



## **Sleutelfactor Toxiciteit**

# **Update methodiek berekening biobeschikbaarheid in de ESF-toxiciteit Chemie Rekentool**

Versie: 18 oktober 2021

# **Update methodiek berekening biobeschikbaarheid in de ESF-toxiciteit Chemie Rekentool**

**Versie: 18 oktober 2021**

**Auteurs:**

Rianne van den Meiracker  
Wilko Verweij

## Inhoudsopgave

Samenvatting .....	4
1 Introductie.....	5
1.1 Introductie ESF-toxiciteit Chemie rekentool.....	5
1.2 Fase I.....	6
1.3 Fase II.....	6
2 Methode.....	7
2.1 Fase I.....	7
2.1.1 Metalen.....	7
2.1.2 Organische stoffen.....	11
2.2 Fase II.....	14
3 Resultaten en discussie.....	16
3.1 Fase I.....	16
3.1.1 Metalen.....	16
3.1.2 Organische stoffen.....	18
3.2 Fase II.....	19
4 Conclusie en aanbevelingen .....	22
5 Bronnen .....	23
A Metaal concentratie in Rijkswateren en regionale wateren .....	24
B Concentraties in CHEAQS .....	25
C Uitgebreide resultaten en toelichting eerste fase .....	27
C.1 Metalen.....	27
C.2 Organische stoffen.....	34
D Resultaten en toelichting in fase.....	39
E Waarschuwingen .....	42
Verantwoording.....	43

## Samenvatting

Voor de kennisimpuls toxiciteit is onderzoek gedaan naar verbeteringen in de berekening van de biobeschikbaarheid van stoffen in de ecologische sleutelfactor (ESF) Toxiciteit-Chemie Rekentool, de verbeteringen worden in deze rapportage toegelicht en onderbouwd. De ESF Toxiciteit-Chemie Rekentool (in het vervolg afgekort tot Chemie Rekentool) wordt gebruikt door o.a. waterschappen voor het toetsen van de waterkwaliteit van een waterlichaam, uitgedrukt als toxische druk van alle in het waterlichaam aanwezige stoffen. De toxische druk van een watermonster wordt bepaald door het percentage mogelijk beïnvloede aquatische soorten in een waterlichaam, ook wel de meer stoffen Potentieel Aangetaste Fractie (ms-PAF) genoemd. Voor het berekenen van de toxische druk van een watermonster is het noodzakelijk om een aantal gegevens van het watermonsters te weten, zoals welke stoffen er in het monster aanwezig zijn en in welke concentratie. Om met behulp van gemeten concentraties stoffen de toxische druk te berekenen is het van belang de gemeten concentratie om te rekenen naar de biobeschikbare concentratie, dat wil zeggen de concentratie stoffen die beschikbaar is voor opname door planten en dieren. De biobeschikbaarheid kan afgeleid worden van de gemeten concentratie door middel van correctie op de aanwezigheid van enkele parameters die de biobeschikbaarheid beïnvloeden, zoals de concentratie zwevend stof, de pH en de watertemperatuur. Voor parameters wordt in de ms-PAF berekeningen gebruik gemaakt van een standaardwaarde, tenzij door de gebruiker een specifieke, gemeten waarde wordt ingevoerd. Door het invoeren van specifieke, gemeten waardes kan er rekening gehouden worden met lokale condities, waardoor de berekening van de toxische druk locatie specifiek wordt.

In deze studie is de invloed van het gebruik van verschillende mogelijke standaardwaarden op de biobeschikbaarheid van stoffen, en zo uiteindelijk de toxische druk, van een monster onderzocht. Dit is onderzocht voor de parameters zwevend stof, organisch koolstof in zwevend stof en opgelost organisch koolstof. Daarnaast is de invloed van de evenwichtsconstanten  $K_{oc}$  en  $K_d$  onderzocht en is de invloed van complexvormer EDTA op de toxische druk geanalyseerd. Uit deze studie is gebleken dat het gebruik van een standaardwaarde voor zwevend stof en organisch koolstof (opgelost en in zwevend stof) kan leiden tot een mogelijke onder- of overschatting van de biobeschikbaarheid en zo tot een onder- of overschatting van de berekende toxische druk van een monster, de grootte van de variatie verschilt per parameter. Het voorstel is daarom om een waarschuwing in de tool te bouwen voor de gebruiker, zodat deze geattendeerd wordt op de mogelijke consequenties van het gebruiken van een standaardwaarde voor deze parameters. Complexvormer EDTA is in staat om metalen te binden en zo de concentratie vrije ionen te verminderen. De invloed van EDTA is momenteel niet ingebouwd in de Chemie rekentool, maar uit het huidige onderzoek blijkt dat de aanwezigheid van EDTA in een watermonster kan leiden tot een overschatting van de toxiciteit, maar hoe groot deze overschatting is en voor welke metalen deze het grootst is moet aan de hand van realistische metaalconcentraties bepaald worden. Om die reden zijn er correctieformules opgesteld, waarmee de concentratie vrije ionen gecorrigeerd wordt voor de aanwezigheid van EDTA.

Dit document bevat nieuwe kennis over speciatie, vooral over de rol van de complexvormer EDTA, die net als opgeloste organische stof (DOC) goed metalen kan binden. De kennis in dit document is nog niet verankerd in de Chemietool. De chemietool zelf werkt voor metalen conform de ESFTOX1 ([STOWA 2016-15A.pdf](#), pagina 120 e.v.).

## 1 Introductie

In het huidige project is de ESF-toxiciteit Chemie rekentool (in het vervolg afgekort tot Chemie rekentool) geanalyseerd om de werking en betrouwbaarheid van de tool te onderzoeken. De analyse bestaat uit twee verschillende fases. In de eerste fase is een verkennende analyse gedaan van een aantal parameters binnen de tool. Op basis van de resultaten uit de eerste fase is in de tweede fase een gedetailleerde analyse gedaan en worden er een aantal aanbevelingen gedaan om de Chemie rekentool en de betrouwbaarheid van deze tool te verbeteren.

### 1.1 *Introductie ESF-toxiciteit Chemie rekentool*

In de Chemie rekentool kan met behulp van verschillende parameters de toxische druk van een waterlichaam berekend worden. De toxische druk van een waterlichaam is afhankelijk van de hoeveelheid stoffen aanwezig in een waterlichaam en de biobeschikbare concentratie van deze stoffen. Door de totale concentratie in het waterlichaam te corrigeren voor de biobeschikbaarheid van stoffen in dat water kan de biobeschikbare concentratie van een stof afgeleid worden (Ecologische Sleutelfactor).

Om de totale concentratie in het water te bepalen is de invoer van enkele gegevens in de Chemie Rekentool noodzakelijk:

- Sample code: deze code moet identiek zijn voor alle stoffen die behoren tot hetzelfde sample;
- Compartment: het compartiment waarin de stof is gemeten, in de huidige versie kan alleen de optie 'surface water' worden geselecteerd;
- Pretreatment: voorbehandeling van het monster, d.w.z. of het om een gefilterd monster (F = gefiltreerd met een 0,45 µm) gaat of niet (T = totaal);
- Aquocode; aquocode<sup>1</sup> van de desbetreffende stof;
- MeasuredValue: de gemeten waarde van de desbetreffende stof;
- Unit: de eenheid van de gemeten waarde, voor alle toxische stoffen die ingevoerd worden moet de eenheid van µg/l gebruikt worden, voor overige parameters verschillen de eenheden.
- Waarden onder de rapportagegrens worden niet meegenomen, omdat voor nieuwe stoffen de norm soms zeer laag kan zijn. Dat zou een groot effect kunnen hebben op het resultaat.

Daarnaast wordt in de Chemie-Rekentool gebruik gemaakt van parameters waarmee de biobeschikbare concentratie van de totale concentratie afgeleid kan worden. Wanneer specifieke waarden voor deze parameters ontbreken, wordt gebruik gemaakt van een standaardwaarde. Deze niet noodzakelijk te meten parameters, met de bijbehorende standaardwaarde, zijn als volgt:

- TSS: zwevend stof concentratie: 5 (mg/L),
- POC: organische koolstof in zwevend stof: 100000 (mg/kg);
- DOC: opgelost organisch koolstof: 5 (mg/L);
- Ca: ongefilterde concentratie in water: 100000 (µg/l);
- Mg: ongefilterde concentratie in water: 150000 (µg/l);
- Na: ongefilterde concentratie in water: 50000 (µg/l);
- Cl: ongefilterde concentratie in water: 50000 (µg/l);
- pH: zuurgraad: 7;
- T<sub>w</sub>: watertemperatuur: 15 °C.

Indien voor een van bovenstaande parameters geen specifieke metingen zijn gedaan dan wordt er gebruik gemaakt van een standaardwaarde.

---

<sup>1</sup> [Domeintabellen - Overzicht \(rws.nl\)](http://rws.nl)

## **1.2 Fase I**

In de eerste fase van het huidige project is onderzocht welk effect het gebruiken van een standaardwaarde op biobeschikbaarheid en daarmee de toxische druk van een watermonster heeft, dit is onderzocht voor de parameters TSS, DOC en POC, omdat deze drie parameters het meeste bepalend zijn.

Daarnaast is de invloed van de verdelingscoëfficiënten  $K_{oc}$  en  $K_d$  onderzocht. De  $K_d$  beschrijft de verdeling van contaminanten over zwevend stof en water. Organische contaminanten binden vooral aan de fractie organisch koolstof, daarom wordt de verdeling van organische stoffen

gecorrigeerd voor het percentage organische koolstof. Momenteel hebben de verdelingscoëfficiënten  $K_{oc}/K_d$  een vaste waarde in de Chemie rekentool. Uit onderzoek is gebleken dat variatie in de  $K_{oc}$  kan leiden tot grote variatie in de vrije concentratie van stoffen. In een andere studie is onderzoek gedaan naar de invloed van complexvormer EDTA op de verdeling van metalen over verschillende fracties (Roskam et al., 2019). Uit een eerdere notitie in het kader van de Kennisimpuls is gebleken dat sommige metalen, zoals nikkel, sterk binden aan EDTA. De invloed van complexvormers is momenteel niet opgenomen in de Chemie rekentool, hierdoor kan de toxiciteit van een watermonster mogelijk overschat worden. In het huidige project is daarom ook de invloed van EDTA op de toxische druk van een monster geanalyseerd.

De resultaten uit de eerste fase van dit onderzoek hebben geleid tot de aanbeveling om enkele waarschuwingen met betrekking tot in- en uitvoer van data en de betrouwbaarheid van deze data in te bouwen, zie Bijlage E.

## **1.3 Fase II**

In de tweede fase van het huidige project is in detail onderzocht wat het effect van EDTA is op de concentratie vrije ionen van enkele metalen. Deze analyse heeft geresulteerd in een aantal metaal-specifieke beschikbaarheidsformules, waarbij de concentratie vrije ionen gecorrigeerd wordt voor de aanwezigheid van EDTA.

## 2 Methode

### 2.1 Fase I

In de gevoeligheidsanalyse is de gevoeligheid van de Chemie rekentool getest door middel van variatie in verschillende parameters. De uitkomst van de Chemie rekentool is uitgedrukt als meer stoffen Potentieel Aangetaste Fractie (msPAF): de fractie (van 0 tot 1) mogelijk beïnvloede aquatische soorten in een waterlichaam door de in dat waterlichaam aanwezige stoffen. De uitkomsten van de gevoeligheidsanalyse zijn echter uitgedrukt als individuele PAF, dat wil zeggen de fractie mogelijk beïnvloede aquatische soorten door één stof, omdat zo de invloed van de verschillende parameters op de voorspelde effecten van individuele stoffen beter in kaart gebracht kan worden. De gevoeligheidsanalyse is apart uitgevoerd voor metalen en organische stoffen.

Binnen de Chemie rekentool wordt gerekend met een aantal standaardwaarden. Tenzij anders aangegeven zijn de berekeningen in de gevoeligheidsanalyse gebaseerd op de volgende standaardwaarden:

**Tabel 1: Overzicht van de standaardwaarden van de niet noodzakelijke parameters.**

TSS(mg/L)	POC(mg/kg)	DOC(mg/L)	pH(-)	Tw(°C)	Ca(ug/L)	Mg(ug/L)	Na(ug/L)	Cl(ug/L)
5	100000	5	7	15	100000	15000	50000	50000

Hieronder zal de werkwijze voor het uitvoeren van de gevoeligheidsanalyse voor metalen en organische stoffen worden toegelicht.

#### 2.1.1 Metalen

In de gevoeligheidsanalyse voor metalen is een 6-tal metalen meegenomen: nikkel, koper, lood, zink, kobalt en uranium. De metalen nikkel, koper, lood en zink zijn gekozen omdat deze in een eerdere analyse van Deltares naar voren kwamen als sterk bindend aan EDTA en/of DOC. Kobalt is aan de analyse toegevoegd, omdat op basis van metaaleigenschappen verwacht werd dat dit metaal ook sterk reageert met EDTA. De analyselijst is aangevuld met uranium, een metaal dat vaak de KRW norm overschrijdt (Oste et al, 2018). In de gevoeligheidsanalyse wordt de invloed van verschillende parameters op de PAF-waarde van de bovengenoemde metalen berekend. Voor de berekeningen is gebruik gemaakt van een vaste concentratie van de verschillende metalen als uitgangspunt. Deze concentratie is zo gekozen dat de PAF-waarde rond de 1% ligt, dat wil zeggen dat 1% van de aquatische soorten effect ondervindt bij deze concentratie. Het vaststellen van de PAF van de verschillende metalen is gedaan onder standaard condities, dat wil zeggen dat er voor de berekening is uitgegaan van de standaardwaarden van de parameters uit tabel 1. De berekening van de PAF van metalen is gedaan in twee stappen. In de eerste stap is de totale concentratie van een metaal omgerekend naar de concentratie opgelost metaal volgens de volgende formule:

$$\text{Opgeloste fractie metaal} = 1 / (1 + \text{TSS} * 10^{-6} * K_d)$$

In de tweede stap is met behulp van metaalspecifieke complexeringsformules de fractie vrije ionen uitgerekend. Voor de metalen in deze analyse zijn deze formules als volgt:

Fractie Co ionen

$$= 10^{(1,0766 + 1,0133 * \log(\text{opgeloste Co concentratie}) - 0,19212 * \text{pH} - 0,0041586 * \text{DOC} - 1,3787e-06 * \text{Ca}) / \text{opgeloste Co concentratie}}$$

Fractie Cu ionen

$$= 10^{(-7,3295 + 1,7941 * \log(\text{opgeloste Cu concentratie}) - 2,0364 * \log(\text{DOC}) + 1,8044 * \log(\text{Ca}) - 0,33617 * \text{pH} - 1,48e-05 * \text{Ca}) / \text{opgeloste Cu concentratie}}$$

Fractie Ni ionen

$$= 10^{(-2,6476 + 1,0748 * \log(\text{opgeloste Ni concentratie}) + 0,83397 * \log(\text{Ca}) - 0,19093 * \text{pH} - 0,0102 * \text{DOC} - 7,0743e-06 * \text{Ca}) / \text{opgeloste Ni concentratie}}$$

Fractie Pb ionen

$$= 10^{(0,97883 + 1,1816 * \log(\text{opgeloste Pb concentratie}) - 0,98543 * \log(\text{DOC}) + 0,26464 * \log(\text{Ca}) - 0,51543 * \text{pH}) / \text{opgeloste Pb concentratie}}$$

Fractie Zn ionen

$$= 10^{(0,75785 + 1,0961 * \log(\text{opgeloste Zn concentratie}) - 0,050913 * \log(\text{DOC}) - 0,048873 * \log(\text{Ca}) - 0,14668 * \text{pH} - 0,01287 * \text{DOC}) / \text{opgeloste Zn concentratie}}$$

Voor uranium is geen metaalspecifieke complexeringsformule opgesteld.

