beperkingen voor het bodem- en sedimentcompartiment ten opzichte van water worden beschreven (zie hoofdstuk 4).

In 2002 is door Sijm *et al.* een vergelijkbaar onderzoek uitgevoerd. De resultaten welke zijn beschreven in de rapportage 'Biobeschikbaarheid in beleid ...wat er aan vooraf ging en wat nog gaat komen' vormen de basis van het huidige onderzoek (Sijm *et al.* 2002). De door Sijm *et al.* geselecteerde methodieken zijn samengevat en geactualiseerd naar de huidige kennis (zie hoofdstuk 3).

1.3 Leeswijzer

In de voorliggende rapportage is het werkplan beschreven. Hoofdstuk 2 van dit werkplan zal beschrijven welke verdere invulling aan het project wordt gegeven.

Hoofdstuk 3 van het werkplan zal een samenvatting geven van de methodieken beschreven in de rapportage 'Biobeschikbaarheid in beleid ...wat er aan vooraf ging en wat nog gaat komen' (Sijm *et al.* 2002). Tevens zullen de hierin genoemde methodieken voor het implementeren van biobeschikbaarheid worden geactualiseerd naar de huidige stand van zaken. Hoofdstuk 4 zal een ideaalbeeld beschrijven op basis van de huidige wetenschappelijke kennis voor het watercompartiment. Tevens zal dit hoofdstuk de huidige beperkingen van de methodieken voor het bodem- en sedimentcompartiment ten opzichte van water geven.

2 Hoofdpijnen van het werkplan

2.1 Werkplan

De in hoofdstuk drie beschreven methodieken geven een goed startpunt voor het bespreken van biobeschikbaarheid als 2^e lijnsbeoordeling bij bodemverontreinigingen. Veel van deze technieken zijn echter nog niet gereed voor daadwerkelijke implementatie in het beleid (zie ook hoofdstuk 4). Hiervoor is verder onderzoek noodzakelijk ter aanvulling van de ontbrekende data. Dit onderzoek zal deels bestaan uit een literatuurstudie of ander korte termijn onderzoek, maar een groot deel zal lange termijn onderzoek zijn. Daarom is het noodzakelijk onderscheid te maken tussen resultaten op korte en lange termijn.

Momenteel is er voldoende literatuur om op de korte termijn een overzicht te geven van geschikte methodieken. Op lange termijn zal er vooral (laboratorium)onderzoek moeten plaatsvinden, om ontbrekende data te kunnen aanvullen. Zo is er een onvolledig overzicht van de toxiciteitsdata voor een groot aantal verontreinigingen en organismen. Daarnaast moet onderzocht worden of de beoordeling van bodems, welke is uitgevoerd met behulp van de methodieken, met de praktijksituatie overeenkomt.

2.2 Korte termijn

Op de korte termijn is het van belang om te achterhalen welke verontreinigingen een hoge bijdrage leveren aan negatieve risicoanalyses. Dat wil zeggen, bepalen welke verontreinigingen een prioriteit hebben in het nationale bodembeleid. De geselecteerde methodieken zullen vooral voor deze verontreinigingen toepasbaar moeten zijn. Als indicatie zijn hieronder de stoffen beschreven welke momenteel problemen veroorzaken in de bovengrond:

Organische microverontreinigingen:

- Minerale olie;
- Benzeen;
- PAK-totaal;

Zware metalen:

- Koper;
- Lood;
- Arseen.

De stoffen zijn geselecteerd op basis van het aantal keren dat de interventiewaarde voor de bodem is overschreden. Deze verontreinigingen worden dus het meeste aangetroffen tijdens saneringen (Versluijs *et al*, 2006). Stoffen die specifiek aandacht moeten krijgen worden bij de uitwerking van het werkplan bepaald.

Voor de potentiële biobeschikbaarheidsmethodieken moet onderzocht worden of de methodieken een correct beeld van de werkelijkheid geven. Dit zal worden getest met behulp van case studies. De start voor de uitvoering van dit werkplan ligt op 1 januari 2008.

2.2.1 Activiteiten

Dit hoofdstuk beschrijft de activiteiten (korte termijn) op hoofdlijnen met aanduiding van de eindresultaten en tijdstippen van oplevering.

De korte termijn planning ziet er als volgt uit:

Planning korte termijn activiteiten 2008

Activiteit	Planning
1. Kernteam samenstellen	Januari 2008
2. Stoffen prioriteren	Januari 2008
3. Methodieken prioriteren	Januari 2008
4. Literatuuronderzoek voor methodieken en verontreinigingen	Februari – mei 2008
5. Opstellen rapportage met aanbevelingen (concept)	Mei – september 2008
6. Organisatie workshop	Juni – september 2008
7. Workshop	September 2008
8. Analyse workshop	September – oktober 2008
9. Rapportage (definitief rapport)	Oktober – december 2008

1. Kernteam samenstellen

Naast het RIVM is het noodzakelijk andere kennisinstellingen bij dit project te betrekken. Zo kan het beste een gedegen onderbouwing voor de gekozen biobeschikbaarheidsmethodieken worden gegeven. Dit kernteam zal gedurende het hele project zijn bijdrage leveren aan de uiteindelijke doelstelling, een rapportage met een voorstel voor de implementatie van biobeschikbaarheid in het Nederlandse bodembeleid.

Het succes van het kernteam wordt vooral bepaald door de deelnemende instellingen/personen. De volgende instellingen/personen zullen worden benaderd:

Instituut	Deskundige
- Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu	Dr. Ir. W. Peijnenburg RIVM Dr. E. Verbruggen Dr. D.Sijm
- Universiteit Wageningen	Prof. W. van Riemsdijk
- Energieonderzoek Centrum Nederland	R. Comans
- Rijksinstituut voor integraal zoetwaterbeheer en afvalbehandeling (Delta instituut)	J. Vink / D. ten Hulscher
- Rijksinstituut voor kust en zee (Delta instituut)	Contactpersoon RIKZ
- Waterloopkundig laboratorium (Delta instituut)	Contactpersoon WL
- TNO (Delta instituut)	Contact persoon TNO
- Alterra	Contactpersoon Alterra
- Vrije Universiteit	Contactpersoon VU
- Radboud Universiteit Nijmegen	Prof. J. Hendriks

2./3. Stoffen en methodieken prioriteren

Gezien de grote hoeveelheid stoffen welke worden aangetroffen in de Nederlandse bodem en het aantal methodieken voor de correctie van biobeschikbaarheid, moet een selectie worden gemaakt van welke stoffen en methodieken prioriteit krijgen. Hierbij wordt gekeken naar de risico's die de stoffen veroorzaken en de dataset van de geschikte methodieken. Uiteindelijk zal deze selectie op de workshop aan meerdere deskundigen gepresenteerd worden voor commentaar en aanbevelingen.

4. Literatuuronderzoek voor methodieken en verontreinigingen

De recente ontwikkelingen van de geselecteerde methodieken moeten onderzocht worden op bruikbaarheid. Hiervoor zal niet alleen de literatuur worden geraadpleegd, maar ook deskundigen buiten het kernteam en indien mogelijk internationale deskundigen.

5. Opstellen rapportage met aanbevelingen

Van de prioritering en verzamelde gegevens wordt een rapportage opgesteld met een uitgebreide beschrijving van de methodieken. Hierbij worden ook aanbevelingen gedaan over welke methodiek geschikt (voldoende onderzocht en onderbouwd) is voor implementatie in het bodembeleid. Deze rapportage wordt tevens voorgelegd aan de deskundigen op de workshop.

6./7. Workshop

Het doel van de workshop is om diverse biobeschikbaarheidsmethodieken voor te stellen voor implementatie in het beleid. De aanwezige deskundige kunnen dan hun mening geven, aanvullingen doen en adviseren.

