

TNO-rapport

R 91/267
Sawes nota
gl. 14

**DE BEREKENING VAN DE
ECOTOXICOLOGISCHE RISICO'S VAN
STOFFEN IN HET WATER VAN DE
WESTERSCHELDE**

Auteurs : H.P.M. Schobben¹
N.H.B.M. Kaag¹
M.C.Th. Scholten¹
J.T. van der Wal¹
J. Stronkhorst²

Datum : 18 oktober 1991

Opdrachtnr. : 51098

Opdrachtgever : RWS-DGW/WS

¹ IMW-TNO Den Helder

² RWS-DGW

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO



Nederlandse organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek

TNO-Milieu en Energie stelt zich ten doel om, gebaseerd op
de noodzaak van een duurzame ontwikkeling van de
maatschappij, door middel van onderzoek en advisering bij te
dragen aan een goed milieubeheer, een verantwoord
energiegebruik en een doelmatig beheer en gebruik van de
ondergrondse natuurlijke hulpbronnen.



Ministerie van Verkeer en Waterst

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Dienst Getijdewateren

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de Algemene
Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO,
zoals gedeponeerd bij de Arrondissementsrechtbank
en de Kamer van Koophandel te 's-Gravenhage.

INHOUD

	blz.
SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. METHODEN	6
2.1 Gegevens	6
2.2 Berekeningsmethode	8
3. RESULTATEN	11
3.1 Risico's metalen	11
3.2 Risico's organische stoffen	23
4. DISCUSSIE	26
4.1 De waterkwaliteit van de Westerschelde	26
4.2 Ecologische risico's nader beschouwd	27
5. REFERENTIES	30

SAMENVATTING

De potentiële ecologische risico's van contaminanten in de Westerschelde zijn berekend op basis van een combinatie van meetgegevens betreffende de concentratie van contaminanten in dat gebied (SAWES, WAKWAL) met ecotoxicologische gegevens betreffende de effectconcentratie van die contaminanten ten aanzien van mariene organismen (MARITOX). Er zijn twee berekeningsmethoden toegepast.

- de zogenaamde "Inverse Methode van Straalen"
- De US-EPA "Quotiënt-methode"

Hoewel de resultaten van de berekeningen met de verschillende methoden in detail sterk kunnen verschillen, geven ze toch een redelijk duidelijk algemeen beeld met betrekking tot de rangschikking van stoffen naar potentieel risico in de Westerschelde, namelijk:

Zeer risicovolle stoffen : nikkel, zink, endrin en lindaan

Risicovolle stoffen : koper

Matig risicovolle stoffen : pentachloorfenol, cadmium, kwik

Alle andere beschouwde stoffen vertegenwoordigen een kleiner risico dan de genoemde stoffen. De risico's van PCB's, PAK's en olie zijn niet in deze beoordeling opgenomen als gevolg van een gebrek aan voldoende metingen of ecotoxicologische gegevens.

Voor metalen geldt in het algemeen dat er een duidelijke afname van het ecologisch risico wordt gevonden, westwaarts gaande van "Oude Doel" (brak) naar "Vlissingen" (zout), met name door een trend in de concentraties van de risicostoffen zink en nikkel. Voor vele andere verontreinigende stoffen is deze trend evenwel niet aanwezig. In de tijd lijken alleen de risico's van nikkel sinds 1986 iets te zijn afgenomen.

Voor de zeer risicovolle stoffen is een aanzet tot een nadere specificatie van de potentiële risico's gegeven. Aanbevolen wordt om de risico's van contaminanten met behulp van REFEREE uit te drukken in de kans dat de populatiedichtheid van gidssoorten in de Westerschelde in een bepaalde mate wordt beïnvloed.

1. INLEIDING

De Westerschelde staat bekend als het meest verontreinigde zoutwatergebied van Nederland. Actieve Biologische Monitoring met mosselen laat zien dat de hoogste gehalten van microcontaminanten in weefsels worden opgebouwd in mosselen die in de Westerschelde zijn uitgezet (De Kock, 1983; De Kock & van het Groenewoud, 1985; De Kock, Scholten & de Zwaan, 1986). Er is bovendien een duidelijke oost-west gradiënt aanwezig, als gevolg van de uitstroom van de ernstig verontreinigde rivier de Schelde in het Westerschelde-estuarium en het Voor-Deltagebied.