In tabel 2 staat per metaal aangegeven met welke concentratie de gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd en welke PAF-waarde daarmee correspondeert. De PAF-waarde is bepaald aan de hand van de concentratie vrij beschikbare ionen. Dit betekent dat de concentratie per metaal in tabel 2 eerst is omgerekend naar de opgeloste concentratie en vervolgens wordt omgerekend naar de concentratie vrije ionen. De eigenschappen van de metalen verschillen en daarom kan de vrije fractie ionen voor een metaal relatief hoog of juist erg laag zijn ten opzichte van de totale concentratie. Lood heeft bijvoorbeeld een erg hoge concentratie. Dit kan verklaard worden door het feit dat lood een erg hoge  $K_d$  heeft, sterk bindt aan deeltjes in het water en er daardoor slechts een kleine fractie lood opgelost in het water is.

**Tabel 2: Overzicht gekozen standaard concentraties van metalen met PAF waarde berekend met standaardwaarden.**

Stofnaam	Concentratie (ug/L)	PAF-waarde (%)
Nikkel	55	1,02%
Koper	114	1,02%
Lood	5750	1,00%
Zink	61	1,02%
Kobalt	18,5	1,01%
Uranium	37	1,01%

### 2.1.1.1 DOC

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van DOC op de PAF van metalen is uitgevoerd met DOC concentraties van 0, 2,5, 5, 10 en 25 mg/L.



### 2.1.1.2 TSS

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van TSS op de PAF van metalen is uitgevoerd met TSS concentraties van 0, 2,5, 5, 10 en 25, 45 en 100 mg/L.

### 2.1.1.3 POC

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van POC op de PAF van metalen is uitgevoerd met POC concentraties van 0 en 450000 mg/kg. Er is hier gekozen voor de laagste en hoogste concentratie POC zoals gebruikt in de gevoeligheidsanalyse van organische stoffen, omdat POC niet is opgenomen in de berekening van de opgeloste fractie metaal en de metaalspecifieke complexeringsformules. POC is toegevoegd om te controleren of POC inderdaad geen invloed heeft op de PAF.

### 2.1.1.4 EDTA

De werking van EDTA als complexvormer is geen onderdeel van de huidige Chemie rekentool. Uit de analyse van Roskam (2019) blijkt dat vooral EDTA wel degelijk invloed heeft op de beschikbaarheid en daarmee toxiciteit van enkele metalen. Omdat EDTA nog niet in de Chemie rekentool zit is er gebruik gemaakt van het programma CHEAQS versie P2019.4 om de verdeling van de verschillende metalen over de waterfractie onder invloed van EDTA te bepalen. Voor het vaststellen van de verdeling over de verschillende waterfasen is gebruik gemaakt van een concentratie DOC van 0 mg/L, zodat enkel de invloed van EDTA op de metaalverdeling in acht wordt genomen. Standaard wordt er in de Chemie rekentool gerekend met een TSS concentratie van 5 mg/L en om die reden wordt in CHEAQS ook met deze waarde gerekend. De standaard concentraties van de verschillende metalen, zie tabel 2, zijn gecorrigeerd voor binding aan EDTA door de fractie metaal gebonden aan EDTA van de totale fractie metaal af te trekken. Vervolgens wordt in de Chemie rekentool met de gecorrigeerde concentratie de PAF waarde berekend. De correctie voor de aanwezigheid van EDTA is dus buiten de Chemie rekentool berekend, waarna de PAF waarde alsnog in de Chemie rekentool is berekend.

### 2.1.1.5 K<sub>d</sub>

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van de  $K_d$  op de PAF van metalen is uitgevoerd door de  $K_d$  met een factor 0,01, 0,1, 10 en 100 te vermenigvuldigen. Voor de metalen die in de gevoeligheidsanalyse worden beoordeeld is er een  $K_d$ -waarde opgenomen in de database met chemische eigenschappen en met deze  $K_d$ -waarde zal in de analyse gevarieerd worden. Voor een aantal stoffen is momenteel geen  $K_d$ -waarde opgenomen in de Chemie rekentool. Met behulp van EPISuite is voor deze stoffen alsnog een  $K_d$ -waarde geschat. In tabel 3 staat een overzicht met de gebruikte  $K_d$ -waarde n en of deze waarde momenteel in de Chemie rekentool is opgenomen of niet.

**Tabel 3: Overzicht  $K_d$ -waarden per stof gebruikt in de analyse.**

Stof	Log( $K_d$ )	Opgenomen in Chemie rekentool
Nikkel	3,9	Ja
Koper	4,71	Ja
Lood	5,81	Ja
Zink	5,04	Ja
Cobalt	3,78	Ja
Uranium	0,199	Nee

De standaard Excel wordt gebruikt als invoer bestand en na het veranderen van de  $K_d$ -waarde wordt telkens een nieuwe PAF waarde berekend.

### 2.1.1.6 TSS + DOC

De gevoeligheidsanalyse om de invloed van de combinatie van TSS en DOC op de PAF van metalen te onderzoeken is uitgevoerd door TSS en DOC concentraties met elkaar te combineren, hierbij zijn de volgende combinaties gemaakt:

**Tabel 4: Overzicht combinatie van concentraties DOC en TSS voor de analyse.**

DOC concentratie (mg/L)	TSS concentratie (mg/L)
2,5	0
2,5	5
2,5	10
2,5	100
5	0
5	5
5	10
5	100
25	0
25	5
25	10
25	100

Voor elke combinatie wordt een apart Excel bestand gemaakt. De bestanden zijn vervolgens individueel ingelezen in de tool en de PAF waarden voor de metalen bepaald.

### 2.1.1.7 EDTA + DOC

De gevoeligheidsanalyse om de invloed van de combinatie van EDTA en DOC op de PAF van metalen te onderzoeken is uitgevoerd door EDTA en DOC concentraties met elkaar te combineren, hierbij zijn de volgende combinaties gemaakt:

Tabel 5: Overzicht combinatie van concentraties EDTA en DOC voor de analyse.

EDTA concentratie (µg/L)	DOC concentratie (mg/L)
5	2,5
5	5
5	25
15	2,5
15	5
15	25
40	2,5
40	5
40	25
100	2,5
100	5
100	25

EDTA is momenteel niet opgenomen in de Chemie rekentool en om die reden is de invloed van EDTA op de verdeling van metalen over de waterfase berekend met CHEAQS, zie ook de methodebeschrijving van EDTA hierboven. Om de invloed van de combinatie van EDTA met DOC te analyseren zijn twee verschillende methoden gebruikt.

### 2.1.1.8 EDTA + DOC (Methode 1: CHEAQS)

In de eerste methode is de verdeling over de waterfase bepaald door zowel de concentratie EDTA als de concentratie DOC in te voeren in CHEAQS. Op basis van deze invoer is de fractie EDTA-gebonden metaal berekend en vervolgens is de totale metaal concentratie hiervoor gecorrigeerd. De waarden in de standaard Excel worden dus vervangen door gecorrigeerde metaal concentraties. Met de fractie DOC-gebonden metaal wordt in dit geval niks gedaan. DOC wordt in een aparte regel toegevoegd aan het Excel bestand, zodat de invloed van DOC in de Chemie rekentool wel geanalyseerd wordt. Voor elke combinatie wordt een apart Excel bestand gemaakt. De bestanden worden vervolgens individueel ingelezen in de tool en de PAF-waarden voor de metalen worden bepaald.

### 2.1.1.9 EDTA + DOC (Methode 2: Chemie rekentool)

In de tweede methode is de verdeling over de waterfase bepaald door de eerder voor EDTA gecorrigeerde metaalconcentraties te gebruiken. De Excel bestanden, zoals beschreven in 1.1.4 worden hierbij aangevuld met verschillende DOC concentraties. Voor elke combinatie wordt een apart Excel bestand gemaakt. Deze bestanden worden vervolgens ingelezen in de Chemie rekentool en de PAF waarden worden bepaald. Het verschil met de vorige methode is dat er nu niet opnieuw gebruik gemaakt wordt van CHEAQS.

## 2.1.2 Organische stoffen

In de gevoeligheidsanalyse voor organische stoffen is gebruik gemaakt van een selectie van 10 organische stoffen: 17β-estradiol, benzo(a)antraceen, carbamazepine, esfenvaleraat, fluorantheen, imidacloprid, metazachloor, metolachloor, pendimethalin, sulfamethoxazol, trans-fluoxastrobin en de stof seleen. Deze stoffen zijn geselecteerd aan de hand van een eerder door Deltares uitgebracht rapport waarin stoffen die vaak de KRW norm overschrijden

worden benoemd (Oste et al., 2018). Uit het landelijk meetnet gewasbeschermingsmiddelen (LM-GWB) zijn op basis van normoverschrijdingen nog een aantal gewasbeschermingsmiddelen toegevoegd<sup>2</sup>. De keuze voor deze gewasbeschermingsmiddelen is mede bepaald door de wens stoffen met een variatie in hydrofobiciteit te selecteren. Twee medicijnen zijn toegevoegd aan de hand van briefrapportage 2016-0111 van het RIVM (Moermond et al., 2016). Estradiol is toegevoegd omdat het een hydrofobere stof is dan de andere twee geneesmiddelen en zo ook hydrofobere stoffen gedekt zijn. In de gevoeligheidsanalyse wordt de invloed van verschillende parameters op de PAF-waarde van de bovengenoemde stoffen berekend. Voor de berekeningen wordt gebruik gemaakt van een vaste concentratie van de verschillende stoffen. Deze concentratie is zo gekozen dat de PAF-waarde rond de 1% ligt. Het vaststellen van de PAF van de verschillende stoffen is gedaan onder standaardcondities, dat wil zeggen dat er voor de berekening is uitgegaan van de standaardwaarden van de parameters uit tabel 1. De berekening van de PAF van organische stoffen is gedaan door de totale concentratie van een organische stof om te rekenen naar de opgeloste concentratie. Deze omrekening gebeurt aan de hand van de volgende formule:  

$$C_{\text{opgelost}} = C_{\text{totaal}} / (1 + TSS \cdot 10^{-6} \times POC \cdot 10^{-6} \times K_{oc})$$

In tabel 6 staat per organische stof aangegeven met welke concentratie de gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd en welke PAF-waarde daarmee correspondeert.

**Tabel 6: Overzicht gekozen standaard concentraties van organische stoffen.**

Stofnaam	Concentratie (ug/L)	PAF-waarde (%)
17beta-estradiol	0,008	1,02%
benzo(a)antraceen	0,33	1,00%
carbamazepine	96	1,01%
esfenvaleraat	0,00175	1,02%
fluorantheen	3,35	1,01%
imidacloprid	0,53	1,02%
metazachloor	45,5	1,00%
metolachloor	49	1,01%
pendimethalin	7	1,01%
seleen	110	1,00%
sulfamethoxazol	15	1,01%
trans-fluoxastrobin	44,5	1,00%

### 2.1.2.1 POC

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van POC op de PAF van organische stoffen is uitgevoerd met POC-concentraties van 0, 100000, 250000 en 450000 mg/kg.

### 2.1.2.2 TSS

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van TSS op de PAF van organische stoffen is uitgevoerd met TSS-concentraties van 0, 2,5, 5, 10 en 25, 45 en 100 mg/L.

### 2.1.2.3 DOC

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van DOC op de PAF van organische stoffen wordt is met DOC-concentraties van 0 en 25 mg/L. Er is hier gekozen voor de laagste

<sup>2</sup> <http://www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl/>.

en hoogste concentratie DOC zoals gebruikt in de gevoeligheidsanalyse van metalen omdat DOC maakt geen onderdeel uit van de berekening  $C_{opgelost} = C_{totaal} / (1 + TSS * 10^{-6} * POC * 10^{-6} * K_{oc})$ . Deze stap is toegevoegd te controleren of DOC inderdaad geen invloed heeft op de PAF.

### 2.1.2.4 K.

De gevoeligheidsanalyse met betrekking tot de invloed van de  $K_{oc}$  op de PAF van organische stoffen is uitgevoerd door de  $K_{oc}$  met een factor 0,01, 0,1, 10 en 100 te vermenigvuldigen. De  $K_{oc}$  wordt meestal uitgedrukt als  $\log(K_{oc})$ . Een vermenigvuldiging van de  $K_{oc}$  met een factor 0,01, 0,1, 10 of 100 komt neer op een  $\log(K_{oc})$  van respectievelijk  $\log(K_{oc})-2$ ,  $\log(K_{oc})-1$ ,  $\log(K_{oc})+1$ ,  $\log(K_{oc})+2$ . Voor de meeste stoffen die in de gevoeligheidsanalyse zijn beoordeeld is er een  $\log(K_{oc})$  waarde opgenomen in de database met chemische eigenschappen in de Chemie tekentool. Met deze  $\log(K_{oc})$  waarde is in de analyse gevarieerd. Voor een aantal stoffen is momenteel geen  $K_{oc}$  waarde opgenomen in de Chemie rekentool, deze stoffen hebben in de Chemie rekentool een waarde van -9999 toegekend gekregen. Met behulp van EPISuite is voor deze stoffen alsnog een  $\log(K_{oc})$  waarde geschat, echter kon er voor trans-fluoxastrobin geen  $\log(K_{oc})$  gevonden worden, daarom is de waarde van -9999 niet aangepast. In tabel 77 staat een overzicht met de gebruikte  $\log(K_{oc})$  waarden en of deze waarde momenteel in de Chemie rekentool is opgenomen of niet.

**Tabel 7: Overzicht  $\log(K_{oc})$  waarden per stof gebruikt in de analyse.**

Stof	Log( $K_{oc}$ )	Opgenomen in Chemie rekentool
Seleen	2,8	Ja
Fluorantheen	4,61	Ja
Benzo(a)anthraceen	5,46	Ja
Imidacloprid	2,36	Ja
Esfenvaleraat	5,80	Ja
Metazachloor	2,11	Ja
Fluoxastrobin (-trans)	-9999	Ja
Pendimethalin	3,7	Nee
Metolachloor	2,33	Ja
Estradiol (17-Beta)	2,90	Nee
Carbamazepine	2,23	Nee
Sulfamethoxazole	1,54	Nee

### 2.1.2.5 TSS + POC

De gevoeligheidsanalyse om de invloed van de combinatie van TSS en POC op de PAF van organische stoffen te onderzoeken is uitgevoerd door TSS en POC concentraties met elkaar te combineren, hierbij zijn de volgende combinaties gemaakt:

**Tabel 8: Overzicht combinatie van concentraties DOC en TSS voor de analyse.**

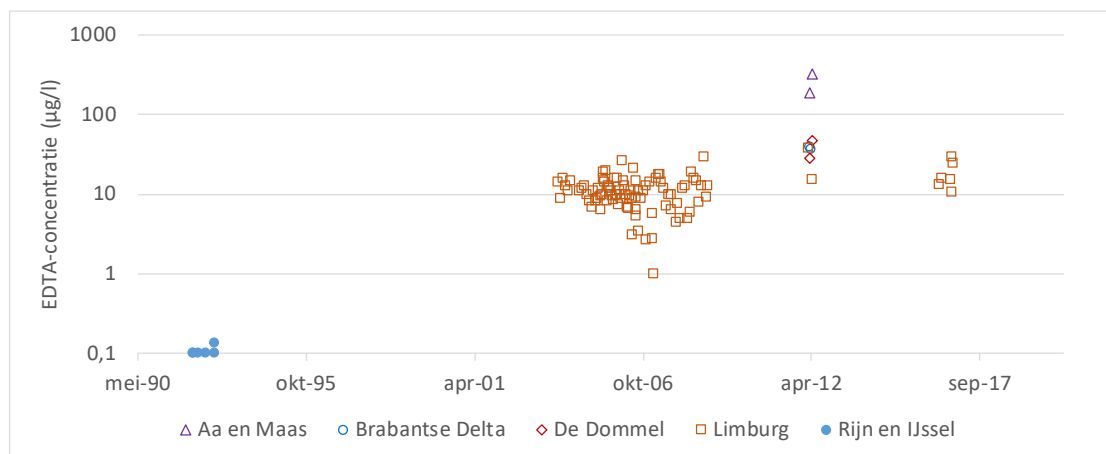
POC concentratie (mg/kg)	TSS concentratie (mg/L)
0	0

0	5
0	10
0	100
100000	0
100000	5
100000	10
100000	100
450000	0
450000	5
450000	10
450000	100

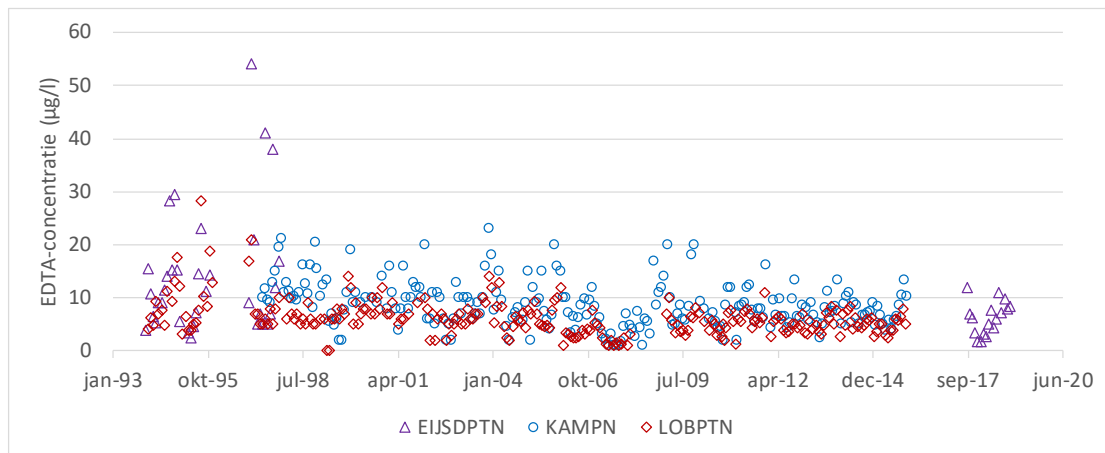
## 2.2 Fase II

In de tweede fase is verder onderzoek gedaan naar de invloed van EDTA op de fractie vrije ionen van een aantal metalen. In de eerste fase is duidelijk geworden dat EDTA invloed kan hebben op de biobeschikbaarheid van metalen, in de tweede fase wordt voor een aantal metalen uitgezocht hoe groot dit effect is en hoe de relatie tussen de concentratie EDTA en de fractie vrije ionen zich verhoudt. De metalen koper, lood, ijzer, kobalt, nikkel, zink en cadmium zijn hiervoor geselecteerd op basis van toxiciteit in nationale (RWS) en regionale wateren, berekend met een msPFAS analyse. In bijlage A is een overzicht van de concentraties in nationale en regionale wateren en de bijbehorende toxische druk weergegeven.