8. Analyse workshop en vaststellen definitieve rapportage

Na afloop van de workshop zullen de behaalde resultaten worden geanalyseerd en verwerkt in de eindrapportage. Deze eindrapportage is een definitieve vorm van de voor de workshop gepresenteerde conceptrapportage.

2.2.2 Resultaten

De resultaten op korte termijn zijn de workshop en de eindrapportage. Vooral de eindrapportage is van belang voor de opdrachtgever. Deze zal de resultaten en aanbevelingen van het uitgevoerde onderzoek presenteren. De aanbevelingen hebben betrekking op:

1. implementatie van geschikte methodiek;
2. onderzoeksagenda voor vervolgonderzoek.

2.2.3 Risico's en succesfactoren

Het project 'Biobeschikbaarheid in eco gebiedspecifiek' is een ambitieus project. Al sinds lange tijd wordt er getracht om een geschikte biobeschikbaarheidsmethodiek te ontwikkelen/selecteren voor de verschillende bodemtypes en verontreinigingen. Tot op heden is dit niet succesvol gebleken. Er zijn te veel verschillen in bodems en stoffen en er is te weinig validatie van de aannames. Het onderzoeken van deze parameters zal enkele jaren duren.

Ook gedurende dit project moet rekening worden gehouden met de factor tijd en geld. Gezien de huidige kennis, is het mogelijk een lijst op te stellen met potentieel geschikte methodieken. Het implementeren van deze methodieken zal echter nog

minimaal enkele jaren vragen (Sijm *et al*). Mede door de vervolgonderzoeken die noodzakelijk zijn voor het onderbouwen van de methodiek.

Als belangrijke succesfactor is het noodzakelijk een geschikt en gemotiveerd kernteam van deskundigen op te zetten. Zonder deze expertise zal de productie van een goede aanbeveling aanzienlijk langer gaan duren. Er moet gestreefd worden naar een team dat bestaat uit verschillende personen van verschillende kenniscentra. Alleen zo kan een onderzoek worden uitgevoerd met voldoende kennis.

Een tweede belangrijke succesfactor is de productie van een conceptrapportage voor de workshop. De rapportage dient een selectie weer te geven uit verschillende biobeschikbaarheidsmethodieken voor prioritaire stoffen beschrijft en aanbevelingen doet voor implementatie in het beleid. Indien deze selectie niet wordt gemaakt, bestaat het risico dat er een workshop ontstaat zoals deze in 2002 door Sijm *et al.* reeds is uitgevoerd. Dit levert geen toegevoegde waarde aan de bestaande kennis.

Een derde succesfactor is de aanwezigheid van een breed scala aan deskundigen (met betrekking tot biobeschikbaarheid) tijdens de workshop. Zij kunnen met de benodigde kennis aanbevelingen en correcties geven op het voorstel dat in de conceptrapportage wordt gedaan.

Ten slot is een eindrapportage met aanbevelingen over verschillende biobeschikbaarheidsmethodieken en vervolgonderzoek noodzakelijk. De rapportage zal een duidelijk beeld moeten geven over welke methodiek beleidsmatig ingezet kan worden en welke gegevens daarvoor (nog) nodig zijn. Hierdoor wordt een aanzet gegeven tot vervolgonderzoek.

2.3 Lange termijn

De rapportage welke in eind 2008 klaar moet zijn, dient een adviserend en informerend karakter te hebben. Uit het onderzoek in 2008 moet duidelijk worden welke informatie, over biobeschikbaarheidsmethodieken, aanwezig is en welke nog ontbreekt. Op basis van deze rapportage wordt vervolgonderzoek voor de lange termijn vastgesteld. Hierdoor ontstaat een betere onderbouwing voor de implementatie van de in 2008 te selecteren biobeschikbaarheidsmethodieken. Momenteel is er een grote behoefte aan toxiciteitsgegevens voor verschillende stoffen en het optimaliseren van de methodieken. Deze zouden binnen het RIVM, maar ook bij andere kennisinstituten kunnen worden onderzocht.

Het is nog niet bekend of er binnen dit project sprake zal zijn van een lange termijn onderzoek, daarom wordt slechts een globale planning van de lange termijn activiteiten gegeven.

2.3.1 Activiteiten

Dit hoofdstuk beschrijft de activiteiten (lange termijn) globaal.

De planning ziet er als volgt uit:

Planning lange termijn activiteiten na 2008

Activiteit	Planning
1. Verder onderzoek met betrekking tot: a. Verzamelen toxiciteitsgegevens (literatuur of laboratorium); b. Toepasbaarheid verschillende methodieken; c. Toepasbaarheid methodieken voor soorten verontreinigingen;	> januari 2009
2. Up to date houden van kennis over verdere ontwikkelingen op (inter)nationaal niveau;	> januari 2009

2.3.2 Resultaten

Het verwachte resultaat van deze onderzoeken is de definitieve selectie van methodieken voor een biobeschikbaarheidscorrectie en een goed voorstel voor implementatie in het bodembeleid.

Daarnaast wordt er een brede kennis verworven over de biobeschikbaarheid van verschillende verontreinigingen.

2.3.3 Risico's en succesfactoren

Het grootste risico voor dit project zijn de beschikbare tijd en budget. Vervolgonderzoek zal lang duren. Te denken valt hierbij aan een tijdsperiode van minimaal 2-5 jaar.

De belangrijkste succesfactor ligt bij de rapportage welke eind 2008 opgeleverd moet zijn. Hierin wordt beschreven wat daadwerkelijk onderzocht moet worden.

3 Overzicht methodieken op basis van eerder onderzoek

In 2002 werd door projectleden van het RIVM (D. Sijm, J. Lijzen, W. Peijnenburg, T. Traas en E. Verbruggen) en het RIZA (E. Sneller) al onderzoek gedaan naar de methodieken voor het meten van de biobeschikbaarheid van stoffen. De resultaten van dit onderzoek zijn gerapporteerd in de rapportage: “Biobeschikbaarheid in beleid ... wat er aan vooraf ging en wat nog gaat komen. Resultaten van een workshop en het beleidsvervolg. RIVM rapportnr. 607220006 / RIZA rapportnr. 2002.003”. Door middel van een workshop werden de verschillende biobeschikbaarheidsmethodieken besproken. Hieronder wordt een samenvatting gegeven van de belangrijkste constatering.

3.1 Organische microverontreinigingen

3.1.1 *Passieve bemonstering (organische microverontreinigingen, water, landbodem en sediment)*

Gehaltebepaling van organische contaminanten in (porie)water met passieve bemonstering. Als voorbeelden van passieve bemonstering kunnen Solid Phase Micro Extraction (SPME), Semipermeable Membrane Devices (SPMD), Solid Phase Extraction Disks (met name empore disksTM), en Stirr Bar Sorptive Extraction (SBSE) worden gehanteerd.

Sterkte: Direct meten en vergelijken met de norm van opgeloste concentratie/fractie van (sterk) hydrofobe stoffen, zonder tussenkomst van een filtratie of terugrekenstap. Hoge gevoeligheid van de methodiek ten opzichte van de gebruikelijke wateranalyses.

Zwakte: Methodiek niet getest op geschiktheid voor bodemcompartiment. Nog geen inter-lab uitgevoerde vergelijkingen. Methodiek niet voor alle extractiemiddelen getest. Methodiek mogelijk minder geschikt voor hydrofiele stoffen in verband met het overwegend hydrofobe sorptiemateriaal. Methodiek is stof en extractiemiddel afhankelijk.

Eindoordeel: De methodiek is mogelijk binnen drie jaar inzetbaar voor hydrofobe organische microverontreinigingen in het aquatische milieu, mits validatie wordt uitgevoerd. Voor overige stoffen is implementatie binnen 3 jaar niet mogelijk. De kosten van passieve bemonstering zijn niet hoog en zijn op termijn ongeveer gelijk aan een totaalanalyse.