In het onderzoek van Rijkswaterstaat naar de vervuiling van het Schelde-estuarium (project SAWES = Systeem Analyse WESTerschelde, alsmede de routine metingen van de waterkwaliteit, WAKWAL), is een betrouwbare dataset opgebouwd van gehalten van contaminanten in water en in zwevende stof. Om te komen tot een ecotoxicologische beoordeling van deze gemeten waterkwaliteitsparameters is in samenwerking met TNO een ecotoxicologisch databestand betreffende estuariene en mariene aquatische organismen (MARITOX) opgezet (Kaag, 1991).

Op basis van deze ecotoxicologische gegevens zijn met diverse methoden de concentraties die gelden als Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR-) niveau berekend (Scholten *et al.*, 1991). Door de gemeten waterkwaliteitsparameters te vergelijken met de berekende MTR-niveaus kan worden bepaald in welke mate zich ecologische risico's van microcontaminanten in de Westerschelde kunnen voordoen. Een belangrijk aspect hierbij is de wijze van toepassing van zoet- en zoutwaternormen in het estuariene overgangsgebied (Stronkhorst & Legler, 1991).

Voor risico-beoordeling van de gemeten concentraties van stoffen zijn twee verschillende methoden toegepast. Naast de door de US-EPA ontwikkelde "quotient-methode" (Basetto *et al.*, 1991), waarbij de ratio van de gemeten concentratie en het MTR-niveau wordt berekend, is de zogenaamde "Inverse Methode van Straalen" gebruikt om op basis van de ecotoxicologische gegevens de waterkwaliteitsparameters om te rekenen in ecologische risico's (Schobben & Eys, 1990).

De in deze studie toegepaste ecotoxicologische risicobeoordeling is bedoeld om het potentiële risico van verschillende contaminanten in de Westerschelde te kunnen berekenen en vergelijken. De resultaten van de berekeningen met beide methoden worden gebruikt om

de stoffen te rangschikken van meer tot minder risicovol. Voor de meest risicovolle stoffen wordt een aanzet tot een nadere specificatie van de potentiële risico's gegeven.



2. METHODEN

2.1 Gegevens

Deze studie is erop gericht twee gegevensbestanden te combineren en daaruit de ecologische risico's te berekenen. Eén bestand bevat de meetgegevens van het waterkwaliteitsonderzoek van Rijkswaterstaat, het andere bestand bevat ecotoxicologische gegevens en daaruit berekende MTR-niveaus.

Meetgegevens

In het routine meetprogramma van Rijkswaterstaat worden regelmatig op diverse meetstations in de Westerschelde de concentraties van opgeloste metalen (Cd, Zn, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu en As) bepaald. Gezien de toenmalige onzekere betrouwbaarheid van de chemische analyse van sporelementen in het mariene milieu, met name in de waterfase, zijn de gegevens van vóór 1986 in deze risicobeoordeling buiten beschouwing gelaten. Bovendien is gebleken dat de concentraties van metalen in de Nederlandse getijdenwateren in de periode 1982-1985 significant verschillen van die in de periode 1986-1989 (Kramer et al, in prep.).

In de onderhavige studie zijn bovendien alleen de gegevens van de meetstations "Vlissingen", "Terneuzen", "Lamswaarde", "Hansweert" en "Schaar van Ouden Doel" (verder "Ouden Doel" genoemd) geselecteerd (Fig. 1). Voor concentraties onder de detectiegrens is een concentratie gelijk aan de helft van de detectiegrens aangehouden. De detectiegrenzen zijn voor Cd en Hg $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$, voor As, Cr, Cu, Ni en Pb $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ en voor Zn $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Van de concentratie van organische microverontreinigingen in de waterfase van de Westerschelde zijn zeer weinig meetgegevens voorhanden uit het routineprogramma. De hier gebruikte gegevens zijn voornamelijk afkomstig uit het project SAWES.

Diendrin, endrin en lindaan zijn tijdens één cruise in 1986 gemeten. Aan de hand van de saliniteit op de meetpunten zijn deze metingen toegekend aan resp. een zoute-, een overgangs- en een brakke zone (figuur 1). Deze zones verplaatsen zich met het seizoen en de getijdebeweging, maar worden globaal begrensd door de stations "Ouden Doel", "Hansweert", "Terneuzen" en "Vlissingen", met een gemiddelde saliniteit van resp. 6,4; 15,3; 22 en 28,4 promille over de periode 1987-1989.

