

stowa

# BIOLOGISCHE BESCHIKBAARHEID EN ACTUELE RISICO'S VAN ZWARE METALEN IN OPPERVLAKTEWATER



RAPPORT

2007

12

**stowa**

BIOLOGISCHE BESCHIKBAARHEID EN ACTUELE RISICO'S  
VAN ZWARE METALEN IN OPPERVLAKTEWATER

**STOWA RAPPORT**

2007

**12**

ISBN 978.90.5773.362.8



stowa@stowa.nl www.stowa.nl  
TEL 030 232 11 99 FAX 030 232 17 66  
Arthur van Schendelstraat 816  
POSTBUS 8090 3503 RB UTRECHT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen bij:  
Hageman Fulfilment POSTBUS 1110, 3330 CC Zwijndrecht,  
TEL **078 623 05 00** FAX 078 623 05 48 EMAIL [info@hageman.nl](mailto:info@hageman.nl)  
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een afleveradres.

# COLOFON

UITGAVE STOWA, Utrecht, 2007

AUTEURS

dr. J.J.G. Zwolsman (Kiwa Water Research)

dr. K. de Schamphelaere (Universiteit van Gent)

FOTO'S OMSLAG

Gemeente Helmond

STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau

STOWA rapportnummer 2007-12  
ISBN 978-90-5773-362-8

# TEN GELEIDE

In juni 2006 heeft STOWA aan Kiwa Water Research verzocht om advies uit te brengen over de feitelijke risico's van koper, nikkel en zink in de regionale wateren. De biologische beschikbaarheid van de metalen diende expliciet te worden betrokken in de beoordeling. De motivatie voor deze studie is dat het aantal normoverschrijdingen door zware metalen mogelijk kleiner zal zijn (ten opzichte van toetsing aan het MTR), als de biologische beschikbaarheid van de metalen in beeld wordt gebracht. Kiwa Water Research is hiertoe een samenwerking aangegaan met de Universiteit van Gent, laboratorium voor milieutoxicologie en aquatische ecologie. Daarnaast waren zes waterschappen actief betrokken bij deze studie, o.a. door het uitvoeren van veldmetingen.

Het project is begeleid door een begeleidingscommissie, waarin de volgende personen zitting hadden:

- Michelle Talsma (STOWA)
- Renske van Tol (VROM)
- Frans de Bles (WS Vallei en Eem)
- Robert Boonstra (WS Hunze en Aa's),
- Arjen Kolkman (WS De Dommel)
- Frans Lüers (WS De Dommel)
- Gerrie Veldsink (WS Velt en Vecht)
- Herman Wanningen (WS Hunze en Aa's)
- Peter van der Wiele (WS Regge en Dinkel)
- Jilke Zuidervaart (HH Schieland en Krimpenerwaard)

Wij danken alle genoemde personen voor hun bijdrage aan dit project.

Wij hopen dat deze studie bijdraagt aan een betere definitie van het zware metalen probleem in de Nederlandse wateren. Naar onze mening is een scherpere definitie van het "landelijke metalen probleem", zoals verwoord in de Artikel-5 rapportages, nodig om nut en noodzaak van de maatregelen te onderbouwen die thans onder de Kaderrichtlijn Water worden genomen.

Utrecht, juli 2007

De directeur van de STOWA

Ir. J.M.J. Leenen

# SAMENVATTING

Het voorliggende rapport behelst een studie naar de ecologische risico's van koper, nikkel en zink in het beheergebied van zes waterschappen, waarbij de biologische beschikbaarheid van de metalen is betrokken in de beoordeling. De motivatie voor deze studie is dat het aantal normoverschrijdingen door zware metalen (met name koper en zink) naar verwachting kleiner zal zijn, als de feitelijke ecologische risico's van de metalen in beeld worden gebracht. Het Europese voorstel van de Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen van 17 juli 2006 staat expliciet toe rekening te houden met biologische beschikbaarheid bij de beoordeling van ecologische risico's van zware metalen.

De studie bestond uit drie onderdelen:

- Veldmetingen, uitgevoerd door de betrokken waterschappen zelf, in de periode juli t/m december 2006 (5-7 locaties per waterschap). Het meetprogramma leverde 216 meetreeksen op (aantal locaties x aantal meettijdstippen) voor zware metalen en ondersteunende parameters;
- Het bepalen van de ecologische risico's van koper, nikkel en zink in de onderzochte wateren met behulp van het Biotic Ligand Model (BLM) door de Universiteit van Gent (met rekenkundige ondersteuning van het studiebureau EURAS te Gent);
- De eindrapportage, door Kiwa Water Research en de Universiteit van Gent.

De studie is beperkt tot de metalen koper, nikkel en zink, omdat deze metalen als landelijke probleemstoffen zijn aangemerkt in de Artikel-5 rapportages van de KRW (op basis van de mate van MTR overschrijding).

De *potentiële risico's* van koper, nikkel en zink zijn bepaald door toetsing van de opgeloste metaalconcentraties aan het MTR (per meetreeks, dus niet voor het 90-percentiel, zoals gebruikelijk is). Het MTR voor opgelost koper wordt door 58% van de meetreeksen overschreden. Voor opgelost zink geldt dit voor 32% van de meetreeksen en voor opgelost nikkel is dat 26%.

De *actuele risico's* van koper, nikkel en zink zijn bepaald door toetsing van de opgeloste metaalconcentraties aan de HC5 waarden: de concentratie die niet schadelijk is voor 95% van de organismen. De HC5 waarden zijn met behulp van het BLM gecorrigeerd voor biobeschikbaarheid, op basis van de fysisch-chemische waterkwaliteit op een gegeven locatie en een gegeven tijdstip. Bij de afleiding van de HC5 is geen extra veiligheidsfactor gehanteerd, conform de methodiek voor afleiding van het MTR. De HC5 voor nikkel blijkt nergens te worden overschreden; voor koper gebeurt dit in 2 meetreeksen (1,0%) en voor zink in 9 meetreeksen (4,5%). De HC5 overschrijdingen komen zowel voor in zwaar belaste wateren (hot-spots) als in kwetsbare watertypen (lage pH, arm aan DOC). Voorbeelden van deze wateren zijn de Boven Dommel resp. de Grootte Beerze.

Voor alle onderzochte monsters (op één na) geldt, dat de HC5 waarden (veel) hoger zijn dan het MTR. Hieruit mag worden geconcludeerd dat het MTR overbeschermend is. Het verdisconteren van biologische beschikbaarheid in de (2e-lijns)risicobeoordeling leidt dan ook tot een

sterke afname van de mate van normoverschrijding door koper, nikkel en zink. Het “landelijke zware metalen probleem”, zoals dat in de Artikel-5 rapportages van de KRW is gesignaleerd, leidt dus tot minder ecologische risico's dan voorheen gedacht.

Locale risico's van zware metalen kunnen ook na correctie voor biologische beschikbaarheid blijven bestaan. Hiervoor zijn twee oorzaken aan te geven: hoge metaalconcentraties of kwetsbare wateren. De meest kwetsbare wateren voor koper en zink zijn de bovenlopen van beken op zand, gekenmerkt door een lage pH (< 6,5) en een lage DOC concentratie (< 2 mg/l). In deze wateren is het zelfs mogelijk dat, hoewel aan het MTR wordt voldaan, er toch actuele ecologische risico's bestaan. Voor nikkel zijn de meest kwetsbare wateren ook arm aan DOC, maar juist met relatief hoge pH.

Uit een nadere analyse is gebleken dat er een lineair verband bestaat tussen de, door het BLM berekende, HC5 waarden en de DOC concentratie. Dit lineaire verband verklaart reeds een zeer groot deel van de variabiliteit van de HC5 waarden, nl. 77% voor koper, 87% voor nikkel en 75% voor zink. In principe kan een waterbeheerder op basis van deze regressievergelijkingen een indicatieve schatting maken van een locatiespecifieke norm voor koper, nikkel en zink in zijn beheergebied, mits de fysico-chemie (pH, hardheid) ligt binnen de toepasbaarheidsgrenzen van het BLM. De regressievergelijkingen die uit de dataset zijn afgeleid luiden als volgt:

Cu:	$HC5 (\mu g/l) = 3.0 \text{ DOC (mg/l)} + 3.5$
Ni:	$HC5 (\mu g/l) = 1.8 \text{ DOC (mg/l)} + 12.6$
Zn:	$HC5 (\mu g/l) = 4.2 \text{ DOC (mg/l)} + 15.6$

Om biologische beschikbaarheid daadwerkelijk te kunnen implementeren in de (2e-lijns) normstelling dient te worden onderzocht, in hoeverre afwenteling naar benedenstrooms gelegen wateren optreedt. Het ruimtelijk verloop van de fysico-chemie (vnl. DOC, pH en hardheid) in het stroomgebied is hiervoor maatgevend. Er is sprake van een afname van de DOC concentratie, gaande van de hoofdsystemen in de regionale wateren, via de grote rivieren, naar de kustzone. Echter, BLM berekeningen wijzen uit dat de HC5 waarden voor koper, nikkel en zink (jaargemiddeld) niet worden overschreden in de Rijn (Lobith) en de Maas (Eijsden). Ook in de kustzone is de DOC concentratie voldoende hoog om tenminste koper in belangrijke mate te binden. Toch lijkt het verstandig om de mogelijkheid van afwenteling nader te onderzoeken. Het ligt voor de hand om de resultaten van het KRW meetprogramma 2007 hiervoor als basis te gebruiken.

# BEGRIPPENLIJST

*Biologische beschikbaarheid*: de beschikbaarheid van stoffen voor opname door organismen. De biologische beschikbaarheid van metalen wordt bepaald door de bindingsvormen van het metaal (speciatie) en de mate van competitie door macro-ionen als calcium en magnesium. De verreweg meest beschikbare bindingsvorm is het vrije metaalion (bijv.  $\text{Cu}^{2+}$ ).

*BLM*: Biotic ligand model, waarmee de feitelijke risico's van koper, nikkel en zink voor aquatische organismen in beeld kunnen worden gebracht. Het BLM integreert de bestaande wetenschappelijke kennis over a) metaal complexatie in de waterfase door organische en anorganische componenten, b) competitie tussen vrije metaalionen en macro-ionen voor bindingsplaatsen op de uitwendige biologische membraan van organismen, en c) fysiologische mechanismen van metaal toxiciteit voor organismen (zie bijlage IV).

*EC50*: De concentratie van een stof in een ecotoxicologische test waarbij 50% van de testorganismen het onderzochte effect vertoont t.o.v. een controle (bijv. sterfte) of waarbij de onderzochte parameter 50% reductie vertoont t.o.v. een controle (bijv. groei, reproductie).

*Hardheid*: som van opgelost calcium en magnesium in water, uitgedrukt in mg kalk/liter (mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ )

*HC5*: Hazardous Concentration for 5% of the organisms; de concentratie van een stof waarbij 95% van de in het watermilieu aanwezige organismen geen schadelijke effecten ondervindt.

*2e lijnsbeoordeling*: Het betrekken van de specifieke milieucondities op een gegeven locatie bij de toetsing van de concentratie van een stof aan de norm.

*Meetreeks*: Het totale analysepakket op een gegeven locatie op een gegeven tijdstip. (niet te verwarren met jaarreeks: het totaal aantal metingen van een bepaalde parameter op een gegeven locatie, per jaar).

*MKE*: Milieukwaliteitseis (Staatscourant, 22 december 2004, p. 34)

*MRE*: Cluster Monitoring, Rapportage en Evaluatie (implementatie KRW)

*MTR*: Maximaal Toelaatbaar Risico (Vierde Nota Waterhuishouding)

*NOEC*: No Observed Effect Concentration; de concentratie waarbij een organisme geen schadelijke effecten ondervindt van een bepaalde stof.

*RAR*: Risk Assessment Report (EU risicobeoordeling van stoffen)

*RCR*: Risk Characterisation Ratio, het quotiënt van de gemeten opgeloste metaalconcentratie en de HC5 op een gegeven locatie en tijdstip.

## Chemische afkortingen

Ca	=	calcium
Cd	=	cadmium
Cl	=	chloride
Cu	=	koper
DOC	=	Dissolved organic carbon (opgelost organisch koolstof)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	=	bicarbonaat
K	=	kalium
Na	=	natrium
Ni	=	nikkel
Mg	=	magnesium
SO <sub>4</sub>	=	Sulfaat
TOC	=	Total organic Carbon (totaal organisch koolstof)
ZST	=	Zwevend stof
Zn	=	Zink



# DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen en de provincies.

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n zes miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 030-2321199.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.

Email: [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl).

Website: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

# BIOLOGISCHE BESCHIKBAARHEID EN ACTUELE RISICO'S VAN ZWARE METALEN IN OPPERVLAKTEWATER

## INHOUD

	VOORWOORD	
	SAMENVATTING	
	BEGRIPPENLIJST	
	STOWA IN HET KORT	
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
	1.1 Achtergrond	1
	1.2 Doelstelling van het project	2
	1.3 Beleidsmatig kader	2
<b>2</b>	<b>WERKWIJZE</b>	<b>4</b>
	2.1 Meetprogramma waterschappen	4
	2.2 Analyse van opgeloste metalen	5
	2.3 Verwijderen incomplete meetreeksen en behandeling atypische monsters	6
	2.4 Bepaling van locatiespecifieke normen met het BLM	7
	2.4.1 Samenvatting van de methodiek	7
	2.4.2 Stap 1: Verzamelen van ecotoxicologische gegevens	8
	2.4.3 Stap 2: Selectie van betrouwbare en relevante NOEC's	8
	2.4.4 Stap 3: Normalisatie van NOEC's met behulp van het BLM	9
	2.4.5 Stap 4: Aggregatie van NOEC data en selectie gevoeligste eindpunt	11
	2.4.6 Stap 5: Opstellen van de SSD curve en afleiden van de HC5	11
	2.4.7 Stap 6: Toepassen van een veiligheidsfactor	12
	2.4.8 Omgang met meetgegevens buiten de gevalideerde grenzen van het BLM	13
	2.4.9 Omgang met natuurlijke achtergrondconcentraties	14

<b>3</b>	<b>RESULTATEN EN DISCUSSIE</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	Fysisch-chemische waterkwaliteit	15
<b>3.2</b>	Koper, nikkel en zink – potentiële risico's	15
<b>3.3</b>	Koper, nikkel en zink – actuele risico's	17
<b>3.4</b>	Identificatie van kwetsbare wateren	18
<b>3.5</b>	Afwenteling	21
<b>3.6</b>	Aanzet voor een toetsprotocol op basis van biobeschikbaarheid	22
<b>4</b>	<b>CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN</b>	<b>24</b>
<b>4.1</b>	Conclusies	24
<b>4.2</b>	Aanbevelingen	25
	<b>LITERATUUR</b>	<b>27</b>
BIJLAGE I	MONSTERNAME VOOR OPGELOSTE ZWARE METALEN	29
BIJLAGE II	RESULTATEN VAN DE MEETCAMPAGNE EN DE BLM BEREKENINGEN	31
BIJLAGE III	GRAFISCHE WEERGAVE VAN DE RESULTATEN	53
BIJLAGE IV	TOELICHTING OP DE BLM BEREKENINGEN	75
BIJLAGE V	EXTRA REKENKUNDIGE DETAILS I.V.M. DE GEBRUIKTE CHRONISCHE BLM'S	101
BIJLAGE VI	VERGELIJKING VAN METHODES GEBRUIKT VOOR AFLEIDING MTR VERSUS AFLEIDING HC5 IN DE HUIDIGE STUDIE	105
BIJLAGE VII	VEREENVOUDIGDE SCHATTING VAN HC5 ALS FUNCTIE VAN DOC EN PH	111
BIJLAGE VIII	ECOTOXICOLOGISCHE DATABASE VAN CHRONISCHE NOEC WAARDEN VOOR ZN	119

# 1

## INLEIDING

### 1.1 ACHTERGROND

In december 2004 zijn de Stroomgebiedsrapportages naar Brussel verzonden, als onderdeel van de implementatie van de KRW. In deze rapportages zijn koper, nikkel en zink aangewezen als landelijke probleemstoffen (gebaseerd op toetsing van totaal metaal concentraties aan het MTR). Op dit moment worden door waterbeheerders maatregelen voorbereid om tot reductie van de emissies te komen. Deze maatregelen zijn doorgaans zeer kostbaar en kunnen feitelijk alleen worden gerechtvaardigd, als er daadwerkelijk een ecologisch probleem met zware metalen bestaat. Toetsing aan het MTR biedt hiervoor onvoldoende basis. Immers, overschrijding van het MTR betekent niet per sé dat er een ecologisch probleem bestaat. Overschrijding van het MTR moet worden geïnterpreteerd als een *potentieel* risico voor het ecosysteem. Nader onderzoek op locatie is nodig om te bepalen of er sprake is van een actueel risico. Voor koper was reeds bekend, dat de actuele risiconiveaus meestal hoger liggen (minder overschrijdingen) dan het MTR (Kramer et al., 2001; Zwolsman, 2005). Het is echter ook mogelijk dat actuele risico's over het hoofd worden gezien hoewel aan het MTR wordt voldaan (vals-positieve beoordeling).

In de praktijk wordt overschrijding van het MTR echter wel opgevat als een actueel ecologisch risico. Deze opvatting is te begrijpen, doordat er tot voor kort geen tools beschikbaar waren om actuele risico's van zware metalen in oppervlaktewater te bepalen. Daar is onlangs verandering in gekomen. In het kader van de Europese risico-beoordelingen van koper, zink en nikkel heeft de Universiteit van Gent, in samenwerking met verschillende internationale partners, "Biotic ligand modellen" (BLM) voor het voorspellen van lange-termijn (chronische) biologische beschikbaarheid en toxiciteit ontwikkeld. Met deze modellen is een actuele risico-beoordeling van zware metalen in water mogelijk, op basis van de locatiespecifieke waterkwaliteit (pH, DOC, hardheid etc.). De BLM modellen zijn gebaseerd op de meest recente wetenschappelijke inzichten over de biologische beschikbaarheid en toxiciteit van zware metalen in oppervlaktewater en zijn uitgebreid gevalideerd onder lab- en veldcondities. De resultaten van dit onderzoek zijn gepubliceerd in diverse artikelen in wetenschappelijke tijdschriften (zie verder bijlage IV).

Tegen deze achtergrond heeft STOWA aan Kiwa Water Research verzocht om advies uit te brengen over de feitelijke risico's van koper, nikkel en zink in de regionale wateren. Kiwa Water Research is hiertoe een samenwerking aangegaan met het laboratorium voor milieu-toxicologie en aquatische ecologie van de Universiteit van Gent, dé expert op het gebied van BLM toepassingen in het waterbeheer. Het bureau EURAS (Gent) heeft technische assistentie verleend bij de uitvoering van de berekeningen. De waterschappen Hunze en Aa's, Velt en Vecht, Regge en Dinkel, Vallei en Eem, De Dommel en HH Schieland en Krimpenerwaard waren actief betrokken bij de uitvoering van het project.

## 1.2 DOELSTELLING VAN HET PROJECT

Het project heeft tot doel om de actuele risico's van koper, nikkel en zink in beeld te brengen in een groot aantal regionale wateren. Dit is een belangrijk gegeven voor de onderbouwing van eventuele maatregelen die door waterbeheerders moeten worden genomen om de goede chemische resp. ecologische toestand volgens de KRW te bereiken.

Het project bestaat uit de volgende onderdelen:

- Bepaling van de variabelen die de biologische beschikbaarheid van zware metalen bepalen, inclusief de dynamiek van deze variabelen in ruimte en tijd;
- Afleiding van locatiespecifieke normen voor koper, nikkel en zink, met behulp van het BLM model (HC5 waarden);
- Bepalen van potentiële en actuele risico's voor koper, nikkel en zink, door toetsing van opgeloste metaalconcentraties aan het MTR resp. de HC5 waarden;
- Discussie over de implicaties van regionale normstelling voor zware metalen (probleem perceptie, afwenteling).

## 1.3 BELEIDSMATIG KADER

Het Europese voorstel van de Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen van 17 juli 2006 staat expliciet toe om rekening te houden met biologische beschikbaarheid en achtergrondgehalten bij de beoordeling van ecologische risico's. Dit is als volgt omschreven in Annex 1, deel C, punt 3 van de Dochterrichtlijn:

*"If natural background concentrations for metals are higher than the EQS value or if hardness, pH or other water quality parameters affect the bioavailability of metals, Member States may take this into account when assessing the monitoring results against the EQS. If they choose to do so, the calculation methods set up pursuant to Article 2(5) is compulsory."*

Ook het Nederlandse beleid onderschrijft de noodzaak om rekening te houden met biologische beschikbaarheid van verontreinigingen. De Decemhernota 2006 zegt hierover het volgende (p. 77):

*"Verder geldt dat een curatieve aanpak van locale normoverschrijding alleen gewenst is als dit daadwerkelijk tot verbetering van de ecologische kwaliteit leidt. Dit hangt onder andere samen met de biologische beschikbaarheid van de verontreiniging.(...) Dit aspect is belangrijk, omdat bijvoorbeeld metalen, PCB's en PAK's in het water vaak beperkt biologisch beschikbaar zijn."*

Beleidsmatig gezien past de beoordeling van ecologische risico's op basis van biologische beschikbaarheid in de zogenaamde 2e-lijns-risicobeoordeling van de waterkwaliteit. Deze locatiespecifieke risicobeoordeling is aanvullend op de toetsing aan een generieke norm (1e-lijnsrisicobeoordeling), zoals het MTR (inmiddels vervangen door de MKE). Wanneer de generieke norm wordt overschreden, kan toetsing aan een locatiespecifieke norm opportuun zijn. De leidende gedachte hierbij is dat maatregelen die geen ecologische verbetering tot gevolg hebben, niet zinvol zijn.

Er is op dit moment nog geen overeenstemming over de exacte methodiek waarop biologische beschikbaarheid zou kunnen worden toegepast in de risicobeoordeling. De Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen zegt hierover het volgende (Artikel 2.5):

“The Commission may, in accordance with the procedure referred to in Article 21(2) of Directive 2000/60/EC, set up the compulsory calculation methods referred to in the second paragraph of point 3 of Part C of Annex I to this Directive”.

De verplichte rekenmethodiek waarnaar deze tekst verwijst zal naar alle waarschijnlijkheid zijn geënt op de methodiek die wordt gebruikt in de lopende Europese risicobeoordeling van koper, nikkel en zink (zie bijlage IV). Hierbij worden BLM's gebruikt, zij het op verschillende wijze per metaal. Voor nikkel (een prioritaire stof) worden de normen niet door de lidstaten afgeleid, maar opgelegd door de Europese Commissie. Echter, ook hierbij zal biologische beschikbaarheid naar alle waarschijnlijkheid een rol spelen. Het precedent bestaat reeds voor cadmium (ook een prioritaire stof), waarvan de normen afhankelijk zijn gesteld van de hardheid van het water (zie tabel 1).

TABEL 1

EU NORMEN VOOR CADMIUM, ALS FUNCTIE VAN DE HARDHEID

Klasse	Hardheid (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	AA-EQS (µg/l) Inland waters	MAC-EQS (µg/l) Inland + other
1	< 40	< 0,08	< 0,45
2	40-50	0,08	0,45
3	50-100	0,09	0,6
4	100-200	0,15	0,9
5	> 200	0,25	1,5

AA = annual average (jaargemiddelde concentratie)

MAC = maximum allowable concentration (maximale concentratie)

EQS = Environmental Quality Standard (waterkwaliteitsnorm)

## 2

## WERKWIJZE

## 2.1 MEETPROGRAMMA WATERSCHAPPEN

Een overzicht van het uitgevoerde meetprogramma wordt gegeven in tabel 2. Criteria voor de selectie van de locaties waren o.a. de verwachte mate van verontreiniging en een grote variatie in fysisch-chemische waterkwaliteit, zodat een representatieve dataset zou worden verkregen. In totaal zijn 216 metingen verkregen voor de fysisch-chemische parameters en ca. 200 metingen voor koper, nikkel en zink. Om verschillende redenen varieerde de feitelijke uitvoering van het meetprogramma per waterschap (zie tabel 2).

TABEL 2 MONSTERNAME LOCATIES EN MEETFREQUENTIE (JULI-DECEMBER 2006)

Waterschap	Monstername locatie	Code	n
De Dommel	Boven Dommel, grens België	240011	6
De Dommel	Beneden Dommel, Den Bosch	240025	6
De Dommel	Kleine Dommel, Tongelre	240047	6
De Dommel	Groote Beerze	240082	5
De Dommel	Reusel, Diesen	240103	5
De Dommel	Nieuwe Ley, Tilburg	240116	5
Hunze en Aa's	Oostermoerse vaart	4101	4
Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa	1106	4
Hunze en Aa's	Afw.kanaal Van Duurswold	5101	4
Hunze en Aa's	Drentse Aa	2101	3
Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa	1103	3
Regge en Dinkel	Beneden Regge	01.406	6
Regge en Dinkel	Nieuwe Stroomkanaal	05.401	6
Regge en Dinkel	Linderbeek	07.401	6
Regge en Dinkel	Hagmolenbeek	20.435	6
Regge en Dinkel	Kanaal Almelo, De Haandrik	24.401	6
Regge en Dinkel	Beneden Dinkel	30.401	6
Regge en Dinkel	Dinkelkanaal	33.401	6
Regge en Dinkel	Boven Dinkel	40.408	6
Schieland/Kr.	Zevenhuizerplas	00040	7
Schieland/Kr.	Kralingse Plas	00067	7
Schieland/Kr.	Rottemeren Noord	00120	7
Schieland/Kr.	Noordelijke Dwarsweg	00608	7
Schieland/Kr.	Gemaal de Kooi	01201	7
Schieland/Kr.	t.h.v. AWZI Bergambacht	KOP 0813	7
Vallei en Eem	Arkervaart nabij sluis	26053	6
Vallei en Eem	Luntersebeek te Scherpenzeel	28003	6
Vallei en Eem	Heelsumsebeek te Heelsum	29051	6
Vallei en Eem	Zijdewetering te Veenendaal	29727	6
Vallei en Eem	Barneveldsebeek te Amersfoort	29738	6

Waterschap	Monstername locatie	Code	n
Vallei en Eem	Heiligenbergerbeek, Amersfoort	29742	6
Vallei en Eem	Valleikanaal te Amersfoort	29771	6
Vallei en Eem	Eem te Eemdijk	29775	6
Velt en Vecht	Sleenerstroom (beek)	csle65	5
Velt en Vecht	Schoonebeekerdiep, bij de grens	dsdi01	5
Velt en Vecht	Randwaterleiding bij de grens	irwl01	5
Velt en Vecht	Vecht, Ommen	mvec55	5
Velt en Vecht	Rheezerwaterleiding, Moskuilen	nrhw67	2
Velt en Vecht	Dooze, Bergentheimerveen	odob95	5

De parameters die werden gemeten zijn weergegeven in tabel 3. Dit parameterpakket komt overeen met het in december 2006 gegeven advies aan het cluster MRE voor aanpassing van het KRW meetprogramma van 2007 (Zwolsman en Peijnenburg, 2006). Het cluster MRE heeft dit advies overgenomen en gecommuniceerd met de waterbeheerders in februari 2007.

TABEL 3 WATERKwaliteitsparameters die ten behoeve van het project zijn gemeten

algemeen	anionen	kationen	zware metalen
Temperatuur	chloride	natrium	koper (opgelost en totaal)
pH	sulfaat	kalium	nikkel (opgelost en totaal)
zwevend stof	bicarbonaat	calcium	zink (opgelost en totaal)
DOC		magnesium	

## 2.2 ANALYSE VAN OPGELOSTE METALEN

De bepaling van opgeloste metalen is nieuw voor de meeste waterschappen. Een juiste bepaling van opgeloste metalen is echter niet eenvoudig. In bijlage I wordt hier nader op ingegaan. Een belangrijk aspect is het voorkomen van verontreiniging van de monsters, met name tijdens de filtratie. De filtratie kan zowel in het veld worden uitgevoerd, als in het laboratorium. Filtratie in het veld heeft als voordeel dat een snelle scheiding tussen zwevend stof en water wordt verkregen, maar is gevoeliger voor verontreiniging dan filtratie onder gecontroleerde condities in het laboratorium. Voor de Sterlab accreditatie is een filtratie in het veld verplicht.

Ter controle van de opgeloste metaal bepalingen zijn metingen van totaal metaal uitgevoerd. De opgeloste metaalconcentraties dienen uiteraard kleiner te zijn dan de totaal metaal concentraties. In de praktijk komt het regelmatig voor dat de opgeloste metaal concentraties hoger zijn dan de totaal metaal concentraties. Dit kwam voor bij alle waterschappen (zie tabel 4). Een mogelijke verklaring hiervoor is verontreiniging van de opgeloste monsters tijdens de filtratie of meting van opgelost en totaal metaal in verschillende monsters.

TABEL 4 PERCENTAGE VAN HET AANTAL MONSTERS WAARVOOR OPGELOST METAAL GROTER IS DAN TOTAAL METAAL, PER WATERSCHAP

Waterschap	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)
De Dommel	26	5	6
Hunze en Aa's	20	(a)	13
Regge en Dinkel	14	8	2
Schieland/Kr.	34	21	50
Vallei en Eem	7	5	(b)
Velt en Vecht	23	12	(b)

(a) niet toetsbaar: alle metingen onder de rapportagegrens

(b) niet toetsbaar vanwege tekort aan decimalen



De rapportagegrenzen voor de opgeloste metalen variëren per waterschap (Tabel 5). Voor een toetsing aan het MTR is het uiteraard noodzakelijk dat de rapportagegrens onder het MTR ligt. Alle rapportagegrenzen voldeden aan dit criterium, behalve die van zink bij WS Hunze en Aa's (MTR = 9,4 µg/l; rapportagegrens = 10 µg/l). Bij zink concentraties < 10 µg/l (alle metingen van WS Hunze en Aa's) is aangenomen dat de echte waarde lager was dan het MTR.

TABEL 5                      **RAPPORTAGEGRENZEN VOOR OPGELOSTE METALEN, PER WATERSCHAP (IN µG/L)**

Waterschap	Cu	Zn	Ni
De Dommel	1,0	3	1,5
Hunze en Aa's	0,7	10	2,5
Regge en Dinkel	0,7	4	0,7
Schieland/Kr.	1,0	5	1,0
Vallei en Eem	1,0	5	1,0
Velt en Vecht	1,0	5	1,0

Ook het aantal decimalen waarin opgeloste metalen werden gerapporteerd (bij concentraties < 10 µg/l) verschilde per waterschap, nl. nul decimalen bij WS Velt en Vecht en WS Vallei en Eem, en 1 decimaal bij de overige waterschappen. In het eerste geval ontstaan problemen bij de toetsing aan het MTR voor opgelost nikkel en zink. Immers, een waarde van opgelost nikkel van 5 µg/l betekent dat de feitelijke concentratie kan liggen tussen 4,5 en 5,5 µg/l, terwijl het MTR 5,1 µg/l bedraagt. Een opgelost zink gehalte van 9 µg/l kan in principe boven het MTR liggen (9,4 µg/l), hoewel de kans daarop niet groot is (dit geldt nl. alleen voor metingen tussen 9,4 en 9,5 µg/l). Alleen voor koper levert dit geen problemen op in de MTR toetsing, maar het is analytisch niet fraai om koper zonder decimaal te rapporteren (idem voor nikkel en zink). In voorkomende gevallen werd een opgelost zink gehalte van 9 µg/l geacht onder het MTR te liggen, en een opgelost nikkel gehalte van 5 µg/l werd in 50% van de gevallen (om en om) aangemerkt als een MTR overschrijding.

### 2.3 VERWIJDEREN INCOMPLETE MEETREEKSEN EN BEHANDELING ATYPISCHE MONSTERS

De volgende werkwijze werd gevolgd voor het berekenen van de HC5 voor monsters met niet volledig gerapporteerde fysico-chemie. Indien één van de parameters DOC, Ca, Mg, Na of pH ontbrak, werd het monster verwijderd uit de dataset (aangezien dit cruciale parameters zijn voor de biobeschikbaarheid van één of meerdere metalen; zie bijlage IV). Indien waarden voor andere – minder relevante - parameters (b.v. K, Cl, SO<sub>4</sub> of HCO<sub>3</sub>) ontbraken werden deze vervangen door het gemiddelde van de waarnemingen van dezelfde locatie op de andere meettijdstippen.

In twee gevallen werden DOC waarden onder de rapportagegrens opgegeven (< 5 mg/l). Dit betrof twee locaties van HH Schieland en Krimpenerwaard. Op de overige (zes) meettijdstippen werden op deze locaties veel hogere DOC waarden gevonden: 13-17 mg/l (HHSK 00067) en 9-17 mg/l (HHSK 01201). Het vermoeden bestaat dan ook dat de lage DOC waarden worden veroorzaakt door een meetfout. Omdat de DOC concentratie de bepalende parameter is voor de biologische beschikbaarheid van zware metalen, zijn de resultaten van de BLM berekeningen voor beide monsters verworpen.

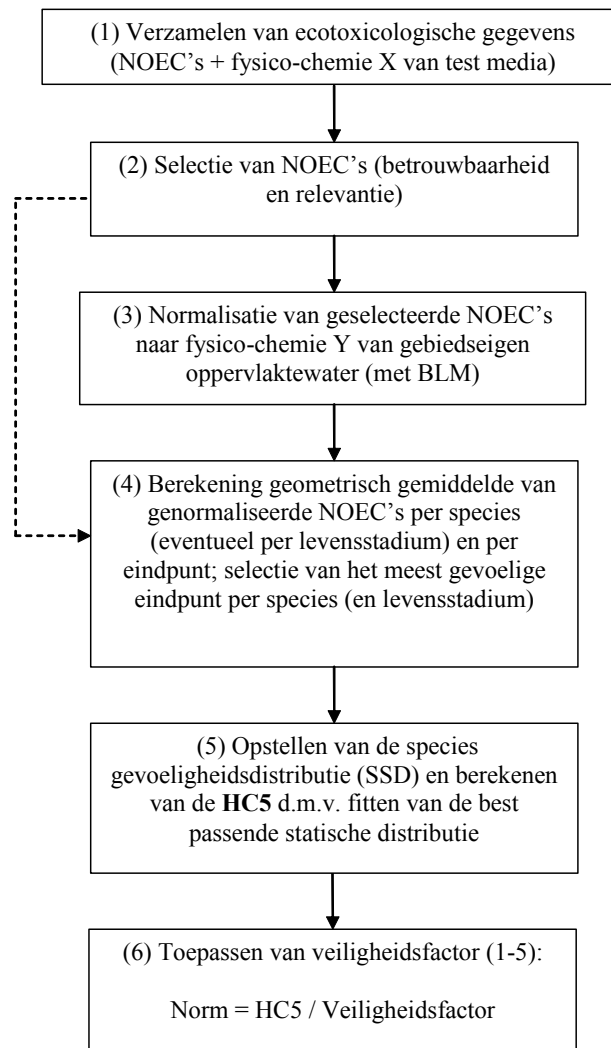
In één geval was de bicarbonaat concentratie lager dan de rapportagegrens (5 mg/l). Het betrof een meting in de Groote Beerze waar bicarbonaat altijd laag is. In dit geval werden de BLM berekeningen uitgevoerd met de helft van de rapportagegrens als inputgegeven (2,5 mg/l).

Dit resulteert niet in belangrijke onzekerheid, omdat lage bicarbonaat gehalten gepaard gaan met lage pH (in dit geval: pH = 5,6), waarbij de binding van zware metalen met (bi)carbonaat sowieso verwaarloosbaar is.

## 2.4 BEPALING VAN LOCATIESPECIFIEKE NORMEN MET HET BLM

### 2.4.1 SAMENVATTING VAN DE METHODIEK

De waterkwaliteitsmetingen werden gebruikt als invoer voor de BLM modellen, waarmee voor elke locatie, op elk tijdstip van monstername, een locatiespecifieke norm (HC5) voor koper, nikkel en zink werd berekend, uitgaande van zorgvuldig geselecteerde ecotoxicologische gegevens uit de wetenschappelijke literatuur. In bijlage IV is gedetailleerd aangegeven wat de theoretische achtergrond is van het BLM, hoe de procedure in zijn werk gaat, en welke keuzen zijn gemaakt. In figuur 1 wordt de gevolgde methodiek op hoofdlijnen samengevat. De methodiek is opgebouwd uit zes stappen, die in de volgende paragrafen op hoofdlijnen worden beschreven.



Figuur 1. Gevolgde procedure voor het afleiden van lokatiespecifieke normen voor gebiedseigen water met fysico-chemie Y. De correctie voor biologische beschikbaarheid (toepassing BLM) vindt plaats in stap 3. De stippellijn geeft de methode weer zonder correctie voor biobeschikbaarheid (bijv. afleiding MTR).

#### 2.4.2 STAP 1: VERZAMELEN VAN ECOTOXICOLOGISCHE GEGEVENS

De eerste stap in het afleiden van een HC5 waarde voor Cu, Zn en Ni is het verzamelen van gegevens over de chronische toxiciteit (worst case) van deze metalen voor zoetwater organismen. Er is gezocht naar data gepubliceerd in de wetenschappelijke literatuur en onderzoeksrapporten. Van iedere studie is zoveel mogelijk informatie geïnventariseerd om in de volgende fase tot een gedegen selectie van betrouwbare en relevante toxicologische gegevens te kunnen komen. Informatie die van belang is betreft o.a. het geteste organisme, het levensstadium (b.v. larve, juveniel, adult), de duur van het experiment, het bestudeerde eindpunt (b.v. mortaliteit, groei, reproductie), de fysico-chemie van het water waarin het toxicologische experiment uitgevoerd werd, de geteste concentraties van het metaal, de waargenomen effecten bij elke concentratie, de toegepaste technieken van dataverwerking en, vanzelfsprekend, de NOEC (No Observed Effect Concentration = "veilige concentratie"). Het doel van deze eerste fase is het verzamelen van een zo uitgebreid mogelijke dataset van NOEC waarden voor een zo breed mogelijke waaier aan organismen van verschillende taxonomische groepen en trofische niveaus (vissen, invertebraten, algen, planten, etc.).

Voor de huidige studie is de gegevensverzameling gebaseerd op de ecotoxicologische datasets die momenteel gebruikt worden bij de EU risicobeoordeling van koper, nikkel en zink (EU-RA). Voor koper (Rapporteur Italy, 2006) en nikkel (Rapporteur Denmark, 2006) werden de datasets ongewijzigd overgenomen omdat de beschikbare informatie volledig up-to-date was (meest recente toxicologische data stammen uit 2006). Voor zink werd de EU-RA dataset (Rapporteur The Netherlands, 2006), welke slechts data bevatte tot en met 2003, aangevuld met meer recente toxicologische gegevens. Hiertoe werd een literatuurstudie uitgevoerd via de ISI Web of Science.

#### 2.4.3 STAP 2: SELECTIE VAN BETROUWBARE EN RELEVANTE NOEC'S

Alle gegevens die in de eerste fase zijn verzameld zijn onderworpen aan een uitgebreide screening op betrouwbaarheid en relevantie. De precieze selectiecriteria die gehanteerd zijn omtrent betrouwbaarheid en relevantie in de EU-RA van Cu, Ni en Zn kunnen teruggevonden in deze rapporten. Hieronder worden enkele belangrijke aspecten toegelicht.

*Betrouwbaarheid* heeft te maken met de inherente kwaliteit van een studie en is voornamelijk gerelateerd aan de gebruikte methodologie van de toxicologische test, de gebruikte dataverwerking en de rapportage van de resultaten. Bijvoorbeeld dienen de toxicologische testen bij voorkeur uitgevoerd te zijn volgens standaard testprocedures voorgeschreven door organisaties zoals OECD of ISO, of ze moeten daar tenminste nauw bij aan sluiten (b.v. voor organismen waarvoor geen standaardprocedures bestaan). Ook dient de testduur van een experiment te voldoen aan bepaalde criteria om als een chronisch experiment beschouwd te kunnen worden (op basis van levenscyclus of standaard voorgeschreven testduur).

*Relevantie* heeft te maken met de mate waarin een ecotoxicologische test geschikt is voor het beoordelen van ecologische risico's. Zo mogen normaal gezien enkel data gebruikt worden van blootstellingen aan één metaal (geen mengsels van metalen). Bij voorkeur worden ook enkel die experimenten gebruikt waarbij de bestudeerde eindpunten nauw in relatie staan met effecten op populatieniveau (b.v., wél: mortaliteit, groei, reproductie, ontluiking; niet: biochemische of fysiologische eindpunten zoals activiteit van een enzym of verstoorde osmoregulatie). Een ander zeer belangrijk punt is de fysisch-chemische samenstelling van het gebruikte testmedium. Ten eerste moet deze afdoende gerapporteerd zijn. De rapportage van

pH en hardheid is daarbij een minimumvereiste. De rapportage van het DOC gehalte, of tenminste de mogelijkheid om een redelijke schatting hiervan uit te voeren is een andere.

#### 2.4.4 STAP 3: NORMALISATIE VAN NOEC'S MET BEHULP VAN HET BLM

NOEC data moeten gecorrigeerd worden voor biobeschikbaarheid alvorens ze verder te gebruiken ter berekening van normen, ongeacht of dit generieke normen zijn (bijv. het MTR) of locatiespecifieke normen (HC5 waarden). Dit is noodzakelijk omdat de originele NOEC dataset een mix van verschillende testmedia en fysisch-chemische omstandigheden omvat. BLM's zijn in staat om deze correctie voor biobeschikbaarheid uit te voeren. Op dit moment zijn voor de metalen koper, nikkel en zink chronische BLM's ontwikkeld én gevalideerd voor 3 à 5 organismen, op tenminste drie trofische niveaus (alg, watervlo en vis). De vraag wat er moet gebeuren met organismen waarvoor geen specifieke BLM ontwikkeld werd, wordt in bijlage IV behandeld.

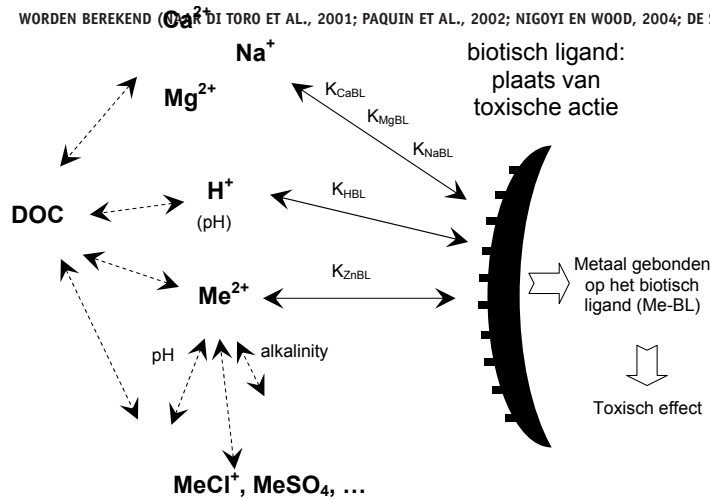
Voor het modelleren en voorspellen van biobeschikbaarheid en toxiciteit van metalen wordt het BLM algemeen beschouwd als de state-of-the-art (Janssen et al., 2002; Paquin et al., 2002; Nigoyi en Wood, 2004). Het BLM integreert de bestaande kennis over (a) metaal complexatie in de waterfase door organische (DOC) en anorganische componenten (chloride, sulfaat, bicarbonaat etc.); (b) competitie tussen vrije metaal-ionen en macro-ionen (calcium, magnesium, natrium) voor bindingsplaatsen op de uitwendige biologische membraan van organismen (bijv. epitheel van kieuwen, celmembraan van algen); (c) fysiologische mechanismen van toxiciteit van metalen voor organismen.

Een schematisch overzicht van alle interacties waarmee het BLM rekening houdt, wordt gegeven in Figuur 2. De figuur kan op hoofdlijnen als volgt worden gelezen:

- (a) Stippellijnen geven complexatie reacties weer. Het vrije metaal ion,  $Me^{2+}$ , vormt anorganische complexen met liganden zoals  $OH^-$  (pH afhankelijk),  $CO_3^{2-}$  (bepaald door alkaliniteit),  $SO_4^{2-}$  en  $Cl^-$ .  $Me^{2+}$  en ook het complex  $MeOH^+$  kunnen binden aan opgeloste organische stof (DOC). DOC werd (voor alle wateren) verondersteld te bestaan uit een bepaald percentage actief fulvozuur, gebaseerd op chemische calibraties van het model voor natuurlijke wateren, nl. 40% voor Ni (Van Laer et al., 2006), 50% voor Cu (De Schamphelaere et al., 2003) en 61% voor Zn (Cheng et al., 2005).  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  en  $H^+$  concurreren met  $Me^{2+}$  voor bindingsplaatsen op DOC. De concentratie van  $Me^{2+}$  wordt berekend met het speciatiemodel WHAM V voor Cu en Zn (Tipping, 1994) en met WHAM VI voor Ni (Tipping, 1998), uitgaande van de samenstelling van het water en de opgeloste metaalconcentratie.
- (b) Volle lijnen geven de bindingsreacties op het biotisch ligand (BL, plaats van toxische actie) weer. Op basis van de berekende speciatie en de bindingsconstanten voor het BL ( $K_{BL}$ ) wordt de concentratie van metaal berekend die gebonden is op het BL, nl.  $[Me-BL]$ . Het is  $[Me-BL]$  die de toxicologische respons bepaalt. Zowel de vorming van complexen als de competitie ter hoogte van het BL verlagen  $[Me-BL]$  en dus de toxiciteit. Volgens het centrale BLM-concept bepaalt  $[Me-BL]$  direct de grootte van de toxische respons, onafhankelijk van de samenstelling van het water. De relatie tussen  $[Me-BL]$  en de toxische respons is de intrinsieke gevoeligheid van het organisme.  $[Me-BL]$  is bijgevolg constant bij een bepaald effectniveau, b.v. bij de NOEC is de  $[Me-BL]=[Me-BL]_{NOEC}$ . Wanneer  $[Me-BL]_{NOEC}$ , de konstanten  $K_{BL}$  én de fysico-chemie van een oppervlaktewater gekend zijn, kan het BLM op de inverse manier berekenen welke opgeloste metaalconcentratie  $[Me]$  nodig is zodat precies deze  $[Me-BL]_{NOEC}$  bereikt wordt op het BL. Deze  $[Me]$  vormt dan de gecorrigeerde NOEC in dat water (als  $\mu g/l$ ).

FIGUUR 2

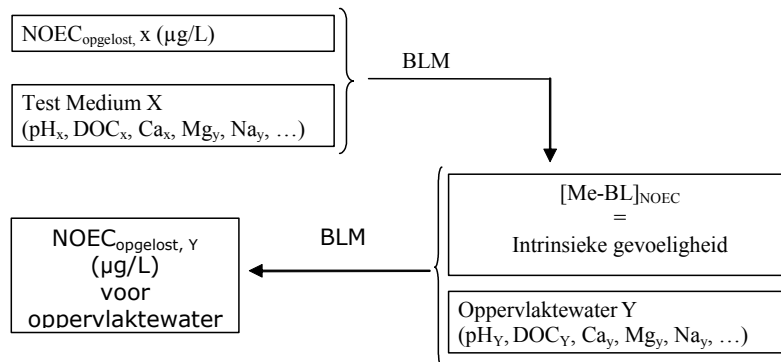
OVERZICHT VAN HET BIOTIC LIGAND MODEL (BLM) WAARMEE DE BIOLOGISCHE BESCHIKBAARHEID EN TOXICITEIT VAN ZWARE METALEN KAN WORDEN BEREKEND (CORTI TORO ET AL., 2001; PAQUIN ET AL., 2002; NIGOYI EN WOOD, 2004; DE SCHAMPHELAERE ET AL., 2005)



In figuur 3 wordt stapsgewijs toegelicht hoe de BLM's in deze studie gebruikt werden om NOEC data te corrigeren voor biobeschikbaarheid en te normaliseren (=vertalen) naar een andere fysisch-chemische waterkwaliteit. In een eerste stap wordt de  $NOEC_{opgelost}$  van het metaal (als  $\mu\text{g/l}$ ) samen met de fysico-chemie van het testmedium X opgegeven aan het BLM (zie figuur 3). Het BLM kan dan berekenen hoeveel metaal er gebonden is op het biotisch ligand bij dit NOEC niveau, de  $[Me-BL]_{NOEC}$ . Het houdt hierbij rekening met zowel complexatie als met de competitieve interacties ter hoogte van het biotisch ligand (zie figuur 2). De  $[Me-BL]_{NOEC}$  is een maat voor de intrinsieke gevoeligheid van het organisme. In dit geval geeft het de hoeveelheid metaal weer die gebonden mag zijn op het biotisch ligand zonder dat dit organisme schadelijke effecten zal ondervinden (zie definitie NOEC). Belangrijk is dat deze  $[Me-BL]_{NOEC}$  onafhankelijk is van de fysico-chemie van het water waarin het betreffende organisme blootgesteld wordt. We kunnen deze intrinsieke gevoeligheid  $[Me-BL]_{NOEC}$  dan ook gebruiken op de inverse manier. Wanneer men immers de fysico-chemie van een oppervlaktewater Y kent, dan kan men met het BLM op de inverse manier precies berekenen hoeveel opgelost metaal er in dat water Y aanwezig moet zijn om precies dezelfde hoeveelheid metaal te binden op het biotisch ligand, nl.  $[Me-BL]_{NOEC}$ . Deze concentratie is dan de voorspelde  $NOEC_{opgelost}$  voor oppervlaktewater Y. De NOEC waargenomen in testmedium X is op die manier genormaliseerd naar oppervlaktewater Y.

FIGUUR 3

SCHEMA VAN DE NORMALISATIEPROCEDURE TER CORRECTIE VAN TOXICOLOGISCHE GEGEVENS VOOR BIOBESCHIKBAARHEID; HET BLM "VERTAALT" DE CHRONISCHE NOEC VAN TESTMEDIUM X NAAR OPPERVLAKTEWATER Y, OP BASIS VAN DE FYSISCH-CHEMISCHE WATERKwaliteit VAN TESTMEDIUM X EN OPPERVLAKTEWATER Y



#### 2.4.5 STAP 4: AGGREGATIE VAN NOEC DATA EN SELECTIE GEVOELIGSTE EINDPUNT

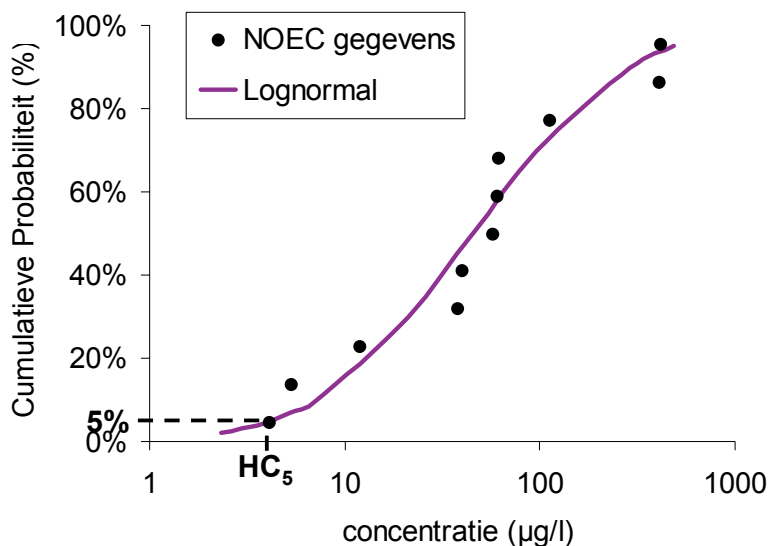
Nadat alle individuele NOEC gegevens op de hierboven uitgelegde manier genormaliseerd zijn, kan de volgende stap in de gegevensverwerking beginnen. Voor verschillende soorten organismen zal, zelfs na de onder stap 2 vernoemde dataselectie, meer dan één NOEC waarde overblijven, soms zelfs voor meerdere eindpunten (mortaliteit, reproductie, groei, ontluiking) en/of meerdere levensstadia (b.v. ei, larve, juveniel, adult). In dergelijke gevallen werd in de huidige studie de methodiek van de EU risicobeoordeling nauwgezet gevolgd, volgens de volgende stappen:

- Groepeer de NOEC waarden per levensstadium en per eindpunt;
- Bereken per levensstadium en per eindpunt de geometrisch gemiddelde NOEC;
- Wanneer voor eenzelfde eindpunt meerdere levensstadia onderzocht werden en wanneer er een duidelijk verschil is in gevoeligheid tussen deze stadia, wordt de NOEC geselecteerd van het meest gevoelige stadium (=laagste NOEC);
- Selecteer het meest gevoelige eindpunt (=laagste NOEC).

#### 2.4.6 STAP 5: OPSTELLEN VAN DE SSD CURVE EN AFLEIDEN VAN DE HC5

De finale genormaliseerde NOEC data (voor alle 216 watermonsters uit deze studie) werden in de volgende stap gebruikt om de zogenaamde verdeling van de soortengevoeligheid ("species sensitivity distribution" of kortweg SSD) te bepalen en daaruit de HC5 af te leiden. De basisveronderstelling van het SSD concept is dat de gevoeligheid van soorten kan worden beschreven door een statistische distributie (Posthuma et al., 2002). De beschikbare toxiciteitsgegevens (bijv. NOEC waarden) worden gezien als een onderdeel van deze distributie en worden gebruikt om het type distributie en zijn parameters te schatten. In figuur 4 wordt een hypothetisch voorbeeld getoond van een lognormale distributie die geschat wordt op basis van een reeks NOEC waarden. Elk van de individuele punten stelt de chronische NOEC van één soort voor.

FIGUUR 4 HYPOTHETISCHE SSD CURVE EN AFLEIDING VAN HET HC5 NIVEAU



Door het fitten van de SSD curve, ook wel "statistische extrapolatie" genoemd, kan de concentratie worden bepaald die overeenkomt met een bepaald percentiel van deze distributie en dus met een bepaald beschermingsniveau. De keuze van het percentiel en het ecologische beschermingsniveau is een beleidsbeslissing maar meestal wordt een beschermingsniveau van 95% gehanteerd (idem voor MTR). Het 95% beschermingsniveau wordt bepaald als het 5de

percentiel van de soortengevoeligheidsdistributie, zoals grafisch is weergegeven in figuur 4. De concentratie die overeenkomt met deze 5de percentiel wordt de HC5 genoemd, of voluit de “Hazardous Concentration for 5% of the organisms”. Theoretisch kent 95% van de soorten een NOEC waarde die kleiner dan of gelijk is aan deze HC5. Eenvoudiger gesteld, komt het erop neer dat bij concentraties lager dan de HC5, minstens 95% van de biologische soorten beschermd wordt tegen chronische effecten. Dit beschermingsniveau is identiek aan dat van het MTR.

De MTR waarden voor opgeloste metalen zijn volgens dezelfde statistische extrapolatiemethode (SSD schatting) afgeleid (Crommentuijn et al., 1997). Toch zijn er een aantal belangrijke verschillen in de manier waarop de MTR waarden tot stand kwamen en de manier waarop HC5 waarden in de huidige studie berekend werden (zie bijlage VI voor een gedetailleerde bespreking). Het belangrijkste verschil is dat Crommentuijn et al. (1997) geen correctie voor biobeschikbaarheid toegepast hebben op de originele NOEC waarden. Alle NOEC waarden, hoewel verkregen in testmedia met uiteenlopende fysico-chemie, werden in hun studie ongecorrigeerd gebruikt om de SSD te schatten en de HC5 af te leiden. Destijds waren geen geavanceerde modellen zoals het BLM beschikbaar om dergelijke correcties mogelijk te maken.

Tot slot brengt de statistische schatting van de HC5 uiteraard ook met zich mee dat er een betrouwbaarheidsinterval geassocieerd is met deze HC5. De methodiek van de EU risicobeoordeling raadt aan om de mediaan van dit interval te gebruiken als het beschermingsniveau. Deze concentratie wordt ook wel de HC5(50%) genoemd. In de huidige studie is deze HC5(50%) bepaald door middel van een parametrische bootstrap techniek (Verdonck et al., 2001). Het zijn deze HC5(50%) waarden, gecorrigeerd voor biobeschikbaarheid op elke plaats en elk tijdstip, die uiteindelijk vergeleken werden met de opgeloste metaal concentraties op dezelfde plaats en hetzelfde tijdstip, via het berekenen van de zgn. “risk characterisation ratio” (RCR):

$$RCR = \text{Opgeloste metaalconcentratie} / \text{HC5(50\%)}$$

Wanneer de RCR groter is dan 1, dan voorspelt het SSD concept dat meer dan 5% van de organismen ter plaatse schadelijke effecten zal ondervinden van het aanwezige metaal. In deze studie worden metingen met een RCR > 1 dus verondersteld een ecologisch risico in te houden voor het aquatische milieu.

#### 2.4.7 STAP 6: TOEPASSEN VAN EEN VEILIGHEIDSFACOR

In de EU risicobeoordeling van zink en nikkel wordt een veiligheidsfactor van twee toegepast op de HC5 om tot de PNEC (=norm) te komen (DEPA, 2006; RIVM, 2006). Het gebruik van een veiligheidsfactor kan echter, naar de mening van de auteurs van dit rapport, niet objectief worden onderbouwd en is in wezen een beleidsmatige keuze. Ook de ecotoxicologische commissie die de EC adviseert (CSTEE) deelt deze mening, zoals verwoord in de CSTEE Opinion over de Cadmium Risk Assessment (2004):

*“The CSTEE has concerns about this procedure as there is neither scientific rationale nor evidence which allows an objective selection of the additional safety factor magnitudes.”*

Om deze reden zijn de in deze studie berekende HC5 waarden niet verder aangepast (zie ook bijlage IV voor meer details).