3.1.2 *Tenax extractie (organische microverontreinigingen, landbodem en sediment)*

Gehalte bepaling van beschikbare organische contaminanten in sediment en bodem met behulp van Tenax extractie. Deze methodiek berust op een vergelijkbaar principe als de methoden die bij passieve bemonstering zijn beschreven.

Sterkte: Alleen de snel beschikbare fractie wordt (volledig) geëxtraheerd. De langzamere (interne) fractie wordt niet geëxtraheerd. De methodiek is eenvoudig uit te voeren en tevens geschikt voor het bodemcompartiment (enkel sedimenten). Analytische kwaliteitscontrole is positief gebleken.

Zwakte: De huidige kwaliteitscontrole en validatie zijn gering en beperkt tot PCB's en PAK's. De methodiek is minder geschikt voor het gebruik bij veenbodems, omdat dit problemen veroorzaakt bij het scheiden van de Tenax-korrels en het bodemmateriaal. De geëxtraheerde fractie is afhankelijk van de extractie tijd. Aanname dat passieve opname domineert bij sedimentbewoners wordt niet voldoende gesteund.

Eindoordeel: Het meten van de biobeschikbare fractie in plaats van de totale concentratie levert een betere risicobeoordeling op dan een totale extractie (waarbij

ook de niet beschikbare fractie wordt meegenomen). Met de huidige kennis kan de methodiek binnen 3 jaar worden geïmplementeerd, mits verdere validatie wordt uitgevoerd. De kosten van een Tenax extractie zijn niet hoog en hergebruik van de gezuiverde Tenax is bij verschillende stoffen mogelijk.

3.1.3 Normalisatie op elementair koolstof (organische microverontreinigingen, landbodem en sediment)

Organische stof bepaling op basis van normalisatie op elementair C. Hierbij wordt het elementair koolstof gemeten en omgerekend naar organische stof ten behoeve van normalisatie van gemeten gehalten in (water)bodems.

Sterkte: Meten van organisch koolstof middels een elementair C bepaling geeft een betrouwbare uitkomst voor een breed scala aan waterbodems. Meting van organische koolstof is een directe methode waarbij wordt aangenomen, dat organisch koolstof van anorganische koolstof kan worden onderscheiden. Deze methodiek wordt internationaal meer gebruikt dan de gloeirestmethode die voor de bepaling van het organische stof in Nederland wordt gebruikt. De gloeirestmethode is vooral voor zoute en brakke wateren ongeschikt. Voor deze situaties zal normalisatie van elementair koolstof een vooruitgang zijn.

Zwakte: Omrekening van organisch koolstof blijft noodzakelijk omdat de huidige normalisatie is gebaseerd op organische stof. De analytische procedure voor deze methodiek is gecompliceerder dan van de gloeirestmethode. De kosten van de methodiek zijn aanzienlijk hoger dan die van de gloeirestmethode. Moeilijk onderscheid tussen organisch en anorganisch koolstof.

Eindoordeel: De methodiek kan direct worden geïmplementeerd omdat deze nu al beschikbaar is. Een ander voordeel is de verbetering voor zout en brak water ten opzichte van de gloeirestmethode. Het grootste nadeel ligt in de kosten van de methodiek.

3.2 Organische microverontreinigingen en zware metalen

3.2.1 Hard- en zachthuidigen (metalen, organische microverontreinigingen, water, sediment en landbodem)

Verschillende organismen kunnen op verschillende manieren metalen en organische microverontreinigingen opnemen. Bij deze methodiek worden de te beoordelen organismen opgesplitst op basis van blootstellingsroute.

Sterkte: Deze methodiek maakt onderscheidt tussen de opnameroutes van hard en zachthuidigen organismen. De biobeschikbare fractie wordt op deze manier direct en op juiste wijze geïmplementeerd. Risico's kunnen worden uitgedrukt in ofwel poriewater gehalten, dan wel totaal gehalten (afhankelijk van de opnameroute). Ecologische normstelling komt dichterbij de humane normstelling.

Zwakte: De opname routes zijn maar voor weinig organismen en stoffen in kaart gebracht en gekwantificeerd. Tevens is de invloed van bodem-sediment eigenschappen op de relatieve bijdrage van de opname routes grotendeels onbekend. Vanwege de vele onzekerheden is er nog veel ontwikkelwerk nodig, waardoor de methodiek niet binnen korte termijn geïmplementeerd kan worden. Verschillende normen voor hard- en zachthuidigen.

Eindoordeel: Deze methodiek is zeker niet op korte termijn implementeerbaar. Daarnaast zijn de kosten voor het vele ontwikkelingswerk hoog. Het concept is echter breed toepasbaar en zal vooral bij landbodems inzetbaar zijn voor een betere schatting van de blootstelling aan de biobeschikbare fractie.

3.3 Zware metalen

3.3.1 *Alleen correctie voor lokaal achtergrondgehalte (metalen en landbodem)*

Hierbij worden voor het afleiden van de norm, de toxiciteitsdata niet gecorrigeerd maar wordt de risicogrens opgeteld bij een gecorrigeerde achtergrondwaarde.

Sterkte: De bodemtypecorrectie wordt niet langer als biobeschikbaarheidscorrectie van de toxiciteitsdata gebruikt (hier werd vroeger veel kritiek op gegeven). De toxiciteitsdata kunnen ook zonder bodemeigenschappen gebruikt worden bij het afleiden van de normen (meer data). De voorgestelde methodiek is direct uitvoerbaar.

Zwakte: Dit voorstel leidt niet tot implementatie van de biobeschikbaarheid in de normstelling. Hierdoor worden de verschillen tussen bodems onderling en tussen laboratorium en veld niet meer gecorrigeerd.

Eindoordeel: Dit voorstel is in principe niet geschikt om geïmplementeerd te worden, mits verbetering van de biobeschikbaarheid in de normstelling wordt bereikt. De baten van deze methodiek zijn minimaal. Tevens is de kosten/baten verhouding voor deze methodiek onduidelijk.

3.3.2 *Actuele risico's en transferfuncties (metalen en landbodem)*

Met behulp van transferfuncties kunnen metaal concentraties (totaal of vrij ion) in poriewater en 0.01 M CaCl₂ extracten gerelateerd worden aan het reactieve metaalgehalte, bodemeigenschappen en pH.

Sterkte: De effecten van eventuele veranderingen in bodemeigenschappen kunnen worden meegenomen in de risicobeoordeling (hiervoor wordt gebruik gemaakt van de reactieve fractie). Deze methodiek biedt de mogelijkheid om actuele risico's te schatten op basis van de bodemeigenschappen en de chemische reactieve fractie (0.43 M HNO₃).

Zwakte: Een beperking van deze methodiek is dat het toepassingsbereik van de transferfunctie afhankelijk is van de testset. Tevens is deze functie niet voor alle metalen opgesteld. Daarnaast moet er nog uitwerking naar de normstelling plaatsvinden.

Eindoordeel: Deze methodiek is een mogelijk alternatief als er een relatie gelegd kan worden tussen transferfuncties en werkelijk gevonden effecten. Deze functies zijn nog niet voor alle metalen opgesteld en dit zal nog meer dan 3 jaar onderzoek vergen.

Deze methodiek levert wel meer inzicht in de factoren die de (chemische) beschikbaarheid bepalen. Vanwege de tijdsduur van vervolgonderzoek en de onduidelijkheid of deze methodiek ook voor meerdere stoffen geschikt is, krijgt deze methodiek een negatief advies.

3.3.3 *Het 0.43 M HNO₃ extraheerbare metaalgehalte (metalen en landbodem)*

Gebruik van de potentieel beschikbare fractie zware metalen, gedefinieerd als het 0.43 M HNO₃ extraheerbare metaalgehalte in de toetsing aan de normen.

Sterkte: Met deze extractietechniek kunnen alleen metalen worden bepaald die potentieel beschikbaar zijn (vooral bij lagere concentraties). Metalen in het kristalrooster worden niet geëxtraheerd. Het geëxtraheerde metaalgehalte kan gebruikt worden als maat voor de opname van metalen door organismen. Daarnaast zijn metingen met deze methodiek direct te koppelen aan bestaande toxiciteitsdata. Geen gegevens over achtergrondgehalten meer nodig.