Het effect dat EDTA heeft op de binding van metalen verschilt per metaal, maar wordt natuurlijk ook bepaald door de concentratie EDTA in het oppervlaktewater. In het recent verzamelde waterkwaliteitsdata (Postma et al., in voorbereiding) is slechts een beperkt aantal data beschikbaar in de regionale wateren. De spreiding is groot Figuur 1 (let op de logaritmische schaal). Rijn en IJssel vond waarden onder de rapportagegrens. Enkele Brabantse waterschappen rapporteerden zeer hoge concentraties, tot ruim boven de 100  $\mu\text{g/l}$ . Dit is echter allemaal gebaseerd op een klein aantal metingen. Alleen waterschap Limburg heeft een grotere dataset met concentraties tussen 1 en 38  $\mu\text{g/l}$ . De rijkswateren geven in orde van grootte dezelfde concentraties als Waterschap Limburg, maar in recente jaren komt de concentratie niet boven de 20  $\mu\text{g/l}$  komt (Figuur 2).



Figuur 1: EDTA concentraties op de meetlocaties van enkele waterschappen (onder).



Figuur 2: EDTA concentraties op de meetlocaties Eijsden, Lobith en Kampen in de rijkswateren.

Op basis van bovenstaande data is gekozen om voor de geselecteerde metalen een concentratiereeks van EDTA door te rekenen van 0 tot 40 µg/l. De concentratie vrije ionen onder invloed van een toenemende concentratie EDTA is bepaald met een concentratiereeks die is doorgerekend met CHEAQS versie P2019.4 met behulp van een standaard Nederlands watermonster, zie voor de concentraties van verschillende stoffen in dit monster bijlage B De invloed van EDTA is berekend met de aanwezigheid van DOC in drie verschillende concentraties: 5 mg/l, 10 mg/l en 15 mg/l. In totaal zijn er dus per metaal drie verschillende titratierreeksen bepaald. Adsorptie van metaal aan opgeloste deeltjes is bij de berekening van de concentratie vrije ionen verwaarloosd, omdat metaal concentraties tegenwoordig altijd als opgelost metaal worden gemeten. De concentratie vrije ionen per metaal is weergegeven ten opzichte van de beginconcentratie, zodat alle drie de reeksen in één grafiek geplot konden worden en zo is voor elk metaal één trendlijn bepaald.

## 3 Resultaten en discussie

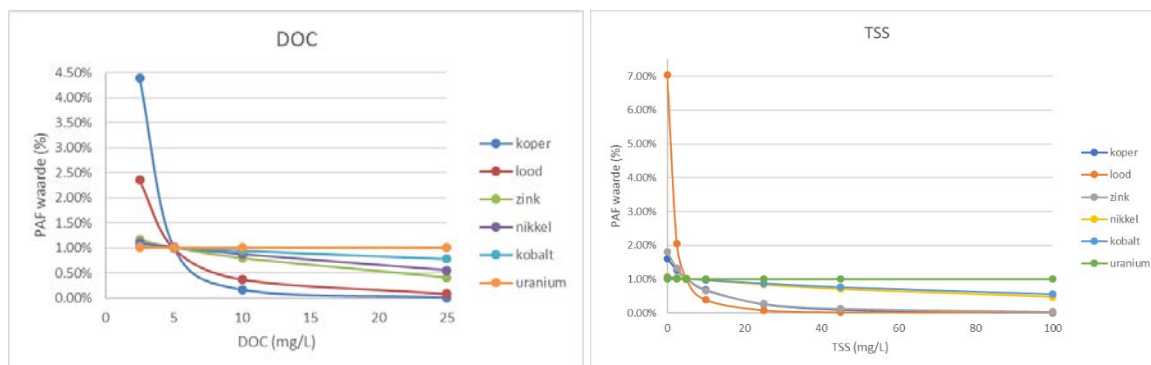
### 3.1 Fase I

De algemene resultaten zijn hieronder toegelicht. Voor de uitgebreide resultaten en van de eerste fase en de bijbehorende figuren zie bijlage C

#### 3.1.1 Metalen

Uit het huidige onderzoek valt op te maken dat de toxische druk van metalen afneemt met het toenemen van de concentratie DOC, zie Figuur 1 hier onder. De standaardwaarde voor DOC is 5 mg/l wat in combinatie met de standaard concentraties voor metalen, zie tabel 2, een toxische druk van 1% tot gevolg heeft. Is de concentratie DOC lager dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk toe, in het geval van lood tot bijna 2,5% en in het geval van koper tot ongeveer 4,5% bij een DOC concentratie van 2,5 mg/l. Bij de overige metalen is nauwelijks een toename in toxische druk zichtbaar met een afname in DOC. Is de concentratie DOC hoger dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk af. Bij een concentratie van 10 mg/l DOC is de toxische druk van lood en koper afgenomen tot minder dan 0,5% en bij een DOC concentratie van 25 mg/l is de toxische druk voor beide metalen vrijwel 0. De overige metalen worden minder beïnvloed door een toename in DOC. De toxiciteit van kobalt en zink zakt tot ongeveer 0,5% bij een concentratie van 25 mg/l DOC, de concentratie kobalt neemt af tot 0,8% en de concentratie uranium veranderd niet.

De variatie in toxische druk is tussen een concentratie van 0-10 mg/l DOC erg groot. Het gebruiken van een standaard DOC waarde van 5 mg/l kan dus leiden tot een mogelijk onder- of overschatting van de toxische druk. Het voorstel is daarom om een waarschuwing in te bouwen wanneer gebruik gemaakt wordt van de standaardwaarde van DOC wanneer er ook metalen ingevoerd worden. Deze waarschuwing moet gebruikers attenderen op het feit dat het gebruik van een standaardwaarde voor DOC tot een flinke onder- of overschatting van de toxiciteit van metalen kan leiden en dat het voor een nauwkeurige bepaling van de toxische



**Figuur 2: overzicht van de invloed van DOC en TSS op de toxische druk van enkele metalen.** druk van belang is om de DOC concentratie specifiek te meten.

De toxische druk van metalen neemt ook af met de concentratie TSS, zie Figuur 1 hierboven. De standaardwaarde voor TSS is 5 mg/l wat in combinatie met de standaard concentraties voor metalen, zie tabel 2, een toxische druk van 1% tot gevolg heeft. Is de concentratie TSS lager dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk toe, in het geval van lood tot 2% en voor koper en zink tot ongeveer 1,3% bij een concentratie TSS van 2,5 mg/l. Bij totale afwezigheid van TSS stijgt de toxische druk van lood, zink en koper tot respectievelijk 1,6%, 1,8% en 7%. Is de concentratie TSS hoger dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk af. Bij een concentratie van 10 mg/l TSS en 25 mg/l is de toxische druk van lood respectievelijk gedaald tot 0,4% en vrijwel 0%.

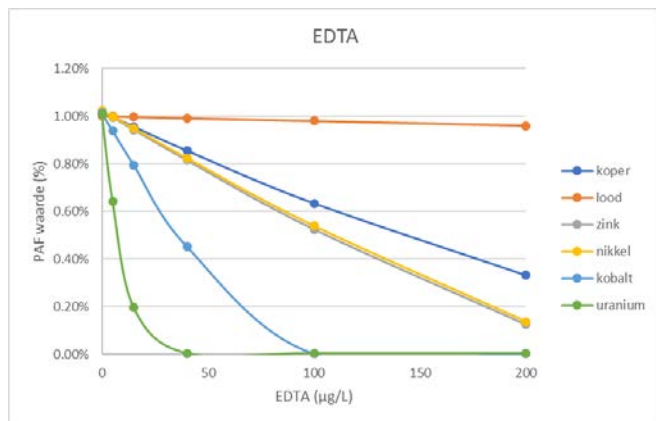


De metalen koper en zink vertonen een afname in toxische druk tot ongeveer 0,7% en 0,3% bij een afname in TSS concentratie van respectievelijk 10 mg/l en 25 mg/l. De verandering in toxische druk onder invloed van TSS is voor de overige metalen minimaal.

De variatie in toxische druk is tussen een concentratie van 0-10 mg/l TSS erg groot. In eerder onderzoek van Deltares is gekeken naar het verschil in berekende en gemeten concentratie TSS. Uit dit onderzoek bleek dat het verschil in berekende en gemeten concentratie TSS toeneemt bij concentraties kleiner dan 20 mg/l en met name bij concentraties kleiner dan 10 mg/l. Waarschijnlijk wordt dit verschil veroorzaakt door toenemende onnauwkeurigheid van TSS bepalingen in lagere concentraties en doordat de berekeningen in lagere concentraties ook minder nauwkeurig worden (Roskam, 2019). Bij concentraties van minder dan 10 mg/l TSS neemt de nauwkeurigheid van de metingen dus waarschijnlijk af, terwijl concentraties van minder dan 10 mg/l juist veel invloed hebben op de toxische druk. TSS wordt daarnaast ook niet altijd gemeten door waterschappen. Metalen worden momenteel meestal gemeten in gefilterde monsters waarbij opgeloste stof uit het monster wordt gefilterd. In deze monsters speelt de concentratie TSS geen rol, omdat opgeloste stof niet aanwezig is. Correctie voor de aanwezigheid van TSS wordt dan overbodig. In die gevallen waarin alleen een totale concentratie wordt ingevoerd én er gebruik gemaakt wordt van een standaardwaarde voor TSS is het verstandig om een pop-upscherf met een waarschuwing te tonen. Deze waarschuwing moet gebruikers attenderen op het feit dat het gebruik van een standaardwaarde voor TSS in combinatie met het invoeren van een totale concentratie metaal tot een (flinke) onder- of overschatting van de toxiciteit kan leiden en dat het voor een nauwkeurige bepaling van de toxische druk van belang is om de TSS concentratie specifiek te meten.

Een lagere  $K_d$  gaat gepaard met een hogere toxische druk en een hogere  $K_d$  gaat gepaard met een lagere toxische druk van metalen. Bij hogere  $K_d$ -waarden wordt meer variatie in de toxische druk waargenomen. Bij een vermenigvuldiging van de  $K_d$  met een factor 0,1 neemt de toxische druk van de metalen lood, zink en koper van 1% op naar respectievelijk 5%, 1,7% en 1,5%. Bij vermenigvuldiging met een factor 10 neemt de toxische druk van lood, zink en koper van 1% af naar respectievelijk 0%, 0,1% en 0,1%. De overige metalen vertonen een minder grote variatie dan lood, zink en koper.

Een toename in EDTA gaat gepaard met een afname in toxische druk, zie Figuur 2 hier onder. De mate van afname verschilt per metaal. Bij een toename in EDTA concentratie van 0  $\mu\text{g/l}$  tot 40  $\mu\text{g/l}$  neemt de toxische druk van uranium, kobalt, zink, nikkel en koper af van 1% tot respectievelijk 0%, 0,45%, 0,8%, 0,8% en 0,9%. Lood wordt vrijwel niet beïnvloed door de aanwezigheid van EDTA. In de gevoeligheidsanalyse is gebruik gemaakt van metaalconcentraties welke een toxische druk van 1% veroorzaken. Het feit dat lood vrijwel niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van EDTA kan te maken hebben met het gegeven dat de concentratie van lood in de gevoeligheidsanalyse zo'n factor 10-100 hoger ligt dan de concentratie van de overige metalen. Uit de huidige resultaten kan daarom slechts geconcludeerd worden dat EDTA mogelijk tot een overschatting van de toxische druk kan leiden, maar hoe groot deze overschatting is en voor welke metalen deze het grootst is moet aan de hand van realistische metaalconcentraties bepaald worden. Dit is in fase 2 gedaan.

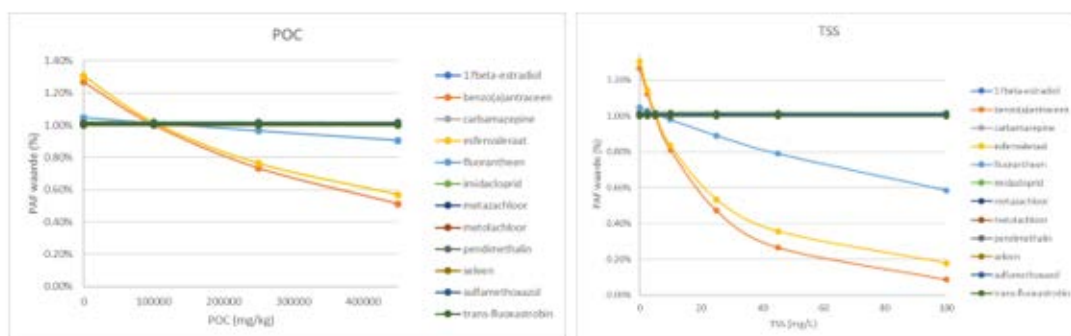


**Figuur 3: overzicht van de invloed van EDTA op de toxische druk van enkele metalen.**

### 3.1.2 Organische stoffen

De toxische druk van de stoffen esfenvaleraat, benzo(a)pyreen en fluorantheen neemt af met toenemende concentratie POC/TSS. De standaardwaarde voor POC is 100000 mg/kg wat in combinatie met de standaard concentraties voor deze stoffen, zie tabel 6, een toxische druk van 1% tot gevolg heeft. De toxische druk van benzo(a)pyreen, esfenvaleraat en fluorantheen neemt af van 1% tot respectievelijk 0,5%, 0,6% en 0,9% bij een POC van 450000 mg/kg. Bij afwezigheid van POC stijgt de toxische druk van benzo(a)pyreen, esfenvaleraat en fluorantheen respectievelijk tot 1,3%, 1,3% en 1,05%.

De standaardwaarde voor TSS is 5 mg/l wat in combinatie met de standaard concentraties voor organische stoffen, zie tabel 6, een toxische druk van 1% tot gevolg heeft. De toxische druk van benzo(a)pyreen, esfenvaleraat en fluorantheen neemt af van 1% tot respectievelijk 0,5%, 0,5% en 0,8% bij een TSS concentratie van 35 mg/l. Bij afwezigheid van TSS stijgt de toxische druk van benzo(a)pyreen, esfenvaleraat en fluorantheen respectievelijk tot 1,3%, 1,3% en 1,05%. De overige onderzochte organische stoffen worden nauwelijks beïnvloed door de aanwezigheid van TSS. De stoffen esfenvaleraat, benzo(a)pyreen en fluorantheen hebben  $\log(K_{oc})$  waarden van respectievelijk 5,8, 5,5 en 4,6. De overige stoffen hebben een  $\log(K_{oc})$  van minder dan 4.



