
Vergeten metalen in Nederlandse rijkswateren

november 2007

Colofon

Uitgegeven door: Rijkswaterstaat Waterdienst
WD rapport: 2008.034

Uitgevoerd door: S. Marca Schrap
Leonard A. Osté
Margriet A. Beek
Onno J. Epema
Kees Miermans

Datum: november 2007

Voorwoord

Sinds enkele jaren worden vrijwel alle elementen van het periodiek systeem in een groot aantal oppervlaktewatermonsters uit de routinematige monitoring van Rijkswaterstaat (MWTL) gemeten door het anorganisch laboratorium van RWS Waterdienst. Deze set monitoringgegevens vormde het uitgangspunt voor voorliggende studie. Samen met aanvullende informatie over de toxiciteit, risico's, bronnen en emissies is een beeld gevormd over de metalen en ander elementen uit het periodiek systeem die van invloed zijn op de waterkwaliteit van het Nederlandse oppervlaktewater.

De literatuuronderzoeken m.b.t. informatie over toxiciteit en de bronnen en emissieroutes van de metalen is uitgevoerd door Royal Haskoning, met als projectleiders Angelique Belfroid, Froukje Balk en Gert Stam. De monitoringgegevens zijn voorbereid door Marchel van Duijn van Syncera Water. Marcel Kotte (RWS Waterdienst) en Jos Vink (Deltares) hebben het eindconcept van dit rapport van kritisch commentaar voorzien.

Inhoudsopgave

Voorwoord 3

Inhoudsopgave 5

Samenvatting 7

1 Inleiding 9

2 Werkwijze 11

- 2.1 Opzet van de studie 11
- 2.2 Chemisch analytische methoden 11
 - 2.2.1 metalen 11
 - 2.2.2 algemene parameters 12
- 2.3 Verzamelen van de gegevens 12
 - 2.3.1 Monitoringgegevens 12
 - 2.3.2 Toxiciteitgegevens 12
 - 2.3.3 Fysisch-chemische gegevens 13
 - 2.3.4 Emissiegegevens 14
- 2.4 Prioriteringsmethode 14

3 Voorkomen 17

- 3.1 Metaalspecies in oppervlaktewater 17
- 3.2 Metaalconcentraties in de Nederlandse Rijkswateren 18
 - 3.2.1 Algemene parameters 18
 - 3.2.2 Totaalconcentraties (ongefiltreerd) 19
 - 3.2.3 Opgeloste concentraties (gefiltreerd) 19
 - 3.2.4 Trend in de tijd 23

4 Effecten 27

- 4.1 Werkingsmechanismen 27
- 4.2 Toxiciteit 29

5 Milieurisico's 31

6 Herkomst 35

- 6.1 Natuurlijke achtergrondconcentraties 35
- 6.2 Antropogene belasting van oppervlaktewater 37
- 6.3 Antropogene bijdrage t.o.v. achtergrondconcentratie 38

7 Discussie 39

- 7.1 Chemisch analytische methoden 39
- 7.2 Voorkomen en herkomst 39
- 7.3 Milieurisico's 40
 - 7.3.1 Effect van metaalspeciatie op de COMMPS-score 40
 - 7.3.2 Effect van toxiciteitgegevens op de COMMPS-score 41
- 7.4 Monitoringprogramma's 42

8 Conclusies en aanbevelingen 45

8.1 Conclusies 45

8.1.1 Voorkomen en herkomst 45

8.1.2 Milieurisico's 45

8.2 Aanbevelingen 46

Literatuurlijst 47

Analytisch-chemische methoden 50

Uitganglijst van metalen en andere elementen 53

Toxiciteitgegevens voor metalen. 56

Prioriteren van metalen m.b.v. COMMPS 59

Monitoringgegevens. 63

Berekende waarden voor I_EXP, I_EFF en I_PRIOR. 70

Relatie DOC en metaalconcentraties in MWTL-kader. 72

Samenvatting

Metalen hebben een grote invloed op de kwaliteit van het oppervlaktewater in Nederland. Metalen die in negatieve zin in dit verband vaak genoemd worden zijn koper, zink, cadmium en nikkel. Voor een groot aantal andere metalen is de invloed op de kwaliteit van het oppervlaktewaterkwaliteit veelal onbekend. Inzicht in de andere metalen is echter wel belangrijk, omdat het bereiken van een zgn. 'goede ecologische toestand' van de oppervlaktewateren in 2015, zoals de KRW voorschrijft, mede afhankelijk is van de chemische kwaliteit van het water.

Sinds enkele jaren zijn voor een groot aantal oppervlaktewatermonsters uit de routinematige monitoring van Rijkswaterstaat (MWTL) vrijwel alle metalen en elementen uit het periodiek systeem gemonitord. Deze set monitoringsgegevens, afkomstig van 58 locaties, verdeeld over het Maas-, Rijn- en Scheldestroomgebied, bemonsterd tussen november 1999 tot april 2007, vormde het uitgangspunt voor deze studie. Met aanvullende informatie uit de literatuur over aquatische toxiciteit, bronnen en toepassingen is de invloed van de verschillende metalen op de waterkwaliteit bekeken. Hierbij is een prioriteringsmethode (COMMPS) gebruikt om de metalen onderling ter prioriteren op hun milieubezwaarlijkheid. In deze methode wordt het risico voor aquatisch milieu bepaald door een combinatie van zowel de toxiciteit van de stof als de concentratie waarin de stof is aangetroffen in het milieu.

Vrijwel alle metalen worden in de Nederlandse rijkswateren (oppervlaktewater) aangetroffen, waarbij ongeveer een kwart nauwelijks of niet in opgeloste vorm wordt aangetroffen. Dit kan komen doordat oplosbaarheid zeer laag is. Voor een aantal metalen is dit echter het gevolg van de analysemethode die niet gevoelig genoeg is. Voor deze metalen zou een verlaging van de aantoonbaarheidsgrens het meten van echte milieuconcentraties mogelijk maken.

De verschillen tussen de stroomgebieden zijn over het algemeen niet erg groot. De algemene trend is dat de gemeten concentraties in de Schelde hoger zijn dan in de Rijn, en dat die weer hoger zijn dan in de Maas. Een ander opmerkelijk verschil tussen de stroomgebieden is dat de concentraties van gangbare metalen hoger zijn in de Maas, terwijl concentraties van 'vergeten' metalen in de Rijn veelal hoger zijn. De hoogste concentraties in alle stroomgebieden (na filtratie) worden gevonden voor strontium, boor, mangaan, barium en lithium; alle vijf worden in alle stroomgebieden in concentraties hoger dan 10 µg/l aangetroffen.

Van een aantal metalen (seleen, strontium, boor, rubidium, lithium, molybdeen, uranium) worden concentraties gemeten die ruim hoger zijn dan de achtergrondconcentratie (10 tot 160x). Hoewel voor deze metalen de antropogene bronnen wel geïnventariseerd zijn, kan niet uitgesloten worden dat deze hoge concentraties ook een natuurlijke oorzaak hebben. Het nauwkeuriger bepalen van

achtergrondconcentraties is noodzakelijk om de antropogene bijdrage vast te kunnen stellen.

Classificatie van de metalen voor wat betreft de aquatische toxiciteit geeft aan dat op basis van de acute toxiciteit de meeste metalen matig tot zeer toxisch zijn. Slechts enkele metalen zijn weinig tot zeer weinig toxisch. De meest voorkomende toxische werkingsmechanisme van metalen in aquatische organismen zijn binding aan eiwitten, wat leidt tot schade aan (cel)membranen, en radicaalvorming door redox-cycling.

De tien hoogst geprioriteerde metalen, op basis van hun milieubezwaarlijkheid, zijn in volgorde: strontium, koper, seleen, boor, lithium, zink, cadmium, arseen, rubidium, chroom.

Titaan en lood zouden in de top 10 kunnen liggen, als milieuconcentraties ook daadwerkelijk gemeten zouden kunnen worden. Voor deze metalen is de aantoonbaarheidsgrens van de chemische analyses nog zo hoog, dat de milieuconcentraties niet (goed) te kwantificeren zijn. Hierdoor kan de blootstellingindex, en daarmee ook de prioriteiten-index, slechts geschat in plaats van berekend worden.

Bij de berekeningen van de prioriteiten-index is geen rekening gehouden met de achtergrondconcentraties van de metalen en met een mogelijke sterke binding aan DOC. Hierdoor zou het kunnen zijn dat het risico van de verschillende metalen overschat is. Voor een metaal als strontium bijvoorbeeld, waarvan de achtergrondconcentraties vrij hoog liggen, zou de prioritering een stuk lager kunnen uitvallen als wel rekening gehouden wordt met de achtergrondconcentratie. Opgemerkt moet worden dat de prioritering specifiek is voor een dataset, zodat de absolute waarden van de COMMPS-scores in dit rapport niet direct vergelijkbaar zijn met eerdere 'vergeten stoffen' rapporten.

1 Inleiding

Metalen hebben een grote invloed op de kwaliteit van het oppervlaktewater in Nederland (Water in Beeld, 2006, 2007). Metalen die in dit verband vaak genoemd worden zijn koper, zink, cadmium en nikkel. Deze en een aantal geselecteerde andere (zware) metalen worden routinematig door Rijkswaterstaat en regionale waterbeheerders in het oppervlaktewater gemeten. Een groot aantal metalen wordt echter in de meeste monitoringprogramma's niet meegenomen, en hun invloed op de oppervlaktewaterkwaliteit is veelal onbekend.

Door de ontwikkelingen in chemisch analytische technieken en de ontwikkelingen in de daarbijbehorende dataverwerking- en opslagsystemen, is het de laatste jaren mogelijk geworden om grote hoeveelheden gegevens op te slaan en te verwerken. Dat betekent voor de metaalanalyses, dat tegelijk met gangbare metalen (arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood en zink) relatief eenvoudig ook zgn. 'vergeten' metalen meegenomen kunnen worden. Opslag van alle analysegegevens geeft de mogelijkheid om daar later met terugwerkende kracht gebruik van te maken.

Sinds enkele jaren zijn voor een groot aantal oppervlaktewatermonsters uit de routinematige monitoring van Rijkswaterstaat (MWTL), de analysegegevens opgeslagen voor vrijwel alle metalen en elementen uit het periodiek systeem. Verwerking van deze analysegegevens geeft ook voor de 'vergeten' metalen een beeld van hun voorkomen in de Nederlandse oppervlaktewateren.

Deze monitoringinformatie vormde de basis voor deze studie. Met aanvullende informatie over toxiciteit, bronnen en emissies is de invloed van de verschillende metalen op de waterkwaliteit bekeken.

Hoewel een aantal metalen de komende jaren als prioritaire stof (cadmium, lood, kwik, nikkel) of als zgn. 'landelijke probleemstof' voor de Europese kaderrichtlijn Water (KRW) verplicht gemonitord wordt, is het essentieel om ook een beeld van de andere metalen te krijgen. Het bereiken van een zgn. 'goede ecologische toestand' van de oppervlaktewateren in 2015, zoals de KRW voorschrijft, is immers mede afhankelijk van de chemische kwaliteit van het water. De resultaten van deze metalenscreening leveren daarvoor belangrijke informatie.

2 Werkwijze

2.1 Opzet van de studie

Uitgangspunt voor de studie zijn de analysegegevens van een hele reeks metalen en andere elementen afkomstig van oppervlaktewatermonsters uit de routinematige monitoring van Rijkswaterstaat. Voor deze metalen en elementen zijn daarna toxiciteitgegevens verzameld. Op basis van de toxiciteit en het vóórkomen van de metalen is vervolgens een onderlinge prioritering op milieubezwaarlijkheid aangebracht met behulp van de zgn. COMMPS-methode. Voor een selectie van de metalen tenslotte, is gezocht naar gegevens over bronnen en emissies.

2.2 Chemisch analytische methoden

2.2.1 Metalen

Oppervlaktewatermonsters worden ongeconserveerd bewaard in polyetheenflessen. Vóór de analyses (binnen 24 uur na monsterneming) wordt het monster gesplitst. Eén deel wordt aangezuurd met salpeterzuur ($\text{pH} < 2$) voor de bepaling van de concentratie in het monster inclusief zwevend stof ('totaal'). Het andere deel, voor de bepaling van de opgeloste concentratie, wordt eerst gefiltreerd over een $0.45 \mu\text{m}$ membraan en daarna aangezuurd tot $\text{pH} < 2$.

De gefiltreerde monsters ondergaan geen verdere voorbehandeling voor de chemische analyse. De ongefiltreerde watermonster worden gedurende één uur ontsloten bij $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in een magnetronoven onder controle van druk en temperatuur. Voor de analyse wordt rhodium wordt als interne standaard aan de monsters toegevoegd.

De zo voorbereide watermonsters ('totaal' en 'gefiltreerd') worden kwantitatief geanalyseerd op een standaard set van ca. 25 metalen (0, Tabel I D) d.m.v. ICP-MS en vanaf 2005 HR-ICP-MS (High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) aan de hand van een externe kalibratiestandaard. Juistheid van de methode wordt geborgd met een gesimuleerd monster met een hoog gehalte aan zwevende stof en aanvullend met het gecertificeerde referentie materiaal NIST 1640 (een gestabiliseerd oppervlaktewatermonster).

Voor de overige elementen van het periodiek systeem (uitgezonderd interne standaarden, H, N, O, F, edelgassen en kortlevende nucliden) wordt een zgn. semi-kwantitatieve ICP-MS screeningmethode gebruikt. Deze methode heet semi-kwantitatief omdat kalibratie van de elementen slechts indirect mogelijk is; de betreffende elementen worden gekwantificeerd m.b.v. de relatieve intensiteit van het meetsignaal t.o.v. gekalibreerde elementen in hetzelfde gebied.

Voor meer informatie over de analysemethoden wordt verwezen naar 0.

2.2.2 Algemene parameters

Naast de metalen zijn in alle oppervlaktewatermonsters ook algemene parameters zoals opgelost organisch koolstof (DOC), de pH en de hardheid van het water gemeten. Analyses zijn volgens standaard Rijkswaterstaat voorschriften uitgevoerd (respectievelijk W8140 1.085, DBW Nota 87-022 H3.3.2 en W 8140 4.413).

2.3 Verzamelen van de gegevens

2.3.1 Monitoringgegevens

De oppervlaktewatermonsters zijn afkomstig van 58 locaties in de rijkswateren, bemonsterd in de periode van november 1999 tot april 2007. De locaties liggen verdeeld over het Maasstroomgebied (15 locaties), Rijnstroomgebied (40 locaties) en Scheldestroomgebied (3 locaties). Een deel van de oppervlaktewatermonsters is ook na filtratie geanalyseerd. In totaal zijn zo ruim 6000 monsters geanalyseerd op de aanwezigheid van 81 metalen en elementen (zie Tabel 2.a).

Tabel 2.a Aantal monsters per stroomgebied per compartiment plus de bemonsteringsperiode.

	<i>bemonsterings- periode</i>	Maas	Rijn	Schelde	<i>totaal</i>
totaal oppervlaktewater	<i>november 1999- februari 2006</i>	1285	2644	297	4226
oppervlaktewater na filtratie	<i>januari 2002- april 2007</i>	794	1073	277	2144
<i>totaal</i>		<i>2079</i>	<i>3717</i>	<i>574</i>	<i>6370</i>

In eerste instantie is uitgegaan van 81 metalen en elementen die met de gebruikte analytische methoden gemeten zijn. Hiervan zijn 23 metalen en elementen om verschillende redenen verder niet meer in de studie meegenomen (0, Tabel II B). Dat waren chemisch analytische redenen; elementen gebruikt als interne standaard bij de analysemethode, of elementen met een hele hoge aantoonbaarheidsgrens. Er waren ook elementen die geen direct toxisch probleem opleverde, of van nature in heel hoge concentraties voorkomen, of vooral een eutrofiëringsprobleem in het water veroorzaken. De 58 metalen en andere elementen die overbleven en in deze studie zijn meegenomen, zijn te vinden in bijlage II (Tabel II A). Hierin staat ook het totaal aantal monitoringgegevens per metaal of element weergegeven.

Voor het berekenen van gemiddelde concentraties is voor metingen die onder de aantoonbaarheidsgrens vallen de helft van de aantoonbaarheidsgrens ingevuld.

2.3.2 Toxiciteitgegevens

De toxiciteit van de metalen wordt vooral bepaald door de opgeloste concentratie van het metaalion. Daarom is met name gezocht naar toxiciteitgegevens voor het metaalion.

De aquatische toxiciteitgegevens zijn in de eerste plaats gezocht in het databestand ECOTOX van de EPA (EPA, 2006). Wanneer er in de ECOTOX database voldoende gegevens waren gevonden om de zgn. PNEC-waardes (Predicted No Effect Concentration) te kunnen berekenen, is niet verder gezocht. Wanneer onvoldoende gegevens beschikbaar waren, is een kort aanvullend literatuur onderzoek uitgevoerd waarbij gebruik gemaakt is van de volgende bronnen:

Tabel 2.b. Bronnen voor toxiciteitgegevens

ECOTOX	EPA (2006)
ESIS (ECB)	Ontsluiting van zeer uitgebreide EU risk assessment reports, IUCLID database, EINECS, classificatie en Labelling volgens EC 67/548 ANNEX I http://ecb.jrc.it/
HSDB (NLM/NIH)	HSDB is een zeer grote Amerikaanse database met veel informatie per stof (humane toxicologie en ook milieutoxicologie). http://toxnet.nlm.nih.gov/
CICAD (IPCS)	CICADs zijn beknopte samenvattingen van relevante informatie over mogelijke effecten van een stof op mens en milieu. http://www.inchem.org/pages/cicads.html
Wetenschappelijke literatuur	In de ECOTOX database zijn de nieuwere onderzoeken vaak nog niet verwerkt. Artikelen zijn gezocht vanaf het jaar 2000 om extra toxiciteitgegevens te verzamelen via ScienceDirect, Google, Scholar en via andere wegen.

De verzamelde gegevens zijn gesorteerd op type test en tijdsduur. De gevraagde toxiciteitstesten zijn hieruit geselecteerd (alg/acuut, Daphnia/acuut, vis/acuut, vis/chronisch). Hiervan is, eventueel na middeling voor een soort, de waarde weergegeven en met deze waarde de PNEC's berekend (zie bijlage III).

Toxiciteitgegevens zijn zoveel mogelijk bepaald via gestandaardiseerde test protocollen. Hierin zijn de randvoorwaarden (zoals pH, hardheid) dusdanig dat tegemoet gekomen wordt aan natuurlijk water, waarin de beschikbaarheid van de te testen stof zo optimaal mogelijk is om de stofintrinsic toxiciteit te bepalen.

2.3.3 Fysisch-chemische gegevens

Vanwege het grote aantal is niet voor alle metalen gezocht naar fysisch chemische gegevens. Er zijn 30 metalen geselecteerd op basis van een eerste inschatting van hun milieubezwaarlijkheid: antimoon, arseen, barium, beryllium, boor, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lanthaan, lithium, lood, mangaan, nikkel, osmium, palladium, rubidium, scandium, seleen, strontium, thallium, tin, titaan, uranium, vanadium, wolfram, zilver, zink, zirkonium.

Voor het verzamelen van fysisch-chemische eigenschappen van deze stoffen is gebruik gemaakt van de volgende bronnen:

- Binas
- CRC Handbook of chemistry and physics (Lide, 2003).

-
- Lange's Handbook of chemistry (Dean, 1999).
 - Basic Inorganic Chemistry (Cotton et al., 1995).
 - "Normen voor het waterbeheer" (CIW, 2000).

Bij het verzamelen van deze gegevens is vooral gebruik gemaakt van wetenschappelijke artikelen. Op basis van trefwoorden, auteurs, referenties en citaties is voor alle bovengenoemde metalen informatie verzameld over in hun fysisch-chemische eigenschappen.

2.3.4 Emissiegegevens

Voor een inventarisatie van bronnen en de inschatting van emissies in oppervlaktewater zijn dezelfde 30 metalen geselecteerd als voor fysisch-chemische gegevens (zie 2.3.3). Voor het achterhalen van de belangrijkste bronnen en emissies van metalen is allereerst een verkennende studie uitgevoerd naar de belangrijkste toepassingen van metalen en beschikbare emissiegegevens in de volgende bronnen:

- Wikipedia
- Hazardous Substances Data Bank (HSDB) van Toxnet (toxnet.nlm.nih.gov)
- Energie en Milieu InformatieSysteem (EMIS)
- National Pollutant Inventory

Aan de hand van de verkregen relevante informatie uit de verkennende studie, is verder onderzoek gedaan naar bronnen en emissies binnen Nederland. Daarvoor is gebruik gemaakt van documenten, welke beschikbaar gesteld zijn door diverse instanties (Commissie Integraal Waterbeheer; Milieu- en natuurcompendium; VROM; Infomil; Rijkswaterstaat; CRC Handbook of chemistry and physics; Emissieregistratie Nederland; SPIN-documenten (Samenwerkingsproject Procesbeschrijvingen Industrie Nederland); Royal Haskoning). In eerste instantie is getracht per metaal de belangrijkste emissiepunten (bronnen) en emissies (hoeveelheden) in kaart te brengen. Voor de niet gangbare metalen moest deze aanpak al snel worden losgelaten, aangezien er te weinig gegevens beschikbaar bleken te zijn over emissie(routes). In plaats van emissiegegevens zijn voor deze metalen de belangrijkste (industriële) toepassingen opgenomen.

Alle verkregen informatie is vastgelegd in zogenoemde factsheets (Demmers en Schoep, 2007). Hierin is voor elk metaal een afzonderlijke factsheet samengesteld, zodat in één oogopslag de beschikbare informatie van dat metaal te zien is.

2.4 Prioriteringsmethode

Voor de onderlinge prioritering van de metalen en andere elementen is gebruik gemaakt van een bestaande prioriteringsmethode, de zgn. COMMPS-methode [1999]. Met deze methode wordt het risico voor ecosystemen bepaald door een combinatie van zowel de toxiciteit van het metaal als de concentratie waarin het metaal is aangetroffen in het milieu; waarbij het eindoordeel wordt uitgedrukt in een zogenaamde 'prioriteitenindex' (I_PRIOR). Deze prioriteitenindex is een relatieve waarde waarmee de metalen onderling kunnen worden geprioriteerd;

de stof met de hoogste I_PRIOR heeft de hoogste prioriteit. De COMMPS-methode is gebruikt in de EU bij het samenstellen van de prioritaire stoffenlijst voor de Kaderrichtlijn Water.

COMMPS (COMbined Monitoring-based and Modeling-based Priority Setting)-methode.