### 2.4.8 OMGANG MET MEETGEGEVENS BUITEN DE GEVALIDEERDE GRENZEN VAN HET BLM

Het BLM is afgeleid en gevalideerd binnen bepaalde grenzen voor de fysisch-chemische waterkwaliteit (zie tabel 6). Een analyse leerde dat van de huidige 216 meetreeksen 11% niet binnen de grenzen van het Cu-BLM lag, 12% niet binnen de grenzen van het Zn-BLM en 16% niet binnen de grenzen van het Ni-BLM (zie bijlage II). Aan de ondergrens van calcium of hardheid werd steeds voldaan. Het probleem lag meestal in een te hoge pH (al dan niet gecombineerd met een te hoge calcium concentratie of hardheid). In een klein aantal gevallen was de pH lager dan de benedengrens van de BLM's.

TABEL 6  
GRENZEN VOOR DE FYSISCH-CHEMISCHE WATERKwalITEIT WAARBINNEN HET BLM KAN WORDEN TOEGEPAST, IN DE EUROPESE RISK ASSESSMENTS (RA) EN IN DEZE STUDIE

	Cu-BLM (Volgens RA)	Ni-BLM (Volgens RA)	Zn-BLM (Volgens RA)	Zn-BLM* (Deze studie)
pH	6 – 8.5	5.9 – 8.2	6 – 9	6 – 8
Hardheid (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	10 – 360	6 – 320	24 – 250	-
Ca (mg/l)	-	-	-	5 – 160

\* Voor Zn zijn de grenzen gebaseerd op De Schampelaere et al. (2005); er worden grenzen opgelegd aan calcium in plaats van hardheid omdat calcium een veel belangrijker beschermend effect heeft op de toxiciteit dan magnesium.

Wanneer de fysico-chemie van een bepaald water buiten de BLM grenzen ligt is het vrij onvoorspelbaar hoe de berekende locatiespecifieke HC5 waarden zich zullen verhouden tot de werkelijke HC5 waarden. In dergelijke gevallen kunnen geen harde conclusies getrokken worden. Hoewel pragmatische interpretaties wel mogelijk zijn, is deze materie te complex om in een beperkt aantal eenvoudige vuistregels te gieten. De interpretatiemogelijkheden hangen immers sterk af van het metaal waarover het gaat, maar ook van de aard van het niet voldoen aan de grenzen (b.v. te hoge pH, te hoge hardheid). Dergelijke interpretaties dienen best op een case-by-case basis te gebeuren.

Wanneer pragmatische interpretaties niet wenselijk zijn of nog te veel ruimte voor onzekerheid laten, kan ook aan meer wetenschappelijke benaderingen gedacht worden. Het uitvoeren van ecotoxicologische testen met gevoelige organismen in het betreffende oppervlaktewater is een mogelijkheid. Een techniek die vaak gebruikt wordt om te identificeren of er een probleem met metalen bestaat, is een Toxiciteits Identificatie Evaluatie (TIE) (bijv. Van Sprang et al., 2001). In dezelfde context werd bijvoorbeeld zelfs een Ni-BLM ontwikkeld voor *Ceriodaphnia dubia* (het meest gevoelige organisme) specifiek voor pH waarden >8.2. Dergelijke modellen en experimenten kunnen toelaten om een wetenschappelijk beter gefundeerd oordeel te kunnen vellen.

Het is belangrijk om op te merken dat het feit dat 11-16% van de meetreeksen niet voldoen aan de grenzen waarbinnen het BLM mag worden toegepast, geen afbreuk doet aan het algemene beeld van deze studie. Daarvoor is het percentage van de meetreeksen buiten de grenzen van het BLM te gering. Bovendien werden de BLM grenzen meestal overschreden vanwege een te hoge pH, waarbij de toxische effecten van koper en zink relatief beperkt zijn (zie hoofdstuk 3). De toxiciteit van nikkel neemt echter wel toe bij stijgende pH en daarom is er momenteel binnen het kader van de EU risico-evaluatie van nikkel bijkomend onderzoek aan de gang naar hoe men moet omgaan met wateren met een pH > 8.2.



#### 2.4.9 OMGANG MET NATUURLIJKE ACHTERGRONDCONCENTRATIES

De KRW dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen laat toe om de aanwezigheid van natuurlijke achtergrondconcentraties van metalen in rekening te brengen bij normtoetsing, zonder daarbij reeds een methodiek voor te schrijven. De methodiek die hiertoe soms voorgesteld wordt (b.v. Zn RAR, RIVM, 2006; Crommentuijn et al., 1997) is het zogenaamde “principe van toegevoegd risico” (“Added Risk Approach”). Deze benadering gaat ervan uit dat lokale ecosystemen niet negatief beïnvloed worden door de concentratie van een metaal die van nature aanwezig is en dat enkel de antropogeen toegevoegde concentratie bijdraagt tot de toxiciteit. Volgens dit principe moet de lokale achtergrondconcentratie worden opgeteld bij de lokatiespecifieke HC5 om tot de uiteindelijke norm te komen (zie b.v. Crommentuijn et al., 1997).

In deze studie hebben wij echter de aanbevelingen gevolgd van de CSTE (2004b), die stelt dat er nog teveel onzekerheden omtrent deze methodiek zijn om deze correct toe te passen (Zie bijlage VI voor een gedetailleerde bespreking van deze onzekerheden). De in de huidige studie gevolgde benadering voor het afleiden van locatiespecifieke normen is bijgevolg het “principe van het totale risico” (“Total Risk Approach”). Deze benadering stelt dat de biologische/ecologische respons van organismen/ecosystemen gerelateerd is aan de biobeschikbare, totale som van achtergrondconcentratie plus de antropogeen toegevoegde concentratie (CSTE, 2004b).

Het gelijkschakelen van de locatiespecifieke norm met de HC5 zonder het toevoegen van de locatiespecifieke natuurlijke achtergrond, kan beschouwd worden als een conservatieve benadering (t.o.v. het wel bijtellen van de achtergrond) – omdat lagere (scherpere) normen berekend worden. Niets sluit echter uit om achteraf, wanneer men metaalconcentraties boven de HC5 vindt, te onderzoeken of het probleem eventueel te wijten is aan natuurlijk verhoogde metaalconcentraties (b.v. door geochemische processen).

# 3

## RESULTATEN EN DISCUSSIE

### 3.1 FYSISCH-CHEMISCHE WATERKWALITEIT

De resultaten van het meetprogramma zijn integraal weergegeven in bijlage II. In bijlage III worden de resultaten voor de belangrijkste parameters grafisch gepresenteerd, waarbij de temporele variatie van de waterkwaliteit per locatie is weergegeven. De locaties zijn per waterschap gerangschikt.

Een overzicht van de fysisch-chemische waterkwaliteit voor de hele dataset (216 meetreeksen) wordt gegeven in tabel 7. Uit deze tabel blijkt dat er een grote variatie aan watertypen is bemonsterd, zoals ook de bedoeling was. Zo varieert de pH van 5,5 (zuur) tot 9,1 (alkalisch), DOC van 1,7 tot 45 mg/l, en de hardheid van 51 tot 482 mg CaCO<sub>3</sub>/l (dit zijn de belangrijkste variabelen die de biobeschikbaarheid van zware metalen bepalen).

TABEL 7 SAMENVATTING VAN DE FYSISCH-CHEMISCHE WATERKWALITEIT VAN DE GEHELE DATASET (N=216)

		Min.	10-perc.	50-perc.	90-perc.	Max.
Temp	°C	1,8	7,5	16	21,8	26,9
ZST	mg/l	1	4	10	27	93
pH		5,5	6,9	7,5	8,1	9,1
TOC	mg/l	2,4	6,7	12	22	34
DOC	mg/l	1,7	6,7	12	23	45
Ca	mg/l	14	33	63	100	170
Mg	mg/l	3,7	5,4	7,8	19	38
hardheid	mg CaCO <sub>3</sub> /l	51	106	192	340	482
Na	mg/l	10	17	37	85	182
K	mg/l	2,9	6,1	12	20	91
SO <sub>4</sub>	mg/l	10	25	52	140	240
Cl	mg/l	19	30	53	150	220
HCO <sub>3</sub>	mg/l	1,2	41	170	280	390

### 3.2 KOPER, NIKKEL EN ZINK – POTENTIËLE RISICO'S

De gemeten concentraties voor koper, nikkel en zink staan eveneens in bijlage II en worden samengevat in tabel 8. In deze tabel is ook het MTR opgenomen, ter vergelijking. Voor de totaal metaal concentraties is deze vergelijking indicatief, omdat de totaal metaal concentraties niet zijn omgerekend naar een zwevend stof concentratie van 30 mg/l (zoals het toetsprotocol voorschrijft). De metingen van totaal metaal waren in deze studie enkel bedoeld als check op de bepaling van opgeloste metalen. De focus ligt op opgeloste metalen, omdat die worden getoetst aan de HC5 waarden die worden berekend met de BLM methodiek. De KRW schrijft ook voor dat opgeloste metalen worden getoetst aan de norm, niet totaal metaal.

TABEL 8

SAMENVATTING VAN DE KOPER, NIKKEL EN ZINK CONCENTRATIES IN DE GEHELE DATASET

		Min.	10-perc.	50-perc.	90-perc.	Max.	MTR
Opg Cu	µg/l	< 0,7	1	2	4,2	8,3	1,5
Opg Ni	µg/l	< 1	2	3,8	9,8	33	5,1
Opg Zn	µg/l	< 4	6	9	30	170	9,4
Tot Cu*	µg/l	< 0,7	1,1	2,6	5,8	31	3,8
Tot Ni*	µg/l	< 1	2,0	4,2	12	34	6,3
Tot Zn*	µg/l	< 4	6,1	14	46	590	40

\* niet gecorrigeerd voor zwevend stof

Formeel vindt een toetsing aan het MTR plaats op basis van de 90-percentiel waarde van een jaarreeks op een gegeven locatie. In deze studie kiezen we voor een andere aanpak, omdat we slechts een halve jaarreeks per locatie ter beschikking hebben. Er is voor gekozen om de individuele metingen van de opgeloste metalen te toetsen aan het MTR, en de resultaten te aggregeren per waterschap en voor de totale dataset. De mate van MTR overschrijding is een maat voor het potentiële ecologische risico. De bepaling van het actuele ecologische risico vindt op dezelfde manier plaats, maar dan worden de opgeloste metaalconcentraties getoetst aan de locatiespecifieke normen (HC5 waarden) in plaats van het MTR.

In de volledige dataset wordt het MTR voor opgelost koper door 58% van de (individuele) metingen overschreden. Voor opgelost zink geldt dit voor 32% van de metingen en voor opgelost nikkel is dat 26%. Wanneer de metingen per waterschap worden bekeken (zie tabel 9), blijkt koper het meest algemeen MTR overschrijdend (42-74%). Voor nikkel en zink verschilt de situatie sterk van waterschap tot waterschap. Zo zijn er geen MTR overschrijdingen door nikkel waargenomen bij WS Vallei en Eem, terwijl bij WS de Dommel relatief veel nikkel overschrijdingen voorkomen (71%). Dit kan voor een belangrijk deel worden verklaard door geochemische processen: pyriet oxydatie in de ondergrond is een grote bron van nikkel in beken als de Groote Beerze en de Reusel (Lüers, 2007). Voor zink zijn geen overschrijdingen gevonden in het beheergebied van WS Hunze en Aa's (NB te hoge detectielimiet), terwijl ook hier WS de Dommel ongunstig afsteekt (81% van de metingen > MTR). Hier spelen menselijke invloeden een grote rol: de Boven Dommel wordt zwaar belast met een cocktail van lozingen vanuit de industrie (o.a. een zinkfabriek in België), zuiveringen en overstorten (Lüers, 2007).

TABEL 9

PROCENTUELE OVERSCHRIJDING VAN HET MTR VOOR OPGELOSTE METALEN, PER WATERSCHAP

Waterschap	Cu	Ni	Zn	n
De Dommel	71	71	81	21
Hunze en Aa's	63	25	0*	16
Regge en Dinkel	48	23	17	48
Schieland/Kr.	73	27	14	40
Vallei en Eem	42	0	48	48
Velt en Vecht	74	44	41	27

\* alle metingen < 10 µg/l (MTR = 9,4 µg/l)

### 3.3 KOPER, NIKKEL EN ZINK – ACTUELE RISICO'S

De door het BLM berekende locatiespecifieke normen (HC5 waarden) voor opgelost koper, nikkel en zink zijn eveneens vermeld in bijlage II en worden samengevat in tabel 10. Uit deze tabel blijkt dat de HC5 waarden doorgaans (veel) hoger liggen dan het MTR. Zo ligt de 10-percentiel waarde van alle HC5 waarden voor koper op 20 µg/l, oftewel 13 x MTR. Voor nikkel en zink ligt de 10-percentiel waarde van de HC5 op een niveau van ca. 4 x MTR. De minimale HC5 waarde van koper ligt rond het MTR, voor nikkel en zink is de minimale HC5 waarde ca. 2 x MTR. Hieruit mag worden geconcludeerd dat het MTR in het algemeen overbeschermend is voor koper, nikkel en zink.

TABEL 10

SAMENVATTING VAN DE HC5 WAARDEN EN DE RCR-WAARDEN VOOR KOPER, NIKKEL EN ZINK VOOR DE HELE DATASET

		Min.	10-perc.	50-perc.	90-perc.	Max.	% [Me]> HC5
HC5 Cu	µg/l	1,3	20	37	84	135	1,0
HC5 Ni	µg/l	12	21	34	56	100	0,0
HC5 Zn	µg/l	18	32	64	118	206	4,5
							<b>%RCR&gt;1</b>
RCR(Cu) = [Cu]/HC5		<0,01	<0,01	0,05	0,13	1,30	1,0
RCR(Ni) = [Ni]/HC5		<0,01	0,04	0,10	0,25	0,92	0,0
RCR(Zn) = [Zn]/HC5		<0,01	<0,01	0,11	0,50	4,71	4,5

Wanneer de HC5 wordt vergeleken met de opgeloste metaalconcentraties (tabel 10, laatste kolom) blijkt dat de HC5 voor nikkel in geen enkele meting wordt overschreden; voor koper gebeurt dit 2 maal (1,0%) en voor zink 9 maal (4,5%). Zelfs als een veiligheidsfactor van 2 zou worden gehanteerd, is de normoverschrijding door koper en nikkel zeer beperkt (n = 3, oftewel 1,5% van de metingen), maar het aantal overschrijdingen door zink neemt flink toe (n = 21, oftewel 11% van de metingen). Overigens wordt het gebruik van een veiligheidsfactor niet ondersteund door de auteurs van dit rapport, zoals is uiteengezet in paragraaf 2.4.7.

In het tweede deel van Tabel 10 wordt voor alle metingen het quotiënt gegeven van de opgeloste metaal concentraties en de berekende HC5 waarden (RCR). Er is sprake van een actueel ecologisch risico als  $RCR > 1$ . De RCR waarden zijn over het algemeen  $\ll 1$ , zie bijv. de mediane waarden van de RCR in tabel 10 (variërend van 0,05 tot 0,11). Ook de 90ste percentiel van de RCR waarden zijn alle  $< 1$ , nl. 0,13 voor Cu, 0,25 voor Ni en 0,50 voor Zn. De maximale RCR waardes zijn 0,9 voor nikkel, 1,3 voor koper en 4,7 voor zink.

De meetreeksen waarin de HC5 wordt overschreden zijn vermeld in tabel 11. In acht van de tien gevallen betreft het locaties in het beheergebied van WS De Dommel. De oorzaak van de HC5 overschrijdingen kan liggen in hoge zinkconcentraties (d.w.z. verontreiniging), zoals het geval is in de Boven Dommel en de Zijdewetering (WS Vallei en Eem). Anderzijds kan de HC5 ook worden overschreden bij minder hoge metaalconcentraties in kwetsbare wateren (lage pH, laag DOC), zoals het geval is in de Groote Beerze en de Dooze te Bergentheimerveen (WS Velt en Vecht).

TABEL 11 MEETREEKSEN WAARVOOR DE HC5 VAN KOPER OF ZINK WERD OVERSCHREDEEN (RCR &gt; 1: VET)

Waterschap	Locatie	Datum	T (°C)	pH	DOC (mg/l)	Hardheid mg CaCO <sub>3</sub> /l	HCO <sub>3</sub> mg/l
De Dommel	Boven Dommel	2006-08-23	16,3	7,0	10,0	120	76
De Dommel	Boven Dommel	2006-09-11	15,9	7,0	4,1	113	91
De Dommel	Boven Dommel	2006-10-10	15,1	7,1	4,2	133	92
De Dommel	Boven Dommel	2006-11-07	11,2	7,1	4,7	139	96
De Dommel	Groote Beerze	2006-08-23	14,6	5,8	6,9	94	6
De Dommel	Groote Beerze	2006-09-19	15,2	5,5	5,5	83	5
De Dommel	Groote Beerze	2006-10-31	11,2	5,8	4,0	90	7
De Dommel	Nieuwe Ley	2006-08-18	17,1	6,9	14,4	103	67
Velt en Vecht	Dooze (odob95 )	2006-10-19	13,0	6,0	7,8	59	1
Vallei en Eem	Zijdewetering	2006-08-28	16,8	7,3	13,0	142	207

TABEL 11 (VERVOLG)

Locatie	Datum	Opg Cu (µg/l)	Opg Zn (µg/l)	HC5 Cu (µg/l)	HC5 Zn (µg/l)	RCR (Cu) = Cu/HC5	RCR (Zn) = Zn/HC5
Boven Dommel	2006-08-23	2,4	170	62	52	0,04	<b>3,25</b>
Boven Dommel	2006-09-11	1,3	89	24	32	0,05	<b>2,76</b>
Boven Dommel	2006-10-10	1,2	120	26	35	0,05	<b>3,46</b>
Boven Dommel	2006-11-07	<1	120	27	41	<0,04	<b>2,90</b>
Groote Beerze	2006-08-23	5,9	110	4,9	23	<b>1,21</b>	<b>4,71</b>
Groote Beerze	2006-09-19	3,2	25	2,5	28	<b>1,30</b>	0,91
Groote Beerze	2006-10-31	<1	27	3,1	20	<0,3	<b>1,33</b>
Nieuwe Ley	2006-08-18	6	60	45	46	0,13	<b>1,30</b>
Dooze (odob95)	2006-10-19	< 1	28	11	21	<0,1	<b>1,36</b>
Zijdewetering	2006-08-28	2	100	51	79	0,04	<b>1,27</b>

### 3.4 IDENTIFICATIE VAN KWETSBARE WATEREN

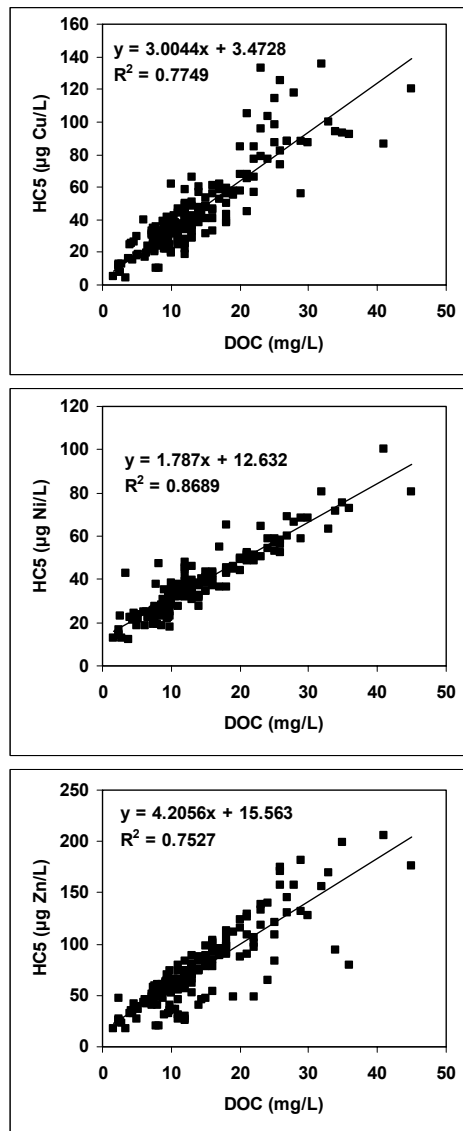
*Kwetsbare wateren* kan men definiëren als wateren waarin de fysico-chemie dusdanig is dat de biologische beschikbaarheid van zware metalen relatief groot is. De DOC concentratie en de pH spelen hierin een belangrijke rol. Uit een analyse van de resultaten is gebleken dat er een lineair verband bestaat tussen de, door het BLM berekende, HC5 waarden en de DOC concentratie (zie figuur 5). Dit lineaire verband verklaart reeds een zeer groot deel van de variabiliteit van de HC5 waarden, nl. 77% voor koper, 87% voor nikkel en 75% voor zink (de waarden van R<sup>2</sup> in figuur 5). In principe zou men dus reeds een indicatieve schatting van een locatiespecifieke norm voor koper, nikkel en zink kunnen maken op basis van deze regressievergelijkingen, voorzover de fysico-chemie ligt binnen de toepasbaarheidsgrenzen van het BLM (zie tabel 6). De regressievergelijkingen die uit de dataset zijn afgeleid luiden als volgt:

$$\begin{aligned} \text{Cu:} & \quad \text{HC5 } (\mu\text{g/l}) = 3.0 \text{ DOC (mg/l)} + 3.5 \\ \text{Ni:} & \quad \text{HC5 } (\mu\text{g/l}) = 1.8 \text{ DOC (mg/l)} + 12.6 \\ \text{Zn:} & \quad \text{HC5 } (\mu\text{g/l}) = 4.2 \text{ DOC (mg/l)} + 15.6 \end{aligned}$$

FIGUUR 5

## HC5 WAARDEN ALS FUNCTIE VAN DE DOC CONCENTRATIE

(GEBASEERD OP DE MEETREEKSEN DIE VALLEN BINNEN DE BLM-GRENZEN VOOR PH EN HARDHEID)



De voorspelling van de HC5 met behulp van de DOC concentratie leidt uiteraard tot een zekere afwijking t.o.v. de met het BLM berekende HC5 waarde. Door het grafisch uitzetten van deze afwijkingen t.o.v. relevante parameters zoals pH, hardheid, alkaliteit en natrium is gevonden dat deze afwijkingen het meeste verband hielden met de pH (zie bijlage VII). Daarom, en ook omdat er belangrijke onderlinge correlaties tussen deze fysico-chemische parameters bestonden, werd gekozen om enkel verder te werken met pH als additionele verklarende factor voor de huidige dataset. Uit deze analyse (zie bijlage VII) is gebleken dat de HC5 waarden van koper en zink bij pH waarden < 6,5 resp. < 7 significant lager zijn dan berekend met bovenstaande vergelijkingen. Met andere woorden: zure wateren zijn relatief gevoelig voor koper en zink. Voor nikkel werd juist gevonden dat de HC5 waarden dalen bij stijgende pH (vanaf pH 7,5). Alkalische wateren zijn dus relatief gevoelig voor nikkel.

In tabel 12 worden de meest kwetsbare wateren in de dataset voor koper en zink vermeld. Deze wateren zijn geselecteerd op basis van structureel lage HC5 waarden voor koper en/of zink. De Springendalse Beek is toegevoegd aan het overzicht, omdat uit eerder onderzoek is gebleken dat dit een zeer gevoelig water is. De gevoeligheid van de geselecteerde wateren voor koper en zink is te herleiden tot een lage pH (Dooze), een lage DOC concentratie (Heelsumse Beek) of een combinatie van beide factoren (Groote Beerze, Springendalse Beek).

TABEL 12 MEEST KWETSBARE WATEREN VOOR KOPER EN ZINK IN DE DATASET

Waterschap	Locatie	Datum	pH	DOC mg/l	Ca mg/l	Cu HC5 µg/l	Zn HC5 µg/l
De Dommel	Groote Beerze	2006-02-28	6,1	3,4	25	4,4	18
De Dommel	Groote Beerze	2006-06-28	5,6	3,4	24	1,3	23
De Dommel	Groote Beerze	2006-08-23	5,8	6,9	26	4,9	23
De Dommel	Groote Beerze	2006-09-19	5,5	5,5	24	2,5	28
De Dommel	Groote Beerze	2006-10-31	5,8	4,0	26	3,1	20
Regge en Dinkel	Springendalse Beek*	2000-01-10	6,53	1,5	20	3,8	13
Vallei en Eem	Heelsumsebeek	2006-06-27	7,52	2,5	37	13	27
Vallei en Eem	Heelsumsebeek	2006-07-25	7,70	2,8	41	13	22
Vallei en Eem	Heelsumsebeek	2006-09-28	7,37	2,4	40	12	26
Vallei en Eem	Heelsumsebeek	2006-10-18	7,46	2,4	41	12	26
Vallei en Eem	Heelsumsebeek	2006-12-01	6,69	2,6	38	8	24
Velt en Vecht	Dooze	2006-08-22	6,5	11	19	25	27
Velt en Vecht	Dooze	2006-09-20	6,1	8,3	16	10	20
Velt en Vecht	Dooze	2006-10-19	6,0	7,8	15	11	21
Velt en Vecht	Dooze	2006-11-14	6,2	12	16	18	25

\* informatie uit het project Kopertox (Kramer et al., 2001)

De structureel meest gevoelige wateren voor nikkel zijn vermeld in tabel 13. De oorzaak van de hoge gevoeligheid is een lage DOC concentratie (Heelsumse Beek), een hoge pH (Zevenhuizerplas en Rottemeren noord), of een combinatie van beide factoren (Kanaal Almelo).

TABEL 13 MEEST KWETSBARE WATEREN VOOR NIKKEL IN DE DATASET

Waterschap	Locatie	Datum	pH	DOC mg/l	Ca mg/l	Ni HC5 µg/l
Regge & Dinkel	Kanaal Almelo	2006-08-02	8,1	3,8	68	12
Regge & Dinkel	Kanaal Almelo	2006-08-24	8,1	8,7	54	19
Regge & Dinkel	Kanaal Almelo	2006-10-19	8,0	8,1	65	19
Schieland/Kr.	Rottemeren noord	2006-10-04	8,6	7,3	117	12
Schieland/Kr.	Rottemeren noord	2006-08-01	9,1	12	95	12
Schieland/Kr.	Rottemeren noord	2006-07-03	8,7	14	96	18
Schieland/Kr.	Zevenhuizerplas	2006-08-09	8,6	9,9	87	16
Schieland/Kr.	Zevenhuizerplas	2006-07-10	8,5	11	87	19
Schieland/Kr.	Zevenhuizerplas	2006-06-29	8,5	12	83	19
Vallei en Eem	Heelsumse Beek	2006-07-25	7,70	2,8	41	13
Vallei en Eem	Heelsumse Beek	2006-06-27	7,52	2,5	37	14
Vallei en Eem	Heelsumse Beek	2006-10-18	7,46	2,4	41	15
Vallei en Eem	Heelsumse Beek	2006-09-28	7,37	2,4	40	16

In bijzondere situaties is het mogelijk dat de HC5 lager ligt dan het MTR. In dergelijke extreem kwetsbare wateren kan toetsing aan het MTR leiden tot een vals-positieve beoordeling, nl. men concludeert dat er “geen potentieel risico” is, terwijl er toch een actueel ecologisch risico bestaat. Een analyse van de dataset wijst uit dat deze situatie zich voor koper en zink kan voordoen bij een combinatie van lage DOC en lage pH waarden (zie bijlage VII). Voor nikkel komt dit probleem niet voor. Voor koper vallen combinaties van pH <6.2 en DOC <0.5 mg/l in de “gevaarzone”. Voor zink is deze zone iets breder, nl. pH < 6.6 en DOC < 2.5 mg/l. Deze omstandigheden kan men aantreffen in sommige bovenlopen van beken op zand, met name indien deze beken ontspringen in een gemineraliseerd zandpakket (arm aan organische stof). Voorbeelden van extreem kwetsbare wateren zijn de Groote Beerze en de Springendalse Beek.

### 3.5 AFWENTELING

Bij de eventuele praktische implementatie van biologische beschikbaarheid in de (2e-lijns) risicobeoordeling van zware metalen dient te worden onderzocht in hoeverre afwenteling naar benedenstreams gelegen wateren van belang is. Met name de afwenteling vanuit de regionale wateren naar de Rijkswateren is in dat opzicht relevant. Immers, de DOC concentratie in de hoofdsystemen van de regionale wateren is relatief hoog (orde 10-20 mg/l) ten opzichte van de DOC concentratie in de Rijn en de Maas (3-4 mg/l). De Rijn en de Maas zijn dus in principe gevoeliger voor de effecten van koper, nikkel en zink dan de regionale hoofdsystemen.

Er bestaan echter vooralsnog geen overtuigende aanwijzingen dat koper, nikkel of zink nadelige effecten veroorzaken in de Rijn of de Maas. Uit BLM berekeningen blijkt dat de kritische HC5 waarden van koper, nikkel en zink niet worden overschreden in beide rivieren, indien op jaargemiddelde basis wordt getoetst (conform KRW protocol). In de Rijn liggen de jaargemiddelde concentraties van opgelost koper, nikkel en zink een factor 5 tot 10 onder de berekende HC5 waarden (zie tabel 14). In de Maas liggen de jaargemiddelde opgeloste koper en nikkel concentraties een factor 5 onder de HC5; voor zink is dat ruim een factor 2 (zie tabel 15). De individuele metingen van opgelost zink overschrijden in ca. 5% van de waarnemingen de HC5 waarde in de Maas, maar de jaargemiddelde concentraties voldoen wel aan de HC5.

TABEL 14 TOETSING VAN DE JAARGEMIDDELTE METAALCONCENTRATIES IN DE RIJN (LOBITH)  
AAN DE HC5 WAARDE (MEETGEGEVENS UIT WWW.WATERBASE.NL).

jaar	variabele	Opg Cu µg/l	Opg Ni µg/l	Opg Zn µg/l
2002	Gemiddeld	2,3	0,7	3,5
2003	Gemiddeld	3,1	1,4	5,8
2004	Gemiddeld	2,3	1,3	4,1
2005	Gemiddeld	2,0	1,4	6,0
HC5*		11,8	14,1	25,8
2002	Gem./HC5	0,20	0,05	0,14
2003	Gem./HC5	0,26	0,10	0,23
2004	Gem./HC5	0,19	0,09	0,16
2005	Gem./HC5	0,17	0,10	0,23

\* HC5: pH = 7,79; DOC = 3,0 mg/l; Ca = 71 mg/l (Kopertox; Kramer et al., 2001)



TABEL 15

TOETSING VAN DE JAARGEMIDDELTE METAALCONCENTRATIES IN DE MAAS (EIJSDEN) AAN DE HC5 WAARDE  
(MEETGEGEVENS UIT WWW.WATERBASE.NL)

Jaar	Variabele	Opg Cu µg/l	Opg Ni µg/l	Opg Zn µg/l
2002	Gemiddeld	2,3	2,8	8,5
2003	Gemiddeld	2,4	3,9	14,2
2004	Gemiddeld	1,9	3,1	12,5
2005	Gemiddeld	1,6	3,2	12,3
HC5*		11,3	14,3	28,9
2002	Gem./HC5	0,20	0,20	0,29
2003	Gem./HC5	0,21	0,27	0,49
2004	Gem./HC5	0,17	0,22	0,43
2005	Gem./HC5	0,14	0,23	0,42

\* HC5: pH = 7,74; DOC = 3,7 mg/l; Ca = 60 mg/l (Kopertox; Kramer et al., 2001)

Een tweede aandachtspunt voor afwenteling is de overgang van de rivieren naar de kustzone. In de eerste plaats omdat de DOC concentratie in de kustzone (ca. 1 mg/l) lager is dan die in de Rijn en de Maas. Echter, zelfs in de kustzone is de DOC concentratie voldoende hoog om tenminste koper verregaand te binden. In de Oosterschelde is bijvoorbeeld vastgesteld dat de concentratie aan koper bindende liganden 19 µg/l bedraagt, ruim voldoende om opgelost koper (ca. 1 µg/l) te complexeren. De vrij-koperconcentratie is dan ook zeer laag in de Oosterschelde en hetzelfde mag worden verwacht in de hele Nederlandse kustzone (Gerringa et al., 1996; 1998). Aan de andere kant zijn de fysiologische mechanismen van metalen toxiciteit voor mariene organismen mogelijk fundamenteel anders dan die voor organismen uit het zoete water. Daarom is het noodzakelijk om kennis omtrent vrije metaalconcentraties in de kustzone te vergelijken met ecotoxicologische gegevens voor mariene organismen. Jammer genoeg zijn er op dit moment minder betrouwbare ecotoxicologische gegevens bekend voor mariene organismen dan voor zoetwater organismen, waardoor er op dit moment nog steeds geen (of veel minder) goed onderbouwde normen voor het mariene milieu beschikbaar zijn. Op dit punt is nader (literatuur) onderzoek absoluut nodig om op een wetenschappelijk onderbouwde manier normen af te leiden ter bescherming van het mariene milieu. Belangrijk om te vermelden op dit punt is dat in het kader van de EU risicobeoordelingen voorstellen ter zake zijn gedaan voor zink en dat er gegevens ter discussie staan voor koper en nikkel (ingevolge specifieke onderzoeksprogramma's). Deze dossiers zouden in de toekomst mogelijk als leidraad kunnen dienen bij het onderzoeken van afwenteling met betrekking tot de kustzone.

### 3.6 AANZET VOOR EEN TOETS-PROTOCOL OP BASIS VAN BIOBESCHIKBAARHEID

In deze studie zijn individuele metingen van opgeloste metalen getoetst aan de norm, zowel voor de MTR toetsing als de HC5 toetsing. De KRW schrijft echter voor dat de jaargemiddelde concentratie aan de norm wordt getoetst. In dit verband dient te worden opgemerkt dat de HC5 waarde geen constante is, maar afhangt van de fysisch-chemische waterkwaliteit. Een toetsing van opgeloste metaalconcentraties aan de HC5 kan daarom alleen plaatsvinden op basis van individuele metingen. Het is echter mogelijk om de resultaten van de individuele toetsingen op te schalen naar een jaargemiddeld niveau. Een voorbeeld van de mogelijke aanpak staat in tabel 16, waarin een jaarreeks voor opgelost zink wordt gegeven op een hypothetische locatie, inclusief de HC5 waarden. De individuele metingen van opgelost zink liggen boven de HC5 in

drie maanden van het jaar (in februari, april en oktober). Echter, de jaargemiddelde concentratie van de toetsparameter [Zn]/HC5 is lager dan 1. Dat betekent dat de zink concentratie op deze locatie voldoet aan de norm in het bewuste jaar.

TABEL 16

HYPOTHETISCHE TOETSING VAN OPGELOST ZINK OP EEN GEGEVEN LOCATIE AAN DE HC5 WAARDE

Maand	Opg Zn (µg/l)	HC5 (µg/l)	RCR = Zn/HC5
Januari	25	43	0,59
Februari	32	27	1,20
Maart	30	52	0,57
April	40	32	1,24
Mei	34	35	0,98
Juni	20	41	0,48
Juli	35	42	0,83
Augustus	40	49	0,82
September	35	37	0,95
Oktober	38	30	1,27
November	32	40	0,80
December	23	30	0,77
Gemiddeld	32	38	0,87

Voor sommige metalen (cadmium, kwik) voorziet de KRW ook in een norm voor de maximale (opgeloste) concentratie, voor andere metalen is dat niet het geval (nikkel, lood). De hoogte van de maximale metaalconcentraties in een watersysteem, en de eventuele rol van biologische beschikbaarheid in die afweging, is vooral een politiek-beleidsmatige beslissing. Zolang daar geen duidelijkheid over is kan een toetsprotocol voor beoordeling van maximale (opgeloste) metaalconcentraties niet worden opgesteld.

# 4

## CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

### 4.1 CONCLUSIES

De Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen en het Nederlandse waterbeleid staan expliciet toe rekening te houden met biologische beschikbaarheid van zware metalen bij de beoordeling van ecologische risico's. Leidende gedachte hierbij is dat maatregelen die geen ecologische verbetering tot gevolg hebben, niet zinvol zijn.

Met behulp van Biotic Ligand Modellen (BLM) kan men meetreeksen voor (opgelost) koper, nikkel en zink corrigeren voor biologische beschikbaarheid, op basis van de locatiespecifieke waterkwaliteit. In de EU bestaat een breed draagvlak voor het gebruik van BLM's in de risico-beoordeling van metalen; er bestaat echter nog discussie over de exacte manier van implementatie.

De volledige dataset die in dit project is verkregen omvat 216 meetreeksen (aantal locaties x aantal tijdstippen). Het MTR voor opgelost koper wordt door 58% van de meetreeksen overschreden. Voor opgelost zink geldt dit voor 32% van de meetreeksen en voor opgelost nikkel is dat 26%. Voor nikkel en zink verschilt de situatie van waterschap tot waterschap. De grootste mate van MTR overschrijding is waargenomen bij WS De Dommel. Dit wordt niet alleen veroorzaakt door lozingen (zink); geochemische processen, zoals pyriet oxydatie, spelen ook een grote rol (nikkel).

De actuele risico's van koper, nikkel en zink zijn bepaald door toetsing van de opgeloste concentraties aan de HC5 waarden die via het BLM zijn berekend, op basis van de fysisch-chemische waterkwaliteit. De HC5 voor nikkel blijkt nergens te worden overschreden; voor koper gebeurt dit sporadisch (1,0%) en voor zink iets vaker (4,5% van de meetreeksen).

De oorzaak van de HC5 overschrijdingen kan liggen in hoge metaalconcentraties (bijv. zink in de Boven Dommel) of een kwetsbaar watertype (lage pH, laag DOC), zoals de Grootte Beerze, de Heelsumse Beek, en de Dooze te Bergentheimerveen.

Het verdisconteren van biologische beschikbaarheid in de risicobeoordeling leidt tot een sterke afname van de mate van normoverschrijding door koper, nikkel en zink. Het "landelijke zware metalen probleem" zoals dat in de Artikel-5 rapportages van de KRW is gesignaleerd (op basis van toetsing aan het MTR) leidt dus tot minder ecologische risico's dan voorheen gedacht.

Locale risico's van zware metalen kunnen ook na correctie voor biologische beschikbaarheid blijven bestaan. Hiervoor zijn twee oorzaken aan te geven: a) hoge metaalconcentraties (hot-spots), bijv. zink in de Boven Dommel) en b) kwetsbare wateren. De meest kwetsbare wateren voor koper en zink zijn de bovenlopen van beken op zand (lage pH, arm aan DOC), zoals de Grootte Beerze en de Springendalse Beek. In deze wateren is het zelfs mogelijk dat, hoewel aan het MTR wordt voldaan, er toch actuele ecologische risico's bestaan. Voor nikkel zijn de meest kwetsbare wateren ook arm aan DOC, maar juist met relatief hoge pH.

Uit een nadere analyse is gebleken dat er een sterk (lineair) verband bestaat tussen de, door het BLM berekende, HC5 waarden en de DOC concentratie. Het is mogelijk om op basis van deze verbanden een indicatieve schatting te maken van een locatiespecifieke norm voor koper, nikkel en zink, mits de pH en de hardheid van de meting liggen binnen de toepasbaarheidsgrenzen van het BLM. Wanneer de waterkwaliteit buiten de grenzen van het BLM valt, is specialistisch advies noodzakelijk om tot een locatiespecifieke beoordeling te komen.

Om biologische beschikbaarheid daadwerkelijk te kunnen implementeren in de normstelling dient te worden onderzocht, in hoeverre afwenteling naar benedenstrooms gelegen wateren optreedt. Het ruimtelijk verloop van de fysico-chemie (vnl. DOC, pH en hardheid) in het stroomgebied is hiervoor maatgevend. Er is sprake van een afname van de DOC concentratie, gaande van de hoofdsystemen in de regionale wateren, via de grote rivieren, naar de kustzone. Echter, BLM berekeningen wijzen uit dat de HC5 waarden voor koper, nikkel en zink (jaargemiddeld) niet worden overschreden in de Rijn (Lobith) en de Maas (Eijsden). Ook in de kustzone is de DOC concentratie voldoende hoog om tenminste koper in belangrijke mate te binden. Toch lijkt het verstandig om de mogelijkheid van afwenteling nader te onderzoeken.

#### 4.2 AANBEVELINGEN

In 2007 wordt een landelijk meetprogramma uitgevoerd onder de KRW. Het cluster MRE heeft aanbevolen om dit meetprogramma uit te breiden met alle relevante variabelen m.b.t. biologische beschikbaarheid van zware metalen. Door toepassing van het BLM op deze dataset kan voor het eerst een landelijk beeld worden verkregen van de actuele risico's van koper, nikkel en zink. Dit landelijke beeld is cruciaal voor de onderbouwing van de eventueel te nemen maatregelen, zowel landelijk als regionaal.

De resultaten van de KRW meetcampagne kunnen eveneens worden gebruikt om te onderzoeken of afwenteling van de zware metalen problematiek kan optreden, gaande van de regionale hoofdsystemen naar de grote rivieren en de kustzone. Dit inzicht is van belang voor een juiste probleemanalyse op het niveau van (deel)stroomgebieden.

Waterbeheerders wordt aanbevolen om een inventarisatie te maken van de kwetsbare wateren in hun beheergebied, omdat toetsing aan het MTR in dergelijke wateren niet per sé afwezigheid van ecologisch risico impliceert. Kwetsbare wateren kunnen worden gedefinieerd als wateren met een DOC concentratie  $< 2$  mg/l en een pH  $< 6,5$  (voor koper en zink) resp.  $> 8$  (voor nikkel). Een voorbeeld van een kwetsbaar watertype zijn bovenlopen van beken op zand.

Om waterbeheerders zelfstandig met BLM's te kunnen laten werken dient nog een lang traject te worden bewandeld. In de eerste plaats zullen de eigendomsrechten van de bestaande BLM's (voor koper, nikkel en zink) formeel moeten worden geregeld, net als het beheer en onderhoud van de modellen. De gebruiksvriendelijkheid van de BLM's zal moeten worden vergroot, zodat ook niet-specialisten met de modellen kunnen werken. Daarnaast zal een structurele vorm van ondersteuning wellicht nodig zijn, bijvoorbeeld in de vorm van een website of een helpdesk. Tenslotte is het van belang dat de BLM methodiek wordt geïntegreerd in bestaande beoordelingsinstrumenten voor de waterkwaliteit, zoals iBever. Voor deze integratie is tevens duidelijkheid nodig over de exacte wijze van normtoetsing (zie de hiervoor gegeven aanzet in paragraaf 3.6).

Echter, op dit moment kunnen waterbeheerders reeds een indicatieve indruk verkrijgen van de actuele ecologische risico's van koper, nikkel en zink, op basis van de gevonden lineaire verbanden tussen de DOC concentratie en de HC5 waarden (zie figuur 5). Wel dient te worden benadrukt dat deze relaties, hoewel verrassend goed, niet perfect zijn en dat er met bepaalde afwijkingen rekening dient gehouden te worden. Wanneer de fysisch-chemische waterkwaliteit (pH, hardheid) buiten de grenzen ligt van de BLM's waarmee de gevonden relaties zijn afgeleid wordt specialistisch advies uitdrukkelijk aanbevolen.

# LITERATUUR

Cheng, T., De Schampelaere, K., Lofts, S., Janssen, C. & Allen, H.E. (2005). Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in European surface waters. *Analytica Chimica Acta* 542: 230-239.

Commission of the European Communities (2006). Proposal for a directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, Brussels, 17 July 2006.

Crommentuijn, T., Polder, M.D. & van de Plassche, E.J. (1997). Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM report No. 601501001, Bilthoven.

CSTEE (2004a). Opinion on: the results of the Risk Assessment of: Cadmium Metal and Cadmium Oxide – Environmental Part. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment; European Commission; Health and Consumer Protection Directorate-General; Brussels; Adopted 28 May 2004.

CSTEE (2004b). Opinion on: The Setting of Environmental Quality Standards for the Priority Substances included in Annex X of Directive 2000/60/EC in Accordance with Article 16 thereof. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment; European Commission; Health and Consumer Protection Directorate-General; Brussels; Adopted 28 May 2004.

De Schampelaere, K.A.C., Vasconcelos, F.M., Heijerick, D.G., Tack, F.M.G., Delbeke, K., Allen, H.E. & Janssen, C.R. (2003). Development and field validation of a predictive copper toxicity model for the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22:2454-2465.

De Schampelaere, K.A.C., Heijerick, D.G. & Janssen, C.R. (2005). Design and analysis of toxicity tests for the development and validation of biotic ligand models for predicting metal bioavailability and toxicity. In: Ostrander G (Ed.). *Techniques in Aquatic Toxicology*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 385-409.

DEPA (2006). European Risk Assessment of Nickel and Nickel Compounds - Part 3.1. Aquatic Effects Assessment. Draft of 23 October 2006 submitted to the European Chemicals Bureau (Ispra, Italy). Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.

Gerringa, L.J.A., Poortvliet, T.C.W. & Hummel, H. (1996). Comparison of chemical speciation of copper in the Oosterschelde and Westerschelde estuaries, The Netherlands. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42: 629-643.

Gerringa, L.J.A., Hummel, H. & Poortvliet, T.C.W. (1998). Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. *Journal of Sea Research* 40: 193-203.

Janssen, C.R., Heijerick, D.G., De Schampelaere, K.A.C. & Allen, H.E. (2002). Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International* 28: 793-800.

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

Lüers, F. (2007). Waterschap De Dommel: Chemische vingerafdruk. Rapport U-07-01409, Waterschap De Dommel.

Niyogi, S. & Wood, C.M. (2004). Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science and Technology* 38:6177-6192.

Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.I., Galvez, F., Gensemer, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R., McGeer, J.C., Naddy, R.B., Playle, R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wood, C.M. & Wu, K.B. (2002). The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 133:3-36.

Posthuma, L., Suter, G.W. & Traas, T. P. (2002). *Species sensitivity distributions in ecotoxicology*. Lewis publishers.

RIVM (2006). Risk assessment zinc metal – environmental part. Final draft of 5 September 2006. submitted to the European Chemicals Bureau (Ispra, Italy). National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

Tipping, E. (1994). WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences* 20:973-1023.

Tipping, E. (1998). Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 4, 3-48.

Van Laer, L., Smolders, E., Degryse, F., Janssen, C.R., & De Schamphelaere, K.A.C. (2006). Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. *Analytica Chimica Acta* 578: 195-202.

Van Sprang, P., Van Gheluwe, M., Van Hyfte, A., Heijerick, D., Vandenbroele, M. & Verdonck, F. (2005). Voluntary risk assessment of copper, copper(IV)sulphate pentahydrate, copper(I)oxide, copper(IV)oxide and dicopperchloridetrihydroxide. Draft environmental report (version May 2005), submitted to the European Commission. European Copper Institute, Brussels.

Verdonck, F. A. M., Jaworska, J., Thas, O., & Vanrolleghem, P. A. (2001). Determining environmental standards using bootstrapping, Bayesian and maximum likelihood techniques: a comparative study. *Analytica Chimica Acta* 446: 429-438.

Zwolsman, J.J.G. (2005). Toxiciteit van koper in oppervlaktewater: een non-probleem? H2O, nr. 14/15: 35-38.

Zwolsman, J.J.G. & Peijnenburg, W.J.G.M. (2006). 2e-lijnsrisicobeoordeling ecologische risico's in oppervlaktewater; Wat te meten in 2007? Rapport KWR 06.112, Kiwa Water Research / RIVM.

## BIJLAGE I

# MONSTERNAME VOOR OPGELOSTE ZWARE METALEN

Opgeloste metalen worden reeds sinds de jaren '70 gemeten in Nederland, aanvankelijk door middel van AAS (vlam of grafietoven), sinds het einde van de jaren '90 met ICP-MS. De analytische chemie heeft duidelijke vorderingen gemaakt. Voor een juiste bepaling van opgeloste metalen in water is echter meer nodig. Medio jaren '80 werd duidelijk dat veel historische analyses van opgeloste metalen in water onbetrouwbaar zijn vanwege de contaminatie (verontreiniging) die gemakkelijk optreedt tijdens de monstername, in het bijzonder de filtratie. Voor zink werd dit treffend beschreven in het artikel van Shiller en Boyle (1985) in Nature. Ook voor andere (opgeloste) metalen werd duidelijk dat de effecten van contaminatie zeer groot kunnen zijn, als geen verregaande voorzorgsmaatregelen worden genomen (Windom et al., 1991). Dit oordeel geldt weliswaar voor datasets uit de USA, maar het ligt voor de hand dat de situatie in Nederland vergelijkbaar is.

Het kan niet voldoende worden benadrukt dat de grootste fouten in de bepaling van opgeloste metalen worden gemaakt tijdens de filtratiestap, en niet bij de analyse zelf. Een goede filtratie van opgeloste metalen is feitelijk specialistenwerk. Er bestaat geen officieel protocol voor de filtratie, maar op hoofdlijnen kan worden gesteld dat gewerkt moet worden met ultraschone (zuurgespoelde) materialen en dat elk contact met stofdeeltjes moet worden vermeden. Praktisch gezien betekent dit dat de filtratie bij voorkeur wordt uitgevoerd in een stofvrije omgeving (laminaire-flow kast) en dat materialen worden gebruikt die geen metalen uitlogen, zoals een teflon filtratieblok en speciale metaalfilters (commercieel verkrijgbaar). Materialen van PVC zijn absoluut uit den boze! Vanzelfsprekend zijn alle materialen (filtratieblok, filters, pincetten, monsterflessen van polyethyleen of polypropyleen) zuurgespoeld en grondig nagespoeld met ultrapuur water. De eerste 100 ml van het filtraat moet worden weggegooid, om een eventuele contaminatie vanuit het filter te minimaliseren. Het resterende filtraat (ca. 250 ml) wordt opgevangen en aangezuurd met 1 ml ultrapuur HNO<sub>3</sub>, waarna de gevulde monsterfles wordt bewaard in een afsluitbare plastic zak bij 4 °C. Om het effect van de voorbehandeling op de analyseresultaten in te schatten wordt bij elke filtratieronde een procedurele blanco meegenomen, die wordt verkregen door ultrapuur water te filtreren onder identieke condities als de watermonsters. De analyseresultaten dienen voor de procedurele blanco te worden gecorrigeerd.

Vanwege de hiervoor omschreven voorzorgsmaatregelen lijkt een filtratie in het veld minder geschikt te zijn dan een filtratie onder clean-room condities in het laboratorium. Daar staat tegenover dat een snelle filtratie voordelen biedt om adsorptie/desorptie processen tussen de opgeloste metalen en het zwevend stof te beperken. Een werkbaar compromis is dat de filtratie binnen een dag plaatsvindt in het laboratorium. Deze procedure wordt door RWS-RIZA gevolgd.

De analyse van de opgeloste metalen kan zowel plaatsvinden met AAS als ICP-MS, waarvoor NEN voorschriften bestaan. RWS-RIZA hanteert sinds 1998 ICP-MS als analysemethode (een



protocol is beschikbaar). De gewenste detectiegrenzen voor de analyse van opgeloste metalen liggen tenminste op het niveau van de normen waaraan wordt getoetst, liefst ruim daaronder. Dit is vooral kritisch voor opgelost cadmium (EU norm 0,08-0,25 µg/l) en opgelost koper (MTR = 1,5 µg/l). Voor opgelost nikkel (EU norm 20 µg/l, MTR = 5,1 µg/l) en opgelost zink (MTR = 9,4 µg/l) mag de detectiegrens geen probleem zijn. Het aantal decimalen waarin wordt gerapporteerd varieert per metaal: voor de normtoetsing zijn twee decimalen noodzakelijk voor cadmium en één voor koper; wenselijk is één decimaal voor nikkel en zink.

Samenvattend kan men concluderen dat een juiste bepaling van opgeloste metalen niet eenvoudig is. Ernstige fouten kunnen worden gemaakt als men zich niet voldoende realiseert welke verstoringen op kunnen treden tijdens monsternamen, filtratie en conservering. Een goede instructie en begeleiding van de waterschapslaboratoria die de monsternamen en analyses voor het eerst gaan uitvoeren wordt daarom aanbevolen. Dat dit geen overbodige luxe is, moge blijken uit het feit dat twee waterschapslaboratoria op dit moment hun monsters voor opgeloste metalen eerst aanzuren en vervolgens filtreren. Met een dergelijke voorbehandeling meet men iets dat tussen opgelost en totaal metaal in zit. Dit is zeker niet de bedoeling van het KRW meetprogramma in 2007.

#### LITERATUUR

- Shiller, A.M. & Boyle, E. (1985). Dissolved zinc in rivers. *Nature* 317: 49-52.
- Windom, H.L., Byrd, J.T., Smith, R.G. & Huan, F. (1991). Inadequacy of NASQAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environmental Science & Technology* 25: 1137-1142.