De gemiddelde concentratie van DDT ($0,00013 \mu\text{g.l}^{-1}$) is berekend uit het gemiddelde gehalte in mosselen bij station "Terneuzen" in 1989. De concentraties van de andere beschouwde organische microverontreinigingen (dichloorbenzeen, pentachloorfenol en

trichloorethaan) zijn gemeten op de stations "Vlissingen", "Hansweert" en "Ouden Doel" in de periode najaar 1987 tot najaar 1988.

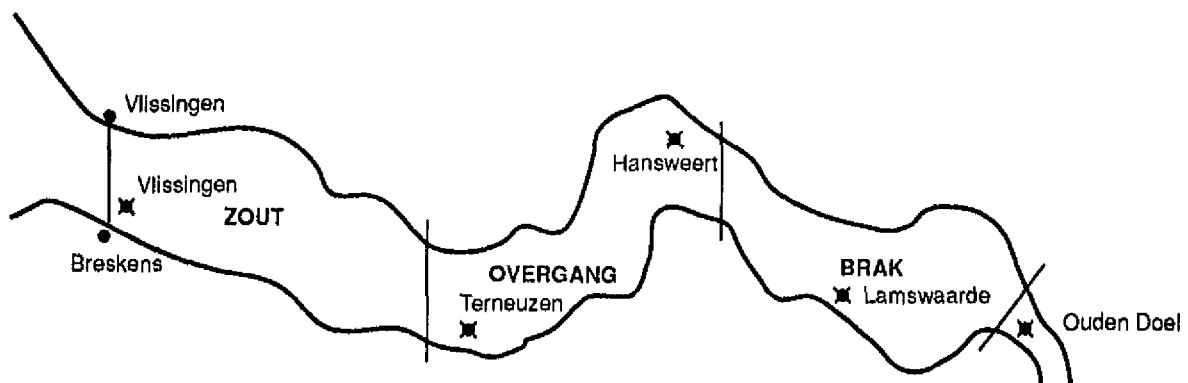
Ecotoxicologische gegevens

Het tweede bestand is MARITOX, dat eind 1990 is opgezet in samenwerking tussen TNO en DGW (Kaag, 1991). In MARITOX zijn gegevens opgenomen over de toxiciteit van stoffen ten aanzien van mariene organismen. De gegevens zijn afkomstig van diverse bronnen: OHM-TADS, CHRIS, NIOSH, BIOSIS, AQUIRE, ECDIN, BALTIC en TNO (grijze literatuur en basale toetsgegevens).

Op basis van de gegevens van MARITOX zijn niveaus (concentraties) behorende bij het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) voor mariene organismen berekend (Scholten *et al.*, 1991). In deze studie worden zowel de basisgegevens als de berekende MTR-niveaus gebruikt om de ecologische risico's van de meetwaarden te beoordelen.

Aangezien de MTR-waarden die zijn berekend uit ecotoxicologische gegevens voor zoutwaterorganismen niet wezenlijk afwijken van de MTR-waarden die zijn berekend uit ecotoxicologische gegevens voor zoetwaterorganismen (Scholten *et al.*, 1991), wordt in de onderhavige risico-beoordeling geen correctie toegepast voor de overgang van brak naar zoutwater. In feite is de door Stronkhorst & Legler (1991) voorgestelde functie "MTR = f (saliniteit)", voor intrapolatie van MTR-waarden voor brakwater uit zoet- en zoutwater MTR-niveaus, een vrijwel horizontale rechte.

Aangezien de Westerschelde een overwegend estuarien-mariene karakter heeft worden in deze studie de risico's afgeleid uit de basisgegevens uit MARITOX, en de daaruit berekende MTR-waarden.



Figuur 1 De ligging van de meetstations X en de omvang van de zones zoals gebruikt in deze studie.

2.2 Berekeningsmethoden

Inverse "methode van Straalen"

De door Schobben & Eys (1990) beschreven methode om op basis van de verdeling van NOEC-waarden voor soorten bij een gegeven concentratie de kans te berekenen dat een (willekeurige) soort wordt beïnvloed is, waar mogelijk, toegepast. In feite gaat het hier om de inverse toepassing van de "Methode van Straalen" (van Straalen, 1990). Het ecologisch risico is dan gedefinieerd als de kans dat een (willekeurige) soort wordt blootgesteld aan een concentratie die hoger is dan zijn NOEC, ofwel de kans dat een (willekeurige) soort wordt beïnvloed. Voor de verzameling van alle soorten komt dit overeen met de verwachting van het percentage soorten dat wordt beïnvloed.