(zie voor een beschrijving van de methode bijlage IV)

De prioriteitenindex wordt verkregen door de vermenigvuldiging van een index voor de blootstelling en een index voor de som van een aantal effecten van een stof:

$$\text{Prioriteitenindex} = \text{Blootstellingindex} \times \text{Effectenindex}$$

$$I_PRIOR = I_EXP \times I_EFF$$

Blootstelling:

Bij de berekening van I_EXP wordt rekening gehouden met hoogste en laagste gemeten concentratie. De bepaling van I_EXP komt neer op een logaritmische schaling of normalisatie van de concentratie op een schaal tot 10.

Effecten:

De effecten worden berekend uit de toxiciteit, de bioconcentratie en de beschikbare informatie over humane toxiciteit. I_EFF is een optelsom van deze scores met bijbehorende weegfactoren. De score loopt tot 10.

De berekening van de effectenindex (I_EFF) voor metalen verschilt van die voor organische stoffen. Voor metalen bijv. wordt de bioconcentratie niet meegenomen, omdat veel organismen metalen actief kunnen opnemen en uitscheiden. Bovendien zijn verschillende metalen essentieel voor vele organismen. Bij de berekeningen van de effectenindex in dit rapport is de humane toxiciteit niet meegenomen, waardoor de effectenindex maximaal een score van 8 kan halen. Voor de berekening van de bijdrage van de toxiciteit aan I_EFF bestaan voor de metalen 4 verschillende methoden; refererend aan opgeloste concentraties of aan totaal water concentraties (opgelost plus gebonden aan zwevend stof), waarbij wel of niet rekening gehouden wordt met achtergrondconcentraties. In dit rapport zijn de berekeningen van de toxiciteit op basis van de concentraties uit toxiciteitstesten, dus vergelijkbaar met gemeten opgeloste concentratie van de metalen, zonder dat de achtergrondconcentraties worden meegenomen. Voor de berekeningen van de blootstellingindex (I_EXP) worden gemeten concentraties in gefiltreerde watermonsters gebruikt. Verdere aannames en keuzes tav de COMMPS berekeningen zijn terug te vinden in 0.

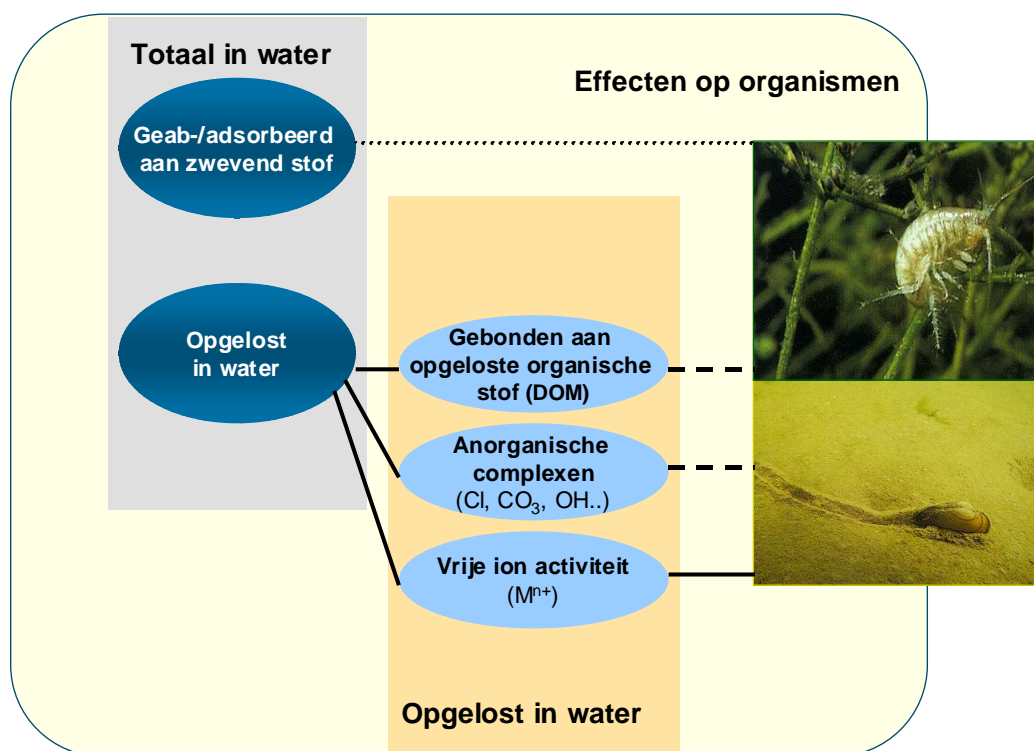
3 Voorkomen

3.1 Metaalspecies in oppervlaktewater

Metalen kunnen in verschillende vormen (species) voorkomen in oppervlaktewater. Niet elke vorm is even schadelijk voor het ecosysteem. Figuur 3-1 toont de verschillende species. Links in de figuur is aangegeven in welke vormen metalen voorkomen in oppervlaktewater; gebonden aan zwevend stof of in oplossing. Vaak zijn metalen gebonden aan zwevend stof en vormen ze een evenwicht met de opgeloste metalen. Metalen kunnen echter ook ingebouwd zijn in mineralen. In de opgeloste fractie wordt onderscheid gemaakt tussen

- metalen gebonden aan DOC,
- metalen gecomplexeed met bijvoorbeeld chloride of hydroxide, en
- metalen als vrij opgeloste metaalionen.

Er is steeds meer bewijs dat blootstelling voor aquatische organismen vooral door de opgeloste fractie wordt bepaald en in het bijzonder door de vrije metaalionen (DiToro, D.M., 2000).



Figuur 3-1 Overzicht van de verschillende metaalvormen (metaalspecies) in oppervlaktewater. Het type van de lijn representeert het belang van de betreffende metaalvorm voor effecten op organismen (bewerkt met toestemming van Jos Vink, RWS Waterdienst).

Metalen kunnen in meerdere valenties (bijv. 2+, 3+, etc.) voorkomen. Er kan verschil zijn in toxiciteit tussen de verschillende valenties. chroom(VI) is bijvoorbeeld toxischer dan chroom(III). Veel metalen hebben één valentie die in oppervlaktewater dominant is. In dit rapport is aangenomen dat de valentie van de gemeten metalen in oppervlaktewater overeenkomt met die in toxiciteitsexperimenten.

Het meten van vrije metaalionen in oppervlaktewater is niet eenvoudig. De concentratie van vrije metaalionen kan benaderd worden door oppervlaktewatermonsters eerst te filtreren over een 0,45 µm-filter. Zo kan onderscheid worden gemaakt tussen de opgeloste fractie en de aan zwevend stof gebonden fractie. Paragraaf 3.2 gaat in op de totaalconcentraties van metalen in de Rijkswateren, maar vanwege het belang van de opgeloste fractie ook op de concentraties na filtratie over een 0,45 µm-filter.

3.2 Metaalconcentraties in de Nederlandse Rijkswateren

3.2.1 Algemene parameters

In Figuur 3-1 is al aangegeven dat de opgeloste fractie uit meerdere vormen bestaat. De verdeling over vormen (speciatie) varieert per metaal, maar wordt ook bepaald door de milieuomstandigheden. Vooral de DOC-concentratie, de redoxpotentiaal en de pH zijn van grote invloed op het gedrag van metalen. Daarnaast spelen ook de concentraties van macro-ionen (zoals calcium, natrium, magnesium) een rol en de hoeveelheid deeltjes waaraan metalen kunnen binden. Tabel 3.a toont een aantal abiotische kenmerken (DOC, pH en hardheid) van Nederlands oppervlaktewater samen met de gemiddelde gemeten waarden uit deze studie.

Tabel 3.a DOC, pH en hardheid gemeten in deze studie (Rijkswateren) en van de CIW-typen Nederlands oppervlaktewater (VROM, 2003)

Watertype	DOC (mg/l)	pH	Hardheid (mM)
Dataset van deze studie	5,5±3,6	7,9 ± 0.35	2,4
Grote rivieren	3,1±0.9	7,7±0.2	2,1
Kanalen, grote en kleine meren	8,4±4.4	8,1±0.4	2,2
Beken en stroompjes	18,2±4.3	7,4±0.1	1,8
Sloten	27,5±12.2	6,9±0.8	3,5
Bron (zandgrond)	2,2±1.0	6,7±0.1	0,5
Moeras	17,3±4.4	5,1±0.8	0,07

Voor DOC en pH zijn gemiddelden +/- standaardafwijking gegeven, voor hardheid (totaal Ca + Mg) enkel gemiddelden. Voor berekening van hardheid in de dataset zijn zoutwaterlocaties niet meegenomen.

De Rijkswateren vallen vooral onder de watertypen: kanalen, grote en kleine meren, en grote rivieren. Tabel 3.a laat zien dat de pH in deze typen rond de 8 ligt en de hardheid ongeveer 2 mM bedraagt. Voor

DOC blijkt de range in deze watertypen te lopen van 3 tot ruim 8 mg/l. Deze waarden komen prima overeen met de metingen in de dataset die is gebruikt in deze studie. Bij de pH van 8 worden de meeste metalen relatief sterk gebonden aan DOC. Ondanks de beperkte variatie in pH is het zinvol om de pH structureel te meten. Een lagere pH geeft voor veel stoffen een hogere concentratie vrije ionen.

Een andere factor die de speciatie kan beïnvloeden is de redox-potentiaal. In dit rapport wordt aangenomen dat de redoxpotentiaal in oppervlaktewater weinig varieert en daarmee geen sturende factor is voor de speciatie van metalen. Deze wordt namelijk sterk gestuurd door het zuurstofgehalte, maar bijna alle oppervlaktewateren zijn zuurstofrijk. Alleen bij diepe stilstaande wateren en in zoute wateren kan de onderlaag zuurstofarm worden (stratificatie).

3.2.2 Totaalconcentraties (ongefiltreerd)

De meeste metalen worden in een groot deel van alle oppervlaktewatermonsters aangetroffen (zie Figuur 3-2). De verschillen tussen de stroomgebieden zijn over het algemeen niet erg groot. Voor een aantal metalen geldt dat ze in het Scheldestroomgebied en/of Rijnstroomgebied beduidend vaker wordt aangetroffen dan in het Maasstroomgebied (bijv. thorium en niobium).

Als naar de concentraties van de metalen wordt gekeken (Figuur 3-3) valt op dat de concentraties in de Schelde voor bijna alle metalen het hoogst is; in de Schelde doorgaans een factor 2 tot 10 hoger dan in de Rijn en de Maas. Veel metalen komen in de Rijn in iets hogere concentraties voor dan in de Maas. Voor de Rijn zijn de concentraties van vooral scandium en in mindere mate yttrium opmerkelijk hoger dan in de Maas en Schelde.

3.2.3 Opgeloste concentraties (gefiltreerd)

In een deel van de watermonsters is naast de totaal concentratie (=opgelost plus aan zwevend stof gebonden) ook de opgeloste concentratie van de metalen bepaald door de monsters eerst te filtreren. In bijlage II staan het aantal beschikbare gegevens per metaal weergegeven. Als naar deze gefiltreerde monsters wordt gekeken (Figuur 3-4), dan is te zien dat een deel van de metalen na filtratie niet meer wordt aangetroffen: holmium (Ho), terbium (Tb), yttrium (Y), zirkonium (Zr), hafnium (Hf), tantaal (Ta), niobium (Nb), thulium (Tu), lutetium (Lu), beryllium (Be), platina (Pt), goud (Au), iridium (Ir), palladium (Pd), ruthenium (Ru). Dit betekent dat er een groot verschil is in concentratie van het metaal tussen de gefiltreerde en ongefiltreerde monsters. Slechts een klein deel bevindt zich dan in de opgeloste fractie, omdat die metalen sterk gebonden worden door zwevend stof of voorkomen als onoplosbaar complex. De metalen bismuth (Bi), titaan (Ti), gallium (Ga), lood (Pb), scandium (Sc), tin (Sn), thorium (Th) en kwik (Hg) bijvoorbeeld, zijn voor en na filtratie meetbaar, maar er blijft na filtratie minder dan 10% over. In dit geval kan met zekerheid gezegd worden dat deze metalen vrijwel niet in opgeloste vorm voorkomen.

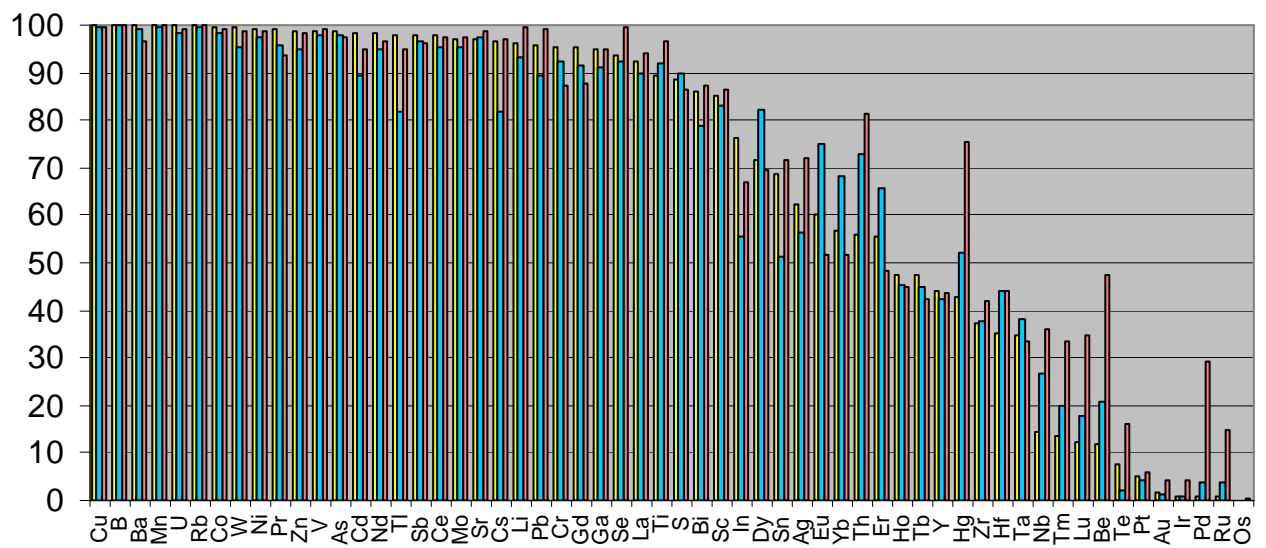
In Figuur 3-4 is ook te zien dat sommige metalen die wel in het Maas- en Rijnstroomgebied voorkomen, niet of nauwelijks voorkomen in het Scheldestroomgebied: praseodymium (Pr), gadolinium (Gd), samarium (Sm), bismuth (Bi), scandium (Sc), indium (In), dysprosium (Dy), europium (Eu). Voor het Maasstroomgebied geldt dat alleen voor tellurium (Te) en voor het Rijnstroomgebied geldt dat voor lood (Pb). Daarnaast zijn er metalen die alleen in één van de stroomgebieden voorkomen en (bijna) niet in de andere: bismuth (Bi) en indium (In) in het Maasstroomgebied, ytterbium (Yb) en erbium (Er) in het Rijnstroomgebied, en tin (Sn) en tellurium (Te) in het Scheldestroomgebied.

In Figuur 3-5 zijn de concentraties na filtratie weergegeven. Voor de vergelijking met de concentraties in totaal water is de stofvolgorde gelijk gehouden aan Figuur 3-3. De verhouding in concentraties tussen de gefiltreerde en ongefiltreerde monsters varieert van 0 tot 100%, desalniettemin heeft de filtratie beperkte invloed op rangorde. Dat komt vooral omdat een verschil van een factor 2 maar beperkt zichtbaar is op een logaritmische schaal. Daardoor vallen vooral de stoffen die sterk (> factor 10) verlaagd zijn na filtratie op in Figuur 3-5 (bijvoorbeeld Bi, Ti, Ga, Pb, Sn). Gedetailleerde gegevens over de concentraties voor de individuele metalen zijn te vinden in 0 (Tabel V B).

Uit Figuur 3-5 is ook te zien dat de hoogste concentraties in alle stroomgebieden worden gevonden voor strontium, boor, mangaan, barium en lithium; alle vijf worden in alle stroomgebieden in concentraties hoger dan 10 µg/l aangetroffen. Voor een flink aantal metalen geldt voor de gemeten concentraties de volgorde: Schelde > Rijn > Maas (strontium, seleen, boor, lithium, arseen, rubidium, vanadium, kobalt, uranium, antimoon, beryllium, thorium, titaan, tellurium). Voor selenium zijn de verschillen het grootst tussen de 3 stroomgebieden (Schelde: Rijn: Maas ≈ 100:10:1). In de Schelde blijven meer stoffen onder de aantoonbaarheidsgrens dan in de Maas en de Rijn (zilver, bismuth, scandium, indium, erbium, ytterbium, dysprosium). De hogere zoutconcentraties in het Scheldegebied verhogen de kans op interferenties tijdens de meting, waardoor de meetonzekerheid toe neemt. Cadmium (Cd) en thallium (Tl) daarentegen zijn in de Rijn duidelijk in lagere concentraties aanwezig dan in de Schelde en de Maas.

aangetroffen in oppervlaktewatermonsters (totaal water)

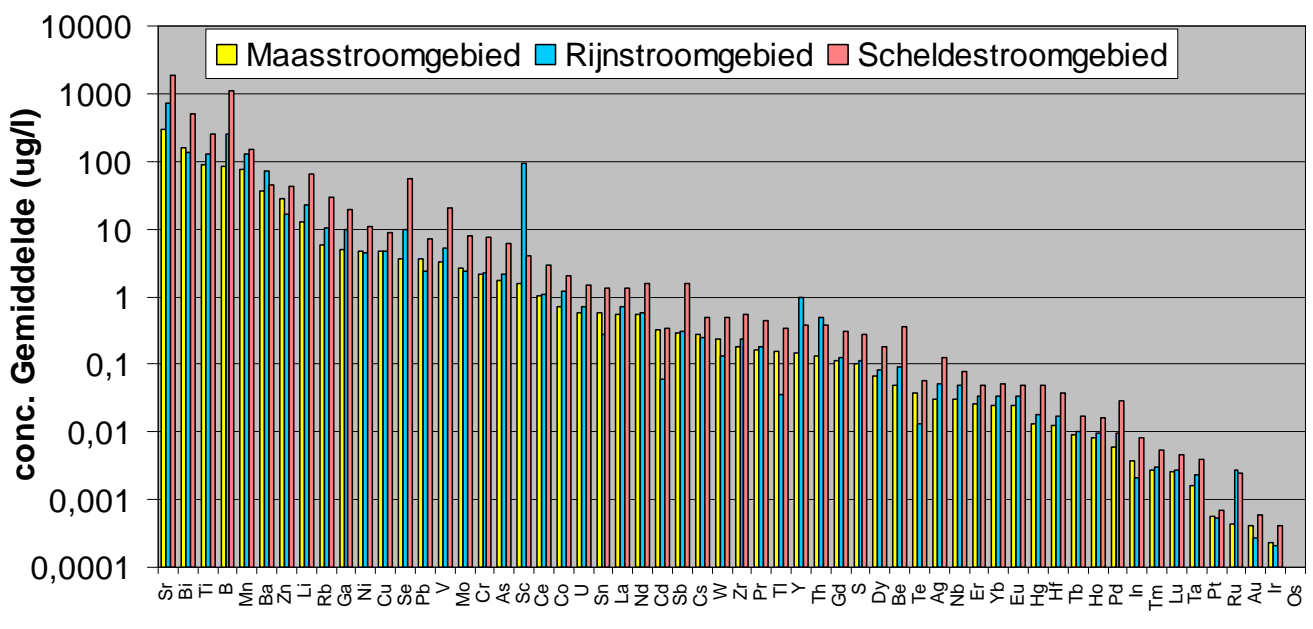
■ Maasstroomgebied ■ Rijnstroomgebied ■ Scheldestroomgebied



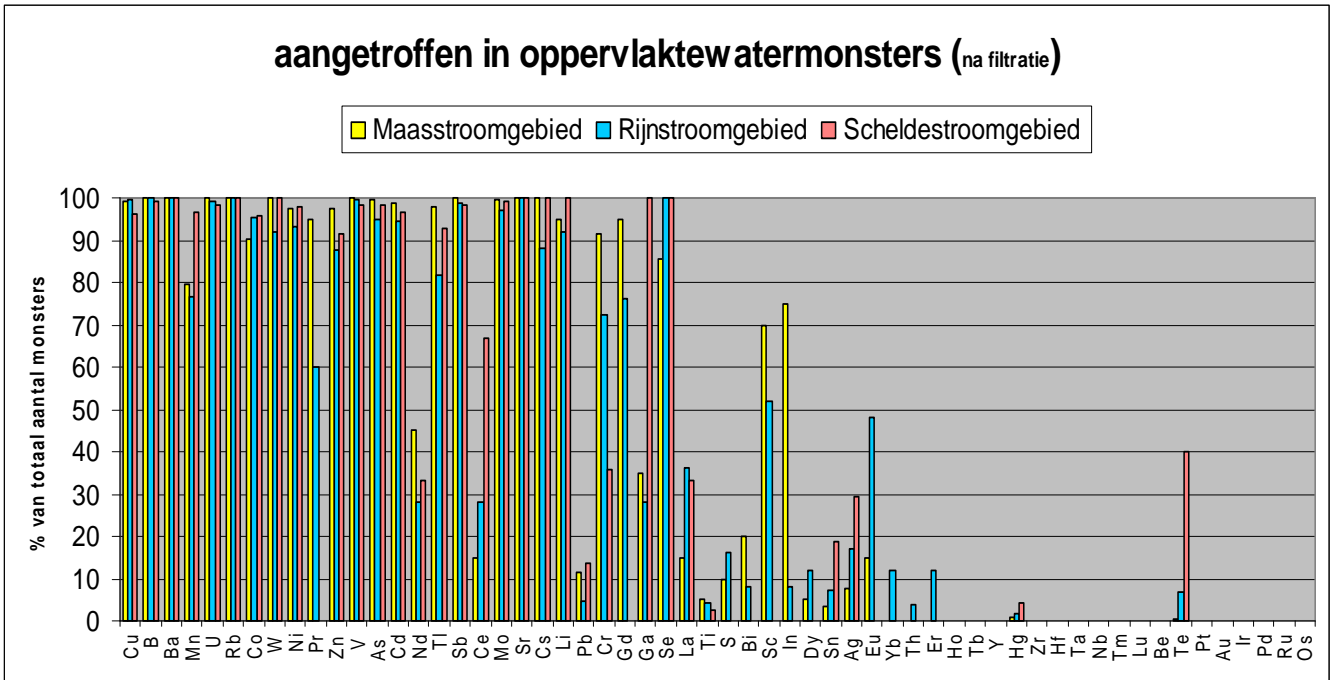
Figuur 3-2 Percentage van de monsters (ongefiltreerd water) waarin de metalen zijn aangetroffen (gerangschikt naar voorkomen in het Maasstroomgebied)

aangetroffen in oppervlaktewatermonsters (totaal water)