BIJLAGE II

# RESULTATEN VAN DE MEETCAMPAGNE EN DE BLM BEREKENINGEN

nr	Waterschap	Naam monsterlocatie	Monstername yyyy-mm-dd	Temp °C	Zw. stof mg/L
1	De Dommel	240011, Boven Dommel grens België	2006-02-08	6,6	58
2	De Dommel	240011, Boven Dommel grens België	2006-06-07	15,0	6
3	De Dommel	240011, Boven Dommel grens België	2006-08-23	16,3	5
4	De Dommel	240011, Boven Dommel grens België	2006-09-11	15,9	4
5	De Dommel	240011, Boven Dommel grens België	2006-10-10	15,1	16
6	De Dommel	240011, Boven Dommel grens België	2006-11-07	11,2	8
7	De Dommel	240025, Beneden Dommel, Den Bosch	2006-02-10	4,5	17
8	De Dommel	240025, Beneden Dommel, Den Bosch	2006-06-09	18,6	10
9	De Dommel	240025, Beneden Dommel, Den Bosch	2006-08-30	16,0	9
10	De Dommel	240025, Beneden Dommel, Den Bosch	2006-09-14	20,1	4
11	De Dommel	240025, Beneden Dommel, Den Bosch	2006-10-11	15,7	3
12	De Dommel	240025, Beneden Dommel, Den Bosch	2006-11-09	9,8	5
13	De Dommel	240047, Kleine Dommel Tongelre	2006-02-08	5,2	12
14	De Dommel	240047, Kleine Dommel Tongelre	2006-06-07	15,7	12
15	De Dommel	240047, Kleine Dommel Tongelre	2006-08-29	14,9	10
16	De Dommel	240047, Kleine Dommel Tongelre	2006-09-11	16,6	6
17	De Dommel	240047, Kleine Dommel Tongelre	2006-10-09	13,6	5
18	De Dommel	240047, Kleine Dommel Tongelre	2006-11-07	9,5	7
19	De Dommel	240082, Groote Beerze	2006-02-28	4,8	11
20	De Dommel	240082, Groote Beerze	2006-06-28	15,5	8
21	De Dommel	240082, Groote Beerze	2006-08-23	14,6	6
22	De Dommel	240082, Groote Beerze	2006-09-19	15,2	5
23	De Dommel	240082, Groote Beerze	2006-10-31	11,2	2
24	De Dommel	240103, Reusel, Diesen	2006-02-28	3,4	8
25	De Dommel	240103, Reusel, Diesen	2006-06-28	17,1	6
26	De Dommel	240103, Reusel, Diesen	2006-08-23	16,4	2
27	De Dommel	240103, Reusel, Diesen	2006-09-20	15,0	3
28	De Dommel	240103, Reusel, Diesen	2006-10-31	12,1	4
29	De Dommel	240116, Nieuwe Ley, Tilburg	2006-02-16	6,1	41
30	De Dommel	240116, Nieuwe Ley, Tilburg	2006-06-15	16,4	12
31	De Dommel	240116, Nieuwe Ley, Tilburg	2006-08-18	17,1	31
32	De Dommel	240116, Nieuwe Ley, Tilburg	2006-09-07	16,8	6
33	De Dommel	240116, Nieuwe Ley, Tilburg	2006-10-30	12,4	3
34	Hunze en Aa's	Oostermoerse vaart_4101	2006-09-07	18,5	9
35	Hunze en Aa's	Oostermoerse vaart_4101	2006-10-23	14,0	10
36	Hunze en Aa's	Oostermoerse vaart_4101	2006-11-20	7,0	11
37	Hunze en Aa's	Oostermoerse vaart_4101	2006-12-12	5,5	12
38	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1106	2006-09-07	18,5	13
39	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1106	2006-10-11	14,5	
40	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1107	2006-11-07	10,0	19
41	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1108	2006-12-04	7,5	21
42	Hunze en Aa's	Afw.kanaal Van Duurswold_5101	2006-09-07	18,5	9
43	Hunze en Aa's	Afw.kanaal Van Duurswold_5101	2006-10-11	14,0	42
44	Hunze en Aa's	Afw.kanaal Van Duurswold_5101	2006-11-06	9,5	17
45	Hunze en Aa's	Afw.kanaal Van Duurswold_5101	2006-12-04	7,0	15
46	Hunze en Aa's	Drentse Aa_2101	2006-09-07	19,0	11
47	Hunze en Aa's	Drentse Aa_2101	2006-10-23	14,0	<8
48	Hunze en Aa's	Drentse Aa_2101	2006-11-20	6,5	<8
49	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1103	2006-09-07	19,0	19
50	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1103	2006-10-11	15,0	29
51	Hunze en Aa's	Westerwoldse Aa_1103	2006-11-06	9,5	9

nr	pH	TOC mg/L	DOC mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO4 mg/L	Cl mg/L	HCO3 mg/L	tot Cu µg/L	opg Cu µg/L
1	7,1	5,9	6,1	47	6,2	120	64	130	180	86	31	
2	7,1	7,6	5,1	41	6,4	83	55	130	130	84	4,7	
3	7,0	15,4	10	38	6,0	104	63	130	160	76	6	2,4
4	7,0	5,5	4,1	35	6,0	109	56	120	150	91	4,8	1,3
5	7,1	6,3	4,2	43	6,2	104	54	110	150	92	7,9	1,2
6	7,1	6,4	4,7	46	6,1	182	91	240	220	96	5,7	<1
7	7,3	10	8,8	44	6,8	40	13	50	54	120	4,7	
8	7,3	10,9	10,5	48	7,8	37	16	64	54	120	4,5	
9	7,2	10,2	7,7	37	6,4	30	12	42	34	100	4,5	2,2
10	7,5	8,9	7,2	44	7,2	60	19	51	62	130	3,3	4,1
11	7,3	9	7,9	38	5,8	37	13	37	42	120	3,3	1,9
12	7,5	8,5	7,2	48	7,0	46	16	52	58	140	2,6	1,8
13	7,2	8,5	8	36	5,0	23	7,4	40	34	86	1,5	
14	7,2	12,8	10,6	38	5,5	21	7,8	40	32	92	1,8	
15	7,1	10,5	8,7	33	5,0	22	8,1	36	28	80	4,3	4,5
16	7,2	8,7	7,5	37	5,2	26	7,7	32	32	95	<1	2,4
17	7,3	7,5	7,2	37	5,0	37	9,2	33	38	110	1,7	2
18	7,3	7,9	6,6	39	4,9	24	6,4	29	29	110	<1	<1
19	6,1	6,7	3,4	25	6,7	17	9	84	31	13	1,1	
20	5,6	4,7	3,4	24	5,7	15	7,3	85	24	< 5	<1	
21	5,8	8,3	6,9	26	7,1	15	8,8	94	23	6	8,3	5,9
22	5,5	5,9	5,5	24	5,5	13	7,5	77	21	5	4,1	3,2
23	5,8	4,2	4	26	6,3	14	7	84	21	7	<1	<1
24	6,8	11	9,6	43	11,7	18	15	100	38	34	3,2	
25	6,9	11,4	10,3	42	10,2	19	13	110	32	50	1,9	
26	6,9	15,3	15,1	38	9,9	16	16	94	26	43	11	8,2
27	6,7	10	9,1	44	10,9	19	14	110	30	48	6,6	5,7
28	6,9	10	9,9	45	11,1	18	13	100	29	52	1,6	2
29	6,8	19	14	34	8,4	20	18	53	33	54	8,1	
30	7,1	11,9	9,9	46	9,5	25	14	76	40	94	2,5	
31	6,9	15,7	14,4	30	6,7	16	14	59	26	67	6	6
32	6,9	12,1	10,6	42	9,5	21	17	66	34	81	2,6	2,5
33	7,2	10	10	44	9,7	27	16	65	44	97	1,5	1,4
34	7,1	28	27	52	4,9	21	5	32	30	129	2	2
35	7,7	11	10	51	5,4	19	5	29	26	135	1	<0,69
36	7,4	20	20	54	5,8	18	5	30	26	128		
37	7,3	24	23	55	6,5	17	5	34	29	117	4	3
38	7,0	28	25	48	7,2	41	8	36	56	129	3	2
39	7,3	21	20	46	6,8	52	11	33	64	120	2	1
40	7,1	22	22	48	7,1	41	10	43	52	116	4	1
41	7,6	16	16	46	6,4	28	8	44	43	114	4	3
42	7,4	33	32	84	16,0	58	8	150	98	100	3	3
43	7,7	28	24	88	19,0	83	9	140	154	137	3	3
44	7,5	30	23	99	22,0	83	9	180	146	152	2	2
45	7,9	27	25	95	19,0	69	8	160	132	140	2	1
46	7,6	22	18	52	5,7	16	3	21	22	147	2	2
47	8,2	10	10	54	5,6	15	3	15	20	165	<0,69	<0,69
48	7,7	15	14	50	5,9	17	4	23	24	132		
49	7,6	30	28	58	9,6	47	8	50	64	149	3	2
50	7,8	27	26	47	8,0	77	14	54	101	149	2	1
51	7,4	25	21	49	9,4	68	13	54	95	143	2	2

nr	tot Zn µg/L	opg Zn µg/L	tot Ni µg/L	opg Ni µg/L	Cu HC5 µg/L	Zn HC5 µg/L	Ni HC5 µg/L	[Cu]/HC5	[Zn]/HC5
1	590		16		40	43	25	ND	ND
2	180		12		29	27	23	ND	ND
3	230	170	11	9,3	62	52	33	0,04	3,25
4	150	89	8,8	9,4	24	32	22	0,05	2,76
5	200	120	12	11	26	35	22	0,05	3,46
6	190	120	12	12	27	41	24	0,00	2,90
7	46		7,4		39	56	27	ND	ND
8	30		11		42	66	34	ND	ND
9	29	16	7,3	4,1	29	49	28	0,08	0,33
10	29	16	7,9	7	33	41	25	0,12	0,39
11	23	12	5,4	5,2	33	53	26	0,06	0,23
12	26	17	5,3	4,5	30	40	23	0,06	0,42
13	34		2,6		31	50	25	ND	ND
14	29		2		38	62	32	ND	ND
15	39	18	3	<1,5	31	48	28	0,14	0,37
16	17	7,6	<1,5	<1,5	28	47	26	0,09	0,16
17	17	11	<1,5	<1,5	32	49	24	0,06	0,23
18	15	14	<1,5	<1,5	24	46	22	0,00	0,30
19	82		34		4,4	18	43	ND	ND
20	27		19		1,3	23	54	ND	ND
21	110	110	33	33	4,9	23	52	1,21	4,71
22	26	25	17	16	2,5	28	61	1,30	0,91
23	28	27	18	16	3,1	20	46	0,00	1,33
24	71		30		29	33	34	ND	ND
25	10		16		32	36	35	ND	ND
26	11	7,8	15	15	49	47	44	0,17	0,17
27	10	7,4	14	14	24	30	35	0,24	0,24
28	8,1	6,8	11	11	31	35	34	0,06	0,19
29	53		14		43	41	38	ND	ND
30	15		12		33	40	33	ND	ND
31	40	60	13	13	45	46	40	0,13	1,30
32	17	10	12	11	32	37	35	0,08	0,27
33	12	10	11	9,2	36	59	34	0,04	0,17
34	<10	<10	4	3	88	130	60	0,02	0,00
35	<10	<10	<2,5	3	32	63	25	0,00	0,00
36	<10	<10			68	124	44	ND	0,00
37	<10	<10	5	4	79	133	50	0,04	0,00
38	<10	<10	5	4	87	109	59	0,02	0,00
39	<10	<10	5	4	85	116	49	0,01	0,00
40	<10	<10	5	5	85	106	51	0,01	0,00
41	<10	<10	5	5	61	95	37	0,05	0,00
42	<10	<10	9	8	135	156	80	0,02	0,00
43	<10	<10	7	7	103	140	59	0,03	0,00
44	<10	<10	7	7	95	118	62	0,03	0,00
45	<10	<10	5	5	98	121	53	0,01	0,00
46	<10	<10	3	3	56	106	43	0,03	0,00
47	<10	<10	<2,5	<2,5	25	61	18	0,00	0,00
48					47	88	32	ND	ND
49	<10	<10	5	5	118	158	66	0,02	0,00
50	<10	<10	4	4	126	171	56	0,01	0,00
51	<10	<10	<2,5	3	105	129	51	0,02	0,00

nr	[Ni]/HC5	"X" indien buiten BLM grenzen		
		Cu	Zn	Ni
1	ND			
2	ND			
3	0,29			
4	0,43			
5	0,50			
6	0,49			
7	ND			
8	ND			
9	0,15			
10	0,28			
11	0,20			
12	0,20			
13	ND			
14	ND			
15	0,00			
16	0,00			
17	0,00			
18	0,00			
19	ND			
20	ND	X	X	X
21	0,64	X	X	X
22	0,26	X	X	X
23	0,35	X	X	X
24	ND			
25	ND			
26	0,34			
27	0,40			
28	0,32			
29	ND			
30	ND			
31	0,32			
32	0,31			
33	0,27			
34	0,06			
35	0,11			
36	ND			
37	0,07			
38	0,07			
39	0,09			
40	0,10			
41	0,14			
42	0,09			
43	0,11			
44	0,11			X
45	0,09			
46	0,07			
47	0,00		X	
48	ND			
49	0,08			
50	0,07			
51	0,05			

nr	Waterschap	Naam monsterlocatie	Monstername yyyy-mm-dd	Temp °C	Zw. stof mg/L
52	Regge & Dinkel	01.406 - Beneden Regge	2006-08-02	21,1	8,1
53	Regge & Dinkel	01.406 - Beneden Regge	2006-08-24	18,8	7,6
54	Regge & Dinkel	01.406 - Beneden Regge	2006-09-27	17,5	7,6
55	Regge & Dinkel	01.406 - Beneden Regge	2006-10-19	13,0	6,2
56	Regge & Dinkel	01.406 - Beneden Regge	2006-11-30	8,8	6,9
57	Regge & Dinkel	01.406 - Beneden Regge	2006-12-21	5,6	6,4
58	Regge & Dinkel	05.401 - Nieuwe Stroomkanaal	2006-08-02	20,3	3,4
59	Regge & Dinkel	05.401 - Nieuwe Stroomkanaal	2006-08-24	18,6	5
60	Regge & Dinkel	05.401 - Nieuwe Stroomkanaal	2006-09-27	17,3	6,5
61	Regge & Dinkel	05.401 - Nieuwe Stroomkanaal	2006-10-19	12,0	15
62	Regge & Dinkel	05.401 - Nieuwe Stroomkanaal	2006-11-30	7,3	27
63	Regge & Dinkel	05.401 - Nieuwe Stroomkanaal	2006-12-21	5,4	29
64	Regge & Dinkel	07.401 - Linderbeek	2006-08-02	20,7	14
65	Regge & Dinkel	07.401 - Linderbeek	2006-08-24	18,4	7,2
66	Regge & Dinkel	07.401 - Linderbeek	2006-09-27	17,5	8
67	Regge & Dinkel	07.401 - Linderbeek	2006-10-19	12,7	5,5
68	Regge & Dinkel	07.401 - Linderbeek	2006-11-30	8,6	6,8
69	Regge & Dinkel	07.401 - Linderbeek	2006-12-21	5,3	9,7
70	Regge & Dinkel	20.435 - Hagmolenbeek	2006-08-01	21,7	6,9
71	Regge & Dinkel	20.435 - Hagmolenbeek	2006-08-23	17,1	3,1
72	Regge & Dinkel	20.435 - Hagmolenbeek	2006-09-28	16,2	3,5
73	Regge & Dinkel	20.435 - Hagmolenbeek	2006-10-18	10,7	5,4
74	Regge & Dinkel	20.435 - Hagmolenbeek	2006-11-29	9,7	4,4
75	Regge & Dinkel	20.435 - Hagmolenbeek	2006-12-20	4,2	2,6
76	Regge & Dinkel	24.401 - Kanaal Almelo De Haandrik	2006-08-02	22,7	11
77	Regge & Dinkel	24.401 - Kanaal Almelo De Haandrik	2006-08-24	19,7	23
78	Regge & Dinkel	24.401 - Kanaal Almelo De Haandrik	2006-09-27	18,7	29
79	Regge & Dinkel	24.401 - Kanaal Almelo De Haandrik	2006-10-19	13,5	12
80	Regge & Dinkel	24.401 - Kanaal Almelo De Haandrik	2006-11-30	8,5	11
81	Regge & Dinkel	24.401 - Kanaal Almelo De Haandrik	2006-12-21	5,7	69
82	Regge & Dinkel	30.401 - Beneden Dinkel	2006-08-01	21,8	6,1
83	Regge & Dinkel	30.401 - Beneden Dinkel	2006-08-22	18,7	6
84	Regge & Dinkel	30.401 - Beneden Dinkel	2006-09-26	17,4	1,1
85	Regge & Dinkel	30.401 - Beneden Dinkel	2006-10-17	12,3	1
86	Regge & Dinkel	30.401 - Beneden Dinkel	2006-11-28	9,2	5,2
87	Regge & Dinkel	30.401 - Beneden Dinkel	2006-12-19	5,2	5,6
88	Regge & Dinkel	33.401 - Dinkelkanaal	2006-08-01	20,1	2,1
89	Regge & Dinkel	33.401 - Dinkelkanaal	2006-08-22	18,7	3,5
90	Regge & Dinkel	33.401 - Dinkelkanaal	2006-09-26	17,4	4,2
91	Regge & Dinkel	33.401 - Dinkelkanaal	2006-10-17	11,9	2,1
92	Regge & Dinkel	33.401 - Dinkelkanaal	2006-11-28	9,0	4,9
93	Regge & Dinkel	33.401 - Dinkelkanaal	2006-12-19	4,9	5,3
94	Regge & Dinkel	40.408 - Boven Dinkel	2006-08-01	21,6	18
95	Regge & Dinkel	40.408 - Boven Dinkel	2006-08-22	18,0	11
96	Regge & Dinkel	40.408 - Boven Dinkel	2006-09-26	17,9	4,2
97	Regge & Dinkel	40.408 - Boven Dinkel	2006-10-17	12,4	5,2
98	Regge & Dinkel	40.408 - Boven Dinkel	2006-11-28	9,9	3,6
99	Regge & Dinkel	40.408 - Boven Dinkel	2006-12-19	5,6	6,7

nr	pH	TOC mg/L	DOC mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO4 mg/L	Cl mg/L	HCO3 mg/L	tot Cu µg/L	opg Cu µg/L
52	7,6	12	12	52	6,9	76	16	60	81	230	1,2	1,2
53	7,2	9,9	9,6	51	6,1	37	8,5	46	52	150	<0,7	<0,7
54	7,5	12	12	67	8,1	79	13	62	84	280	2	1,8
55	7,3	10	10	63	7,3	61	12	53	69	230	6,4	1
56	7,2	13	11	80	8,8	41	11	61	51	240	1,1	0,78
57	7,2	12	13	84	9,3	40	11	64	54	240	1,4	1,2
58	7,5	4,5	4,4	62	9,2	44	5,1	61	80	160	1,6	0,94
59	6,5	12	12	21	5,1	21	6,1	53	39	20	<0,7	<0,7
60	6,7	11	11	24	4,7	25	6,9	39	46	48	1,2	1,2
61	6,3	12	12	14	3,9	14	5,3	34	30	14	<0,7	1,3
62	6,7	22	19	26	6,3	18	9,1	49	36	38	4,1	0,76
63	6,6	21	22	26	6,5	18	9,1	53	36	31	2,3	1,2
64	7,5	12	12	56	7,3	53	12	51	81	180	1,4	1,7
65	7,1	12	12	46	6,3	43	10	49	61	140	<0,7	<0,7
66	7,8	15	15	70	7,3	43	9,8	41	63	220	1	1
67	7,1	11	11	55	6,7	51	13	50	74	170	1,8	1,8
68	6,9	17	16	62	8,5	34	12	61	54	160	1,1	1,1
69	7,1	16	18	66	9,0	38	12	61	59	170	1,4	1,1
70	7,7	19	18	73	9,5	20	12	35	37	230	1,4	1,2
71	7,6	19	19	61	8,4	17	14	53	32	160	3,5	3,5
72	7,6	11	11	76	8,3	16	10	73	33	190	1,4	1,4
73	7,2	19	20	63	9,2	17	18	45	34	160	3,0	3,1
74	7,2	22	21	61	10,0	18	17	51	36	130	4,0	4,0
75	7,3	22	22	58	9,6	17	16	50	34	130	4,0	4,0
76	8,1	4	3,8	68	10,0	46	5,1	64	84	170	2,5	2,1
77	8,1	9,1	8,7	54	6,1	64	9,8	64	92	160	<0,7	<0,7
78	7,9	10	9,6	55	6,1	47	9	50	73	140	2,4	2,1
79	8,0	8,3	8,1	65	7,1	63	14	77	90	180	1,1	1,5
80	6,8	26	24	27	5,9	19	11	56	38	50	5,2	4,6
81	7,0	24	25	28	7,1	18	11	59	35	28	9,0	2,8
82	8,0	9,3	7,5	69	6,9	92	18	71	140	220	2,3	2,2
83	7,7	7,7	7,5	67	5,9	52	10	56	82	190	3,0	2,7
84	7,7	7,6	7,3	79	6,8	65	14	63	99	230	1,4	1,4
85	7,6	8	7,9	66	5,4	51	12	56	75	190	2,2	1,8
86	7,7	14	13	86	7,0	24	13	69	45	180	2,6	2,9
87	7,6	14	14	85	6,9	24	12	66	42	180	3,2	2,5
88	8,0	9,7	9,5	47	6,6	44	13	47	54	170	0,9	<0,7
89	7,4	8,7	8,6	51	6,4	24	8,2	46	35	140	<0,7	<0,7
90	7,3	9	8,8	65	7,8	34	11	53	48	180	1,0	1,0
91	7,3	8,2	8,1	55	6,6	24	9,4	43	36	160	<0,7	<0,7
92	7,2	13	12	70	8,7	22	11	64	39	170	0,8	1,7
93	7,1	14	13	68	8,9	23	9,8	63	40	160	1,5	1,5
94	8,0	9,6	9,8	82	6,3	72	15	71	98	260	3,3	1,2
95	7,8	6,6	6,2	76	5,3	35	9,1	61	51	210	4,2	3,3
96	7,9	7,7	7,6	98	6,9	60	14	79	87	280	1,7	1,7
97	7,6	8,1	7,7	97	6,4	52	15	75	81	260	2,4	1,9
98	7,7	10	9,3	110	6,1	29	13	75	49	230	2,4	1,9
99	7,6	9,3	9	110	6,2	27	12	68	46	230	5,1	3,4



nr	tot Zn µg/L	opg Zn µg/L	tot Ni µg/L	opg Ni µg/L	Cu HC5 µg/L	Zn HC5 µg/L	Ni HC5 µg/L	[Cu]/HC5	[Zn]/HC5
52	6,4	<4	4,4	4,3	45	71	33	0,03	0,00
53	6,3	4,5	3,9	3,8	31	59	31	0,00	0,08
54	14	12	5	4,6	39	68	42	0,05	0,18
55	13	13	4,6	4,3	40	53	32	0,03	0,25
56	8,9	6,1	5,4	4,2	30	55	34	0,03	0,11
57	8,8	4,3	5	4,4	36	62	37	0,03	0,07
58	<4	<4	2,4	2,2	15	32	21	0,06	0,00
59	9,3	7,6	4,4	4,3	28	29	45	0,00	0,26
60	6,5	6,5	3,4	3,1	32	31	33	0,04	0,21
61	9	13	3,8	3,8	22	26	45	0,06	0,49
62	18	7,4	7,3	5,1	55	49	45	0,01	0,15
63	8,5	7,1	5,1	4,3	57	48	49	0,02	0,15
64	5	<4	4,4	3,2	44	67	34	0,04	0,00
65	7,1	6,3	3,7	3,5	41	64	35	0,00	0,10
66	<4	<4	3,2	3	47	98	34	0,02	0,00
67	9,6	11	4,7	4,7	37	46	34	0,05	0,24
68	8,8	5,9	5,2	4	47	53	41	0,02	0,11
69	5,7	<4	9,2	6	59	91	43	0,02	0,00
70	4,2	<4	4,4	4,2	44	113	65	0,03	0,00
71	<4	<4	6,4	6,3	58	111	46	0,06	0,00
72	<4	<4	3,5	3,5	26	66	38	0,05	0,00
73	<4	<4	7,9	7,9	58	87	50	0,05	0,00
74	14	11	14	9,4	65	90	52	0,06	0,12
75	10	9,4	7,2	7,3	77	101	51	0,05	0,09
76	4,3	<4	2,7	2,4	16	29	12	0,13	0,00
77	8	<4	6,1	5,1	33	69	19	0,00	0,00
78	8,8	4,7	5	3,7	35	67	23	0,06	0,07
79	6	6	4,3	4,3	26	60	19	0,06	0,10
80	16	9,1	6,5	6,1	77	65	54	0,06	0,14
81	54	14	11	5,8	114	83	57	0,02	0,17
82	4,5	<4	5	4,3	35	58	19	0,06	0,00
83	7,9	5,5	5,3	4	25	51	22	0,11	0,11
84	6,3	6,3	4	3,9	22	51	23	0,06	0,12
85	6,9	7,7	3,6	3,6	26	51	23	0,07	0,15
86	17	7,8	5,2	4,8	36	80	31	0,08	0,10
87	<4,0	<4,0	5,9	4,7	42	84	32	0,06	0,00
88	<4	<4	4,6	4,5	42	70	22	0,00	0,00
89	<4	<4	4,2	4,2	27	61	28	0,00	0,00
90	4,2	4,2	5,7	5,7	26	47	30	0,04	0,09
91	<4	<4	4,7	4,7	24	41	27	0,00	0,00
92	9,4	7,4	6,9	6,5	34	57	35	0,05	0,13
93	<4	<4	7,3	5,7	39	52	35	0,04	0,00
94	12	6,9	3,3	3,1	37	74	23	0,03	0,09
95	14	7,7	2,5	2,4	17	46	19	0,19	0,17
96	7,5	6,5	3	3	20	59	21	0,08	0,11
97	12	12	3,2	3,2	21	52	24	0,09	0,23
98	10	9,2	4,8	4,6	22	62	25	0,09	0,15
99	<4	<4	5,7	4,1	22	57	25	0,16	0,00

nr	[Ni]/HC5	"X" indien buiten BLM grenzen		
		Cu	Zn	Ni
52	0,13			
53	0,12			
54	0,11			
55	0,14			
56	0,12			
57	0,12			
58	0,10			
59	0,09			
60	0,09			
61	0,09			
62	0,11			
63	0,09			
64	0,09			
65	0,10			
66	0,09			
67	0,14			
68	0,10			
69	0,14			
70	0,06			
71	0,14			
72	0,09			
73	0,16			
74	0,18			
75	0,14			
76	0,20		X	
77	0,27		X	
78	0,16			
79	0,23			
80	0,11			
81	0,10			
82	0,23			
83	0,18			
84	0,17			
85	0,16			
86	0,16			
87	0,15			
88	0,21			
89	0,15			
90	0,19			
91	0,18			
92	0,19			
93	0,16			
94	0,14			
95	0,13			
96	0,14			
97	0,13			
98	0,19			
99	0,16			

nr	Waterschap	Naam monsterlocatie	Monstername yyyy-mm-dd	Temp °C	Zw. stof mg/L
100	Schieland/Kr.	00040	2006-06-29	20,0	<5
101	Schieland/Kr.	00040	2006-07-10	23,0	<5
102	Schieland/Kr.	00040	2006-08-09	21,0	<5
103	Schieland/Kr.	00040	2006-09-11	20,0	<5
104	Schieland/Kr.	00040	2006-10-10	17,0	<5
105	Schieland/Kr.	00040	2006-11-08	12,0	<5
106	Schieland/Kr.	00040	2006-12-07	9,5	7,3
107	Schieland/Kr.	00067	2006-06-29	20,0	11
108	Schieland/Kr.	00067	2006-07-04	24,0	6,6
109	Schieland/Kr.	00067	2006-08-02	22,0	24
110	Schieland/Kr.	00067	2006-09-04	18,0	14
111	Schieland/Kr.	00067	2006-10-05	17,0	18
112	Schieland/Kr.	00067	2006-11-07	11,0	<5
113	Schieland/Kr.	00067	2006-12-06	9,0	6,9
114	Schieland/Kr.	00120	2006-06-29	19,0	37
115	Schieland/Kr.	00120	2006-07-03	25,0	31
116	Schieland/Kr.	00120	2006-08-01	24,0	42
117	Schieland/Kr.	00120	2006-09-06	21,0	27
118	Schieland/Kr.	00120	2006-10-04	16,0	26
119	Schieland/Kr.	00120	2006-11-01	12,0	22
120	Schieland/Kr.	00120	2006-12-04	8,0	9,2
121	Schieland/Kr.	00608	2006-06-29	18,0	6,1
122	Schieland/Kr.	00608	2006-07-05	24,0	<5
123	Schieland/Kr.	00608	2006-08-07	22,0	5,3
124	Schieland/Kr.	00608	2006-09-18	20,0	<5
125	Schieland/Kr.	00608	2006-10-12	16,0	<5
126	Schieland/Kr.	00608	2006-11-14	11,0	8,7
127	Schieland/Kr.	00608	2006-12-11	6,5	<5
128	Schieland/Kr.	01201	2006-06-29	19,0	46
129	Schieland/Kr.	01201	2006-07-11	23,0	47
130	Schieland/Kr.	01201	2006-08-08	21,0	37
131	Schieland/Kr.	01201	2006-09-14	21,0	23
132	Schieland/Kr.	01201	2006-10-18	13,0	18
133	Schieland/Kr.	01201	2006-11-15	12,0	24
134	Schieland/Kr.	01201	2006-12-12	7,5	16
135	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-06-29	21,0	13
136	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-07-13	22,0	5,1
137	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-08-10	17,0	6,1
138	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-09-14	21,0	17
139	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-10-23	15,0	12
140	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-11-13	9,1	<5
141	Schieland/Kr.	KOP 0813	2006-12-13	8,2	13

nr	pH	TOC	DOC	Ca	Mg	Na	K	SO4	Cl	HCO3	tot Cu	opg Cu
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L
100	8,5	12	12	83	32	110	11	230	180	130	4,4	2,2
101	8,5	12	11	87	35	110	11	230	190	130	3,6	2,6
102	8,6	12	9,9	87	36	110	11	230	190	130	3,7	3,8
103	8,7	27	16	85	35	100	11	220	190	120	2,9	2,2
104	8,5	14	14	84	33	110	11	230	180	120	7,5	6,7
105	8,0	12	12	86	35	110	11	240	180	140	1,1	<1
106	8,2	13	13	110	38	140	13	240	200	140	<1	1,3
107	8,2	13	13	110	16	66	8,7	160	120	220	1,1	1,4
108	8,3	16	14	53	18	64	8,6	160	120	200	2,8	3,7
109	8,5	10	< 5	110	18	74	9,3	140	140	220	5,1	2,7
110	8,0	16	14	100	17	66	8,4	130	130	190	3,3	2,8
111	8,0	21	15	93	17	68	9	130	130	190	2,2	3,2
112	8,0	22	17	89	16	67	8,6	130	130	180	2	1,3
113	8,2	15	14	89	16	65	8,2	130	120	170	1,5	1,7
114	8,3	21	17	91	19	71	14	140	130	200	5,4	2,9
115	8,7	24	14	96	21	71	15	140	130	200	6,4	1,3
116	9,1	26	12	95	21	76	18	120	150	200	3,5	3,3
117	8,6	19	16	140	11	29	7,1	110	57	250	2,6	2,6
118	8,6	21	7,3	117	13	66	14	120	79	280	2,3	2,5
119	8,4	21	16	150	14	43	9,1	140	82	350	1,4	1,4
120	8,4	15	13	170	14	42	7,6	150	80	390	1,6	2
121	7,5	14	11	100	18	88	11	79	170	300	3,2	4,2
122	7,4	16	10	91	16	71	7,9	59	140	250	9,6	7,3
123	7,4	14	13	95	18	89	8,8	54	190	260	6,4	6,4
124	7,5	22	18	137	19	76	12	140	160	300	2,1	2
125	7,5	11	8,4	121	18	73	9,2	80	150	320	2,6	<1
126	7,7	18	16	140	19	87	12	110	170	330	3,5	5,9
127	7,8	20	16	150	18	75	9,6	120	150	340	<1	1,7
128	7,7	19	14	120	20	78	19	130	140	280	7,4	8,3
129	7,7	18	9,2	130	26	87	27	150	150	330	5,5	6
130	7,7	17	13	100	21	90	19	100	170	260	3,6	2,8
131	7,5	21	17	149	20	62	16	150	120	330	3	2
132	7,3	6	< 5	157	21	41	9,1	170	150	380	4,8	3,5
133	7,4	17	15	160	20	75	14	170	130	380	3,6	2,9
134	7,5	16	15	160	19	64	14	170	110	370	5,1	5,1
135	7,6	22	17	85	11	78	15	42	130	290	1,7	2,1
136	7,7	25	21	88	12	86	16	45	150	300	1,3	1,1
137	7,3	15	15	33	4,8	47	6,6	41	85	190	3	1,4
138	7,5	17	11	97	12	100	21	65	160	310	4,9	<1
139	7,7	27	26	78	11	53	14	52	94	250	2,4	<1
140	7,9	29	26	80	12	45	13	58	80	230	<1	
141	7,9	34	33	83	12	31	13	100	58	170	4	2

nr	tot Zn µg/L	opg Zn µg/L	tot Ni µg/L	opg Ni µg/L	Cu HC5 µg/L	Zn HC5 µg/L	Ni HC5 µg/L	[Cu]/HC5	[Zn]/HC5
100	5,9	<5	3,8	1,2	59	46	19	0,04	0,00
101	5,2	<5	<2	1,1	59	40	19	0,04	0,00
102	<5	<5	2,1	1,3	49	36	16	0,08	0,00
103	<5	6,8	<2	1,1	82	75	22	0,03	0,09
104	17	11	2		60	57	22	0,11	0,19
105	<5	<5	<2	<1	50	61	34	0,00	0,00
106	<5	5,2	<2	2	47	39	31	0,03	0,13
107	<5	<5	2,2	1,7	42	76	27	0,03	0,00
108	<5	5,6	2,5	3	56	84	28	0,07	0,07
109	<5	<5	4,1	2,7					
110	<5	<5	2	2,9	44	74	33	0,06	0,00
111	7,5	6,6	2,5		48	77	34	0,07	0,09
112	8,3	<5	2		59	89	36	0,02	0,00
113	9,6	5,5	<2	2,8	44	80	27	0,04	0,07
114	11	<5	14	7,8	62	60	31	0,05	0,00
115	9,8	<5	7,7	4,4	74	59	18	0,02	0,00
116	<5		16	11	64	63	12	0,05	ND
117	<5	6,3	3	3,3	36	67	22	0,07	0,09
118	9,5	6,2	4,2		22	28	12	0,11	0,22
119	<5	<5	3,2	4,6	26	56	27	0,05	0,00
120	7,2	5,2	2,8	3,1	17	45	23	0,12	0,12
121	<5	<5	6,7	4,5	34	65	39	0,12	0,00
122	13		3,9	4,1	32	58	38	0,23	ND
123	11	6,1	4,7	4,9	42	69	46	0,15	0,09
124	6,9	8,6	3,5	3,7	52	98	54	0,04	0,09
125	5,7	<5	2,7		22	54	44	0,00	0,00
126	<5	<5	3,7	8,2	44	101	44	0,13	0,00
127	6,3	6,2	2,8	2,9	38	103	40	0,04	0,06
128	22	9,2	11	10	41	87	41	0,20	0,11
129	37	29	14	18	25	63	37	0,24	0,46
130	16	15	11	9,8	41	81	40	0,07	0,19
131	19		7,6	8	39	94	52	0,05	ND
132	15	6,9	8,4	6,4					
133	19	13	5,6	5,9	37	82	49	0,08	0,16
134	27	25	5,5	6,3	35	85	45	0,14	0,29
135	14	8,7	4,5	1,5	52	95	55	0,04	0,09
136	<5	9	2,1	1,6	68	126	52	0,02	0,07
137	<5	<5	7,2	1,8	54	86	41	0,03	0,00
138	5,5		2	1,6	34	65	37	0,00	ND
139	<5		2,7	3,1	82	158	58	0,00	ND
140	5,2	<5	3,1	2,6	74	175	53	ND	0,00
141	7,9	<5	3,8	4,3	100	170	63	0,02	0,00

nr	[Ni]/HC5	"X" indien buiten BLM grenzen		
		Cu	Zn	Ni
100	0,06		X	X
101	0,06	X	X	X
102	0,08	X	X	X
103	0,05	X	X	X
104	ND		X	X
105	0,00			X
106	0,07	X	X	X
107	0,06		X	X
108	0,11		X	X
109				
110	0,09			
111	ND			
112	ND			
113	0,10		X	
114	0,25		X	X
115	0,25	X	X	X
116	0,92	X	X	X
117	0,15	X	X	X
118	ND	X	X	X
119	0,17	X	X	X
120	0,13	X	X	X
121	0,11			X
122	0,11			
123	0,11			
124	0,07	X		X
125	ND	X		X
126	0,19	X		X
127	0,07	X		X
128	0,24	X		X
129	0,48	X		X
130	0,24			X
131	0,15	X		X
132				
133	0,12	X		X
134	0,14	X		X
135	0,03			
136	0,03			
137	0,04			
138	0,04			
139	0,05			
140	0,05			
141	0,07			

nr	Waterschap	Naam monsterlocatie	Monstername yyyy-mm-dd	Temp °C	Zw. stof mg/L
142	Vallei en Eem	26053	2006-06-27	18,4	22
143	Vallei en Eem	26053	2006-07-25	24,7	13
144	Vallei en Eem	26053	2006-08-28	18,3	15
145	Vallei en Eem	26053	2006-09-28	18,2	16
146	Vallei en Eem	26053	2006-10-18	15,1	16
147	Vallei en Eem	26053	2006-12-01	9,7	13
148	Vallei en Eem	28003	2006-06-27	17,4	15
149	Vallei en Eem	28003	2006-07-25	25,6	6,1
150	Vallei en Eem	28003	2006-08-28	16,1	<5.0
151	Vallei en Eem	28003	2006-09-28	17,4	<5.0
152	Vallei en Eem	28003	2006-10-18	12,3	<5.0
153	Vallei en Eem	28003	2006-12-01	7,9	5,2
154	Vallei en Eem	29051	2006-06-27	13,6	<5.0
155	Vallei en Eem	29051	2006-07-25	18,7	<5.0
156	Vallei en Eem	29051	2006-08-28	14,0	<5.0
157	Vallei en Eem	29051	2006-09-28	14,7	<5.0
158	Vallei en Eem	29051	2006-10-18	11,5	<5.0
159	Vallei en Eem	29051	2006-12-01	9,2	<5.0
160	Vallei en Eem	29727	2006-06-27	18,0	7
161	Vallei en Eem	29727	2006-07-25	26,9	8,9
162	Vallei en Eem	29727	2006-08-28	16,8	7,5
163	Vallei en Eem	29727	2006-09-28	18,9	<5.0
164	Vallei en Eem	29727	2006-10-18	14,6	5,7
165	Vallei en Eem	29727	2006-12-01	9,9	<5.0
166	Vallei en Eem	29738	2006-06-27	17,1	12
167	Vallei en Eem	29738	2006-07-25	26,0	6,9
168	Vallei en Eem	29738	2006-08-28	16,3	5,1
169	Vallei en Eem	29738	2006-09-28	17,2	<5.0
170	Vallei en Eem	29738	2006-10-18	13,0	<5.0
171	Vallei en Eem	29738	2006-12-01	7,8	<5.0
172	Vallei en Eem	29742	2006-06-27	17,9	10
173	Vallei en Eem	29742	2006-07-25	25,3	12
174	Vallei en Eem	29742	2006-08-28	15,9	12
175	Vallei en Eem	29742	2006-09-28	17,4	<5.0
176	Vallei en Eem	29742	2006-10-18	1,8	6,2
177	Vallei en Eem	29742	2006-12-01	8,3	9,5
178	Vallei en Eem	29771	2006-06-27	17,9	8,9
179	Vallei en Eem	29771	2006-07-25	26,3	16
180	Vallei en Eem	29771	2006-08-28	17,1	8,2
181	Vallei en Eem	29771	2006-09-28	17,0	<5.0
182	Vallei en Eem	29771	2006-10-18	13,9	<5.0
183	Vallei en Eem	29771	2006-12-01	8,6	7
184	Vallei en Eem	29775	2006-06-27	18,7	13
185	Vallei en Eem	29775	2006-07-25	25,3	27
186	Vallei en Eem	29775	2006-08-28	17,7	9,9
187	Vallei en Eem	29775	2006-09-28	17,8	9,6
188	Vallei en Eem	29775	2006-10-18	14,4	10
189	Vallei en Eem	29775	2006-12-01	8,0	26

nr	pH	TOC mg/L	DOC mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO4 mg/L	Cl mg/L	HCO3 mg/L	tot Cu µg/L	opg Cu µg/L
142	7,49	11	10	59	7,8	59	13	24	58	244	2	2
143	7,80	10	9,5	49	6,9	72	15	33	71	226	2	2
144	7,48	10	9,2	53	5,9	34	9,6	24	34	189	2	2
145	7,65	12	12	70	8,2	55	14	30	65	232	3	1
146	7,87	9,7	9,7	60	6,4	51	13	23	53	232	2	1
147	7,41	14	14	79	8,8	37	12	30	44	268	3	2
148	7,02	22	22	38	4,8	13	22	25	21	122	7	6
149	8,00	19	18	67	7,6	21	19	15	36	220	<1	<1
150	7,50	19	18	95	9,9	25	21	42	34	287	2	1
151	7,64	15	15	88	8,9	22	16	37	36	262	1	1
152	7,60	15	16	95	9,0	22	20	35	36	293	<1	1
153	7,34	18	18	100	10,0	23	20	46	38	299	2	2
154	7,52	2,7	2,5	37	8,9	23	7,2	33	33	35	1	1
155	7,70	2,8	2,8	41	9,6	24	7,5	33	33	40	1	1
156	7,28	8,2	7,9	26	6,4	18	8,3	25	25	39	6	4
157	7,37	2,5	2,4	40	9,6	24	7,9	35	35	37	1	<1
158	7,46	2,4	2,4	41	9,3	24	7,8	33	35	37	3	1
159	6,69	3,3	2,6	38	9,1	24	8,3	36	35	35	1	1
160	7,17	12	11	41	4,0	38	23	28	46	153	2	1
161	7,70	12	12	54	6,1	12	78	50	155	250	4	1
162	7,29	13	13	48	5,3	62	43	38	90	207	4	2
163	7,52	11	11	54	5,9	99	63	52	130	232	1	<1
164	7,50	12	12	55	6,1	97	70	51	130	250	2	1
165	7,08	15	14	62	6,9	70	61	49	105	244	2	<1
166	7,23	13	13	44	4,5	13	13	21	19	134	4	3
167	7,80	11	11	75	7,2	21	10	19	37	232	1	<1
168	7,45	13	13	87	8,8	22	11	33	33	262	2	5
169	7,55	10	10	90	8,4	21	11	29	32	275	<1	<1
170	7,64	10	10	93	8,5	21	11	29	33	281	<1	<1
171	7,41	13	13	97	9,6	23	13	42	37	281	1	<1
172	7,30	13	12	51	6,8	25	12	25	40	159	3	3
173	7,60	5,2	5,2	64	9,8	53	12	52	85	177	2	1
174	7,29	18	16	59	7,6	24	12	23	33	189	3	3
175	7,48	8,2	8,2	66	8,4	40	11	36	63	195	4	<1
176	7,06	9,1	9,1	66	7,2	39	17	32	56	201	1	<1
177	7,43	17	16	71	8,8	21	9,9	24	32	232	2	1
178	7,16	12	12	38	4,6	26	16	23	35	128	4	3
179	7,80	5,2	5,1	65	9,9	55	11	53	86	183	2	2
180	7,24	13	11	69	8,0	27	12	33	42	207	3	2
181	7,51	6,5	6,4	74	9,5	46	14	48	78	207	2	1
182	7,61	9,3	9,2	78	8,2	33	15	32	55	232	1	4
183	7,39	14	13	85	9,1	28	16	42	45	250	1	1
184	7,47	7,6	7,4	63	8,2	47	12	41	66	195	3	2
185	8,30	7,9	7,9	58	7,7	49	14	43	71	177	3	2
186	6,95	15	13	66	8,4	28	13	38	39	195	3	2
187	7,54	7,8	7,7	66	8,4	49	15	44	71	195	3	1
188	7,61	10	10	70	8,5	38	13	44	57	195	2	1
189	7,43	16	15	80	10,0	29	14	48	42	232	5	2



nr	tot Zn µg/L	opg Zn µg/L	tot Ni µg/L	opg Ni µg/L	Cu HC5 µg/L	Zn HC5 µg/L	Ni HC5 µg/L	[Cu]/HC5	[Zn]/HC5
142	32	25	3	3	32	57	31	0,06	0,44
143	28	25	3	3	38	65	26	0,05	0,39
144	29	22	2	2	29	54	28	0,07	0,41
145	40	24	3	3	38	73	32	0,03	0,33
146	42	36	2	3	29	68	23	0,03	0,53
147	39	30	3	2	38	75	37	0,05	0,40
148	16	12	3	3	66	97	51	0,09	0,12
149	<5	<5	3	2	50	99	36	0,00	0,00
150	6	<5	4	4	39	98	45	0,03	0,00
151	8	<5	3	3	32	89	38	0,03	0,00
152	<5	<5	4	3	33	93	40	0,03	0,00
153	9	7	4	4	39	90	44	0,05	0,08
154	10	9	3	2	13	27	14	0,08	0,34
155	8	9	2	2	13	22	13	0,08	0,41
156	29	28	3	3	35	50	26	0,11	0,56
157	10	10	2	2	12	26	16	0,00	0,39
158	10	9	2	2	12	26	15	0,08	0,35
159	14	12	2	2	8	24	23	0,13	0,50
160	27	24	2	2	38	62	32	0,03	0,39
161	71	37	3	2	25	73	32	0,04	0,51
162	160	100	3	3	51	79	37	0,04	1,27
163	57	52	2	2	47	79	32	0,00	0,65
164	53	50	2	2	49	66	39	0,02	0,75
165	81	70	3	3	46	74	38	0,00	0,95
166	13	7	2	2	40	75	36	0,07	0,09
167	<5	<5	1	1	27	73	28	0,00	0,00
168	6	7	2	2	29	73	37	0,17	0,10
169	5	<5	1	1	20	62	30	0,00	0,00
170	<5	<5	1	<1	20	64	28	0,00	0,00
171	8	5	2	2	29	70	35	0,00	0,07
172	11	6	2	2	37	75	36	0,08	0,08
173	16	6	2	2	19	37	22	0,05	0,16
174	20	13	3	2	45	78	43	0,07	0,17
175	11	<5	1	<1	25	49	27	0,00	0,00
176	16	11	1	1	28	54	29	0,00	0,20
177	12	10	3	3	41	85	40	0,02	0,12
178	23	17	2	2	40	66	34	0,07	0,26
179	12	6	1	1	18	39	19	0,11	0,15
180	20	9	2	2	29	56	35	0,07	0,16
181	19	9	2	1	20	42	25	0,05	0,22
182	12	9	1	1	24	58	27	0,17	0,15
183	16	12	2	2	33	70	35	0,03	0,17
184	19	7	2	2	24	45	26	0,08	0,16
185	17	<5	3	2	31	53	15	0,06	0,00
186	16	13	3	3	33	66	38	0,06	0,20
187	24	9	2	2	25	48	26	0,04	0,19
188	19	9	2	1	31	61	29	0,03	0,15
189	46	11	4	3	41	80	39	0,05	0,14

nr	[Ni]/HC5	"X" indien buiten BLM grenzen		
		Cu	Zn	Ni
142	0,10			
143	0,12			
144	0,07			
145	0,09			
146	0,13			
147	0,05			
148	0,06			
149	0,06			
150	0,09			
151	0,08			
152	0,08			
153	0,09			
154	0,14			
155	0,15			
156	0,11			
157	0,12			
158	0,14			
159	0,09			
160	0,06			
161	0,06			
162	0,08			
163	0,06			
164	0,05			
165	0,08			
166	0,06			
167	0,04			
168	0,05			
169	0,03			
170	0,00			
171	0,06			
172	0,06			
173	0,09			
174	0,05			
175	0,00			
176	0,04			
177	0,08			
178	0,06			
179	0,05			
180	0,06			
181	0,04			
182	0,04			
183	0,06			
184	0,08			
185	0,13		X	X
186	0,08			
187	0,08			
188	0,04			
189	0,08			

nr	Waterschap	Naam monsterlocatie	Monstername yyyy-mm-dd	Temp °C	Zw. stof mg/L
190	Velt en Vecht	csle65	2006-07-06	25,4	8
191	Velt en Vecht	csle65	2006-08-22	17,9	11
192	Velt en Vecht	csle65	2006-09-20	18,2	5,8
193	Velt en Vecht	csle65	2006-10-19	12,0	6,9
194	Velt en Vecht	csle65	2006-11-14	8,6	10
195	Velt en Vecht	dsdi01	2006-07-06	20,0	44
196	Velt en Vecht	dsdi01	2006-08-22	16,1	21
197	Velt en Vecht	dsdi01	2006-09-20	11,2	30
198	Velt en Vecht	dsdi01	2006-10-19	8,8	30
199	Velt en Vecht	dsdi01	2006-11-14	9,6	93
200	Velt en Vecht	irwl01	2006-07-06	25,4	12
201	Velt en Vecht	irwl01	2006-08-22	17,7	9,7
202	Velt en Vecht	irwl01	2006-09-20	16,1	< 5
203	Velt en Vecht	irwl01	2006-10-19	12,6	7,8
204	Velt en Vecht	irwl01	2006-11-14	9,5	17
205	Velt en Vecht	mvec55	2006-07-05	25,8	14
206	Velt en Vecht	mvec55	2006-08-22	19,3	< 5
207	Velt en Vecht	mvec55	2006-09-20	18,5	< 5
208	Velt en Vecht	mvec55	2006-10-19	14,1	< 5
209	Velt en Vecht	mvec55	2006-11-14	9,0	11
210	Velt en Vecht	nrhw67	2006-08-22	21,2	18
211	Velt en Vecht	nrhw67	2006-11-14	9,8	7,6
212	Velt en Vecht	odob95	2006-07-05	26,8	27
213	Velt en Vecht	odob95	2006-08-22	19,6	0
214	Velt en Vecht	odob95	2006-09-20	19,1	19
215	Velt en Vecht	odob95	2006-10-19	13,0	18
216	Velt en Vecht	odob95	2006-11-14	9,1	18

nr	pH	TOC mg/L	DOC mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO4 mg/L	Cl mg/L	HCO3 mg/L	tot Cu µg/L	opg Cu µg/L
190	7,4		16	47	5,4	20	3,5	18	34	122	3	2
191	7,5		13	49	5,9	28	5,9	29	34	134	1	1
192	7,5		12	47	5,6	25	4,9	20	34	134	< 1	3
193	7,8		9,6	44	5,3	23	5,1	23	34	128	1	2
194	7,6		8,7	52	5,6	17	3,4	18	34	153	1	< 1
195	7,4		41	110	7,4	18	5,7	13	35	311	< 1	1
196	7,3		35	73	6,4	17	5,7	18	35	220	< 1	1
197	7,2		12	84	10	17	18	16	36	275	< 1	4
198	7,4		29	110	8,3	18	6,4	10	35	366	< 1	< 1
199	6,9		45	68	7,1	19	6,8	29	35	201	2	1
200	7,5		27	66	11	26	20	54	42	171	4	3
201	7		30	63	11	18	22	60	42	146	4	3
202	7,1		21	85	6,8	18	5,6	53	42	268	< 1	4
203	7,3		29	69	11	18	21	47	42	177	4	3
204	6,8		34	56	13	20	25	61	42	116	5	4
205	8,5		11	78	7,6	51	10	54	71	201	2	2
206	7,6		12	59	6,6	42	9,5	44	64	159	3	2
207	7,5		9,7	70	7,3	51	10	54	64	189	2	2
208	7,5		9	73	7,5	75	13	57	64	207	2	2
209	7,7		1,7	76	8,4	62	13	63	64	189	3	2
210	7,3		23	15	3,7	10	6,7	22	22	31	6	6
211	6,6		36	29	6,9	16	7,8	46	22	56	8	7
212	7,3		13	35	5,9	29	7,2	51	39	60	2	2
213	6,5		11	19	5,6	16	6,1	48	39	11	3	2
214	6,1		8,3	16	5,4	15	4,6	41	39	8,5	2	2
215	6		7,8	15	5,3	15	4,9	38	39	1,2	2	< 1
216	6,2		12	16	5,7	17	6	40	39	13	2	2

nr	tot Zn µg/L	opg Zn µg/L	tot Ni µg/L	opg Ni µg/L	Cu HC5 µg/L	Zn HC5 µg/L	Ni HC5 µg/L	[Cu]/HC5	[Zn]/HC5
190	24	13	3	2	56	102	43	0,04	0,13
191	5	< 5	2	2	48	89	34	0,02	0,00
192	< 5	7	1	1	44	83	33	0,07	0,08
193	9	9	< 1	< 1	34	64	23	0,06	0,14
194	8	5	< 1	< 1	27	54	23	0,00	0,09
195	9	7	< 1	< 1	86	206	100	0,01	0,03
196	7	6	< 1	< 1	93	199	75	0,01	0,03
197	< 5	12	< 1	< 1	26	74	37	0,16	0,16
198	12	8	< 1	< 1	56	181	59	0,00	0,04
199	38	7	< 1	< 1	120	176	80	0,01	0,04
200	22	12	8	7	88	145	69	0,03	0,08
201	10	7	13	14	87	128	69	0,03	0,05
202	< 5	15	< 1	8	45	109	49	0,09	0,14
203	15	9	10	8	88	132	68	0,03	0,07
204	15	12	13	13	94	94	71	0,04	0,13
205	< 5	< 5	3	3	44	44	15	0,05	0,00
206	10	5	4	3	44	72	32	0,05	0,07
207	6	6	3	2	33	57	30	0,06	0,10
208	8	6	2	3	35	54	28	0,06	0,11
209	19	10	3	3	5	18	13	0,36	0,56
210	12	6	12	11	133	138	64	0,05	0,04
211	38	37	23	23	92	79	73	0,08	0,47
212	17	9	7	6	66	78	40	0,03	0,12
213	27	16	10	8	25	27	36	0,08	0,59
214	25	20	11	10	10	20	47	0,19	0,98
215	35	28	11	9	11	21	37	0,00	1,36
216	28	23	11	9	18	25	48	0,11	0,92

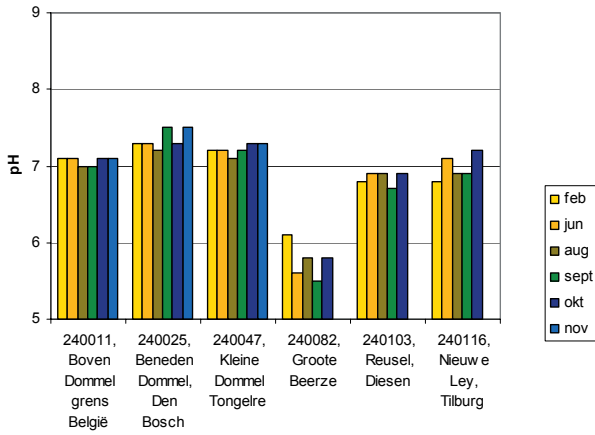
nr	[Ni]/HC5	"X" indien buiten BLM grenzen		
		Cu	Zn	Ni
190	0,05			
191	0,06			
192	0,03			
193	0,00			
194	0,00			
195	0,00			
196	0,00			
197	0,00			
198	0,00			
199	0,00			
200	0,10			
201	0,20			
202	0,16			
203	0,12			
204	0,18			
205	0,20		X	X
206	0,09			
207	0,07			
208	0,11			
209	0,23			
210	0,17			
211	0,31			
212	0,15			
213	0,22			
214	0,21			
215	0,24			
216	0,19			