Aangezien de concentratie niet constant is, moet strikt genomen een frequentieverdeling van de concentraties (EEC's: Estimated Environmental Concentrations) worden opgesteld. Met behulp van de frequentie verdelingen van de EEC's en de NOEC's kan het ecologische risico worden berekend (Fig. 2).

Dit gebeurt met behulp van de volgende formule:

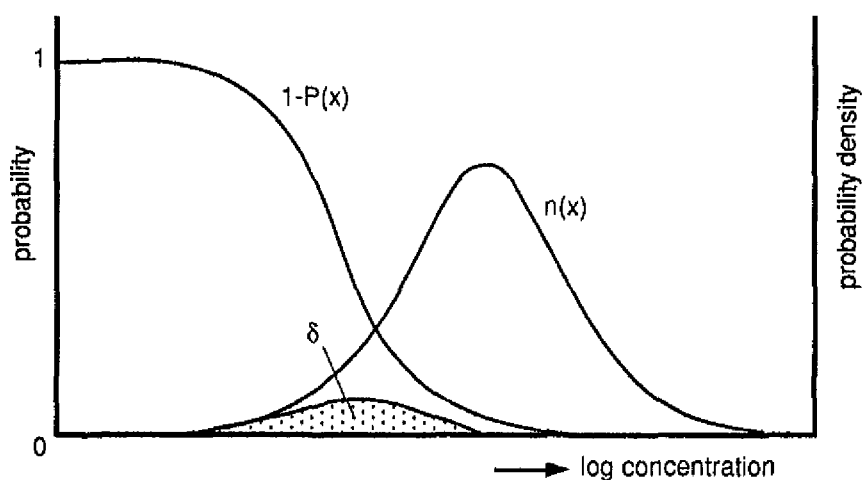
$$\phi = (1 + \exp(\pi * (X_m - \ln C) / \sqrt{3} * S_m))^{-1}$$

waarin:

- ϕ = kans dat een soort effect ondervindt
- X_m = gemiddelde van ln-getransformeerde NOEC's
- S_m = standaarddeviatie van ln-getransformeerde NOEC's
- C = concentratie van de stof in het water ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

In deze formule wordt niet, zoals wèl het geval is in de oorspronkelijke formule (van Straalen & Denneman, 1989), gecorrigeerd voor het aantal gebruikte NOEC's. Het gebruik van de daartoe benodigde d_m -waarden in de inverse formule is niet juist (Schobben & Eys, 1990). Door de huidige verschillen tussen de oorspronkelijke formule en zijn inverse kan met de eerste een MTR-niveau berekend worden (waarbij 5% van de soorten effect ondervindt), terwijl met de tweede formule een lager percentage effect bij dezelfde concentratie berekend wordt. Bij veel toxiciteitsgegevens ($m > 50$) naderen beide formules elkaar (Schobben & Eys, 1990). Deze methode van risicobeoordeling gaat uit van de basisgegevens uit MARITOX.

De berekende potentiële risico's kunnen worden afgezet tegen de potentiële risico's die gelden voor de in MILBOWA gedefinieerde grens- en streefwaarden voor zoete wateren.



Figuur 2 Het ecologisch risico (δ) als oppervlak verkregen door $1-P(x)$ te vermenigvuldigen met $n(x)$, waarin $P(x)$ de cumulatieve kansverdelingsfunctie van EEC's is en $n(x)$ de kansdichtheidsfunctie van NOEC's is (naar Schobben en Eys, 1990).

"Quotiënt methode"

In de door de US-EPA ontwikkelde "Quotiënt-methode" wordt de ratio tussen de (gemiddelde) gemeten concentratie (EEC) en het maximaal toelaatbaar risico (MTR) niveau bepaald (Basetto *et al.*, 1990.)