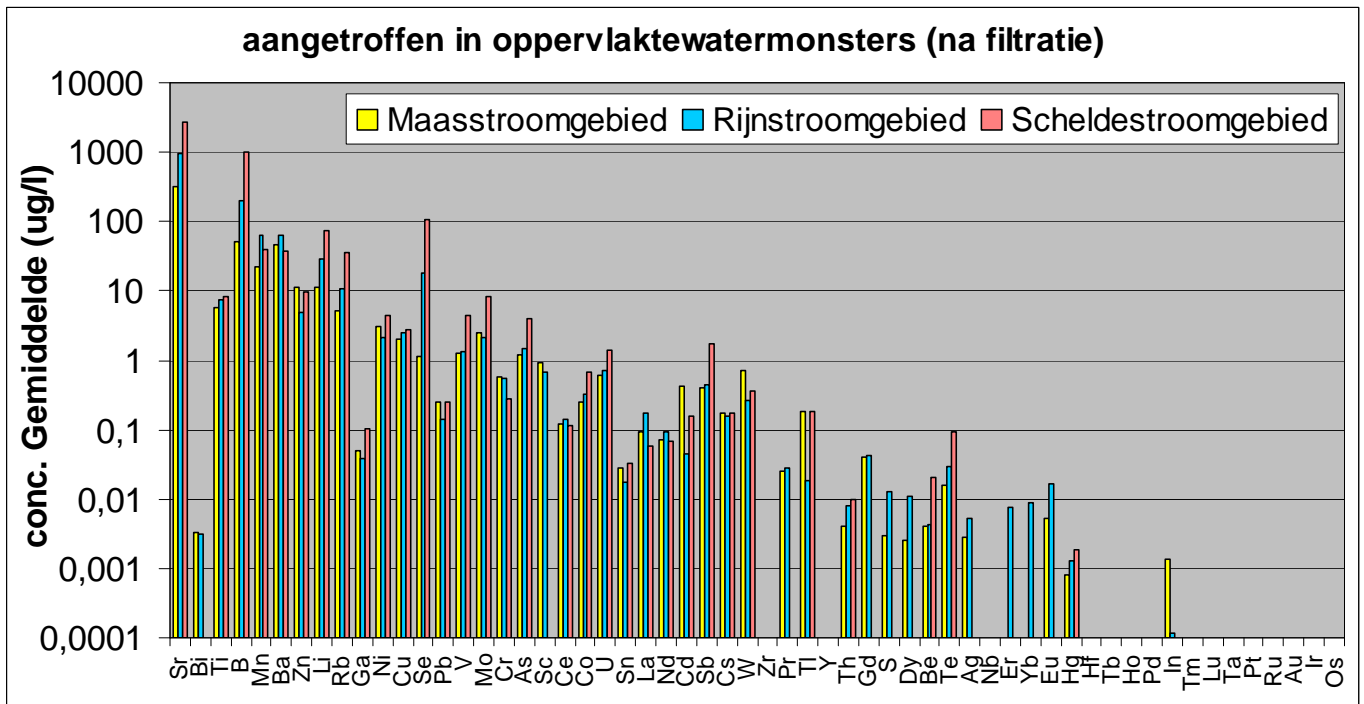
■ Maasstroomgebied ■ Rijnstroomgebied ■ Scheldestroomgebied



Figuur 3-3. Concentraties van de metalen (ongefiltreerd water) in de verschillende stroomgebieden (gerangschikt naar gemiddelde concentratie in het Maasstroomgebied). (gemiddelde van de concentraties zijn berekend over alle locaties en alle jaren)



Figuur 3-4. Percentage van de monsters (gefiltreerd water) waarin de metalen zijn aangetroffen (volgorde metalen op x-as als in figuur 3.2)



Figuur 3-5. Concentraties van de metalen in de verschillende stroomgebieden (volgorde metalen op x-as als figuur 3.3). (gemiddelde van de concentraties zijn berekend over alle locaties en alle jaren).

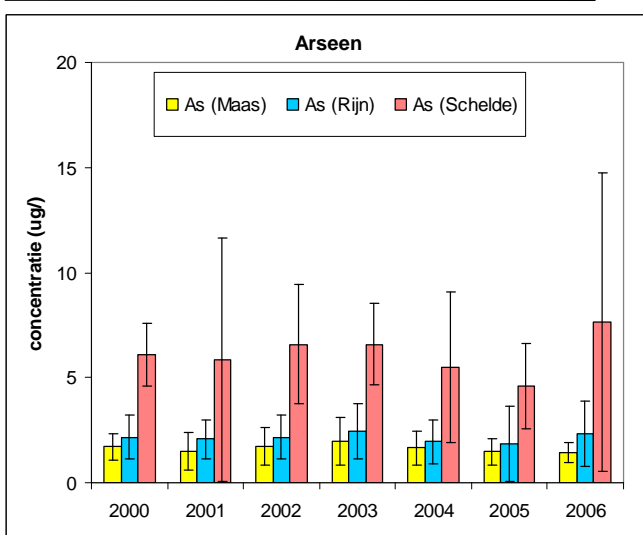
3.2.4 Trend in de tijd

Voor acht metalen (arseen, koper, lithium, selenium, boor, zink, strontium en cadmium; gekozen op basis van de prioritering in Hoofdstuk 5) is een trendanalyse in de tijd uitgevoerd. Hiervoor zijn de totaalconcentraties van de metalen in water gebruikt, omdat daar meer gegevens van zijn dan van concentraties na filtratie van de monsters. Bovendien laten de resultaten van de analyses van gefiltreerde monsters en ongefiltreerde monsters een vergelijkbaar beeld van het voorkomen van de metalen ten opzichte van elkaar zien. De metalen die het meest voorkomen in ongefiltreerde monsters zijn ook de meest voorkomende metalen in de gefiltreerde monsters. Als naar de concentraties van de metalen gekeken wordt, geldt hetzelfde: de metalen met de hoogste concentraties in ongefiltreerde monsters zijn vaak ook in de gefiltreerde monsters de metalen met de hoogste concentraties. Met andere woorden, op enkele uitzonderingen na, zijn de 'patronen' van Figuur 3-2 en Figuur 3-4 vergelijkbaar en die van Figuur 3-3 en Figuur 3-5 ook.

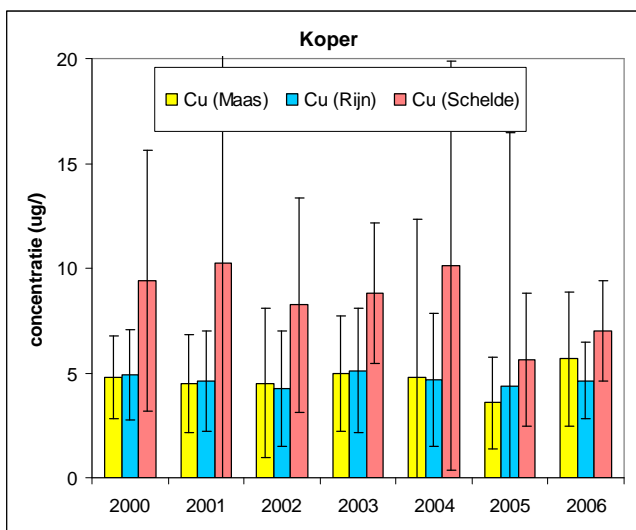
De gemiddelde concentraties voor de boven genoemde acht metalen zijn per jaar berekend en met het spreidingsinterval weergegeven in Figuur 3-6 t/m Figuur 3-12.

Uit de figuren zijn de verschillen tussen de stroomgebieden duidelijk zichtbaar. De concentraties in de Schelde zijn hoger dan in de Rijn en de Maas, terwijl Rijn en Maas elkaar niet veel ontlopen. De metalen cadmium en zink zijn gemiddeld in hogere concentraties aanwezig in de Maas dan in de Rijn, terwijl voor de andere metalen juist het omgekeerde geldt.

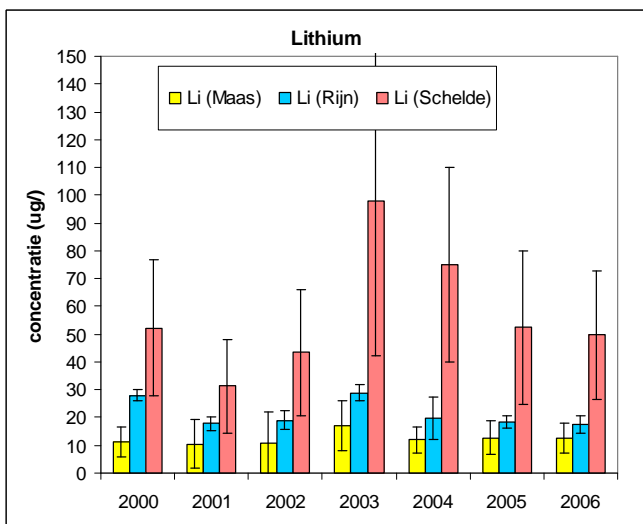
Voor arseen, koper en zink worden door de jaren heen vergelijkbare concentraties gevonden. De hoge cadmiumgemiddelden in de Maas in 2005 en 2006 zijn het gevolg van een langdurige puntlozing in België (Schrapp et al., 2006). Voor lithium, selenium, boor en strontium zijn echter verhoogde concentraties in de Schelde in 2003 en 2004 te zien, die in de jaren daarna weer langzaam afnemen. De reden hiervoor is (nog) niet duidelijk. In die periode is geen wisseling van analysemethode doorgevoerd. Ook het feit dat dit effect niet waarneembaar is in het Rijn- en het Maasstroomgebied geeft aan dat dit effect waarschijnlijk niet toe te schrijven is aan het optreden van een analytisch probleem.



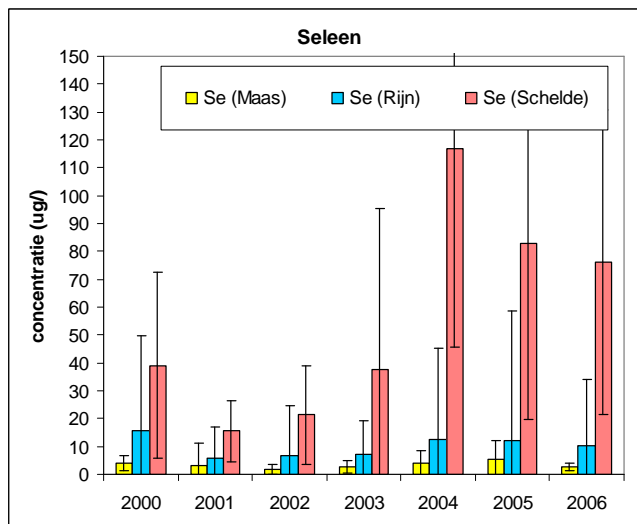
Figuur 3-6 Arseen



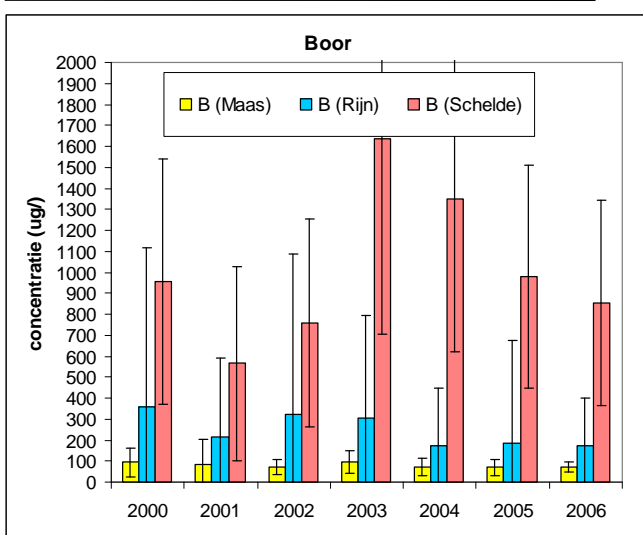
Figuur 3-7 Koper



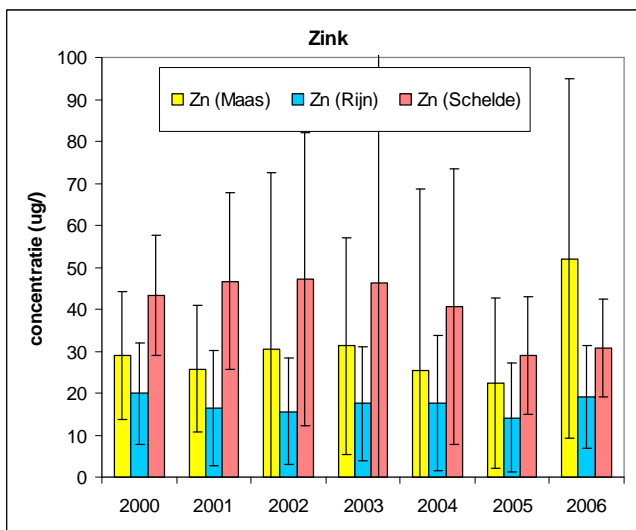
Figuur 3-8 Lithium



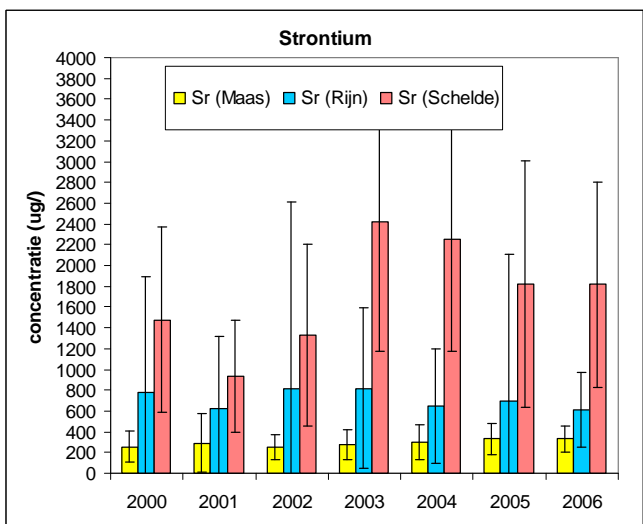
Figuur 3-9 Seleen



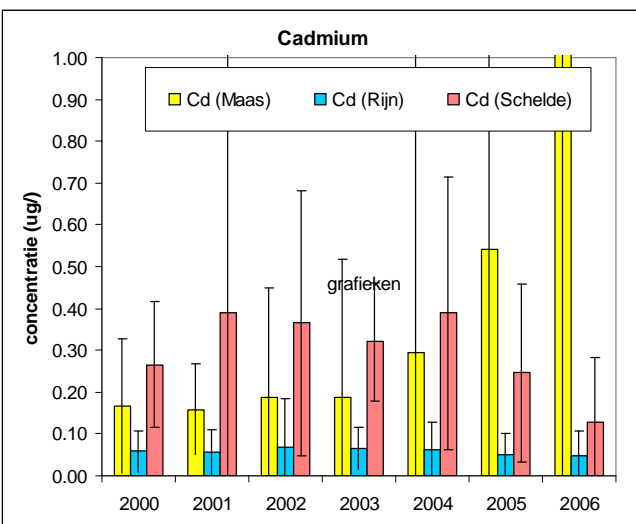
Figuur 3-10 Boor



Figuur 3-11 Zink



Figuur 3-12 Strontium



Figuur 3-13 Cadmium

4 Effecten

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de toxiciteit van de metalen voor het aquatische milieu. De toxiciteit wordt bepaald door het werkingsmechanisme van de stoffen op organismen. In paragraaf 4.1 wordt ingegaan op de werkingsmechanismen, en in paragraaf 4.2 op de toxiciteit. In hoofdstuk 5 wordt de toxiciteit gebruikt voor de prioritering van de metalen volgens de zogenaamde COMMPS-methode.

4.1 Werkingsmechanismen

In Tabel 4.a worden de werkingsmechanismen van de verschillende metalen overzichtelijk weergegeven voor verschillende groepen aquatische organismen (Schriks en Schoeps 2007). Bij de inventarisatie van de toxische werking van metalen op aquatische organismen werden de volgende mechanismen aangetroffen:

- binding aan eiwitten, leidend tot inactivatie of remming van betreffende eiwitten;
- vorming van radicalen, leidend tot schade aan (cel)membranen;
- binding aan peptiden en aminozuren, leidend tot functieverlies van het betreffende eiwit;
- oxidatie van reductanten zoals glutathion en NADPH (moleculen met een belangrijke anti-oxidatieve werking);
- verstoring van de energiehuishouding;
- binding aan nucleïnezuren (DNA/RNA), leidend tot verstoring van de eiwitsynthese of chromosomale afwijkingen;
- substitutie of verdringingsreacties, leidend tot tekorten van essentiële metalen of inactivatie van enzymen;
- effecten op de fotosynthese (plant/alg);
- effecten leidend tot kieuwschade;
- beschadiging van celorganellen;
- remming van cytochroom P450 (een complex van lichaamseigen enzymen welke betrokken zijn bij de afbraak van diverse lichaamsvreemde organische stoffen (niet metalen));
- effecten op de fosfaathuishouding;
- verstoring van de bloeduishouding;
- verstoring osmoregulatie (de hoeveelheid en verhouding van water en zouten in de cellen van organismen moeten continu in balans zijn om tal van processen in het lichaam soepel te laten verlopen. Raakt de balans in de cel verstoord, dan zal het organisme uiteindelijk sterven);
- effecten op hormonen;
- verstoring immuunfunctie.

Tabel 4.a. Werkingsmechanismen van metalen op waterorganismen.

Algemeen	Individuele metalen*																				kluster															
	Sb	As	Ba	Be	Bi	B	Cd	Cs	Cr	Co	Ga	Au	Cu	Hg	Li	Pb	Mg	Mo	Ni	Pd		Pt	Ru	Se	Te	Tl	Sn	U	V	W	Ag	Zn				
Werkingsmechanisme																																				
Binding aan eiwitten																																				
Beschadiging celorganellen																																				
Effecten op fosfaathuishouding																																				
Vorming van radicalen																																				
Binding aan peptiden en aminozuren																																				
Oxidatie van reductanten																																				
Verstoring van de energiehuishouding (Vorming van ADP- of ATP-metaalcomplexen)																																				
Verstoring van de bloedhuishouding (inactivatie van haem ed.)																																				
Remming cytochroom P450																																				
Binding aan nucleinezuren (DNA/RNA)																																				
Substitutie of verdringsreacties																																				
Verstoring osmoregulatie																																				
Vis																																				
Werkingsmechanisme																																				
Binding aan eiwitten																																				
Beschadiging celorganellen																																				
Vorming van radicalen																																				
Binding aan peptiden en aminozuren																																				
Oxidatie van reductanten																																				
Verstoring van de energiehuishouding (Vorming van ADP- of ATP-metaalcomplexen)																																				
Verstoring van de bloedhuishouding (inactivatie van haem ed.)																																				
Binding aan nucleinezuren (DNA/RNA)																																				
Effecten op hormonen																																				
Substitutie of verdringsreacties																																				
Verstoring immuunfunctie																																				
Verstoring osmoregulatie																																				
Kieuwschade																																				
Planten/algen																																				
Werkingsmechanisme																																				
Binding aan eiwitten																																				
Vorming van radicalen																																				
Binding aan peptiden en aminozuren																																				
Oxidatie van reductanten																																				
Effecten op fotosynthese																																				
Verstoring van de energiehuishouding (Vorming van ADP- of ATP-metaalcomplexen)																																				
Binding aan nucleinezuren (DNA/RNA)																																				
Substitutie of verdringsreacties																																				
Verstoring osmoregulatie																																				
Microorganismen																																				
Werkingsmechanisme																																				
Binding aan eiwitten																																				
Vorming van radicalen																																				
Binding aan peptiden en aminozuren																																				
Oxidatie van reductanten																																				
Verstoring van de energiehuishouding (Vorming van ADP- of ATP-metaalcomplexen)																																				
Binding aan nucleinezuren (DNA/RNA)																																				
Substitutie of verdringsreacties																																				
Verstoring osmoregulatie																																				
Overigen																																				
Werkingsmechanisme																																				
Binding aan eiwitten																																				
Beschadiging celorganellen																																				
Vorming van radicalen																																				
Binding aan peptiden en aminozuren																																				
Oxidatie van reductanten																																				
Verstoring van de energiehuishouding (Vorming van ADP- of ATP-metaalcomplexen)																																				
Verstoring van de bloedhuishouding (inactivatie van haem ed.)																																				
Binding aan nucleinezuren (DNA/RNA)																																				
Substitutie of verdringsreacties																																				
Verstoring osmoregulatie																																				
Kieuwschade																																				

Kluster 1: geeft de groep "Rare Earth Elements" aan (zeldzame aardmetalen).

- 1 Crustaceen (krabben, kreeften)
- 2 Gastropoden (slakken, mosselen met voet)
- 3 Kikkerdril

Van een aantal metalen is geen informatie gevonden met betrekking tot werkingsmechanismen resulterend in toxiciteit. Dit betekent echter niet dat onderstaande metalen niet-toxisch zijn. Het betreft de metalen:

- hafnium (Hf);
- indium (In);
- iridium (Ir);
- niobium (Nb);
- osmium (Os);
- rubidium (Rb);
- strontium (Sr);
- thorium (Th);
- titanium (Ti);
- zirkonium (Zr).

Voor chroom geldt dat de meest toxische variant Cr(VI) is, doordat deze sterke oxidatieve eigenschappen bezit en gemakkelijk biologische membranen kan penetreren.

Algemeen kan de conclusie wat betreft het werkingsmechanisme van metalen in aquatische organismen getrokken worden dat naast binding aan eiwitten, wat leidt tot schade aan (cel)membranen, radicaalvorming door redox-cycling één van de meest voorkomende mechanismen van metalen lijkt. Doordat bij dit type reactie zeer veel radicaalvorming kan optreden, kunnen metalen via dit mechanisme schade toebrengen aan celorganellen en celmembranen.

4.2 Toxiciteit

De werkingsmechanismen zoals beschreven in paragraaf 4.1 leiden tot een bepaalde mate van toxiciteit. Zoals in 3.1 beschreven zullen metalen vooral als gedissocieerd zout of oxide voorkomen in water. De metallische vorm zal meestal snel worden geoxideerd en voorkomen als ion. De toxiciteit van de metalen wordt vooral bepaald door de opgeloste concentratie van het metaal-ion.