Zwakte: Een deel van het achtergrondgehalte wordt nog steeds geëxtraheerd en de hoeveelheid is slecht voorspelbaar. Deze methodiek geeft geen informatie over de biologische beschikbare fractie voor opname en uitspoeling. Deze extractie heeft geen

index voor actuele beschikbaarheid. Er dient onderzoek plaats te vinden naar welk deel van de achtergrondconcentratie wordt meegenomen in de extractie en hoe dit vermeden kan worden (bijv. minder zure extractie).

Eindoordeel: De methodiek is geschikt om de potentiële chemische beschikbaarheid te beschrijven, als alternatief voor het totaalgehalte. Alleen de biologische beschikbaarheid moet nog nader gedefinieerd worden. De methodiek is op redelijke termijn implementeerbaar (circa 3 jaar), is breed toepasbaar en de analysemethodiek is goedkoper en veiliger voor de uitvoerders.

3.3.4 *De 0.01 M CaCl₂-extraheerbare fractie (metalen en landbodem)*

Bepalen van het actuele risico van een bodemverontreiniging met metalen op basis van de 0.01M CaCl₂ extraheerbare fractie.

Sterkte: Deze methodiek is makkelijk uitvoerbaar, goedkoop en reproduceerbaar. Voor veel organismen en planten is de CaCl₂-extractie een goede maat voor de opname en effecten van metalen. Met deze methodiek kan de relatie lab-veld verbeterd worden en kunnen transferfuncties voor specifieke organismen worden afgeleid. Minder seizoensinvloed dan bij direct meten van het poriewater.

Zwakte: De CaCl₂-extractie kan voor een groot aantal organismen en planten een onder of overschatting van de risico's geven. De methodiek gaat uit van een evenwicht in het bodemcompartiment. Het is de vraag of dit inderdaad het geval is. De methodiek moet nog gevalideerd worden met veldgegevens. Concentratie in poriewater moet nog berekend worden.

Eindoordeel: De CaCl₂-extractie wordt positief beoordeeld vanwege de brede toepasbaarheid, mits verdere validatie van de aannames plaatsvindt. De validatie heeft betrekking op het testen van de methodiek voor meerdere typen organismen en bodems, bodemeigenschappen en bronnen van verontreinig. Deze validatie brengt hoge kosten met zich mee, maar de daadwerkelijke toepassing van de methodiek is relatief goedkoop.

3.3.5 *Bepaling biobeschikbare fractie met DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) (metalen en landbodem)*

Bepaling van de biobeschikbare fractie aan zware metalen in water, bodem en sediment met behulp van DGT, is gebaseerd op vastlegging van zware metalen in een Chelex gel na diffusie door hydrogel.

Sterkte: Het is een eenvoudig uit te voeren methodiek die commercieel verkrijgbaar is en is toepasbaar in het veld of de in het veld verzamelde gegevens. De methodiek houdt indirect rekening met speciatie in de waterfase en kinetiek van nalevering vanuit vaste fase. De methodiek geeft een tijdsgeïntegreerd beeld van de beschikbaarheid van de metalen afhankelijk van fysisch-chemische veranderingen. Er kan een realistische worst case biobeschikbare fractie van zware metalen worden bepaald.

Zwakte: De methodiek is nog onvoldoende getest voor metalen in waterbodems. De methodiek is niet toepasbaar op (droge) landbodems en er bestaat geen referentiesysteem voor toetsing. De uitkomst is een empirisch getal dat niet is gelinkt aan de kennis van de chemie van het systeem.

Eindoordeel: De DGT-techniek is een relatief nieuwe techniek die nog verder ontwikkeld wordt. Een belangrijke beperking is het ontbreken van relaties tussen de bepaalde metaalfracties en de ecotoxicologische effecten. De methodiek lijkt alleen toepasbaar voor water en sediment en niet voor (droge) landbodems. De kosten van de

techniek zijn relatief laag. De implementeerbaarheid is langer dan drie jaar in verband met de ontbrekende relatie met de ecotoxicologische effecten.

3.3.6 *Opgelost of totaal meten (metalen, water en sediment)*

Bepaling van de zware metalen in water: opgelost of totaal meten? Hierin moet een keuze worden gemaakt.

Sterkte: Door het meten van opgeloste poriewatergehalten hoeven er voortaan geen ingewikkelde omrekeningen plaats te vinden van totale poriewatergehalten naar opgeloste gehalten. Er kan direct op heldere wijze getoetst worden met toepassing van de huidige stand van de techniek. Gebiedsgerichte normstelling. Er kan eenzelfde aanpak gevolgd worden voor metalen en organische verontreinigingen (mits de laatste niet extreem hydrofoob zijn). Levert realistisch beeld van biobeschikbare fractie.

Zwakte: Bij toepassing van de methodiek zijn meer analyses nodig. Daarnaast zullende kosten van de monsternamen en analyse stijgen.

Eindoordeel: Technisch is deze methodiek binnen een jaar haalbaar, maar praktisch moeten er nog enkele benodigde acties worden ondernomen. De kosten zullen circa verdubbelen. Hier staat tegenover dat er beter interpreteerbare gegevens met betrekking tot de ecotoxiciteit van watermonsters, als van de toekomstige waterbodempkwaliteit worden verkregen.

3.3.7 *DOC-correctie voor koper in water (metalen, water en sediment)*

Corrigeren voor verminderde koper-beschikbaarheid als gevolg van binding aan DOC.

Sterkte: Er is aangetoond dat er in verschillende Nederlandse oppervlakte wateren een duidelijke relatie is tussen koper speciatie, DOC concentratie, opname en de toxiciteit. Het naar verwachting meest gevoelige organisme (*Daphnia Magna*) is getest. Uitbreiding van het onderzoek richting andere metalen waarvoor de DOC-bindig relevant is lijkt zinvol en mogelijk (Pb, Ni, Hg). Onafhankelijk van seizoen.

Zwakte: De DOC-concentratie en de kopertoxiciteit is nog niet algemeen geldend bewezen omdat er slechts één soort chronische toxiciteitgegevens zijn verzameld.

In zure oppervlaktewateren is de relatie niet aangetoond. De methodiek voor het meten van DOC is niet standaard. Geldend voor dwarsdoorsnede van Nederlandse oppervlaktewateren, nog niet voor alle wateren.

Eindoordeel: De aannames binnen deze methodiek worden als reëel gezien. Grote relevantie en de techniek is voor bijna alle Nederlandse wateren te gebruiken. Een overschrijding van de kopernorm wordt met deze techniek niet meer verwacht.

3.3.8 *Opeenvolgende / parallele extracties (metalen, water en sediment)*

Opeenvolgende/parallele extracties van sediment voor het schatten van risico's van zware metalen. Hierdoor kunnen in één keer zowel de actuele en potentiële chemische beschikbaarheid worden gemeten.

Sterkte: De toepassing van meerdere extracties levert inzicht in de actuele risico's en is aanvullend op de bepaling van totaalgehalten. De parallele extracties verdisconteren de invloed van bodem- en sedimentkarakteristieken die beschikbaarheid modifieren. De methodiek is reproduceerbaar en vals negatieven komen naar verwachting niet voor. Door parallele extracties kunnen zowel de waterige opname routes als de opname via de vaste fase worden beoordeeld.

Zwakte: Er is nog geen koppeling gemaakt met de opname / effecten voor een breed scala van organismen / planten. Er is dus nog geen referentiekader voor het schatten van de risico's. Extracties nemen alleen de chemisch beschikbare fractie mee en niet

de biologische beschikbare fractie. De resultaten van extracties zijn vaak slecht gecorreleerd aan opname / effecten.