De ratio EEC/MTR-niveau is een maat voor de grootte van het potentiële risico. Hoe meer deze 1 nadert of overschrijdt hoe groter de kans op nadelige effecten. In zoverre biedt de methode enig houvast om prioriteiten in het beleid ten aanzien van maatregelen tegen vervuiling vast te stellen. Een interpretatie in termen van een kans op effecten is echter niet te geven. De ratio is geen echte kansmaat en specificceert of kwantificeert het bijbehorende effect niet. Het quotient is ook niet bruikbaar voor bijvoorbeeld een ecologische risico-beoordeling van incidentele of calamiteuze gebeurtenissen, waarbij de duur en frequentie van de overschrijding van de risicogrenzen ook van belang zijn. Het voordeel van deze methode is echter dat ook stoffen waarvan slechts zeer weinig NOEC's beschikbaar zijn, beoordeeld kunnen worden.

Het MTR-niveau is met een aantal verschillende methoden berekend (Scholten *et al.*, 1991). De meest eenvoudige daarvan is een aangepaste EPA-methode (verder EPA-methode genoemd) waarin de kwaliteit (NOEC of EC₅₀) en kwantiteit van de toxicologische informatie de waarde bepaalt van een veiligheidsfactor. Daarnaast is voor die stoffen waarvoor dat mogelijk was (4 of meer chronische effect-gegevens) het MTR-niveau berekend met behulp van twee modificaties van de "Methode van Straalen". In de eerste modificatie (MOD S) is de berekening van het 5%-niveau aangepast terwijl in de tweede modi-

ficatie (**MOD T**) de invoergegevens taxonomisch onderscheiden zijn (Scholten *et al.*, 1991). Wanneer gebruik gemaakt is van EC₅₀'s dan zijn die eerst omgerekend naar chronische NOEC's met behulp van de door Slooff *et al.* (1986) gevonden relatie.

3. RESULTATEN

3.1 Metalen

In de figuren 3 tot en met 10 zijn de met de "Inverse Methode van Straalen" berekende potentiële risico's van de metalen op de vijf meetstations in de Westerschelde weergegeven. In de figuren zijn per metaal ter vergelijking ook de niveaus van de in MILBOWA gedefinieerde grens- en streefwaarden voor zoete oppervlaktewateren aangegeven. Let wel: de schaal is niet in alle figuren gelijk! De sterke variatie van het risico in de tijd is het gevolg van een sterke fluctuatie in de gemeten concentraties. Met name bij cadmium (14-4-1986, "Vlissingen", risico: 0,05), zink (12-7-1987, "Ouden Doel": 0,2) en koper (14-4-1986, "Lamswaarde": 0,712!) komen concentratiepieken voor die dan een groot risico betekenen.

De gegevens uit deze figuren zijn in tabel 1 samengevat door, per station, voor alle gemeten metalen de mediane concentratie, het mediane potentiële risico en het aantal metingen weer te geven. Het totale potentiële risico per station voor metalen is berekend door de risico's van de gemeten metalen te sommeren; er van uitgaande dat de toxiciteit van metalen additief is (van Leeuwen *et al.*, 1989).

Gaande van station "Vlissingen" naar station "Ouden Doel" bij de grens met België neemt voor de meeste opgeloste metalen (met name voor zink, nikkel en arseen) de mediane concentratie, en daarmee het potentiële risico, toe. Deze toename is evenwel niet voor alle metalen even sterk. Zo is door diverse chemische en biologische reacties de concentratie aan opgelost cadmium bij "Ouden Doel" zelfs lager dan bij de andere stations (Zwolsman & van Eck, 1990). Ook kwik, koper, arseen en lood vertonen de trend minder sterk. De toename van het gesommeerde potentiële risico van metalen van "Vlissingen" naar "Ouden Doel" is evenwel zeer duidelijk.

Een onderlinge vergelijking van de metalen leert dat het potentiële risico duidelijk het hoogst is voor de metalen nikkel en zink. Dit betekent uiteraard dat deze metalen ook een zeer grote bijdrage leveren bij de berekening van het gesommeerde risico per station. Alleen voor station "Vlissingen" geldt dat het potentiële risico van zink kleiner is dan dat van kwik, cadmium en koper. Arseen en lood geven bij elk station het laagste risico te zien.