De mate van toxiciteit kan worden geclassificeerd volgens het volgende systeem: acute toxiciteit < 1 mg/l – zeer toxisch; acute toxiciteit 1-10 mg/l – matig toxisch; acute toxiciteit 10-100 mg/l – weinig toxisch; acute toxiciteit > 100 mg/l – zeer weinig toxisch.

Voor de weergave van de acute toxiciteit is alleen gezocht naar de taxonomische groepen of soorten algen, *Daphnia* (watervlo) en vis. Voor de chronische toxiciteit is alleen gezocht naar de taxonomische groep vis. Dit is inherent aan de wijze zoals toegepast bij het prioriteren van de metalen zoals weergegeven in Hoofdstuk 5.

Uit de classificatie blijkt (Tabel 4.b) dat op basis van de acute toxiciteit de meeste metalen matig tot zeer toxisch zijn. Slechts enkele metalen zijn weinig tot zeer weinig toxisch. Verder blijkt dat de gangbare 8 metalen (arsen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink) allen zeer toxisch zijn. Deze krijgen terecht veel aandacht in monitoringprogramma's.

De onderliggende toxiciteitgegevens zijn weergegeven in 0.

Tabel 4.b Classificatie van de metalen op toxiciteit

Zeer toxisch		Matig toxisch		Weinig toxisch		Zeer weinig toxisch	
Ag	zilver	B	boor	Ba	barium	Hf	hafnium
As	arseen	Bi	bismut	Ce	cerium	Ir	iridium
Au	goud	Cs	cesium	Ga	gallium	Mo	molybdeen
Be	beryllium	Dy	dysprosium	Sn	tin	Ru	ruthenium
Br	broom	Er	erbium	Sr	strontium	Ta	tantaal
Cd	cadmium	Eu	europium			Te	tellurium
Co	kobalt	Gd	gadolinium			Ti	titaan
Cr	chroom	Ho	holmium				
Cu	koper	In	indium				
Hg	kwik	La	lanthaan				
Li	lithium	Lu	lutetium				
Nb	niobium	Mn	mangaan				
Ni	nikkel	Nd	neodymium				
Os	osmium	Pr	praseodymium				
Pb	lood	Rb	rubidium				
Pd	palladium	Sb	antimoon				
Pt	platina	Sc	scandium				
Se	selenium	Sm	samarium				
Th	thorium	Tb	terbium				
Tl	thallium	Tm	thulium				
U	uranium	W	wolfram				
V	vanadium	Y	yttrium				
Zn	zink	Yb	ytterbium				
Zr	zirkonium						

5 Milieurisico's

Risico's worden vaak ingeschat door de gemeten milieuconcentraties te toetsen aan normen of kritische waarden die iets zeggen over het niveau waarop geen nadelige effecten te verwachten zijn. Om dergelijke niveaus vast te stellen zijn toxiciteitgegevens geëxtrapoleerd naar veilige niveaus. Op een vergelijkbare manier worden de toxiciteitgegevens verwerkt in de COMMPS-methode. De COMMPS-methode is een methode om stoffen onderling te prioriteren op basis van hun milieubezwaarlijkheid. Met deze methode wordt het risico voor ecosystemen bepaald door een combinatie van zowel de toxiciteit van de stof als de concentratie waarin de stof is aangetroffen in het milieu. Voor een beschrijving van de COMMPS-methode en de aannames die voor de berekeningen in deze studie zijn gemaakt, wordt verwezen naar 0.

In bijlage VI staan de berekende effectscores voor alle metalen. De meeste van deze effectscores zijn gebaseerd op experimentele waarden. Deze experimentele gegevens zijn vervolgens beoordeeld op hun betrouwbaarheid aan de hand van de criteria die ook in de normstelling worden gebruikt. Dit maakt de betrouwbaarheid van de data groot. Voor hafnium, iridium en ruthenium zijn de effectscores echter op geschatte waarden gebaseerd, hetgeen de betrouwbaarheid discutabel maakt.

In onderstaande tabel (Tabel 5.a) staat de top van hoogst scorende metalen aan de effectkant weergegeven. Uit de tabel blijkt dat er redelijk veel van de 'gangbare' metalen hoog scoren, als alleen naar de toxiciteit wordt gekeken.

Naast de effectscores zijn voor de metalen ook de blootstellingscores berekend. Voor wat de concentraties in het milieu betreft zijn de hoogst scorende metalen ook in Tabel 5.a weergegeven. Hiervoor zijn de gemiddelde concentraties van de gefiltreerde monsters berekend over alle locaties en alle jaren. In deze berekeningen is voor alle metingen die onder de aantoonbaarheidsgrens lagen de helft van de aantoonbaarheidsgrens ingevuld als een schatting van de concentratie. Combinatie van zowel de effectscore (I_EFF) als de blootstellingscore in het water (I_EXP) geeft de uiteindelijke prioritering (I_PRIOR). Deze is weergegeven in Figuur 5-1, voor de metingen uit alle stroomgebieden samen. Een aantal metalen werd niet of niet frequent in opgeloste vorm boven de aantoonbaarheidsgrens (<10% van de monsters) in het oppervlaktewater aangetroffen. Voor deze metalen is wel een I_EXP berekend, maar weergegeven in de figuren als open balkje. In bijlage VI staan de berekende blootstellingindices (I_EXP), de effectenindices (I_EFF) en de prioriteitenindices (I_PRIOR) voor alle metalen.

Tabel 5.a Hoogst scorende metalen op het gebied van effect. ($I_{EFF} \geq 5$) en hoogst scorende metalen op het gebied van voorkomen ($I_{EXP} \geq 6$)

	Metaal	I_{EFF}
Ag	zilver	7,51
Hg	kwik	6,69
Cd	cadmium	6,57
Cu	koper	6,39
Os	osmium	6,36
Pd	palladium	5,95
Pt	platina	5,70
Be	beryllium	5,41
Pb	lood	5,37
Se	seleen	5,37
Au	goud	5,37
Zn	zink	5,33
As	arseen	5,33
Cr	chromium	5,33
Li	lithium	5,07

	Metaal	I_{EXP}
Sr	strontium	9,35
B	boor	8,70
Ba	barium	8,00
Mn	mangaan	7,90
Li	lithium	7,56
Ti	titaan	7,34
Se	seleen	7,15
Rb	rubidium	7,10
Zn	zink	7,00
Mo	molybdeen	6,47
Ni	nikkel	6,45
Cu	koper	6,36
V	vanadium	6,16
As	arseen	6,15

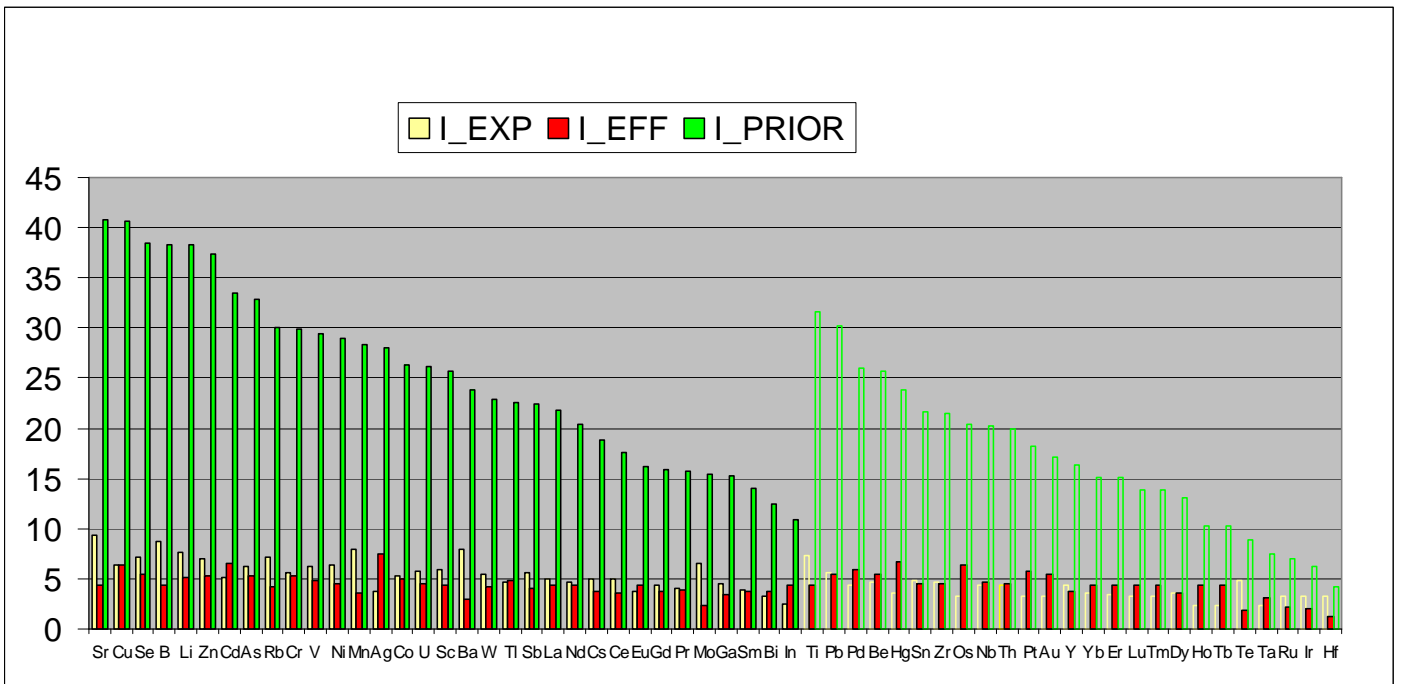
Als de prioritering per stroomgebied wordt uitgevoerd, wordt zichtbaar dat niet alle metalen in elk stroomgebied een even hoge prioritering hebben, hoewel de verschillen niet erg groot zijn. (Figuur 5-2 t/m Figuur 5-4)

Voor een aantal metalen, dat in minder dan 10% van de monsters boven de gehanteerde aantoonbaarheidsgrens is aangetroffen, blijkt de I_{PRIOR} hoog uit te komen. Deze I_{PRIOR} -waarde wordt echter voor een groot deel bepaald door de aantoonbaarheidsgrens van het betreffende metaal, omdat die gebruikt is voor de schatting van de concentratie van het metaal in het water.

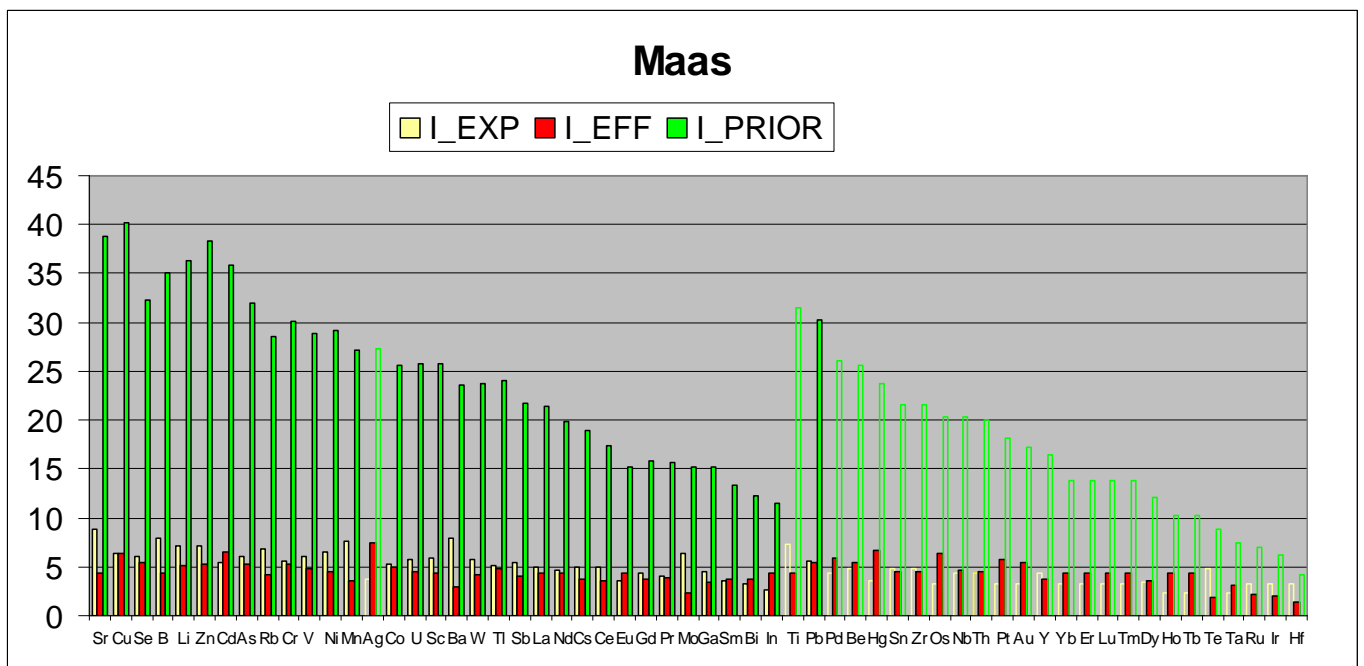
De tien hoogst scorende metalen voor alle wateren in Nederland samen zijn in volgorde: strontium, koper, seleen, boor, lithium, zink, cadmium, arseen, rubidium, chromium. Als naar de prioritering voor de drie stroomgebieden apart gekeken wordt, zijn er slechts kleine verschillen te zien: in de Maas scoort lood (Pb) hoger dan rubidium (Rb), in de Rijn mangaan (Mn) hoger dan cadmium (Cd) en in de Schelde vanadium (V) hoger dan chromium (Cr). Verder gaat het om dezelfde tien hoogst scorende metalen. Sommige van de metalen scoren hoog, omdat ze een relatief hoge toxiciteit hebben (bv. cadmium (Cd)) andere vanwege hun hoge relatief concentratie in het oppervlaktewater (strontium (Sr), boor (B)).

Figuur 5.1 t/m 5-4. De blootstellingindices (I_{EXP}) (gebaseerd op opgeloste concentraties), de effectindices (I_{EFF}) en de prioriteitenindices (I_{PRIOR}) van de metalen voor de verschillende stroomgebieden. Dichte balkjes voor metalen die in meer dan 10% van de monsters zijn aangetroffen, open balkjes voor metalen die in minder dan 10% van de monsters zijn aangetroffen.

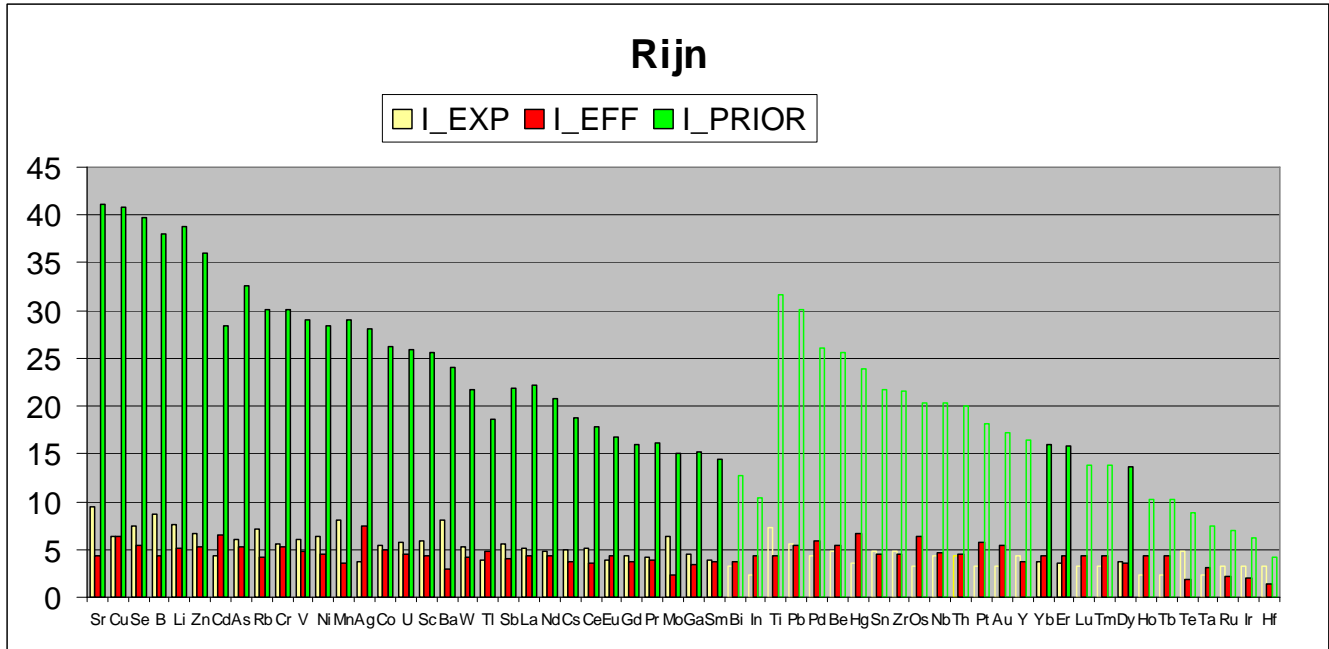
Figuur 5-1 Alle stroomgebieden samen



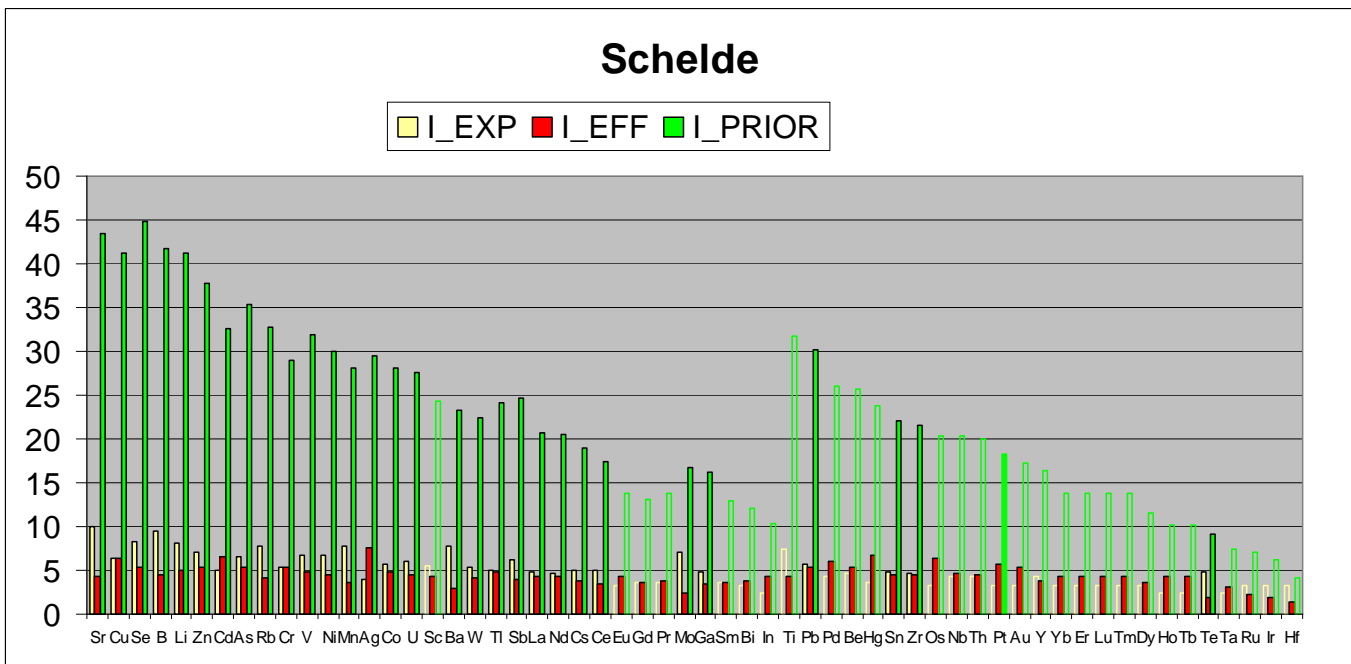
Figuur 5-2. Stroomgebied van de Maas



Figuur 5-3. Stroomgebied van de Rijn.



Figuur 5-4. Stroomgebied van de Schelde



6 Herkomst

In hoofdstuk 3 zijn de gemeten concentraties in de Nederlandse Rijkswateren beschreven. Dit hoofdstuk zal ingaan op de herkomst van de metalen. Daarbij wordt onderscheid gemaakt tussen natuurlijke achtergrondconcentraties (6.1) en antropogene toevoegingen (6.2).

6.1 Natuurlijke achtergrondconcentraties

Alle metalen, ook de 'vergeten' metalen, zijn natuurlijke stoffen en komen in de natuur voor. Door erosie van de bodem komen zij ook in het water terecht. De natuurlijke concentraties zijn van geogene oorsprong. De achtergrondconcentraties zijn afhankelijk van het gesteente en sediment in de bovenstroom van de rivier. Dat betekent dat de natuurlijke achtergrondconcentratie voor de Rijn, de Maas en de Schelde niet noodzakelijk dezelfde is. Voor een aantal metalen is een Nederlandse achtergrondconcentratie afgeleid (Crommentuijn e.a., 1997); zowel gefiltreerde als ongefiltreerde concentraties. In dit hoofdstuk worden alleen de gefiltreerde concentraties vermeld. Van den Berg en Zwolsman (2000) hebben specifiek voor de Rijn achtergrondconcentraties bepaald. Het betreft alleen de gangbare metalen; deze liggen meestal iets lager dan de Nederlandse achtergrondconcentraties.

Voor een groter aantal vergeten metalen zijn concentraties in relatief schone rivieren in gematigde gebieden in Finland en Canada bekend (zie Tabel 6.a). Behalve dat het concentraties na filtratie over 0,45 µm betreft is verder weinig bekend over hoe deze concentraties zijn bepaald.

Tabel 6.a: Concentraties (allen na filtratie over 0,45 µm) gerapporteerd in gematigde (schone) gebieden in stromend water (Finland en Canada) en de berekende achtergrondconcentraties en gemeten gemiddelde concentraties voor Nederland (deze studie).