**Figuur 4: overzicht van de invloed van POC en TSS op de toxische druk van enkele organische stoffen.**

Een variatie in de  $\log(K_{oc})$  van stoffen esfenvaleraat, benzo(a)pyreen en fluorantheen gaat gepaard met een grote variatie in toxische druk. Bij vermenigvuldiging van de  $K_{oc}$  met een factor 0,1 neemt de toxische druk van benzo(a)pyreen en esfenvaleraat van 1% toe tot 1,3% en 1,2%.

Bij vermenigvuldiging van de  $K_{oc}$  met een factor 10 neemt de toxische druk van benzo(a)pyreen, esfenvaleraat en fluorantheen toe van 1% tot respectievelijk 0,2%, 0,3% en 0,8%. Deze variatie is in mindere mate ook waar te nemen voor de stoffen pendimethalin en trans-fluoxastrobin. Deze stoffen hebben allen een  $\log(K_{oc})$  van boven de 3. De overige stoffen, welke allen een  $\log(K_{oc})$  van minder dan 3 hebben, vertonen geen variatie in toxische druk.

Uit de eerste fase van het huidige onderzoek is gebleken dat voor organische stoffen de invloed van POC en TSS op de toxiciteit wordt bepaald door de hoogte van de  $\log(K_{oc})$ . Is de  $\log(K_{oc})$  hoger dan 4 (esfenvaleraat, benzo(a)pyreen en fluorantheen) dan neemt de toxische druk af met een toename in POC/TSS. Is de  $\log(K_{oc})$  lager dan 4 dan hangt de toxische druk niet af van POC en TSS. Dit kan verklaard worden met de volgende formule voor de concentratie opgeloste stof:

$$C_{opgelost} = C_{totaal} / (1 + TSS * 10^{-6} \times POC * 10^{-6} \times K_{oc})$$

Hoe kleiner de  $\log(K_{oc})$ , hoe kleiner de correctie op de totale concentratie stof. Wanneer de  $\log(K_{oc})$  lager is dan 3 dan heeft een variatie van de  $\log(K_{oc})$  met een factor 10-100 geen invloed op de toxische druk. Er kan dus geconcludeerd worden dat voor stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van minder dan 3 de concentratie opgeloste stof vrijwel gelijk is aan de concentratie totale stof. Voor deze stoffen is het dus niet noodzakelijk om de concentratie TSS en POC nauwkeurig te meten. Voor stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van boven de 3 is de concentratie TSS en POC echter wel van belang: een lage concentratie TSS/POC resulteert in een hogere toxische druk en een hogere concentratie TSS/POC resulteert in een lagere toxische druk. Het gebruiken van een standaardwaarde voor TSS/POC kan mogelijk tot een onder- of overschatting van de toxische druk van organische stoffen leiden. Het voorstel is daarom om een waarschuwing in te bouwen in de tool die in beeld komt wanneer er gebruik gemaakt wordt van een standaardwaarde van TSS/POC en er ook organische stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van boven de 3 worden ingevoerd. Deze waarschuwing wijst de gebruiker op het feit dat de uitkomst van de tool een mogelijke onder- of overschatting van de toxische druk voor organische stoffen weergeeft en dat het voor een nauwkeurig resultaat van belang is om de concentratie TSS/POC te meten.

Momenteel is er niet voor alle stoffen een  $\log(K_{oc})$  waarde toegekend in de Chemie rekentool, waardoor de adsorptie aan bodem/sediment niet voor alle stoffen gecorrigeerd kan worden. Hierdoor kan voor deze stoffen mogelijk een overschatting van de toxische druk worden gemaakt. Het voorstel is daarom om ook een waarschuwing in te bouwen die in beeld komt wanneer er concentraties ingevoerd worden voor dergelijke stoffen zonder  $\log(K_{oc})$ , zodat de gebruiker geattendeerd wordt op het feit dat de toxische druk mogelijk overschat kan worden.

### 3.2 Fase II

Hieronder zijn de resultaten van de tweede fase van het huidige onderzoek toegelicht. Zoals eerder beschreven zijn er titratiereksen gedaan met een EDTA concentratie oplopend van 0 tot 40  $\mu\text{g/l}$ . In totaal zijn er drie titratiereksen gedaan per metaal met een DOC-concentratie van 5  $\text{mg/l}$ , 10  $\text{mg/l}$  en 25  $\text{mg/l}$  om de invloed van EDTA op de concentratie vrije ionen van verschillende metalen te toetsen. Voor elke concentratie tussen de 0 en 40  $\mu\text{g/l}$  is opnieuw de concentratie vrije ionen berekend en door de concentratie vrije ionen uit te drukken als fractie ten opzichte van de beginconcentratie zijn alle drie titratiereksen in één grafiek geplotted. De opgestelde formule geldt dus voor EDTA-concentraties van 0-40  $\mu\text{g/l}$  en DOC-concentraties van 5-25  $\text{mg/l}$ . Voor de weergave van de titratiereksen per metaal zie bijlage D

De vrij beschikbare concentratie kobalt en nikkel wordt sterk beïnvloed door de aanwezigheid van EDTA. Bij een EDTA concentratie van 40  $\mu\text{g/l}$  is de fractie vrij kobalt vrijwel 0, voor

nikkel geldt dat de fractie vrij metaal al bij een concentratie van ongeveer 10 µg/l EDTA vrijwel 0 is. Bij een concentratie van 40 µg/l EDTA is de fractie vrij beschikbaar cadmium, zink en lood afgenomen tot 0,2 ten opzichte van de beginconcentratie van de metalen. De concentratie vrij koper en lood wordt in mindere mate beïnvloed door de aanwezigheid van EDTA. Bij een concentratie van 40 µg/l EDTA is de fractie vrij beschikbaar ionen voor zowel lood als koper tussen de 0,6-0,8.

De metalen koper en ijzer vertonen een lineaire afname in fractie vrije ionen met een toenemende concentratie EDTA. Met behulp van een lineaire trendlijn is de concentratie vrije ionen van koper en ijzer onder invloed van EDTA respectievelijk als volgt beschreven:

$$[\text{Vrij Cu (II)}^{2+}] = -2 \times 10^6 \times [\text{EDTA}] + 1 \text{ met een } R^2 \text{ van } 0,781.$$

$$[\text{Vrij Fe (III)}^{3+}] = -2 \times 10^6 \times [\text{EDTA}] + 1 \text{ met een } R^2 \text{ van } 0,953.$$

Bij het corrigeren van de biobeschikbaarheid voor ijzer is het van belang om gebruik te maken van de werkelijk beschikbare concentratie vrij ijzer. IJzer is onder aerobe omstandigheden nauwelijks oplosbaar en de gemeten opgeloste fractie ijzer bestaat vaak uit ijzer colloïden welke het filter kunnen passeren. IJzer in colloïden is niet vrij beschikbaar, maar wordt dus wel gemeten als opgelost ijzer. Alleen wanneer de werkelijk opgeloste concentratie ijzer bekend is kan gecorrigeerd worden voor de biobeschikbaarheid en geldt bovenstaande correctieformule.

De metalen cadmium, kobalt, zink en lood vertonen allen een vergelijkbaar patroon. Tot een EDTA concentratie van  $\pm 2 \times 10^{-8}$  M blijft de relatieve fractie vrije ionen ongeveer 1. Neemt de concentratie EDTA verder af dan neemt de fractie vrije ionen af.

Met behulp van een polynomiale trendlijn is de concentratie vrije ionen van cadmium, kobalt en lood vanaf een EDTA concentratie van  $2 \times 10^{-8}$  M onder invloed van EDTA respectievelijk als volgt beschreven:

$$[\text{Vrij Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{13} \times [\text{EDTA}]^2 - 2 \times 10^7 \times [\text{EDTA}] + 1,3313 \text{ met een } R^2 \text{ van } 0,9956, \text{ voor EDTA concentraties } > 2 \times 10^{-8} \text{ M en } < 1,43 \times 10^{-7} \text{ M (dit komt overeen met } 40 \text{ µg/l EDTA).}$$

$$[\text{Vrij Co (II)}^{2+}] = 8 \times 10^{13} \times [\text{EDTA}]^2 - 2 \times 10^7 \times [\text{EDTA}] + 1,3765 \text{ met een } R^2 \text{ van } 0,9628, \text{ voor EDTA concentraties } > 2 \times 10^{-8} \text{ M en } < 1,43 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

$$[\text{Vrij Pb (II)}^{2+}] = 3 \times 10^{13} \times [\text{EDTA}]^2 - 10^7 \times [\text{EDTA}] + 1,2648 \text{ met een } R^2 \text{ van } 0,9138, \text{ voor EDTA concentraties } > 2 \times 10^{-8} \text{ M en } < 1,43 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Met behulp van een lineaire trendlijn is de concentratie vrije ionen van zink onder invloed van EDTA als volgt beschreven:

$$[\text{Vrij Zn}^{2+}] = -6 \times 10^6 \times [\text{EDTA}] + 1,1193 \text{ met een } R^2 \text{ van } 0,9634$$

Nikkel vertoont een lineaire afname tot een EDTA-concentratie van  $3,23 \times 10^{-8}$  M, daarna vlakt de afname af. Het patroon van nikkel wordt beschreven met behulp van twee trendlijnen: een lineaire trendlijn om het patroon van nikkel oplopend tot een EDTA concentratie van  $3,23 \times 10^{-8}$  M te beschrijven en een polynomiale trendlijn om het patroon van nikkel bij een concentratie oplopend vanaf  $3,23 \times 10^{-8}$  M te beschrijven:

$[\text{Vrij Ni}^{2+}] = -3 \times 10^7 \times [\text{EDTA}] + 1$  met een  $R^2$  van 0,9932, voor EDTA concentraties  $< 3,23 \times 10^{-8}$  M.

$[\text{Vrij Ni}^{2+}] = 10^{-20} \times [\text{EDTA}]^{-2,506}$  met een  $R^2$  van 0,991, voor EDTA concentraties  $> 3,23 \times 10^{-8}$  M en  $< 1,43 \times 10^{-7}$  M.

Het voorstel is om de in deze studie afgeleide formules in de Chemie rekentool te bouwen na de huidige correctie van DOC op de fractie vrije ionen. Op deze manier wordt de concentratie vrije ionen eerst gecorrigeerd voor de concentratie DOC en vervolgens gecorrigeerd voor de concentratie EDTA. Het voorstel is om geen standaardwaarde voor EDTA in te voeren. Gebruikers kunnen, indien ze EDTA gemeten hebben, de concentratie EDTA invoeren, waarna een EDTA-correctie zal worden gedaan. Wordt er door de gebruiker geen EDTA-concentratie ingevoerd dan zal er niet gecorrigeerd worden voor de aanwezigheid van EDTA. Indien er vervolgens een metaal in de top 5 (gebaseerd op PAF) van meest toxische stoffen komt te staan krijgt de gebruiker de waarschuwing dat er geen EDTA concentratie is ingevoerd en dat dit mogelijk kan leiden tot een overschatting van de toxische druk. De gebruiker wordt vervolgens aangeraden om EDTA alsnog te meten om een nauwkeurigere toxische druk te kunnen berekenen.

In bijlage E staat een overzicht met alle voorgestelde waarschuwingen.

## 4 Conclusie en aanbevelingen

Uit de eerste fase van het huidige onderzoek is gebleken dat voor organische stoffen de invloed van POC en TSS op de toxiciteit wordt bepaald door de hoogte van de  $\log(K_{oc})$ . Is de  $\log(K_{oc})$  hoger dan 4 (esfenvaleraat, benzo(a)pyreen en fluorantheen) dan neemt de toxische druk af met een toename in POC/TSS. Is de  $\log(K_{oc})$  lager dan 4 dan hangt de toxische druk niet af van POC en TSS. Variatie in de waarde van de  $\log(K_{oc})$  heeft alleen invloed op de toxische druk wanneer de  $\log(K_{oc})$  hoger is dan 3. Uit deze resultaten kan geconcludeerd worden dat voor stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van minder dan 3 parameters POC en TSS vrijwel geen effect hebben op de toxische druk. Voor deze stoffen is het dus niet noodzakelijk om de concentratie TSS en POC nauwkeurig te meten. Het gebruiken van een standaardwaarde voor TSS/POC kan mogelijk tot een onder- of overschatting van de toxische druk van organische stoffen met een hoge  $\log(K_{oc})$  leiden. Daarom is voorgesteld om een waarschuwing in te bouwen in de tool die in beeld komt wanneer er gebruik gemaakt wordt van een standaardwaarde van TSS/POC en er ook organische stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van boven de 3 worden ingevoerd, zodat de gebruiker van de Chemie rekentool zich bewust is van een mogelijke onder- of overschatting van de toxiciteit.

Voor metalen blijkt de toxische druk sterk afhankelijk van de concentratie DOC en TSS. De standaardwaarde van DOC is 5 mg/l. Is de concentratie DOC lager dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk flink toe, is de concentratie DOC juist hoger dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk juist af. Voor TSS geldt hetzelfde: is de concentratie TSS lager dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk flink toe, is de concentratie TSS juist hoger dan 5 mg/l dan neemt de toxische druk juist af. De variatie in toxische druk is tussen een concentratie van 0-10 mg/l DOC en 0-10 mg/l TSS erg groot. Het gebruiken van een standaard DOC (5 mg/l) of TSS (5 mg/l) waarde van mg/l kan leiden tot een mogelijk onder- of overschatting van de toxiciteit van een mengsel.

Metalen worden momenteel meestal gemeten in gefilterde monsters waarbij opgeloste stof uit het monster wordt gefilterd. In deze monsters speelt de concentratie TSS geen rol, omdat opgeloste stof niet aanwezig is. Correctie voor de aanwezigheid van TSS wordt dan overbodig.

Het voorstel is om een waarschuwing in te bouwen wanneer gebruik gemaakt wordt van de standaardwaarde voor DOC wanneer er metalen ingevoerd worden. Deze waarschuwing moet gebruikers attenderen op het feit dat het gebruik van een standaardwaarde voor DOC tot een flinke onder- of overschatting van de toxiciteit van metalen kan leiden en dat het voor een nauwkeurige bepaling van de toxische druk van belang is om de DOC concentratie specifiek te meten.

Uit de analyse van de eerste fase werd duidelijk dat EDTA een duidelijk effect kan hebben op de toxische druk van stoffen. Wanneer stoffen gebonden zijn aan EDTA zijn ze niet meer vrij beschikbaar en daarom leidt de aanwezigheid van EDTA tot een lagere toxiciteit. In de eerste fase van dit onderzoek is gewerkt met concentraties van stoffen op basis van een vaste PAF. Om een duidelijker beeld te krijgen van de invloed van EDTA op de toxiciteit is daarom in de tweede fase van het huidige project onderzoek gedaan aan de hand van realistische concentraties. Uit het onderzoek in de tweede fase is gebleken dat een toename in EDTA leidt tot een afname van de fractie vrije ionen. Om in de Chemie rekentool rekening te kunnen houden met de aanwezigheid van EDTA zijn correctieformules bepaald waarmee de fractie vrije ionen wordt gecorrigeerd voor de aanwezigheid van EDTA. Er is geen standaardwaarde bepaald voor EDTA en daarom wordt er ook niet standaard gecorrigeerd voor de aanwezigheid van EDTA. Enkel wanneer een EDTA concentratie is ingevoerd wordt er voor EDTA gecorrigeerd.

De kennis in dit document is nog niet verankerd in de Chemietool. De chemietool zelf werkt voor metalen conform de ESFTOX1 (STOWA 2016-15A.pdf, pagina 120 e.v.).

## 5 Bronnen

Giesen, D. (2019). Memo Antraceen in zwevend stof.

Roskam, G. (2019). Memo Invloed van complexvormers op de verdeling van metalen.  
Deltares rapport 11202403-002-ZWS-0003.