In tabel 2 zijn voor alle gemeten metalen de met de "Quotiënt-methode" berekende ratio's tussen de mediane concentratie per station en de op verschillende manieren afgeleide MTR-niveaus weergegeven. Hierbij valt op dat de concentraties arseen, chroom en lood de op verschillende wijze berekende MTR-niveaus niet overschrijden (geen waarden groter dan 1). De mediane concentraties van cadmium en kwik overschrijden alleen de op basis van "MOD T" uit LC₅₀-waarden berekende MTR-niveaus, die in het algemeen erg hoge quotiënt-waarden opleveren. Nikkel en koper overschrijden ook de met de "EPA-Methode" berekende MTR-niveaus alsmede de MTR-waarden die op basis van "MOD S" uit LC₅₀-waarden werden berekend. Op basis van (op taxonomie geselecteerde) NOEC-waarden overschrijdt alleen de zinkconcentratie het met de "Methode van Straalen" berekende MTR-niveau.

Dat de geschatte potentiële risico's sterk afhankelijk zijn van de manier waarop het MTR-niveau wordt bepaald, wordt duidelijk geïllustreerd aan koper. Het risico voor koper is vrij laag wanneer er vergeleken wordt met het MTR-niveau op basis van NOEC's, maar is daarentegen enorm hoog bij vergelijking met het MTR-niveau op basis van EC₅₀'s.

Richten we ons op de tegenwoordig toegepaste versie MOD S op basis van NOEC's dan wordt duidelijk dat het MTR-niveau door geen enkele stof op geen enkel station wordt overschreden. Het Verwaarloosbaar Risiconiveau (VR = 0,01 MTR) wordt evenwel nog wel overschreden. Zink en koper zijn in dat geval de meest risicovolle stoffen. Dit geldt ook als we de met de EPA-methode berekende MTR-waarden voor de onderlinge vergelijking aanhouden. Hierbij blijkt ook nikkel een enigzins risicovolle stof te zijn, terwijl lood, chroom en arseen de laagste risico's te zien geven.

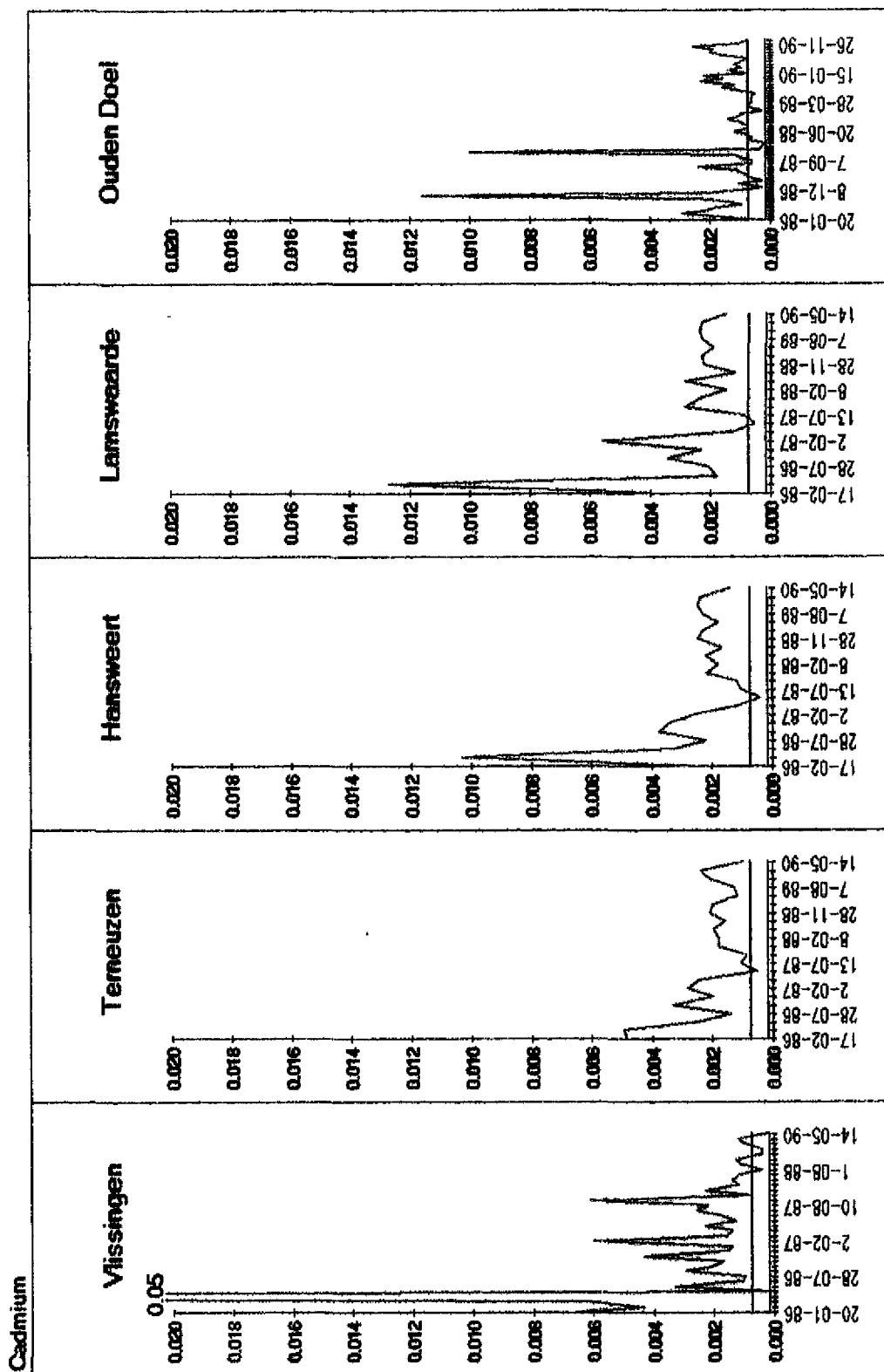
Tabel 1 De mediaan van de, met behulp van de inverse "Methode van Straalen" berekende potentiële risico's per meetstation, alsmede de mediane concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) en het aantal metingen waarop die mediaan gebaseerd is.