	Achtergrondconcentraties				gemeten concentraties
	Finland ⁽¹⁾	Canada ⁽¹⁾	Nederland ⁽²⁾	Oceanen ⁽¹⁾	Nederland ⁽³⁾
metaal	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
antimoon	0,028	0,012	0,3	0,2	0,56
arseen	0,36	0,2	0,8	1,2-3,7	1,58
barium	10	6,9	73	15	57
beryllium	<0,1	0,015	0,02	0,0056	0,005
bismuth	<0,03	<0,004	-	0,00003-0,02	0,003
boor	2,78	-	-	4500	223
cadmium	<0,02	<0,05	0,08	0,1	0,2
cerium	-	0,16	-	0,001	0,13

	Achtergrondconcentraties				gemeten concentraties
	Finland ⁽¹⁾	Canada ⁽¹⁾	Nederland ⁽²⁾	Oceanen ⁽¹⁾	Nederland ⁽³⁾
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
metaal					
cesium	-	<0,01	-	0,3	0,17
chroom	-	-	0,2	0,3	0,52
dysprosium	-	0,028	-	0,0009	0,007
erbium	-	0,016	-	0,001	0,004
europium	-	0,006	-	0,0001	0,011
gadolinium	-	0,033	-	0,0007	0,039
holmium	-	0,005	-	0,0002	< dg
indium	-	<0,01	-	0,0001	0,001
kobalt	0,17	<0,05	0,2	0,01	0,33
koper	0,64	0,4	0,4	0,15	2,6
kwik	-	0,007	0,01	0,00014-0,03	0,001
lanthaan	-	0,09	-	0,004	0,13
lithium	1,02	-	-	18	24
lood	0,23	<0,1	-	0,003	0,20
lutetium	-	<0,005	-	0,0002	< dg
molybdeen	0,15	<0,05	-	10	2,89
neodymium	-	0,146	-	0,003	0,082
nikkel	0,52	<0,2	3,3	0,5	2,80
praseodymium	-	0,033	-	0,0007	0,025
rubidium	-	0,34	-	120	10
samarium	-	0,033	-	0,0005	0,008
seleen	0,067	<0,001	0,04	2	10,9
strontium	22,4	11,7	-	7900	793
tellurium	-	<0,004	-	0,0001	0,03
terbium	-	<0,005	-	0,0001	< dg
thallium	<0,015	<0,005	0,04	0,015	0,099
thorium	<0,015	<0,005	-	0,00002-0,01	0,007
thulium	-	<0,005	-	0,0002	< dg
tin	-	-	0,0082	0,005	0,023
titaan	-	1,2	-	1	6,8
uranium	0,073	0,036	-	3,2	0,73
vanadium	0,53	<5	0,8	2,5	1,6
ytterbium	-	0,014	-	0,001	0,005
yttrium	-	0,16	-	0,015	< dg
zilver	<0,01	<0,05	-	0,002-0,04	0,003
zink	3,6	<5	2,8	0,005	8,0

- geen gegevens

< dg kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens

(1) Reimann en Caritat; 1998

(2) Crommentuyn, 1997

(3) gemiddelde waarden van alle stroomgebieden in deze studie.

De Nederlandse achtergrondconcentratie wijken niet structureel af van de gemeten waarden in de schone wateren in Canada en Finland. Ook de gemeten waarden in de Rijkswateren (rechterkolom in Tabel 6.a) liggen vaak in dezelfde orde van grootte. Dat laatste geldt echter niet voor alle metalen. Een aantal metalen overschrijdt de achtergrondconcentratie met meer dan een factor 10 (tussen haakjes de overschrijdingsfactor ten opzichte van de hoogste achtergrondconcentratie in Tabel 6.a: seleen (160), boor (80), strontium (35), rubidium (29), lithium (24), molybdeen (19) en uranium (10). Voor deze stoffen is het de moeite waard om uit te zoeken in hoeverre antropogene belasting een rol speelt.

6.2 Antropogene belasting van oppervlaktewater

In de openbare literatuur zijn voor de verschillende metalen diverse bronnen van emissies gevonden (Demmers en Schoep, 2006). Er wordt onderscheid gemaakt tussen industriële bronnen, communale bronnen (lozing van gezuiverd huishoudelijk afvalwater door RWZI's) en diffuse bronnen (bijv. depositie, uitspoeling uit bodems). De emissies van metalen zijn afhankelijk van hun gebruik en toepassingen.

Er is een groep metalen die frequent gebruikt worden in Nederland. In deze groep vallen de gangbare metalen: zink (verkeer en vervoer, landbouw, communaal afvalwater), cadmium (industrie, communaal afvalwater), koper (verkeer en vervoer, landbouw communaal afvalwater), lood (landbouw, communaal afvalwater), maar ook zilver (fotografische industrie, ziekenhuizen, tandheelkunde, reinigingsmiddel drinkwaterleidingen, sieraden/bestek) en tin (antifouling, galvanisatie, verpakkingsmaterialen). Emissies van deze metalen vinden overal in Nederland plaats in het oppervlaktewater.

Er is ook een aantal metalen dat gekoppeld is aan specifieke industrie: vanadium wordt gebruikt als katalysator in de rubberindustrie, chroom komt vooral vrij bij de metaalindustrie en de basischemicaliënindustrie, arseen wordt gebruikt in de chemische industrie en komt vrij bij drinkwaterzuivering, kwik wordt gebruikt door tandartsen, lanthaan wordt gebruikt in katalysatoren en mangaan oxideert bij drinkwaterbereiding en wordt grotendeels in zuiveringsslib vastgelegd. Een beperkt deel hiervan zal worden geloosd.

Een volgende categorie wordt gevormd door metalen die niet zo zeer in Nederland worden geproduceerd of industrieel gebruikt, maar wel frequent voorkomt in producten. Zo kunnen ze, als communale of diffuse bron, het oppervlaktewater bereiken. In deze groep horen thuis: antimoon (in brandvertragers), broom (wasmiddelen), barium (pigmentstof), kobalt (pigmentstof), lithium (farmaceutica en batterijen), scandium (stimuleert ontkieming, mogelijk gebruik in tuinbouw; studiolampen), seleen (veevoeder, kunstmest, antiroosshampoo, pigmenten, glas, fotocellen), strontium (vuurwerk, pigmenten, magneten, kernproeven).

Dan is er tenslotte aan aantal niet gangbare metalen dat in Nederland weinig toegepast wordt (titaan, uranium, wolfram, zirkonium, beryllium, osmium, palladium, rubidium, thallium (vroeger wel als insecticide)). Voor deze metalen worden in Nederland geen lozingen verwacht. Het is echter niet bekend of er lozingen van deze metalen in Duitsland, Frankrijk of België plaatsvinden, zodat ook niet duidelijk is of de gemeten concentraties de natuurlijke achtergrond concentratie is of het gevolg van emissies in het buitenland.

6.3 Antropogene bijdrage t.o.v. achtergrondconcentratie

In paragraaf 6.1 zijn de metalen genoemd die meer dan 10 keer boven de achtergrondconcentratie liggen. In paragraaf 6.2 zijn antropogene bronnen in Nederland geïnventariseerd. Koppeling van deze twee paragrafen levert voor de stoffen die meer dan 10 keer boven de achtergrondconcentratie liggen het volgende op:

- seleen (160 x achtergrondconcentratie): diffuse bron (landbouw)
- boor (80 x achtergrondconcentratie): diffuse bron (wasmiddelen)
- strontium (35 x achtergrondconcentratie): diffuse bron (vuurwerk, pigmenten)
- rubidium (29 x achtergrondconcentratie): geen lozingen verwacht
- lithium (24 x achtergrondconcentratie): farmacie en batterijen
- molybdeen (19 x achtergrondconcentratie): bronnen niet geïnventariseerd
- uranium (10 x achtergrondconcentratie): geen lozingen verwacht

7 Discussie

7.1 Chemisch analytische methoden

De betrouwbaarheid van metingen is afhankelijk van de gebruikte meetmethode. De zgn. kwantitatieve methode heeft een kleinere meetonzekerheid dan de semi-kwantitatieve methode.

In de kwantitatieve methode wordt elk element op meerdere niveaus gekalibreerd. Bovendien wordt de methode als geheel door controlemonsters geborgd. De meetonzekerheid, gebaseerd op recoveries en reproduceerbaarheid in referentiemonsters ligt in de orde van 10%.

De semi-kwantitatieve methode heeft een grotere meetonzekerheid, omdat de kalibratie slechts op één niveau plaatsvindt. Bovendien is voor een aantal metalen (waaronder de zeldzame aarden) kalibratie slechts mogelijk op basis van het meetsignaal van omliggende, wel gekalibreerde elementen. Deze kalibratiemethoden hebben effect op de meetonzekerheid; voor de semi-kwantitatieve methode wordt die op het dubbele van die van de kwantitatieve methode geschat.

De meetonzekerheid wordt in de regel gedefinieerd voor gemeten concentraties die met tenminste een factor 10 boven de aantoonbaarheidsgrens liggen. Als een gemeten concentratie dicht bij de aantoonbaarheidsgrens ligt, blijft de absolute meetonzekerheid min of meer constant, maar neemt de relatieve meetonzekerheid toe. Voor metalen die in het milieu in lagere concentraties voorkomen dan de aantoonbaarheidsgrens van de meetmethode, zijn de concentraties niet te kwantificeren. Voor deze metalen kon in deze studie daarom geen COMMPS prioriteitenindex worden berekend op basis van hun milieuconcentratie, maar is een schatting gemaakt op basis van de aantoonbaarheidsgrens. (Hoofdstuk 5). Voor deze metalen (titaan, lood, beryllium, palladium, kwik, tin, zirkonium, etc) zou een verlaging van de aantoonbaarheidsgrens het meten van echte milieuconcentraties mogelijk maken en daarmee ook een berekening van het risico.

7.2 Voorkomen en herkomst

De herkomst van metalen is vooral relevant indien emissiereducerende maatregelen in beeld zijn. Aan de natuurlijke achtergrondconcentratie valt weinig te doen, maar als het voorkomen van metalen in oppervlaktewater veroorzaakt wordt door menselijke activiteit, kunnen lozingen mogelijk worden teruggedrongen.

Omdat zowel de achtergrondconcentraties (6.1) als de gemeten milieuconcentraties (7.1) een grote mate van onzekerheid hebben, kunnen kleine overschrijdingen van de achtergrondconcentratie gemakkelijk op toeval berusten. Zelfs bij een grote overschrijding van

de achtergrondconcentraties (zoals bij bijv. selenium, strontium en boor) kan niet uitgesloten worden dat dit een natuurlijke oorzaak heeft.

Voor de Schelde speelt nog een ander specifiek aspect. De locatie Schaar van Ouden Doel in de Schelde ligt in een brakwatergebied. De gemeten metaalconcentraties zijn een mix van zoet rivierwater en zout zeewater. Voor een uranium, molybdeen, rubidium en strontium ligt de concentratie in zeewater meer dan een factor 3 hoger dan in het Nederlandse rivierwater (zie Tabel 6.a). Voor deze vier metalen zou de invloed van zeewater een verklaring kunnen zijn, maar voor de overige metalen gaat dat niet op.

7.3 Milieurisico's

7.3.1 Effect van metaalspeciatie op de COMMPS-score

In 3.1 is gesteld dat de effecten van metalen vooral worden bepaald door de vrij opgeloste metalen (DiToro, et al., 2000). De COMMPS-score is bepaald op basis van gefiltreerde monsters. Daarin is echter DOC aanwezig die de toxiciteit van metalen remt. Dit remmende effect van DOC op de toxiciteit is duidelijk aangetoond voor koper in experimenten met watervlooiën (Kramer e.a., 2001).

De toxiciteitgegevens die gebruikt worden in COMMPS zijn gebaseerd op testen in laboratiumwater zonder DOC. Voor metalen die sterk binden aan DOC, zoals bijvoorbeeld koper, wordt bij berekeningen van I_{EXP} geen rekening gehouden met de aanwezigheid van DOC. Daarmee wordt I_{EXP} en ook de eindscore (I_{PRIOR}) overschat. De vraag is in hoeverre de binding van metalen aan DOC de COMMPS-prioritering kan veranderen. De volgorde verandert alleen als de verschillen in DOC-binding tussen metalen groot zijn

Voorgaande vraag is voor de niet gangbare metalen moeilijk te beantwoorden omdat er weinig data zijn; voor de gangbare metalen is er meer bekend. De verschillen die worden gevonden tussen verschillende metalen zijn niet in alle studies gelijk. Vink (2005) constateert in poriewater en bovenstaand water een factor 2 a 3 variatie tussen metalen die sterk binden (Cu, Pb) en niet sterk binden (Zn). Weng et al. (2002) rapporteren in de bodemoplossing van relatief zure gronden grofweg een factor 10 variatie. Kalis et al. (2006) hebben vrije ionconcentraties in diverse oppervlaktewateren gemeten en zij komen tot een variatie van een factor 50 en specifiek in de Rijn nog hoger. Resumerend kan worden gesteld dat bij een gelijke concentratie in gefiltreerde monsters de verschillen tussen metalen kunnen oplopen tot een ordegrrootte verschil. Dit betekent ca. 1 punt verschil in de COMMPS-blootstellingindex.

Over de niet gangbare metalen is weinig informatie te vinden ten aanzien van hun binding met DOC. Tijdens deze studie is op twee manieren geprobeerd hier inzicht in te krijgen. Ten eerste is per locatie onderzocht in hoeverre er een verband was tussen DOC-concentraties (data uit de database van Rijkswaterstaat) en de gemeten metaalconcentraties. Een sterk verband tussen DOC en de metaalconcentratie indiceert een sterke affiniteit van het metaal voor

DOC. Vanwege de databeschikbaarheid en detectiemogelijkheden is dit slechts voor een beperkt aantal metalen uitgevoerd (zie 0).

Op basis van de gevonden verbanden zijn de metalen in grofweg 3 categorieën onder te verdelen (Tabel 7.a):

Tabel 7.a: metaalbinding aan DOC op basis van een relatie tussen DOC en metaalmetingen uit deze studie.

Sterke binding	Middelmatige binding	Zwakke binding
koper zink	lood kobalt vanadium	cadmium antimoon boor thallium uranium molybdeen

Als tweede is een literatuuronderzoek uitgevoerd waarin is gezocht naar informatie over de binding van metalen aan DOC, doorgaans humuszuren en/of fulvozuren. Een quick scan van de literatuur (Buschman, 2004; Lemaire, 2006; Unsworth, 2005; Hiraide, 1994, Sujari, 1986; Lippold, 2005; Jackson, 2005) geeft de volgende indeling:

Tabel 7.b: Binding aan DOC op basis van een quick scan in de literatuur.

Sterke binding	Middelmatige binding	Zwakke binding
lood koper uranium antimoon scandium zirconium cerium	Zink kobalt lanthaan vanadium mangaan	barium strontium molybdeen nikkel

Op hoofdlijnen spreken Tabel 7.a en Tabel 7.b elkaar niet sterk tegen, behalve voor antimoon en uranium. Voor de stoffen met een sterke binding is de COMMPS-score mogelijk te hoog vanwege DOC-binding. Hieraan kunnen geen harde conclusies worden verbonden. Daarvoor zijn meer data nodig van verschillende metalen die verzameld zijn onder gelijke experimentele condities.

7.3.2 Effect van toxiciteitgegevens op de COMMPS-score

De effectscores van de 10 hoogst geprioriteerde stoffen in de COMMPS-score zijn allen gebaseerd op experimentele toxiciteitgegevens. Voor zeven van de tien stoffen zijn de gegevens afkomstig uit normstellingskader, waar deze op betrouwbaarheid zijn beoordeeld. Er zijn maar drie stoffen waarbij de effectscore op QSARs is gebaseerd (modelberekening). Het gaat hier om hafnium, iridium en ruthenium (zie 0). Opvallend is dat deze alle 3 zeer laag uitkomen in de prioritering. Mogelijk dat de QSAR berekening de toxiciteit van de stoffen onderschat. Dit is echter pas te valideren met behulp van

experimentele gegevens. Gelet op de toxiciteitgegevens voor de andere metalen waarvoor zowel experimentele gegevens als op QSARs gebaseerde gegevens zijn, lijken de QSARs aan de hoge kant te zitten (zie 0). Discussie is echter ook of er überhaupt QSARs gebruikt mogen worden voor metalen. Voor een prioritering zoals de COMMPS methode is het invullen van het gebrek aan gegevens met QSARs echter verdedigbaar, mits je daarna kwalitatief rekening blijft houden met de onzekerheid.

In de COMMPS-methode wordt alleen gekeken naar toxiciteitgegevens voor 3 trofische niveaus, te weten algen, watervlooien, en vissen.

Daarnaast worden alleen de acute gegevens meegenomen en voor vissen ook de chronische. Dit is een beperkte set aan gegevens. Het is dan ook niet uit te sluiten dat er andere trofische niveaus zijn (bijvoorbeeld insecten of weekdieren) waarbij de gevoeligheid voor deze metalen groter is. Het gebruik van deze 3 trofische niveaus, binnen normstelling ook wel de basisset genoemd, is echter wel voor alle stoffen gelijk en maakt de prioritering onderling vergelijkbaar. Er treden geen verschillen op omdat voor de ene stof een veel uitgebreidere dataset met gevoelige groepen beschikbaar is dan voor de andere stof.

Omdat het in dit rapport gaat om een prioritering voor het aquatische ecosysteem is besloten de humane effecten buiten beschouwing te laten. De redenen om doorvergiftiging voor metalen niet mee te nemen zijn divers, zoals het vermogen van vele organismen tot actieve accumulatie en excretie van metalen en de essentialiteit van verschillende metalen voor verschillende groepen organismen.

Opgemerkt moet worden dat het grootste aandeel in de effectscore echter bepaald wordt door de directe effecten. Hierdoor wordt de COMMPS-score in dit rapport niet direct vergelijkbaar met eerdere 'vergeten stoffen' rapporten, als daarin humaan en indirecte effecten wel zijn meegenomen (Barreveld et al, 2001; Jeuken en Barreveld, 2004; Geerdink en Schrap, 2004).

In de effectscore is verder geen rekening gehouden met achtergrondconcentraties. Hierdoor wordt het risico van de verschillende metalen overschat. Reden voor deze keus is dat voor heel veel metalen de achtergrondconcentraties niet bekend zijn (Hoofdstuk 6). In hoeverre de achtergrondconcentraties invloed hebben op de prioritering valt op voorhand niet te zeggen. Waarschijnlijk komt een stof als strontium, waarvan uit buitenlandse gegevens blijkt dat de achtergrondconcentraties ver boven de toxiciteitwaarde (PNEC) ligt, lager uit in de prioritering.

7.4 Monitoringprogramma's

Een deel van de metalen wordt routinematig via de landelijke meetnetten van Rijkswaterstaat (MWTL) gemonitord (zie Tabel 7.c). Opvallend is dat het hoogst geprioriteerde metaal (strontium) niet is opgenomen in deze routinematige monitoring. Ook lithium (Li) en rubidium (Rb) komen hoog uit in de prioritering en worden niet routinematig gemeten. De andere hoog geprioriteerde metalen worden wel allemaal routinematig gemeten, zij het dat zink (Zn) en seleen (Se) (nog) niet routinematig na filtratie gemeten worden. Aan de andere

kant zijn er ook enkele metalen die wel in de MWTL zijn opgenomen, terwijl ze zeer laag in de prioritering staan (molybdeen (Mo) en tellurium (Te)).

Tabel 7.c. Metalen die gemonitord worden in de landelijke monitoring van RWS (2007), met bijbehorende prioritering volgens COMMPS (zie Hoofdstuk 5)

	I_PRIOR	MWTL	KRW#		I_PRIOR	MWTL	KRW#		I_PRIOR	MWTL	KRW#		I_PRIOR	MWTL	KRW#
		2007*				2007*				2007*			R	2007*	
Sr	40,77	-		U	26,09	xx	L	Sm	13,97	-		Y	16,38	-	
Cu	40,68	xx	O	Sc	25,64	-		Bi	12,47	-		Yb	15,18	-	
Se	38,41	x	L	Ba	23,86	x	L	In	10,90	-		Er	15,05	-	
B	38,35	xx	L	W	22,85	-		Ti	31,60	xx	L	Lu	13,87	-	
Li	38,34	-		Tl	22,58	xx	L	Pb	30,16	xx	P	Tm	13,83	-	
Zn	37,31	x	O	Sb	22,36	xx	L	Pd	26,08	-		Dy	13,01	-	
Cd	33,42	xx	P	La	21,83	-		Be	25,63	x	L	Ho	10,26	-	
As	32,82	xx	S	Nd	20,41	-		Hg	23,81	xx	P	Tb	10,23	-	
Rb	30,01	-		Cs	18,81	-		Sn	21,71	xx	L	Te	8,87	xx	L
Cr	29,94	xx	S	Ce	17,62	-		Zr	21,50	-		Ta	7,44	-	
V	29,49	xx	L	Eu	16,13	-		Os	20,32	-		Ru	7,02	-	
Ni	28,93	xx	P	Gd	15,87	-		Nb	20,27	-		Ir	6,23	-	
Mn	28,41	xx		Pr	15,79	-		Th	19,97	-		Hf	4,22	-	
Ag	28,04	xx	L	Mo	15,38	xx		Pt	18,20	-					
Co	26,32	xx	L	Ga	15,32	-		Au	17,17	-					

vet: I_PRIOR voor elementen waarvan meer dan 10% van de metingen boven de aantoonbaarheidsgrens lag.

cursief: I_PRIOR voor elementen waarvan minder dan 10% van de metingen boven de aantoonbaarheidsgrens lag.

* in mWTL: - niet gemeten; xx gemeten na filtratie; x in totaal water gemeten

P: op de prioritairere stoffenlijst van de Kader Richtlijn Water;

O: overige landelijke probleemstof; S: stroomgebiedrelevante stof (Rijn, Maas, Schelde en/of Eems); L: lokale probleemstof (Torenbeek en Pelsma, 2007)

Een aantal metalen staat op de prioritairere stoffenlijst van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW); cadmium, lood, kwik en nikkel (plus tin als organotinverbindingen). Van andere hoog geprioriteerde metalen kan echter ook verwacht worden dat ze van invloed zijn op de chemische kwaliteit van het oppervlaktewater. Ook voor deze metalen is het van belang om ze regelmatig te monitoren, omdat de chemische waterkwaliteit medebepalend is voor het halen van een 'goede ecologische toestand', zoals de KRW voorschrijft. Een groot aantal hiervan is in het kader van de KRW aangemerkt als zgn. 'overige relevante stoffen' (Torenbeek en Pelsma (2007); zie Tabel 7.c).

9 Conclusies en aanbevelingen

9.1 Conclusies

9.1.1 Voorkomen en herkomst

Vrijwel alle metalen worden in de Nederlandse rijkswateren aangetroffen (totaal water metingen). Ongeveer 40% wordt echter nauwelijks of niet in opgeloste vorm aangetroffen (na filtratie), omdat de analysemethode niet gevoelig genoeg is en opgeloste concentratie zeer laag is.