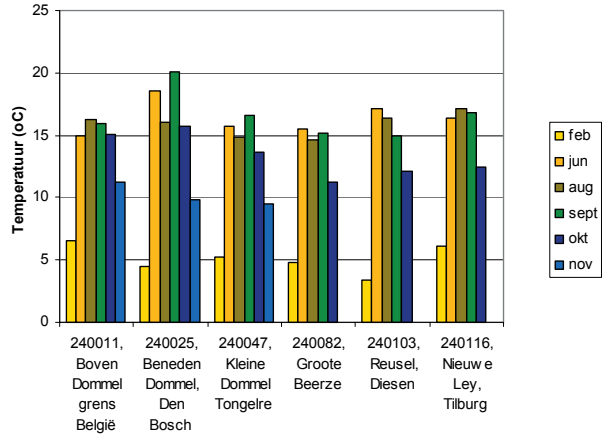
BIJLAGE III

# GRAFISCHE WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

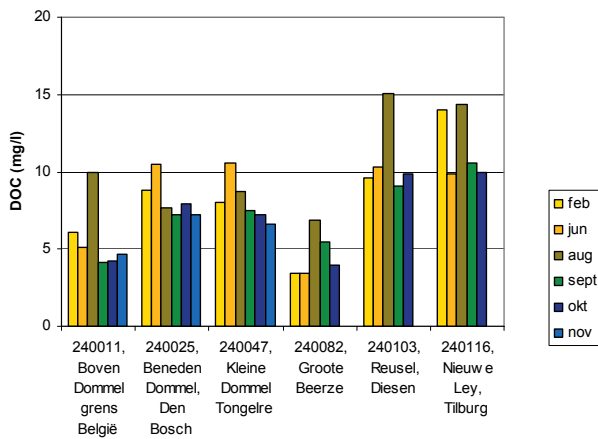
De Dommel - pH



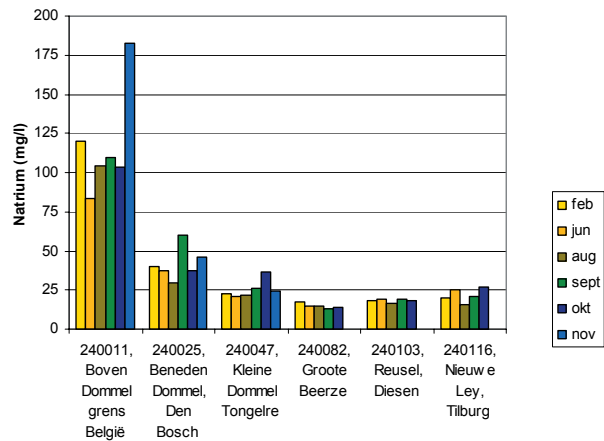
De Dommel - Temperatuur



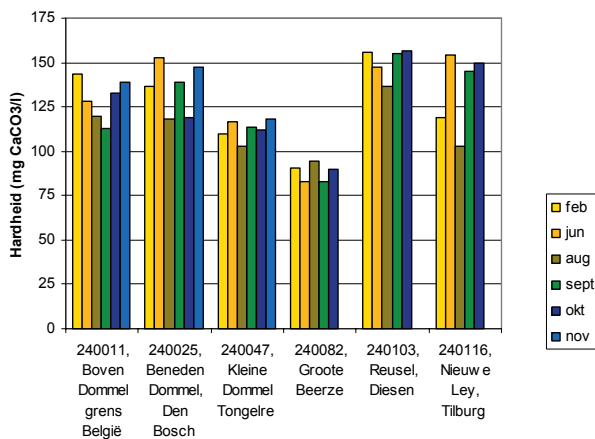
De Dommel - DOC



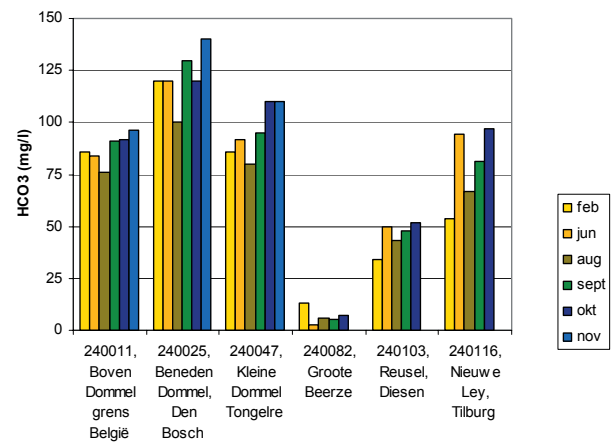
De Dommel - Natrium



De Dommel - Hardheid

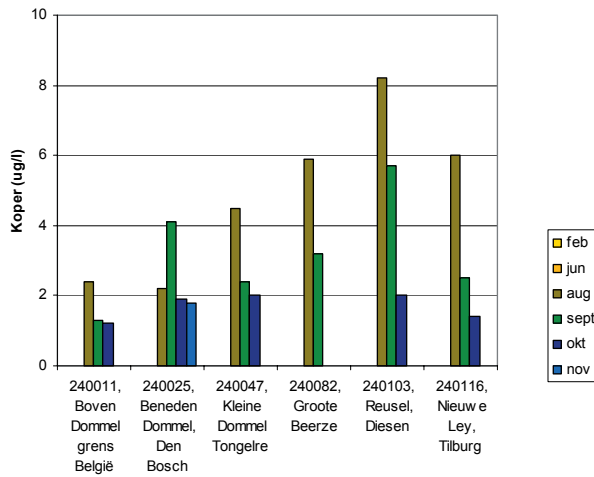


De Dommel - Bicarbonaat

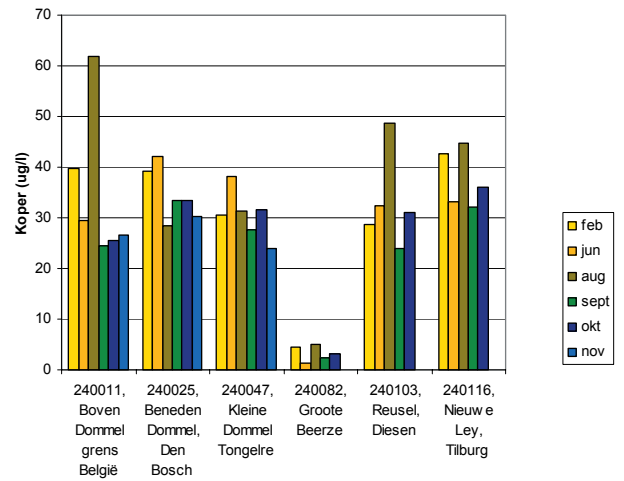




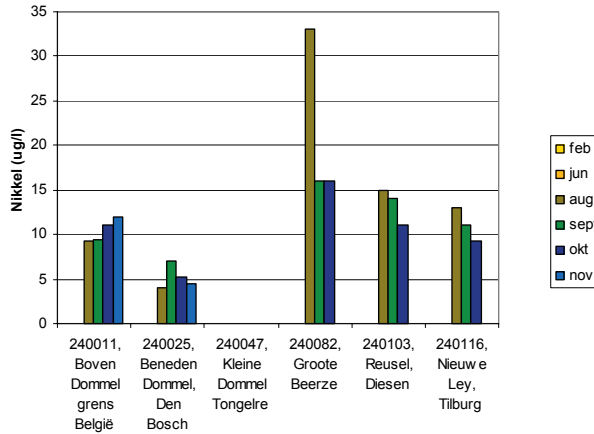
De Dommel - Koper



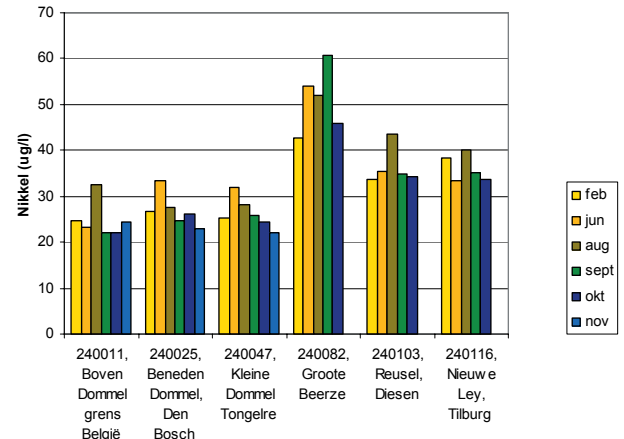
De Dommel - HC5 Koper



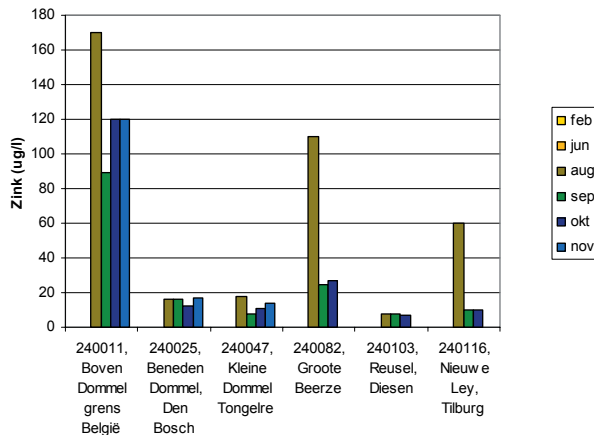
De Dommel - Nikkel



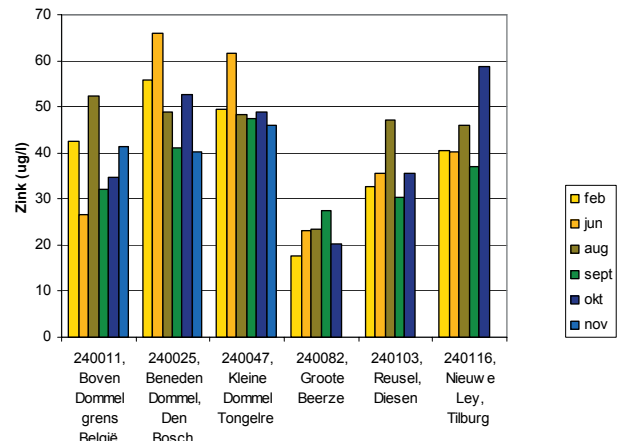
De Dommel - HC5 Nikkel

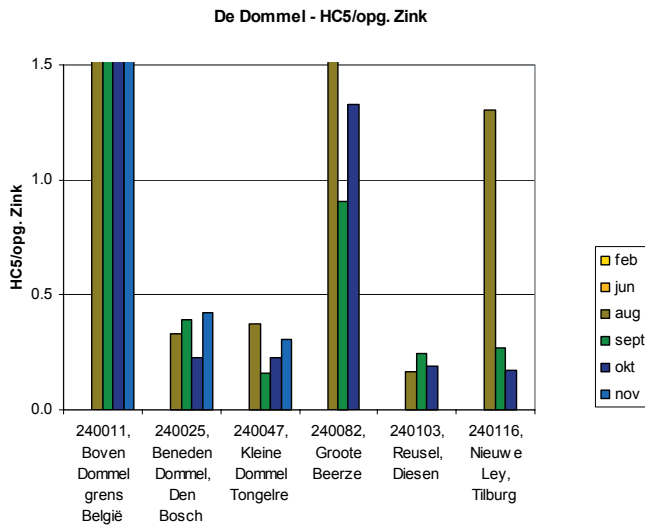
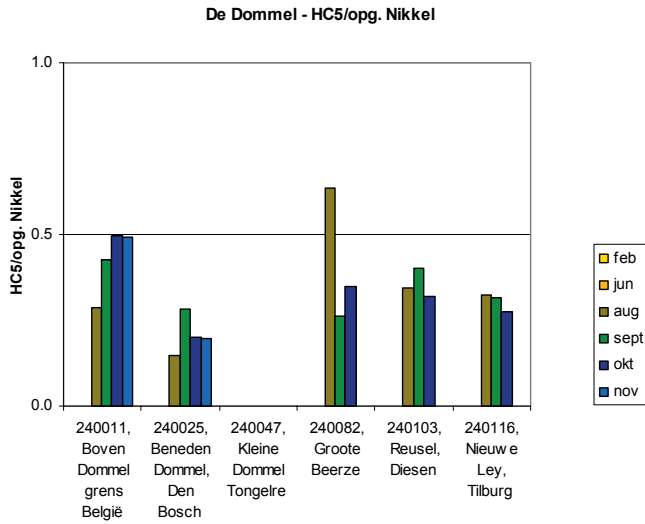
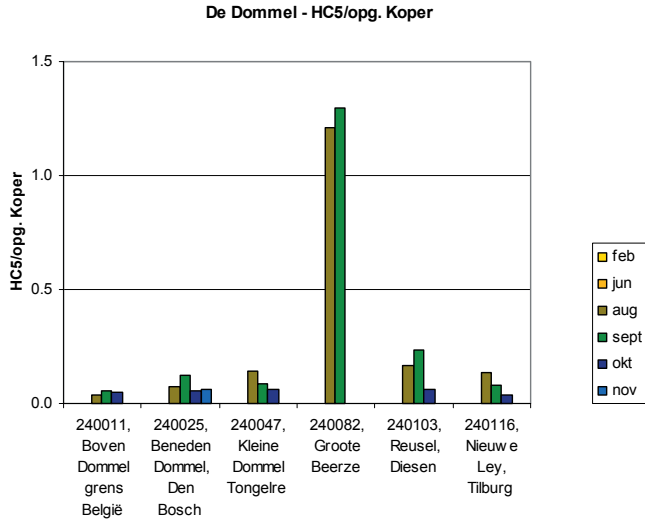


De Dommel - Zink

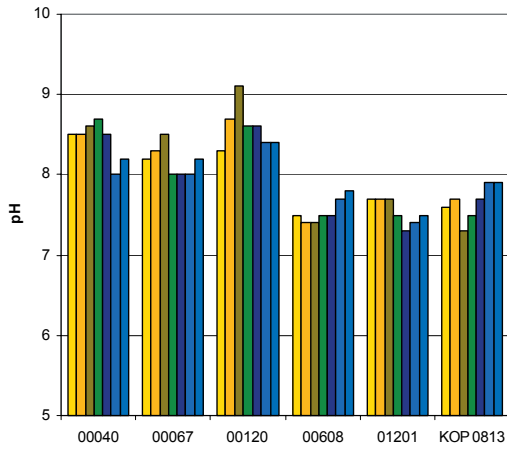


De Dommel - HC5 Zink

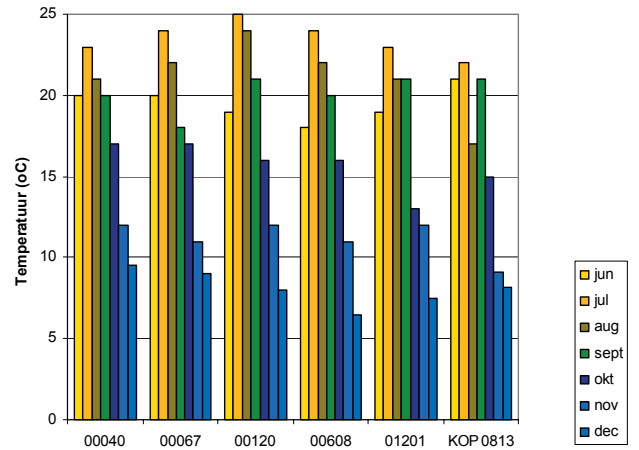




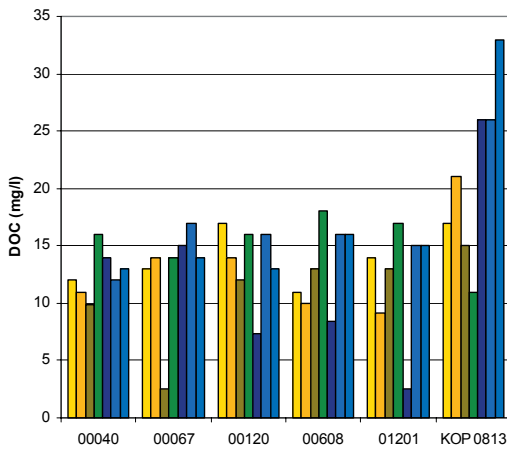
HHSK - pH



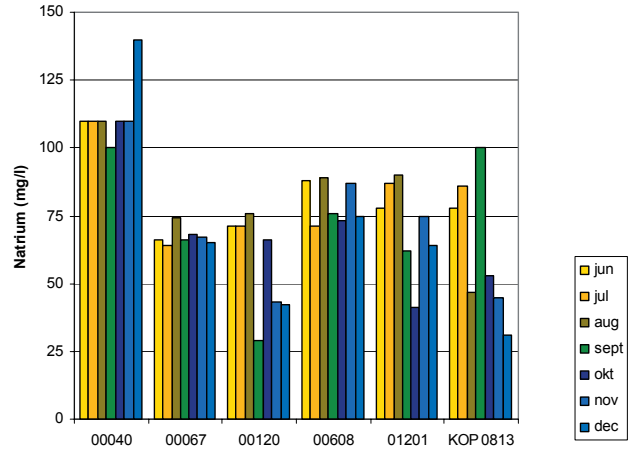
HHSK - Temperatuur



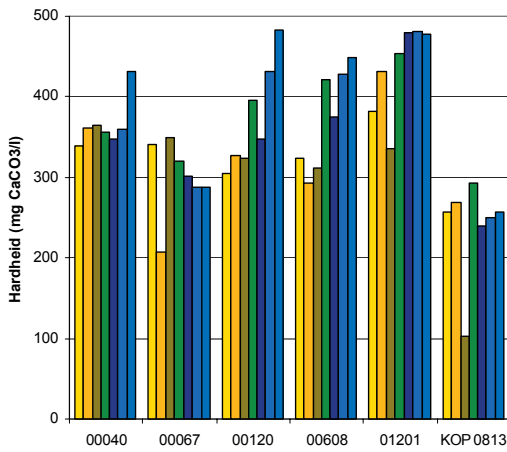
HHSK - DOC



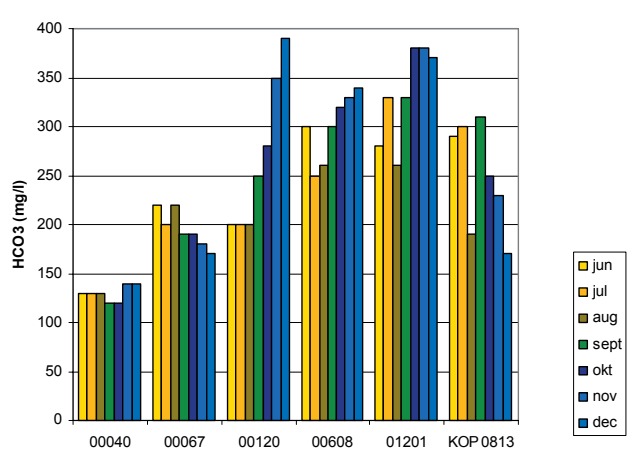
HHSK - Natrium



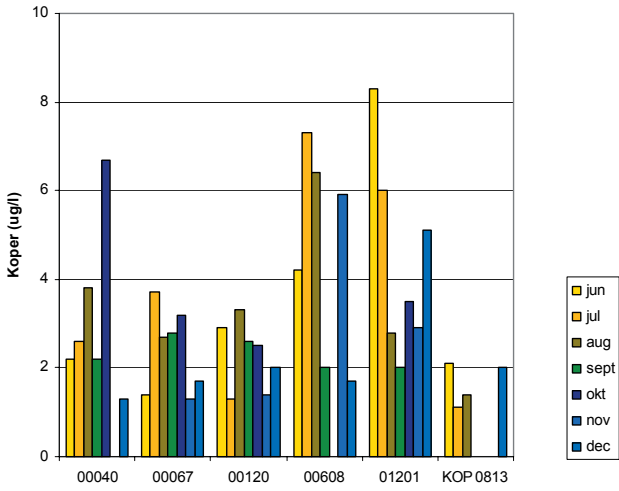
HHSK - Hardheid



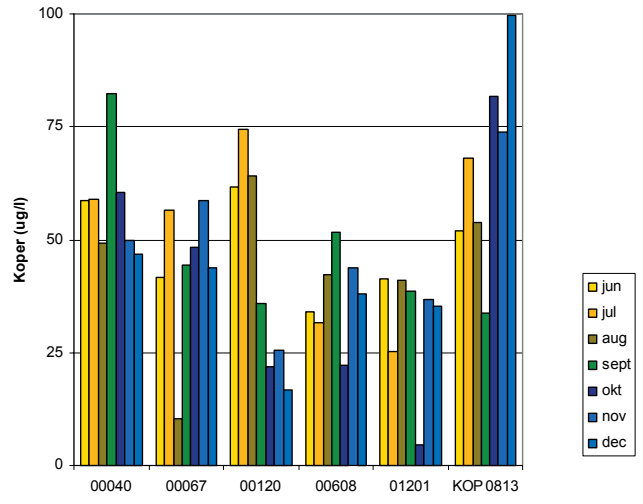
HHSK - Bicarbonaat



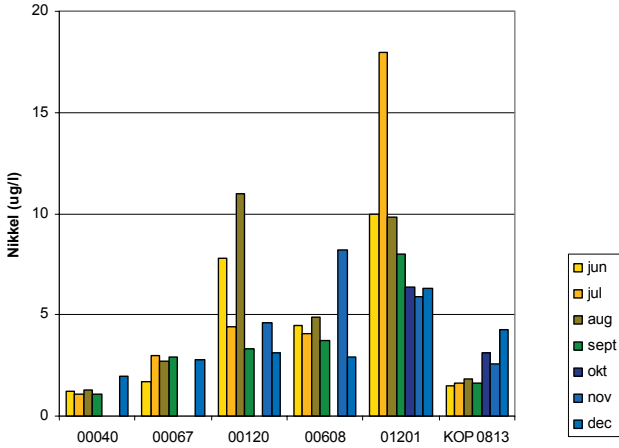
HHSK -Koper



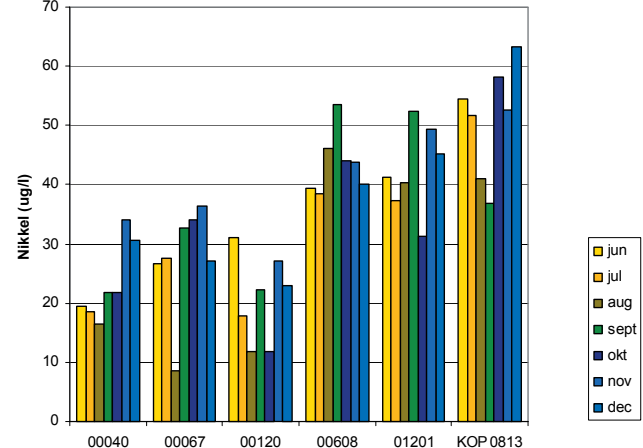
HHSK -HC5 Koper



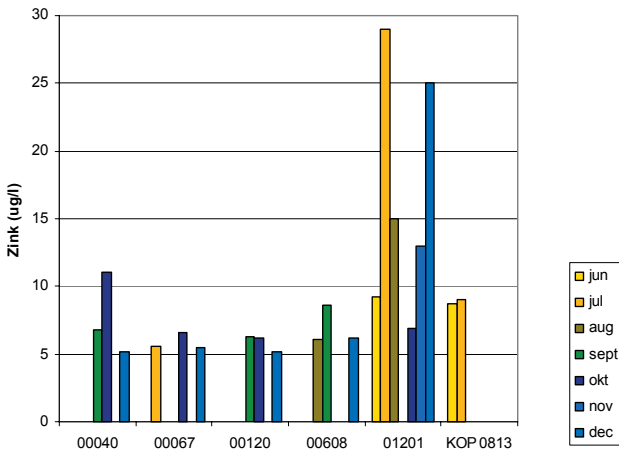
HHSK -Nikkel



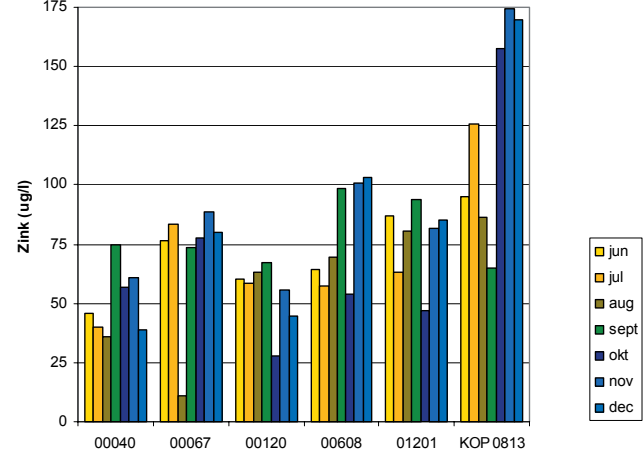
HHSK -HC5 Nikkel

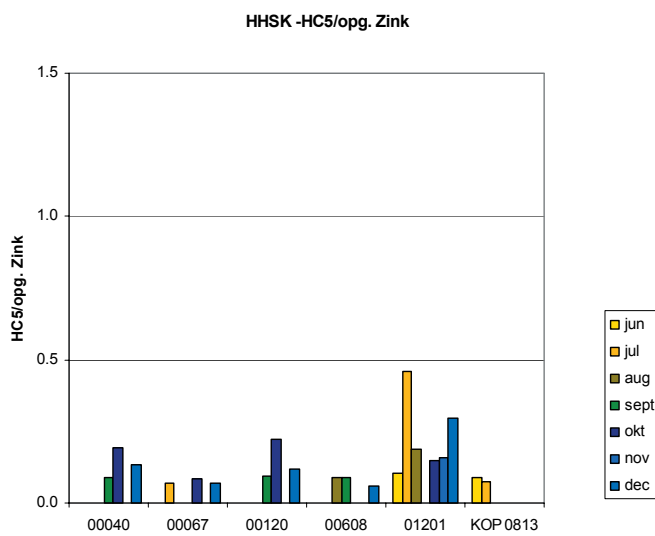
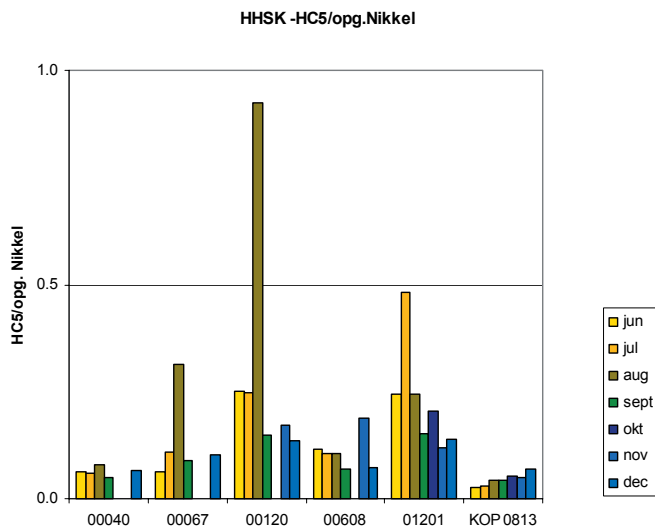
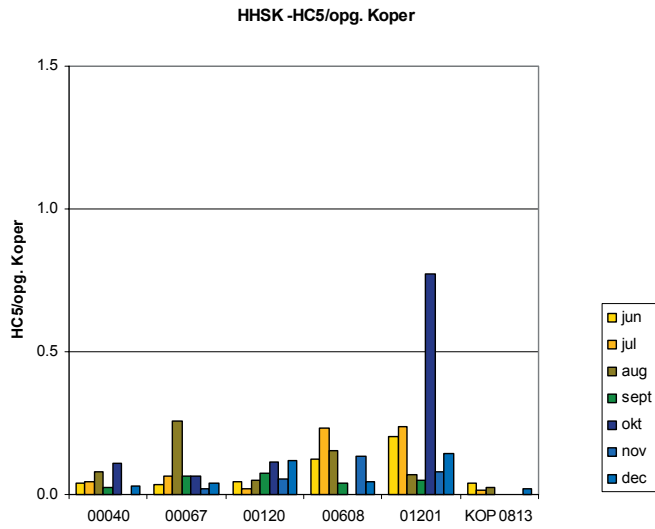