Stof	Locatie	Concentratie	Risico	n
Cd	Vlissingen	0,13	0,00149	36
	Terneuzen	0,18	0,00199	22
	Hansweert	0,21	0,00223	22
	Lamswaarde	0,21	0,00228	22
	Ouden Doel	0,08	0,00096	62
Zn	Vlissingen	1,0	0,00105	36
	Terneuzen	3,0	0,00572	22
	Hansweert	5,5	0,01452	22
	Lamswaarde	7,5	0,02320	22
	Ouden Doel	11,0	0,04108	61
Ni	Vlissingen	1,9	0,00963	36
	Terneuzen	3,4	0,01715	22
	Hansweert	5,4	0,02626	22
	Lamswaarde	6,4	0,03081	22
	Ouden Doel	8,1	0,03862	62
Pb	Vlissingen	0,10	0,00019	36
	Terneuzen	0,10	0,00019	22
	Hansweert	0,10	0,00019	22
	Lamswaarde	0,20	0,00044	22
	Ouden Doel	0,20	0,00044	61
Hg	Vlissingen	0,01	0,00160	35
	Terneuzen	0,01	0,00160	21
	Hansweert	0,01	0,00160	20
	Lamswaarde	0,01	0,00160	21
	Ouden Doel	0,01	0,00160	61
Cr	Vlissingen	0,20	0,00069	36
	Terneuzen	0,15	0,00052	22
	Hansweert	0,20	0,00069	22
	Lamswaarde	0,20	0,00069	22
	Ouden Doel	0,70	0,00231	61
Cu	Vlissingen	1,1	0,00129	36
	Terneuzen	1,7	0,00280	22
	Hansweert	2,0	0,00404	22
	Lamswaarde	2,2	0,00463	22
	Ouden Doel	1,5	0,00233	62
As	Vlissingen	2,6	0,00005	32
	Terneuzen	3,9	0,00009	21
	Hansweert	5,3	0,00014	20
	Lamswaarde	5,7	0,00016	22
	Ouden Doel	5,5	0,00015	60

Som risico : Vlissingen -0,01591
 Terneuzen -0,02978
 Hansweert -0,04890
 Lamswaarde -0,06254
 Ouden Doel -0,08527