De verschillen tussen de stroomgebieden wat betreft het voorkomen van metalen zijn klein. De opvallendste zijn:

- De concentraties van de metalen (totaal water metingen) in de Schelde zijn voor vrijwel allemaal hoger (factor 2 tot 10) dan in de Maas en Rijn.
- Concentraties van de gangbare metalen (Cd, Zn) zijn het hoogst in de Maas, concentraties van niet-gangbare metalen zijn het hoogst in de Rijn.

De hoogste concentraties in alle stroomgebieden worden gevonden voor strontium, boor, barium, mangaan en lithium (>10 µg/l).

Voor 7 metalen (seleen, strontium, boor, rubidium, lithium, molybdeen, uranium) worden concentraties ruim hoger dan de achtergrondconcentratie gemeten (10 tot 160x).

9.1.2 Milieurisico's

De meeste metalen zijn matig tot zeer toxisch voor aquatische organismen.

Op basis van de COMMPS-methodiek zijn de hoogst geprioriteerde metalen in volgorde: strontium, koper, seleen, boor, lithium, zink, cadmium, arseen, rubidium, chroom.

Van de tien hoogst geprioriteerde metalen scoren er zeven ook hoog op de effectscore. De hoge prioritering van strontium, boor en rubidium wordt minder bepaald door de effectscore dan door de blootstellingscore.

Titaan en lood zouden in de top 10 kunnen komen, maar voor deze metalen is de aantoonbaarheidsgrens zo hoog dat de milieuconcentraties niet te kwantificeren zijn. Hierdoor kan de blootstellingindex, en dus de ook de prioriteitenindex, slechts geschat worden.

Voor sommige metalen wordt het risico mogelijk overschat, omdat er in de COMMPS-berekeningen geen rekening is gehouden met de achtergrondconcentraties (bijvoorbeeld strontium) en chemische speciatie (bv. binding aan DOC in het milieu).

9.2 Aanbevelingen

Het verlagen van de aantoonbaarheidsgrens van enkele metalen die op basis van schattingen van de milieuconcentraties een hoge prioritering krijgen (hoge geschatte I_PRIOR): titaan en lood.

De routinematige monitoring van Rijkswaterstaat (MWTL) aanvullen met de hoogst geprioriteerde metalen (strontium, lithium, rubidium).

Het nauwkeuriger bepalen van achtergrondconcentraties zodat met meer zekerheid kan worden gesteld of de antropogene bijdrage substantieel is. Dit geldt vooral voor de elementen die een sterke overschrijding laten zien, zoals seleen en boor.

Er is meer informatie nodig over de binding van metalen aan DOC om de invloed van DOC op de COMMPS-score te kunnen bepalen.

Literatuurlijst

- Barreveld H.L., R.P.M. Berbee en M.M.A. Ferdinandy, 2001. Vergeten stoffen in Nederlands oppervlaktewater, RIZA rapport 2001.020X.
- Binas informatieboek voor HAVO-VWO 4e druk. Wolters-Noordhoff B.V., Groningen.
- Buschmann, J. and L. Sigg, 2004. Antimony(III) Binding to Humic Acid Substances: Influence of pH and Type of Humic Acid. *Environ.Sci.Technol.*38, 4535-4541.
- CIW (Commissie Integraal Waterbeheer), 2000. Normen voor het waterbeheer.
- COMMPS, 1999. Revised proposal for a list of priority substances in the context of the Water Framework Directive (COMMPS procedure). Fraunhofer-Institut, Rapport nr. 98/788/3040/DEB/E1.
- Cotton, F.A. Wilkinson, G., and Gaus, P.L., 1995. Basic inorganic chemistry 3rd edition. Wiley Publishing Inc., Indianapolis, USA.
- Crommentuijn, T; Polder M.D., Plassche E.J. van de, 1997. Maximaal Toelaatbaar Risiconiveaus en Verwaarloosbaar Risiconiveaus voor metalen, rekening houdend met achtergrondgehaltenes RIVM Rapport 601501001, Bilthoven.
- Dean, J.A., 1999. Lange's Handbook of chemistry 15th edition. McGraw-Hill, Columbus, USA.
- Demmers, A.M.P.Th. en Schoep, P.S., 2007. Vergeten metalen. Vergaren van informatie over gedrag in oppervlaktewater en de herkomst. Royal Haskoning, Nijmegen.
- DiToro, D.M., e.a., 2000. The BLM: a computational approach for assessing the ecological effects of Cu and other metals in the aquatic systems. International Copper Association Ltd, New York, ISBN 0-943642-12-9.
- EMIS, 1995. Industriële emissie van tin in Vlaanderen (1980 - 1985 - 1993).
- EMIS, 1995. Industriële emissie van zilver in Vlaanderen (1980 - 1985 - 1993).
- EMIS, 2002. Industriële emissie van mangaan in Vlaanderen (1980 - 1985 - 2001).
- EMIS, 2002. Industriële emissie van selenium in Vlaanderen (1980 - 1985 - 1993 - 2001).
- EMIS, 2002. Industriële emissie van thallium in Vlaanderen (1980 - 1985 - 2001).
- EMIS, 2002. Industriële emissie van vanadium in Vlaanderen (1980 - 1985 - 2001).
- EMIS, 2002. Industriële emissie van beryllium in Vlaanderen (1980 - 1985 - 2001).
- EMIS, 2002. Industriële emissie van kobalt in Vlaanderen (1980 - 1985 - 2001).

-
- EPA, 2006. <http://www.epa.gov/ecotox>
 - excell sheet data Syncera
 - Geerdink R. B., S.M. Schrap, 2004. 'Vergeten' stoffen inde Rijn-Maas monding, RIZA rapport 2004.015X.
 - Hiraide, M, S. Hiramatsu, and H. Kawaguchi, 1994. Evaluation of humic complexes of trace metals in river water by adsorption on indium-treated XAD-2 resin and DEAE-Sephadex A25 anion exchanger. *Fres. J. Anal. Chem.* 348: 758-761.
 - Jackson, B.P. et al., 2005. Characterization of Colloidal and Humic-Bound Ni, and U in the Dissolved Fraction of Contaminated Sediment Extracts.
 - Jeuken, A.B.M., Barreveld H.L., 2004. 'Vergeten' stoffen in Maas en zijrivieren, RIZA rapport 2004.019X. Kalis, E.J.J.; Weng, L.P.; Dousma, F.; Temminghoff, E.J.M.; Van Riemsdijk, W.H., 2006. [Measuring Free Metal Ion Concentrations in Situ in Natural Waters Using the Donnan Membrane Technique](#). *Environmental Science & Technology*; vol. 40 (2006), afl. 3, pag. 955-96.
 - Kramer, K.J.M., Jak, R.G., Hattum, B. van, Hooftman, R.N., 2001. Koper in de Nederlandse oppervlaktewateren; toxiciteit in relatie tot organisch materiaal. In opdracht van RIZA en Stowa. Stowa-rapport nr. 2001.06.
 - Lemaire, E., et al., 2006. Dissolved Trace metal-organic complexes in the Lot-Garonne river system determined using the C18 Sep-Pak system. *Aquat. Geochem.* 12: 21-38.
 - Lide, D.R, 2003. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 84th edition. CRC Press, New York.
 - Lippold, H, A. Mansel, and H. Kupsch, 2005. Influence of trivalent electrolytes on the humic colloid-borne transport of contaminant metals: competition and flocculation effects. *J. Contam. Hydrol.* 76: 337-352.
 - National Pollutant Inventory (<http://www.npi.gov.au/index.html>)
 - Reimann, C en Caritat, P. de, 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Duitsland.
 - Schrap S.M., J.F.N. Maakant, B.A. Vrind, J. van Kesteren. Toenemende cadmium gehalten in de Maas in 2005. RIZA rapport nummer 2006.007.
 - Schriks, M. & P. Schoep, 2006. *Werkingsmechanismen van metalen*. Royal Haskoning rapport 9S2829.01
 - Sujari, A.N.A., H. J. M. Bowen, 1986. Interactions of silver with humates and other species in natural waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* 106, 4, 213-221.
 - Torenbeek en Pelsma, 2007. Protocol toetsen en beoordelen voor de operationele monitoring en toestand- en trendmonitoring. 15 oktober 2007, LBOW-werkgroep MIR, 200701. ISBN: 9789036914338.
 - Toxnet – Hazardous Substances DataBase (<http://toxnet.nlm.nih.gov>)
 - Unsworth, E.R., P. Jones, J.M. Cook, and S.J. Hill, 2005. Uranium speciation in moorland river water samples: a

-
- comparison of experimental results and computer model predictions. J. Environ. Monit. 7: 559-567.
- Van den Berg, G.A. en J.J.G. Zwolsman, 2000. Een nieuwe methode voor inschatting van achtergrondconcentraties aan zware metalen in oppervlaktewater. RIZA-werkdocument 99.200X, Lelystad.
 - Vink, J.P.M., 2005. Heavy metal speciation and uptake rates in aquatic systems: where do sediment-dwellers get their metals? Encyclopedia of Water, 2005
 - VROM, 2003. Vervolgonderzoek essentiële metalen – Bijlage 3: achtergronddocument water.
 - W8140 1.085 "Bepaling van organisch koolstof (TOC en DOC) en stikstof (tN) in oppervlakte- en afvalwater". RWS WD werkvoorschrift, Geaccrediteerd Kwaliteitssysteem Laboratorium (RvA L194)
 - W8140 4.330 "Bepaling van 24 elementen in oppervlaktewater d.m.v. ICP-MS". RWS WD werkvoorschrift, Geaccrediteerd Kwaliteitssysteem Laboratorium (RvA L194)
 - W8140 4.413 "Bepaling van 26 elementen in oppervlaktewater d.m.v. HR-ICP-MS". RWS WD werkvoorschrift, Geaccrediteerd Kwaliteitssysteem Laboratorium (RvA L194)
 - Water in Beeld, 2006. Voortgangsrapportage over het waterbeheer in Nederland. Landelijk bestuurlijk Overleg Water, Den Haag. www.waterinbeeld.nl
 - Water in Beeld, 2007. Voortgangsrapportage over het waterbeheer in Nederland. Landelijk bestuurlijk Overleg Water, Den Haag. www.waterinbeeld.nl
 - Weng, L.; Temminghoff, E.J.M.; Lofts, S.; Tipping, E.; Van Riemsdijk, W.H., 2002. [Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil](#). Environmental Science & Technology; vol. 36, pag. 4804-4810
 - Wikipedia (<http://www.wikipedia.org>)
 - Zwolsman, J.J.G. en Peijnenburg, W.J.G.M., 2006. 2^e-lijnsbeoordeling ecologische risico's in oppervlaktewater – wat te meten in 2007? KIWA rapport: KWR 03.112.
 - Zwolsman, 2007. persoonlijke mededeling Gert-Jan Zwolsman, Kiwa Water Research, augustus 2007.

Analytisch-chemische methoden

Conservering

Bij binnenkomst van de oppervlaktewatermonsters wordt voor het onderzoek naar de opgeloste fractie metalen het monster gefiltreerd over een 0,45 µm filter en aangezuurd. Voorafgaand aan de analyse wordt aan 20 ml monster 0,2 ml interne standaardoplossing (rhodium) en 2 ml geconcentreerd salpeterzuur toegevoegd.

Voor het onderzoek naar het totaal gehalte aan metalen wordt 50 ml van het monster bij binnenkomst aangezuurd en vervolgens na toevoeging van 0,5 ml interne standaardoplossing (rhodium) en 5 ml geconcentreerd salpeterzuur gedestruerd m.b.v. een magnetron conform NEN-EN-ISO 15587-2 en NEN 6961.

Analyse

Oppervlaktewater destrukaten en filtraten worden met ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) gemeten. Het monster wordt daartoe tot een aërosol verstoven en in het plasma gebracht. De in het monster aanwezige verbindingen worden daardoor gedissocieerd tot de samenstellende gedeeltelijk geïoniseerde elementen. De ionen en ionclusters geproduceerd in het plasma worden op grond van hun massa/lading verhouding (m/z) gescheiden in de massaspectrometer en gedetecteerd op een dual-detector systeem.

Brakke en zoute watermonsters worden voorafgaand aan analyse 2 tot 10-voudig verdund om storingen t.g.v de matrix te verminderen.

Er is gebruik gemaakt van 2 typen ICP-MS instrumenten. Een quadrupool-instrument (ELAN 6000 van PerkinElmer) met nominale resolutie en een sectorinstrument (ELEMENT2 van Thermo Finnigan) met hoge resolutie mogelijkheid. De quadrupool-MS heeft een resolutie van ca. 1 amu. Voor de aanwezigheid van storende ionclusters wordt d.m.v. interferentie-correctiefactoren gecorrigeerd. De sector-MS heeft de mogelijkheid om storingen massaspectrometrische te onderscheiden van de te meten elementen.

Kwantitatieve meting

Een gedeelte van de gefiltreerde monsters is met de kwantitatieve methode gemeten conform NEN-EN-ISO 17294-2. Niet alle elementen zijn kwantitatief bepaald, in Tabel 1C is de standaardset weergegeven met daarbij de haalbare gevoeligheid. Hiervoor is in de periode 1997 t/m 2003 standaard ICP-MS (quadrupool) toegepast, in tabel IA zijn de instellingen voor dit instrument weergegeven.

In de jaren 2004 e.v. is hoge resolutie ICP-MS (HR-ICP-MS) toegepast. In tabel ID staan de gebruikte concentratie, massa's en resolutie instellingen voor dit instrument. De instrumentele instellingen voor de HR-ICP-MS staan in tabel IB.

Semi-kwantitatieve meting De elementen die niet met de kwantitatieve methode geanalyseerd worden zijn bepaald met een semi-kwantitatieve screeningmethode op de ELAN 6000 lage resolutie ICP-MS. Voor

beperkte set metalen wordt in dat geval een kalibratie van het ICP-MS systeem op één i.p.v. meerdere concentratieniveaus

Tabel I A Instrumentele instellingen ICP-MS (PerkinElmer ELAN 6000)

Argon flow : 15 l/min
RF power : ca 1100 W
Nebulizer flow : circa 0.8 l/min
Scanning mode : Selected Ion Monitoring (peak Hopping)
Points across peak : 1
Dwell time : 50 ms
Sweeps/reading : 50 ms
Number of replicates : 3
Snelheid peristaltische pomp : 24 rounds per minute

Tabel I B Instrumentele instellingen HR-ICP-MS (Thermo Finnigan ELEMENT2)

Argon flow : 16 l/min
RF power : ca 1250 W
Sample gas flow : circa 1 l/min
Auxillary gas flow : circa 0.9 l/min
Verstuiver flow : 100 µl/min
Scanning mode : Selected Ion Monitoring (peak Hopping)
Sample time : 0.01 ms
Samples per peak : 20
Segment Duration : 0.25 ms
Search Window : 50 ms
Integration Window : 60 ms
Scan type : Escan
Detection mode : both (dual)
Snelheid peristaltische pomp : 4 rounds per minute

Tabel I C Kwantitatief bepaalde elementen in water

Element	Massa	aantoonbaarheidsgrens	Eenheid	Element	Massa	aantoonbaarheidsgrens	Eenheid
Ag	107	1	Mg/l	Mn	55	1	µg/l
Al	27	15	Mg/l	Mo	98	0.05	µg/l
As	75	0.05	Mg/l	Ni	60	0.5	µg/l
B	11	5	Mg/l	Pb	206	0.1	µg/l

Element	Massa	aantoonbaarheidsgrens	Eenheid	Element	Massa	aantoonbaarheidsgrens	Eenheid
Ba	137	0.5	Mg/l	Re (IS)	187	n.v.t.	µg/l
Be	9	0.5	Mg/l	Sb	121	0.05	µg/l
Ca	43	25	Mg/l	Se	77	0.5	µg/l
Cd	111	0.05	Mg/l	Sn	119	0.1	µg/l
Co	59	0.05	Mg/l	Te	128	0.1	µg/l
Cr	52	0.5	Mg/l	Ti	49	1	µg/l
Cu	63	0.1	Mg/l	Tl	205	0.01	µg/l
Fe	57	15	Mg/l	U	238	0.2	µg/l
Ge (IS)	72	nvt	Mg/l	V	51	0.5	µg/l
Mg	24	10	Mg/l	Zn	66	1	µg/l

AG: aantoonbaarheidsgrens; gedefinieerd als de 3 maal de reproduceerbaarheidspreiding van de blancobepaling

IS: interne standaard

Tabel I D Concentraties van de elementen in de standaarden

Element	Resolu	Kalibratierange (µg/l)
Ag, Ba, Be, B, Cd, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, U	400	0,1 – 50 µg/l
Al, Fe, Mg, Zn	4000	1 - 500 µg/l
Cr, Co, Cu, Ni, Ti, V	4000	0,1 - 50 µg/l
As, Mn, Se	10000	0,1 - 50 µg/l
Ca	10000	10 - 5000 µg/l

Uitgangslijst van metalen en andere elementen

Tabel II A Metalen en andere elementen die in de studie zijn meegenomen, met aantoonbaarheidsgrenzen (AG) en aantal gegevens per element (n=58).

Symbool	Element	AG in water (ug/l)	totaal water		na filtratie	
			aantal gegevens	aantal < AG	aantal gegevens	aantal < AG
Ag	zilver	0,01	2783	1134	1151	981
As	arseen	0,1	2994	56	1237	38
Au	goud	0,005	2501	2462	48	48
B	boor	5	3060	4	1148	1
Ba	barium	10	2884	21	125	0
Be	beryllium	0,1	2800	2249	76	76
Bi	bismuth	0,005	2465	451	48	42
Cd	cadmium	0,01	3660	278	2060	76
Ce	cerium	0,1	2501	97	48	36
Co	kobalt	0,1	2849	35	1251	81
Cr	chromium	0,1	3648	262	2040	519
Cs	cesium	0,05	2501	315	48	3
Cu	koper	0,1	3648	8	2060	22
Dy	dysprosium	0,005	2501	551	48	44
Er	erbium	0,005	2501	969	48	45
Eu	europium	0,005	2501	778	48	33
Ga	gallium	0,05	2501	185	48	31
Gd	gadolinium	0,01	2501	189	48	10
Hf	hafnium	0,005	2501	1472	48	48
Hg	kwik	0,01	3627	1774	1910	1874
Ho	holmium	0,001	2501	1348	48	48
In	indium	0,001	2501	933	48	31
Ir	iridium	0,005	2501	2474	48	48
La	lanthaan	0,1	2501	224	48	35
Li	lithium	5	2362	129	48	3
Lu	lutetium	0,005	2501	2071	48	48
Mn	mangaan	5	2992	12	1235	252

Symbool	Element	AG in water (ug/l)	totaal water		na filtratie	
			aantal gegevens	aantal < AG	aantal gegevens	aantal < AG
Mo	molybdeen	0,5	2798	111	1199	22
Nb	niobium	0,05	2501	1913	48	48
Nd	neodymium	0,05	2501	99	48	31
Ni	nikkel	0,5	3660	71	2060	95
Os	osmium	0,005	2501	2500	48	48
Pb	lood	0,5	3660	292	2060	1886
Pd	palladium	0,05	2501	2383	48	48
Pr	praseodymium	0,01	2501	88	48	14
Pt	platina	0,005	2501	2387	48	48
Rb	rubidium	1	2464	8	48	0
Ru	ruthenium	0,005	2501	2413	48	48
Sb	antimoon	0,05	2935	89	1179	11
Sc	scandium	0,5	2501	404	48	21
Se	seleen	0,1	2860	190	76	7
Sm	samarium	0,01	2501	273	48	42
Sn	tin	0,1	2748	1148	1199	1118
Sr	strontium	100	2501	64	48	0
Ta	tantaal	0,001	2501	1580	48	48
Tb	terbium	0,001	2501	1363	48	48
Te	tellurium	0,1	2834	2699	1151	1063
Th	thorium	0,05	2501	798	48	47
Ti	titaan	10	2726	234	1151	1100
Tl	thallium	0,01	2849	353	1179	130
Tm	thulium	0,005	2501	2031	48	48
U	uranium	0,1	2779	31	1199	8
V	vanadium	0,1	2849	52	1199	4
W	wolfraam	0,01	2501	77	48	2
Y	yttrium	0,05	2501	1427	48	48
Yb	ytterbium	0,005	2501	910	48	45
Zn	zink	1	3648	135	2060	168
Zr	zirkonium	0,1	2501	1555	48	48

Tabel II B Metalen en andere elementen die *niet* in de studie zijn meegenomen (n=23).

symbool	element	
Ar	argon	Edelgas
Kr	krypton	Edelgas
Ne	neon	Edelgas
Xe	xenon	Edelgas
P	fosfor	Eutrofiëringprobleem
N	stikstof	eutrofiëringprobleem; niet goed te meten
Ca	calcium	geen direct toxisch probleem
K	kalium	geen direct toxisch probleem
Mg	magnesium	geen direct toxisch probleem
Na	natrium	geen direct toxisch probleem
Al	aluminium	hele hoge natuurlijke achtergrond, alleen toxisch effecten in heel zuur milieu
Fe	ijzer	hele hoge natuurlijke achtergrond, alleen toxisch effecten in heel zuur milieu
Si	silicium	hele hoge natuurlijke achtergrond, komt veel in klei voor
Ge	germanium	wordt als interne standaard bij de analyses gebruikt
Re	renium	wordt als interne standaard bij de analyses gebruikt
Rh	rhodium	wordt als interne standaard bij de analyses gebruikt
Cl	chloor	hele hoge aantoonbaarheidsgrens
Br	broom	niet goed te meten, hoge aantoonbaarheidsgrens
F	fluor	niet goed te meten, hoge aantoonbaarheidsgrens
I	jood	niet goed te meten, hoge aantoonbaarheidsgrens
C	koolstof	niet goed te meten, hoge aantoonbaarheidsgrens
O	zuurstof	niet goed te meten, hoge aantoonbaarheidsgrens
S	zwavel	speciatie in water van belang voor toxiciteit, analyses maken geen onderscheid, alles is S

Toxiciteitgegevens voor metalen.