Verweij, W. & JP. Simonin (2020). Implementing the Mean Spherical Approximation Model in the Speciation Code CHEAQS Next at High Salt Concentrations. *J Solution Chem* 49, 1319–1327. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-01008-9>

## A Metaal concentratie in Rijkswateren en regionale wateren

Metaal	Concentratie (µg/L)	Toxische druk met DOC concentratie van 5 mg/l (PAF)	Toxische druk zonder aanwezigheid van DOC (PAF)
<b>RWS wateren</b>			
Calcium	392000	0,00%	0,00%
Cadmium	0,21	0,03%	0,59%
Kobalt	0,651	0,00%	0,00%
Koper	3,81	0,00%	93,76%
IJzer	130,6	0,03%	0,03%
Magnesium	1200000	0,00%	0,00%
Mangaan	120	0,00%	0,00%
Nikkel	4,24	0,00%	0,00%
Lood	0,42895	0,00%	5,75%
Uranium	3,1	0,00%	0,00%
Zink	13,3	0,18%	0,49%
<b>Regionale wateren</b>			
Calcium	170000	0,00%	0,00%
Cadmium	0,5	0,10%	1,39%
Kobalt	5,8	0,14%	0,15%
Koper	5,4	0,00%	100,00%
Magnesium	28000	0,00%	0,00%
Nikkel	22	0,10%	0,12%
Lood	2	0,00%	21,91%
Uranium	2	0,00%	0,00%
Zink	73	2,21%	4,63%



## B Concentraties in CHEAQS

Stofnaam	Totale concentratie	Eenheid
H	8,6E-09*	M
Li	1,4E-06	M
Na	1,2E-03	M
Mg	7,3E-04	M
Al	4,2E-07	M
K	2,0E-04	M
Ca	1,4E-03	M
Cr(III)	7,9E-09	M
Mn(II)	3,3E-07	M
Fe(III)	3,4E-10	M
Co(II)	3,4E-09	M
Ni	3,0E-08	M
Cu(II)	2,9E-08	M
Zn	9,0E-08	M
Rb	4,7E-08	M
Sr	3,7E-06	M
Ag	2,0E-09	M
Cd	4,6E-10	M
Sn(IV)	1,0E-09	M
Cs	1,1E-09	M
Ba	3,3E-07	M
Hg(II)	1,0E-11	M
Pb(II)	6,8E-10	M
(CO3)	1,4E-03	M
(SO4)	7,3E-04	M
Cl	2,7E-03	M
(VO4)	2,0E-08	M
(AsO4)	1,1E-08	M
(SeO4)	2,9E-09	M
(MoO4)	2,0E-08	M

DOC Gevarieerd mg/L

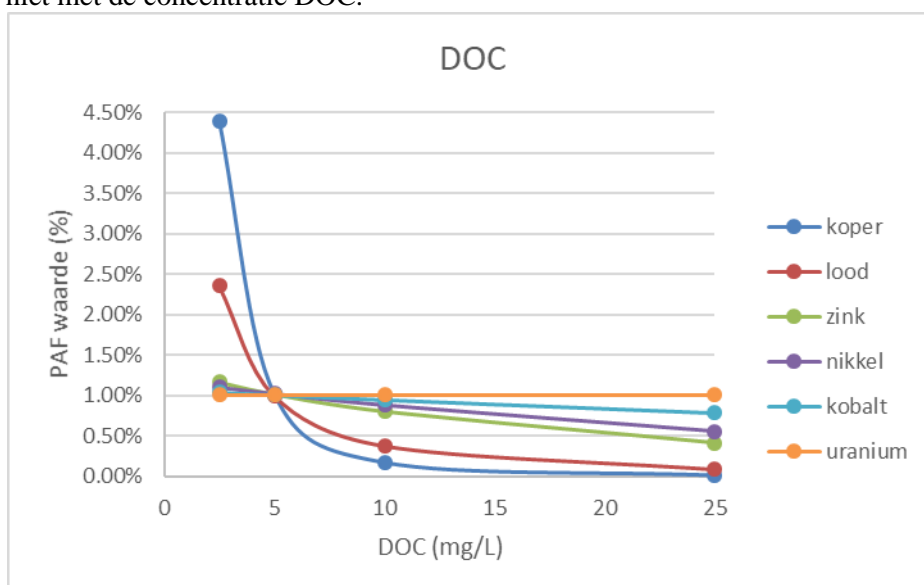
\* Uitgedrukt als vrije concentratie

## C Uitgebreide resultaten en toelichting eerste fase

### C.1 Metalen

#### C1.1 DOC

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met DOC-waarden variërend van 2,5 mg/L tot 25 mg/L. In figuur C1 zijn de resultaten van de gevoeligheidsanalyse geïllustreerd. Uit de figuur kan opgemaakt worden dat een lagere DOC-concentratie ten opzichte van de standaardwaarde van 5 mg/L leidt tot een hogere PAF en dat een hogere DOC-concentratie ten opzichte van de standaardwaarde leidt tot een lagere PAF. Hoe groot de toe- of afname in PAF waarde is hangt af van de specifieke metalen. De PAF van lood en koper vertoont de grootste variatie en voor beide metalen is de PAF bij een DOC-concentratie van 25 mg/L vrijwel 0%. De PAF van zink en nikkel ligt rond de 0.5% bij een DOC-concentratie van 25 mg/L en de PAF van kobalt ligt op 0,79% bij een DOC concentratie van 25 mg/L. De PAF van uranium verandert niet met de concentratie DOC.



**Figuur C1: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in DOC.**

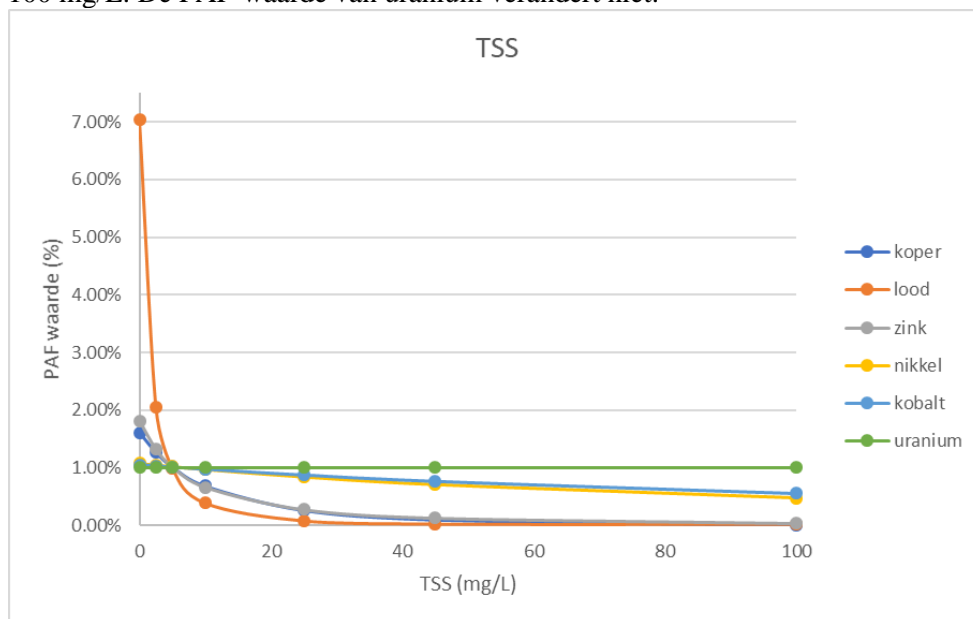
#### Verklaring

De concentratie DOC is van belang bij de berekening van de hoeveelheid vrije ionen met behulp van een metaalspecifieke complexeringsformule. Deze formule wordt gebruikt om de concentratie vrije ionen voor een specifiek metaal te berekenen. Voor de metalen koper, lood, zink, nikkel en kobalt neemt de PAF af met toenemende concentratie DOC. Metalen zijn in staat te binden aan DOC, bij een hogere concentratie DOC kan daarom een grotere fractie metalen gebonden worden. Een afnemende toxiciteit met toenemende DOC concentratie is dus te verwachten. Op basis van onderstaande metaalspecifieke complexeringsformules wordt een afnemende fractie vrije ionen berekend met een toename in DOC. Een afnemende fractie vrije ionen leidt tot een afname in toxiciteit en daarom wordt op basis van onderstaande formules een afname in PAF met een toename in DOC berekend. In onderstaande formules wordt steeds een ander getal gebruikt om met de (log) concentratie DOC te vermenigvuldigen. Zo resulteert een klein getal in een kleinere invloed van DOC en een groot getal in een grotere invloed van DOC. Op basis van onderstaande formules is een relatief grote invloed van DOC op de fractie vrije ionen van koper en lood te verwachten en een kleinere invloed van DOC op kobalt. Dit is ook te zien in figuur C1.

De PAF van uranium wordt niet beïnvloed door de concentratie DOC. Dit kan verklaard worden door het ontbreken van een metaalspecifieke complexeringsformule voor uranium in de Chemie rekentool.

### C1.2 TSS

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een TSS-concentratie variërend van 0 mg/L tot 100 mg/L. In figuur C2 zijn de resultaten van deze analyse gevisualiseerd. Uit de figuur kan opgemaakt worden dat een hogere concentratie TSS over het algemeen resulteert in een lagere PAF-waarde en vice versa. De grootste variatie vindt plaats tussen de concentraties van 0-10 mg/L. De PAF van lood vertoont de grootste variatie, gevolgd door de PAF van zink en PAF van koper. Bij een TSS concentratie van 45 mg/L is de PAF van lood, nikkel en kobalt vrijwel 0,00%. De PAF van koper en nikkel neemt af tot ongeveer 0,5% bij een TSS-concentratie van 100 mg/L. De PAF-waarde van uranium verandert niet.



**Figuur C2: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in TSS.**

#### Verklaring

De concentratie TSS wordt gebruikt voor het omrekenen van de totale fractie metaal naar de opgeloste fractie metaal. Een hogere concentratie TSS leidt volgens deze formule tot een lagere fractie opgelost metaal. Een lagere fractie opgelost metaal betekend dat er minder metalen vrij beschikbaar zijn en dat ook de toxiciteit daarom lager zal zijn. Deze verklaring komt overeen met de afname in PAF van de metalen, koper, lood, zink, nikkel en kobalt met toenemende concentratie TSS. Uit figuur C2 blijkt dat lood het sterkst beïnvloed wordt door de concentratie TSS, gevolgd door zink en koper. Dit kan verklaard worden door de relatief hoge  $K_d$  waarden van lood (5,81), zink (5,04) en koper (4,71) ten opzichte van nikkel (3,9) en kobalt (3,78). De PAF van uranium varieert niet met variërende TSS-concentratie. Dit kan verklaard worden door het ontbreken van een  $K_d$  voor uranium, waardoor er ook geen correctie met betrekking tot de concentratie TSS wordt berekend.

### C1.3 POC

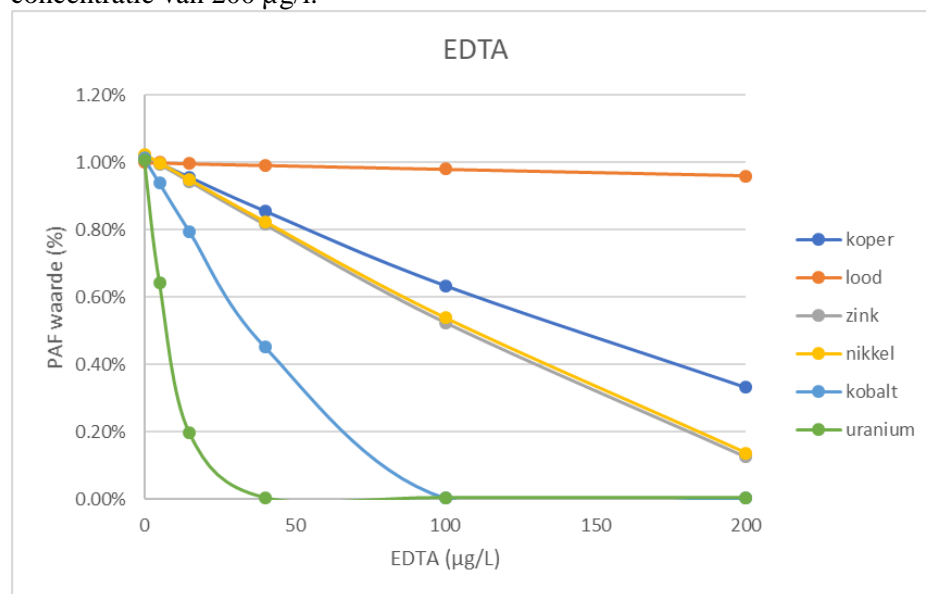
De PAF van metalen verandert niet met een variërende POC concentratie, om die reden is er geen grafiek van de resultaten weergegeven.

### Verklaring

POC is niet opgenomen in de formule waarmee de fractie opgelost metaal wordt berekend en ook niet in de metaalspecifieke complexeringsformules. De verwachting was daarom dat een verandering in POC niet leidt tot een verandering in PAF waarde van metalen en dit blijkt inderdaad zo te zijn.

### C1.4 EDTA

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een EDTA concentratie variërend van 0  $\mu\text{g/l}$  tot 200  $\mu\text{g/l}$ . In Figuur 6 zijn de resultaten van deze berekeningen zichtbaar. Uit deze figuur is op te maken dat de PAF-waarde daalt met een toenemende concentratie EDTA. De PAF van lood vertoont het minste variatie onder invloed van toenemende concentratie EDTA, terwijl de metalen uranium en kobalt juist erg veel variatie vertonen. De PAF van uranium is 0% bij een EDTA concentratie van 45  $\mu\text{g/l}$  en de PAF van kobalt is 0% bij een EDTA concentratie van 100  $\mu\text{g/l}$ . De PAF van nikkel en koper neemt af tot ongeveer 0,15% bij een EDTA concentratie van 200  $\mu\text{g/l}$ .



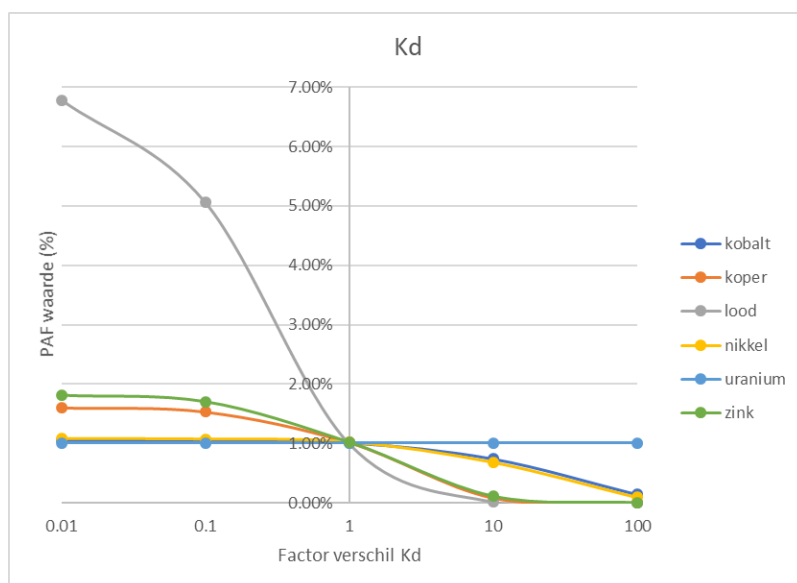
**Figuur C3: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in EDTA.**

### Verklaring

EDTA is een complexvormer en kan dus complexen vormen met de verschillende metalen. Dit leidt ertoe dat de fractie vrij beschikbare metaalionen afneemt en dat resulteert in een verminderde toxiciteit, zoals zichtbaar in figuur C3. Kobalt en uranium lijken het meest gevoelig te zijn voor een toename in EDTA concentratie. Dit kan mogelijk deels verklaard worden doordat deze stoffen in de laagste concentraties ingevoerd worden in de Chemie rekentool (kobalt: 18,5  $\mu\text{g/l}$  en uranium: 37  $\mu\text{g/l}$ ) en al bij een relatief lage concentratie EDTA volledig gebonden zijn aan EDTA. Op basis van deze beredenering wordt aan de hand van figuur C3 een hoge concentratie lood verwacht en deze verwachting klopt met de relatief hoge concentratie lood van 5750  $\mu\text{g/l}$ .