HHSK -Zink

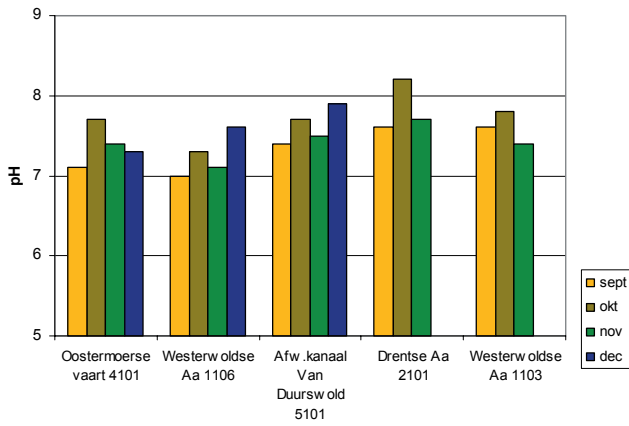


HHSK -HC5 Zink

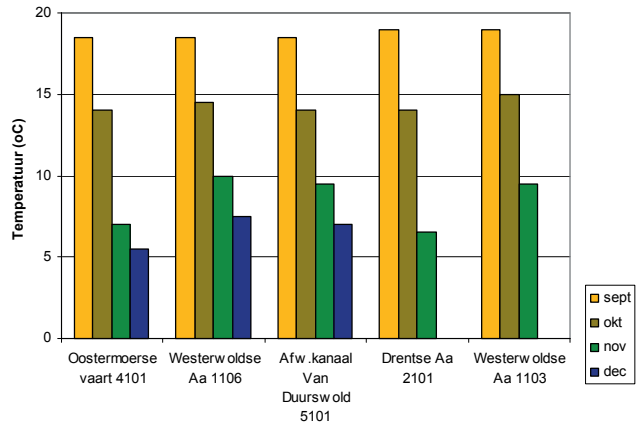




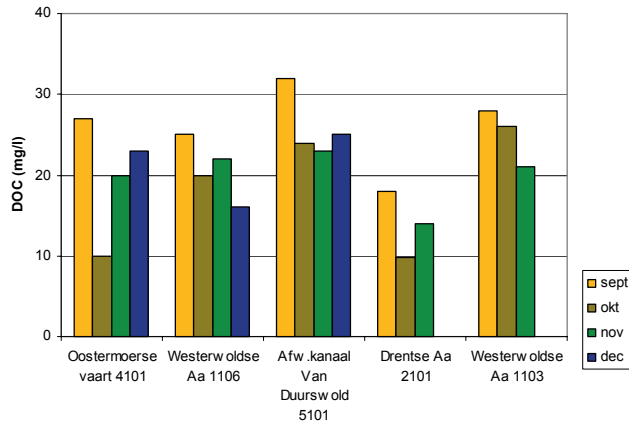
Hunze en Aa's - pH



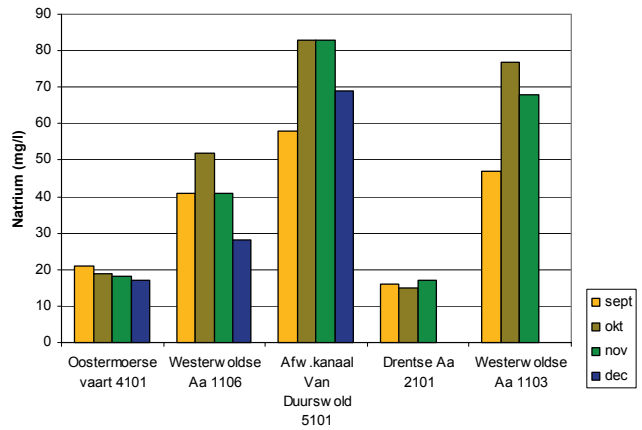
Hunze en Aa's - Temperatuur



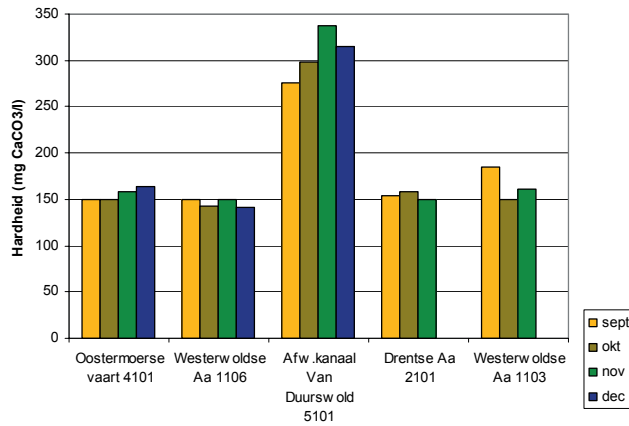
Hunze en Aa's - DOC



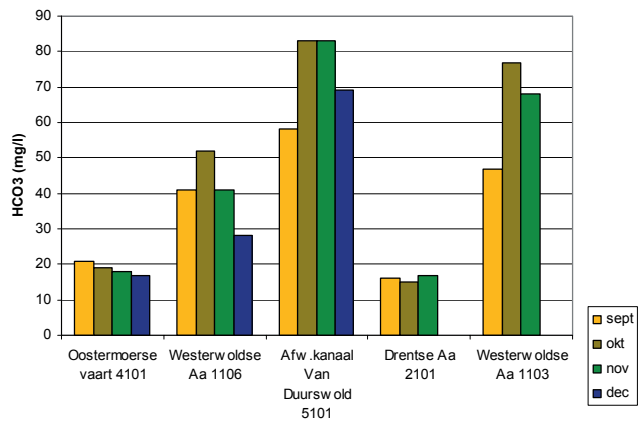
Hunze en Aa's - Natrium



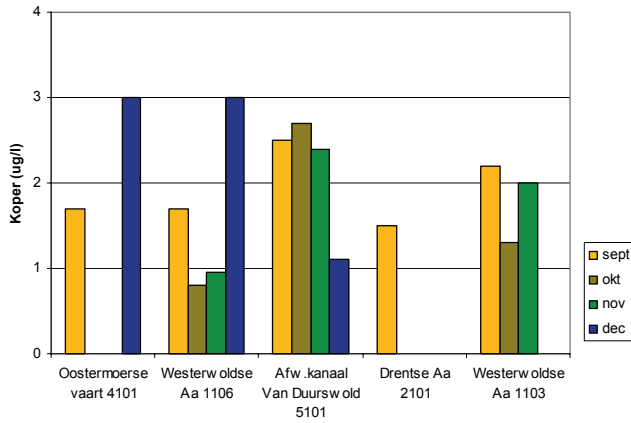
Hunze en Aa's - Hardheid



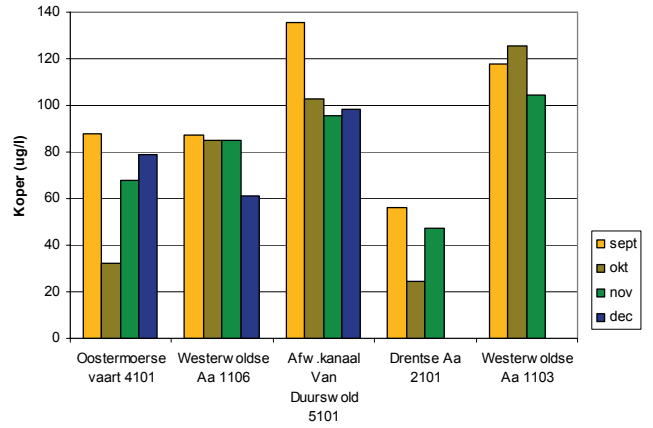
Hunze en Aa's - Bicarbonaat



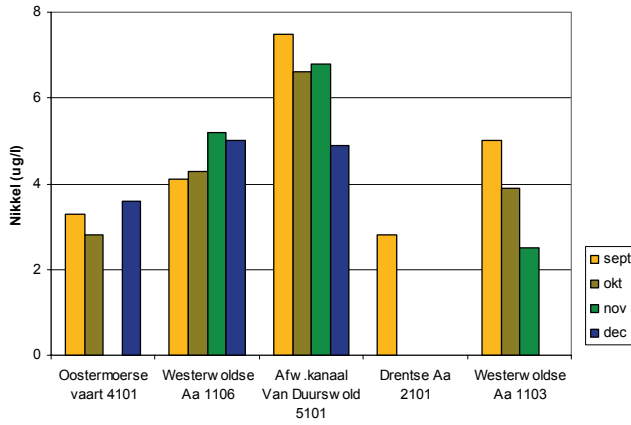
Hunze en Aa's - Koper



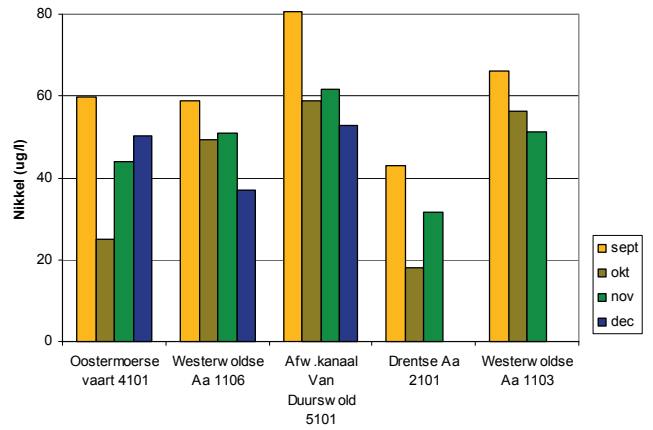
Hunze en Aa's - HC5 Koper



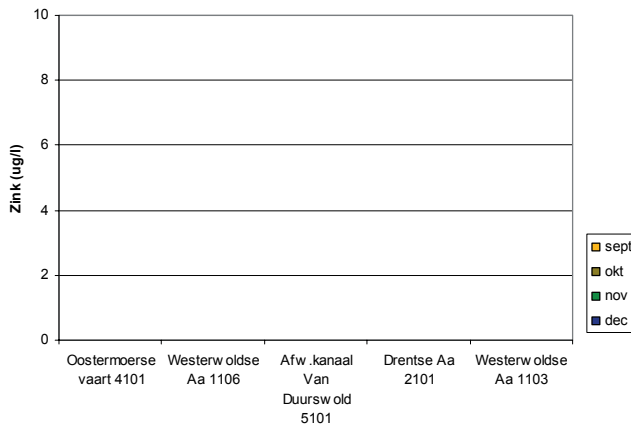
Hunze en Aa's - Nikkel



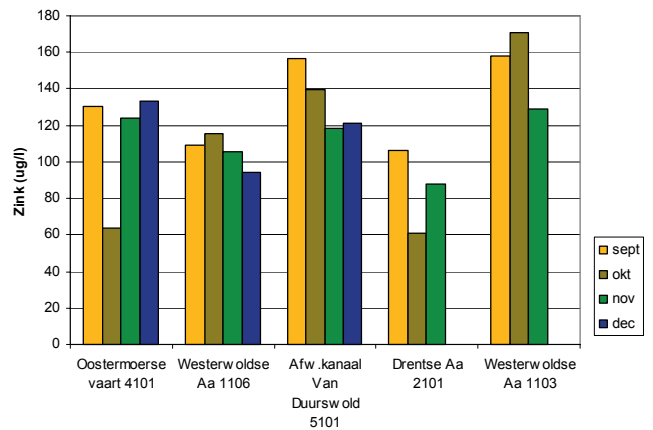
Hunze en Aa's - HC5 Nikkel



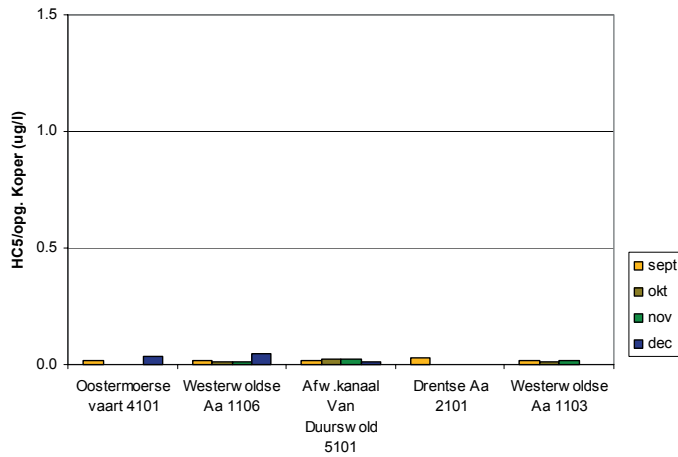
Hunze en Aa's - Zink



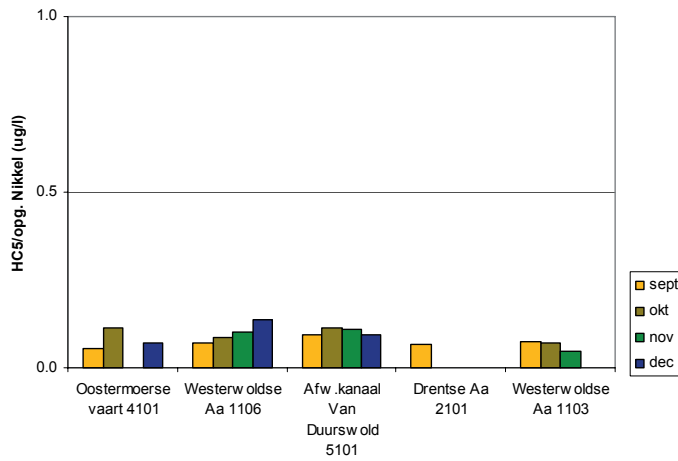
Hunze en Aa's - HC5 Zink



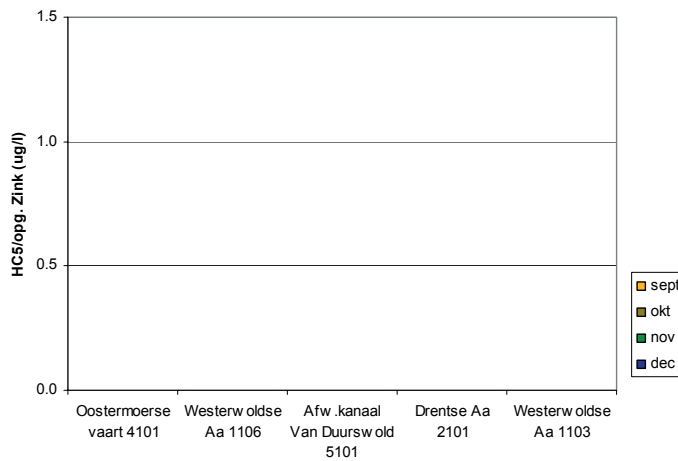
Hunze en Aa's - HC5/opg. Koper



Hunze en Aa's - HC5/opg. Nikkel

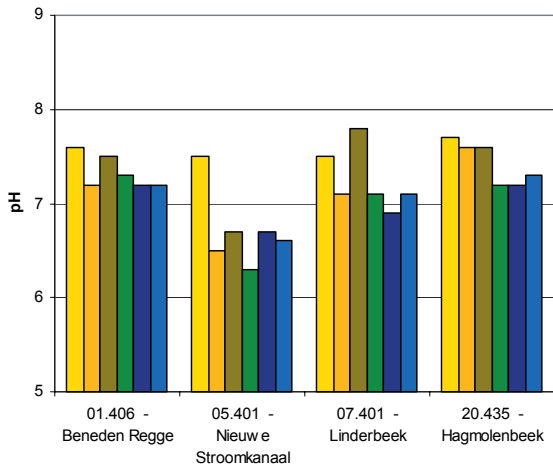


Hunze en Aa's - HC5/opg. Zink

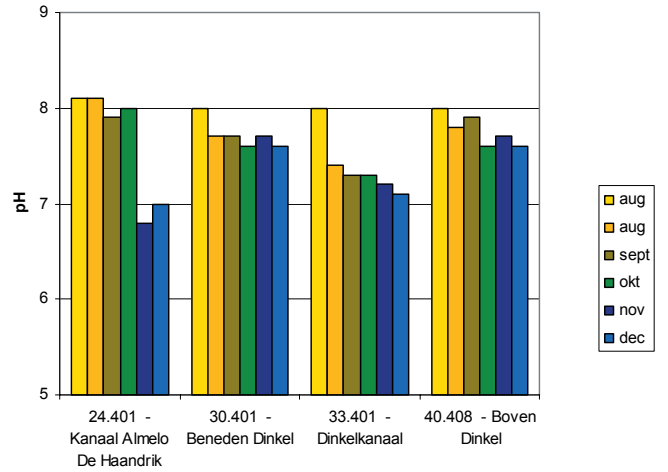




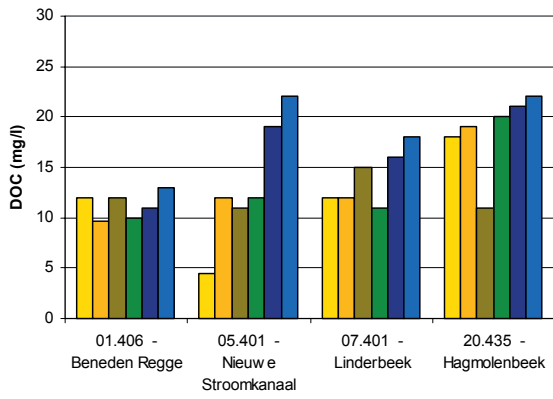
Regge & Dinkel - pH



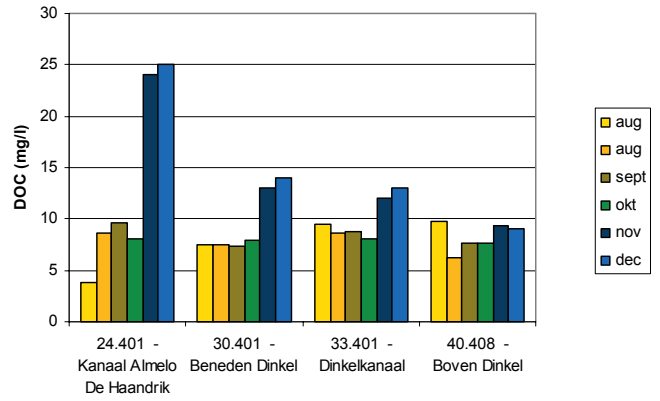
Regge & Dinkel - pH



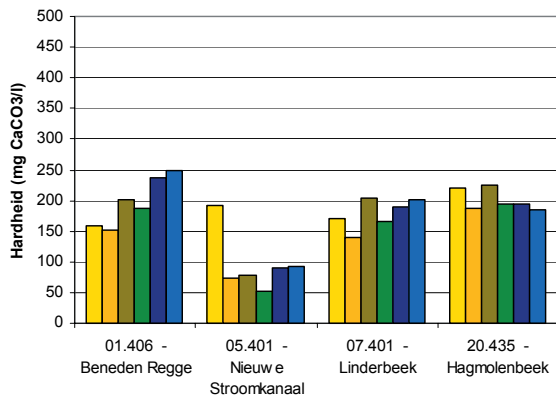
Regge & Dinkel - DOC



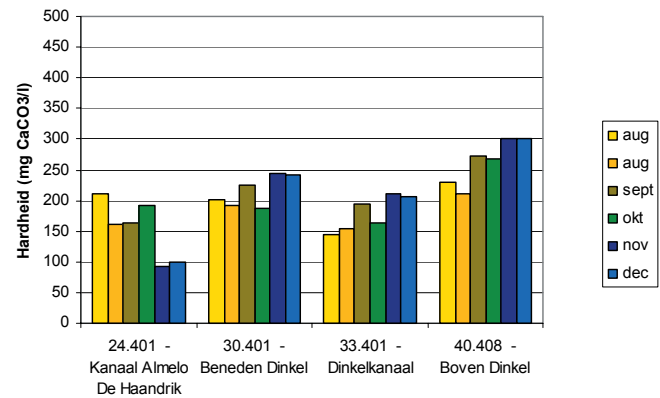
Regge & Dinkel - DOC



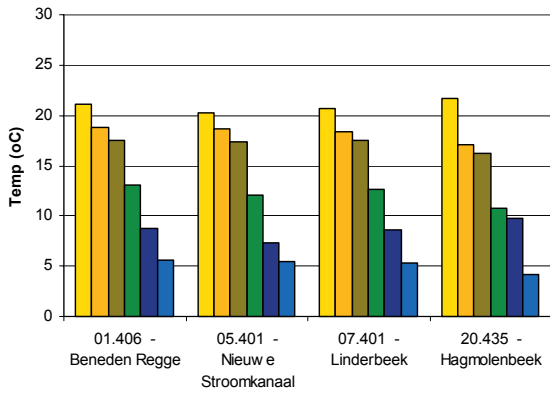
Regge & Dinkel - Hardheid



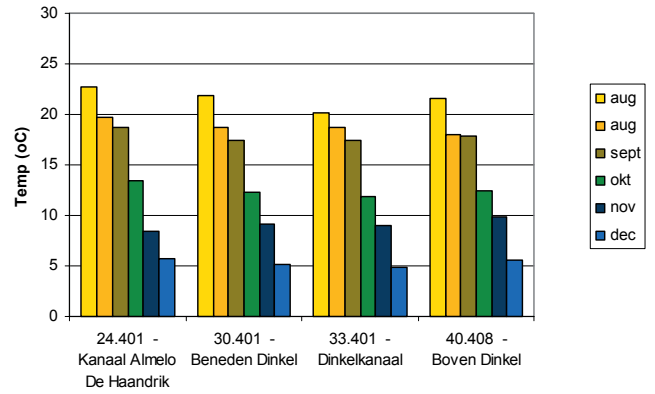
Regge & Dinkel - Hardheid



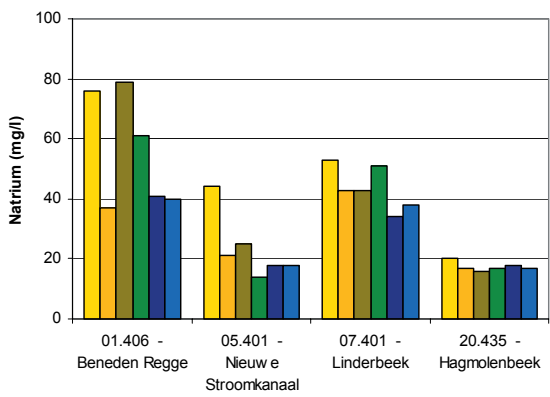
Regge & Dinkel - Temperatuur



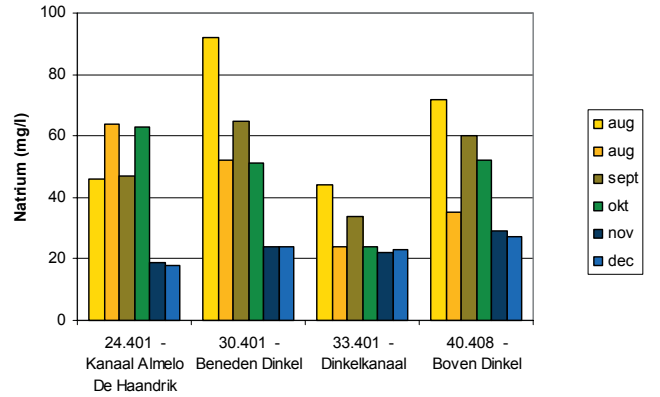
Regge & Dinkel - Temperatuur



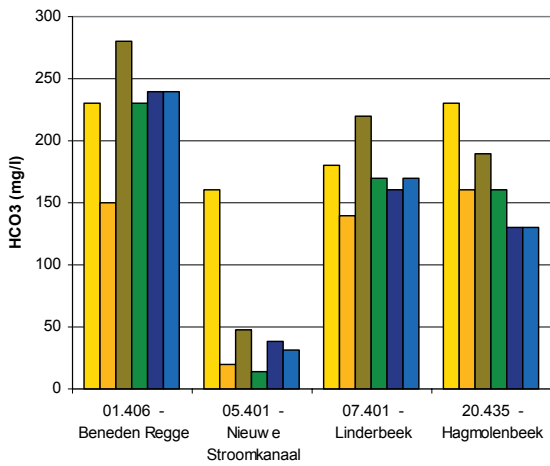
Regge & Dinkel - Natrium



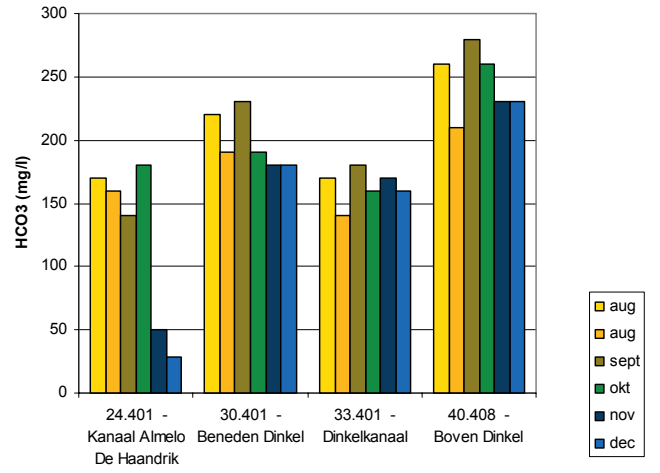
Regge & Dinkel - Natrium



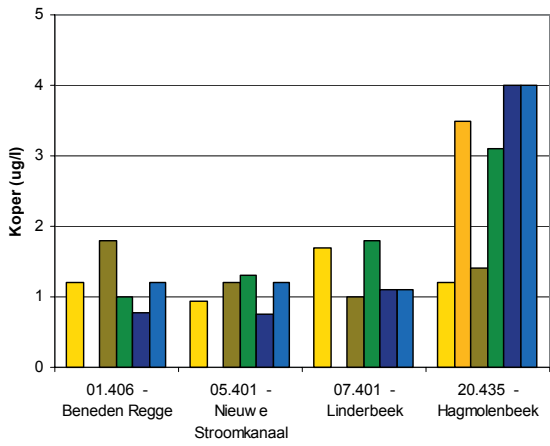
Regge & Dinkel - Bicarbonaat



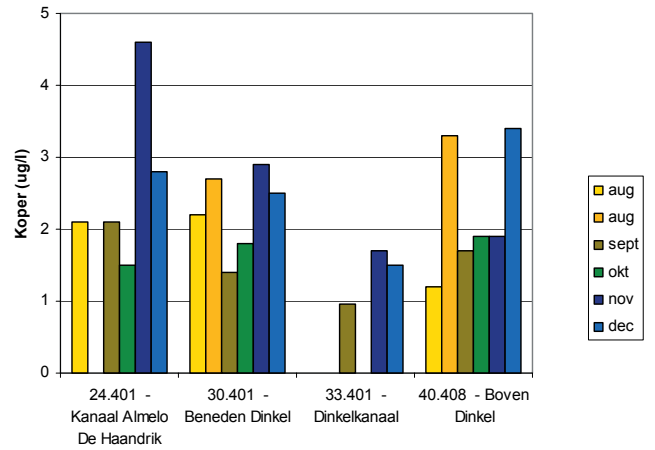
Regge & Dinkel - Bicarbonaat



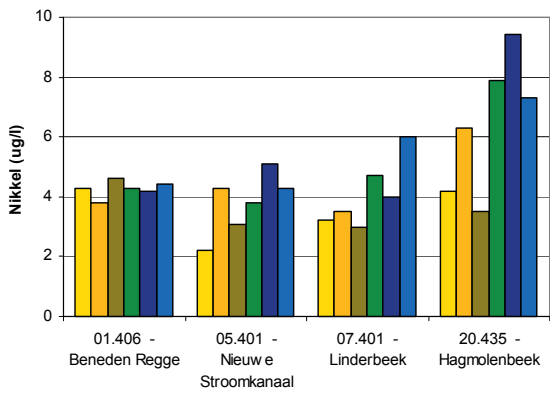
Regge & Dinkel - Koper



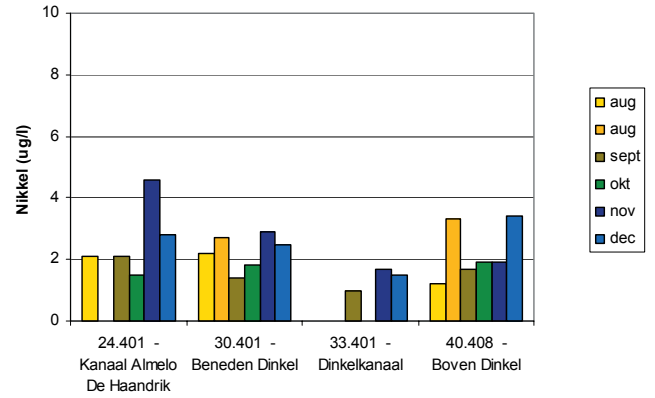
Regge & Dinkel - Koper



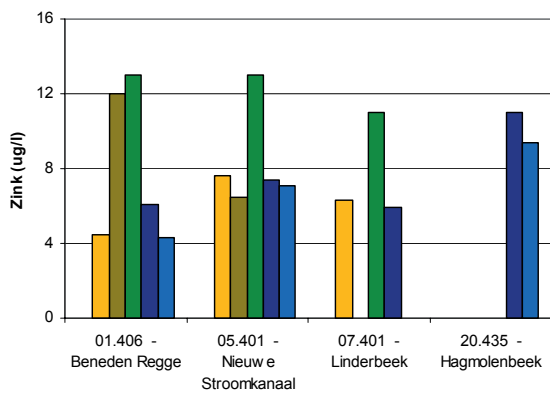
Regge & Dinkel - Nikkel



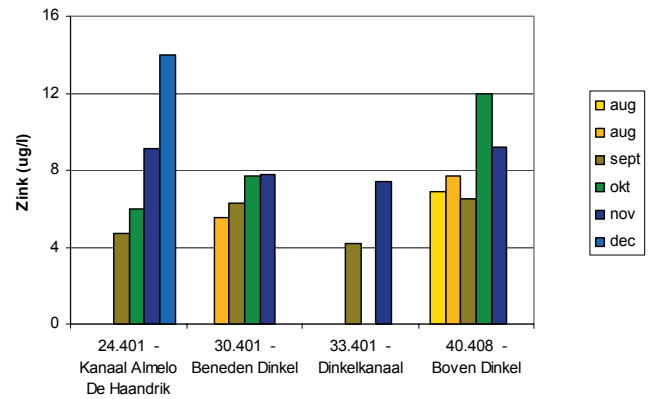
Regge & Dinkel - Nikkel



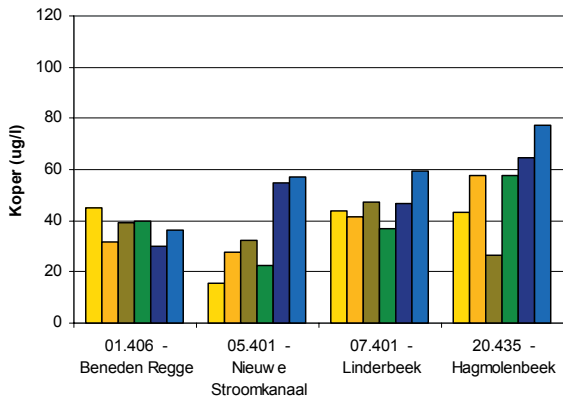
Regge & Dinkel - Zink



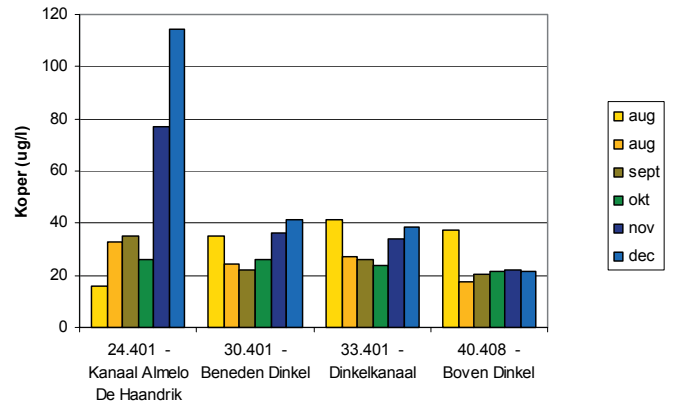
Regge & Dinkel - Zink



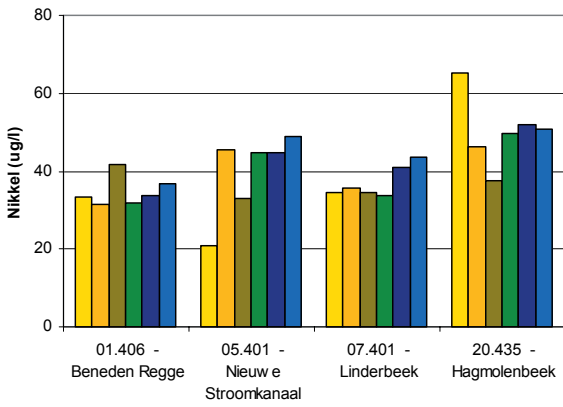
Regge & Dinkel - HC5 Koper



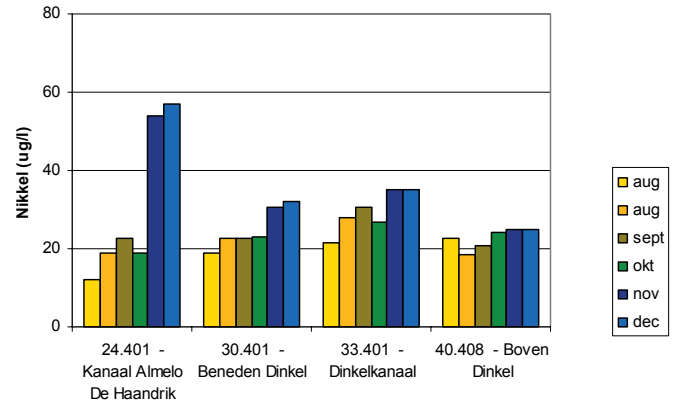
Regge & Dinkel - HC5 Koper



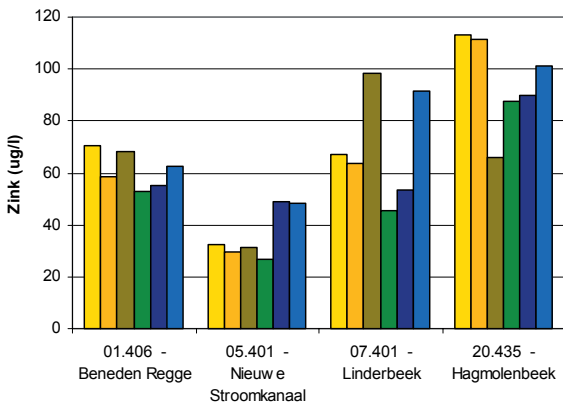
Regge & Dinkel - HC5 Nikkel



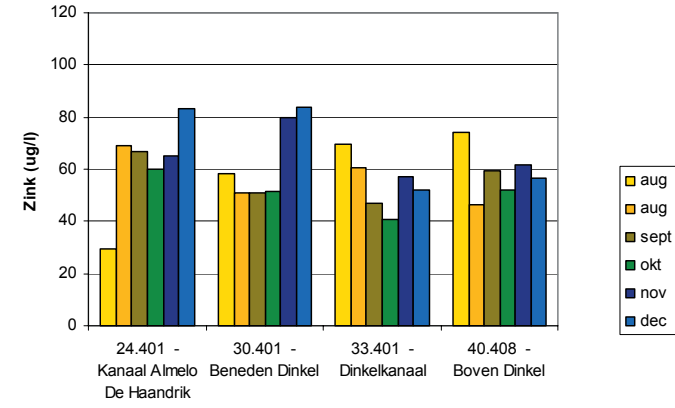
Regge & Dinkel - HC5 Nikkel



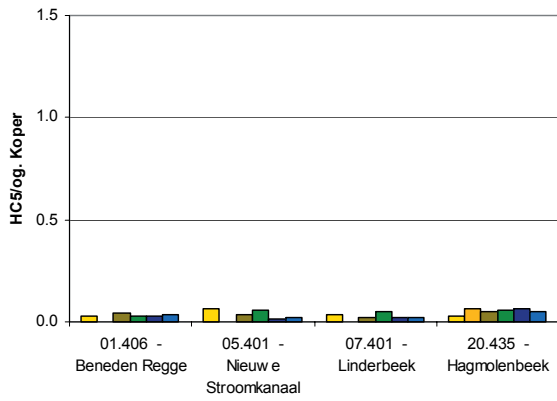
Regge & Dinkel - HC5 Zink



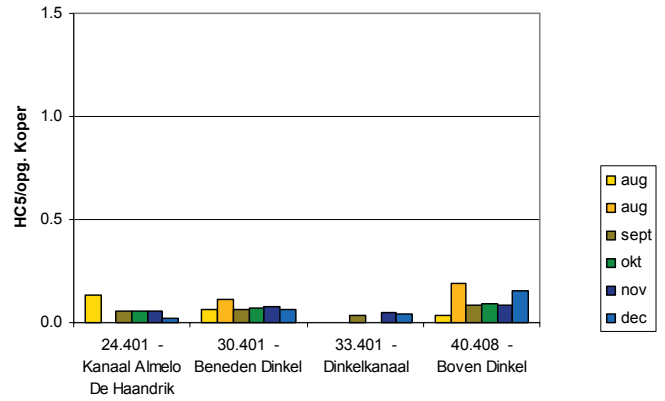
Regge & Dinkel - HC5 Zink



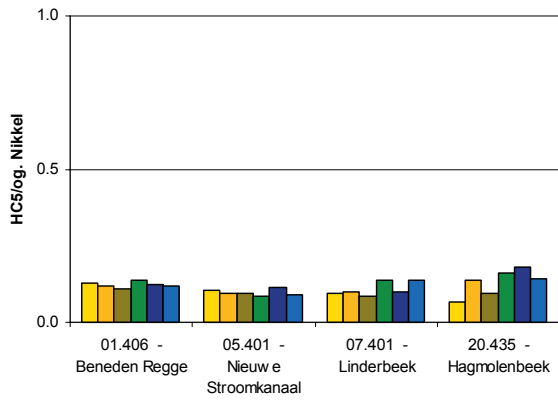
Regge & Dinkel - HC5/ogp. Koper



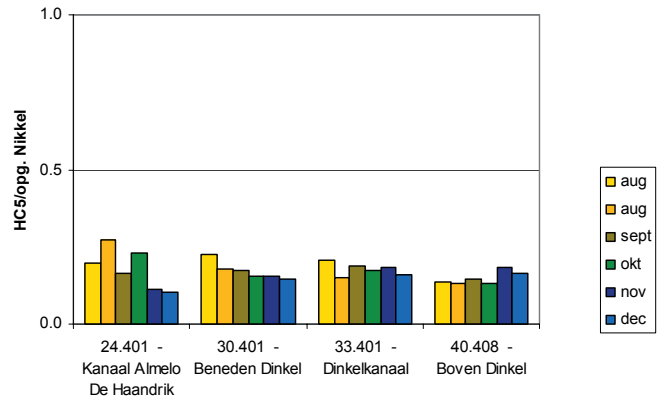
Regge & Dinkel - HC5/ogp. Koper



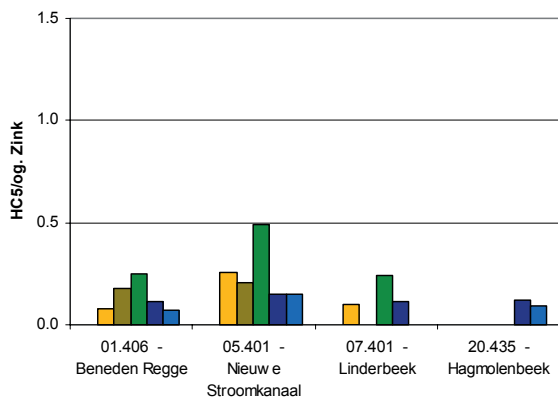
Regge & Dinkel - HC5/ogp. Nikkel



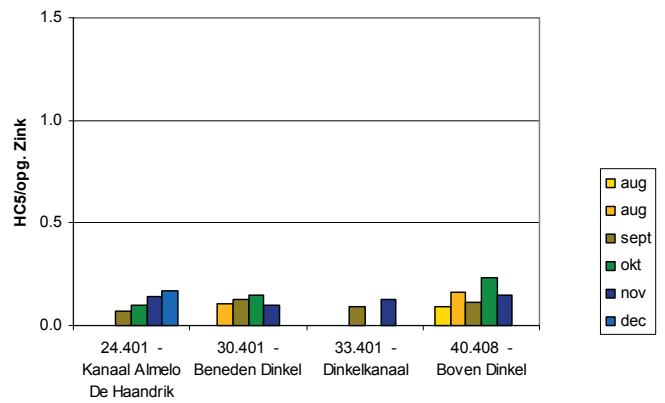
Regge & Dinkel - HC5/ogp. Nikkel



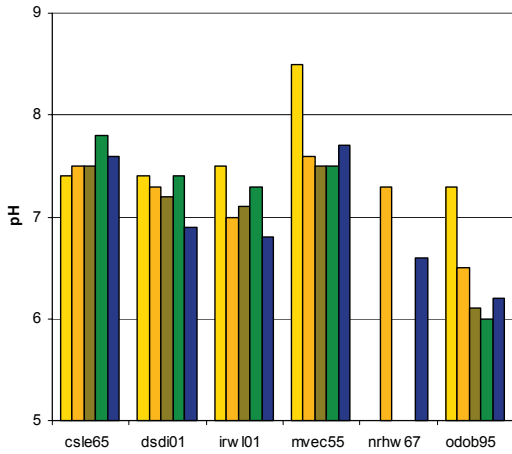
Regge & Dinkel - HC5/ogp. Zink



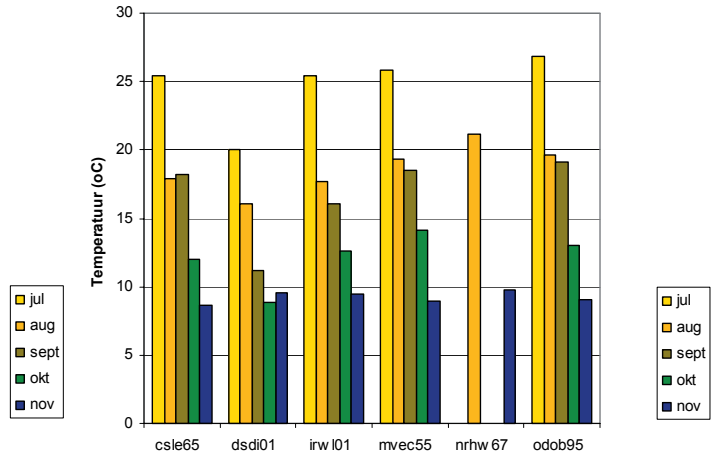
Regge & Dinkel - HC5/ogp. Zink



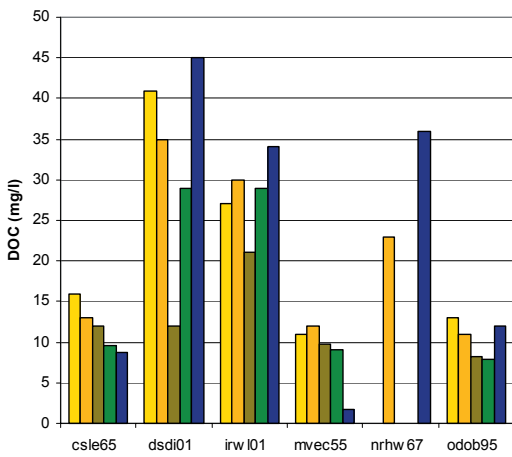
Velt en Vecht - pH



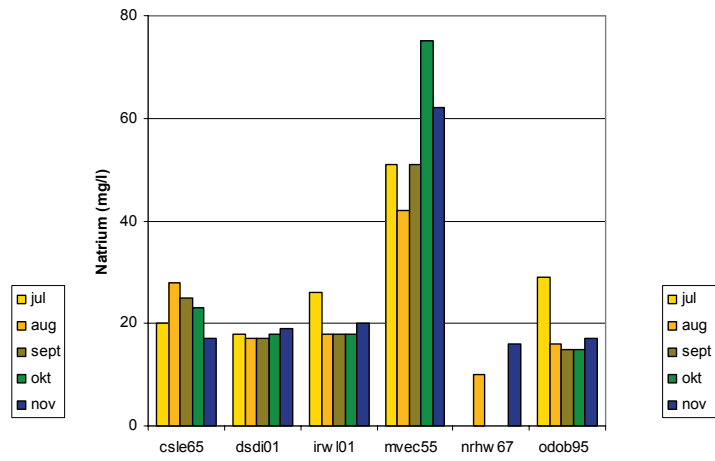
Velt en Vecht - Temperatuur



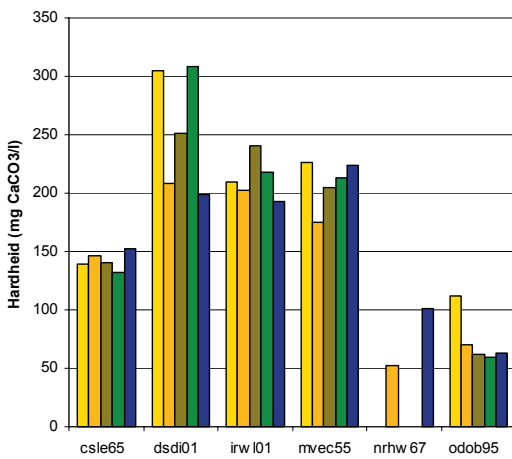
Velt en Vecht - DOC



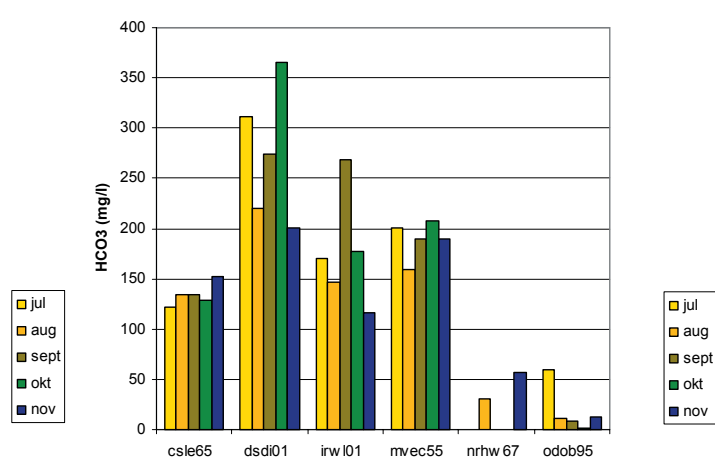
Velt en Vecht - Natrium



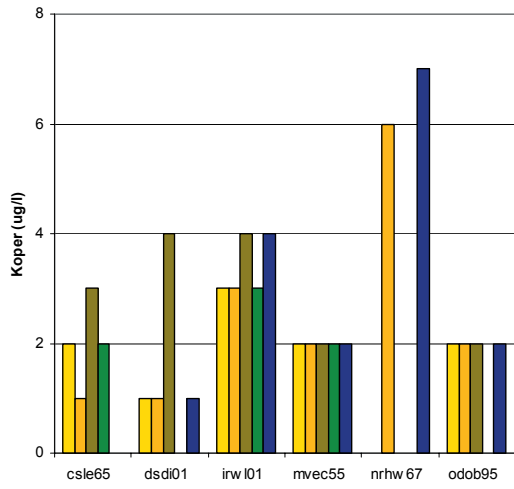
Velt en Vecht - Hardheid



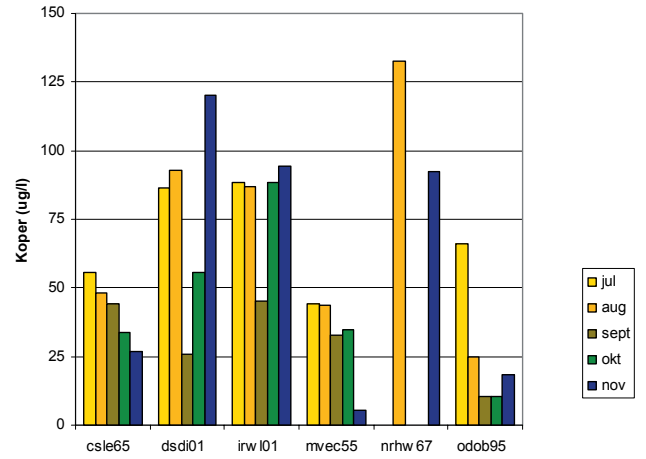
Velt en Vecht - Bicarbonaat



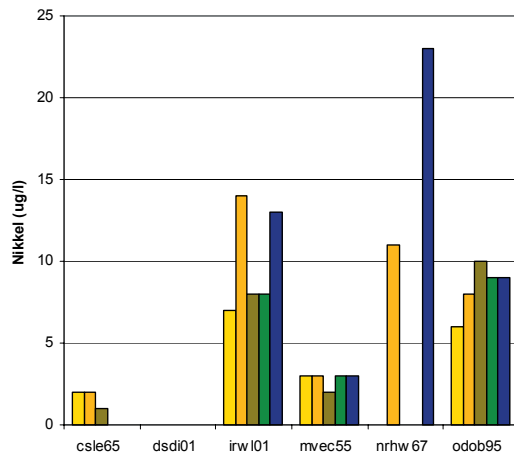
Velt en Vecht - Koper



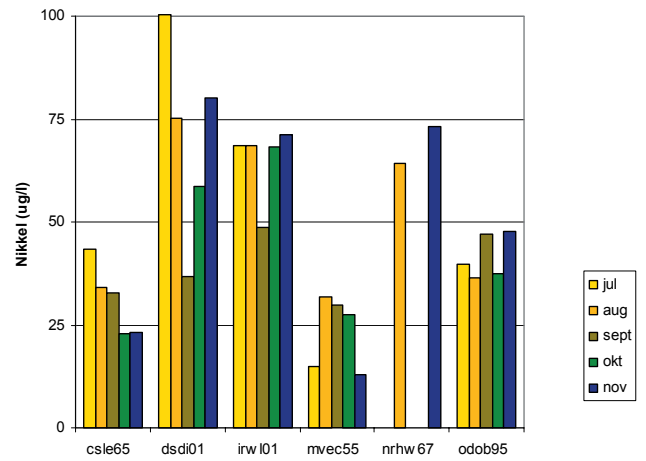
Velt en Vecht - HC5 Koper



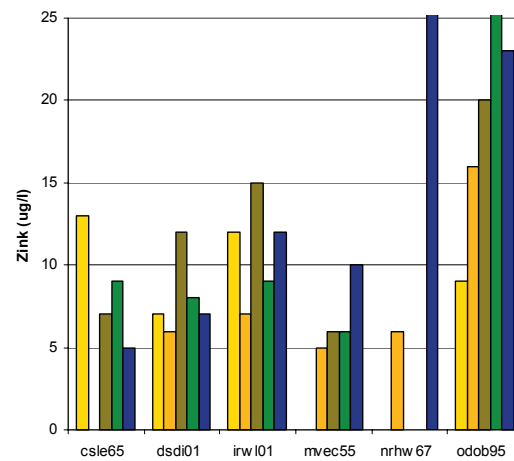
Velt en Vecht - Nikkel



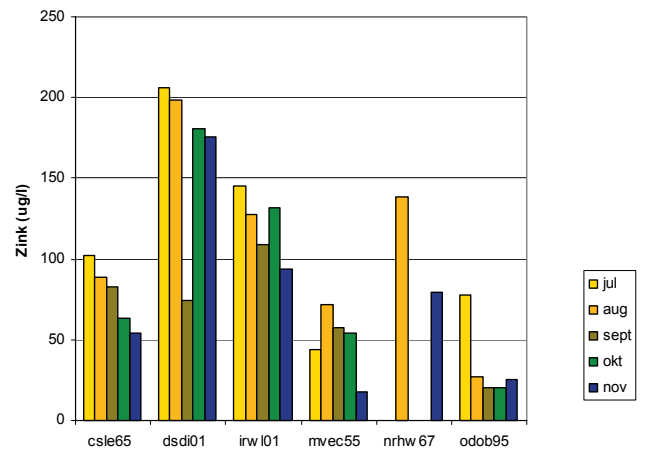
Velt en Vecht - HC5 Nikkel



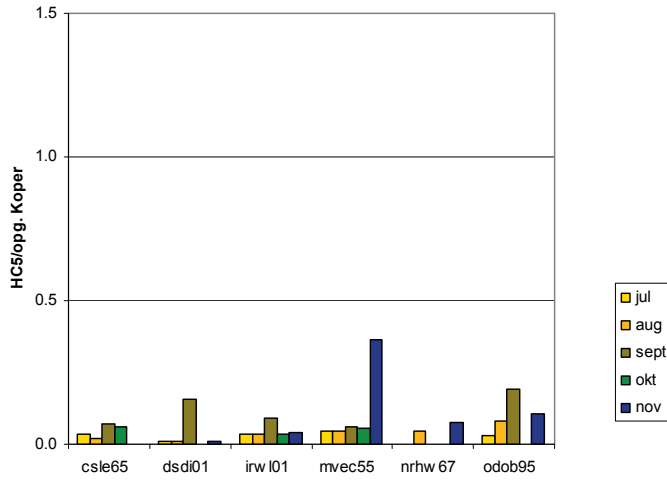
Velt en Vecht - Zink



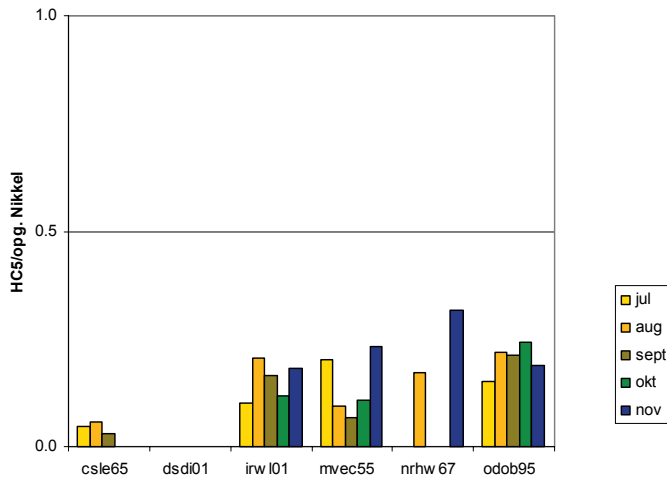
Velt en Vecht - HC5 Zink



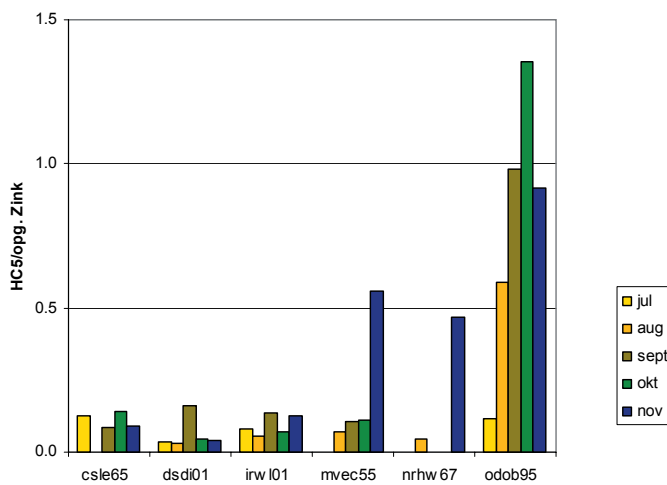
Velt en Vecht - HC5/opg. Koper



Velt en Vecht - HC5/opg. Nikkel

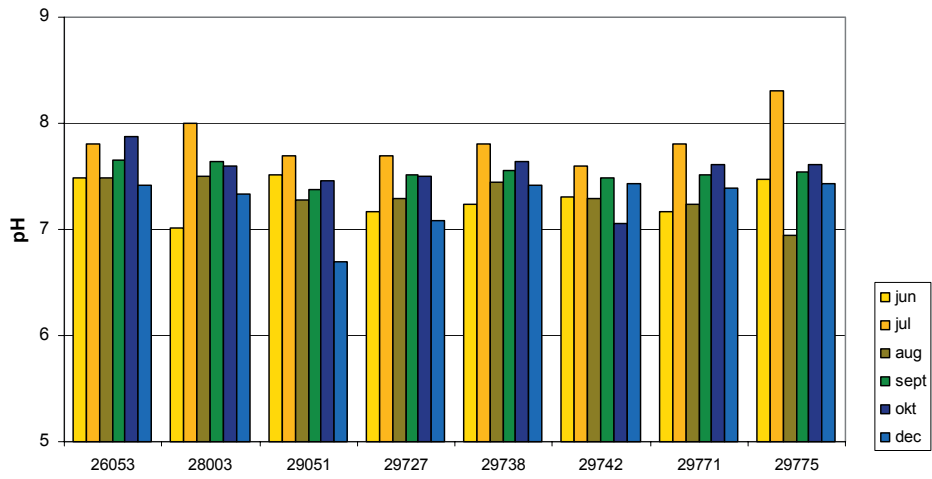


Velt en Vecht - HC5/opg. Zink

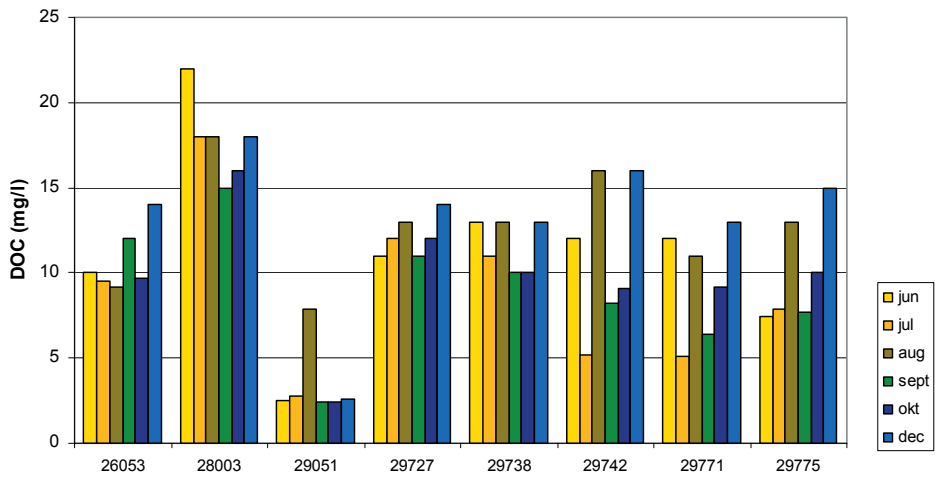




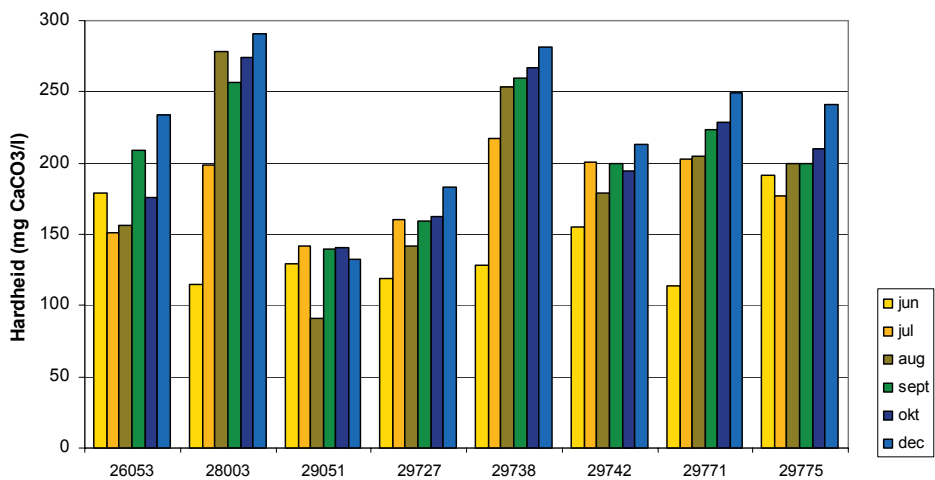
WVE - pH



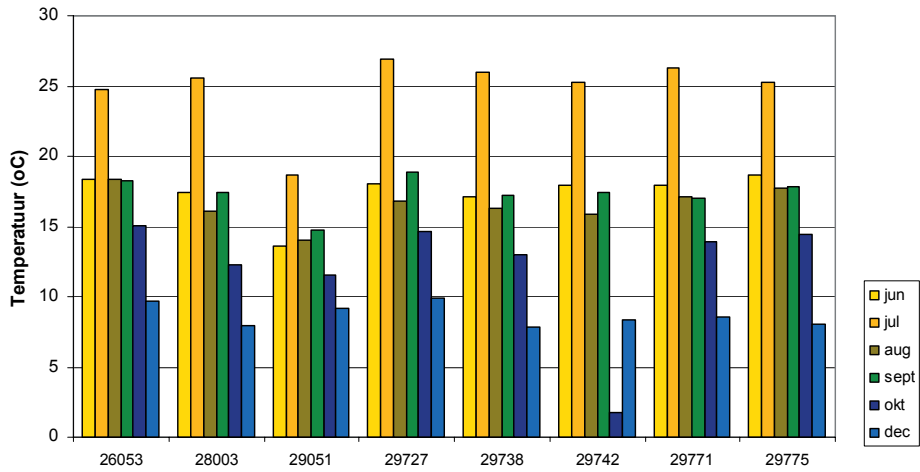
WVE - DOC



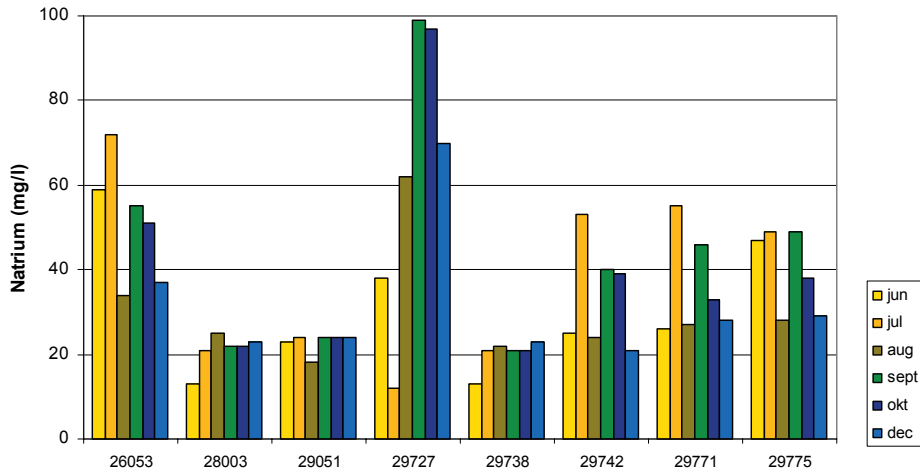
WVE - Hardheid



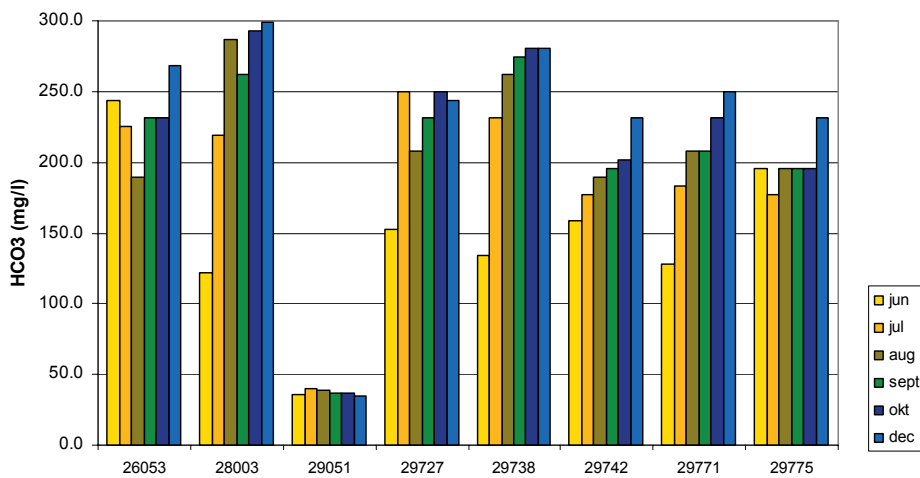
WVE - Temperatuur



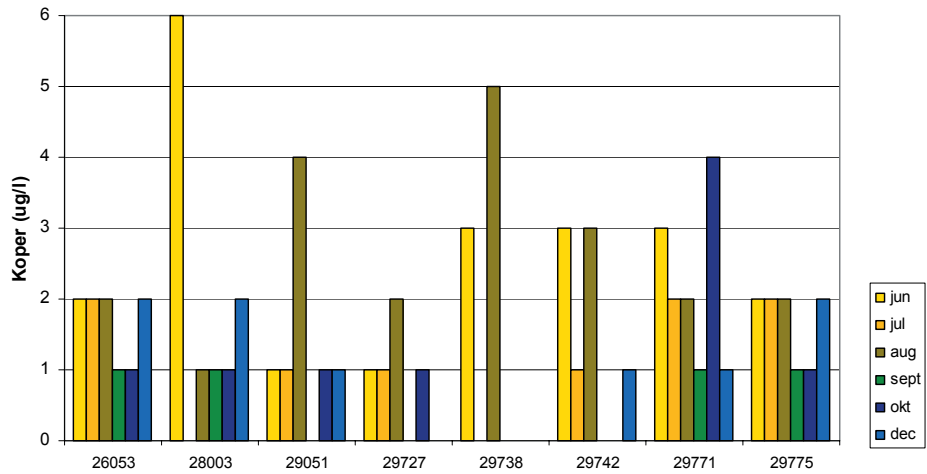
WVE - Natrium



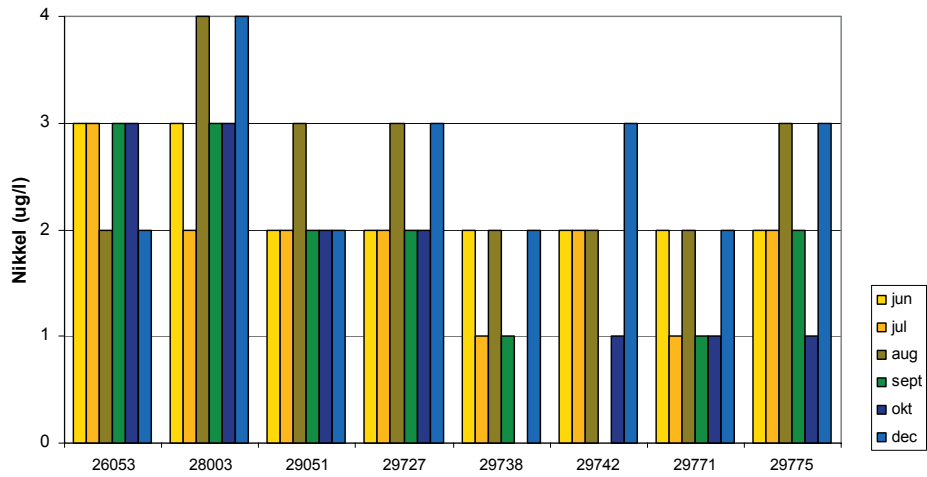
WVE - Bicarbonaat



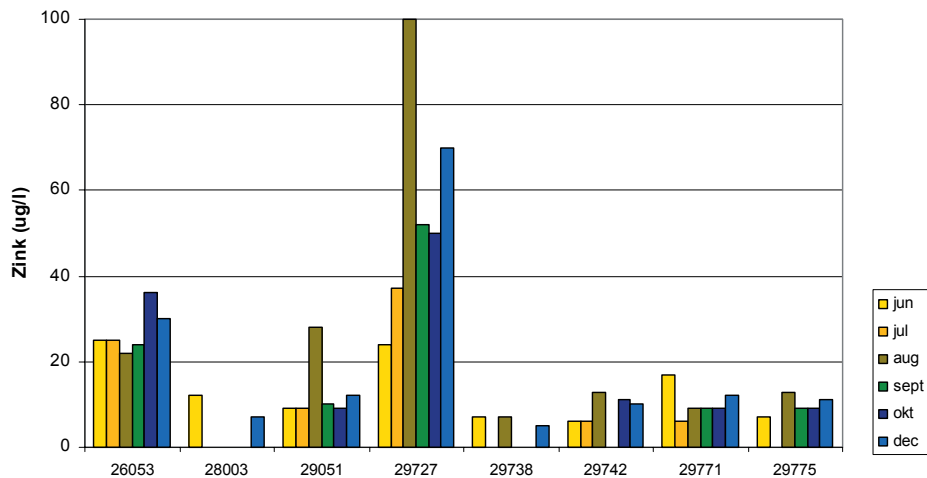
WVE - Koper



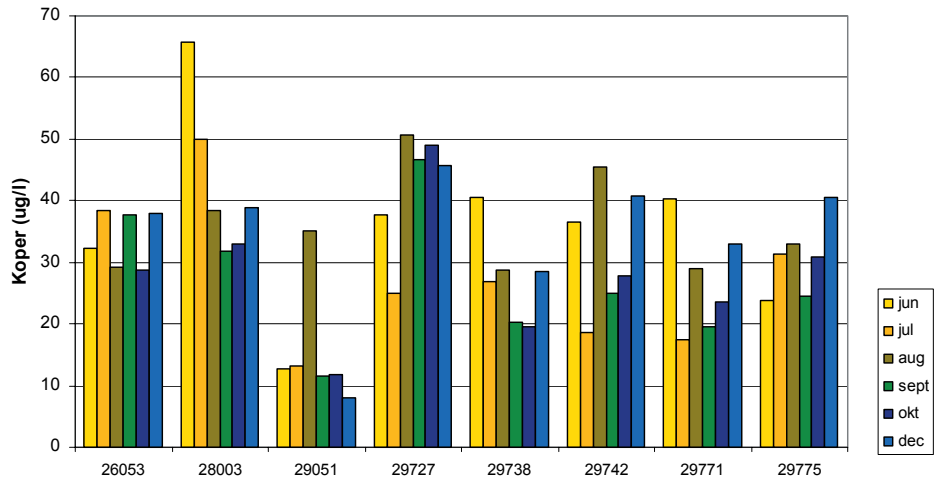
WVE - Nikkel



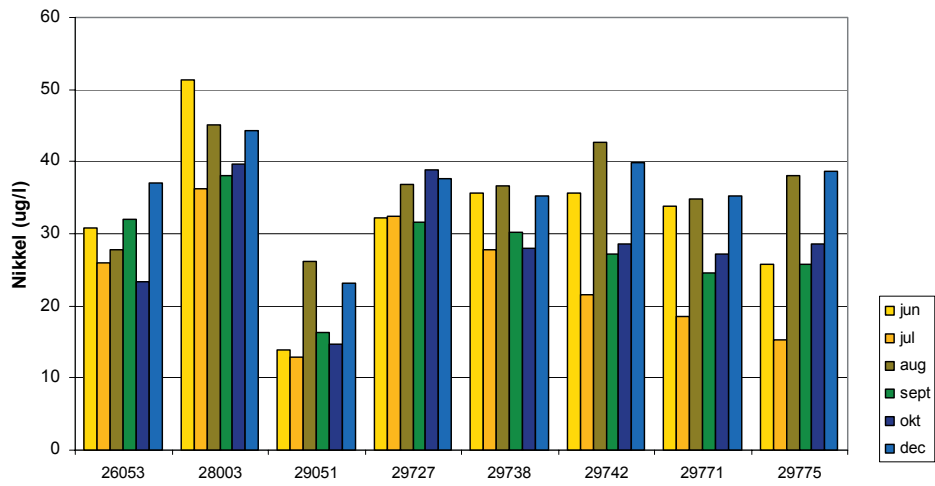
WVE - Zink



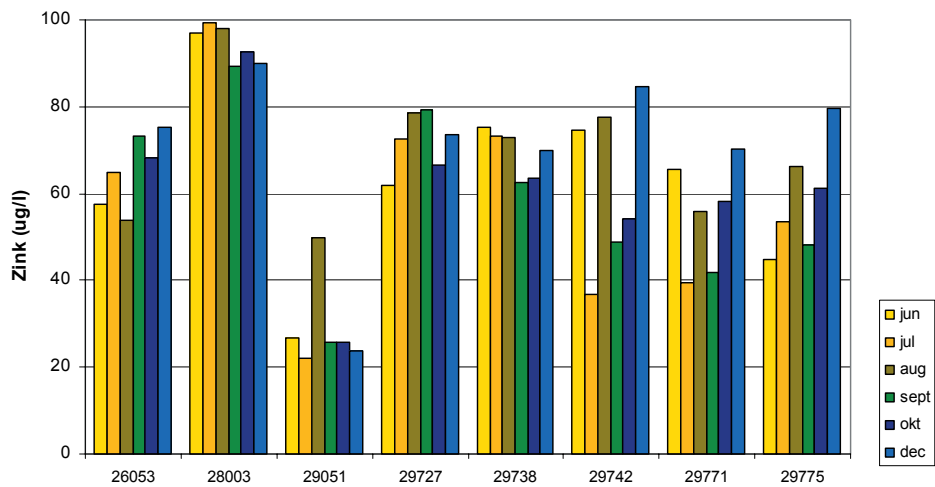
WVE - HC5 Koper



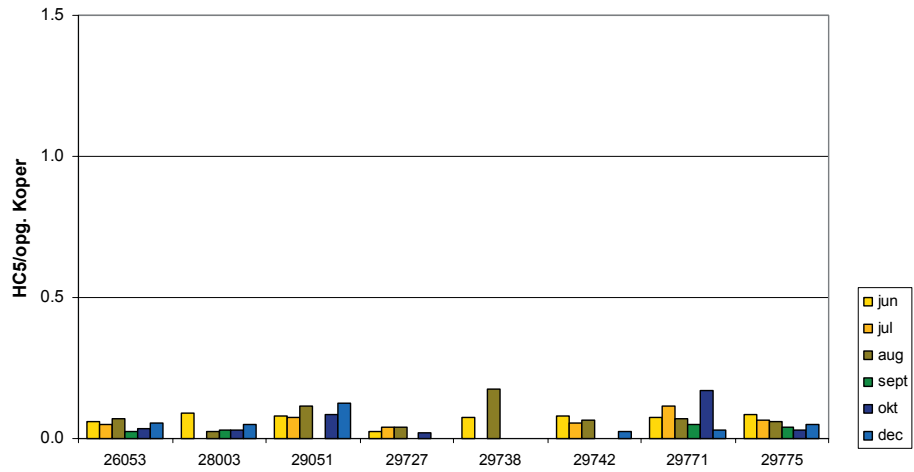
WVE - HC5 Nikkel



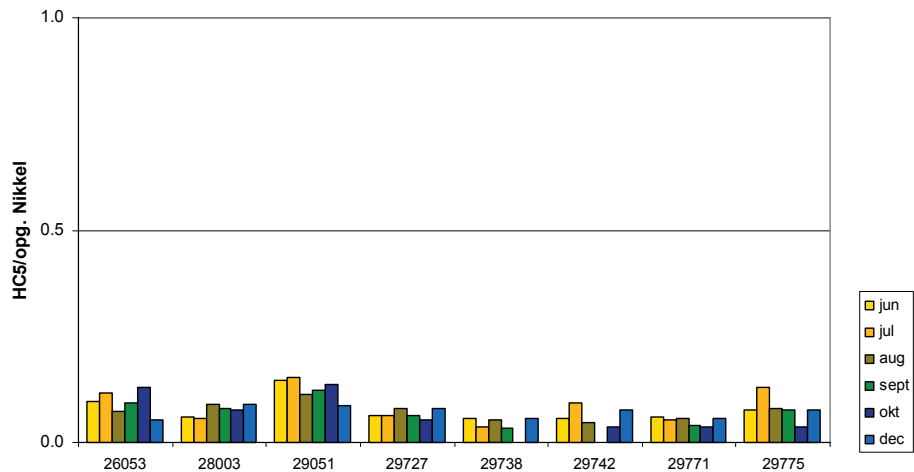
WVE - HC5 Zink



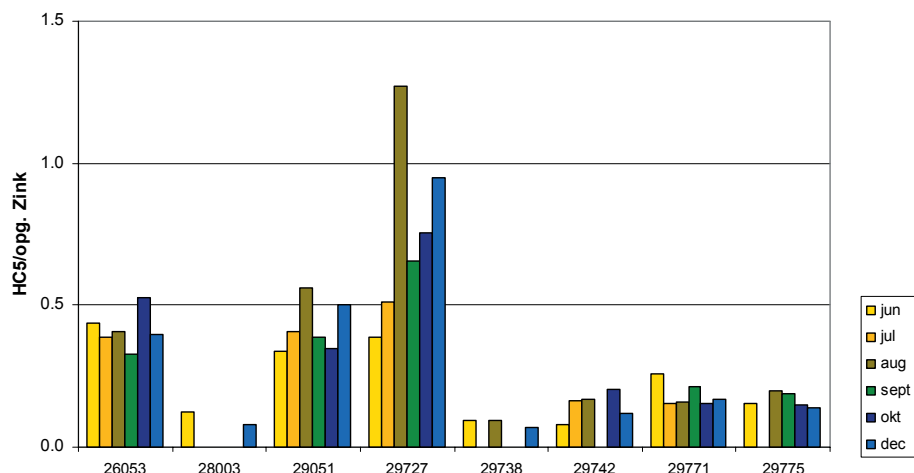
WVE - HC5/ogp. Koper



WVE - HC5/ogp. Nikkel



WVE - HC5/ogp. Zink



## BIJLAGE IV

## TOELICHTING OP DE BLM BEREKENINGEN

## IV.0 HET AFLEIDEN VAN MILIEUKWALITEITSNORMEN VOOR METALEN

De Europese kaderrichtlijn water (KRW, Richtlijn 2000/60/EC) heeft als bedoeling te streven naar ecosysteemgebaseerd milieumanagement op basis van wetenschappelijke informatie en toxicologische principes, rekening houdend met ecologische gevaren maar tegelijkertijd vermijdend dat ecologische risico's overschat worden (Crane, 2003). Volgens de KRW is één van de strategieën tegen waterverontreiniging het opstellen van milieukwaliteitsnormen (EQS) voor pollutanten (Crane en Babut, 2007). De Europese Commissie zal EQS opleggen aan alle EU-lidstaten voor 33 prioritaire stoffen (inclusief de metalen Ni, Cd en Pb) en de EU-lidstaten mogen afzonderlijk EQS afleiden voor andere stoffen (inclusief Cu en Zn). Nog volgens de KRW moeten EQS afgeleid worden volgens dezelfde methodes als waarop een zogenaamde “Predicted No Effect Concentration” (PNEC) afgeleid wordt. Deze methodes zijn gebaseerd op principes van ecologische risicobeoordeling en zijn vastgelegd in het zogenaamde “Technical Guidance Document (TGD) on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC, Commission Regulation 1488/94 and Directive 98/8” (ECB, 2003).

De TGD definieert een PNEC voor het aquatische milieu als volgt:

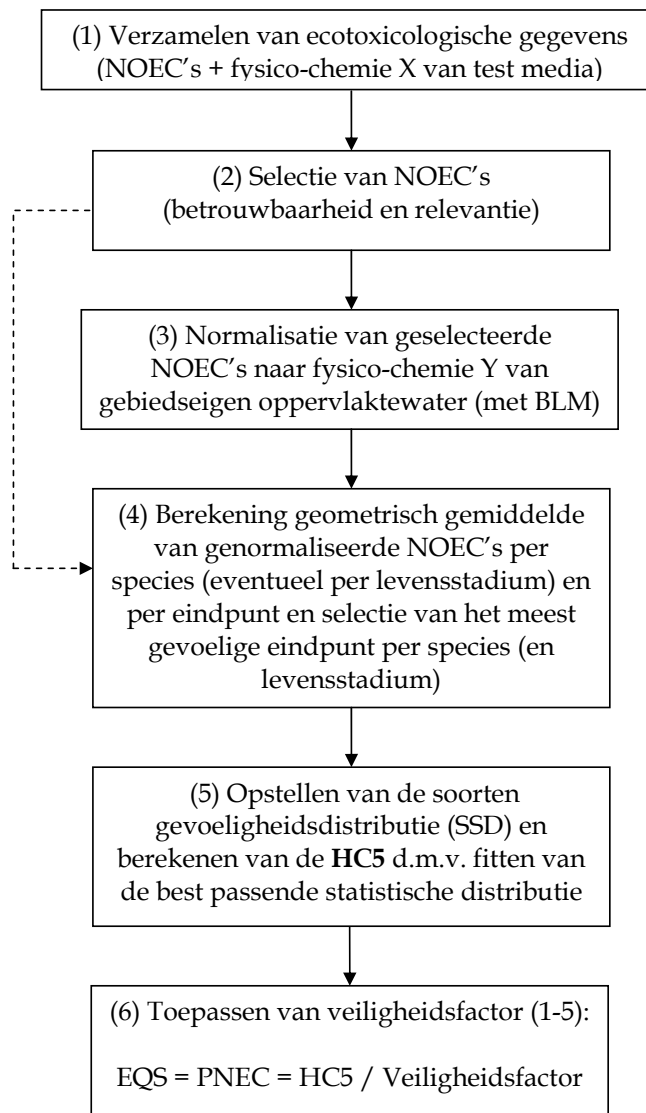
*“The PNEC is based on single-species toxicity data and ensures an overall protection of the environment by making following assumptions: it is assumed that ecosystem sensitivity depends on the most sensitive species and that protecting ecosystem structure (i.e. species composition) protects community function.”*

Een PNEC wordt beschouwd als de concentratie waaronder onaanvaardbare effecten op ecosystemen hoogstwaarschijnlijk niet zullen voorkomen. De PNEC kan daarom als equivalent beschouwd worden van de EQS voor de bescherming van het aquatische leven. Wanneer de concentratie in het milieu de PNEC (of EQS) overschrijdt kunnen er in principe negatieve effecten optreden.

Figuur IV.1 geeft het algemene schema weer van de verschillende opeenvolgende stappen die hiertoe dienen ondernomen te worden. De verschillende stappen zullen hierna één voor één toegelicht worden aan de hand van een voorbeeld waarbij de berekeningen zullen gebeuren voor oppervlaktewater met “gemiddelde” fysico-chemie, nl. voor elke chemische parameter gebruik makend van de mediaanwaarde (50ste percentiel) over alle 216 meetwaarden van de huidige studie.

FIGUUR II.1

SCHEMA VAN DE VERSCHILLENDE STAPPEN BIJ HET AFLEIDEN VAN HC5, PNEC EN EQS VOOR GEBIEDSEIGEN WATER MET FYSICO-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN Y. DE STIPPELLIJN GEEFT DE METHODE WEER WAARBIJ DE CORRECTIE VOOR BIOBESCHIKBAARHEID NIET VERREKEND WORDT



We zullen hierna steeds de gangbare methodiek beschrijven – volgens de TGD - die algemeen geldig is voor de meeste chemische stoffen (ook organische pollutanten) om vervolgens dieper in te gaan op welke keuzes specifiek gemaakt werden voor de huidige studie.

#### IV.1. VERZAMELEN VAN ECOTOXICOLOGISCHE GEGEVENS

De eerste stap in het afleiden van een PNEC voor Cu, Zn en Ni is het verzamelen van gegevens over de chronische toxiciteit van deze metalen voor zoetwaterorganismen. Er wordt gezocht naar data gepubliceerd in de wetenschappelijke literatuur en onderzoeksrapporten. Van iedere studie wordt zoveel mogelijk informatie geïnterpreteerd om in de volgende fase tot een gedegen selectie van de betrouwbare en relevante toxicologische gegevens te kunnen komen (zie IV.2). Informatie die van belang is (of tenminste kan zijn), is o.a. het geteste organisme, het levensstadium (b.v. larve, juveniel, adult), de duur van het experiment, het bestudeerde eindpunt (b.v. mortaliteit, groei, reproductie), de fysico-chemie van het water waarin het toxicologische experiment uitgevoerd werd, de geteste concentraties van het metaal, de waargenomen effecten (kwantitatief) bij elke concentratie, de toegepaste technieken

van dataverwerking (inclusief statistische toetsing die toegepast werd) en, vanzelfsprekend, de NOEC (= "No Observed Effect Concentration" = de hoogste geteste concentratie waarbij de respons van het organisme niet significant verschillend is van de controlerespons = "veilige concentratie").

*De NOEC voor een organisme kan beschouwd worden als een veilige concentratie voor dat organisme. Wanneer de concentratie in het milieu beneden deze NOEC blijft zal er hoogst waarschijnlijk geen schadelijk effect optreden bij dit organisme.*

Wanneer de NOEC niet rechtstreeks gerapporteerd is, schrijft de TGD een aantal regels voor om eventuele geldige alternatieven af te leiden (b.v. de EC10 = de concentratie die 10% effect veroorzaakt, b.v. 10% afname van reproductie). De uiteindelijke bedoeling van deze eerste fase is het verzamelen van een zo uitgebreid mogelijke dataset van NOEC waarden voor een zo breed mogelijke waaier aan organismen – van verschillende taxonomische groepen en trofische niveaus (vissen, invertebraten, algen, planten, etc.).

Voor de huidige studie was de gegevensverzameling gebaseerd op de ecotoxicologische datasets die momenteel gebruikt worden bij de EU risk assessment (EU-RA). Voor Cu (Van Sprang et al., 2005) en Ni (DEPA, 2006) werden de datasets ongewijzigd overgenomen omdat de beschikbare informatie volledig up-to-date was (meest recente toxicologische data stammen uit 2006). Voor Zn werd de EU-RA dataset (RIVM, 2006), welke slechts data bevatte tot 2003, aangevuld met meer recente toxicologische gegevens. Hiertoe werd een literatuurstudie uitgevoerd via de ISI Web of Science.

#### **IV.2. SELECTIE VAN BETROUWBARE EN RELEVANTE NOEC'S**

Alle gegevens verzameld in de eerste fase worden vervolgens onderworpen aan een uitgebreide screening op betrouwbaarheid en relevantie. De precieze selectiecriteria die gehanteerd werden omtrent betrouwbaarheid en relevantie in de EU RA rapporten van Cu, Ni en Zn kunnen teruggevonden in deze rapporten (Van Sprang et al., 2005; DEPA, 2006; RIVM, 2006). Hieronder worden enkele belangrijke aspecten toegelicht.

Betrouwbaarheid heeft te maken met de inherente kwaliteit van een studie en is voornamelijk gerelateerd aan de gebruikte methodologie van de toxicologische test, de gebruikte dataverwerking en de rapportage van de resultaten. Bijvoorbeeld dienen de toxicologische testen bij voorkeur uitgevoerd te zijn volgens standaard testprocedures voorgeschreven door organisaties (zoals OECD of ISO), of ze moeten daar tenminste nauw bij aan sluiten (b.v. voor organismen waarvoor geen standaardprocedures bestaan). Ook dient de testduur van een experiment te voldoen aan bepaalde criteria om als een chronisch experiment beschouwd te kunnen worden (op basis van levenscyclus of standaard voorgeschreven testduur).

Relevantie heeft te maken met de mate waarin een ecotoxicologische test geschikt is voor het beoordelen van ecologische risico's. Zo mogen normaal gezien enkel data gebruikt worden van blootstellingen aan één metaal (geen mengsels van polluenten). Bij voorkeur worden ook enkel die experimenten weerhouden waarbij de bestudeerde eindpunten nauw in relatie staan met effecten op populatieniveau (b.v., wél: mortaliteit, groei, reproductie, ontluiking; niet: biochemische of fysiologische eindpunten zoals activiteit van een enzym of verstoorde osmoregulatie).



Eén ander zeer belangrijk punt wat betreft relevantie is de fysisch-chemische samenstelling van het gebruikte testmedium. Ten eerste moet deze afdoende gerapporteerd zijn. De rapportage van pH en hardheid zijn daarbij een minimumvereiste. De rapportage van het DOC gehalte, of tenminste de mogelijkheid om een redelijke schatting hiervan uit te voeren is een extra criterium dat overwogen werd in de EU RA dossiers van Cu en Ni. In alle RA dossiers worden ook grenzen vooropgesteld waarbinnen pH en hardheid van de testmedia moeten vallen om de betreffende NOEC te kunnen weerhouden voor de definitieve selectie. In de RA van Cu en Ni komen deze grenzen zeer nauw overeen met de grenzen waarbinnen de BLM's ontwikkeld én succesvol gevalideerd zijn (zie Tabel IV.1). In de RA van Zn zijn de grenzen gebaseerd op de aanvaardbare waarden voor het uitvoeren van toxicologische testen volgens standaard test procedures van de OECD.

TABEL IV.1

GRENZEN GESTELD AAN DE FYSICO-CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN TESTMEDIA VOOR HET WEERHOUDEN VAN TOXICOLOGISCHE GEGEVENS VOOR VERSCHILLENDE METALEN; DE GRENZEN GEBASEERD OP DE GELDIGHEID VAN DE BLM'S ZIJN TEVENS DE GRENZEN VAN DE TOEPASBAARHEID VAN DEZE BLM'S

	Cu (Volgens RA) (BLM)	Ni (Volgens RA) (BLM)	Zn (Volgens RA)	Zn <sup>a</sup> (Deze studie) (BLM)
pH	6 - 8.5	5.9 - 8.2	6 - 9	6 - 8
Hardheid (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	10 - 360	6 - 320	24 - 250	-
Ca (mg/L)	-	-	-	5 - 160

<sup>a</sup> Voor Zn zijn de grenzen gebaseerd op De Schampelaere et al. (2005); er worden grenzen opgelegd aan Ca i.p.v. hardheid omdat Ca een veel belangrijker beschermend effect heeft op de toxiciteit dan Mg

Binnen de huidige studie spreekt het vanzelf dat, als we op een betrouwbare manier toxiciteitsdata (NOEC's) uit de database met BLM's willen vertalen (=normaliseren, zie IV.3), de chemie van het betreffende testmedium binnen de BLM-grenzen moet vallen. Aangezien de normalisatie van de volledige database gekozen werd als dé methode voor biobeschikbaarheidscorrectie van PNEC's, werd binnen de huidige studie geopteerd om de grenzen voor dataselectie voor Zn gelijk te stellen aan de BLM grenzen. Op die manier kon op een consistente manier gewerkt worden voor alle metalen in deze studie (Cu, Ni én Zn). Fysico-chemische parameters die niet gerapporteerd werden in de originele studies of publicaties, werden zo goed mogelijk geschat. Voor Cu en Ni werden deze schattingen reeds afdoende uitgevoerd in de EU RA dossiers – omdat deze ook daar reeds nodig waren om normalisaties uit te voeren. Deze schattingen werden in de huidige studie gewoon overgenomen. Meer details over deze schattingen kan men vinden in deze EU RA dossiers. Aangezien in de Zn RA niet geopteerd werd om de volledige NOEC database te normaliseren, was het daar ook niet nodig om andere parameters dan pH en hardheid te schatten. Daarom diende, binnen de huidige studie, deze schattingen nog plaats te vinden. Een overzicht van de volledige fysico-chemie van testmedia voor de volledige NOEC dataset, alsook een beschrijving van de gemaakte assumpties, is weergegeven in bijlage VIII.

Tot slot werd bij nalezen van de RA dossiers van de verschillende metalen gevonden dat de selectiecriteria toegepast voor Cu en Ni zeer gelijkaardig waren, terwijl in het Zn dossier een zeer belangrijk criterium niet altijd consistent toegepast werd, nl. of de NOEC's afgeleid werden op basis van een statistische techniek en of deze laatste werd gerapporteerd. Verschillende gegevens bleken hieraan niet te voldoen en deze werden uit de dataset verwijderd. Ook werd een NOEC voor het insect *Chironomus riparius* uit de dataset verwijderd omdat het een toxicologische test van een sediment betrof en niet een blootstelling via water.

Uiteindelijk werden op die manier 5 soorten uit de Zn-database verwijderd. Maar omdat er 7 nieuwe soorten aan toegevoegd werden (zie IV.1), bestond de upgedate database uit 19 verschillende soorten, dus 2 meer dan de database uit de Zn-RA.

Tabel IV.2 geeft een overzicht van alle soorten waarvoor NOEC's weerhouden werden in de finale ecotoxicologische databases, zoals gebruikt in de huidige studie voor de metalen Cu, Ni en Zn.