Cas.Nr.	Element	Tox Vis ChV	Tox Vis ac	Tox ac Dph	Tox ac Alg	PNECchr	PNEC	PNEC	PNEC	PNEC	EFSd
		mg/l	Mg/l	mg/l	mg/l	chr vis	ac vis	ac daph	ac alg	laagste	direct
7440-22-4	Ag (zilver)	0.00016	359	0.00036	0.00095	1.6E-06	0.358917	3.6E-07	9.5E-07	0.00000036	7.51
7440-38-2	As (arseen)	0.08	0.76	4.05	0.10	0.00076	0.00076	0.00405	0.0001	0.0001	5.33
7440-57-5	Au (goud)	0.20	7.80	0.09	1.00	0.002	0.0078	0.00009	0.001	0.00009	5.37
7440-42-8	B (boor)	0.11	4.60	101.00	5.80	0.0011	0.0046	0.101	0.0058	0.0011	4.41
7440-39-3	Ba (barium)	6418	150.00	44.00	343.00	64.18387	0.15	0.044	0.343	0.044	2.98
7440-41-7	Be (beryllium)	0.08	0.08	2.80	1.50	0.0008	8.13E-05	0.0028	0.0015	0.0000813	5.41
7440-69-9	Bi (bismuth)	3635	304	7.83	5.37	36.35087	0.3044	0.007825	0.00537	0.00537	3.80
7440-43-9	Cd (cadmium)	0.0013	0.01	0.0041	0.01	0.000013	0.000013	0.0000041	0.0000056	0.0000041	6.57
7440-45-1	Ce (cerium)	6549	11.20	22.00	2564	65.48693	0.0112	0.022	2.564098	0.0112	3.51
7440-48-4	Co (cobalt)	0.06	0.35	2.00	0.30	0.0006	0.00035	0.002	0.0003	0.0003	4.91
7440-47-3	Cr (chromium)	0.01	0.10	0.44	0.33	0.0001	0.0001	0.00044	0.00033	0.0001	5.33
7440-46-2	Cs (cesium)	143.00	442	5.84	17.36	1.43	0.442224	0.005842	0.01736	0.0058	3.76
7440-50-8	Cu (koper)	0.01	0.10	0.08	0.01	0.000095	0.000095	0.000082	0.0000064	0.0000064	6.39
7429-91-6	Dy (dysprosium)	2.60	15.40	9.10	2974	0.026	0.0154	0.0091	2.973742	0.0091	3.59
7440-52-0	Er (erbium)	7817	557	5421	1.35	78.17396	0.556534	5.421158	0.001345	0.001345	4.33
7440-53-1	Eu (europium)	7103	506	4925	1.35	71.02538	0.505642	4.925423	0.001353	0.001353	4.33
7440-55-3	Ga (gallium)	1.39	19.78	2260	1276	0.0139	0.01978	2.259832	1.275928	0.0139	3.43
7440-54-2	Gd (gadolinium)	7350	10.80	6.80	2878	73.49548	0.0108	0.0068	2.877667	0.0068	3.70
7440-58-6	Hf (Hafnium)	590	6101.00	5785.00	3266	5.9	6.101	5.785	3.266	3.266	1.32
7439-97-6	Hg (kwik)	0.0003	0.0030	0.01	0.01	0.000003	0.000003	0.000007	0.000009	0.000003	6.69
7440-60-0	Ho (holmium)	7708	549	5346	1.34	77.08496	0.548782	5.345639	0.001338	0.001338	4.33
7440-74-6	In (indium)	5366	382	3721	1.19	53.66362	0.382041	3.721431	0.001194	0.001194	4.38
7439-88-5	Ir (iridium)	8984	640	6230	3518	89.83835	0.639575	6.230054	3.517562	0.639575	1.95
7439-91-0	La (lanthaan)	0.26	23.00	24.00	1.30	0.0026	0.023	0.024	0.0013	0.0013	4.34
7439-93-2	Li (lithium)	0.29	4.41	0.20	10.10	0.0029	0.00441	0.000196	0.0101	0.000196	5.07
7439-94-3	Lu (lutetium)	8178	582	5671	1.31	81.77605	0.582178	5.670955	0.001306	0.001306	4.34
7439-96-5	Mn (mangaan)	0.90	12.28	9.74	15.34	0.00902	0.01228	0.009742	0.01534	0.00902	3.60
7439-98-7	Mo (molybdeen)	4484	211.00	3110	1756	44.84042	0.211	3.109566	1.755698	0.211	2.38

Cas.Nr.	Element	Tox Vis ChV	Tox Vis ac	Tox ac Dph	Tox ac Alg	PNECchr	PNEC	PNEC	PNEC	PNEC	EFSd
		mg/l	Mg/l	mg/l	mg/l	chr vis	ac vis	ac daph	ac alg	laagste	direct
7440-03-1	Nb (niobium)	4342	3176	3011	0.62	43.42258	3.175745	3.011242	0.000619	0.000619	4.63
7440-00-8	Nd (neodymium)	6741	9.60	1.40	2640	67.41487	0.0096	0.0014	2.639585	0.0014	4.31
7440-02-0	Ni (nikkel)	0.10	1.04	0.90	13.00	0.00104	0.00104	0.0009	0.013	0.0009	4.49
7440-04-2	Os (osmium)	8891	633	0.01	3481	88.90967	0.632964	0.000007	3.4812	0.000007	6.36
7439-92-1	Pb (lood)	0.02	0.20	0.40	0.09	0.0002	0.0002	0.0004	0.00009	0.00009	5.37
7440-05-3	Pd (palladium)	4974	0.19	0.07	0.02	49.73856	0.00019	0.000065	0.00002	0.00002	5.95
7440-10-0	Pr (praseodymium)	6586	4.50	9.00	2579	65.85742	0.0045	0.009	2.578604	0.0045	3.86
7440-06-4	Pt (platina)	1852	1.19	0.04	707	18.51603	0.00119	0.000039	0.706525	0.000039	5.70
7440-17-7	Rb (rubidium)	3995	284	2770	1.77	39.94593	0.284382	2.770145	0.00177	0.00177	4.22
7440-18-8	Ru (ruthenium)	4724	336	3276	1850	47.23808	0.336296	3.275837	1.849576	0.336296	2.20
7440-36-0	Sb (antimoon)	4.80	3.34	8.60	13.00	0.048	0.00334	0.0086	0.013	0.00334	3.98
7440-20-2	Sc (scandium)	2101	160	1457	1.19	21.01153	0.159585	1.457094	0.00119	0.00119	4.38
7782-49-2	Se (selenium)	0.02	1.00	1.70	0.09	0.0002	0.001	0.0017	0.00009	0.00009	5.37
7440-19-9	Sm (samarium)	7028	10.60	7.60	2752	70.27523	0.0106	0.0076	2.751581	0.0076	3.66
7440-31-5	Sn (tin)	0.08	295.00	35.00	12.00	0.00076	0.295	0.035	0.012	0.00076	4.55
7440-24-6	Sr (strontium)	0.12	51.29	31.86	82.91	0.001244	0.051294	0.031857	0.08291	0.001244	4.36
7440-25-7	Ta (tantaal)	2.92	602	5865	3311	0.02924	0.602079	5.864808	3.31134	0.02924	3.14
7440-27-9	Tb (terbium)	7428	529	5151	1.38	74.27834	0.528801	5.151008	0.001378	0.001378	4.32
13494-80-9	Te (tellurium)	5964	799.50	4136	2335	59.63767	0.7995	4.135716	2.335074	0.7995	1.86
7440-29-1	Th (thorium)	10845	772	7521	0.75	108.4499	0.772074	7.520715	0.000745	0.000745	4.56
7440-32-6	Ti (titaan)	2.27	31.32	1.43	4.79	0.0227	0.03132	0.00143	0.00479	0.00143	4.31
7440-28-0	Tl (thallium)	0.08	0.86	1.70	0.43	0.00078	0.00086	0.0017	0.00043	0.00043	4.77
7440-30-4	Tm (thulium)	7896	562	5475	1.35	78.95635	0.562104	5.475416	0.00135	0.00135	4.33
7440-61-1	U (uranium)	11125	0.80	16.80	4356	111.2499	0.0008	0.0168	4.355917	0.0008	4.53
7440-62-2	V (vanadium)	0.04	0.62	1.80	9.00	0.00041	0.00062	0.0018	0.009	0.00041	4.79
7440-33-7	W (wolfram)	10.05	420	52.18	2.19	0.1005	0.42	0.052177	0.00219	0.00219	4.14
7440-65-5	Y (yttrium)	1.20	14.00	6.20	1627	0.012	0.014	0.0062	1.626973	0.0062	3.74
7440-64-4	Yb (ytterbium)	8088	576	5608	1.36	80.87541	0.575767	5.608497	0.00136	0.00136	4.33
7440-66-6	Zn (zink)	0.04	0.44	0.37	0.10	0.00044	0.00044	0.00037	0.0001	0.0001	5.33
7440-67-7	Zr (zirconium)	0.42	7.83	0.78	1.02	0.004228	0.007829	0.00078	0.001018	0.00078	4.54

aantoonbaarheidsgrens < 0,01 tot 0,03 afhankelijk vd stof

INS	
Literatuur	Niets gevonden in Aquire
Aquire	Gevonden in Aquire
Ecosar	Niets gevonden in Aquire en niets in Literatuur (NB Ecosar-waarde komt uit QSAR)
Artikel -gelockt	Ecosar, maar artikel aanwezig: mogelijk opvragen

Prioriteren van metalen m.b.v. COMMPS

(Bewerking van "Methode voor prioritering met behulp van COMMPS" uit Barreveld *et al.*, 2001)

COMMPS is een rekenmethode waarmee een prioriteitenindex (I_PRIOR) van een stof wordt bepaald met behulp van de concentratie in het milieu en een aantal stofeigenschappen [COMMPS, 1999]. De stof met de hoogste I_PRIOR-waarde heeft de hoogste prioriteit. De I_PRIOR waarde voor een stof is een relatieve waarde, die hoort bij de gegevens uit het desbetreffende onderzoek. De I_PRIOR voor een zelfde stof kan dus aanzienlijk verschillen per studie. Ten eerste omdat de blootstellingcomponent per studie zal verschillen, het voorkomen van een stof in het milieu verschilt immers per plaats en tijd. Bovendien kunnen de randvoorwaarden (schaling) en inputgegevens (toxiciteitgegevens) voor de berekeningen van I_PRIOR per studie verschillen. Dat betekent dat waarden uit verschillende studies niet zondermeer met elkaar te vergelijken zijn, als niet de randvoorwaarden in de berekeningen met elkaar overeenkomen. Verder zijn de onderliggende berekeningen voor organische stoffen en metalen verschillend (bijdrage van de effecten), waardoor de I_PRIOR waarden van metalen en organische stoffen ook niet direct vergelijkbaar zijn

Beschrijving van de methode

De prioriteitenindex wordt verkregen door de vermenigvuldiging van een Index voor de blootstelling en een Index voor de som van een aantal effecten van de stof:

$$\text{Prioriteitenindex} = \text{Blootstellingindex} \times \text{Effectenindex}$$

$$\text{ofwel: } I_{\text{PRIOR}} = I_{\text{EXP}} \times I_{\text{EFF}}$$

Blootstelling

In COMMPS kunnen zowel monitoringgegevens als modelmatige gegevens worden gebruikt. De maximale waarde van de blootstellingindex, I_EXP, bedraagt 10. De I_EXP wordt als volgt berekend:

$$I_{\text{EXP}} (\text{stof } i) = \frac{\log(C_i / (C_{\text{min}} * 10^{-1}))}{\log(C_{\text{max}} / (C_{\text{min}} * 10^{-1}))} * WF$$

C_i = blootstellingconcentratie van stof i uitgedrukt in $\mu\text{g/L}$.

C_{min} = laagste waarde van de concentratieschaal

C_{max} = hoogste waarde van de concentratieschaal

De gebruikte weefactor WF bedraagt 10.

De berekening komt neer op een logaritmische schaling of normalisatie die tot 10 loopt.

Effecten

De effecten voor organische stoffen worden berekend uit de toxiciteit, de bioconcentratiefactor en de humane toxiciteit. De optelsom van de scores hiervan is de effectenindex, I_EFF. Voor metalen worden de indirecte effecten (bioaccumulatie) niet berekend vanwege verschillende redenen zoals het vermogen van vele organismen tot actieve accumulatie en excretie, de essentialiteit van verschillende metalen voor verschillende groepen organismen.

toxiciteit

Toxiciteitwaarden worden met een assessmentfactor omgezet in een PNEC (predicted no-effect concentration). COMMPS geeft voor de chronische toxiciteit voor vis een assessmentfactor van 100 ($PNEC_i = ChV_i / 100$). De PNEC kan echter ook berekend worden uit de acute toxiciteitgegevens met behulp van een assessmentfactor van 1000.

Met de PNEC's worden, op een schaal van 8, de EFS_d-waarden genormaliseerd:

$$EFS_d (\text{ stof } i) = \frac{\log(PNEC_i / (10 * PNEC_{max}))}{\log(PNEC_{min} / (10 * PNEC_{max}))} * WF$$

EFS_d is de toxiciteitbijdrage voor I_EFF.

PNEC_{max} = hoogste waarde van de concentratieschaal

PNEC_{min} = laagste waarde van de concentratieschaal

WF is de weegfactor voor EFS_d en bedraagt 8.

Effect op mensen

Op basis van R-zinnen van de stof (te ontleen aan bijv. safety data sheets) wordt een score opgemaakt voor humane effecten, EFS_h.

Carcinogeniteit, mutageniteit, effecten op reproductie en chronische effecten (oraal) geven een score op een schaal van 0 tot 2.

De weegfactor, de maximale score voor humane toxiciteit, bedraagt dus 2.

Totale weging

De onderlinge maximaal optredende waarden voor EFS_d en EFS_h bedragen 8 en 2.

De effecten worden opgeteld: I_EFF = EFS_d + EFS_h. De maximale score, I_EFF, bedraagt dus 10.

Prioritering

De prioritering wordt uiteindelijk bepaald door het product van de blootstellingindex (genormaliseerde concentratie) en de som van effecten, de effectenindex: I_PRIOR = I_EXP x I_EFF. De

genormaliseerde prioriteit komt daarmee uit op een schaal die loopt tot 100.

Keuzes en aannames in dit rapport

Bepalen van I_EXP

In dit onderzoek wordt voor de bepaling van de blootstellingconcentraties uitgegaan van alle gemeten concentraties in water na filtratie van het water. Omdat de toxiciteit van de metalen voor organismen in het water bepaald wordt door de opgeloste fractie van de metalen in het water, corresponderen de zo berekende blootstellingindices (I_EXP) met de effectenindices (I_EFF). Voor de C_i-waarde uit formule voor I_EXP wordt het gemiddelde van alle gemeten concentraties van een stof op alle locaties in de verschillende jaren genomen. I_EXP is alleen berekend als minimaal 10% van de metingen boven de aantoonbaarheidsgrens lag.

Alle gerapporteerde concentraties 'lager dan de rapportagegrens' zijn op twee verschillende manieren meegenomen. Als eerste is aangenomen dat deze stoffen helemaal niet aanwezig zijn in het water, en is een concentratie van nul µg/l ingevuld. Als tweede is voor die waarden de helft van de rapportagegrens ingevuld. Omdat de schaling van I_EXP logaritmische is, verschillen de I_EXP waarden berekend op beide manieren vrijwel niet. Voor de bepaling van I_EXP is van de helft van de rapportagegrens uitgegaan.

De laagste (C_{min}) en hoogste (C_{max}) waarde van de concentratieschaal die bij de berekeningen van I_EXP zijn gebruikt waren resp. 0,0001 en 2800 µg/l.

Bepalen van I_EFF

Voor het bepalen van de EFS_d-waarde wordt gebruik gemaakt van de acute toxiciteitgegevens voor vis, daphnia en algen en chronische toxiciteitgegevens voor vissen. Gegevens van zowel zoet- als zoutwaterorganismen worden gebruikt. De eindpunten sterfte, groei en reproductie worden meegenomen.

De toxiciteitgegevens worden zo bewerkt dat er één gegeven per soort overblijft. Met deze waarden worden de PNEC berekend met behulp van veiligheidsfactoren [zie voor beschrijving van de methode Berbee *et al.*, 2004].

De herkomst van de toxiciteitdata kan nogal verschillen. Voor sommige stoffen kon gebruik gemaakt worden van toxiciteitgegevens die al in INS (Integrale Normstelling) verband geëvalueerd en beoordeeld zijn. Voor andere stoffen zijn wel gegevens bekend, maar die zijn nog niet volgens INS-criteria geëvalueerd, en tenslotte is er een groep stoffen waarvoor vrijwel geen toxiciteitgegevens voorhanden zijn, zodat deze geschat zijn aan de hand van de structuur van de stof en toxiciteitgegevens voor verwante structuur stoffen (QSAR).

Van veel stoffen, tenslotte, ontbreken de humane toxiciteitgegevens. Daarom is besloten om bij de berekeningen in dit rapport geen differentiatie door humane toxiciteit toe te passen. Er is uitgegaan van een EFS_h van 0.

Hierbij moet opgemerkt worden dat er geringe verschillen in berekende I_EFF-waarden kunnen optreden tussen deze studie en de EU-studie

[COMPPS, 1999], omdat de beschikbaarheid en daardoor de geselecteerde toxiciteitwaarde gebruikt voor de berekening van I_EFF van een stof niet altijd gelijk is in beide studies.

Het gebruik van de assessmentfactoren leiden naar een zogenaamde PNEC (Predicted No Effect Concentration). De laagste PNEC wordt via een bepaalde formule omgerekend tot een score. Er is gekozen voor de variant waarbij de effectscore is gebaseerd op de concentraties zoals die voortkomen uit de toxiciteitexperimenten (gelijk aan opgeloste concentraties). Achtergrondconcentraties zijn aan de effectkant niet meegenomen.

De laagste ($PNEC_{min}$) en hoogste ($PNEC_{max}$) waarde van de concentratieschaal die bij de berekeningen van I_EFF zijn gebruikt waren resp. 0,0000001 mg/l en 10 mg/l.

Indirecte effecten (via doorvergiftiging) worden voor metalen niet meeberekend vanwege verschillende redenen zoals het vermogen van vele organismen tot actieve accumulatie en excretie, de essentialiteit van verschillende metalen voor verschillende groepen organismen.

Omdat het in dit rapport gaat om de risico's voor het aquatisch ecosysteem zijn de humane effecten eveneens buiten beschouwing gelaten.

Door deze aanpassingen kan de effectscore maximaal op 8 uitkomen.

controle van het gebruik van de COMPPS methode

I-EXP en I_EFF worden beiden berekend door een schaling van de blootstellingconcentraties resp. de effectconcentraties. Het maximum en het minimum van de schaal wordt bepaald door de hoogste en laagste concentratie van de dataset. Als de gekozen schaal 'strak' om de dataset past en de dataset gelijk is verdeeld over de hele schaal, is de differentiatie tussen de metalen m.b.v. I_EXP of I_EFF maximaal. Deze beide factoren (I_EXP en I_EFF) samen bepalen de uiteindelijke I_PRIOR. Om beide een vergelijkbare invloed op I_PRIOR te hebben, moet de differentiatie tussen de metalen voor beide factoren van vergelijkbare grootte zijn. Dit is voor de huidige dataset na gegaan door de gemiddelde van I_EXP en I_EFF met hun standaarddeviaties (s.d.) te vergelijken. Voor I_EFF geeft dat een gemiddelde I_EFF waarde van 4,40 met s.d. 1,18; voor I_EXP geeft dat een gemiddelde van 4,89 met s.d. 1,67. Deze vergelijkbare gemiddelden met vergelijkbare s.d. geeft aan dat in deze dataset de bijdrage van I_EFF en I_EXP in de berekening van de I_PRIOR van vergelijkbare grootte is.

Monitoringgegevens.

Tabel V A Monitoringgegevens voor ongefiltreerd oppervlaktewater ('totaal' water).