### C1.5 $K_d$

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een  $K_d$  welke gevarieerd is met een factor 0,01, 0,1, 1, 10 en 100. In figuur C4 zijn de resultaten van de analyse weergegeven. Voor de metalen koper, lood en zink is een toename in PAF met een afname in  $K_d$  zichtbaar en vice versa. Een afname in  $K_d$  leidt bij de metalen nikkel en kobalt nauwelijks tot een toename in PAF, maar een toename in  $K_d$  leidt wel tot een afname in de PAF. De concentratie uranium verandert niet met een variërende  $K_d$ .



**Figuur C4:** Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in  $K_d$ .

#### Verklaring

De opgeloste fractie metaal wordt berekend met de volgende formule :  $1 / (1 + TSS * 10^{-6} * K_d)$ . Een hogere  $K_d$  resulteert daarom in een kleinere fractie opgelost metaal en daaruit volgt een lagere toxiciteit. De PAF van nikkel en kobalt neemt niet af wanneer de  $K_d$  wordt vermenigvuldigd met een factor 0.1 of 0.01, omdat de  $K_d$  van deze twee metalen al een factor 10-100 kleiner is dan de overige metalen. De PAF van uranium wordt niet beïnvloed door de  $K_d$ . Dit kan mogelijk verklaard worden door de lage  $K_d$  van uranium, waardoor de invloed van de  $K_d$  zo minimaal is dat er geen effect op de toxiciteit waarneembaar is.

#### C1.6 TSS + DOC

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een combinatie van TSS in een concentratie van 0-100 mg/L en DOC in een concentratie van 2,5-25 mg/L. De resultaten van de analyse zijn per stof weergegeven in onderstaande tabellen. De standaard-concentratie voor zowel DOC als TSS is 5 mg/L, deze waarde is in onderstaande tabellen in het groen weergegeven. Ten opzichte van deze standaard-uitgangsspositie neemt de PAF van de metalen lood, koper en zink toe met een afname in DOC en vice versa. De aanwezigheid van een toenemende concentratie TSS resulteert in een afname in de PAF van alle stoffen, behalve uranium.



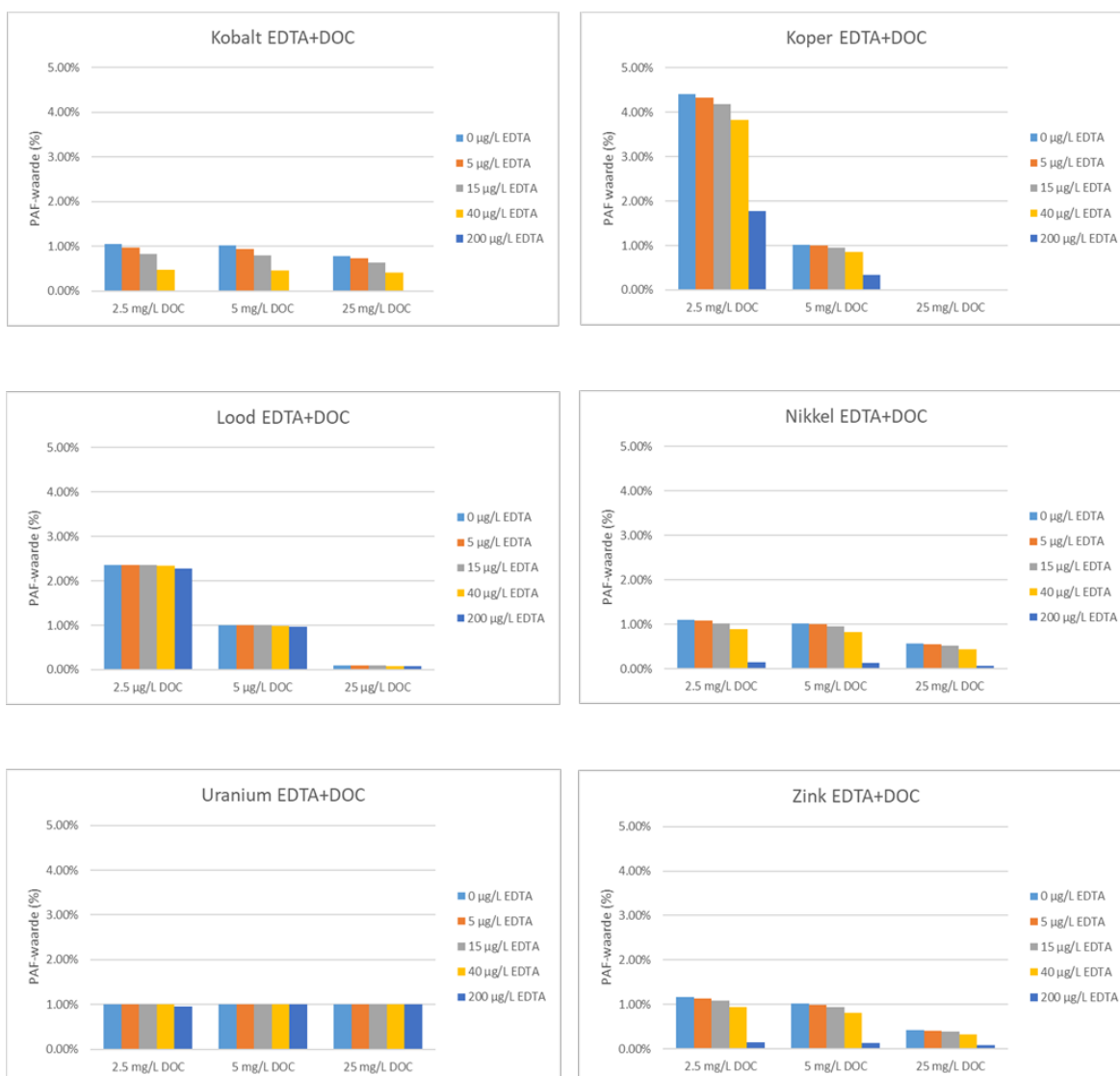
**Figuur C5: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in de combinatie van TSS en DOC, weergegeven per metaal.**

#### Verklaring

Ten opzichte van de standaard neemt de PAF van koper, lood en zink toe met een afname in de concentratie DOC en TSS. Dit kan verklaard worden door een verminderde fractie DOC en TSS gebonden metaal, waardoor er meer metaal vrij beschikbaar is en er een hogere toxiciteit is. Een toename in DOC en TSS daarentegen resulteert volgens dezelfde berekening in een afname in toxiciteit. Waarom de PAF van uranium niet wordt beïnvloed door een variatie in DOC of TSS is al uitgelegd in 2.1.1 en 2.1.2.

#### C1.7 EDTA + DOC (CHEAQS)

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een combinatie van EDTA in een concentratie van 0-200 µg/l en DOC in een concentratie van 2,5-25 mg/L. De resultaten van de analyse zijn per stof weergegeven in onderstaande figuren. De PAF van de metalen koper, lood, nikkel en zink neemt af met een toename in DOC. Deze afname wordt versterkt door de aanwezigheid van EDTA. De PAF van uranium blijft vrijwel constant met toenemende concentratie DOC en toenemende concentratie EDTA.



**Figuur C6: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in de combinatie van EDTA en DOC, weergegeven per metaal.**

### Verklaring

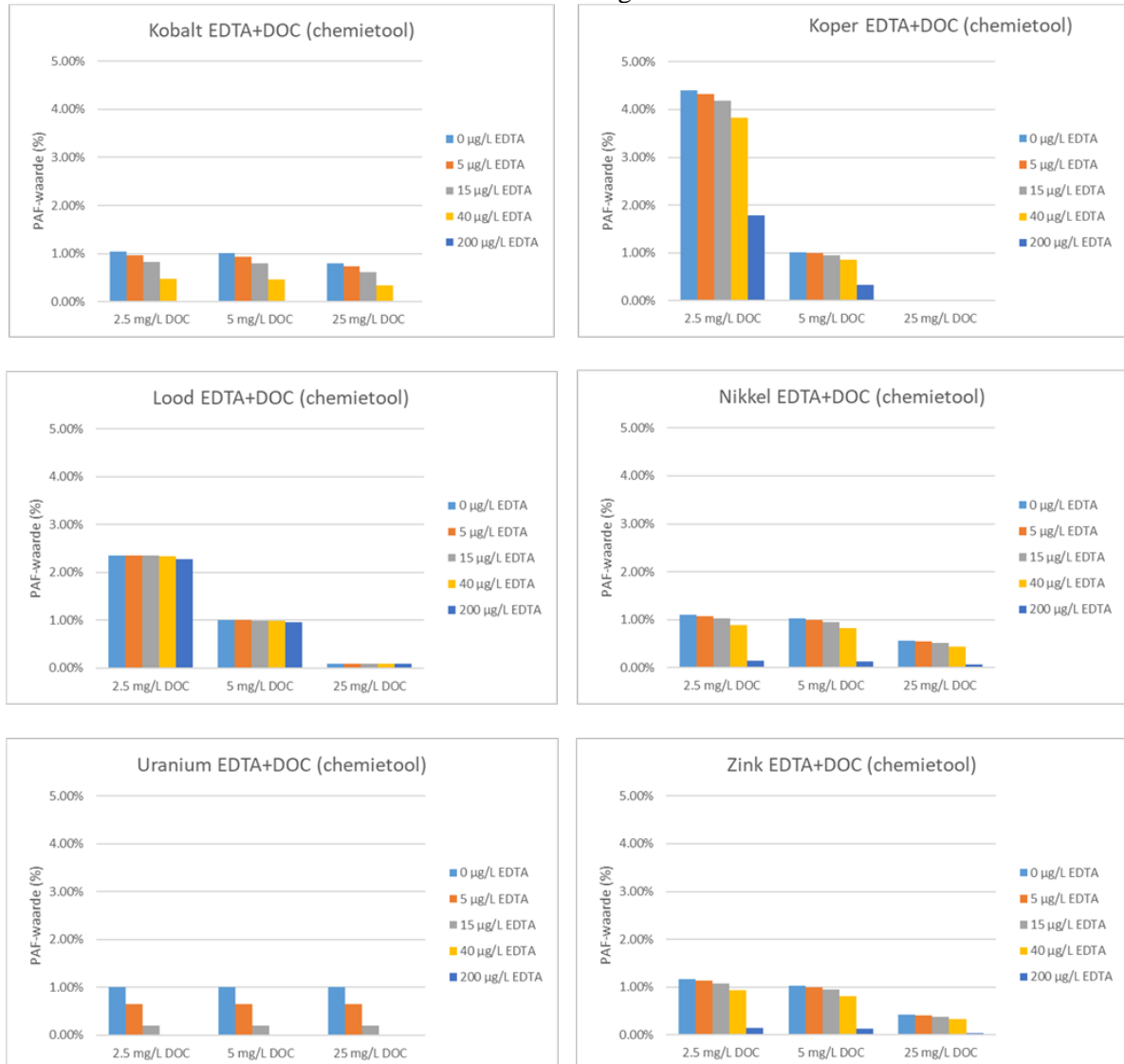
Zowel DOC als EDTA zijn in staat om metalen te binden, dus wanneer beide aanwezig zijn kan dit leiden tot een verhoogde fractie gebonden metaal met als resultaat een verminderde toxiciteit. Uit de resultaten van CHEAQS blijkt dat uranium sterker aan DOC bindt dan aan EDTA, waardoor er bijna geen EDTA bindt aan uranium. Alleen bij een concentratie van 2,5 mg/L DOC en een EDTA concentratie van 200 µg/l is een klein deel van de fractie uranium gebonden aan EDTA. Omdat er vrijwel geen binding van uranium met EDTA is wordt de concentratie uranium vrijwel niet gecorrigeerd voor de aanwezigheid van EDTA. De ingevoerde standaard concentratie voor uranium verschilt dus vrijwel niet van de gecorrigeerd concentratie uranium en daarom is er vrijwel geen invloed van EDTA op de PAF waarde. In 2.1.1 is al uitgelegd waarom de concentratie DOC weinig invloed heeft op de PAF van uranium.

### C1.8 EDTA + DOC (Chemie rekentool)

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een combinatie van EDTA in een concentratie van 0-200 µg/l en DOC in een concentratie van 2,5-25 mg/L. De resultaten van de analyse zijn per



stof weergegeven in onderstaande figuren. De PAF van alle metalen neemt af met een toename in DOC. Deze afname wordt versterkt door de aanwezigheid van EDTA.



**Figuur C7: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van metalen aan de hand van variatie in de combinatie van EDTA en DOC, weergegeven per metaal.**

#### Verklaring

In methode 1 (CHEAQS) wordt de verdeling van de verschillende metalen onder invloed van de combinatie van EDTA en DOC berekend. De concentratie van de verschillende metalen wordt vervolgens alleen gecorrigeerd voor de fractie metaal gebonden aan EDTA. Wanneer een metaal sterker aan DOC bindt dan aan EDTA dan is de invloed van EDTA erg klein en wordt de standaard concentratie van het desbetreffende metaal slechts minimaal gecorrigeerd. In methode 2 wordt de verdeling van de verschillende metalen enkel bepaald door de aanwezigheid van EDTA, waarna de standaard concentratie van de verschillende metalen hiervoor wordt aangepast. Voor de metalen kobalt, koper, lood, nikkel en zink is er vrijwel geen verschil tussen methode 1 en 2, maar voor uranium is het verschil duidelijk zichtbaar.

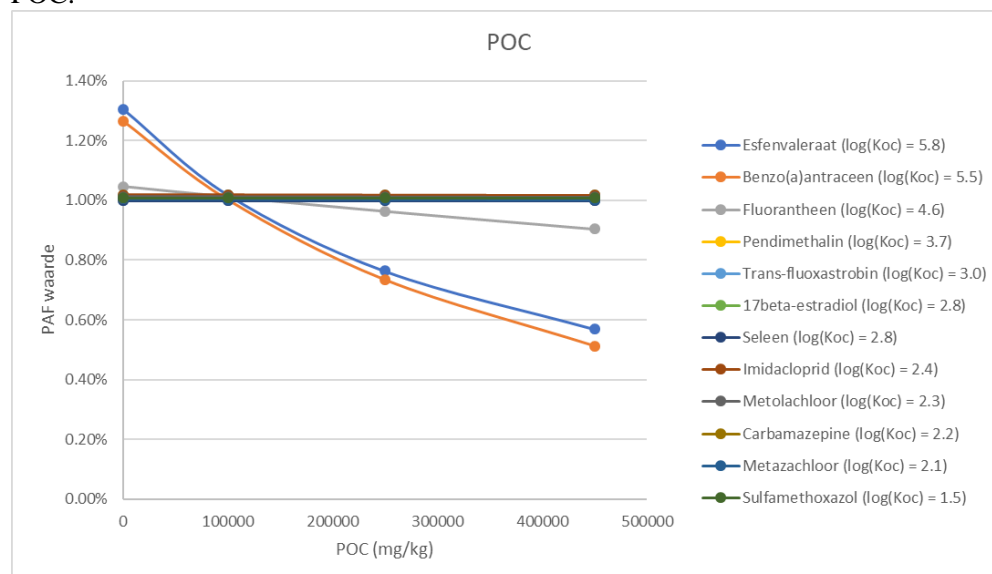
De bepaling van de toxiciteit van uranium vanuit methode 1 leidt tot een PAF die onder invloed van DOC en EDTA vrijwel niet verschilt van de standaard PAF uitkomst van 1%. Op basis van methode 2 wordt er echter een afname en toxiciteit waargenomen met een toename in EDTA. Dit komt omdat er in methode 2 geen rekening wordt gehouden met de sterkere

binding van uranium aan DOC in plaats van EDTA, omdat de werking van EDTA geen onderdeel is van de Chemie rekentool.

## C.2 Organische stoffen

### C.2.1 POC

De gevoeligheidsanalyse om de invloed van POC op de PAF van organische stoffen te onderzoeken is uitgevoerd met POC-concentraties van 0 tot 450000 mg/kg. In figuur C8 zijn de resultaten van de analyse weergegeven. De stoffen benzo(a)antracene en esfenvaleraat laten een afname in PAF zien met een toename in POC. Fluorantheen vertoont dezelfde afname, maar in mindere mate. De overige stoffen worden niet beïnvloed door de concentratie POC.