**TABEL IV.2 OVERZICHT VAN ALLE SOORTEN ORGANISMEN WAARVAN NOEC DATA WEERHOUDEN WERDEN VOOR DE BEREKENING VAN EFFECTCONCENTRATIES (HC5) IN DEZE STUDIE; OOK DE TAXONOMISCHE GROEP WAARTOE ZE BEHOREN IS WEERGEGEVEN**

<b>Cu (N=27)</b>	<b>Tax<sup>a</sup></b>	<b>Ni (N=27)</b>	<b>Tax<sup>a</sup></b>	<b>Zn (N=19)</b>	<b>Tax<sup>a</sup></b>
<i>Chlamydomonas reinhardtIV</i>	A	<i>Pseudokircheneriella subcapitata</i>	A	<i>Pseudokircheneriella subcapitata</i>	A
<i>Chlorella vulgaris</i>	A	<i>Chlamydomonas</i> sp.	A	<i>Chlorella</i> sp.	A
<i>Pseudokircheneriella subcapitata</i>	A	<i>Ankistodesmus falcatus</i>	A	<i>Dreissena polymorpha</i>	M
<i>Lemna minor</i>	P	<i>Scenedesmus accuminatus</i>	A	<i>Potamopyrgus jenkinsi</i>	S
<i>Brachionus calyciflorus</i>	R	<i>Chlorella</i> sp.	A	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	C
<i>Campeloma decisum</i>	S	<i>Desmodesmus spinosus</i>	A	<i>Daphnia magna</i>	C
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	C	<i>Pediastrum duplex</i>	A	<i>Daphnia longispina</i>	C
<i>Chironomus riparius</i>	I	<i>Coelastrum microporum</i>	A	<i>Hyalella azteca</i>	C
<i>Clistronia magnifica</i>	I	<i>Lemna gibba</i>	P	<i>Ephoron virgo</i>	I
<i>Daphnia magna</i>	C	<i>Daphnia magna</i>	C	<i>Anuraeopsis fissa</i>	R
<i>Daphnia pulex</i>	C	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	C	<i>Brachionus rubens</i>	R
<i>Dreissena polymorpha</i>	M	<i>Ceriodaphnia quadrangula</i>	C	<i>Danio rerio</i>	V
<i>Villosa iris</i>	M	<i>Peracantha truncata</i>	C	<i>Jordanella floridae</i>	V
<i>Gammarus pulex</i>	C	<i>Daphnia longispina</i>	C	<i>Phoxinus phoxinus</i>	V
<i>Hyalella azteca</i>	C	<i>Alona affinis</i>	C	<i>Pimephales promelas</i>	V
<i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i>	I	<i>Ceriodaphnia pulchella</i>	C	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	V
<i>Juga plicifera</i>	S	<i>Simocephalus vetulus</i>	C	<i>Salvelinus fontinalis</i>	V
<i>Catostomus commersoni</i>	V	<i>Clistronia magnifica</i>	I	<i>Salmo trutta</i>	V
<i>Ictalurus punctatus</i>	V	<i>Juga plicifera</i>	S	<i>Cottus bairdi</i>	V
<i>Noemacheilus barbatulus</i>	V	<i>Hyalella azteca</i>	C		
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	V	<i>Hydra littoralis</i>	H		
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	V	<i>Pimephales promelas</i>	V		
<i>Perca fluviatilis</i>	V	<i>Brachydanio rerio</i>	V		
<i>Pimephales notatus</i>	V	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	V		
<i>Pimephales promelas</i>	V	<i>Xenopus laevis</i>	Am		
<i>Esox lucius</i>	V	<i>Bufo terrestris</i>	Am		
<i>Salvelinus fontinalis</i>	V	<i>Gastrophryne carolensis</i>	Am		

<sup>a</sup> A=Alg, P=plant, R=rotifeer, S=slak, I=insect, C=Crustacea, M=mossel, V=vis, H=hydrozoa, Am=amfibie

Voor Cu, Ni en Zn werden respectievelijk 27, 27 en 19 soorten weerhouden, wat betekent dat deze metalen behoren tot de categorie van de zogenaamde "data-rich substances". De datasets bevatten voor alle metalen unicellulaire algen, kreeftachtigen (Crustacea), insecten en vissen. Naargelang het metaal zijn ook mossels, slakken, amfibieën, hydrozoa, rotiferen en hogere planten vertegenwoordigd. Aangezien voor een aantal soorten meerdere relevante eindpunten bestudeerd werden en/of betrouwbare tests uitgevoerd werden in verschillende testmedia, bevatten de datasets veel meer NOEC waarden dan het totale aantal species, nl. 149 voor Cu, 190 voor Ni en 114 voor Zn.

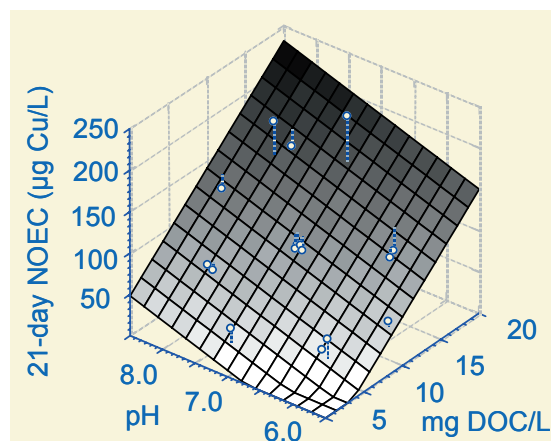
### IV.3. NORMALISATIE VAN NOEC'S MET BLM'S

#### IV.3.1. Korte inleiding tot biobeschikbaarheid en BLM

De laatste jaren is meer en meer duidelijk geworden dat totale of zelfs opgeloste concentraties (na filtratie) van metalen geen goede voorspellers zijn van de potentiële schade voor ecosystemen. Verschillende fysico-chemische parameters zoals de concentratie van opgelost organisch koolstof (DOC), pH, Ca en Mg (samen hardheid), Na en alkaliniteit kunnen de toxiciteit van metalen – en dus ook de NOEC-waarden voor blootgestelde organismen - over verschillende grootteordes verschuiven. Dit effect wordt samengevat met de term “biobeschikbaarheid”. Voor een recent overzicht van de belangrijkste literatuur wordt verwezen naar Paquin et al. (2002) en Nigoyi en Wood (2004). Twee voorbeelden zijn gegeven in Figuur IV.2 en IV.3. Hierin wordt bijvoorbeeld aangetoond dat de NOEC waarden van Cu voor *Daphnia magna* toenemen met stijgende pH en DOC-concentraties (Figuur IV.2). Bij toenemende DOC zal steeds meer Cu gebonden worden aan DOC en zal steeds minder van het vrije koperion ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in het water aanwezig zijn. Omdat dit de meest toxische vorm is van koper, zal de toxiciteit afnemen (en de NOEC toenemen). Bij toenemende pH wordt dan weer meer Cu gebonden aan  $\text{OH}^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$ , waardoor eveneens  $\text{Cu}^{2+}$  en de toxiciteit afnemen. Deze beide fenomenen worden best samengevat als het zgn. complexatie-effect in de metaal toxicologie: wanneer meer “liganden” (zoals DOC,  $\text{OH}^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$ ) aanwezig zijn in het water, zal minder van het vrije metaalion aanwezig zijn, waardoor de toxiciteit lager is. Figuur IV.3 toont dan weer een schoolvoorbeeld van het zgn. “competitie-effect”. De theorie hieromtrent is dat twee positief geladen ionen (kationen) zoals  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Ca}^{2+}$  met elkaar in competitie treden voor actieve bindingsplaatsen op het uitwendige biologische membraan van een organisme. Op die manier leidt een verhoging van de  $\text{Ca}^{2+}$  concentratie tot een verminderde opname van  $\text{Zn}^{2+}$  en dus tot minder toxiciteit. Ook dit type effect wordt vrij algemeen waargenomen voor zowel de metalen Cu, Ni en Zn. De kationen die een aantoonbaar effect hebben op de toxiciteit van metalen zijn  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{Na}^+$ .

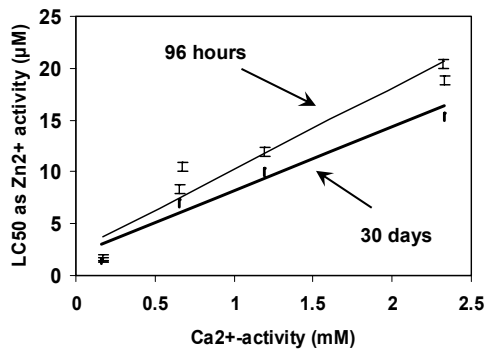
Samenvattend is het onderliggende idee van biobeschikbaarheid dat het *toxische effect van een metaal niet alleen afhangt van de totale (of opgeloste) concentratie van een metaal maar eerder van een complexe interactie tussen fysico-chemische (complexatie) en biologische factoren (competitie)*. Het is precies deze complexiteit die volgens ons de implementatie van biobeschikbaarheid in wetgeving van EU lidstaten lange tijd in de weg gestaan heeft.

FIGUUR IV.2 DE 21D-NOEC VOOR HET EINDPUNT REPRODUCTIE VAN DAPHNIA MAGNA ALS FUNCTIE VAN PH EN DOC (GEBASEERD OP DATA VAN DE SCHAMPHELAERE AND JANSSEN, 2004A)



FIGUUR IV.3

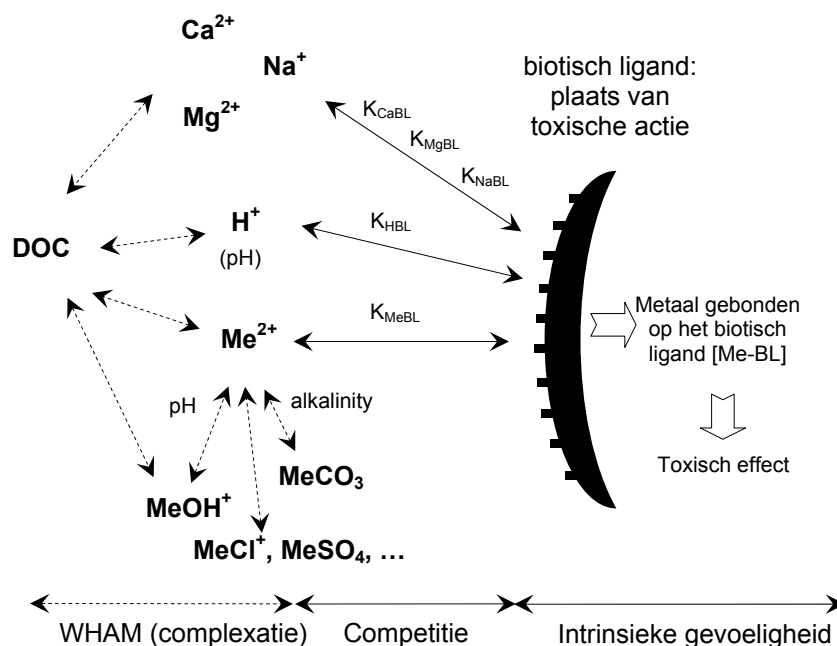
DE 96-UUR EN 30-DAGEN LC50 (=CONCENTRATIE WAARBIJ 50% VAN DE ORGANISMEN STERFT) VAN DE REGENBOOGFOREL ALS FUNCTIE VAN DE CA CONCENTRATIE (GEBASEERD OP DATA VAN DE SCHAMPHELAERE AND JANSSEN, 2004B)



Door het recent ontwikkelde concept van het biotisch ligand model (BLM; Di Toro et al., 2001) hoeft deze complexiteit dergelijke implementatie echter niet noodzakelijk meer in de weg te staan. Voor het modelleren en voorspellen van biobeschikbaarheid en toxiciteit van metalen wordt het BLM algemeen beschouwd als de state-of-the-art (Janssen et al., 2003; Paquin et al., 2002; Nigoyi en Wood, 2004). Dit is zo omdat het BLM de bestaande kennis integreert over metaalcomplexatie, (fysiologische) mechanismen van toxiciteit en interactie tussen metaal-ionen en competitieve kationen ter hoogte van bindingsplaatsen op de uitwendige biologische membraan (b.v. epitheel van kieuwen, celmembraan van algen). Hoewel de basis van het BLM reeds gelegd werd in de jaren 1970 en 1980 (o.a. free ion activity model, FIAM, Morel, 1983; gill-surface interaction model, GSIM, Pagenkopf, 1983), is de belangrijkste verdienste van het BLM dat het BLM voor het eerst in staat was om de belangrijkste kennis rond biobeschikbaarheid te integreren in een visueel attractief kader (Figuur IV.4), waarvoor bovendien software bestaat (BLM Windows Version, Hydroqual, Mahwah, NJ, Verenigde Staten, [http://www.hydroqual.com/wr\\_blm\\_windows.html](http://www.hydroqual.com/wr_blm_windows.html)). Een schematisch overzicht van alle interacties waarmee het BLM rekening houdt, is gegeven in Figuur IV.4.

FIGUUR IV.4

OVERZICHT VAN HET BIOTISCH LIGAND MODEL (BLM) VOOR METAAL BIOBESCHIKBAARHEID EN TOXICITEIT (NAAR DE SCHAMPHELAERE ET AL., 2005A)



De stippellijnen in Figuur IV.4 geven complexatie reacties weer (berekend volgens het sub-model WHAM V voor Cu en Zn of WHAM VI voor Ni, Tipping, 1994; Tipping, 1998; NERC, 2001; met aangepaste stabiliteitsconstanten voor anorganische complexen volgens Smith et al., 2004). Volle lijnen in Figuur IV.4 geven de bindingsreacties op het biotisch ligand (BL, =plaats van toxische actie) weer. Het vrije metaal ion,  $Me^{2+}$ , vormt anorganische complexen met liganden zoals  $OH^-$  (pH afhankelijk),  $CO_3^{2-}$  (bepaald door alkaliniteit),  $SO_4^{2-}$  en  $Cl^-$ .  $Me^{2+}$  en ook het complex  $MeOH^+$  kunnen binden aan opgeloste organische stof (DOC).  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  en  $H^+$  (pH afhankelijk) treden in competitie met  $Me^{2+}$  voor bindingsplaatsen op DOC. De concentratie van  $Me^{2+}$  wordt berekend met WHAM V (Cu en Zn) of WHAM VI (Ni) uitgaande van de samenstelling van het water en de opgeloste metaalconcentratie (na filtratie door 0.45  $\mu m$ ). DOC werd verondersteld te bestaan uit een bepaald percentage actief fulvozuur, gebaseerd op calibraties van het model voor natuurlijke waters, nl. 50% voor Cu (De Schamphelaere et al., 2003; 61% voor Zn (Cheng et al., 2005) en 40% voor Ni (Van Laer et al., 2006). Op basis van de berekende speciatie en de bindingsconstanten voor het BL (K..BL) wordt de concentratie van metaal berekend die gebonden is op het BL, nl.  $[Me-BL]$ . Het is  $[Me-BL]$  die de toxicologische respons bepaalt. Zowel de vorming van complexen als de competitie ter hoogte van het BL verlagen  $[Me-BL]$  en dus de toxiciteit. *Volgens het centrale BLM-concept bepaalt  $[Me-BL]$  direct de grootte van de toxische respons, onafhankelijk van de samenstelling van het water.* De relatie tussen  $[Me-BL]$  en de toxische respons is de *intrinsieke gevoeligheid* van het organisme.  $[Me-BL]$  is bijgevolg constant bij een bepaald effectniveau, b.v. bij de NOEC is de  $[Me-BL] = [Me-BL]_{NOEC}$ . Wanneer  $[Me-BL]_{NOEC}$ , de constanten  $K_{..BL}$  én de fysico-chemie van een oppervlaktewater gekend zijn, kan het BLM op de inverse manier berekenen welke opgeloste metaalconcentratie  $[Me]$  nodig is zodat precies deze  $[Me-BL]_{NOEC}$  bereikt wordt op het BL. Deze  $[Me]$  vormt dan de gecorrigeerde NOEC in dat water (als  $\mu g/L$ ).

#### IV.3.2. Normalisatie van NOEC waarden met BLM's

De toxicologische databases voor Cu, Ni en Zn bevatten tal van NOEC data voor verschillende soorten, verzameld uit verschillende studies en uitgevoerd in diverse test media met uiteenlopende fysico-chemie (zie de EU RA dossiers, DEPA, 2006; Van Sprang et al., 2005; zie ook Annex VIII). *Zonder correctie is elke NOEC waarde strikt gezien enkel relevant voor een oppervlaktewater met exact dezelfde fysico-chemische samenstelling als het test medium waarvoor deze NOEC experimenteel verkregen werd.*

Een eenvoudig voorbeeld kan dit misschien illustreren. Stel bijvoorbeeld het eenvoudige geval dat een bepaalde vis moet beschermd worden en dat men voor die vis een experimenteel bepaalde NOEC van 20  $\mu g Me/L$  heeft die verkregen werd in een testmedium met  $DOC = 5 mg/L$ . Als men deze NOEC ongecorrigeerd zou toepassen als veilige concentratie om deze vis te beschermen in oppervlaktewater met respectievelijk  $DOC < 5 mg/L$ , exact  $5 mg/L$  of  $> 5 mg/L$ , dan zou men respectievelijk over een onderbeschermende, accurate of overbeschermende norm beschikken. Immers, wanneer het water met  $DOC < 5 mg/L$  een metaalconcentratie zou bevatten van exact 20  $\mu g/L$  dan zou men op basis van de NOEC denken dat de vis nog net beschermd is. Echter, men weet dat de echte NOEC in dit water normaal lager is dan 20  $\mu g/L$  omdat het DOC gehalte lager is dan tijdens het toxicologische experiment. Op die manier kan men in een situatie komen waarbij men denkt de vis te beschermen, terwijl hij potentieel toch geïmpacted wordt. In het andere geval, voor een water met  $DOC > 5 mg/L$ , zal de NOEC van 20  $\mu g/L$  overbeschermend zijn. Wanneer de metaalconcentratie in dit water dan hoger is dan 20  $\mu g/L$ , kan men denken dat er een probleem is en bijgevolg herstelmaatregelen formuleren (b.v. reductie lokale metaalemissie) die mogelijks niet nodig zijn of zelfs niet doeltreffend zouden zijn. Het BLM biedt, via de mogelijkheid tot biobeschikbaarheidscorrectie van

NOEC waarden, precies de mogelijkheid om hetzelfde beschermingsniveau vast te stellen voor eender welk DOC gehalte en laat op die manier toe om op een duurzame manier gepaste maatregelen te formuleren zonder over- of onderbeschermend te zijn.

Dezelfde redenering kan toegepast worden op alle andere parameters die de biobeschikbaarheid kunnen beïnvloeden (pH, Ca, Mg, Na, alkaliniteit) en voor alle NOEC data die deel uitmaken van de volledige ecotoxicologische database.

Uit deze redenering volgt het volgende besluit:

*NOEC data moeten gecorrigeerd worden voor biobeschikbaarheid alvorens ze verder te gebruiken ter berekening van de HC5 en de PNEC. Indien men dit niet doet dan beschikt men over een NOEC dataset die NIET representatief is voor eender welke set van fysico-chemische eigenschappen. Dit is zo omdat de ongecorrigeerde NOEC dataset een mix van verschillende test media en fysico-chemie vertegenwoordigt.*

Om dit te kunnen doen, moet men uiteraard beschikken over BLM's die deze correctie voor biobeschikbaarheid kunnen uitvoeren. De situatie op dit moment is zo dat voor de metalen Cu, Ni en Zn organismespecifieke, chronische BLM's ontwikkeld én gevalideerd zijn voor 3 à 5 organismen, op drie trofische niveaus (Tabel IV.3). Als voorbeeld worden in Figuur IV.5 de resultaten van de validatie van de Zn-BLM's met betrekking tot toxiciteit in verschillende natuurlijke oppervlaktewaters weergegeven. Deze resultaten tonen aan dat de BLM's in staat zijn om de effectconcentraties te voorspellen met een foutenmarge van meestal minder dan factor 2. Dit komt overeen met een factor 2 verschil in effectconcentraties (b.v. EC50 of NOEC) die kan gevonden worden wanneer een toxicologische test 2 maal herhaald wordt, alleen al door biologische variatie (Di Toro et al., 2001). Het BLM reduceert m.a.w. de variabiliteit tot ongeveer het niveau van de onzekerheid betreffende de effectconcentraties zelf en neemt daarbij de variatie die veroorzaakt wordt door verschillen in biobeschikbaarheid tussen verschillende test media grotendeels weg. Gelijkaardige performantie werd aangetoond voor de andere modellen geciteerd in Tabel IV.3 (zie de originele publicaties en/of rapporten voor meer details). Deze BLM's kunnen bijgevolg gebruikt worden om toxiciteit te voorspellen én toxiciteitsdata te corrigeren voor biobeschikbaarheid voor de soorten waarvoor ze ontwikkeld zijn. Meer rekenkundige details over de verschillende BLM's die in de huidige studie gebruikt werden (o.a. de waarden van de bindingsconstanten) zijn opgenomen in ANNEX V.

TABEL IV.3

OVERZICHT VAN DE BESTAANDE CHRONISCHE BLM'S VOOR CU, NI EN ZN DIE IN DE HUIDIGE STUDIE GEBRUIKT WERDEN; CIJFERS TUSSEN [ ] VERWIJZEN NAAR REFERENTIE (IN VOETNOOT); NB = NIET BESCHIKBAAR

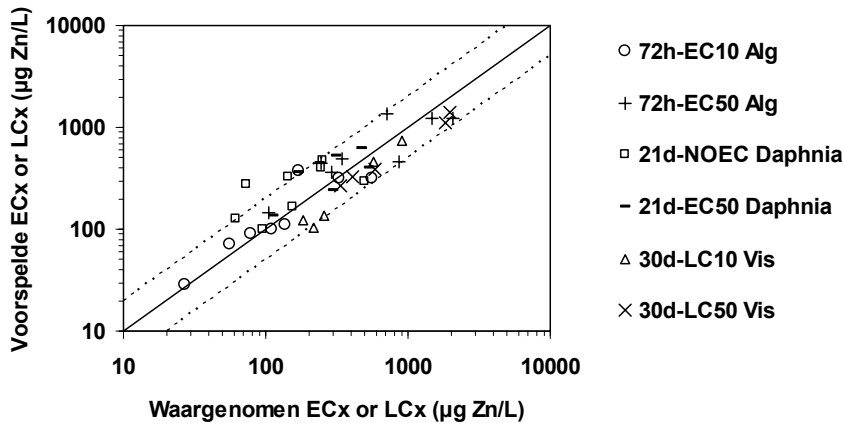
Groep	Organisme	Cu	Ni	Zn
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	[1]	[4]	[7]
Planten	<i>Hordeum vulgare</i>	NB	[5]	NB
Invertebraten	<i>Daphnia magna</i>	[2]	[4]	[8]
Invertebraten	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	NB	[4]	NB
Vissen	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	[3]	[4,6]	[9]

[1] De Schamphelaere en Janssen (2006); [2] De Schamphelaere en Janssen (2004c); [3] Van Sprang et al. (2005);

[4] De Schamphelaere et al. (2006); [5] Lock et al. (2007); [6] Deleebeek et al. (2007); [7] De Schamphelaere et al. (2005b);

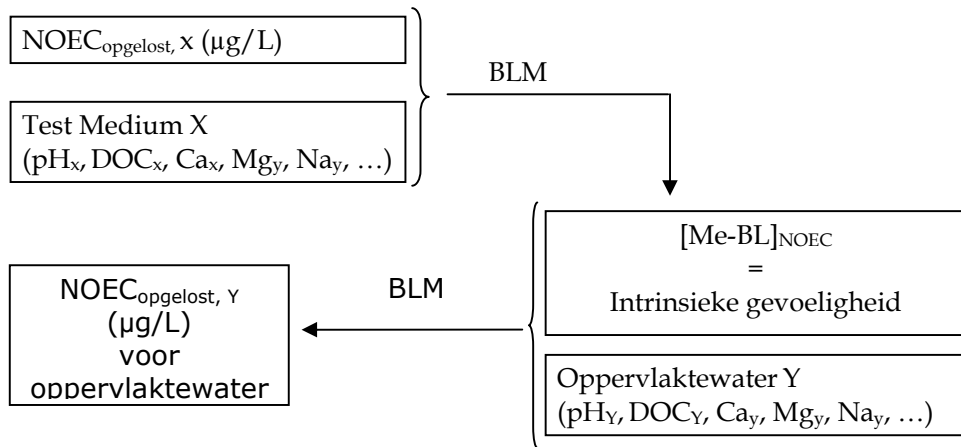
[8] Heijerick et al. (2005); [9] De Schamphelaere en Janssen (2004b).

FIGUUR IV.5 VALIDATIE VAN DE VOORSPELLENDE KRACHT VAN DE CHRONISCHE BLM'S BETREFFENDE DE CHRONISCHE TOXICITEIT VAN ZN VOOR VERSCHILLENDE ORGANISMEN IN NATUURLIJK OPPERVLAKTEWATER (NAAR DE SCHAMPHELAERE ET AL., 2005B); DE VOORSPELDE WAARDE IS UITGEZET T.O.V. DE WAARGENOMEN WAARDE; DE GETROKKEN LIJN GEEFT EEN VOLLEDIG JUISTE VOORSPELLING WEER; DE STIPPPELLIJNEN GEVEN EEN FACTOR 2 VOORSPELLINGSFOUT WEER



Hierna wordt toegelicht via welke procedure de BLM's in deze studie precies gebruikt werden om NOEC data voor de soorten uit tabel IV.3 te corrigeren voor biobeschikbaarheid en te normaliseren (=vertalen) naar een andere fysico-chemische samenstelling. De vraag wat er moet gebeuren met de soorten waarvoor geen specifieke BLM ontwikkeld werd, wordt verderop behandeld. Een algemeen schema van de normalisatieprocedure wordt gegeven in Figuur IV.6.

FIGUUR IV.6 SCHEMA VAN DE NORMALISATIEPROCEDURE TER CORRECTIE VAN TOXICOLOGISCHE GEGEVENS VOOR BIOBESCHIKBAARHEID; VERTALING MET BLM VAN DE NOEC VAN DE FYSICO-CHEMIE VAN HET TESTMEDIUM X NAAR DE FYSICO-CHEMIE VAN HET OPPERVLAKTEWATER Y



In een eerste stap wordt de  $NOEC_{opgelost}$  van het metaal (als  $\mu\text{g/L}$ ) samen met de fysico-chemie van het testmedium X opgegeven aan het BLM (Zie Figuur IV.4). Het BLM kan dan berekenen hoeveel metaal er gebonden is op het biotisch ligand bij dit NOEC niveau, nl.  $[Me-BL]_{NOEC}$ . Het houdt hierbij rekening met zowel complexatie (speciatiemodel) als met de competitieve interacties ter hoogte van het biotisch ligand (bindingsconstanten). De  $[Me-BL]_{NOEC}$  is een maat voor de intrinsieke gevoeligheid van het organisme. In dit geval geeft het de hoeveelheid metaal weer die gebonden mag zijn op het biotisch ligand zonder dat dit organisme schadelijke effecten zal ondervinden (zie definitie NOEC). Belangrijk is dat deze  $[Me-BL]_{NOEC}$  onafhankelijk is van de fysico-chemie van het water waarin het betreffende organisme blootgesteld wordt. Met andere woorden: we kunnen deze intrinsieke gevoeligheid  $[Me-BL]_{NOEC}$  gaan gebruiken op de inverse manier. Wanneer men immers de fysico-chemie van een oppervlaktewater Y

kent, dan kan hetzelfde BLM model op de inverse manier berekenen hoeveel opgelost metaal er precies in dat water Y aanwezig moet zijn om precies dezelfde hoeveelheid metaal te binden op het biotisch ligand, nl.  $[Me-BL]_{NOEC}$ . Deze metaalconcentratie is dan de voorspelde  $NOEC_{opgelost}$  voor oppervlaktewater Y. De NOEC waargenomen in test medium X is op die manier genormaliseerd naar het oppervlaktewater Y.

Ter illustratie zullen we één bepaalde reproductieve NOEC van Zn voor *Daphnia magna* uit de toxicologische database normaliseren. Het gaat om een  $NOEC_{test\ medium}$  van 254  $\mu g\ Zn/L$  die waargenomen werd in een test medium dat bestond uit natuurlijk water van de Beneden Regge (pH 8.0, DOC 9.9 mg/L en Ca 60 mg/L). Na normalisatie van deze NOEC naar ons 'gemiddelde water' (50<sup>ste</sup> percentiel van alle parameters van de gehele monitoring dataset; pH = 7.5, DOC 12 mg/L en Ca 63 mg/L) verkrijgen we een genormaliseerde  $NOEC_{gemiddeld\ water}$  van 204  $\mu g/L$ . Deze NOEC is dus ongeveer 20% lager dan de waargenomen NOEC. In dit geval wordt het verschil verklaard door de lagere pH in het gemiddelde water.

TABEL IV.4

VOORBEELD VAN NORMALISATIE VAN EEN NOEC VAN DAPHNIA MAGNA VOOR ZN, WAARGENOMEN IN EEN BEPAALD TEST MEDIUM, NAAR EEN 'GEMIDDELD' WATER

	pH	DOC (mg/L)	Ca (mg/L)	NOEC ( $\mu g/L$ )
Test medium a	8.0	9.9	60	254
Gemiddeld water b	7.5	12	63	204

a Natuurlijk water van de Beneden Regge; andere parameters: Mg 8 mg/L, Na 52.9 mg/L, K 10.4 mg/L,  $SO_4$  63 mg/L, Cl 144 mg/L, alkaliniteit 165 mg  $CaCO_3/L$ .

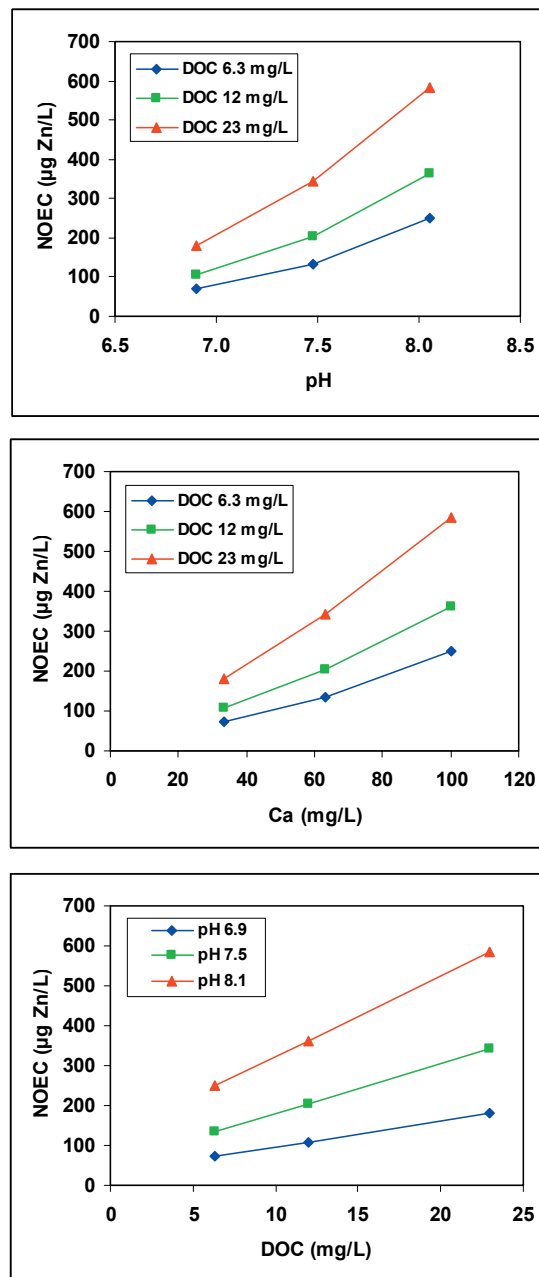
b Met gemiddelde wordt bedoeld dat de mediaanwaarde van elke parameter over alle 216 meetreeksen gebruikt werd; andere parameters: Mg 7.8 mg/L, Na 37.0 mg/L, K 11.5 mg/L,  $SO_4$  52.0 mg/L, Cl 52.5 mg/L, alkaliniteit 139.3 mg  $CaCO_3/L$ .

Of een genormaliseerde NOEC uiteindelijk lager of hoger is dan de originele NOEC hangt af van het samenspel tussen alle fysico-chemische parameters die de biobeschikbaarheid bepalen. Dit wordt geïllustreerd met het volgende voorbeeld, waarin we dezelfde NOEC genormaliseerd hebben naar een reeks van verschillende pH, Ca en DOC niveaus (Zie Figuur IV.6), variërend tussen de 10de en de 90ste percentiel van de 216 waarnemingen uit de huidige studie (De volledige chemie van deze 'hypothetische wateren' is opgenomen in bijlage II). De gegevens in Figuur IV.6 duiden op een lineaire toename van de NOEC met stijgende DOC concentraties en eveneens op een duidelijke toename van de NOEC met stijgende pH en Ca concentratie. Voor al deze 'hypothetische' wateren varieerde de genormaliseerde NOEC tussen 72 en 583  $\mu g/L$  (factor 8). Dit duidt inderdaad aan dat de genormaliseerde NOEC, afhankelijk van het watertype, zowel hoger als lager kan zijn dan de originele niet-genormaliseerde NOEC (nl. 254  $\mu g/L$ ). Dit bevestigt de noodzaak om NOEC waarden te corrigeren voor biobeschikbaarheid alvorens deze te gebruiken voor de verdere berekening van de HC5 en de PNEC. Zonder dit te doen weet men gewoonweg niet of een bepaalde NOEC van een bepaald toxicologisch experiment over- of onderbeschermend is voor het betreffende watertype.



FIGUUR IV.6

GENORMALISEERDE NOEC WAARDEN VAN ZN VOOR DAPHNIA MAGNA ALS FUNCTIE VAN PH, CA EN DOC, UITGAANDE VAN DE NOEC WAARDE VERKREGEN IN EEN TEST MEDIUM MET OPPERVLAKTEWATER VAN DE BENEDEN REGGE



Het voorbeeld dat we tot hiertoe belicht hebben gold voor één bepaalde NOEC voor één bepaalde soort (*Daphnia magna*), voor één bepaald eindpunt (reproductie) en voor één bepaald testmedium. Wanneer we de volledige toxicologische database (met alle NOEC's) willen gebruiken voor het afleiden van HC5, PNEC en EQS voor een bepaald oppervlaktewater dienen we, zoals reeds aangehaald, alle NOEC's te normaliseren naar de fysico-chemie van dit water.

Het spreekt voor zich dat we voor de soorten waarvoor een organisme-specifieke BLM ontwikkeld is (zie Tabel IV.3) deze specifieke BLM's gebruiken. Dus het *D. magna* BLM wordt gebruikt om alle *D. magna* data te normaliseren, het *O. mykiss* BLM om alle *O. mykiss* data te normaliseren, enzovoort. Ideaal zou uiteraard zijn dat voor alle organismen die vertegenwoordigd

zijn in de ecotoxicologische dataset een organismespecifieke BLM ontwikkeld én succesvol gevalideerd is voor een reeks natuurlijke waters met diverse fysico-chemie. Omdat het aantal chronische ecotoxicologische experimenten die nodig zijn om een BLM te ontwikkelen én te valideren snel oploopt tot 20 à 30, is het onrealistisch te veronderstellen dat dit gerealiseerd kan worden op korte of zelfs middellange termijn (>10 jaar). Wat betreft de vissoorten is er bovendien de bijkomende ethische kwestie omtrent het uitvoeren van dierproeven met gewervelde dieren, een kwestie die steeds belangrijker wordt in de EU wetgeving.

Bijgevolg zijn we genoodzaakt om dit praktische probleem te omzeilen via het maken van een centrale veronderstelling, die tevens een wetenschappelijk testbare hypothese vormt: *De manier waarop fysico-chemische variabelen de biobeschikbaarheid van metalen beïnvloeden is vergelijkbaar voor vergelijkbare organismen, opgedeeld in drie categorieën (algen/planten, invertebraten en vertebraten).*

Omdat complexatie-reacties van metalen een chemische aangelegenheid zijn - en dus onafhankelijk van het beschouwde organisme - komt het er in de praktijk op neer dat we veronderstellen dat de competitieve interacties die plaatsgrijpen tussen het metaalion ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  of  $\text{Zn}^{2+}$ ) en de competitieve kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  en  $\text{H}^+$ ) ter hoogte van het biotisch ligand gelijk veronderstellen voor vergelijkbare organismen, terwijl enkel de intrinsieke gevoeligheid kan verschillen. M.a.w. de  $K_{\text{BL}}$  constanten uit Figuur IV.4 zijn onveranderlijk tussen soorten; enkel de intrinsieke gevoeligheid  $[\text{Me-BL}]_{\text{NOEC}}$  is veranderlijk.

Dat deze veronderstelling niet uit de lucht gegrepen is moge blijken uit verschillende studies die reeds bijgedragen hebben aan het testen van deze hypothese:

- In de EU RA dossiers van Cu en Ni (Van Sprang et al., 2005; DEPA, 2006) wordt aangetoond dat de BLM's een belangrijk deel van de intra-species variabiliteit van NOEC waarden kunnen verklaren in termen van verschillen in biobeschikbaarheid tussen verschillende test-media, ook voor soorten waarvoor het BLM niet specifiek ontwikkeld was. Op die manier wordt in deze dossiers aangetoond dat het gebruik van BLM de onzekerheid omtrent de uiteindelijke PNEC waarden reduceert.
- Een aantal voorbeelden hiervan zijn o.a. dat éénzelfde Cu-BLM voor algen toepasbaar is voor 4 soorten algen (De Schamphelaere en Janssen, 2006). Het Cu-BLM voor *Daphnia magna* is dan weer aangetoond toepasbaar voor een rotifeer (De Schamphelaere et al., 2006b). Het RA dossier geeft echter nog veel meer evidentie dat Cu-BLMs vrij goed extrapolbaar zijn van één species naar een ander. Het Ni-BLM voor *Daphnia magna* kan het effect van hardheid verklaren voor een 8-tal andere watervlooien (DEPA, 2006). Momenteel binnen het kader van de EU RA van Ni verder onderzocht hoe de Ni-BLM's toepasbaar zijn op nog een 5-tal andere soorten, die taxonomisch verder verwijderd zijn van *Daphnia* (ECB, 2006).

Voor Zn waren dergelijke oefeningen tot op heden nog niet gebeurd. De bestaande data in de literatuur die hiervoor van dienst kunnen zijn, zijn eerder beperkt (vooral in vergelijking met Cu en Ni). De NOEC dataset in de huidige studie (Zie bijlage VIII) bevat echter wel een aantal soorten waarvoor geen specifieke BLM ontwikkeld was en met vrij sterk verschillende NOEC waarden, die verkregen werden in verschillende media. Aan de hand van deze data kan een initiële reality-check uitgevoerd worden:

- Vijf NOEC waarden voor de alg *Chlorella* sp. bekomen in media met pH 6 tot 8 varieerden van 5.9 µg Zn/L (pH 8) tot 350 µg Zn/L (pH 6), een variatie met factor 59 (Wilde et al., 2005). Na normalisatie met het Zn-BLM voor *P. subcapitata* naar het 'gemiddelde water' (Tabel IV.4) vonden we dat de vijf genormaliseerde NOEC's allen tussen 90 en 185 µg Zn/L lagen. De variatie werd op die manier gereduceerd tot factor 2.
- Voor de vis *Cottus bairdi* is een NOEC van 27 µg Zn/L voorhanden bij lage hardheid (46 mg CaCO<sub>3</sub>/L) en een NOEC van 172 µg/L bij hogere hardheid (154 mg CaCO<sub>3</sub>/L), wat een factor 6 variabiliteit vertegenwoordigt. Na normalisatie met het Zn-BLM voor *O. mykiss* vinden we NOEC waarden van 200 en 505 µg Zn/L voor het 'gemiddelde' water. Ook hier werd de onzekerheid dus sterk gereduceerd (tot factor 2.5).

Op basis van deze elementen lijkt het er sterk op dat onze veronderstelling vrij waarschijnlijk is. De hoeveelheid evidentie hiervoor is op dit moment het grootst voor Cu en Ni. Voor Ni zal het extra onderzoek dat gaande is extra info leveren over de juistheid van de hypothese. Voor Zn is de kennis eerder beperkt (hoewel de initiële bovenstaande analyse veelbelovend is) en daarom lijkt het zeker aangewezen om deze veronderstelling verder te onderzoeken in de nabije toekomst (b.v. zoals het Ni initiatief).

*In de praktijk zullen we in de huidige studie werken onder bovenvermelde hypothese en alle NOEC's voor invertebraten volgens het schema IV.5 normaliseren met het D. magna BLM, alle NOEC's voor algen en planten met het algen-BLM en alle NOEC's voor vertebraten met het vis-BLM.* Voor Ni is een nog verdere verfijning doorgevoerd, omdat er BLM's voorhanden zijn voor twee invertebraten en zowel voor algen als planten (weliswaar een terrestrische plant). Alle NOEC's voor invertebraten (behalve *D. magna* en *C. dubia*) werden genormaliseerd met zowel het *D. magna* BLM als het *C. dubia* BLM. Na data-aggregatie (Zie IV.4) werd per organisme dan de laagste genormaliseerde NOEC van beide berekeningen weerhouden. De NOEC voor de hogere plant *Lemna gibba* werd genormaliseerd met zowel het algen-BLM als het planten-BLM; ook daarvoor werd de laagste NOEC (van beide methodes) weerhouden.

*De normalisatie methodologie die we algemeen toepassen op NOEC gegevens van alle soorten verschilt conceptueel niet zo heel veel van de methodologie die toegepast werd in de EU RA van Cd, waarvan de PNEC waarden letterlijk gelijkgesteld werden aan de EQS voor de KRW.* Daar werden alle NOEC data voor alle organismen (N=28) gecorrigeerd voor enkel waterhardheid alvorens ze verder te gebruiken voor de afleiding van de HC5 en de PNEC. De correctie voor waterhardheid gebruikt een formule die afgeleid is op basis van in totaal slechts 7 chronische toxicologische experimenten met slechts 3 verschillende soorten (*Daphnia magna*, *Salmo trutta* en *Oncorhynchus mykiss*). Hoewel de hardheid vs. toxiciteit relatie niet gelijk was voor de drie soorten, werd een "gemiddelde" formule gebruikt die toegepast werd op alle NOEC data voor alle organismen (vissen en invertebraten maar ook planten, algen, etc.).

Hoewel het concept van het corrigeren van NOEC data in principe hetzelfde is als wat wij in deze studie voorstellen en gebruiken, kan de door ons gebruikte methodologie veel verfijnder genoemd worden:

- Ten eerste omdat we verschillende modellen hebben voor verschillende groepen organismen (minstens 3 modellen voor elk metaal).
- Ten tweede omdat we met een completere set van mogelijke biobeschikbaarheids-beïnvloedende parameters rekening houden dan enkel hardheid, nl. pH, DOC, Ca, Mg, Na, alkaliniteit.

- Ten derde omdat elk ontwikkeld én gevalideerd model dat we gebruiken meestal gebaseerd is op 20 à 30 chronische toxicologische experimenten in uiteenlopende test media.

#### IV.4. AGGREGATIE VAN NOEC DATA EN SELECTIE GEVOELIGSTE EINDPUNT

Nadat alle individuele NOEC gegevens op de hierboven uitgelegde manier genormaliseerd zijn, kan de volgende stap in de gegevensverwerking beginnen. Voor verschillende soorten organismen zal, zelfs na de onder IV.2 vernoemde dataselectie, meer dan één NOEC waarde overblijven, soms zelfs voor meerdere eindpunten (mortaliteit, reproductie, groei, ontluiking) en/of voor meerdere levensstadia (b.v. ei, larve, juveniel, adult).

In dergelijke gevallen werd in de huidige studie de TGD nauwgezet gevolgd, volgens volgende éénvoudige stappen (merk op dat door Crommentuijn et al., 1997, het rapport waaruit uiteindelijk de MTR waarden voor metalen uit voortkwamen dezelfde methodologie gebruikt werd):

1. Groepeer de NOEC waarden per levensstadium en per eindpunt
2. Bereken per levensstadium en per eindpunt de geometrisch gemiddelde NOEC
3. Wanneer voor eenzelfde eindpunt meerdere levensstadia onderzocht werden en wanneer er een duidelijk verschil is in gevoeligheid tussen deze stadia, wordt de NOEC geselecteerd van het meest gevoelige levensstadium (=laagste NOEC)
4. Selecteer het meest gevoelige eindpunt (=laagste NOEC)

Drie voorbeelden worden hierna uitgewerkt om dit te verduidelijken:

1. Voor de vis *Cottus bairdii* waren twee NOEC waarden voorhanden voor Zn voor het eindpunt mortaliteit uit twee verschillende studies, uitgevoerd bij vergelijkbare DOC (1 mg/L) en pH (~7.5), maar bij verschillende Ca concentraties, nl. 12 en 41 mg/L. De oorspronkelijke NOEC waarden waren 27 µg Zn/L bij de lage Ca concentratie en 172 µg Zn/L bij de hoge concentratie. Na normalisatie voor het 'gemiddelde' water bedroegen de NOEC waarden 200 en 505 µg Zn/L. Het geometrische gemiddelde van deze twee NOEC waarden bedraagt 318 µg Zn/L en werd weerhouden als finale NOEC voor deze soort voor het invoeren in de speciesgevoeligheidsdistributie (zie IV.5).
2. Voor de vis *Jordanella floridae* waren NOEC's voorhanden voor het eindpunt groei voor juvenielen die blootgesteld werden enkel tijdens de juveniele fase (NOEC<sub>origineel</sub> = 26 µg Zn/L, NOEC<sub>gemiddeld water</sub> = 192 µg/L) en voor juvenielen die zowel in de ei- als in de juveniele fase werden blootgesteld (NOEC<sub>origineel</sub> = 75 µg Zn/L, NOEC<sub>gemiddeld water</sub> = 464 µg/L). Blijkbaar is deze vissoort beter ingedekt tegen de schadelijke effecten van Zn op juveniele groei als hij vanaf de eifase blootgesteld wordt. Dit blijkt een vrij algemeen fenomeen te zijn voor effecten van Zn op vissen (De Schampelaere en Janssen, 2004). De finale NOEC die voor deze vissoort geselecteerd werd, was bijgevolg 192 µg Zn/L.
3. Voor *Daphnia magna* waren, na normalisatie naar het 'gemiddelde water', geometrisch gemiddelde NOEC waarden voor Cu voorhanden voor groei (84 µg/L), mortaliteit (212 µg/L), reproductie (212 µg/L) en populatie-groeisnelheid (110 µg/L). Het meest gevoelige eindpunt was in dit geval groei en dus werd 84 µg Cu/L als de finale NOEC gebruikt voor *Daphnia magna*.

Deze methodologie werd toegepast op de volledige genormaliseerde NOEC datasets en de uiteindelijke resultaten hiervan voor het "gemiddelde" water zijn weergegeven in de tabellen IV.5 (Cu), IV.6 (Ni) en IV.7 (Zn). Hierin worden de finale geometrische gemiddelde genormaliseerde NOEC waarden voor het meest gevoelige eindpunt van het meest gevoelige levensstadium van iedere soort gerapporteerd. Dit biedt een overzicht van de relatieve gevoeligheid van de verschillende organismen.

Voor Cu blijken de algen en de invertebraten als groep (gemiddelde NOEC's van respectievelijk 146 en 156 µg Cu/L) in dit "gemiddelde" water iets gevoeliger te zijn dan de vertebraten (gemiddelde NOEC van 235 µg Cu/L). De meest gevoelige soort is de rotifeer *Brachionus calyciflorus* (NOEC = 25 µg Cu/L); de minst gevoelige soort is het insect *Paratanytarsus parthenogeneticus* (NOEC = 442 µg Cu/L). Ook voor Ni blijken de algen en de invertebraten als groep (gemiddelde NOEC's van respectievelijk 107 en 116 µg Ni/L) in het "gemiddelde" water gevoeliger te zijn dan de vertebraten (gemiddelde NOEC van 493 µg Cu/L). Nadere inspectie leert dat de acht meest gevoelige invertebraten (op een totaal van 12 soorten) allemaal tot de orde van de watervlooiën (Cladocera) behoren, met een gemiddelde NOEC van 73 µg Ni/L. Het meest gevoelige species is de watervlo *Ceriodaphnia dubia* (NOEC = 21 µg Ni/L) en het minst gevoelige species is de amfibie *Gastrophryne carolensis* (NOEC = 1456 µg Ni/L). Voor Zn blijken de algen het gevoeligst te zijn (gemiddelde NOEC = 83 µg Zn/L), gevolgd door de invertebraten (NOEC = 311 µg Zn/L) en de vertebraten (NOEC = 814 µg Zn/L). Het is belangrijk te benadrukken dat deze analyse slechts een voorbeeld is, gebaseerd op het gemiddelde water uit de dataset; de relatieve gevoeligheden tussen de verschillende groepen kunnen verschuiven afhankelijk van de fysico-chemie.

TABEL IV.5      **GENORMALISEERDE NOEC WAARDEN VOOR CU VOOR MEEST GEVOELIGE CHRONISCHE EINDPUNT VAN IEDERE SOORT (BIJ "GEMIDDELD WATER" UIT DE DATASET)**

Species	Tax <sup>a</sup>	Gevoeligste eindpunt	NOEC (µg Cu/L)
<b>ALGEN EN PLANTEN</b>			
<i>Chlamydomonas reinhardtIV</i>	A	Cel-groei (snelheid)	142
<i>Chlorella vulgaris</i>	A	Cel-groei (snelheid)	148
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	A	Cel-groei (biomassa)	80
Lemna minor	P	Groei	213
<b>INVERTEBRATEN</b>			
<i>Brachionus calyciflorus</i>	R	Populatie-groei	25
<i>Campeloma decisum</i>	S	Mortaliteit	63
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	C	Reproductie	73
<i>Chironomus riparius</i>	I	Groei	293
<i>Clistoronia magnifica</i>	I	Levenscyclus	57
<i>Daphnia magna</i>	C	Groei	84
<i>Daphnia pulex</i>	C	Mortaliteit	237
<i>Dreissenia polymorpha</i>	M	Filtratiesnelheid	59
<i>Gammarus pulex</i>	C	Populatiegroei	123
<i>Hyalella azteca</i>	C	Mortaliteit	377
<i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i>	I	Groei+reproductie	442
<i>Juga plicifera</i>	S	Mortaliteit	33
<b>VERTEBRATEN</b>			
<i>Catostomus commersoni</i>	V	Groei+mortaliteit	147
<i>Ictalurus punctatus</i>	V	Groei+mortaliteit	127
<i>Noemacheilus barbatulus</i>	V	Mortaliteit	434
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	V	Mortaliteit	102
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	V	Mortaliteit	143
<i>Perca fluviatilis</i>	V	Groei	290
<i>Pimephales notatus</i>	V	Groei	360
<i>Pimephales promelas</i>	V	Mortaliteit	216
<i>Esox lucius</i>	V	Groei+mortaliteit	355
<i>Salvelinus fontinalis</i>	V	Groei	180

<sup>a</sup> A=Alg, P=plant, R=rotifeer, S=slak, I=insect, C=Crustacea, M=mossel, V=vis

TABEL IV.6

GENORMALISEERDE NOEC WAARDEN VOOR NI VOOR MEEST GEVOELIGE CHRONISCHE EINDPUNT VAN IEDERE SOORT  
(BIJ "GEMIDDELD WATER" UIT DE DATASET)

Species	Tax <sup>a</sup>	Gevoeligste eindpunt	NOEC (µg Ni/L)
ALGEN/PLANTEN			
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	A	Celgroei (snelheid)	129
<i>Chlamydomonas sp.</i>	A	Celgroei (snelheid)	84
<i>Ankistodesmus falcatus</i>	A	Celgroei (snelheid)	90
<i>Scenedesmus accuminatus</i>	A	Celgroei (snelheid)	188
<i>Chlorella sp.</i>	A	Celgroei (snelheid)	55
<i>Desmodesmus spinosus</i>	A	Celgroei (snelheid)	149
<i>Pediastrum duplex</i>	A	Celgroei (snelheid)	143
<i>Coelastrum microporum</i>	A	Celgroei (snelheid)	81
<i>Lemna gibba</i>	P	Groei	44
INVERTEBRATEN			
<i>Daphnia magna</i>	C	Reproductie	85
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	C	Reproductie	21
<i>Ceriodaphnia quadrangula</i>	C	Reproductie	49
<i>Peracantha truncata</i>	C	Reproductie	61
<i>Daphnia longispina</i>	C	Reproductie	120
<i>Alona affinis</i>	C	Overleving	91
<i>Ceriodaphnia pulchella</i>	C	Reproductie	80
<i>Simocephalus vetulus</i>	C	Reproductie	79
<i>Clistoronia magnifica</i>	I	Mortaliteit	127
<i>Juga plicifera</i>	S	Mortaliteit	210
<i>Hyalella azteca</i>	C	Mortaliteit	146
<i>Hydra littoralis</i>	H	Groeisnelheid	321
VERTEBRATEN			
<i>Pimephales promelas</i>	V	Reproductie	163
<i>Brachydanio rerio</i>	V	Ei-ontluiking	151
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	V	Groei	420
<i>Xenopus laevis</i>	Am	Groei	271
<i>Bufo terrestris</i>	Am	Groei	1456
<i>Gastrophryne carolensis</i>	Am	Mortaliteit	495

<sup>a</sup> A=Alg, P=plant, R=rotifeer, S=slak, I=insect, C=Crustacea, M=mossel, V=vis, H=hydrozoa, Am=amfibie

TABEL IV.7

GENORMALISEERDE NOEC WAARDEN VOOR ZN VOOR MEEST GEVOELIGE CHRONISCHE EINDPUNT VAN IEDERE SOORT  
(BIJ "GEMIDDELD WATER" UIT DE DATASET)

Species	Tax <sup>a</sup>	Gevoeligste eindpunt	NOEC (µg Zn/L)
ALG			
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	A	Celgroei (snelheid)	53
<i>Chlorella sp.</i>	A	Celgroei (snelheid)	114
INVERTEBRATEN			
<i>Dreissena polymorpha</i>	M	Mortaliteit	387
<i>Potamopyrgus jenkinsi</i>	S	Groei	102
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	C	Reproductie	89
<i>Daphnia magna</i>	C	Reproductie	342
<i>Daphnia longispina</i>	C	Reproductie	431
<i>Hyalella azteca</i>	C	Mortaliteit + groei	112
<i>Ephoron virgo</i>	I	Mortaliteit	794
<i>Anuraeopsis fissa</i>	R	Populatiegroei (snelheid)	271
<i>Brachionus rubens</i>	R	Populatiegroei (snelheid)	271
VERTEBRATEN			
<i>Danio rerio</i>	V	Ei-ontluiking	1999
<i>Jordanella floridae</i>	V	Groei	192
<i>Phoxinus phoxinus</i>	V	Groei + mortaliteit	269
<i>Pimephales promelas</i>	V	Reproductie	461
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	V	Mortaliteit	592
<i>Salvelinus fontinalis</i>	V	Ei-ontluiking	2281
<i>Salmo trutta</i>	V	Ei-ontluiking	402
<i>Cottus bairdi</i>	V	Mortaliteit	318

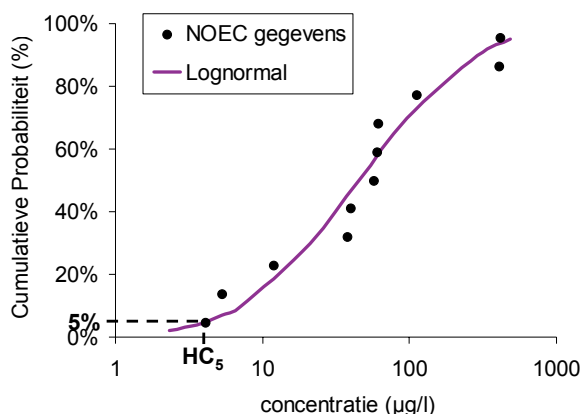
<sup>a</sup> A=Alg, P=plant, R=rotifeer, S=slak, I=insect, C=Crustacea, M=mossel, V=vis, H=hydrozoa, Am=amfibie

#### IV.5 OPSTELLEN VAN DE SOORTENGEVOELIGHEIDSDISTRIBUTIE EN AFLEIDEN VAN DE HC5

De finale genormaliseerde NOEC data (zoals deze in Tabellen IV.5 tot IV.7 gerapporteerd zijn voor het "gemiddelde water") worden in de volgende stap gebruikt om de zogenaamde soortengevoeligheidsdistributie ("species sensitivity distribution" of kortweg SSD) te bepalen en daaruit de HC5 af te leiden. De methodiek die hierna beschreven wordt, zal echter niet alleen toegepast worden op dit gemiddelde water, maar uiteraard ook op alle 216 watermonsters uit deze studie, uiteraard na correctie van alle NOEC waarden voor biobeschikbaarheid.

De basisveronderstelling van het SSD concept is dat de gevoeligheden van soorten kan beschreven worden door een statistische distributie (Posthuma et al., 2002). De beschikbare toxiciteitsgegevens (b.v. NOEC waarden) worden dan gezien als een monster van deze distributie en worden gebruikt om het type distributie en zijn parameters te schatten. In Figuur IV.7 wordt een hypothetisch voorbeeld getoond van een lognormale distributie die geschat wordt voor een reeks NOEC waarden. Elk van de individuele punten stelt de chronische NOEC van één soort voor.

FIGUUR IV.7 SOORTENGEVOELIGHEIDSDISTRIBUTIE



A priori is het type functie dat kan getrokken worden door de datapunten niet vast te leggen. Ook andere types distributies kunnen gebruikt worden en verschillende functies werden reeds in de literatuur voorgesteld: niet-parametrische, log-logistische, Pareto, enz. (bijv. Aldenberg & Jaworska 2000, Aldenberg & Slob 1993, Verdonck et al. 2001, Van Sprang et al. 2002). Twee van de meest gebruikte probabiliteitsmodellen voor het fitten van toxiciteitsgegevens zijn de loglogistische en lognormale distributie (Aldenberg and Slob, 1993; Aldenberg & Jaworska, 2000).

Andere probabiliteitsmodellen kunnen echter geschikter zijn als soortengevoeligheidsdistributie. Bij andere probabiliteitsmodellen kan immers een betere fit bekomen worden in de linkse staart van de distributie (d.i. betere schatting van het 95% beschermingsniveau = HC<sub>5</sub>, zie verder). Daarom werden in deze studie verschillende parametrische distributies (cauchy, exponentiële, gamma, lognormale, logistische, normale, weibull) gefit aan de logaritmisches getransformeerde NOEC waarden. Het fitten van distributies werd geautomatiseerd omwille van het grote aantal te fitten distributies. Hiervoor werd het statistische pakket R (<http://www.r-project.org/>) en de “fitdistr” bibliotheek (<http://cran.r-project.org/doc/contrib/Ricci-distributions-en.pdf>) gebruikt. Het fitten gebeurde met de methode van de maximale kans (“maximum likelihood method”). In dit statistische pakket werd de Kolmogorov-Smirnov test gebruikt om “goodness-of-fit” statistisch te analyseren en om zodoende de best passende distributie te selecteren. In de praktijk kwamen enkel de logistische, de normale, de weibull en de gamma-distributie als best passende distributie naar voren voor de gehele dataset van 216 watermonsters x 3 metalen.