Eindoordeel: Deze methodiek is voor implementatie beschikbaar mits de link met ecotoxicologische effecten wordt verstevigd. Er is een brede toepasbaarheid. Implementatie zou ervoor zorgen dat meer bepalingen uitgevoerd dienen te worden, aanvullend op de momenteel gangbare koningswaterdestructie. De potentiële baten van de methodiek zijn groot omdat meerdere extracties het optreden van vals-negatieven zou voorkomen.

3.3.9 Twee-traps beoordeling zink in anaerobe sedimenten (metalen, water en sediment)

Twee-traps benadering bij de beoordeling van zink risico's in anaerobe sedimenten. Als de gemeten gehalten de norm overschrijden, dan kan er omrekening plaats vinden van deze gehalten op basis van AVS (Acid Volatile Sulfide) en organisch koolstof.

Sterkte: Duidelijke methodiek met grenswaarden. De theorie van de geochemie van AVS (Acid Volatile Sulphide) is goed bekend. Vooral de duidelijk beschreven methodiek met beslisboom wordt als krachtig gezien.

Zwakte: De risicobeoordeling via de Zn-AVS methodiek kan alleen toegepast worden op liggende anaerobe waterbodem. Deze methodiek houdt geen rekening met het feit dat de AVS concentratie niet constant is met de diepte. De methodiek is gebaseerd op empirische gegevens en de causaliteit is nog onbekend. De relatie met ecotoxiciteit is zwak en zou eerst beter onderbouwd moeten worden. Te kleine dataset beschikbaar.

Eindoordeel: Deze methodiek wordt ongeschikt geacht tenzij de relatie met de ecotoxiciteit voldoende onderbouwd wordt. De kosten zijn relatief hoog, want AVS is momenteel niet routinematig te meten. De baten zijn hoog, omdat zowel in het preventief als het curatief milieubeleid, zink minder als probleemstof gezien zal worden.

3.4 Actualisatie

Sinds het onderzoek van Sijm *et al.* in 2002 hebben er op hoofdlijnen geen nieuwe ontwikkelingen plaatsgevonden. Een aantal methodieken is verder uitgewerkt. Zoals de twee-traps beoordeling zink in anaerobe sedimenten (paragraaf 3.3.9). Deze wordt momenteel verder uitgewerkt in de Europese risicobeoordelingsrapporten (EU-RARs).

Voor de in paragrafen 3.1, 3.2 en 3.3 beschreven metalen en organische stoffen kan vooralsnog geconcludeerd worden dat de volgende technieken geschikt zijn om op korte termijn (< 3 jaar) geïmplementeerd te worden als 2^e lijnsbeoordeling van bodemverontreinigingen;

Organische microverontreinigingen;

- Normalisatie op elementair koolstof (< 1jaar);
- Passieve bemonstering (voor hydrofobe organische verontreinigingen in het aquatische milieu), mits validatie is uitgevoerd (1-3 jaar);
- Tenax-extractie, mits validatie is uitgevoerd en link opname en ecotoxicologische effecten wordt gelegd (1-3 jaar);

Zware metalen

- 0,43 M HNO₃ extractie, mits het met deze methodiek bepaalde verschil in beschikbaarheid tussen achtergrond en toegevoegd metaal, nader wordt uitgezocht en mits de link met opname en ecotoxicologische effecten worden gelegd (1-3 jaar);

- 0,01 M CaCl₂ extractie, mits verdere validatie van de aannames plaatsvindt (testen met meerdere organismen en bodemtypen) (1-3 jaar);
- Opgelost of totaal meten, met voorbehoud voor extreem hydrofobe organische microverontreinigingen (1-3 jaar);
- DOC correctie voor koper in water (1-3 jaar).

De overige beschreven technieken uit deze paragraaf zijn nog niet geschikt voor implementatie binnen 3 jaar. Tevens moet vermeld worden dat een deel van de technieken welke wel binnen 3 jaar beschikbaar kunnen zijn, niet altijd even geschikt is voor beoordelingen voor terrestrische verontreinigingen. Denk aan DOC correctie voor koper in water.

4 Biologische beschikbaarheid in water en de vertaling naar bodem

4.1 Inleiding

Uitgangspunten voor een 2^e lijns-risicobeoordeling waarin een plaats is ingeruimd voor biobeschikbaarheid, zijn ondermeer:

- Wetenschappelijk verantwoord;
- Beleidsmatig geaccepteerd;
- Praktisch uitvoerbaar;
- Vergelijkbaar;
- Goedkoop;
- Snel.

Op dit moment bestaat er nog geen beleidsmatige overeenstemming over de exacte methodiek waarmee biologische beschikbaarheid zou kunnen worden toegepast in de risicobeoordeling. De Dochterraichtlijn Prioritaire Stoffen van de Kaderrichtlijn Water (KRW) geeft weliswaar aan dat correctie voor biologische beschikbaarheid is toegestaan maar stelt eveneens dat een methodiek moet worden gehanteerd die door de Europese Commissie wordt opgelegd. Deze (verplichte!) methodiek is echter nog niet vastgesteld. Het is op dit moment wel bekend welke variabelen bepalend zijn voor de biologische beschikbaarheid.

Beleidsmatig is een 2^e lijns risicobeoordeling voor water op basis van biologische beschikbaarheid relevant voor een aantal zware metalen (koper en zink) en organische microverontreinigingen (vooral PAK's). Voor cadmium is nu al duidelijk hoe biologische beschikbaarheid moet worden verwerkt in de beoordeling (correctie op basis van hardheid), omdat dit in het voorstel voor de Dochterraichtlijn prioritaire stoffen staat aangegeven.

De biologische beschikbaarheid van koper en zink wordt vooral bepaald door de pH en de DOC (Dissolved Organic Carbon) concentratie van het oppervlaktewater, de aan de pH gerelateerde alkaliniteit, en de waterhardheid. Van secundair belang zijn de watertemperatuur en de concentraties aan chloride, sulfaat en natrium. De variatie in de kritische milieuv variabelen is relatief beperkt in de tijd, maar groot in de ruimte.

4.2 Biobeschikbaarheid van zware metalen in water

4.2.1 Algemeen

Beesten en planten kunnen op velerlei manieren metalen opnemen. De belangrijkste opnameroutes zijn het eten van voedsel, het eten van grond of sediment, en opname via (porie)water. Volgens ruwe schattingen van ecologen geldt voor minstens 80 % van de beesten en planten dat opname van metalen via het (porie)water de belangrijkste opnameroute is. Bovendien blijkt het in de praktijk vaak zo te zijn dat ook indien opname voornamelijk geschiedt via het voedsel en/of het eten van grond of sediment, het mogelijk is om de opname te kwantificeren op basis van het gehalte in het (porie)water. De centrale hypothese, die in de praktijk blijkt op te gaan voor het merendeel van de water- en bodemorganismen, is dan ook dat opname van contaminanten voornamelijk plaatsvindt via de (porie)waterfase. Dit betekent dat enkel de fractie van de stof die in opgeloste vorm aanwezig is in het (porie)water, verantwoordelijk is voor het optreden van ongewenste effecten.