	Maasstroomgebied						Rijnstroomgebied						Scheldestroomgebied						
	mini- mum	maximu- m	gemidd- elde	aantal gege- vens	aantal < detecti- e- grens	%>DG	minim- um	maximum	gemid- delde	aantal gege- vens	aantal < detecti- e- grens	%>DG	minimu- m	maximu- m	gemiddel- de	aantal gege- vens	aanta- l < detec- tie- grens	%>DG	
Ag	<d.g.	1,98	0,03	845	317	62,49	<d.g.	9,52	0,06	1738	761	56,21	<d.g.	1,36	0,13	200	56	72,00	
As	<d.g.	8,70	1,71	922	13	98,59	<d.g.	35,70	2,10	1872	38	97,97	<d.g.	65,33	6,08	200	5	97,50	
Au	<d.g.	0,02	0,01	779	765	1,80	<d.g.	0,02	0,01	1552	1534	1,16	<d.g.	0,03	0,01	170	163	4,12	
B	2,16	2114,65	84,12	940	1	99,89	<d.g.	9974,15	252,96	1920	3	99,84	50,47	9298,80	1098,15	200	0	100	
Ba	0,08	141,88	37,05	903	1	99,89	<d.g.	919,71	71,70	1811	14	99,23	3,24	473,91	44,25	170	6	96,47	
Be	<d.g.	0,96	0,11	829	732	11,70	<d.g.	42,15	0,14	1801	1428	20,71	<d.g.	36,36	0,40	170	89	47,65	
Bi	<d.g.	11568,6	7	156,22	775	107	86,19	<d.g.	54722,15	135,52	1522	323	78,78	<d.g.	2	494,42	168	21	87,50
Cd	<d.g.	46,42	0,33	1054	17	98,39	<d.g.	1,95	0,06	2319	247	89,35	<d.g.	3,46	0,34	287	14	95,12	
Ce	<d.g.	21,49	1,03	779	18	97,69	<d.g.	19,02	1,07	1552	75	95,17	<d.g.	34,01	2,95	170	4	97,65	

Co	0,04	7,03	0,70	872	3	99,66	<d.g.	476,64	1,18	1783	30	98,32	<d.g.	23,59	1,99	194	2	98,97
Cr	<d.g.	43,15	2,18	1054	48	95,45	<d.g.	30,50	2,25	2307	177	92,33	<d.g.	97,93	7,43	287	37	87,11
Cs	<d.g.	3,01	0,27	779	28	96,41	<d.g.	2,82	0,26	1552	282	81,83	0,03	4,47	0,50	170	5	97,06
Cu	0,35	98,29	4,59	1054	0	100,00	<d.g.	245,65	4,65	2307	7	99,70	<d.g.	94,57	8,80	287	1	99,65
Dy	<d.g.	1,37	0,07	779	220	71,76	<d.g.	1,98	0,08	1552	279	82,02	<d.g.	0,85	0,18	170	52	69,41
Er	<d.g.	0,58	0,03	779	348	55,33	<d.g.	1,14	0,04	1552	533	65,66	<d.g.	0,32	0,05	170	88	48,24
Eu	<d.g.	0,49	0,03	779	309	60,33	<d.g.	0,60	0,04	1552	387	75,06	<d.g.	0,37	0,05	170	82	51,76
Ga	<d.g.	745,30	5,07	779	38	95,12	<d.g.	2783,51	10,01	1552	138	91,11	<d.g.	2163,48	19,65	170	9	94,71
Gd	<d.g.	2,00	0,11	779	36	95,38	<d.g.	2,06	0,13	1552	132	91,49	<d.g.	3,40	0,30	170	21	87,65
Hf	<d.g.	0,34	0,02	779	506	35,04	<d.g.	0,72	0,02	1552	871	43,88	<d.g.	0,91	0,04	170	95	44,12
Hg	<d.g.	0,57	0,02	1051	603	42,63	<d.g.	0,47	0,02	2288	1100	51,92	<d.g.	0,93	0,05	288	71	75,35
Ho	<d.g.	0,21	0,01	779	408	47,63	<d.g.	0,42	0,01	1552	846	45,49	<d.g.	0,11	0,02	170	94	44,71
In	<d.g.	0,09	<d.g.	779	184	76,38	<d.g.	0,24	<d.g.	1552	693	55,35	<d.g.	0,11	0,01	170	56	67,06
Ir	<d.g.	0,01	0,01	779	771	1,03	<d.g.	0,01	0,01	1552	1540	0,77	<d.g.	0,01	0,01	170	163	4,12
La	<d.g.	10,03	0,55	779	59	92,43	<d.g.	8,96	0,72	1552	155	90,01	<d.g.	15,56	1,31	170	10	94,12
Li	0,01	133,63	12,96	740	28	96,22	0,02	439,10	22,30	1461	100	93,16	4,87	556,74	63,87	161	1	99,38
Lu	<d.g.	0,07	0,01	779	683	12,32	<d.g.	0,13	0,01	1552	1277	17,72	<d.g.	0,04	0,01	170	111	34,71
Mn	0,21	969,43	74,29	877	1	99,89	0,78	1518,72	128,49	1921	11	99,43	8,11	1391,41	150,91	194	0	100,00
Mo	<d.g.	18,55	2,58	872	26	97,02	<d.g.	57,57	2,39	1732	80	95,38	<d.g.	75,10	7,94	194	5	97,42
Nb	<d.g.	3,36	0,07	779	666	14,51	<d.g.	2,18	0,08	1552	1138	26,68	<d.g.	3,20	0,11	170	109	35,88
Nd	<d.g.	11,75	0,54	779	13	98,33	<d.g.	9,17	0,58	1552	80	94,85	<d.g.	16,45	1,53	170	6	96,47
Ni	<d.g.	48,02	4,60	1054	10	99,05	<d.g.	141,43	4,42	2319	57	97,54	<d.g.	248,21	11,08	287	4	98,61

Os	<d.g.	<d.g.	0,01	779	779	0,00	<d.g.	<d.g.	0,01	1552	1552	0,00	<d.g.	0,01	0,01	170	169	0,59
Pb	<d.g.	91,37	3,55	1054	43	95,92	<d.g.	34,58	2,36	2319	246	89,39	0,32	68,91	7,19	287	3	98,95
Pd	<d.g.	0,09	0,05	779	772	0,90	<d.g.	0,23	0,05	1552	1491	3,93	<d.g.	0,19	0,06	170	120	29,41
Pr	<d.g.	3,40	0,16	779	8	98,97	<d.g.	2,80	0,18	1552	69	95,55	<d.g.	4,38	0,44	170	11	93,53
Pt	<d.g.	0,02	0,01	779	739	5,13	<d.g.	0,01	0,01	1552	1488	4,12	<d.g.	0,01	0,01	170	160	5,88
Rb	<d.g.	128,90	5,93	767	1	99,87	<d.g.	899,05	10,51	1530	7	99,54	2,68	252,61	28,84	167	0	100,00
Ru	<d.g.	0,06	0,01	779	772	0,90	<d.g.	1,30	0,01	1552	1496	3,61	<d.g.	0,14	0,01	170	145	14,71
Sb	<d.g.	2,87	0,29	862	18	97,91	<d.g.	7,78	0,31	1883	64	96,60	<d.g.	9,59	1,53	190	7	96,32
Sc	<d.g.	17,50	1,62	779	117	84,98	<d.g.	140179,14	92,21	1552	264	82,99	<d.g.	56,63	4,01	170	23	86,47
Se	<d.g.	223,56	3,72	900	56	93,78	<d.g.	730,50	9,99	1790	133	92,57	<d.g.	297,18	54,92	170	1	99,41
Sm	<d.g.	2,14	0,10	779	89	88,58	<d.g.	1,86	0,11	1552	161	89,63	<d.g.	2,47	0,28	170	23	86,47
Sn	<d.g.	207,98	0,59	857	267	68,84	<d.g.	149,68	0,30	1700	827	51,35	<d.g.	169,23	1,34	191	54	71,73
Sr	<d.g.	9585,26	298,25	779	24	96,92	<d.g.	27027,47	734,32	1552	38	97,55	5,43	2	1836,54	170	2	98,82
Ta	<d.g.	0,08	<d.g.	779	507	34,92	<d.g.	0,06	<d.g.	1552	960	38,14	<d.g.	0,04	<d.g.	170	113	33,53
Tb	<d.g.	0,25	0,01	779	410	47,37	<d.g.	0,33	0,01	1552	855	44,91	<d.g.	0,13	0,02	170	98	42,35
Te	<d.g.	1,79	0,11	845	780	7,69	<d.g.	0,92	0,10	1789	1751	2,12	<d.g.	3,00	0,12	200	168	16,00
Th	<d.g.	2,85	0,14	779	343	55,97	<d.g.	498,03	0,49	1552	423	72,74	<d.g.	3,70	0,38	170	32	81,18
Ti	<d.g.	882,94	90,51	829	87	89,51	<d.g.	764,20	125,95	1700	140	91,76	2,50	3023,48	254,22	197	7	96,45
Tl	<d.g.	3,62	0,16	872	18	97,94	<d.g.	1,74	0,04	1783	325	81,77	<d.g.	3,70	0,34	194	10	94,85
Tm	<d.g.	0,08	0,01	779	673	13,61	<d.g.	0,16	0,01	1552	1245	19,78	<d.g.	0,04	0,01	170	113	33,53
U	<d.g.	4,26	0,58	844	1	99,88	<d.g.	15,04	0,73	1735	28	98,39	<d.g.	14,24	1,47	200	2	99,00

V	<d.g.	55,48	3,28	872	12	98,62	<d.g.	193,36	5,19	1783	38	97,87	<d.g.	224,02	20,51	194	2	98,97
W	<d.g.	7,84	0,23	779	3	99,61	<d.g.	1,59	0,13	1552	72	95,36	<d.g.	17,98	0,49	170	2	98,82
Y	<d.g.	5,63	0,18	779	437	43,90	<d.g.	1270,13	1,03	1552	894	42,40	<d.g.	2,87	0,41	170	96	43,53
Yb	<d.g.	0,53	0,03	779	336	56,87	<d.g.	1,06	0,04	1552	492	68,30	<d.g.	0,33	0,05	170	82	51,76
Zn	<d.g.	532,59	28,69	1054	14	98,67	<d.g.	240,87	16,81	2307	116	94,97	<d.g.	461,52	41,62	287	5	98,26
Zr	<d.g.	4,70	0,24	779	490	37,10	<d.g.	5,39	0,30	1552	966	37,76	<d.g.	3,93	0,60	170	99	41,76

Tabel V B Monitoringgegevens voor gefiltreerd oppervlaktewater.

	Maasstroomgebied						Rijnstroomgebied						Scheldestroomgebied					
	minimum	maximum	gemid- delde	aantal gege- vens	aantal < detectie- grens	%>DG	minimum	maximum	gemid- delde	aantal gege- vens	aantal < detectie- grens	%>DG	minimum	maximum	gemid- delde	aantal gege- vens	aantal < detectie- grens	%>DG
Ag	<d.g.	0,43	<d.g.	426	394	7,512	<d.g.	0,29	<d.g.	612	507	17,157	<d.g.	0,82	<d.g.	113	80	29,204
As	<d.g.	2,78	1,171	459	1	99,78	<d.g.	10,4	1,456	665	35	94,737	<d.g.	11,37	3,944	113	2	98,23
Au	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
B	14,6	150,6	51,33	426	0	100	28,74	1582	196,5	609	0	100	<d.g.	2133	1015	113	1	99,115
Ba	11,1	88,7	46,57	45	0	100	29,9	144,8	63,77	77	0	100	35,71	37,91	36,91	3	0	100
Be	<d.g.	<d.g.	<d.g.	48	48	0	<d.g.	0,033	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Bi	<d.g.	0,009	<d.g.	20	16	20	<d.g.	0,039	<d.g.	25	23	8	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Cd	<d.g.	47,83	0,413	781	10	98,72	<d.g.	2,6	0,044	1003	57	94,317	<d.g.	1,58	0,154	276	9	96,739
Ce	<d.g.	0,789	0,123	20	17	15	<d.g.	0,995	0,14	25	18	28	<d.g.	0,229	0,117	3	1	66,667
Co	<d.g.	1,838	0,255	474	46	90,3	<d.g.	1,836	0,33	664	30	95,482	<d.g.	1,68	0,68	113	5	95,575
Cr	<d.g.	5,66	0,571	761	65	91,46	<d.g.	8,84	0,545	1003	277	72,383	<d.g.	10,95	0,277	276	177	35,87
Cs	0,05	0,535	0,174	20	0	100	<d.g.	0,429	0,157	25	3	88	0,121	0,247	0,177	3	0	100
Cu	<d.g.	15,83	2,054	781	6	99,23	<d.g.	8,14	2,485	1003	5	99,501	<d.g.	8,33	2,791	276	11	96,014
Dy	<d.g.	0,05	<d.g.	20	19	5	<d.g.	0,1	0,011	25	22	12	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0

Er	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	0,095	0,008	25	22	12	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Eu	<d.g.	0,037	0,005	20	17	15	<d.g.	0,037	0,016	25	13	48	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Ga	0,03	0,082	0,05	20	13	35	<d.g.	0,142	<d.g.	25	18	28	0,07	0,17	0,103	3	0	100
Gd	<d.g.	0,083	0,04	20	1	95	<d.g.	0,159	0,043	25	6	76	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Hf	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Hg	<d.g.	0,013	<d.g.	682	676	0,88	<d.g.	0,195	<d.g.	951	933	1,8927	<d.g.	0,046	<d.g.	277	265	4,3321
Ho	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
In	<d.g.	0,006	0,001	20	5	75	<d.g.	0,002	<d.g.	25	23	8	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Ir	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
La	<d.g.	0,789	<d.g.	20	17	15	<d.g.	1,961	0,173	25	16	36	<d.g.	0,116	<d.g.	3	233	333
Li	<d.g.	23,98	11,13	20	1	95	<d.g.	84,45	28,56	25	2	92	54,46	88,64	72,98	3	0	100
Lu	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Mn	<d.g.	136,7	22,5	459	93	79,74	<d.g.	861,4	64,74	663	155	76,621	<d.g.	124,5	40,21	113	4	96,46
Mo	<d.g.	9,4	2,505	474	2	99,58	<d.g.	19,87	2,181	612	19	96,895	<d.g.	20,7	8,391	113	1	99,115
Nb	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Nd	<d.g.	0,286	0,071	20	11	45	<d.g.	0,643	0,093	25	18	28	<d.g.	0,201	0,067	3	233	333
Ni	<d.g.	29,76	3,04	781	21	97,31	<d.g.	12,45	2,165	1003	68	93,22	<d.g.	9,78	4,404	276	6	97,826
Os	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Pb	<d.g.	5,55	<d.g.	781	691	11,52	<d.g.	15,86	<d.g.	1003	957	4,5862	<d.g.	6,18	<d.g.	276	238	13,768
Pd	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Pr	<d.g.	0,142	0,025	20	1	95	<d.g.	0,22	0,029	25	10	60	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Pt	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0

Rb	3,1	7,104	5,245	20	0	100	5,562	39,11	10,83	25	0	100	32,4	38,28	35,05	3	0	100
Ru	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Sb	0,05	2,46	0,398	454	0	100	<d.g.	4,662	0,452	612	9	98,529	<d.g.	5,1	1,766	113	2	98,23
Sc	<d.g.	1,898	0,922	20	6	70	<d.g.	2,15	0,684	25	12	52	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Se	<d.g.	5,503	1,143	48	7	85,42	<d.g.	150,2	17,86	25	0	100	87,49	125	108,7	3	0	100
Sm	<d.g.	0,03	<d.g.	20	18	10	<d.g.	0,117	0,013	25	21	16	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Sn	<d.g.	0,76	<d.g.	474	458	3,376	<d.g.	0,57	<d.g.	612	568	7,1895	<d.g.	1,49	<d.g.	113	92	18,584
Sr	180	661,7	325,4	20	0	100	246,6	2660	937,1	25	0	100	2373	3238	2706	3	0	100
Ta	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Tb	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Te	<d.g.	0,15	<d.g.	426	424	0,469	<d.g.	0,26	<d.g.	612	571	6,6993	<d.g.	1,4	<d.g.	113	68	39,823
Th	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	0,056	<d.g.	25	24	4	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Ti	<d.g.	165,2	5,824	426	405	4,93	<d.g.	335,3	7,289	612	585	4,4118	<d.g.	298,9	<d.g.	113	110	2,6549
Tl	<d.g.	1,8	0,186	454	10	97,8	<d.g.	0,44	0,018	612	112	81,699	<d.g.	1,58	0,182	113	8	92,92
Tm	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
U	0,13	5,52	0,616	474	0	100	<d.g.	1,845	0,694	612	6	99,02	<d.g.	3,07	1,425	113	2	98,23
V	0,22	3,079	1,254	474	0	100	<d.g.	30,17	1,356	612	2	99,673	<d.g.	27,27	4,317	113	2	98,23
W	0,38	1,242	0,708	20	0	100	<d.g.	0,552	0,268	25	2	92	0,345	0,415	0,368	3	0	100
Y	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Yb	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	0,088	0,009	25	22	12	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0
Zn	<d.g.	144,1	11,49	781	21	97,31	<d.g.	58,36	4,904	1003	123	87,737	<d.g.	34,76	9,584	276	24	91,304
Zr	<d.g.	<d.g.	<d.g.	20	20	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	25	25	0	<d.g.	<d.g.	<d.g.	3	3	0

Berekende waarden voor I_EXP, I_EFF en I_PRIOR.

	I_EFF		I_EXP			I_PRIOR			
		alle stroom- gebieden	Maas	Rijn	Schelde	alle stroom- gebieden	Maas	Rijn	Schelde
Ag	7,51	3,74	3,65	3,75	3,93	28,04	27,38	28,13	29,51
As	5,33	6,15	6,00	6,11	6,62	32,82	32,00	32,61	35,33
Au	5,37	3,20	3,20	3,20	3,20	17,17	17,17	17,17	17,17
B	4,41	8,70	7,94	8,63	9,48	38,35	35,01	38,06	41,78
Ba	2,98	8,00	7,89	8,06	7,77	23,86	23,55	24,03	23,20
Be	5,41	4,74	4,74	4,74	4,74	25,63	25,63	25,63	25,63
Bi	3,80	3,29	3,23	3,33	3,20	12,47	12,26	12,66	12,13
Cd	6,57	5,09	5,46	4,32	4,96	33,42	35,88	28,39	32,59
Ce	3,51	5,02	4,95	5,07	4,94	17,62	17,40	17,80	17,36
Co	4,91	5,36	5,23	5,35	5,72	26,32	25,68	26,28	28,10
Cr	5,33	5,61	5,64	5,64	5,42	29,94	30,08	30,06	28,92
Cs	3,76	5,00	5,02	4,98	5,03	18,81	18,89	18,73	18,92
Cu	6,39	6,36	6,29	6,39	6,45	40,68	40,22	40,84	41,24
Dy	3,59	3,62	3,39	3,78	3,20	13,01	12,16	13,58	11,48
Er	4,33	3,48	3,20	3,64	3,20	15,05	13,83	15,77	13,83
Eu	4,33	3,73	3,52	3,88	3,20	16,13	15,23	16,79	13,83
Ga	3,43	4,47	4,45	4,44	4,75	15,32	15,27	15,21	16,29
Gd	3,70	4,28	4,28	4,33	3,55	15,87	15,84	16,06	13,16
Hf	1,32	3,20	3,20	3,20	3,20	4,22	4,22	4,22	4,22
Hg	6,69	3,56	3,55	3,56	3,57	23,81	23,75	23,83	23,87
Ho	4,33	2,37	2,37	2,37	2,37	10,26	10,26	10,26	10,26
In	4,38	2,49	2,61	2,39	2,37	10,90	11,42	10,45	10,36
Ir	1,95	3,20	3,20	3,20	3,20	6,23	6,23	6,23	6,23
La	4,34	5,03	4,91	5,12	4,76	21,83	21,34	22,24	20,68
Li	5,07	7,56	7,16	7,64	8,12	38,34	36,34	38,78	41,22
Lu	4,34	3,20	3,20	3,20	3,20	13,87	13,87	13,87	13,87
Mn	3,60	7,90	7,53	8,07	7,82	28,41	27,08	29,01	28,12
Mo	2,38	6,47	6,39	6,32	7,01	15,38	15,20	15,03	16,68
Nb	4,63	4,38	4,38	4,38	4,38	20,27	20,27	20,27	20,27
Nd	4,31	4,73	4,61	4,81	4,74	20,41	19,89	20,74	20,44
Ni	4,49	6,45	6,49	6,32	6,68	28,93	29,12	28,35	29,97
Os	6,36	3,20	3,20	3,20	3,20	20,32	20,32	20,32	20,32
Pb	5,37	5,61	5,63	5,60	5,63	30,16	30,24	30,07	30,24
Pd	5,95	4,38	4,38	4,38	4,38	26,08	26,08	26,08	26,08
Pr	3,86	4,09	4,04	4,16	3,55	15,79	15,62	16,07	13,72
Pt	5,70	3,20	3,20	3,20	3,20	18,20	18,20	18,20	18,20
Rb	4,22	7,10	6,77	7,14	7,75	30,01	28,60	30,18	32,73
Ru	2,20	3,20	3,20	3,20	3,20	7,02	7,02	7,02	7,02
Sb	3,98	5,62	5,44	5,51	6,21	22,36	21,66	21,93	24,72
Sc	4,38	5,86	5,90	5,85	5,56	25,64	25,82	25,60	24,35
Se	5,37	7,15	5,99	7,40	8,33	38,41	32,21	39,77	44,76
Sm	3,66	3,82	3,64	3,94	3,55	13,97	13,34	14,43	13,00
Sn	4,55	4,77	4,75	4,77	4,84	21,71	21,60	21,72	22,04
Sr	4,36	9,35	8,89	9,44	9,98	40,77	38,78	41,15	43,53
Ta	3,14	2,37	2,37	2,37	2,37	7,44	7,44	7,44	7,44

Tb	4,32	2,37	2,37	2,37	2,37	10,23	10,23	10,23	10,23
Te	1,86	4,76	4,74	4,75	4,87	8,87	8,83	8,86	9,08
Th	4,56	4,38	4,38	4,38	4,38	19,97	19,96	19,97	19,96
Ti	4,31	7,34	7,31	7,35	7,38	31,60	31,48	31,65	31,80
Tl	4,77	4,73	5,06	3,91	5,05	22,58	24,12	18,66	24,07
Tm	4,33	3,20	3,20	3,20	3,20	13,83	13,83	13,83	13,83
U	4,53	5,76	5,67	5,73	6,10	26,09	25,69	25,97	27,65
V	4,79	6,16	6,04	6,08	6,67	29,49	28,90	29,09	31,95
W	4,14	5,52	5,74	5,24	5,41	22,85	23,78	21,72	22,39
Y	3,74	4,38	4,38	4,38	4,38	16,38	16,38	16,38	16,38
Yb	4,33	3,51	3,20	3,69	3,20	15,18	13,82	15,96	13,82
Zn	5,33	7,00	7,18	6,75	7,09	37,31	38,27	35,99	37,84
Zr	4,54	4,74	4,74	4,74	4,74	21,50	21,50	21,50	21,50

I_EXP is berekend met de opgeloste concentraties (oppervlaktewatermonsters na filtratie).
vet: I_EXP en I_PRIOR voor elementen waarvan meer dan 10% van de metingen boven de
aantoonbaarheidsgrens lag.
cursief: I_EXP en I_PRIOR voor elementen waarvan minder dan 10% van de metingen
boven de aantoonbaarheidsgrens lag.

Relatie DOC en metaalconcentraties in MWTL-kader.

Onderstaande tabel toont dat er een sterk verband is tussen DOC en de concentratie voor de bekende metalen, zoals Cu, Zn en in lichtere mate Pb. Cd wijkt van dit patroon af, maar de concentraties waren zodanig laag dat een patroon lastig is af te leiden. De niet gangbare metalen vertonen een minder duidelijke relatie. Co en V vertonen wel een verband, maar voor Mo, Sb, B, Tl en U is geen duidelijk verband te vinden. Voor Tl zou dat, net als voor Cu, veroorzaakt kunnen worden door de lage concentraties. Van Co is bekend dat het vooral bindt aan ijzer- en mangaanoxides. Mogelijk bindt Co vooral aan opgeloste DOC-oxide-verbindingen. Voor de overige 'vergeten metalen' waren of te weinig gegevens beschikbaar per locatie (2 à 3 per locatie) of de meetgegevens lagen te ver beneden de aantoonbaarheidsgrens om een relatie te kunnen afleiden.

Metaal	LOBPTN	WIENE	EEFDE	GOUDHVN	GENMDN	ZWOLLE	AMSDAM	EIJSDPTN	Eindoordeel
Cu	0	++	++	+	++	+	++	+	++
Zn	-	++	++	+	++	+	++	++	++
Pb*	0	+	+	+	+	+	+	+	+
Cd*	0	0	0	0	++	0	0	-	0
Co	+	++	+	0	+	0	+	+	+
V	+	+	0	0	++	+	-	+	+
Sb	+	-	0	0	-	+	0	+	0
B	+	--	-	0	--	+	0	++	0
Tl*	0	0	0	0	+	0	0	+	0
U	-	-	-	+	0	-	+	+	0
Mo	+	-	--	0	--	-	-	++	-
Data	242	42	16	25	25	8	25	480	

++ = sterk positief, + = positief, 0 = geen verband, - = negatief, -- = sterk negatief

* voor deze stoffen liggen de waarden dichtbij de aantoonbaarheidsgrens, waardoor de relaties een hogere onbetrouwbaarheid hebben.