Deze SSD methodologie, ook wel “*statistische extrapolatie*” genoemd, is conform met de TGD, die voorschrijft dat deze methode gebruikt kan worden voor het bepalen van een PNEC indien NOEC waarden beschikbaar zijn voor minstens 10 verschillende soorten uit minstens 8 verschillende taxonomische groepen. Hoewel deze vereisten volgens de originele theorieën van het SSD concept strikt genomen niet noodzakelijk zijn, voldoen al de gebruikte datasets toch aan deze voorwaarden, op één uitzondering na. Voor Zn zijn in de database geen relevante én betrouwbare NOEC waarden weerhouden voor hogere planten, wat een vereiste is wanneer de TGD richtlijnen 100% strikt toegepast worden. Daarom zou het misschien nuttig zijn om in de nabije toekomst chronische toxicologische data van Zn voor tenminste 1 hogere plant te genereren om de ecologische risicoschatting verder te verfijnen.



Het schatten van de SSD curve laat finaal toe om een concentratie te kiezen die overeenkomt met een bepaald percentiel van deze distributie en dus met een bepaald *ecologisch beschermingsniveau*. De keuze van het percentiel en het beschermingsniveau is een beleidsbeslissing maar meestal wordt een beschermingsniveau van 95% gehanteerd. Het 95% beschermingsniveau wordt dan afgeleid als de 5de percentiel van de soortengevoeligheidsdistributie (grafisch weergegeven in Figuur IV.7). De concentratie die overeenkomt met deze 5de percentiel wordt de HC5 genoemd, of voluit de “*Hazardous Concentration for 5% of the organisms*”.

Theoretisch kent 95% van de soorten een NOEC waarde die kleiner of gelijk is aan deze HC5. Eenvoudiger gesteld, komt het erop neer dat *bij concentraties lager dan de HC5, minstens 95% van de biologische soorten beschermd wordt tegen chronische effecten*.

Het is belangrijk op dit punt te vermelden dat de Nederlandse MTR waarden (maximaal toelaatbare risico) voor opgeloste metalen gelijk gesteld werden aan de MPC waarden (“Maximum Permissible Concentration”) en dat deze MPC waarden volgens een analoge statistische extrapolatiemethode (= SSD schatting) afgeleid zijn door Crommentuijn et al. (1997). Hierbij werd gebruikt werd gemaakt van de log-logistische distributie om de HC5 waarden te bepalen. Dit heeft uiteindelijk geleid tot generieke MTR waarden van 1.5 µg Cu/L, 5.1 µg Ni/L en 9.4 µg Zn/L. Ondanks deze analogie wat betreft het toepassen van statistisch extrapolatie, zijn er toch een aantal belangrijke verschillen in de manier waarop de MTR waarden tot stand kwamen en de manier waarop HC5 waarden in de huidige studie berekend werden. Een gedetailleerde bespreking van de belangrijkste verschillen is opgenomen in Bijlage VI.

De statistische schatting van de HC5 brengt uiteraard ook met zich mee dat er een betrouwbaarheidsinterval geassocieerd is met deze HC5. De TGD raadt aan om de mediaan van dit interval te gebruiken als het beschermingsniveau. Deze concentratie wordt ook wel de HC5(50%) genoemd. In de huidige studie hebben we deze HC5(50%) bepaald door middel van een parametrische bootstrap techniek (Verdonck et al., 2001).

Tot slot worden een aantal voorbeelden gegeven van SSD curven voor een reeks van waters met fysico-chemische samenstelling die representatief is voor de variabiliteit binnen de monitoring dataset van de huidige studie. De hypothetische waters die in beschouwing genomen worden zijn het ‘10de percentiel water’ (10de percentiel van alle metingen), het ‘gemiddelde water’, en het ‘90ste percentiel water’ (90ste percentiel van alle metingen). De genormaliseerde NOEC data voor Zn voor alle species uit de database in deze waters werden in volgorde van cumulatieve probabilliteit uitgezet, alsook de daaruit statistisch afgeleide SSD curve (Figuur IV.8). Het is duidelijk dat de SSD curven opschuiven naar rechts wanneer de biobeschikbaarheid van Zn afneemt, dit is voor toenemende waarden van pH, DOC en Ca. De HC5 waarden in deze voorbeelden bedragen 25 µg Zn/L (10de percentiel water), 68 µg Zn/L (gemiddelde water) en 168 µg Zn/L (90ste percentiel water).

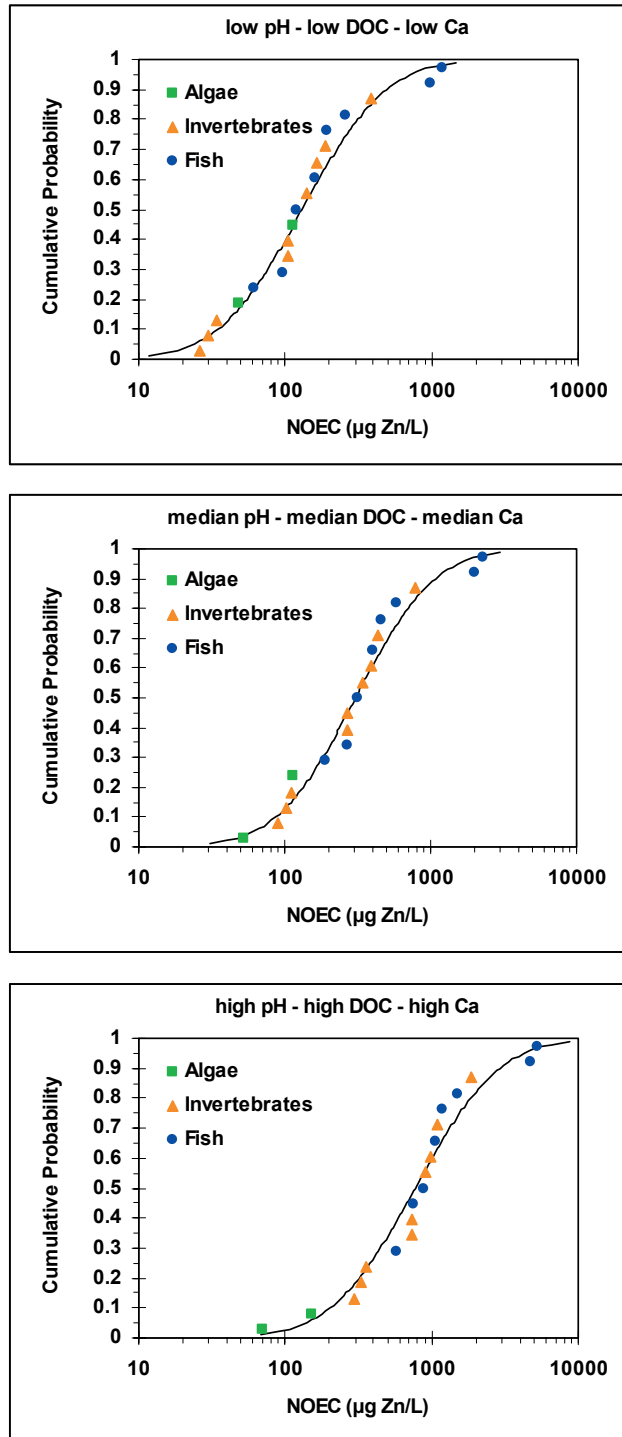
Wanneer een analoge oefening gemaakt wordt voor Cu en Ni, vindt men HC5 waarden van 21 µg Cu/L en 26 µg Ni/L (10de percentiel), 40 µg Cu/L en 37 µg Ni/L (gemiddeld) en 66 µg Cu/L en 57 µg Ni/L (90ste percentiel).

Het is echter belangrijk te vermelden dat deze HC5 waarden louter illustratief zijn, aangezien ze afgeleid werden voor slechts een beperkt aantal hypothetische waters, nl. drie. De bedoeling was om het concept van verschuivende SSD curven te illustreren. In de praktijk hebben we HC5 waarden afgeleid volgens deze methodologie voor alle monsternamelaatsen en -tijdstippen (N=216). Het zijn deze gegevens die ons uiteindelijk een realistisch beeld

zullen opleveren van de mate waarin SSD curven en HC5 waarden kunnen verschuiven voor de gehele dataset (deze resultaten worden besproken in hoofdstuk 3 van de hoofdtekst).

FIGUUR IV.8

GENORMALISEERDE NOEC DATA VOOR ZN EN DE DAARAN GESCHATTE SSD CURVEN (VOLLE LIJNEN) IN DRIE HYPOTHETISCHE WATERS, OVEREENKOMEND MET HET 10-PERCENTIEL, 50-PERCENTIEL, EN 90-PERCENTIEL VAN DE DATASET VOOR HET STOWA PROJECT



#### IV.6 VAN HC5(50%) NAAR PNEC EN EQS

Zoals reeds vermeld in IV.0 moeten volgens de KRW EQS waarden afgeleid worden volgens dezelfde methodes als waarop een zogenaamde "Predicted No Effect Concentration" (PNEC) afgeleid wordt, met name de methodes voorgeschreven in de TGD (ECB, 2003). De TGD schrijft voor dat, wanneer de SSD benadering gevolgd wordt, men een extra veiligheidsfactor kan toepassen op de HC5(50%) waarde om tot de PNEC (en dus tot de EQS) te komen:

$$\text{EQS} = \text{PNEC} = \text{HC5(50\%)} / \text{Veiligheidsfactor}$$

Een veiligheidsfactor tussen 1 en 5 kan gekozen worden en de keuze dient te gebeuren "case-by-case" en dient de overblijvende onzekerheid te reflecteren. De veiligheidsfactor voorgesteld in de EU RAR dossiers van Zn en Ni bedraagt 2 en dit werd bij consensus beslist op het Technical Committee for New and Existing Substances (TC-NES), het EU platform voor discussie en afronding van EU RA dossiers (ECB, 2006). In de Cu RA wordt een veiligheidsfactor van 1 voorgesteld (maar dit voorstel is nog niet goedgekeurd door TC-NES). Voor Ni kan deze beslissing een zeer belangrijke impact hebben, omdat Ni een prioritaire stof is binnen de KRW, en omdat de resultaten van de EU RAR van Ni in principe moeten gebruikt worden om de EQS vast te stellen.

Wij, de auteurs van de huidige studie, delen in deze materie van de extra veiligheidsfactor echter ten volle de opinie van de SCTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) van de EU. Deze stelt, bijvoorbeeld in zijn opinie over het Cd RA dossier, het volgende over de procedure van het toepassen van een extra veiligheidsfactor op de HC5 (SCTEE, 2004a):

*The SCTEE has concerns about this procedure as there is neither scientific rationale nor evidence which allows an objective selection of the factor magnitudes.*

*Dit wil zeggen dat er geen wetenschappelijke basis is om de grootte van de veiligheidsfactor op een objectieve manier te kwantificeren. Daarom werd in deze studie gekozen om globaal een veiligheidsfactor van 1 toe te passen op de HC5 (=geen extra correctie van de HC5). De studie van Crommentuijn et al. (1997), welke de uiteindelijke MTR waarden voor metalen opgeleverd heeft, heeft ook geen extra veiligheidsfactor toegepast op de HC5.*

In de huidige studie hebben we dus volgende formule toegepast:

$$\text{EQS} = \text{PNEC} = \text{HC5(50\%)}$$

Hierbij is de HC5(50%) gecorrigeerd voor biobeschikbaarheid op elke plaats en elk tijdstip. Het zijn die locatiespecifieke HC5(50%) waarden die uiteindelijk vergeleken werden met de gemeten metaal concentraties (na filtratie) op dezelfde plaats en hetzelfde tijdstip, via het berekenen van de zgn. "risk characterisation ratio" (RCR):

$$\text{RCR} = \text{Opgeloste metaalconcentratie} / \text{HC5(50\%)}$$

Wanneer de RCR groter is dan 1, dan voorspelt het SSD concept dat meer dan 5% van de organismen ter plaatse schadelijke effecten zal ondervinden van het aanwezige metaal. In deze studie worden plaatsen/tijdstippen met  $\text{RCR} > 1$  dus verondersteld een ecologisch risico in te houden voor het aquatische milieu.

#### IV.7 REFERENTIES

- Aldenberg T, Jaworska JS. 2000. Estimation of the hazardous concentration and fraction affected for normally distributed species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46: 1-18.
- Aldenberg T, Slob W. 1993. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 25: 48-63.
- Cheng T, De Schamphelaere K, Lofts S, Janssen C, Allen HE. 2005. Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in European surface waters. *Analytica Chimica Acta* 542: 230-239.
- Crane M, Babut M. 2007. Environmental Quality Standards for Water Framework Directive Priority Substances: Challenges and Opportunities. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3: 290-296.
- Crane M. 2003. Proposed development of sediment quality guidelines under the European water framework directive: a critique. *Toxicology letters* 2003; 142: 195-206.
- Crommentuijn T, Polder MD, van de Plassche EJ. 1997. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM report No. 601501001, Bilthoven, The Netherlands.
- DEPA. 2006. European Risk Assessment of Nickel and Nickel Compounds - Part 3.1 Aquatic Effects Assessment. Draft of 23 October 2006 submitted to the European Chemicals Bureau (Ispra, Italy). Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.
- De Schamphelaere KAC, Heijerick DG, Janssen CR. 2005a. Design and analysis of toxicity tests for the development and validation of biotic ligand models for predicting metal bioavailability and toxicity. In: Ostrander G (Ed.). *Techniques in Aquatic Toxicology*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 385-409.
- De Schamphelaere KAC, Heijerick DG, Janssen CR. 2006b. Cross-phylum comparison of a chronic biotic ligand model to predict chronic toxicity of copper to a freshwater rotifer, *Brachionus calyciflorus* (Pallas). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63: 189-195.
- De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2004a. Effects of chronic dietary copper exposure on growth and reproduction of *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 2038-2049.
- De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2004b. Bioavailability and chronic toxicity of zinc to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): comparison with other fish species and development of a biotic ligand model. *Environmental Science and Technology* 38: 6201-6209.
- De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2004c. Development and field validation of a biotic ligand model predicting chronic copper toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 1365-1375.
- De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2006. Bioavailability models for predicting copper toxicity to freshwater green micro-algae as a function of water chemistry. *Environmental Science and Technology* 40: 4514-4522.
- De Schamphelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005b. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 1190-1197.
- De Schamphelaere KAC, Van Laer L, Deleebeeck NME, Muysen BTA, Degryse F, Smolders E, Janssen CR. 2006. Nickel speciation and ecotoxicity in European natural surface waters: development, refinement and validation of bioavailability models. Report prepared for the Nickel Producers Environmental

Research Association (NiPERA), Durham, NC, USA. Report prepared at Ghent University, Laboratory of Environmental Toxicology and Aquatic Ecology, Gent, Belgium.

De Schamphelaere KAC, Vasconcelos FM, Heijerick DG, Tack FMG, Delbeke K, Allen HE, CR Janssen. 2003. Development and field validation of a predictive copper toxicity model for the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22:2454-2465.

Deleebeeck NME, De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2007. A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67: 1-13.

Di Toro DM, Allen HE, Bergman H, Meyer JS, Paquin PR, Santore CS. 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20:2383-2396.

ECB. 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment Part IV in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau; European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy.

ECB. 2006. European Chemicals Bureau News Letter, Issue 4, 21 december 2004.

Heijerick DG, De Schamphelaere KAC, Van Sprang PA, Janssen CR. 2005. Development of a chronic zinc Biotic Ligand Model for *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62: 1-10.

Janssen CR, Heijerick DG, De Schamphelaere KAC, Allen HE. 2003. Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International* 28: 793-800.

Lock K, Van Eeckhout H, De Schamphelaere KAC, Criel P, Janssen CR. 2007. Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (*Hordeum vulgare*). *Chemosphere* 66: 1346-1352.

Morel, F.M.M., 1983. Principles of Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons, New York.

Natural Environment Research Council, 2001. The Windermere Humic Aqueous Model. Equilibrium chemical speciation for natural waters. Version 6.0. Centre for Ecology and Hydrology, Lancaster, United Kingdom.

Niyogi S, Wood CM. 2004. Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science and Technology* 38:6177-6192.

Pagenkopf GK. 1983. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness. *Environmental Science and Technology* 17:342-347.

Paquin PR, Gorsuch JW, Apte S, Batley GE, Bowles KC, Campbell PGC, Delos CG, Di Toro DM, Dwyer RI, Galvez F, Gensemer RW, Goss GG, Hogstrand C, Janssen CR, McGeer JC, Naddy RB, Playle RC, Santore RC, Schneider U, Stubblefield WA, Wood CM, Wu KB. 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 133:3-36.

Posthuma L, Suter IV GW, Traas T P. 2002. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Lewis publishers.

RIVM. 2006. Risk assessment zinc metal – environmental part. Final draft of 5 September 2006. submitted to the European Chemicals Bureau (Ispra, Italy). National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

- SCTEE. 2004a. Opinion on: the results of the Risk Assessment of: Cadmium Metal and Cadmium Oxide – Environmental Part. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment; European Commission; Health and Consumer Protection Directorate-General; Brussels; Adopted 28 may 2004.
- Smith RM, Martell AE, Motekaitis RJ. 2004. NIST standard reference database 46. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. Version 8.0 for Windows. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Tipping E. 1994. WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences* 20:973-1023.
- Tipping E. 1998. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*. 4, 3-48.
- Van Laer L, Smolders E, Degryse F, Janssen CR, De Schamphelaere KAC. 2006. Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. *Analytica Chimica Acta* 578: 195-202.
- Van Sprang P, Van Gheluwe M, Van Hyfte A, Heijerick D, Vandenbroele M, Verdonck F. 2005. Voluntary risk assessment of copper, copper(IV)sulphate pentahydrate, copper (I)oxide, copper(IV)oxide and dicopperchloridetrihydroxide. Draft environmental report (version May 2005), submitted to the European Commission. Confidential report of the European Copper Institute.
- Van Sprang P, Verdonck FAM, Vanrolleghem PA, Vangheluwe M, Janssen C. 2004. Probabilistic environmental risk assessment of zinc in Dutch surface waters. *Environmental Toxicology & Chemistry* 23: 2993-3002.
- Verdonck F. A. M., Jaworska J., Thas O., & Vanrolleghem P. A. 2001. Determining environmental standards using bootstrapping, Bayesian and maximum likelihood techniques: a comparative study. *Analytica Chimica Acta* 446: 429-438.



## BIJLAGE V

# EXTRA REKENKUNDIGE DETAILS I.V.M. DE GEBRUIKTE CHRONISCHE BLM'S

## V.0 ALGEMEEN

In deze bijlage worden enkele rekenkundige details weergegeven van de in deze studie gebruikte BLM's. Het concept van het BLM is uitgelegd in Figuur IV.4 in Bijlage IV (en bijpassende tekst). Bij het voorspellen van NOEC waarden (uitgedrukt als  $\mu\text{g}$  opgelost metaal/L) voor een organisme moet men rekening houden met drie aspecten:

- De speciatie van het metaal = verdeling van het metaal over verschillende gecompliceerde vormen (o.a.  $\text{MeOH}^+$ ,  $\text{MeCO}_3$ , Me-DOC,  $\text{MeSO}_4$ ,  $\text{MeCl}_2$ ); waarbij het vrije metaalion,  $\text{Me}^{2+}$ , het belangrijkste te berekenen species is
- De intrinsieke gevoeligheid van het organisme
- De competitie tussen  $\text{Me}^{2+}$  en andere kationen ter hoogte van het biotisch ligand ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ).

## V.1 SPECIATIE

Het aspect speciatie wordt in rekening gebracht door zogenaamde speciatie modellen. In deze studie werd gebruik gemaakt van WHAM V (Tipping, 1994) voor Cu en Zn en van WHAM VI (Tipping, 1998; NERC, 2001). Deze modellen berekenen de activiteit van het  $\text{Me}^{2+}$  ion wanneer de fysico-chemie en de opgeloste metaalconcentratie gekend zijn (maar ook omgekeerd: de opgeloste concentratie wanneer de activiteit van het  $\text{Me}^{2+}$  ion en de fysico-chemie gekend zijn). Beide modellen houden rekening met binding van metalen zowel op anorganische liganden als op organische liganden (DOC).

Het WHAM V model zit integraal vervat in de BLM software van hydroqual (BLM Windows Version, Hydroqual, Mahwah, NJ, Verenigde Staten, [http://www.hydroqual.com/wr\\_blm\\_windows.html](http://www.hydroqual.com/wr_blm_windows.html)). De software van het WHAM VI model is verkrijgbaar via NERC. Er werd in deze studie gebruik gemaakt van de "default" modellen, op volgende uitzonderingen na:

- Er werd gewerkt met internationaal gestandaardiseerde stabiliteitsconstanten voor anorganische metaalcomplexen volgens Smith et al. (2004).
- Opgelost organisch materiaal werd verondersteld te bestaan uit 50% actief fulvozuur voor Cu (De Schampelaere et al., 2003); 61% voor Zn (Cheng et al., 2005) en 40% voor Ni (Van Laer et al., 2006).

## V.2 INTRINSIEKE GEVOELIGHEID EN COMPETITIE

Deze effecten zijn voor alle organismen en alle metalen te beschrijven in de vorm van twee algemene modelvergelijkingen, welke de NOEC, uitgedrukt als activiteit van het vrije metaalion voorspellen als functie van de activiteiten van een aantal andere ionen. Modelvergelijking 1 volgt 100% het BLM concept zoals in Figuur IV.4. Modelvergelijking 2 bevat een iets andere benadering van de competitie tussen  $\text{Me}^{2+}$  ionen en  $\text{H}^+$  ionen (pH).



Modelvergelijking type 1:

$$NOEC_{Me^{2+}} = \frac{f_{MeBL}^{NOEC} \cdot \{1 + K_{CaBL} \cdot (Ca^{2+}) + K_{MgBL} \cdot (Mg^{2+}) + K_{NaBL} \cdot (Na^+) + K_{HBL} \cdot (H^+)\}}{(1 - f_{MeBL}^{NOEC}) \cdot \{K_{MeBL} + K_{MeOHBL} \cdot K_{MeOH} \cdot (OH^-) + K_{MeCO3BL} \cdot K_{MeCO3} \cdot (CO_3^{2-})\}}$$

Modelvergelijking type 2:

$$NOEC_{Me^{2+}} = 10^{-(Q_{NOEC} + S_{pH} \times pH)} \times \{1 + K_{CaBL} \cdot (Ca^{2+}) + K_{MgBL} \cdot (Mg^{2+}) + K_{NaBL} \cdot (Na^+)\}$$

Waarbij:

- $NOEC_{Me^{2+}}$  = de NOEC uitgedrukt als de activiteit van het vrije metaalion  $Me^{2+}$
- $f_{MeBL}^{NOEC}$  = de fractie van het aantal bindingsplaatsen op het biotisch ligand dat ingenomen is door het metaal bij het NOEC niveau = de intrinsieke gevoeligheid in de formulering van modelvergelijking type 1
- $K_{XBL}$  = stabiliteitsconstante die de sterkte van de binding van ion X op het BL weergeeft
- $K_{MeOH}$  = stabiliteitsconstante voor het complex  $MeOH^+$  (volgens Smith et al., 2004)
- $K_{MeCO3}$  = stabiliteitsconstante voor het complex  $MeCO_3$  (volgens Smith et al., 2004)
- $(X^{n+})$  = activiteit van ion X; wordt ook berekend met de speciatiesoftware
- $Q_{NOEC}$  = de intrinsieke gevoeligheid in de formulering van modelvergelijking type 1
- $S_{pH}$  = mate waarin de toxiciteit van het vrije metaalion door de pH beïnvloed wordt

In Tabel V.1 worden de waarden van deze modelparameters weergegeven voor de verschillende modellen die gebruikt werden in de huidige studie. De parameters voor de intrinsieke gevoeligheid, nl.  $f_{MeBL}^{NOEC}$  en  $Q_{NOEC}$  worden voor elk organisme individueel geschat zoals beschreven in IV.3.2 en Figuur IV.6 en zijn bijgevolg niet opgenomen in deze tabel.

### V.3 PRAKTISCHE UITVOERING (SOFTWARE)

#### Koper

Er werd recent gebruiksvriendelijke software ontwikkeld door de International Copper Association (ICA, 2006). Deze software incorporeert zowel de elementen speciatie, intrinsieke gevoeligheid als competitie volgens de hierboven beschreven modellen. Het voegt er bovendien nog de dimensies 'normalisatie', 'data-aggregatie' en 'HC5 berekening' aan toe (Zie Bijlage IV). Het programma vertaalt alle NOEC waarden uit de Cu database (Van Sprang et al., 2005) naar locatiespecifieke fysico-chemie. De input is fysico-chemie en de output zijn genormaliseerde NOEC waarden voor 27 organismen. Deze genormaliseerde NOEC waarden werden gebruikt om HC5(50%) waarden te berekenen (Zie IV.V).

#### Nikkel

Voor nikkel werden de bovenstaande vergelijkingen geprogrammeerd in Excel en manueel gekoppeld aan de WHAM VI software (NERC, 2001). Er wordt momenteel gewerkt aan gebruiksvriendelijke software die deze handelingen automatiseert.

#### Zink

Voor zink was de basissoftware de originele BLM software (Hydroqual, 2007). De gegevensinvoer, de berekeningen en de gegevensuitvoer werden min of meer geautomatiseerd via programmacode in MATLAB. Op dit moment is er geen gebruiksvriendelijke versie beschikbaar.

TABEL V.1 PARAMETERWAARDEN VAN DE BLM MODELPARAMETERS ZOALS TOEGEPAST IN DE HUIDIGE STUDIE; EEN LOG  $K_{xBL} = -\infty$  BETEKENT DAT  $K_{xBL} = 0$  EN DAT HET GEASSOCIEERDE EFFECT NIET VAN TOEPASSING IS VOOR HET BETREFFENDE METAAL EN ORGANISME ORGANISME

Metaal (Me)	Cu	Cu	Cu	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Zn	Zn	Zn
Organisme	Alg	<i>Daphnia</i>	Vis	Alg	Plant	<i>Daphnia</i>	<i>Ceriodaphnia</i>	Vis	Alg	<i>Daphnia</i>	Vis
Referentie	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[4]	[4]	[4,6]	[7]	[8]	[9]
Modeltype	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
Log $K_{MeBL}$	-	8.02	8.02	6.0	5.27	-	-	-	-	5.31	5.5
Log $K_{MeOHBL}$	-	8.02	7.32	$-\infty$	$-\infty$	-	-	-	-	$-\infty$	$-\infty$
Log $K_{MeCO3BL}$	-	7.44	7.01	$-\infty$	$-\infty$	-	-	-	-	$-\infty$	$-\infty$
Log $K_{CaBL}$	$-\infty$	$-\infty$	3.47	2.0	$-\infty$	3.53	3.53	3.6	$-\infty$	3.22	3.6
Log $K_{MgBL}$	$-\infty$	$-\infty$	3.58	3.3	3.47	3.57	3.57	3.6	$-\infty$	2.69	3.1
Log $K_{NaBL}$	$-\infty$	2.91	3.19	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$	1.90	2.4
Log $K_{HBL}$	-	6.67	5.40	6.5	$-\infty$	-	-	-	-	5.77	6.3
$S_{pH}$	1.354	-	-	-	-	0.3335	0.8587	0.3240	0.754	-	-

[1] De Schamphelaere en Janssen (2006); [2] De Schamphelaere en Janssen (2004c); [3] Van Sprang et al. (2005); [4] De Schamphelaere et al. (2006); [5] Lock et al. (2007); [6] Deleebeek et al. (2007); [7] De Schamphelaere et al. (2005b); [8] Heijerick et al. (2005); [9] De Schamphelaere en Janssen (2004b).

## V.5 REFERENTIES

Cheng T, De Schamphelaere K, Lofts S, Janssen C, Allen HE. 2005. Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in European surface waters. *Analytica Chimica Acta* 542: 230-239.

De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2004b. Bioavailability and chronic toxicity of zinc to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): comparison with other fish species and development of a biotic ligand model. *Environmental Science and Technology* 38: 6201-6209.

De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2004c. Development and field validation of a biotic ligand model predicting chronic copper toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 1365-1375.

De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2006. Bioavailability models for predicting copper toxicity to freshwater green micro-algae as a function of water chemistry. *Environmental Science and Technology* 40: 4514-4522.

De Schamphelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005b. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 1190-1197.

De Schamphelaere KAC, Van Laer L, Deleebeek NME, Muysen BTA, Degryse F, Smolders E, Janssen CR. 2006. Nickel speciation and ecotoxicity in European natural surface waters: development, refinement and validation of bioavailability models. Report prepared for the Nickel Producers Environmental Research Association (NiPERA), Durham, NC, USA. Report prepared at Ghent University, Laboratory of Environmental Toxicology and Aquatic Ecology, Gent, Belgium.

De Schamphelaere KAC, Vasconcelos FM, Heijerick DG, Tack FMG, Delbeke K, Allen HE, CR Janssen. 2003. Development and field validation of a predictive copper toxicity model for the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22:2454-2465.

Deleebeek NME, De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2007. A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67: 1-13.

DEPA. 2006. European Risk Assessment of Nickel and Nickel Compounds - Part 3.1 Aquatic Effects Assessment. Draft of 23 October 2006 submitted to the European Chemicals Bureau (Ispra, Italy). Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.

Heijerick DG, De Schamphelaere KAC, Van Sprang PA, Janssen CR. 2005. Development of a chronic zinc Biotic Ligand Model for *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62: 1-10.

Hydroqual. 2007. BLM Windows Version, Hydroqual, Mahwah, NJ, Verenigde Staten, [http://www.hydroqual.com/wr\\_blm\\_windows.html](http://www.hydroqual.com/wr_blm_windows.html).

ICA. 2006. EU Metals Risk Assessment Version 0.0.0.17. International Copper Association, New York, Verenigde Staten.

Lock K, Van Eeckhout H, De Schamphelaere KAC, Criel P, Janssen CR. 2007. Development of a biotic ligand model (BLM) predicting nickel toxicity to barley (*Hordeum vulgare*). *Chemosphere* 66: 1346-1352.

NERC. 2001. The Windermere Humic Aqueous Model. Equilibrium chemical speciation for natural waters. Version 6.0. Natural Environment Research Council, Centre for Ecology and Hydrology, Lancaster, United Kingdom.

Smith RM, Martell AE, Motekaitis RJ. 2004. NIST standard reference database 46. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. Version 8.0 for Windows. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

Tipping E. 1994. WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences* 20:973-1023.

Tipping E. 1998. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*. 4, 3-48.

Van Laer L, Smolders E, Degryse F, Janssen CR, De Schamphelaere KAC. 2006. Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. *Analytica Chimica Acta* 578: 195-202.

Van Sprang P, Van Gheluwe M, Van Hyfte A, Heijerick D, Vandenbroele M, Verdonck F. 2005. Voluntary risk assessment of copper, copper(II)sulphate pentahydrate, copper (I)oxide, copper(II)oxide and dicopperchloridetrihydroxide. Draft environmental report (version May 2005), submitted to the European Commission. Confidential report of the European Copper Institute.

**BIJLAGE VI**

# VERGELIJKING VAN METHODES GEBRUIKT VOOR AFLEIDING MTR VERSUS AFLEIDING HC5 IN DE HUIDIGE STUDIE

In deze bijlage zullen we de methodes en keuzes vergelijken die toegepast werden voor het afleiden van de MTR waarden voor opgelost metaal (Crommentuijn et al., 1997) en van de locatiespecifieke HC5 waarden (huidige studie). We zullen de vergelijking betrekken op de verschillende stappen zoals weergegeven in Figuur 1 van de hoofdtekst.

**GEGEVENSVERZAMELING**

Logischerwijs is de dataset in de huidige studie uitgebreider en meer up-to-date dan in Crommentuijn et al. (1997). Waar de huidige studie ecotoxicologische gegevens voor zowel Cu, Ni als Zn tot en met 2006 beschouwd heeft, zijn de gegevens beschouwd voor het MTR minstens 10 jaar oud. Voor Ni zijn deze zelfs minstens 17 jaar oud, aangezien Crommentuijn et al. (1997) geen update uitgevoerd hebben voor dit metaal maar de data overgenomen hebben uit Van de Meent et al. (1990).

**DATASELECTIE**

De selectiecriteria wat betreft betrouwbaarheid en relevantie en zoals toegepast in de huidige studie waren gebaseerd op de EU RAR dossiers (Van Sprang et al., 2005; RIVM; 2006; Denmark, 2006). Deze criteria waren over het algemeen strenger dan deze toegepast door Crommentuijn et al. (1997), wat mag blijken uit het feit dat verschillende ecotoxicologische NOEC gegevens uit Crommentuijn et al. (1997) niet weerhouden werden in de EU RAR dossiers of in de huidige studie.

Een conceptueel zeer belangrijk bijkomend verschil is dat in deze studie uitsluitend gebruik gemaakt werd van NOEC waarden voor zoetwater organismen, terwijl Crommentuijn et al. (1997) NOEC van zowel zoetwater als mariene organismen gebruikt hebben om de uiteindelijke HC5 voor zoetwater af te leiden voor Cu en Zn. Hoewel dit in de praktijk slechts een kleine invloed had op de uiteindelijke generieke MTR waarden, is deze procedure wetenschappelijk weinig verdedigbaar omwille van verschillende redenen, o.a. verschillende mechanismen van metaal toxiciteit en -biobeschikbaarheid in zoetwater vs. zoutwater.

**NORMALISATIE VOOR BIOBESCHIKBAARHEID**

Terwijl in de huidige studie alle toxicologische NOEC gegevens gecorrigeerd werden voor biobeschikbaarheid met de meest recente biobeschikbaarheidsmodellen, werd door Crommentuijn et al. (1997) geen enkele vorm van correctie voorzien. Alle NOEC waarden, die bekomen werden in testmedia met sterk uiteenlopende fysico-chemie, werden in deze studie ongecorrigeerd gebruikt om de SSD te schatten en een HC5 af te leiden. Het moet echter gezegd dat destijds geen geavanceerde modellen zoals BLM bestonden om dergelijke correcties mogelijk te maken.

**DATA-AGGREGATIE**

Wanneer meerdere ecotoxicologische NOEC waarden voor dezelfde soort beschikbaar waren, werd zowel de huidige studie als in de studie van Crommentuijn et al. (1997) dezelfde methode toegepast om tot één enkele waarde per soort te komen (Zie IV.4).

**HC5-BEREKENING**

In beide studies werd de HC5 van de soortengevoeligheidsdistributie (SSD) berekend via statistische extrapolatie. Door Crommentuijn et al. (1997) werd hiertoe de log-logistische verdeling gebruikt. In de huidige studie werd de best passende statistische verdeling gebruikt (Zie IV.5). Er werd geopteerd voor deze keuze omdat het verschil in HC5 waarden bekomen met verschillende distributies in bepaalde gevallen belangrijk kan zijn (afhankelijk van de fysicochemie) en omdat de best passende verdeling dan de meest betrouwbare schatting van de HC5 oplevert die bij een set van NOEC gegevens behoort.

**VAN HC5 NAAR EQS OF MTR (VEILIGHEIDSFACOR)**

Hoewel in verschillende EU RAR dossiers van metalen (Cd, Zn en Ni) voorgesteld wordt om een extra veiligheidsfactor toe te passen op de HC5 om tot de PNEC of de EQS te komen, hebben wij in deze studie gekozen om de locatiespecifieke norm (EQS) gelijk te stellen aan de locatiespecifieke HC5. Ook Crommentuijn et al. (1997) hebben geen extra veiligheidsfactor toegepast op de HC5 (hoewel zij nog een andere bewerking op de HC5 uitgevoerd hebben om de MTR hieruit af te leiden – zie verder).

De veiligheidsfactor voorgesteld in de EU RAR dossiers van Zn en Ni bedraagt 2 en dit werd bij consensus beslist op het Technical Committee for New and Existing Substances (TC-NES), het EU platform voor discussie en afronding van EU RA dossiers (ECB, 2006). Voor Ni kan deze beslissing een zeer belangrijke impact hebben, omdat Ni een prioritair stof is binnen de KRW, en omdat de resultaten van de EU RAR van Ni in principe moeten gebruikt worden om de EQS vast te stellen.

Wij, de auteurs van de huidige studie, delen in deze materie echter ten volle de opinie van de SCTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) van de EU. Deze stelt, bijvoorbeeld in zijn opinie over het Cd RA dossier, het volgende over de procedure van het toepassen van een extra veiligheidsfactor op de HC5 (SCTEE, 2004a):

*The SCTEE has concerns about this procedure as there is neither scientific rationale nor evidence which allows an objective selection of the factor magnitudes.*

Dit wil zeggen dat er geen wetenschappelijke basis is om de grootte van de veiligheidsfactor op een objectieve manier te kwantificeren. Daarom werd in deze studie, net als in de studie van Crommentuijn et al. (1997) overigens, gekozen om geen veiligheidsfactor toe te passen op de HC5.

**VAN HC5 NAAR EQS OF MTR (HET PRINCIPE VAN HET TOEGEVOEGDE RISICO)**

Het “principe van toegevoegd risico” (“Added Risk Approach”) gaat uit van de veronderstelling dat lokale ecosystemen niet negatief beïnvloed worden door de concentratie van een metaal die van nature aanwezig is, de zgn. natuurlijke achtergrondconcentratie (“natural background concentration”,  $C_b$ ). Enkel de antropogene toegevoegde concentratie draagt bij tot de toxiciteit (Crommentuijn et al., 1997).

Daartegenover staat het “principe van het totale risico” (“Total Risk Approach”). Deze benadering stelt dat de biologische/ecologische respons van organismen/ecosystemen gerelateerd is aan de biobeschikbare, totale som van achtergrondconcentratie plus de antropogeen toegevoegde concentratie (SCTEE, 2004b).

Het principe van het “toegevoegde risico” werd door Crommentuijn et al. (1997) gehanteerd om hun HC5 waarden om te zetten naar MTR waarden. De huidige ‘opgeloste’ MTR waarden zijn feitelijk gelijk aan de MPC waarden (“maximum permissible concentration”) zoals destijds voorgesteld door deze auteurs en werden berekend met volgende formule:

$$MTR = MPC = MPA + C_b$$

Waarbij MPA = “maximum permissible addition” = antropogene toevoeging,  $C_b$  = de natuurlijke achtergrondconcentratie (“background”) van het metaal. De MPA werd gelijk gesteld aan de HC5 die bekomen werd via het fitten van de log-logistische distributie aan de soortengevoeligheidsdistributie die gebaseerd was op de toen beschikbare ecotoxicologische datasets (niet gecorrigeerd voor biobeschikbaarheid. De afgeleiden MPA waarden (=generieke HC5) waren 1.1  $\mu\text{g Cu/L}$ , 1.8  $\mu\text{g Ni/L}$  en 6.6  $\mu\text{g Zn/L}$ . Hierbij werd dan een soort gemiddelde  $C_b$  opgeteld in de veronderstelling dat de natuurlijke achtergrondconcentratie in Nederland overall dezelfde is (0.4  $\mu\text{g Cu/L}$ ; 3.3  $\mu\text{g Ni/L}$  en 2.8  $\mu\text{g Zn/L}$ ). Dit heeft uiteindelijk geleid tot generieke opgeloste MTR waarden van 1.5  $\mu\text{g Cu/L}$ , 5.1  $\mu\text{g Ni/L}$  en 9.4  $\mu\text{g Zn/L}$ , zoals ze op dit moment nog steeds bekend staan.

Hoewel de KRW dochterrichtlijn het principe van het in rekening brengen van natuurlijke achtergrondconcentraties toelaat (het “toegevoegde risico principe”), hebben wij in deze studie gekozen om het “principe van het totale risico” te hanteren.

Hiermee volgen wij de wetenschappelijke opinie van de SCTEE (2004b).

- *It has been shown that it is very difficult to correctly establish the natural background of a particular location and/or a specific region.*
- *The CSTEE is of the opinion that current knowledge on the geographic distribution of metal background concentration in aquatic systems is insufficient to correctly implement the added risk approach.*
- *The CSTEE suggests that the establishment of a “default background concentration” will not contribute to the correct assessment of the risks posed by metals.*
- *It is the opinion of the CSTEE that in general the added risk approach, through the lack of accurate information on background variability and on a number of biological/ecological processes (e.g. acclimation/adaptation, field community responses), may increase the overall uncertainty associated with the EQS.*

Samengevat houdt deze opinie in:

- dat het zeer moeilijk is om locatiespecifieke achtergronden te kwantificeren
- dat de kennis van de geografische variabiliteit van achtergronden te beperkt is om het principe van het toegevoegde risico correct toe te passen
- dat het toepassen van één en dezelfde achtergrondconcentratie voor alle locaties (zoals toegepast door Crommentuijn et al., 1997) niet leidt tot een juiste inschatting van het risico
- dat het principe van het toegevoegde risico de onzekerheid omtrent EQS waarden kan verhogen, niet alleen wegens het probleem van geografische variabiliteit maar ook omwille van een aantal biologische/ecologische processen (b.v. acclimatisatie of adaptatie).

Een bijkomende belangrijke vaststelling is dat het gelijkschakelen van de locatiespecifieke norm met de HC5 zonder het toevoegen van de natuurlijke achtergrond, kan beschouwd worden als een conservatieve benadering (t.o.v. het wel bijtellen van de achtergrond). Niets sluit echter uit om a posteriori – b.v. wanneer men metaalconcentraties boven de HC5 vindt – nader te onderzoeken of het probleem niet te wijten is aan lokaal natuurlijk verhoogde metaalconcentraties.

### SAMENVATTING

Tabel VI.1 vat de bovenvermelde gelijkenissen en verschillen tussen locatiespecifieke EQS (deze studie) en (generieke) MTR waarden nog eens samen. Hoewel het duidelijk is dat we in de huidige studie op belangrijke vlakken andere opties verkozen hebben als Crommentuijn et al. (1997), is het toch belangrijk te vermelden dat de verschillen in aanpak vooral het gevolg zijn van de wetenschappelijke vorderingen die er de laatste 10 jaar gemaakt zijn wat betreft risico-evaluatie van metalen.

TABEL VI.1 VERGELIJKING VAN METHODES TOEGEPAST VOOR AFLEIDEN VAN EQS (HUIDIGE STUDIE) VS. MTR (CROMMENTUIJN ET AL., 1997)

	Locatiespecifieke EQS	Generieke MTR
Dataverzameling	Gegevens tot 2006 (Cu, Ni, Zn)	Gegevens tot 1990 (Ni), 1996 (Zn), 1997 (Cu)
Dataselectie	Enkel zoetwater NOECs	Ook mariene NOECs Minder strenge criteria
Normalisatie voor biobeschikbaarheid	Ja	Nee
Data-aggregatie	Geen verschil	Geen verschil
HC5 berekening	Best passende distributie	Log-logistische distributie
Veiligheidsfactor op HC5	Geen	Geen
HC5 naar EQS of MTR	Principe van totaal risico (EQS = HC5)	Principe van toegevoegd risico (MTR = HC5 + C <sub>b</sub> )

**REFERENTIES**

Crommentuijn T, Polder MD, van de Plassche EJ. 1997. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM report No. 601501001, Bilthoven, The Netherlands.

SCTEE. 2004a. Opinion on: the results of the Risk Assessment of: Cadmium Metal and Cadmium Oxide – Environmental Part. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment; European Commission; Health and Consumer Protection Directorate-General; Brussels; Adopted 28 may 2004.

SCTEE. 2004b. Opinion on: The Setting of Environmental Quality Standards for the Priority Substances included in Annex X of Directive 2000/60/EC in Accordance with Article 16 thereof. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment; European Commission; Health and Consumer Protection Directorate-General; Brussels; Adopted 28 may 2004.

Janus JA. 1993. Integrated Criteria Document Zinc: Ecotoxicity. Appendix to RIVM report No. 710401028, Bilthoven, The Netherlands.

Janus JA, Van Beelen P, Val MA, Senhorst HAJ, Van de Guchte C. 1996. A further look at zinc; a response to the industry addendum to the integrated criteria document zinc. RIVM report No. 601014012/RIZA-96.038, Bilthoven, The Netherlands.

RIVM. 2006. Risk assessment zinc metal – environmental part. Final draft of 5 September 2006. submitted to the European Chemicals Bureau (Ispra, Italy). National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

Van de Meent D, Aldenberg T, Canton JH, Van Gestel CAM, Sloof W. 1990. Desire for levels. Background study for the policy document “setting environmental quality standards for water and soil”. RIVM Report No. 670101002, Bilthoven, The Netherlands.

Van Sprang P, Van Gheluwe M, Van Hyfte A, Heijerick D, Vandenbroele M, Verdonck F. 2005. Voluntary risk assessment of copper, copper(II)sulphate pentahydrate, copper (I)oxide, copper(II)oxide and dicopperchloridetrihydroxide. Draft environmental report (version May 2005), submitted to the European Commission. Confidential report of the European Copper Institute.





## BIJLAGE VII

# VEREENVOUDIGDE SCHATTING VAN HC5 ALS FUNCTIE VAN DOC EN PH

## VII.0 ALGEMEEN

In deze bijlage wordt het bestaan van eenvoudige *a posteriori* relaties tussen HC5 waarden, zoals berekend volgens Bijlage IV, en fysico-chemische eigenschappen geëxploreerd. De bedoeling hiervan is de afleiding van benaderende empirische formules om een grootteorde schatting te maken van de HC5 op basis van een beperkt aantal fysico-chemische parameters, zonder daarbij de volledige complexe berekeningsprocedure te moeten doorlopen.

Het is belangrijk vooraf te benadrukken dat:

- deze formules slechts benaderend zijn
- er afhankelijk van het metaal onder beschouwing een fout van een bepaalde grootte op deze schattingen zit
- de formules afgeleid worden op basis van de dataset van deze studie en daarom niet noodzakelijk toepasbaar zijn op andere datasets
- de formules mogelijk een grotere onzekerheid in zich dragen in het geval van oppervlaktewateren die een fysico-chemie hebben die dichter ligt bij de uitersten van de dataset waarvoor de formules werden opgesteld

Daarom dienen onderstaande afleidingen vooral om te illustreren hoe de HC5 verandert in functie van de fysico-chemie, om benaderende schattingen te maken van die HC5 en om eventueel potentieel "kwetsbare" wateren aan te duiden. Het spreekt vanzelf dat onderstaande empirische formules de precisie en accuratesse van de berekening volgens Annex IV nooit kan evenaren. Het wordt bovendien afgeraden om de onderstaande formules te gebruiken buiten de grenzen van de BLM-toepasbaarheid (zie Tabel 6 in hoofdrapport).

## VII.1 RELATIE TUSSEN HC5 EN DOC

In Figuur 5 in het hoofdrapport wordt reeds duidelijk aangetoond dat, binnen de BLM-toepasbaarheidsgrenzen, een lineaire relatie tussen HC5 en DOC reeds een zeer belangrijk deel van de variabiliteit van de HC5 waarden verklaart, nl. 77% voor Cu, 87% voor Ni en 75% voor Zn. In principe zou men dus reeds een eerste benaderende schatting van de werkelijke HC5 kunnen maken op basis van deze regressievergelijkingen. De werkelijke HC5 is de HC5(50%) berekend volgens Bijlage IV en zullen we in wat volgt HC5(werkelijk) noemen. De HC5 voorspeld volgens de DOC regressies noemen we voortaan HC5(DOC):

$$\text{Cu: } \text{HC5}_{\text{Cu}}(\text{DOC}) (\mu\text{g/L}) = 3.0044 \text{ DOC (mg/L)} + 3.4728 \quad (\text{VII.1})$$

$$\text{Ni: } \text{HC5}_{\text{Ni}}(\text{DOC}) (\mu\text{g/L}) = 1.7870 \text{ DOC (mg/L)} + 12.633 \quad (\text{VII.2})$$

$$\text{Zn: } \text{HC5}_{\text{Zn}}(\text{DOC}) (\mu\text{g/L}) = 4.2056 \text{ DOC (mg/L)} + 15.563 \quad (\text{VII.3})$$

## VII.2 BIJKOMEND EFFECT VAN PH

De voorspellingen, HC5(DOC) met deze formules leiden tot een bepaalde afwijking t.o.v. de HC5(werkelijk). Het grafisch uitzetten van deze afwijkingen t.o.v. biobeschikbaarheidssturende parameters zoals pH, hardheid, Na, alkaliteit toonde aan dat deze afwijkingen het meeste verband hielden met pH. Daarom, en ook omdat er belangrijke correlaties tussen deze fysico-chemische parameters bestonden, werd gekozen om verder te werken met pH als additionele verklarende factor voor de huidige dataset.

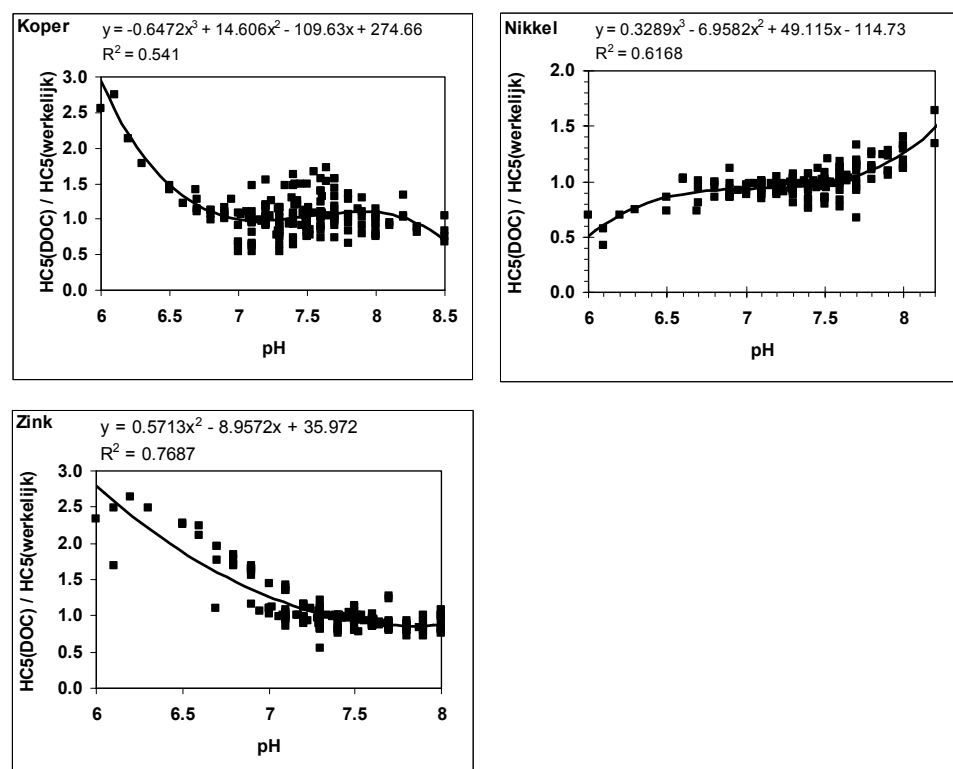
Figuur VII.1 toont de relatie van de ratio HC5(DOC) / HC5(werkelijk) t.o.v. pH voor de drie metalen. Aan deze datasets werden vervolgens polynomiale regressie-vergelijkingen gefit. Voor Cu en Ni verbeterde de fit significant tot en met toevoeging van polynoom termen van de derde graad, voor Zn was dit enkel het geval tot en met de tweede graad.

De figuren tonen een aantal belangrijke trends:

- Koper:

Tussen pH 6.5 en 8.0 vertoont de HC5(DOC)/HC5(werkelijk) geen echt verband met pH en ligt deze ratio, gemiddeld gezien, rond de 1.0. Wel wijkt de HC5(DOC) binnen dit pH bereik t.o.v. de HC5(werkelijk) af tussen factor 0.5 en 1.7. Bij pH waarden lager dan 6.5 stijgt de HC5(DOC)/HC5(werkelijk) ratio consistent tot ongeveer 3. Dit wijst erop dat de HC5(werkelijk) bij pH waarden <6.5 gemiddeld lager ligt dan t.o.v. pH waarden >6.5 bij vergelijkbare DOC concentraties. Wateren met pH<6.5 hebben dus over het algemeen lagere HC5 waarden. Het omgekeerde lijkt zich voor te doen bij pH>8, hoewel deze trend minder uitgesproken is en gebaseerd is op minder datapunten.

FIGUUR VII.1 VERBAND TUSSEN DE RATIO HC5(DOC) / HC5(WERKELIJK) EN DE PH. DE VOLLE LIJN GEEFT HET VERLOOP VAN DE SIGNIFICANTE POLYNOMIALE REGRESSIE-VERGELIJKINGEN WEER



- *Nikkel:*  
Hier wordt het tegenovergestelde waargenomen als voor koper. Hier blijken de lagere waarden van HC5(werkelijk) net voor te komen bij hogere pH (>7.5) dan bij lagere pH (<6.5) met een relatief konstante HC5 waarde in het bereik tussen pH 6.5 en 7.5.
- *Zink:*  
Voor Zn worden de grootste waarden voor HC5(DOC)/HC5(werkelijk) gevonden bij de laagste pH waarden. Figuur VII.1 illustreert dat deze ratio sterk en vrij consistent toeneemt bij pH waarden <7. Dit wil zeggen dat, bij vergelijkbare DOC concentraties, wateren met pH <7 een lagere HC5(werkelijk) kennen dan wateren met pH>7. Tussen pH 7 en 8 blijft de HC5 echter vrij konstant.

### VII.3 HC5 ALS FUNCTIE VAN pH EN DOC

De polynoomvergelijkingen in Figuur VII.1 werden gecombineerd met vergelijkingen VII.1 tot VII.3 om tot empirische vergelijkingen te komen die de HC5 schatten in functie van pH en DOC, voortaan voorgesteld als HC5(DOC,pH):

$$HC5_{Cu}(DOC,pH) (\mu g/L) = \{ 3.0044 \text{ DOC (mg/L)} + 3.4728 \} / \{- 0.6472 \text{ pH}^3 + 14.606 \text{ pH}^2 - 109.63 \text{ pH} + 274.66\} \quad (VII.4)$$

$$HC5_{Ni}(DOC,pH) (\mu g/L) = \{ 1.7870 \text{ DOC (mg/L)} + 12.633 \} / \{ 0.3289 \text{ pH}^3 - 6.9582 \text{ pH}^2 + 49.115 \text{ pH} - 114.73 \} \quad (VII.5)$$

$$HC5_{Zn}(DOC,pH) (\mu g/L) = \{ 4.2056 \text{ DOC (mg/L)} + 15.563 \} / \{ 0.5713 \text{ pH}^2 - 8.9572 \text{ pH} + 35.972 \} \quad (VII.6)$$

De minimale tot maximale relatieve afwijking tussen HC5(DOC,pH), berekend met deze formules, en HC5(werkelijk) bedraagt factor 0.57 tot 1.69 voor Cu, 0.63 tot 1.36 voor Ni en 0.54 tot 1.45 voor Zn.

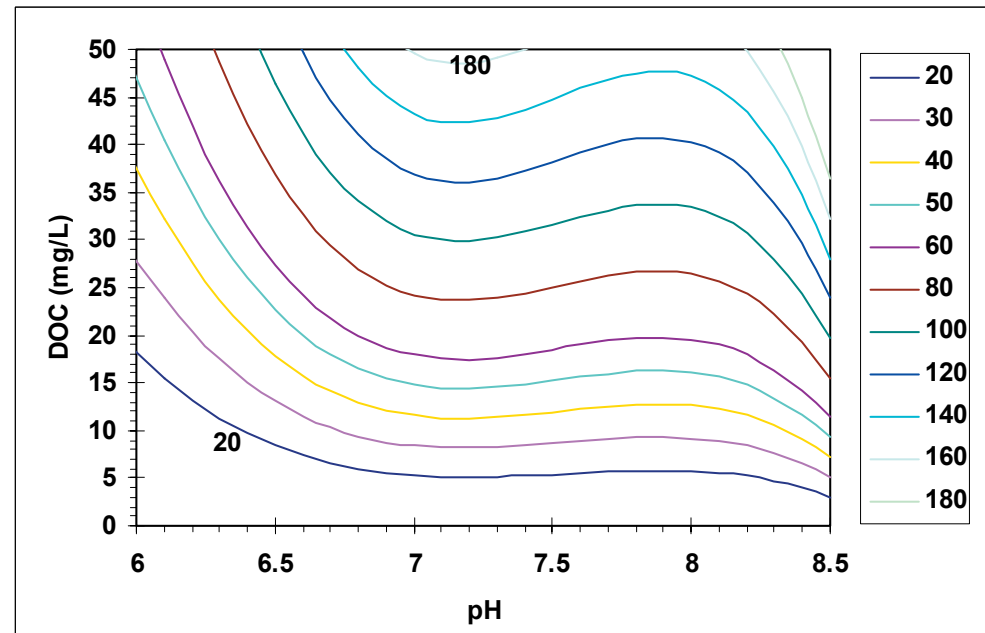
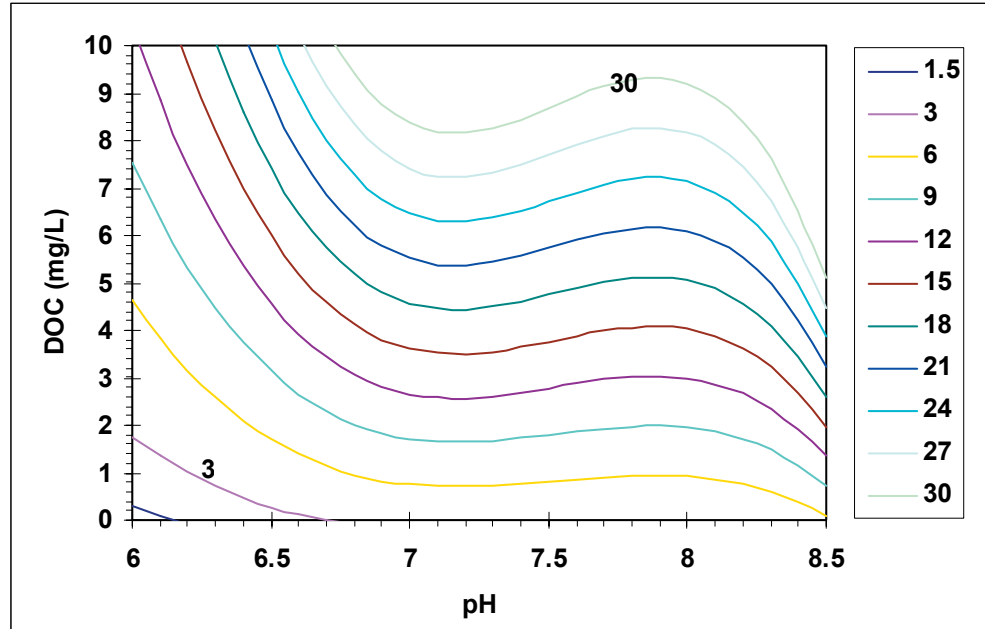
### VII.4 COUNTOUR-GRAFIEKEN

Tot slot werden met behulp van deze vergelijkingen “contour-grafieken” opgesteld, welke het verloop van de HC5 als functie van pH en DOC visualiseren. De lijnen in Figuren VII.2 tot VII.4 zijn zogenaamde “iso-HC5-lijnen” en geven weer welke combinaties van pH en DOC in een water tot éénzelfde voorspelde HC5 leiden (vergelijkbaar met hoogtelijnen op een topografische kaart of met isobaren op een weerkaart).