4.2.2 *Effecten van metalen in het aquatische milieu*

De interactie van metalen die in water zijn opgelost met beesten of planten geschiedt via specifieke opnamekanalen aan de buitenkant van het beest of aan de buitenkant van de plantenwortel. In het geval van vissen geldt bijvoorbeeld dat de meeste metalen worden opgenomen nadat ze zich als vrij metaalion aan de kieuw hebben gebonden. Essentieel is dat de meeste beesten alleen maar het vrije metaalion kunnen opnemen. Metalen zijn in water echter in velerlei vormen (zogenaamde “species”) aanwezig. Zo kan een deel gecomplexed zijn met het aanwezige opgeloste organisch koolstof (DOC), een ander deel zal gebonden zijn aan in het water aanwezige anionen zoals chloride of sulfaat, en een ander deel zal bijvoorbeeld verbonden zijn aan in het water aanwezige hydroxide- of carbonaat-ionen. De hoeveelheid van het metaal dat gebonden is aan andere “liganden” (zoals DOC, chloride, sulfaat, etc.) wordt in de eerste plaats bepaald door de bindingssterkte van het metaal met deze liganden. Daarnaast is de concentratie van de liganden van belang. De concentratie van de complexerende liganden (of beter: hun activiteit) wordt bepaald door milieuvariabelen zoals hardheid, temperatuur en pH. Het geheel van het totaal in het water aanwezige metaal, de bindingssterkte van de metalen aan complexerende liganden, de gehalten aan bindende liganden, en de milieuvariabelen die de activiteit van de bindende liganden bepalen, levert een bepaalde concentratie van vrije metaal ionen op in het water. Of beter: levert een bepaalde activiteit van het vrije metaal-ion in het water op. Zo is koper bijvoorbeeld een metaal dat heel sterk bindt aan opgelost organisch materiaal. Dit betekent dat koper in de Rijn (DOC = 4 mg/l) veel meer gebonden is aan het DOC dan in de Springendalse Beek (DOC-gehalte ca. 2 mg/l). Bij dezelfde totaalhoeveelheid koper in het water zal alleen al door het verschil in DOC de activiteit van het vrije koper ion in de Rijn lager zijn dan de activiteit van het vrije koper ion in de Springendalse Beek.

De activiteit van het vrije metaal ion in een bepaald water kan worden berekend met zogenaamde speciatieberekeningen, op basis van monitoringsgegevens van de verschillende relevante waterschappen (een onderdeel van dit project was om te adviseren over het meten van de voor de speciatieberekeningen benodigde parameters). Er zijn verschillende programma's beschikbaar voor het berekenen van metaalspeciatie. Op deze software zal hier niet verder worden ingegaan.

Zoals hierboven al gezegd, is het vrije metaalion het deeltje dat via specifieke bindingsplaatsen door een groot aantal beesten en planten wordt opgenomen. Naarmate de activiteit van het vrije metaal-ion groter is, zal er ook meer door het organisme worden opgenomen. Echter andere kationen zoals H^+ , Ca^{2+} , Na^+ en K^+ kunnen de competitie met het zware metaal-ion aangaan voor binding aan deze bindingsplaatsen. Nu is het zo dat naarmate er meer van deze concurrerende ionen zijn, er minder zwaar metaal zal binden, zodat er ook minder metaal door het organisme zal worden opgenomen. Nu wordt er vanuit gegaan dat de hoeveelheid metaal die bindt aan de buitenkant van een beest of plant, recht evenredig is met het toxische effect dat het organisme ondervindt van dit zware metaal. Dit betekent dus op zijn beurt dat het organisme minder toxische effecten van een zwaar metaal ondervindt naarmate er bijvoorbeeld meer Ca en Mg ionen in het water aanwezig zijn. In zijn algemeenheid geldt dat metalen minder toxisch zullen zijn naarmate de

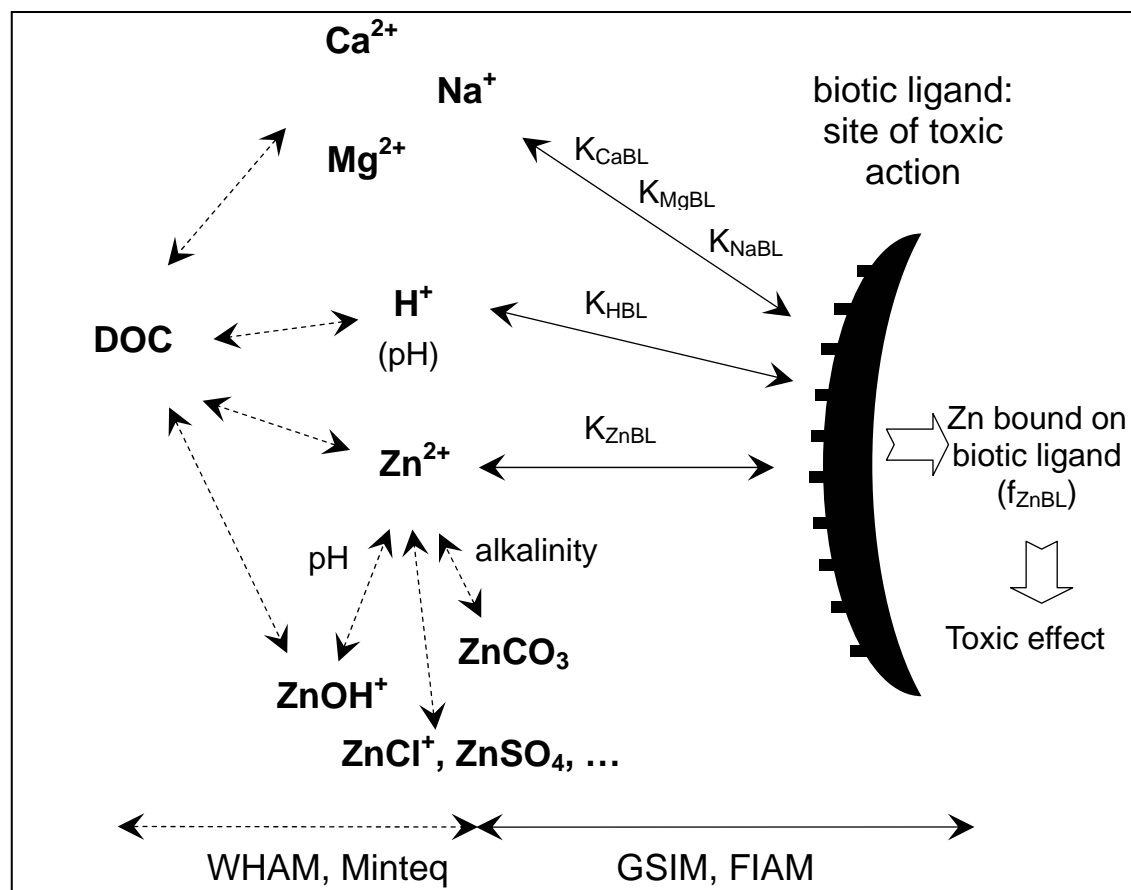
hardheid van het water toeneemt: toenemende hardheid betekent immers dat er meer “competerende” ionen zoals Ca en Mg in het water aanwezig zijn.

Het effect van alle bovengenoemde factoren op de toxiciteit van een specifiek waterorganisme kan gekwantificeerd worden in de vorm van een zogenaamd “Biotic Ligand Model” (BLM). In Figuur 1 is een schematisch overzicht gegeven van de werking van een BLM. In dit voorbeeld is uitgegaan van zink. Het linkerdeel van Figuur 1 betreft een schematisering van de factoren die de speciatie van zink bepalen (WHAM en MINTEQ zijn modellen die gebruikt worden voor de speciatieberekeningen). Deze factoren leveren samen de activiteit van het vrije zink-ion op basis van beschikbare gegevens van pH, DOC, natriumgehalte, hardheid, etc. Gegevens uit laboratoriumtoetsen kunnen vervolgens worden gebruikt om de toxische effecten als gevolg van de activiteit van het vrije metaal ion te berekenen. Hiervoor zijn gegevens nodig over:

1. De bindingssterkte van zink aan het zogenaamde biotische ligand (zoals een vissekieuw of een plantenwortel);
2. De bindingssterkte van de competerende ionen aan het zogenaamde biotische ligand;
3. De grootte van het toxische effect als functie van de mate van binding van zink aan het biotische ligand.