**Figuur 5: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van organische stoffen aan de hand van variatie in POC.**

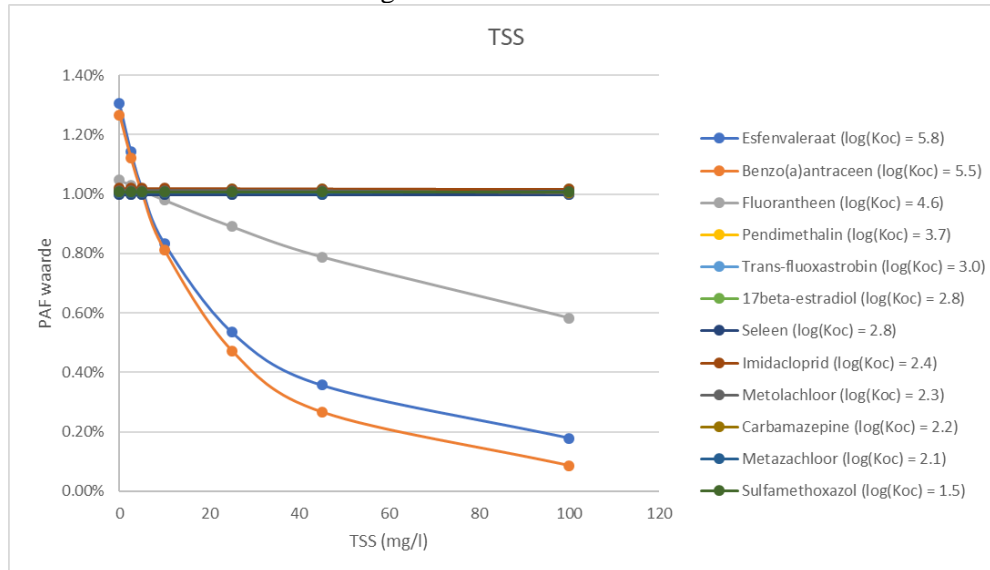
#### Verklaring

De toxiciteit wordt bepaald aan de hand van de concentratie opgeloste organische stof. Een hogere concentratie opgeloste stof resulteert in een hogere toxiciteit. De concentratie opgeloste organische stof wordt berekend met de volgende formule:  $C_{opgelost} = C_{totaal} / (1 + TSS * 10^{-6} * POC * 10^{-6} * K_{oc})$ . Aan de hand van deze formule wordt een afname in opgeloste organische stof met een toename in POC verwacht. Uit deze formule blijkt echter ook dat de parameters TSS en log(K<sub>oc</sub>) een rol spelen. Voor de stoffen trans-fluoxastrobin, pendimethalin, 17β-estradiol, carbamazepine en sulfamethoxazol is momenteel geen log(K<sub>oc</sub>) waarde opgenomen in de Chemie rekentool en daarom zal er ook geen correctie voor POC berekend worden. De concentratie POC beïnvloedt de toxiciteit van deze stof daarom niet. De stoffen selenium, imidacloprid, metazachloor en metolachloor hebben allen een erg lage log(K<sub>oc</sub>) waarde, waardoor er relatief gezien nauwelijks invloed is van POC of TSS op de concentratie opgeloste organische stof. De stoffen esfenvaleraat en benzo(a)antracene, gevolgd door fluorantheen hebben juist een relatief hoge log(K<sub>oc</sub>) waarde waardoor de POC voor deze stoffen wel invloed heeft op de toxiciteit.

### C.2.2 TSS

De gevoeligheidsanalyse om de invloed van TSS op de PAF van organische stoffen te onderzoeken is uitgevoerd met TSS concentraties van 0 tot 100 mg/L. In figuur C9 zijn de resultaten van de analyse weergegeven. De stoffen benzo(a)antracene en esfenvaleraat laten

een afname in PAF zien met een toename in TSS. Fluorantheen vertoont dezelfde afname, maar in mindere mate. De overige stoffen worden niet beïnvloed door de concentratie TSS.



**Figuur C9: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van organische stoffen aan de hand van variatie in TSS.**

#### Verklaring

Zie de verklaring onder 2.2.1. De verwachting is dat een toename van TSS resulteert in een afname in PAF. Vanwege een ontbrekende of erg kleine  $\log(K_{oc})$  wordt deze afname in PAF onder invloed van toenemende concentratie TSS alleen waargenomen bij de stoffen benzo(a)antraceen, esfenvaleraat en fluorantheen. Dit drietal aan stoffen heeft een  $\log(K_{oc})$  waarde van een factor 10-100 hoger dan de overige organische stoffen uit deze gevoeligheidsanalyse en daarom is de invloed van  $\log(K_{oc})$  voor deze stoffen wel waarneembaar.

#### C.2.2.1 DOC

De PAF van organische stoffen verandert niet met een variërende DOC-concentratie, om die reden is er geen grafiek van de resultaten weergegeven.

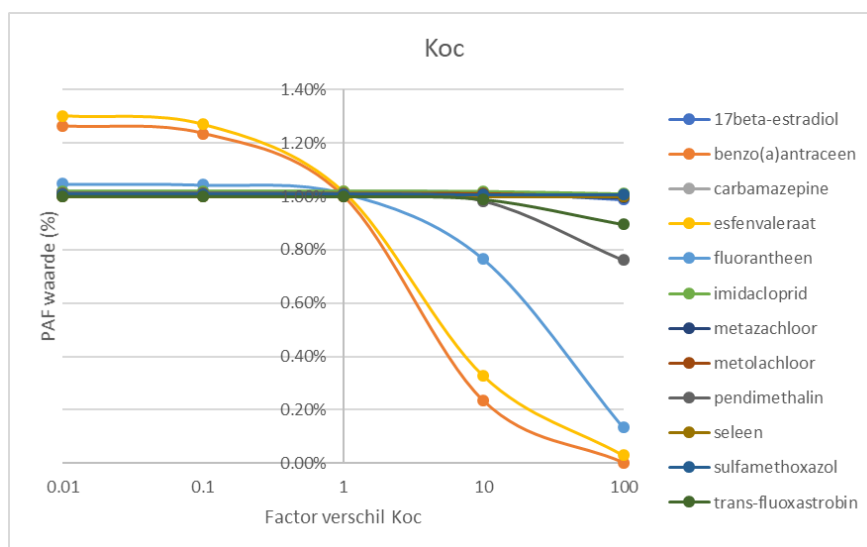
#### Verklaring

DOC is niet opgenomen in de formule waarmee de fractie opgelost organisch materiaal wordt berekend. De verwachting was daarom dat een verandering in DOC niet leidt tot een verandering in PAF waarde van organische stoffen en dit blijkt te kloppen.

#### C.2.3

##### $K_{oc}$ .

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een  $K_{oc}$  welke gevarieerd is met een factor 0,01, 0,1, 1, 10 en 100. In figuur C10 zijn de resultaten van de analyse weergegeven. Voor de stoffen benzo(a)antraceen en esfenvaleraat is een toename in PAF met een afname in  $K_{oc}$  zichtbaar en vice versa. Een afname in  $K_{oc}$  leidt bij de fluorantheen nauwelijks tot een toename in PAF, maar een toename in  $K_{oc}$  leidt wel tot een afname in de PAF. De stoffen pendimethalin en trans-fluoxastrobin vertonen hetzelfde verloop als fluorantheen, maar dan in mindere mate. Voor de overige stoffen neemt de PAF niet of nauwelijks af met een toe- of afname van de  $K_{oc}$ .



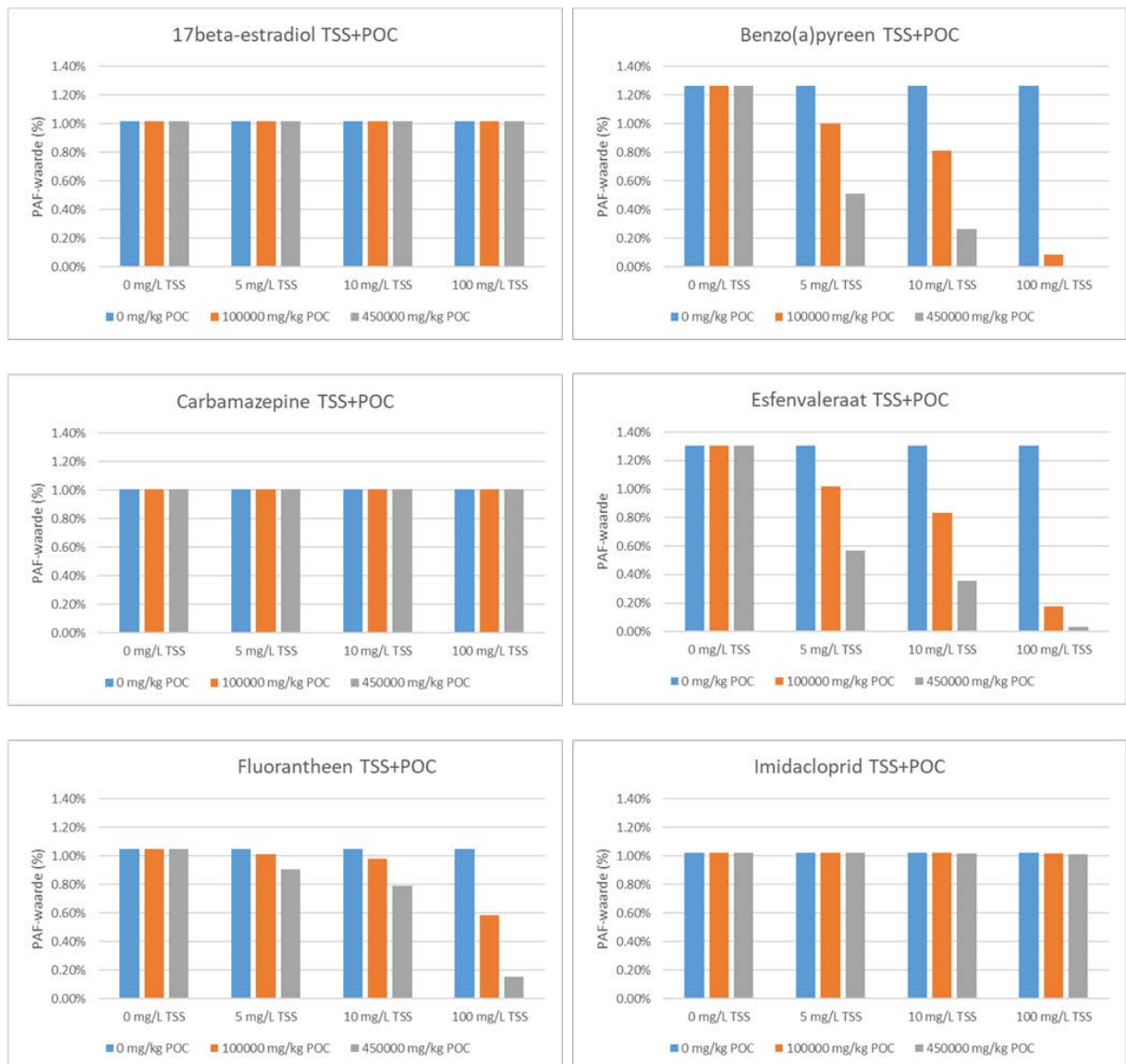
**Figuur C10: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van organische stoffen aan de hand van variatie in  $K_{oc}$ .**

#### Verklaring

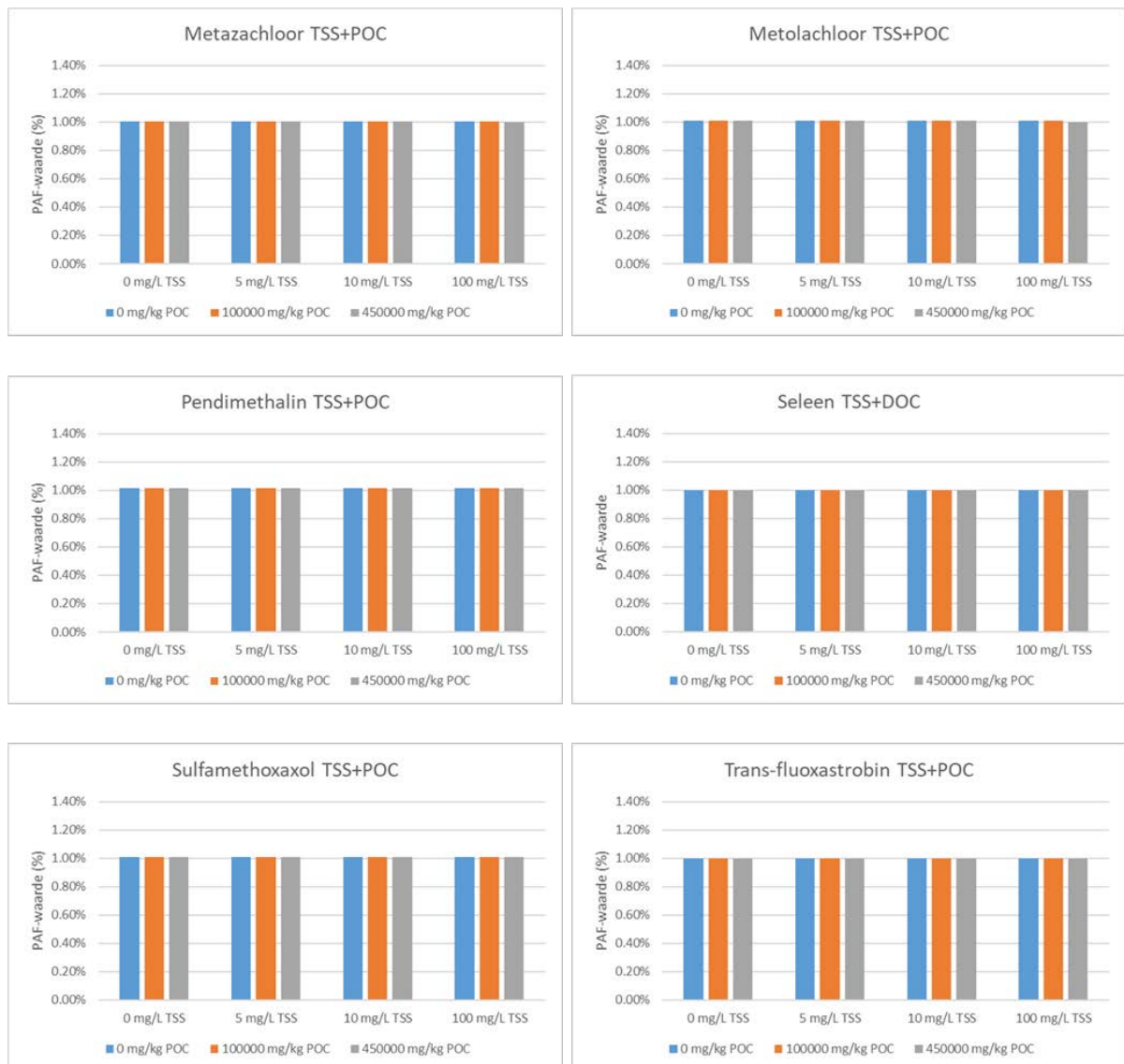
Benzo(a)antraceen en esfenvaleraat hebben een  $\log(K_{oc})$  van ongeveer 5,5. Fluorantheen heeft een  $\log(K_{oc})$  van ongeveer 4,5 en pendimethalin en trans-fluoxastrobin hebben een  $\log(K_{oc})$  van tussen de 3-3,5. De overige stoffen hebben allen erg lage  $\log(K_{oc})$  waarden en variëren in waarde tussen 1,5-3. Hoe hoger de  $\log(K_{oc})$  hoe groter de invloed van deze parameter op de concentratie opgeloste organische stof. De laagste  $K_{oc}$  waarden zijn zo laag dat zelfs met een factor 10-100 extra het effect van  $K_{oc}$  op de PAF vrijwel verwaarloosbaar is. Benzo(a)antraceen en esfenvaleraat hebben relatief hoge  $\log(K_{oc})$  waarden en daarom wordt de PAF van deze stoffen wel beïnvloed door de  $K_{oc}$  waarde. Hetzelfde geldt in iets mindere mate voor fluorantheen en in nog mindere mate voor pendimethalin en trans-fluoxastrobin.