FIGUUR VII.2

CONTOUR-GRAFIEK VAN DE HC5 VAN KOPER ALS FUNCTIE VAN pH EN DOC. DE LIJNEN GEVEN AAN VOOR WELKE COMBINATIE VAN pH EN DOC DEZELFDE HC5 VOORSPELD WORDT. DE WAARDE VAN DE HC5 ( $\mu\text{G/L}$ ) DIE BIJ ELKE LIJNKLEUR HOORT IS WEERGEGEVEN IN DE LEGENDE RECHTS. TER ILLUSTRATIE ZIJN TWEE NUMERIEKE HC5-WAARDEN WEERGEGEVEN BIJ HUN BETREFFENDE CONTOURLIJN. DE HC5 NEEMT TOE VAN LINKS ONDER (LAGE pH EN DOC) NAAR RECHTSBOVEN (HOGE pH EN DOC)

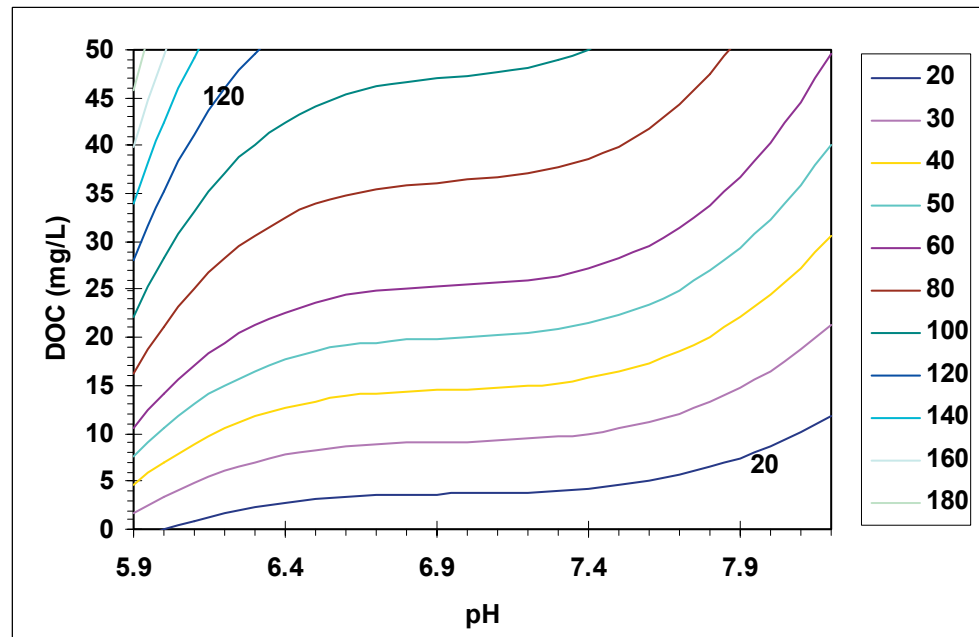
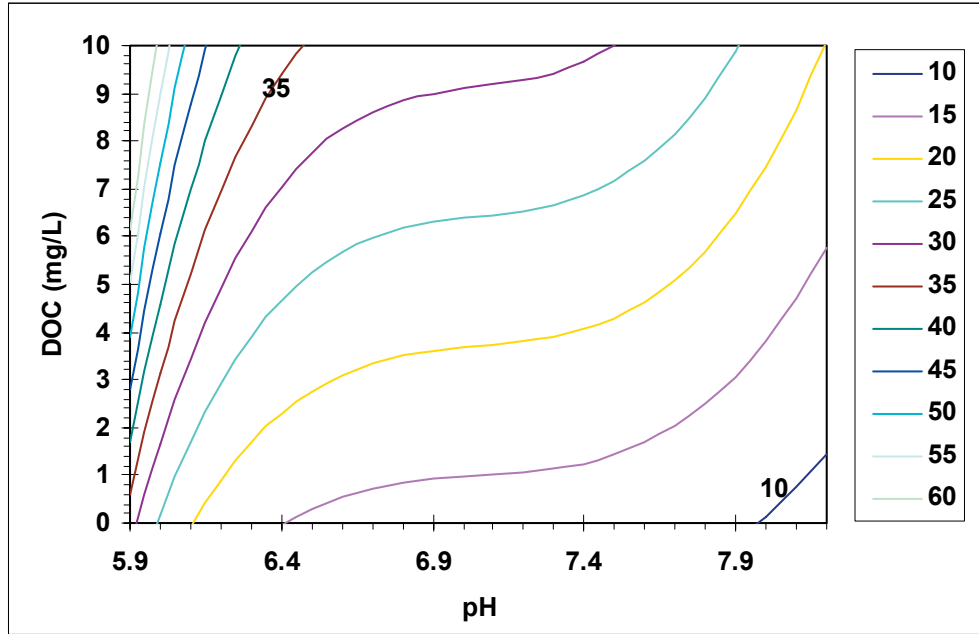
KOPER



FIGUUR VII.3

CONTOUR-GRAFIEK VAN DE HC5 VAN NIKKEL ALS FUNCTIE VAN pH EN DOC. DE LIJNEN GEVEN AAN VOOR WELKE COMBINATIE VAN pH EN DOC DEZELFDE HC5 VOORSPELD WORDT. DE WAARDE VAN DE HC5 ( $\mu\text{G/L}$ ) DIE BIJ ELKE LIJNKLEUR HOORT IS WEERGEGEVEN IN DE LEGENDE RECHTS. TER ILLUSTRATIE ZIJN TWEE NUMERIEKE HC5-WAARDEN WEERGEGEVEN BIJ HUN BETREFFENDE CONTOURLIJN. DE HC5 NEEMT TOE VAN RECHTS ONDER (HOGE pH, LAGE DOC) NAAR LINKSBOVEN (LAGE pH, HOGE DOC)

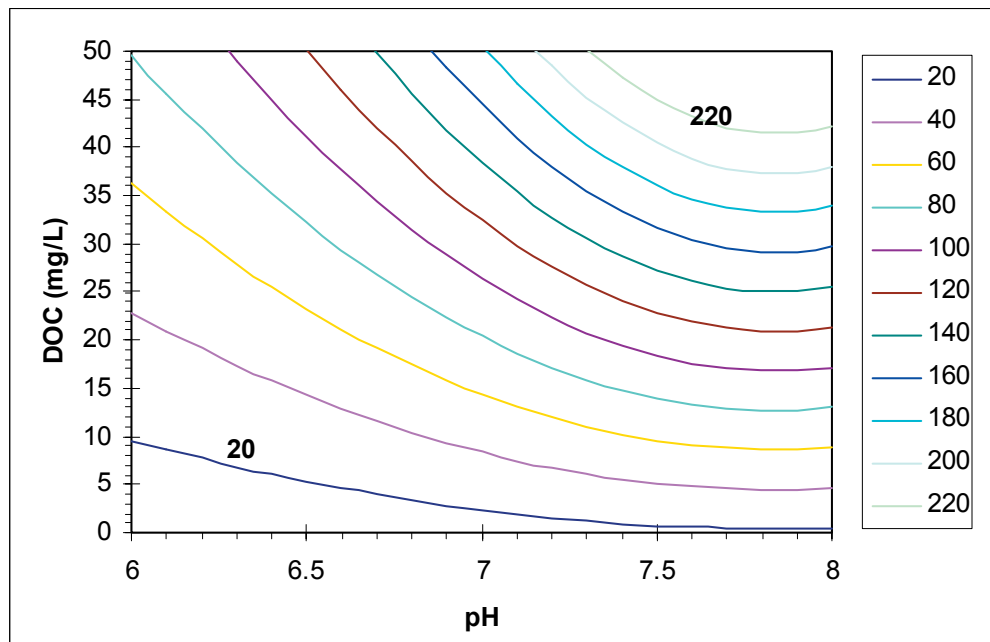
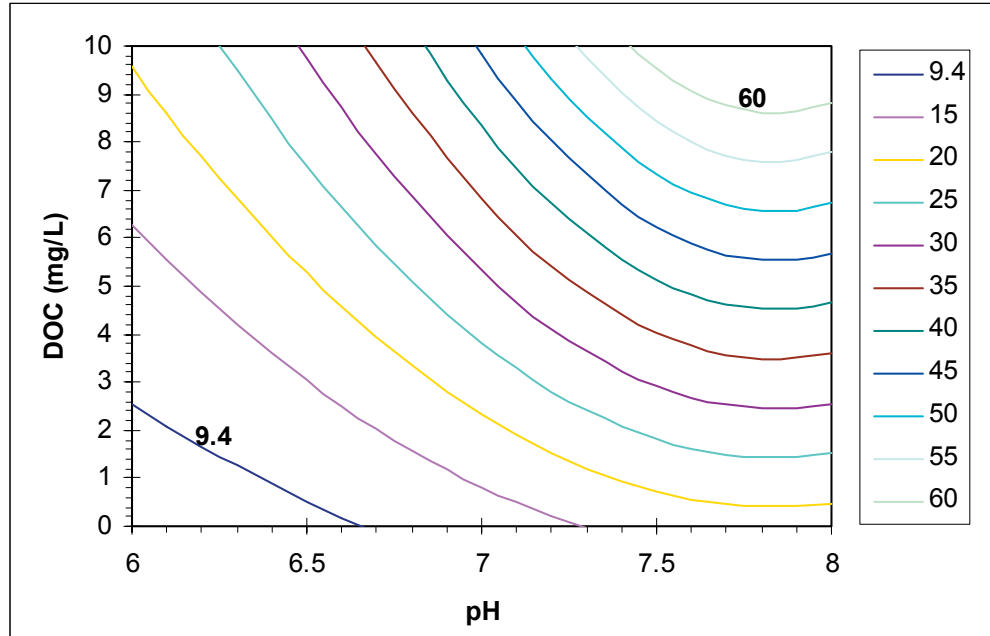
NIKKEL



FIGUUR VII.4

CONTOUR-GRAFIEK VAN DE HC5 VAN ZINK ALS FUNCTIE VAN pH EN DOC. DE LIJNEN GEVEN AAN VOOR WELKE COMBINATIE VAN pH EN DOC DEZELFDE HC5 VOORSPELD WORDT. DE WAARDE VAN DE HC5 ( $\mu\text{G/L}$ ) DIE BIJ ELKE LIJNKEUR HOORT IS WEERGEGEVEN IN DE LEGENDE RECHTS. TER ILLUSTRATIE ZIJN TWEE NUMERIEKE HC5-WAARDEN WEERGEGEVEN BIJ HUN BETREFFENDE CONTOURLIJN. DE HC5 NEEMT TOE VAN LINKS ONDER (LAGE pH EN DOC) NAAR RECHTSBOVEN (HOGE pH EN DOC)

ZINK



Deze grafieken in Figuur VII.2 tot VII.4 laten toe om op een grafische manier een ruwe schatting te maken van de HC5 waarden als functie van pH en DOC. Een voorbeeld kan dit beter illustreren, b.v. voor een oppervlaktewater met pH 7 en DOC 5 mg/L. Voor koper ligt dit punt tussen de iso-HC5-lijnen van 18 en 21  $\mu\text{G/L}$ ; bijgevolg is een grafische schatting van de HC5 van koper voor dergelijk water "ergens tussen 18 en 21  $\mu\text{G/L}$ ".

De grafieken laten ook toe om kwetsbare wateren aan te duiden. “Extreem kwetsbare wateren” zijn gedefinieerd als wateren met een voorspelde HC5 lager dan het MTR. Toetsing t.o.v. het MTR kan in dergelijk geval leiden tot een vals gevoel van veiligheid, nl. geen “potentieel” risico maar wel een actueel risico. Gelet op de MTR waarden van Cu (1.5 µg/L), Ni (5.4 µg/L) en Zn (9.4 µg/L) kunnen volgende vaststellingen gedaan worden:

- Voor nikkel lijkt er niet onmiddellijk een gevaar van valse negatieven te schuilen in het toetsen aan MTR voor het vaststellen van een “potentieel” risico, omdat voor geen enkele pH-DOC combinatie binnen het pH bereik van de BLM's (pH 5.9-8.2) HC5 waarden lager dan het MTR gevonden worden.
- Dit is niet het geval voor koper en zink
  - o Voor koper vallen combinaties van pH <6.2 en DOC <0.5 mg/L in de gevarenzone
  - o Voor zink is deze zone iets uitgebreider, nl. pH < 6.6 en DOC < 2.5 mg/L
- Gelet op het feit dat er op deze voorspellingen een fout kan zitten tot factor 1.7 (Cu) of 1.5 (Zn), zijn deze “gevaarzones” mogelijk nog iets groter. De exacte gevaarzones kunnen berekend worden met formules VII.4 tot VII.6.





**BIJLAGE VIII**

# ECOTOXICOLOGISCHE DATABASE VAN CHRONISCHE NOEC WAARDEN VOOR ZN

Deze bijlage bevat de betrouwbare ecotoxicologische NOEC waarden voor Zn die geselecteerd werden uit de wetenschappelijke literatuur. De selectie heeft daarbij plaatsgevonden zoals uitgebreid beschreven onder IV.2. Het zijn deze data die gebruikt zijn als basis voor de BLM en HC5 berekeningen zoals uitgelegd in Bijlage IV.

Deze bijlage bevat 4 tabellen, allen opgesteld in het Engels. Deze gegevens zullen ingediend worden ter publicatie in een peer-reviewed tijdschrift in de loop van 2007.

- Tabel VIII.1 : NOEC data + fysico-chemie van testmedia
- Tabel VIII.2 : Details over de originele studies en de schattingen van bepaalde parameters
- Tabel VIII.3 : Citaties van de originele publicaties
- Tabel VIII.4 : Additionele referenties

*Gelieve bij het gebruik van Tabel VIII.1 speciale aandacht te besteden aan voetnoot No. 5 i.v.m. het correcte gebruik van de DOC waarden!*

TABEL VIII.1

DATABASE OF RELIABLE CHRONIC NO OBSERVED EFFECT CONCENTRATIONS (NOEC) OF ZN TO ALGAE,  
INVERTEBRATES AND FISH SPECIES WITH THEIR ASSOCIATED PHYSICO-CHEMISTRY OF TEST WATERS

Species	REF <sup>1</sup>	NU <sup>2</sup>	TD (d)	EP <sup>3</sup>	Test medium	NOEC µg/L	T °C	pH	DOC <sup>4</sup> mg/L	AFA % <sup>5</sup>	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L	Cl mg/L	Alk <sup>6</sup> mg/L	
<b>Algae</b>																		
<i>P. subcapitata</i>	1		3	GR	OECD (no EDTA)	50	25	7.4	0.30	61	4.9	2.9	13.7	0.5	5.9	23.0	27.0	
<i>P. subcapitata</i>	2		3	GR	OECD (no EDTA)	24	25	7.5	0.30	61	4.9	2.9	13.7	0.5	5.9	23.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Ca-1.0 mM	5.2	23	7.5	0.30	61	40.0	3.0	62.0	0.5	5.9	85.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Ca-1.5 mM	5.5	23	7.5	0.30	61	60.0	3.0	62.0	0.5	5.9	120.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Ca-2.0 mM	5.5	23	7.5	0.30	61	80.0	3.0	62.0	0.5	5.9	156.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Mg-0.5 mM	5.2	23	7.5	0.30	61	5.0	12.0	62.0	0.5	5.9	49.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Mg-1.0 mM	8.6	23	7.5	0.30	61	5.0	24.0	62.0	0.5	5.9	85.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Mg-1.5 mM	7.7	23	7.5	0.30	61	5.0	36.0	62.0	0.5	5.9	120.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Mg-2.0 mM	8.5	23	7.5	0.30	61	5.0	49.0	62.0	0.5	5.9	156.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Mg-2.5 mM	8.0	23	7.5	0.30	61	5.0	61.0	62.0	0.5	5.9	191.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Na-2.7 mM	5.4	23	7.5	0.30	61	5.0	3.0	62.0	0.5	5.9	40.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Na-3.2 mM	6.8	23	7.5	0.30	61	5.0	3.0	74.0	0.5	5.9	58.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Na-3.7 mM	7.9	23	7.5	0.30	61	5.0	3.0	85.0	0.5	5.9	76.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Na-4.7 mM	7.4	23	7.5	0.30	61	5.0	3.0	108.0	0.5	5.9	111.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-Na-7.2 mM	4.9	23	7.5	0.30	61	5.0	3.0	166.0	0.5	5.9	200.0	28.0	
<i>P. subcapitata</i>	3	1	3	GR	Synthetic-PH-5.6	131	23	5.6	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	156.0	0.1	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-PH-6.2	124	23	6.2	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	149.0	1.1	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-PH-6.8	73.9	23	6.8	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	121.0	5.9	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-PH-7.1	41.0	23	7.1	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	105.0	12.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-PH-7.4	14.7	23	7.4	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	67.0	23.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-PH-7.7	10.1	23	7.7	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	57.0	41.0	
<i>P. subcapitata</i>	3		3	GR	Synthetic-PH-7.8	9.4	23	7.8	0.30	61	5.0	3.0	104.0	0.5	5.9	53.0	51.0	
<i>P. subcapitata</i>	4	1	3	GR	Natural*-Bihain	358	23	5.7	6.27	73	3.7	1.7	7.5	0.5	7.6	10.2	2.2	
<i>P. subcapitata</i>	4	1	3	GR	Natural*-Bihain	228	23	5.7	6.28	73	3.5	1.4	3.8	0.6	4.9	8.7	2.6	
<i>P. subcapitata</i>	4	1	3	GR	Natural*-Ossenkolk	186	23	5.8	6.70	23	1.5	0.8	4.4	0.6	17.5	33.7	2.5	
<i>P. subcapitata</i>	4		3	GR	Natural*-Brisy	58	23	6.2	2.91	61	7.2	2.6	5.6	0.4	11.4	10.1	6.9	
<i>P. subcapitata</i>	4		3	GR	Natural*-Brisy	91	23	6.3	2.48	61	6.8	2.4	4.2	0.9	7.6	7.9	5.2	
<i>P. subcapitata</i>	4		3	GR	Natural*-Voyon	73	23	6.4	3.65	81	8.7	1.4	18.4	0.8	14.5	21.8	13.9	
<i>P. subcapitata</i>	4		3	GR	Natural*-Markmeer	27	23	8.0	5.89	57	65.4	18.4	116.4	1.0	144.9	186.5	94.1	
<i>P. subcapitata</i>	4		3	GR	Natural*-Ankeveen	105	23	7.4	22.30	71	43.4	8.7	86.4	0.7	51.1	86.3	98.7	
<i>Chlorella sp.</i>	5		2	GR	synthetic	350	27	6.0	0.30	61	7.0	6.3	14.0	1.1	53.0	4.5	22.0	
<i>Chlorella sp.</i>	5		2	GR	synthetic	105	27	6.5	0.30	61	7.0	6.3	14.0	1.1	53.0	4.5	7.0	
<i>Chlorella sp.</i>	5		2	GR	synthetic	93	27	7.0	0.30	61	7.0	6.3	14.0	1.1	53.0	4.5	2.2	
<i>Chlorella sp.</i>	5		2	GR	synthetic	16	27	7.5	0.30	61	7.0	6.3	14.0	1.1	53.0	4.5	0.7	
<i>Chlorella sp.</i>	5		2	GR	synthetic	5.9	27	8.0	0.30	61	7.0	6.3	14.0	1.1	53.0	4.5	0.2	
<b>Mollusca</b>																		
<i>D. polymorpha</i>	6		70	S	Natural - Markmeer	382	15	7.9	7.10	61	75.0	20.0	87.3	8.7	109	318	127	
<i>P. jenkinsi</i>	7		112	G	Natural - Maarsveen	72	15	8	4.30	61	63.6	3.5	18.8	2.0	5.9	41.0	63.5	

Species	REF <sup>1</sup>	NU <sup>2</sup>	TD (d)	EP <sup>3</sup>	Test medium	NOEC µg/L	T °C	pH	DOC <sup>4</sup> mg/L	AFA % <sup>5</sup>	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L	Cl mg/L	Alk <sup>6</sup> mg/L
<b>Crustacea</b>																	
C. dubia	8	7	R	R	Natural - New River	25	25	6	3.70	61	20.0	7.6	0.1	0.1	5.8	14.4	23.0
C. dubia	8	7	R	R	Natural - New River	25	25	8	3.70	61	20.0	7.6	0.1	0.1	5.8	14.4	74.0
C. dubia	8	1	R	R	Natural - New River	25	25	9	3.70	61	20.0	7.6	0.1	0.1	5.8	14.4	78.0
C. dubia	8	7	R	R	Natural - Clinch River	25	25	6	3.70	61	37.0	19.0	0.1	0.1	23.2	8.0	44.0
C. dubia	8	7	R	R	Natural - Clinch river	50	25	8	3.70	61	37.0	19.0	0.1	0.1	23.2	8.0	142.0
C. dubia	8	7	R	R	Natural - Clinch river	25	25	9	3.7	61	37.0	19.0	0.1	0.1	23.2	8.0	151.0
C. dubia	9	7	R	R	Natural - Little Miami River	50	27	8	4.70	61	42.0	15.0	37.5	4.0	52.7	61.5	188.0
C. dubia	9	7	R	R	Natural - Little Miami River	100	27	8	4.70	61	42.0	15.0	37.5	4.0	52.7	61.5	188.0
D. magna	10	1	21	R	"Treated pond water"	25	20	8.3	1.00	61	13.4	4.1	0.1	0.1	0.1	0.1	50.0
D. magna	10	1	21	R	"Treated pond water"	75	20	8.3	1.00	61	26.7	8.1	0.1	0.1	96.0	0.1	50.0
D. magna	10	1	21	R	"Treated pond water"	150	20	8.3	1.00	61	53.4	16.2	0.1	0.1	192.0	0.1	50.0
D. magna	11	21	R	R	Natural - Lake Superior	35	18	7.7	1.00	61	13.7	3.1	1.1	0.5	3.4	1.2	42.3
D. magna	12	21	R	R	Natural - Lake Superior	74	18	7.7	1.00	61	13.7	3.1	1.1	0.5	3.4	1.2	42.3
D. magna	13	1	21	R	Natural - Lake Jijssel	310	20	8.1	5.70	61	70.5	13.5	113.0	7.8	77.7	162.0	165.0
D. magna	14	21	R	R	Natural - Lago Maggiore	100	21	7.7	1.00	61	20.0	3.7	11.8	2.1	18.7	17.0	19.0
D. magna	14	21	R	R	Natural - Lago Maggiore	100	21	7.7	1.00	61	20.0	3.7	11.8	2.1	18.7	17.0	19.0
D. magna	14	21	R	R	Natural - Lago Maggiore	25	21	7.7	1.00	61	20.0	3.7	11.8	2.1	18.7	17.0	19.0
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Ca-0.25 mM	39	20	6.6	0.30	61	10.0	6.1	47.8	3.1	24.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Ca-0.5 mM	50	20	6.6	0.30	61	20.0	6.1	47.8	3.1	24.0	38.2	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Ca-1.0 mM	54	20	6.6	0.30	61	40.1	6.1	47.8	3.1	24.0	73.7	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Ca-2.0 mM	92	20	6.6	0.30	61	80.2	6.1	47.8	3.1	24.0	144.6	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Ca-3.0 mM	158	20	6.6	0.30	61	120	6.1	47.8	3.1	24.0	215.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Ca-4.0 mM	98	20	6.6	0.30	61	160	6.1	47.8	3.1	24.0	286.4	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Mg-0.25 mM	48	20	6.6	0.30	61	10.0	6.1	47.8	3.1	24.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Mg-0.5 mM	48	20	6.6	0.30	61	10.0	12.2	47.8	3.1	48.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Mg-1 mM	147	20	6.6	0.30	61	10.0	24.3	47.8	3.1	96.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Mg-1.5 mM	165	20	6.6	0.30	61	10.0	36.5	47.8	3.1	144.1	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Mg-2 mM	159	20	6.6	0.30	61	10.0	48.6	47.8	3.1	192.1	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Mg-4 mM	156	20	6.6	0.30	61	10.0	97.2	47.8	3.1	384.1	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Na 2 mM	79	20	6.6	0.30	61	10.0	6.1	47.8	3.1	24.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Na 6 mM	143	20	6.6	0.30	61	10.0	6.1	137.9	3.1	24.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Na 9 mM	136	20	6.6	0.30	61	10.0	6.1	206.9	3.1	24.0	20.5	3.3
D. magna	15	21	R	R	Synthetic-Na 12 mM	143	20	6.6	0.30	61	10.0	6.1	275.9	3.1	24.0	20.5	3.3
D. magna	15	1	21	R	Natural*-Ankeveen-pH5.5	161	20	5.5	5.00	71	10.0	6.1	127.5	3.1	24.0	143.4	0.1
D. magna	15	21	R	R	Natural*-Ankeveen-pH6	168	20	6.0	5.00	71	10.0	6.1	127.5	3.1	24.0	131.6	0.5
D. magna	15	21	R	R	Natural*-Ankeveen-pH6.5	161	20	6.5	5.00	71	10.0	6.1	127.5	3.1	24.0	100.8	2.5
D. magna	15	21	R	R	Natural*-Ankeveen-pH7	154	20	7.0	5.00	71	10.0	6.1	127.5	3.1	24.0	67.8	8.4
D. magna	15	21	R	R	Natural*-Ankeveen-pH7.5	133	20	7.5	5.00	71	10.0	6.1	127.5	3.1	24.0	41.8	23.3
D. magna	15	21	R	R	Natural*-Ankeveen-pH8	117	20	8.0	5.00	71	10.0	6.1	127.5	3.1	24.0	20.5	58.5
D. magna	16	21	R	R	Synthetic	155	20	7.2	0.30	61	80.2	12.2	17.7	3	48	73.8	33.2
D. magna	16	21	R	R	Natural - Ankevensche Plas	491	20	6.8	17.30	61	38.3	6.5	17.4	6.1	127	50	12.3
D. magna	16	21	R	R	Natural - Bihain	62.6	20	6.0	5.37	61	3.7	1.1	6.2	0.9	4	15	6.9
D. magna	16	21	R	R	Natural - Brisy	94.5	20	7.3	2.53	61	5	3.4	8.8	2.1	9.5	23	13.6

Species	REF <sup>1</sup>	NU <sup>2</sup>	TD (d)	EP <sup>3</sup>	Test medium	NOEC µg/L	T °C	pH	DOC <sup>4</sup> mg/L	AFA % <sup>5</sup>	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L	Cl mg/L	Alk <sup>6</sup> mg/L
D. magna	16		21	R	Natural - Markermeer	244	20	8.0	7.49	61	52.7	14	87.3	8.7	109	318	127
D. magna	16		21	R	Natural - Beneden Regge	254	20	8.0	9.87	61	60.1	8	52.9	10.4	63	144	165
D. magna	16	1	21	R	Natural - rhine	143	20	8.2	2.30	61	61	10.7	55.4	5	57	215	159
D. magna	16	1	21	R	Natural - Vooj	72.7	20	8.4	4.17	61	37.1	7.1	10	1.3	20	21	125
D. longispina	17		21	R	Natural - Maridalsvann	91	20	6.7	3.90	61	32.0	4.89	1.53	0.35	20.54	53.97	5.35
D. longispina	17		21	R	Natural - Sandungen	209	20	6.4	4.10	61	32.0	4.88	1.02	0.28	20.40	54.25	4.65
H. azteca	18		70	R	Tap - Burlington	42	25	8.3	0.90	61	36.7	9.3	14.0	1.6	33.0	27.0	90.0
<b>Insecta</b>																	
E. vigo	19		10	S	Natural - River Rhine	718	20	7.8	2.70	61	81.5	11.0	92.0	6.5	64.0	167.0	186.0
<b>Rotifera</b>																	
A. fissa	20		25	P	Synthetic - fully defined	50	23	7.2	0.30	61	17.6	12.1	26.3	2.1	90.2	1.9	57.1
B. rubens	20		25	P	Synthetic - fully defined	50	23	7.2	0.30	61	17.6	12.1	26.3	2.1	90.2	1.9	57.1
<b>Pisces</b>																	
D. rerio	21		14	H	Synthetic	2900	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	180	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	720	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	180	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	180	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	180	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	2900	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	2900	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
D. rerio	21		14	H	Synthetic	1400	15	7.5	0.30	61	32.0	4.9	6.9	1.2	19.2	57.8	15.0
J. floridae	22		98	G	Natural - Lake Superior	26	25	7.5	1.00	61	12.9	2.9	1.1	0.5	3.4	1.2	42.3
J. floridae	22	2	98	G	Natural - Lake Superior	75	25	7.5	1.00	61	12.9	2.9	1.1	0.5	3.4	1.2	42.3
P. phoxinus	23		150	SG	Tap Water - Umea, Sweden	50	15	7.5	1.00	61	21.5	4.0	12.2	2.2	19.7	17.8	64.0
P. promelas	24		240	R	Natural - Lake Superior	78	15	7.5	1.00	61	13.4	3.0	1.1	0.5	3.4	1.2	41.0
O. mykiss	25	2	730	S	Tap water - Colorado, USA	140	12.7	6.8	1.00	61	6.9	2.1	3.0	0.1	30.0	0.1	25.0
O. mykiss	25		25	S	Tap water - Colorado, USA	36	12.7	6.8	1.00	61	6.9	2.1	3.0	0.1	30.0	0.1	25.0
O. mykiss	26	2	72	S	Well Water - Corvallis, OR, USA	440	12	7	1.30	61	7.4	1.8	5.6	0.7	7.3	7.2	26.0
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-RF-B	32	15	7.45	0.30	61	8.9	1.8	17.8	2.2	11.8	18.2	45.2
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-RF-Mg3	90	15	7.39	0.30	61	7.9	75.8	18.9	2.0	11.5	230.0	42.0
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-RF-Na5	95	15	7.49	0.30	61	9.1	1.7	107.1	2.0	11.7	178.2	43.2
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Ca1-2	974	15	7.87	0.30	61	73.9	1.4	15.7	1.5	12.3	144.6	66.6
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Ca2-B	79	15	7.61	0.30	61	9.1	1.5	18.3	2.1	11.1	16.2	47.1
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Ca2-1	169	15	7.58	0.30	61	38.2	1.7	17.0	1.9	11.7	69.2	52.4
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Ca2-4	786	15	7.68	0.30	61	156	1.7	17.1	2.0	11.1	270.1	44.1
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Mg-B	48	15	7.65	0.30	61	8.6	1.9	18.1	1.9	11.6	20.2	43.3
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Mg-0.2	45	15	7.73	0.30	61	9.0	5.5	16.8	1.8	12.0	33.1	41.0
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Mg-1	151	15	7.74	0.30	61	9.7	28.0	21.1	1.9	12.3	103.0	44.9
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Mg-2	159	15	7.79	0.30	61	9.2	50.1	17.8	2.0	11.9	187.8	45.8
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-Mg-3	165	15	7.65	0.30	61	8.4	75.9	16.4	2.0	11.8	264.2	39.9
O. mykiss	27	1	30	S	Synthetic-pH-5.5	401	15	5.68	0.30	61	8.7	1.8	103.7	1.6	11.4	229.4	2.6
O. mykiss	27		30	S	Synthetic-pH-6.5	256	15	6.7	0.30	61	8.9	1.6	104.0	1.9	11.4	217.6	20.7

Species	REF <sup>1</sup>	NU <sup>2</sup>	TD (d)	EP <sup>3</sup>	Test medium	NOEC µg/L	T °C	pH	DOC <sup>4</sup> mg/L	AFA % <sup>5</sup>	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L	Cl mg/L	Alk <sup>6</sup> mg/L
<i>O. mykiss</i>	27		30	S	Synthetic-pH7.5	157	15	7.58	0.30	61	8.9	1.5	111.7	1.9	11.7	193.0	38.1
<i>O. mykiss</i>	28		30	S	Natural*-Ankeveense Plas	771	15	7.76	22.87	71	32.0	5.8	34.2	0.7	56.3	93.3	49.1
<i>O. mykiss</i>	28	1	30	S	Natural*-Markemeer	696	15	8.13	6.22	57	49.0	13.1	100.3	0.9	153.1	158.4	68.5
<i>O. mykiss</i>	28		30	S	Natural*-Voyon	324	15	6.8	3.92	81	9.5	1.1	16.7	0.9	14.1	22.8	17.1
<i>O. mykiss</i>	28		30	S	Natural*-Bihain	370	15	6.15	4.25	73	7.1	1.4	5.6	0.3	7.8	10.8	1.7
<i>O. mykiss</i>	28		30	S	Natural*-Brisy	199	15	7.08	2.84	61	8.1	2.8	5.9	0.5	13.5	10.4	14.3
<i>S. fontinalis</i>	29		3y	H	Natural - Lake Superior	534	10	7.4	1.00	61	13.3	3.0	1.1	0.5	3.4	1.2	41.8
<i>S. trutta</i>	30		??	H	Natural - Maridalsvann	57	20	6.7	3.90	61	32.0	4.9	1.5	0.4	20.5	54.0	5.4
<i>S. trutta</i>	30		??	H	Natural - Sandungen	250	20	6.4	4.10	61	32.0	4.9	1.0	0.3	20.4	54.3	4.7
<i>C. bairdi</i>	31		30	S	Tap water - Denver, CO	27	11.8	7.56	1.00	61	12.3	3.8	0.1	0.1	0.1	0.1	35.9
<i>C. bairdi</i>	32		30	S	Tap+well water, Fort Collins, CO	172	12.4	7.5	1.00	61	41.1	12.5	0.1	0.1	0.1	0.1	110

1 REF = reference to primary publication or study; more details about each study and more specifically about the physico-chemistry of the test media are given in Table VIII.2; bibliographic citations for each reference are given in Table VIII.3.

2 NU = Not used in final calculation of HC5 for following reasons: 1=water chemistry of test medium outside BLM boundaries (pH<6 or >8 and Ca < 5 mg/L or > 160 mg/L); 2 = NOEC's were available for the same endpoint and species but for more sensitive life stages (i.e., fish exposed as eggs were less sensitive to Zn than fish not exposed as eggs)

3 EP = Endpoint; GR= growth rate (algae), S = survival, G = growth, SG = survival and growth, R = reproduction, H=hatching, PGR = population growth rate

4 DOC =dissolved organic carbon (reported in primary publication or estimated; see Table VIII.2 for details)

5 %AFA = percentage of active fulvic acid assumed; DOC used as input for calculations with BLM software (Hydroqual, 2007) is obtained by multiplying DOC reported in the present table with %AFA; (see IV.3.1, Table VIII.2 and Cheng et al., 2005 for more information), 61% AFA is an average value in case nothing is known a priori about the Zn-binding characteristics of DOC in the test medium.

6 Alk = Alkalinity as mg CaCO<sub>3</sub>/L (as reported in original paper or calculated from pH and inorganic carbon)

TABLE VIII.2 DETAILS ABOUT STUDIES INCLUDED IN TABLE VIII.1

REF	Species and Citation	Details
1	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> Van Woensel et al. (1993)	Test medium was the synthetic medium exactly as described in the OECD test guideline 201 (see OECD, 2006), with the exception that the metal chelating agent ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) was omitted. Chemistry fully defined; DOC was estimated at 0.3 mg/L (deionized water).
2	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> Van Ginneken et al. (1993)	Test medium was the synthetic medium exactly as described in the OECD test guideline 201 (see OECD, 2006), with the exception that the metal chelating agent ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) was omitted. DOC was estimated at 0.3 mg/L (deionized water).
3	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> De Schampelaere et al. (2003)	Original study by Heijerick et al. (2002) reported NOEC's on the basis of the biomass endpoint. Raw data from that study were used to recalculate to the growth rate endpoint. EC10 values were used as alternative for the NOEC if the LOEC was at the lowest test concentration. Phosphate, ammonia and micronutrients were added according to OECD test guideline 201 (OECD, 2006); EDTA was omitted. Chemistry fully defined; DOC was estimated at 0.3 mg/L (deionized water).
4	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> De Schampelaere et al. (2005)	EC10 values were used as alternative for the NOEC if the LOEC was at the lowest test concentration. Test media were either natural water or synthetic water (via dilution of natural water that was concentrated using reverse osmosis, i.e. waters marked with an asterisk *); the %AFA was reported in this study for each individual experiment. All chemical parameters were reported.
5	<i>Chlorella vulgaris</i> Wilde et al. (2006)	Minimum Detectable Effect Concentrations (MDEC), which were reported to be 'similar to EC10' were used as the alternative for the NOEC. All chemical parameters were reported.
6	<i>Dreissena polymorpha</i> Kraak et al. (1994)	Test conducted in natural water from Markermeer (NL). Only pH, temperature and water hardness were reported; DOC was estimated at the average DOC concentration in Markermeer reported by Van Tilborgh (2002); other macro-ions and the Ca:Mg ratio were taken from De Schampelaere et al. (2005) (see REF 4 in this table)
7	<i>Potamopyrgus jenkinsi</i> Dorgelo et al. (1995)	Test conducted in water from Maarsveen (NL). Temperature, pH, DOC, Ca, Na, and Cl were reported; Mg, K, SO <sub>4</sub> and alkalinity were taken from De Schampelaere et al. (2002).
8	<i>Ceriodaphnia dubia</i> Belanger and Chery (1990)	Tests were carried out in three natural waters, i.e. New River (McCoy, Virginia, USA), Clinch River (Carbo, Virginia, USA), and Amy Bayou (Henderson, Louisiana, USA), with pH adjusted to three pH levels, i.e. 6, 8, and 9. pH, hardness and alkalinity of the original samples were reported. Alkalinity during the tests was recalculated by accounting for the pH manipulation (according to Stumm and Morgan, 1996). Other chemical parameters were retrieved from a monitoring database of the Virginia Department of Environmental Quality (Virginia-DEQ) for New River and Clinch River. Average values for DOC, SO <sub>4</sub> , and Cl were used, as calculated from the values reported for the two monitoring sites closely encompassing the sampling sites described in the Belanger and Chery study. Ca and Mg were calculated from reported hardness using average Ca:Mg ratios for Clinch River (1.6) and New River (1.2), taken from the same database. Based on charge balance considerations, missing ions (Na, K) were probably too low to affect outcome of the calculations (bot <0.4 mM). They were set at low levels. No additional chemical data (e.g. DOC) could be obtained for Amy Bayou and therefore these data were not further considered.
9	<i>Ceriodaphnia dubia</i> Masters et al. (1991)	Only the 7-day reproduction data were used because 7 days of exposure is the standardized chronic test duration for <i>C. dubia</i> (US EPA, 2002). pH and hardness were reported. Other chemical parameters for the Little Miami River were obtained from United States Geological Survey (USGS) records for this sampling site (USGS 03245500 L MIAMI R). Data were relatively constant between 1964 and 2000, and hence, averages were used for DOC, Na, K, SO <sub>4</sub> , Cl, and IC. The average Ca:Mg ratio of 1.64 for this sampling site was used to calculate Ca and Mg from the reported water hardness.
REF	Species and Citation	Details
10	<i>Daphnia magna</i> Paulaskis and Winner (1988)	All chemical parameters reported, except DOC. Test medium was "treated pond water". Based on considerations explained by Santore et al. (2002) DOC was estimated at 1 mg/L.
11	<i>Daphnia magna</i> Biesinger and Christensen (1972)	The NOEC was obtained by dividing the EC16 by a factor of 2, as recommended in the TGD (ECB, 2003). All chemical parameters for Lake Superior water were reported, except DOC and SO <sub>4</sub> . The latter values were taken from Erickson et al. (1996).
12	<i>Daphnia magna</i> Biesinger et al. (1986)	Again, Lake Superior water was used. Chemistry was assumed identical to that reported in Biesinger and Christensen (1972) (see REF 11 in this Table).
13	<i>Daphnia magna</i> Enserink et al. (1991)	pH and hardness were reported. Other chemical parameters for Lake IJssel water taken from the United Nation Global Environmental Monitoring System (GEMS/WATER; <a href="http://www.gemswater.org">www.gemswater.org</a> ); chemistry for Lake IJssel used here is also summarized in Heijerick et al. (2003).

14	<i>Daphnia magna</i> Münzinger and Monicelli (1991)	Different NOEC's are for three different clones; pH, hardness and alkalinity of Lago Maggiore (Italy) were reported; DOC was taken from Bertoni and Callieri (1999); an average molar Ca:Mg ratio of 3.3 for Europe was assumed (based on GEMS/WATER database; see also Heijerick et al., 2003); Na, K, SO <sub>4</sub> , and Cl were estimated from correlations with Ca found in the GEMS database (see also Heijerick et al., 2003)
15	<i>Daphnia magna</i> Heijerick et al. (2005)	All physico-chemistry was reported. In the test series where the effect of pH was investigated, natural organic matter (NOM) from Ankeveen was added to the test media at 5 mg/L DOC. The concentrated NOM solution (obtained by reverse osmosis) used was the same as the one used by Cheng et al. (2005) for determining Zn binding to this NOM and therefore the %AFA of 71%, determined in that paper was used here.
16	<i>Daphnia magna</i> De Schampelaere et al. (2005)	All physico-chemistry was reported. For all water samples DOM was assumed to consist of 61%AFA, since these are all samples for which Zn-DOC binding was not specifically assessed (samples taken at different occasions than in REF 4).
17	<i>Daphnia longispina</i> Muysen et al. (2003)	All physico-chemistry was reported.
18	<i>Hyalella azteca</i> Borgmann et al. (1993)	Only pH, hardness, alkalinity were reported; other chemical parameters (including Ca:Mg ratio) were taken from a more recent paper from the same research group reporting chemistry for the same tap water (Borgmann et al., 2005)
19	<i>Ephoron virgo</i> Van Der Geest (2001)	pH and hardness reported. Other chemical parameters for Rhine river water were taken from United Nation Global Environmental Monitoring System (GEMS/WATER; <a href="http://www.gemswater.org">www.gemswater.org</a> ); chemistry for Rhine used here is also summarized in Heijerick et al. (2003).
20	<i>Anuraeopsis fissa and Brachionus rubens</i> Azuara-Garcia et al. (2006)	Life-table experiments were carried with two species of rotifers at two food densities. NOEC's were not reported in the study, but the raw data at each tested Zn concentration and in the controls were reported (means and standard deviations). We estimated NOEC's for the population growth rate using t-tests to compare Zn treatments with controls. NOEC's were 125 µg/L (on the basis of nominal added ZnCl <sub>2</sub> ). Conversion to µg Zn/ (based on molar weights) and taking into account that Zn concentrations were measured to decrease by 35% in-between two test media renewals (semi-static exposure), the final NOEC values reported in Table 1 were 50 µg Zn/L for both species. Synthetic test water used was composed of deionized water and macro-ions and with fully defined chemical composition. DOC of deionized water was estimated at 0.3 mg/L (see De Schampelaere and Janssen, 2002).
21	<i>Danio rerio</i> Dave et al. (1987)	Toxicity data are from an international ring test with <i>Danio rerio</i> . Different NOEC's are from different laboratories. Tests were conducted in a fully defined synthetic test medium (2.5-fold diluted ISO7346) with major ions added to deionized water as reported in Dave and Xiu (1991). DOC of deionized water was estimated at 0.3 mg/L (De Schampelaere and Janssen, 2002).
<b>REF</b>	<b>Species and Citation</b>	<b>Details</b>
22	<i>Jordanella floridae</i> Spehar (1976)	pH, hardness and alkalinity were reported. Other chemical parameters (including Ca:Mg ratio) for Lake Superior test water were assumed similar as in REF 11 in this Table.
23	<i>Phoxinus phoxinus</i> Bengtsson et al. (1974)	Test water was tap water from Umea (Sweden). pH, hardness and alkalinity reported. DOC for tap water was assumed at 1 mg/L (following Santore et al., 2002), molar Ca:Mg ratio was assumed to be the average for Europe (at 3.3) and other macro-ions were estimated from correlations with Ca in Europe (following monitoring data in the GEMS/WATER database; <a href="http://www.gemswater.org">www.gemswater.org</a> (see also Heijerick et al., 2003).
24	<i>Pimephales promelas</i> Benoit and Holcombe (1978)	pH, hardness and alkalinity of Lake Superior test water was reported. Other chemical parameters (including Ca:Mg ratio) for Lake Superior test water were assumed similar as in REF 11 in this Table.
25	<i>Oncorhynchus mykiss</i> Sinley et al. (1974)	pH, hardness and alkalinity of tap water were reported. DOC of tap water assumed 1 mg/L (following Santore et al., 2002); Ca:Mg ratio of 2:1 assumed (average for US waters, Welsh et al., 2000); Na and SO <sub>4</sub> estimated based on charge balance assumption and reported electrical conductivity of test medium. We chose to estimate Na and SO <sub>4</sub> (instead of K and Cl) because this resulted in slightly lower calculated gill-Zn levels at the NOEC. Hence, this option could be considered conservative when using this gill-Zn for predicting NOEC levels in waters with other chemical composition.
26	<i>Oncorhynchus mykiss</i> Cairns and Garton (1972)	pH and hardness of this well water was reported. Other ions as well as the Ca:Mg ratio were estimated at the average levels reported for the same well water in Samuelson et al. (1976). DOC of well water assumed 1.3 mg/L (following Santore et al., 2002).
27	<i>Oncorhynchus mykiss</i> De Schampelaere and Janssen (2004)	All chemical parameters were reported.



28	<i>Oncorhynchus mykiss</i> De Schamphelaere et al. (2005)	All chemical parameters were reported. Tests were conducted in synthetic waters to which NOM was added that was concentrated from natural waters using reverse osmosis. For some samples (Voyon, Markermeer and Ankeveen) the %AFA was determined from speciation measurements (Cheng et al., 2005). For all other samples, this was not the case and hence the average of 61 %AFA was assumed.
29	<i>Salvelinus fontinalis</i> Holcombe et al. (1979)	pH, hardness and alkalinity were reported. Other chemical parameters (including Ca:Mg ratio) for Lake Superior test water were assumed similar as in REF 11 in this Table.
30	<i>Salmo trutta</i> Källqvist et al. (2003)	All chemical parameters were reported.
31	<i>Cottus bairdii</i> Woodling et al. (2002)	pH, hardness and alkalinity were reported. DOC of tap water was assumed 1 mg DOC/L (following Santore et al., 2002). Ca/Mg ratio was estimated at the average for US waters, i.e. 2:1 (Welsh et al., 2000). Based on ionic strength (conductivity) and charge balance considerations, other ions (Na, K, SO <sub>4</sub> , Cl) were too low to affect outcome of the calculations. They were set at low levels.
32	<i>Cottus bairdii</i> Brinkman et al. (2005)	pH, hardness and alkalinity were reported. DOC of tap water was assumed 1 mg DOC/L (following Santore et al., 2002). Ca/Mg ratio was estimated at the average for US waters, i.e. 2:1 (Welsh et al., 2000). Based on ionic strength (conductivity) and charge balance considerations, other ions (Na, K, SO <sub>4</sub> , Cl) were too low to affect outcome of the calculations. They were set at low levels.

TABLE VIII.3 FULL BIBLIOGRAPHIC CITATIONS OF STUDIES INCLUDED IN TABLE VIII.1 (UNDER THE COLUMN LABELED "REF")

REF	Bibliographic citation
1	Van Woensel M. 1994. The effect of zinc powder on the growth of the unicellular green alga <i>Selenastrum capricornutum</i> . Report AASc/0021. Janssen Pharmaceutica, Beerse, Belgium.
2	Van Ginneken I. 1994. The effect of zinc oxide on the growth of the unicellular green alga <i>Selenastrum capricornutum</i> . Report AASc/0022. Janssen Pharmaceutica, Beerse, Belgium.
3	De Schamphelaere KAC, Heijerick DG, Janssen CR. 2003. Development and field validation of biotic ligand models for predicting chronic zinc toxicity to fish, daphnids and algae. Ghent University, Gent, Belgium. Final report ZEH-WA-01 (submitted to ILZRO, Durham, NC, USA)
4	De Schamphelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. <i>Environmental Toxicology and Chemistry</i> 24: 1190-1197.
5	Wilde KL, Stauber JL, Markich SJ, Franklin NM, Brown PL. 2006. The effect of pH on the uptake and toxicity of copper and zinc in a tropical freshwater alga ( <i>Chlorella</i> sp.). <i>Archives of Environmental Contamination and Toxicology</i> 51: 174-185.
6	Kraak MHS, Wink YA, Stuijzand SC, Buckert de Jong MC, de Groot CJ, Admiraal W. 1994. Chronic ecotoxicity of Zn and Pb to the zebra mussel <i>Dreissena polymorpha</i> . <i>Aquatic Toxicology</i> 30: 77-89.
7	Dorgelo J, Meester H, Velzen C. 1995. Effects of diet and heavy metals on growth rate and fertility in the deposit-feeding snail <i>Potamopyrgus jenkinsi</i> (Gastropoda: Hydrobiidae). <i>Hydrobiologia</i> 316:199-210.
8	Belanger SE, Cherry DS. 1990. Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to <i>Ceriodaphnia dubia</i> . <i>Journal of Crustacean Biology</i> 10:225-235.
9	Masters JA, Lewis MA, Davidson DH, Bruce RD. 1991. Validation of a four-day <i>Ceriodaphnia</i> toxicity test and statistical considerations in data analysis. <i>Environmental Toxicology and Chemistry</i> 10:47-55.
10	Paulauskis JD, Winner RW. 1988. Effects of water hardness and humic acid on zinc toxicity to <i>Daphnia magna</i> Straus. <i>Aquatic Toxicology</i> 12:273-290.
11	Biesinger KE, Christensen GM. 1972. Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of <i>Daphnia magna</i> . <i>Journal of the Fisheries Research Board Canada</i> 29:1691-1700.
12	Biesinger KE, Christensen GM, Fiandt JT. 1986. Effects of metal salt mixtures on <i>Daphnia magna</i> reproduction. <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i> 11:9-14.
13	Enserink EL, Maas-Diepeveen JL, van Leeuwen CJ. 1991. Combined effects of metals: An ecotoxicological evaluation. <i>Water Research</i> 25:679-687.
14	Münzinger A, Monicelli F. 1991. A comparison of the sensitivity of three <i>Daphnia magna</i> species populations under chronic heavy metal stress. <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i> 22:24-31.
15	Heijerick DG, De Schamphelaere KAC, Van Sprang PA, Janssen CR. 2005. Development of a chronic zinc Biotic Ligand Model for <i>Daphnia magna</i> . <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i> 62: 1-10.
16	De Schamphelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. <i>Environmental Toxicology and Chemistry</i> 24: 1190-1197.
17	Muysen B, Bossuyt B, Janssen CR (2003). Ecotoxicity of zinc to algae and daphnids tested in natural soft surface waters. Final report. Laboratory of Environmental Toxicology and Aquatic Ecology, Ghent University, Gent, Belgium. Prepared for the International Lead Zinc Research Organization (ILZRO), Durham, NC, USA.

**REF Bibliographic citation**

- 18 Borgmann U, Norwood WP, Clarke C. 1993. Accumulation, regulation and toxicity of copper, zinc, lead, and mercury in *Hyalella azteca*. *Hydrobiologia* 259:79–89.
- 19 Van der Geest. 2001. Effects of zinc on larvae of the mayfly *Ephoron virgo*. Final Report. Department of Aquatic Ecology and Ecotoxicology, Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics, Faculty of Science, University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands.
- 20 Azuara-Garcia R, Sarma SSS, Nandini S. 2006. The combined effects of zinc and alga on the life table demography of *Anuraeopsis fissa* and *Brachionus rublens* (Rotifera). *Journal of Environmental Science and Health Part A – toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 41: 559-572.
- 21 Dave G, Damgaard B, Grande M, Martelin JE, Rosander B, Viktor T. 1987. Ring test of an embryo–larval toxicity test with zebrafish *Brachydanio rerio* using chromium and zinc as toxicants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 6:61–71.
- 22 Spehar RL. 1976. Cadmium and zinc toxicity to flagfish *Jordanella floridae*. *Journal of the Fisheries Research Board Canada* 33:1939–1945.
- 23 Bengtsson BE. 1974. Effect of zinc on growth of the minnow *Phoxinus phoxinus*. *Oikos* 25:370–373
- 24 Benoit DA, Holcombe GW. 1978. Toxic effects of zinc on fathead minnow *Pimephales promelas* in soft water. *Journal of Fish Biology* 13:701-708.
- 25 Sinley JR, Goettl JP, Davies PH. 1974. The effect of zinc on rainbow trout *Salmo gairdneri* in hard and soft water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 12:193–201.
- 26 Cairns MA, Garton RR. 1982. Use of fish ventilation frequency to estimate chronically safe toxicant concentrations. *Transaction of the American Fisheries Society* 111:70–77.
- 27 De Schampelaere KAC, Janssen CR. 2004. Bioavailability and chronic toxicity of zinc to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): comparison with other fish species and development of a biotic ligand model. *Environmental Science and Technology* 38: 6201-6209.
- 28 De Schampelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 1190-1197.
- 29 Holcombe GW, Benoit DA, Leonard EN. 1979. Long term effects of zinc exposures on brook trout *Salvelinus fontinalis*. *Transaction of the American Fisheries Society* 108:76–87.
- 30 Källqvist T, Hytterød S, Kristiansen T, Rosseland B (2003). Effects of zinc on the early life stages of brown trout (*Salmo trutta*) at different levels of water hardness. Final report. Norwegian Institute for Water Research, NIVA, Oslo, Norway. Prepared for the International Lead Zinc Research Organization (ILZRO), United States
- 31 Woodling J, Brinkman S, Albeke S. 2002. Acute and chronic toxicity of zinc to the mottled sculpin *Cottus bairdi*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 1922-1926.
- 32 Brinkman S, Woodling J. 2005. Zinc toxicity to the mottled sculpin (*Cottus bairdi*) in high-hardness water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 1515-1517.

TABLE VIII.4 ADDITIONAL BIBLIOGRAPHIC CITATIONS (IN FOOTNOTES OF TABLE VIII.1 AND UNDER THE COLUMN "DETAILS" IN TABLE V.2)

**Bibliographic citation**

- Bertoni R, Callieri C. 1999. Effects of UVB radiation on freshwater autotrophic and heterotrophic picoplankton in a subalpine lake *Journal of Plankton Research* 21: 1373-1388.
- Biesinger KE, Christensen GM. 1972. Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. *Journal of the Fisheries Research Board Canada* 29:1691-1700.
- Borgmann U, Nowierski M, Dixon DG. 2005. Effect of major ions on the toxicity of copper to *Hyalella azteca* and implications for the biotic ligand model. *Aquatic Toxicology* 73: 268-287.
- Cheng T, De Schampelaere K, Lofts S, Janssen C, Allen HE. 2005. Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in European surface waters. *Analytica Chimica Acta* 542: 230-239.
- Dave G, Xiu RQ. 1991. Toxicity of mercury, copper, nickel, lead and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 21: 126-134.
- De Schampelaere KAC, Heijerick DG, Janssen CR. 2002. Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 133:243-258
- De Schampelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 1190-1197.
- ECB. 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment Part IV in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau; European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy.
- Erickson RJ, Benoit DA, Mattson VR, Nelson HP Jr, Leonard EN. 1996. The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:181-193.
- Heijerick DG, De Schampelaere KAC, Janssen CR. 2002. Biotic ligand model development predicting Zn toxicity to the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: possibilities and limitations. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 133:207-218.
- Heijerick DG, De Schampelaere KAC, Janssen CR. 2003. Application of biotic ligand models for predicting zinc toxicity in European surface waters. Ghent University, Ghent, Belgium. Final report ZEH-WA-01 (submitted to ILZRO, Durham, NC, USA).
- OECD. 2006. Revised Test Guideline No. 201: Alga growth inhibition test. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France.
- Samuelson DF. 1976. Water Quality: Western Fish Toxicology Station and Western Oregon Rivers. EPA 600/3-76-077. United States Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Duluth, Minnesota, USA.
- Santore RC, Mathew R, Paquin PR, Di Toro D. 2002. Application of the biotic ligand model to predicting zinc toxicity to rainbow trout, fathead minnow and *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 133:271-285.
- Stumm W, Morgan JJ. 1996. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd Edition. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- USEPA. 2002. Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms, Fourth Edition. EPA-821-R-02-013. Test method 1002.0. Daphnid, *Ceriodaphnia dubia*, survival and reproduction test. United States Environmental Protection Agency.
- Van Tilborg WJM. 2002. Natural background/ambient concentrations of metals and abiotic conditions of fresh waters in relation to risk assessment of metals. VanTilborg Business Consulting, Report No 0203, Rozendaal, The Netherlands.
- Welsh PG, Lipton J, Chapman GA, Podrabsky TL. 2000. Relative importance of calcium and magnesium in hardness-based modification of copper toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19: 1624-1631.