In toxiciteitstudies (veelal in het laboratorium) met zware metalen waarin bijvoorbeeld de pH, het DOC-gehalte en de hardheid van het water worden gevarieerd, worden de benodigde gegevens verzameld. De interactie van zink met het biotische ligand, de competitie met andere kationen, de daaruit resulterende zinkbinding aan de buitenkant van het organisme en de daaruit resulterende effecten zijn schematisch weergegeven in het rechterdeel van Figuur 1. Tenslotte zij opgemerkt dat er langzamerhand software beschikbaar komt (veelal gratis) waarmee het mogelijk is om de complexe interacties die in Figuur 1 zijn weergegeven, te simplificeren tot één getal dat aangeeft hoe hoog bijvoorbeeld de zinktoxiciteit in een specifiek water is, of wat de grootte van het beschermingsniveau (zoals de HC_5 of de HC_{50}) in een bepaald water is. Deze software heeft de volgende monitoringparameters als input nodig: gemeten opgeloste metaalgehalten, pH, DOC, concentraties aan competerende ionen zoals Ca, Na en Mg. Dit betreft dus de gehalten aan alle parameters die bepalend zijn voor de toxiciteit.

Het toepassen van gevalideerde BLM's in de risicobeoordeling zorgt er in principe voor dat de interacties die organismen ondervinden in het milieu, kwantitatief worden meegenomen. Immers, risicobeoordeling op basis van totaalgehalten en opgeloste gehalten houdt geen rekening met het gegeven dat de milieuomstandigheden (en dan vooral pH en DOC) er voor kunnen zorgen dat de daadwerkelijke toxiciteit hoger of lager is dan gedacht op basis van toxiciteitstoetsen die in het lab zijn uitgevoerd en waarbij geen rekening is gehouden met de veldomstandigheden. De huidige aanpak leidt vaak tot een overschatting van de risico's in het veld; in sommige (kwetsbare) wateren echter tot een onderschatting.



Figuur 1. Schematisch overzicht van het biotische ligand model voor biobeschikbaarheid en toxiciteit van zink (het schema geldt ook voor andere metalen). De gestippelde lijnen geven de interactie van het zink-ion met de verschillende liganden in het oppervlaktewater weer (linkerzijde van de figuur), de getrokken lijnen geven de binding van het vrije zink-ion aan de zogenaamde “biotische ligand” weer. De mate van binding van het vrije zink-ion wordt verminderd naarmate de concentratie van de “competerende ionen”, zoals H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ en Na⁺, toeneemt. Centraal staat de aanname dat de toxiciteit evenredig is met de hoeveelheid zink die gebonden is aan het “Biotic Ligand”. Met dank aan Dr. Karel de Schampelaere van de Universiteit van Gent voor het ter beschikking stellen van de figuur.

BLMs zijn modellen die relatief recent zijn ontwikkeld voor een beperkt aantal organismen en planten. Op dit moment is nog onduidelijk in hoeverre de BLMs algemeen toepasbaar zijn op groepen van beesten en planten waarvoor nog geen BLM is ontwikkeld en waarvoor in sommige gevallen slechts weinig toxiciteitsgegevens voorhanden zijn. Het onderliggende probleem is enerzijds gebrek aan kennis over de processen waarlangs toxiciteit van zware metalen wordt geïnduceerd, anderzijds is er nog geen eensgezindheid binnen de risicobeoordelaars over de wijze waarop de onzekerheden die gepaard gaan met de toepassing van BLMs gekwantificeerd moeten worden. Deze onzekerheden komen voort uit het feit dat er op dit moment voor slechts enkele soorten (veelal hooguit: plant, vis, alg, daphnia) en voor slechts enkele metalen (zink, koper, nikkel, zilver) BLMs zijn beschreven. Extrapolatie van BLMs naar andere beesten en planten, en de kwantificering van de onzekerheden die hierbij een rol spelen zijn op dit moment dan ook de belangrijkste discussiepunten in het aquatische milieu.

4.2.3 *Doorvertaling naar het bodemcompartiment*

Het is logisch om te veronderstellen dat de processen die leiden tot effecten van metalen op beesten en planten in oppervlaktewater, in principe gelijk zijn aan de processen voor bodemorganismen. Op dit moment zijn er echter nog geen gevalideerde BLMs ontwikkeld voor toepassing in het bodemcompartiment. Dit gegeven is inherent aan het gegeven dat het gedrag (en dus de effecten) van metalen complexer zijn in het bodemcompartiment dan in het aquatische milieu en vooral de sorptie van metalen in bodems is complexer in bodem dan in water. Hoewel de BLM-principes dus ook gelden voor metalen in bodem, is het op dit moment nog niet mogelijk om daadwerkelijke effecten van metalen in de bodem te kwantificeren met behulp van BLMs of met direct daaraan gerelateerde modellen. In plaats daarvan zou gewerkt kunnen worden met bodemextracties waarbij geëxtraheerde gehalten van metalen in bodem worden gerelateerd aan geëxtraheerde metaalgehalten in toxiciteitstoetsen met bodemorganismen die leiden tot toxiciteit. Hierbij dient voor zover mogelijk rekening te worden gehouden met de invloed van bodemeigenschappen op zowel de geëxtraheerde metaalgehalten alsook op de toxiciteit. Dit alles vraagt een uitvoeringstermijn van ruwweg 3 jaar, het benodigde onderzoek kan in samenwerking met Nederlandse Universiteiten zoals de VU (biologische component) en LUW (chemische component) worden uitgevoerd.

4.3 Biobeschikbaarheid van organische stoffen in water

De gangbare hypothese is dat het gedrag en de effecten van hydrofobe organische stoffen eenduidig te bepalen zijn op basis van de hydrofobiciteit van de stof en een standaardset aan toxiciteitsgegevens. Voor polaire niet-hydrofobe stoffen (zoals de momenteel gangbare pharmaceutica en de moderne pesticiden) ligt dit al complexer en dienen meer complexe modellen gebruikt te worden om het gedrag van de stoffen te kwantificeren. Daarnaast hebben niet-hydrofobe stoffen vaak een specifiek toxiciteitsmechanisme en is het moeilijker om de effecten van deze stoffen in het milieu in te schatten dan in geval van hydrofobe stoffen. In het onderstaande wordt een overzicht gegeven van het gedrag van hydrofobe toxicanten in water, als opstapje naar hun gedrag in bodems.

4.3.1 *Bindingsvormen in water*

In overeenstemming met de bepalingen van de KaderRichtlijn Water dienen organische stoffen in oppervlaktewater gemeten en gerapporteerd te worden als het totaalgehalte in het water. Dit totaalgehalte bestaat uit de som van drie fracties:

1. De vrij in water opgeloste fractie;
2. De aan DOC gebonden fractie (Dissolved Organic Carbon);
3. De aan zwevend stof gebonden fractie, waarbij de binding plaatsvindt aan het organische stofdeel (POC = Particulate Organic Carbon).

Naarmate de contaminanten hydrofober zijn, zal een steeds groter percentage gebonden worden aan het organische materiaal (DOC en POC) dat in de waterfase aanwezig is. Als aangenomen wordt dat het merendeel van de aan organisch materiaal gebonden contaminant niet biobeschikbaar is, betekent dit dat metingen van het totaalgehalte de biobeschikbare fractie overschatten. Anderzijds is het zo dat voor hydrofobe organische stoffen de meting van totaalgehalten mede wordt bepaald door het gehalte aan organisch materiaal in de waterfase. Dit kan door de volgende vergelijking inzichtelijk worden gemaakt:

$$C_{\text{tot}} = C_w + M_{\text{oc}} \times C_{\text{oc}} \quad (1)$$

In deze vergelijking is C_{tot} de gemeten concentratie van de contaminant in water, C_w is de opgeloste concentratie van de contaminant, M_{oc} is de concentratie organisch materiaal in water, en C_{oc} is de concentratie van de contaminant in het organisch materiaal. Vergelijking 1 laat zien dat C_{tot} lineair toeneemt als M_{oc} (hoeveelheid organisch materiaal in de waterfase) toeneemt. Nu is het mogelijk om op basis van de meting van het totaalgehalte volgens de KRW-voorschriften, toch te bepalen wat de opgeloste concentratie van de contaminant in het water was. Hiervoor dient gebruik gemaakt te worden van de partiticoëfficiënt (K_{oc}) van de desbetreffende microverontreiniging. K_{oc} beschrijft de verdeling van een organische microverontreiniging tussen de waterfase en het in het water aanwezige organisch materiaal. In formule:

$$K_{\text{oc}} = C_w / C_{\text{oc}} \quad (2)$$

Het blijkt in de praktijk zo te zijn dat de K_{oc} van een organische contaminant een constante waarde heeft die niet of nauwelijks wordt beïnvloed door de samenstelling van het water. Waardes van K_{oc} zijn voor een groot aantal stoffen in de literatuur gerapporteerd, of kunnen op basis van de structuur van de stof worden berekend. Als de K_{oc} en de concentratie aan organisch materiaal bekend zijn kan de opgeloste waterconcentratie (C_w) als volgt worden berekend:

$$C_w = C_{\text{tot}} / (1 + K_{\text{oc}} \times C_{\text{oc}}) \quad (3)$$

Dit betekent dat het voor de monitoring van organische contaminanten in oppervlaktewater en voor een eventuele correctie voor biobeschikbaarheid, noodzakelijk is om naast het totaalgehalte aan contaminanten ook het gehalte aan organisch materiaal te meten. De C_{oc} in formule 3 is de som van DOC en POC. Om het verschil te weten tussen de totaal opgeloste hoeveelheid van een microverontreiniging (d.w.z. de som van de vrij opgeloste en de aan DOC gebonden fracties) en de hoeveelheid van de microverontreiniging die gebonden is aan POC (en dus na filtratie verwijderd zou worden), dient formule 3 als volgt te worden omgeschreven:

$$C_w = C_{\text{tot}} / (1 + K_{\text{oc}} \times \text{POC} + K_{\text{oc}} \times X_{\text{doc}} \times \text{DOC}) \quad (4)$$

In deze vergelijking zijn POC en DOC respectievelijk de POC- en de DOC-concentratie in het oppervlaktewater (mg/l); X_{doc} is een correctiefactor die corrigeert voor het gegeven dat slechts een beperkt deel van het DOC ook daadwerkelijk microverontreinigingen bindt. Een karakteristieke default-waarde voor X_{doc} is 0.2.

Voor elke organische microverontreiniging kunnen de vrij opgeloste fractie en de aan DOC en POC gebonden fracties, als volgt worden berekend:

$$\% \text{ dis} = 1 / (1 + K_{\text{oc}} \times \text{POC} + K_{\text{oc}} \times X_{\text{doc}} \times \text{DOC}) \times 100\% \quad (5)$$

$$\% \text{ doc} = K_{\text{oc}} \times X_{\text{doc}} \times \text{DOC} / (1 + K_{\text{oc}} \times \text{POC} + K_{\text{oc}} \times X_{\text{doc}} \times \text{DOC}) \times 100\% \quad (6)$$

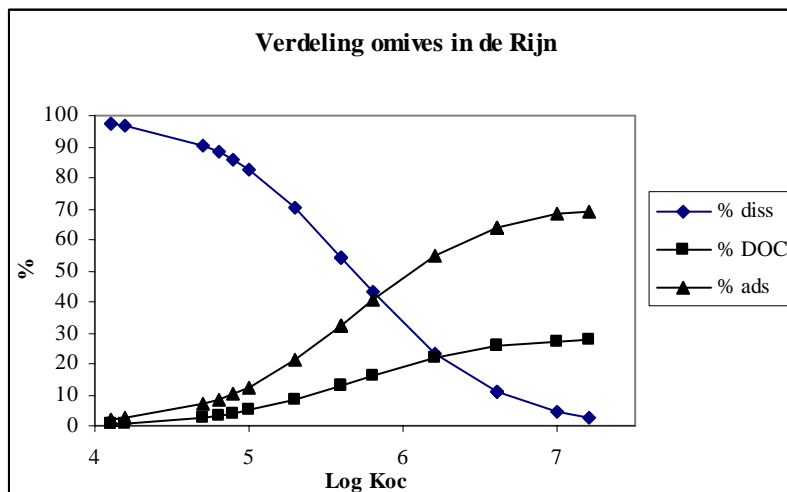
$$\% \text{ ads} = K_{\text{oc}} \times \text{POC} / (1 + K_{\text{oc}} \times \text{POC} + K_{\text{oc}} \times X_{\text{doc}} \times \text{DOC}) \times 100\% \quad (7)$$

% dis = opgeloste fractie

% DOC = opgelost organische materiaal

% ads = zwevend materiaal

Voor de Rijn is dit verband tussen bindingsvormen en de K_{oc} geïllustreerd in Figuur 2. Stoffen met een $\log K_{oc}$ kleiner dan 4 zijn nagenoeg volledig opgelost in de Rijn.



Figuur 2. Verdeling (in procenten) van microverontreinigingen in de Rijn over de opgeloste fractie (% diss), het opgelost organisch koolstof (% DOC) en het zwevend materiaal (% ads) als functie van de hydrofobiciteit van de stof (uitgedrukt als $\log K_{oc}$). Berekening uitgevoerd voor $POC = 1.5 \text{ mg/l}$, $DOC = 3 \text{ mg/l}$, $X_{doc} = 0.2$.

Op basis van de aanname dat enkel het daadwerkelijk opgeloste gehalte van een stof biobeschikbaar is, en op basis van toxiciteitstoetsen waarin de toxiciteit is uitgedrukt als het opgeloste gehalte van de hydrofobe organische contaminant, kan biobeschikbaarheid direct verdisconteerd worden in de risicobeoordeling van hydrofobe organische stoffen in water.

4.3.2 Biobeschikbaarheid van organische stoffen in bodem

Voor hydrofobe organische stoffen geldt dat de processen die de biobeschikbaarheid bepalen in bodem, niet wezenlijk verschillen van de processen in water. Dit betekent dat het in principe mogelijk is om op basis van de partiticoëfficiënt van de stof tussen water en organisch koolstof (K_{oc}), de biobeschikbaarheid van een hydrofobe organische stof te voorspellen. In de praktijk blijkt echter dat vooral zeer hydrofobe organische stoffen zich na verloop van tijd steeds vaster gaan hechten aan de bodem. Dit heeft niet alleen als gevolg dat de stoffen in de loop der tijd minder biobeschikbaar worden, maar het betekent ook dat de K_{oc} minder geschikt wordt om in de 2^e lijns risicobeoordeling het biobeschikbare contaminantgehalte te voorspellen. In de praktijk betekent dit dat gebruik gemaakt dient te worden van chemische extracties om de biobeschikbare fractie van de contaminant te bepalen. Voor dit doel is een scala aan methodieken ontwikkeld, die (mits gevalideerd met behulp van reële landbodems) gekoppeld kunnen worden aan geëxtraheerde contaminant-gehalten tijdens toxiciteitstoetsen. Een voorbeeld van een vaak gebruikte extractie is de Tenax-extractie.

Literatuurlijst

Peijnenburg W., Sijm D., Lijzen J., Traas T., Verbruggen E., Sneller E., (2003)
Biobeschikbaarheid: (hoe) kun je dat gebruiken in normstelling en risicobeoordeling. Bodem nr 1 (feb 2003).

Sijm D., Lijzen J., Peijnenburg W., Sneller E., Traas T., Verbruggen E., (2002).
Biobeschikbaarheid in beleid ... wat er aan vooraf ging en het beleidsvervolg.
RIVM Bilthoven. RIVM rapnr. 607220006 / RIZA rapnr. 2002.003.

Versluijs C.E., Mulder H.F.H.M., Van Wijnen van H.J., Van de broek H.H., Bogte J.J.,
(2006). Overzicht stoffen en gehalten in MKBA stoffendatabase. Uitsnede uit
werkdokument proces en data-analyse voor MKBA bodemsanering versie 17-
11-2006. RIVM Bilthoven.