#### C.2.4 TSS + POC

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met een combinatie van TSS in een concentratie van 0-100 mg/L en POC in een concentratie van 0-450000 mg/kg. De resultaten van de analyse zijn per stof weergegeven in onderstaande tabellen. De PAF van benzo(a)antraceen neemt af met toenemende TSS concentratie. Deze afname wordt versterkt door een toenemende concentratie POC. De PAF van esfenvaleraat vertoont een vergelijkbare afname onder invloed van TSS en POC en fluorantheen ook, zij het in mindere mate. De overige stoffen vertonen geen variatie in PAF onder invloed van TSS of POC.



**Figuur C11: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van organische stoffen aan de hand van variatie in TSS en DOC, weergegeven per stof.**



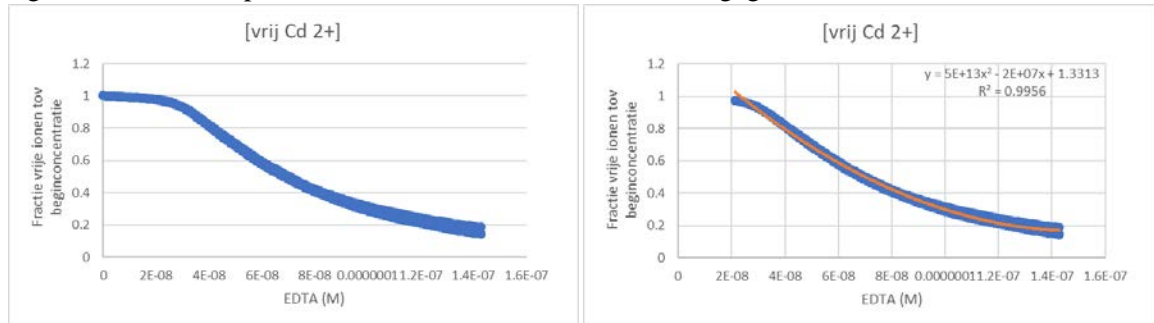
**Figuur C12: Uitkomst gevoeligheidsanalyse van organische stoffen aan de hand van variatie in de combinatie van TSS en POC, weergegeven per stof.**

### Verklaring

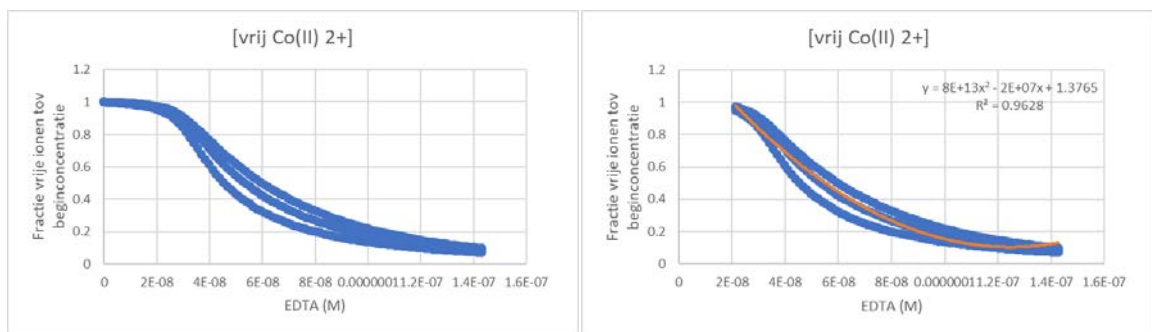
In 2.2.1 en 2.2.2 is al uitgelegd waarom alleen de stoffen benzo(a)antracene, esfenvaleraat en fluorantheen beïnvloed worden door TSS en POC. De concentratie POC geeft aan wat de fractie organisch koolstof van de totale concentratie opgelost materiaal is (TSS). Bij een concentratie van 0 mg/L TSS is er dus ook geen POC aanwezig. Neemt dat concentratie TSS toe dan neemt de toxiciteit af. Neemt de hoeveelheid POC tegelijkertijd ook toe dan neemt de toxiciteit sneller af. Organisch koolstof is in staat om stoffen met een hoge  $K_{oc}$  sterk te binden, vandaar dat precies de stoffen benzo(a)antracene, esfenvaleraat en fluorantheen hierdoor sterk worden beïnvloed, zoals eerder uitgelegd.

## D Resultaten en toelichting in fase

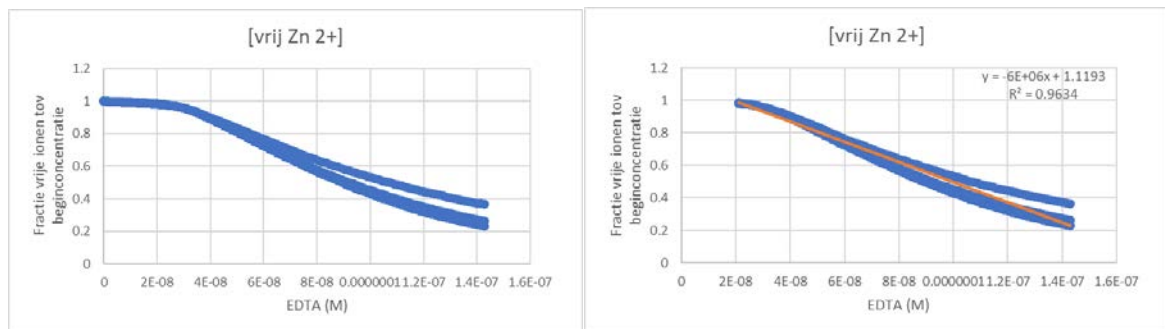
Op de Y-as is de concentratie vrije ionen per metaal weergegeven ten opzichte van de beginconcentratie. Op de X-as is de concentratie EDTA weergegeven in molaire.



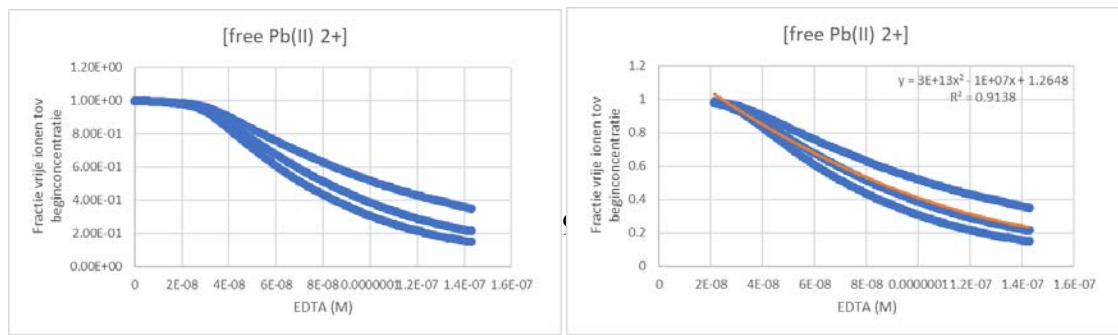
**Figuur C13: Vrije fractie cadmium ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) en trendlijn (oranje lijn) vanaf EDTA concentratie van 2E-8 M EDTA**

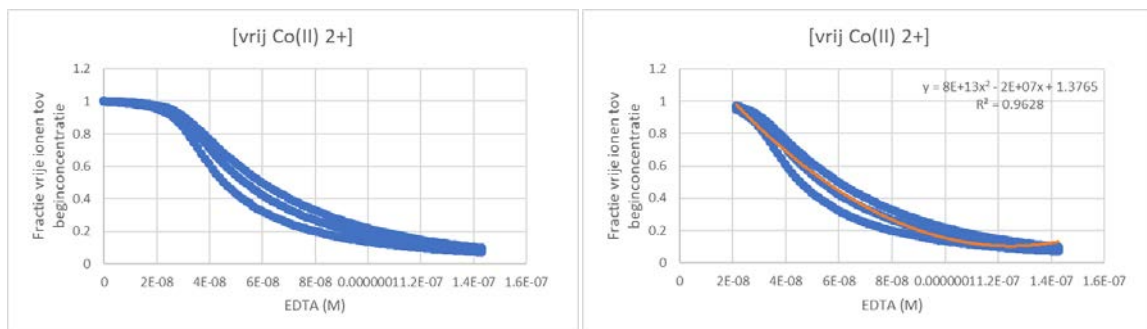


**Figuur 6: Vrije fractie kobalt-ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) en trendlijn (oranje lijn) vanaf EDTA concentratie van 2E-8 M EDTA.**

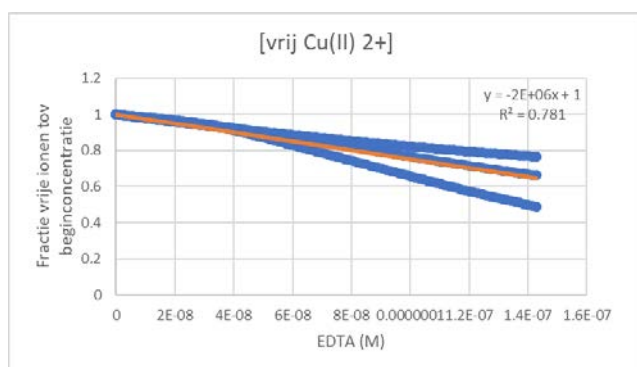


**Figuur C15: Vrije fractie zink-ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) en trendlijn (oranje lijn) vanaf EDTA concentratie van 2E-8 M EDTA.**

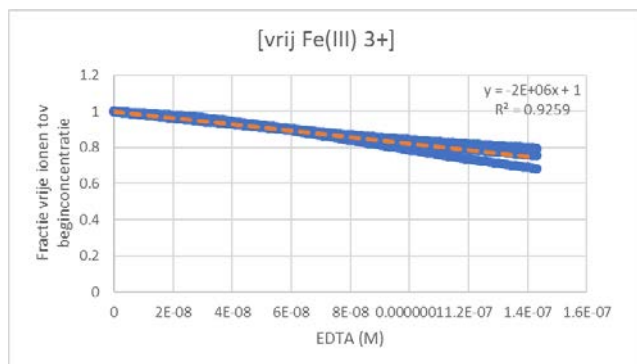




**Figuur C16: Vrije fractie lood ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) en trendlijn (oranje lijn) vanaf EDTA concentratie van 2E-8 M EDTA.**

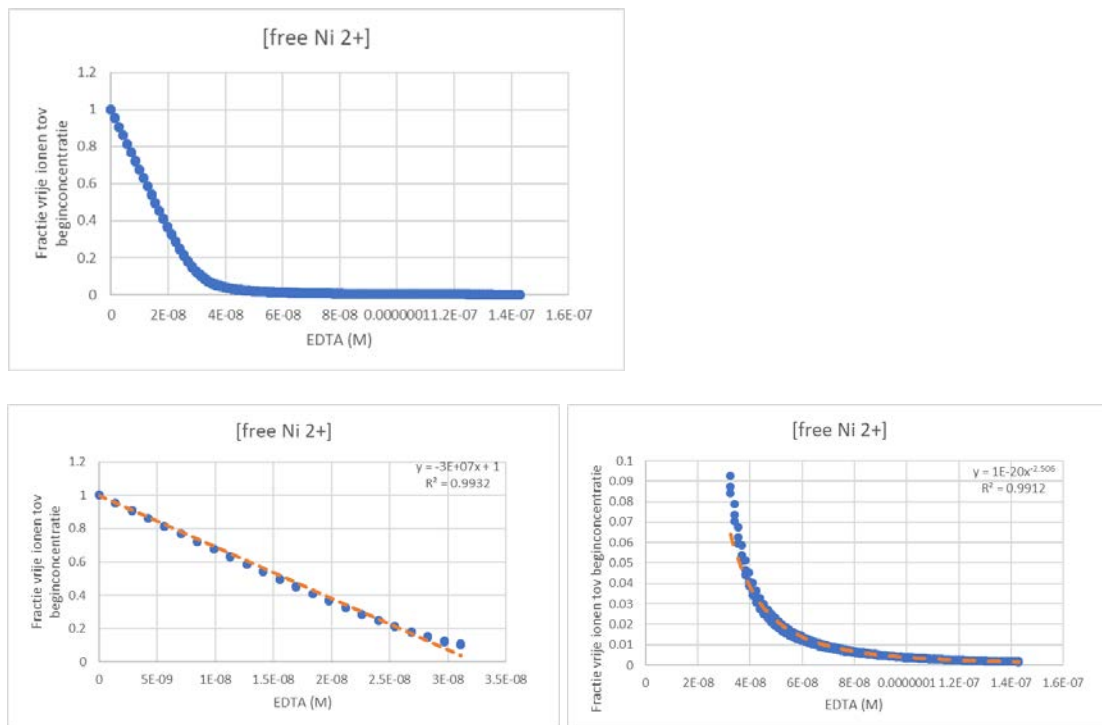


**Figuur C17: Vrije fractie koper-ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) en trendlijn (oranje lijn).**



**Figuur C18: Vrije fractie ijzer-ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) en trendlijn (oranje lijn).**





**Figuur C19: Vrije fractie nikkel-ionen met toenemende concentratie EDTA bij drie verschillende concentraties DOC (5, 10 en 25 mg/l) met twee trendlijnen (oranje lijn): een trendlijn tot een EDTA concentratie van 3.25E-8 M en een trendlijn vanaf een EDTA concentratie van 3.25E-8.**

## E Waarschuwingen

### **Waarschuwingen bij input:**

Waarschuwing bij gebruik van de standaardwaarde voor POC, indien er organische stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van meer dan 3 in het ingevoerde watermonster aanwezig zijn:

*Beste gebruiker, u maakt gebruik van de standaardwaarde van de parameter POC (organische koolstof in zwevende stof), dit kan leiden tot een mogelijke onder- of overschatting van de berekende toxische druk van organische stoffen. Voor een nauwkeuriger resultaat wordt u daarom aangeraden om met een locatiespecifieke waarde voor POC te werken.*

Waarschuwing bij gebruik van de standaardwaarde voor TSS, indien er organische stoffen met een  $\log(K_{oc})$  van meer dan 3 in het ingevoerde watermonster aanwezig zijn:

*Beste gebruiker, u maakt gebruik van de standaardwaarde van de parameter TSS (zwevend stof), dit kan leiden tot een mogelijke onder- of overschatting van de berekende toxische druk van organische stoffen. Voor een nauwkeuriger resultaat wordt u daarom aangeraden om met een locatiespecifieke waarde voor TSS te werken.*

Waarschuwing bij gebruik van de standaardwaarde voor TSS in combinatie met het invoeren van totale concentratie metaal (i.p.v. opgelost):

*Beste gebruiker, u maakt gebruik van de standaardwaarde van de parameter DOC (opgelost organisch koolstof), dit kan leiden tot een mogelijke onder- of overschatting van de berekende toxische druk van metalen. Voor een nauwkeuriger resultaat wordt u daarom aangeraden om met een locatiespecifieke waarde voor DOC te werken.*

Waarschuwing bij gebruik van de standaardwaarde voor DOC, indien er metalen in het ingevoerde watermonster aanwezig zijn:

*Beste gebruiker, u maakt gebruik van de standaardwaarde van de parameter DOC (opgelost organisch koolstof), dit kan leiden tot een mogelijke onder- of overschatting van de berekende toxische druk van metalen. Voor een nauwkeuriger resultaat wordt u daarom aangeraden om met een locatiespecifieke waarde voor DOC te werken.*

Waarschuwing wanneer er voor een stof geen  $K_{oc}/K_d$  in de database is opgenomen:

*Beste gebruiker, u maakt gebruik van een stof waarvoor geen adsorptie coëfficiënt is opgenomen in de database. Hierdoor kan er niet gecorrigeerd worden voor mogelijke adsorptie van de betreffende stof aan de bodem/sediment en dit kan leiden tot een overschatting van de berekende toxische druk.*

### **Waarschuwing bij output:**

Waarschuwing wanneer er een metaal in de top 5 meest toxische metalen staat en er geen EDTA concentratie is ingevoerd:

*Beste gebruiker, u heeft geen EDTA concentratie ingevoerd, dit kan mogelijk leiden tot een overschatting van de toxische druk van metalen. Als EDTA mogelijk in het water voorkomt, wordt voor een nauwkeuriger resultaat aangeraden om de parameter EDTA in uw watermonster te meten.*