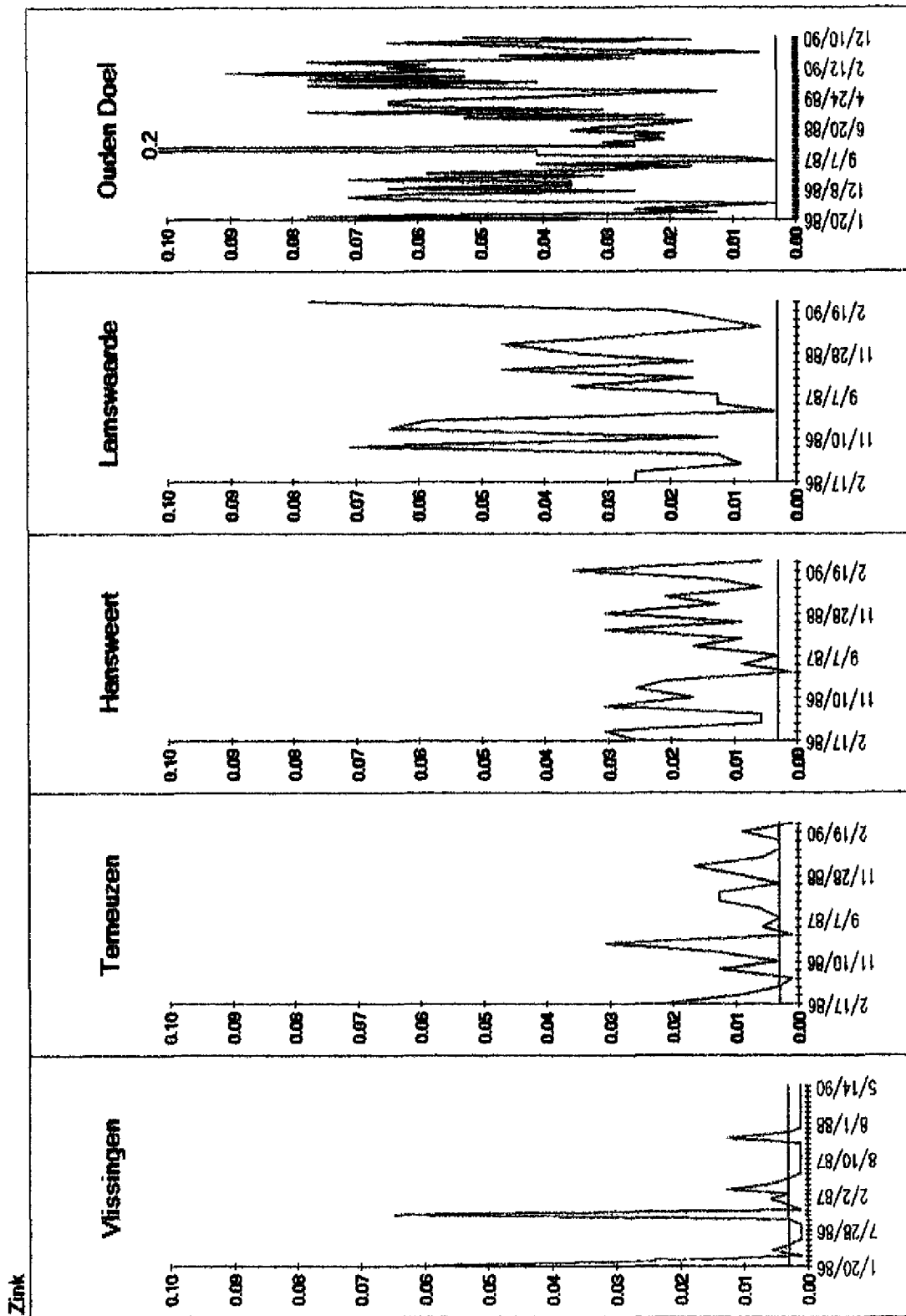
Tabel 2 De met de "Quotiënt-methode" berekende ratio tussen de mediane concentratie per meetstation en de op verschillende manieren afgeleide MTR-niveaus.

Stof	Station	NOEC		LC50		
		MOD S	MOD T	MOD S	MOD T	EPA
Cd	Vlissingen	0,021	0,325	0,271	1,912	0,325
	Terneuzen	0,030	0,450	0,375	2,647	0,450
	Hansweert	0,035	0,525	0,438	3,088	0,525
	Lamswaarde	0,035	0,525	0,438	3,088	0,525
	Ouden Doel	0,013	0,200	0,167	1,176	0,200
Zn	Vlissingen	0,088	0,195	0,667	3,226	1,000
	Terneuzen	0,264	0,585	2,000	9,677	3,000
	Hansweert	0,485	1,072	3,667	17,742	5,500
	Lamswaarde	0,661	1,462	5,000	24,194	7,500
	Ouden Doel	0,969	2,144	7,333	35,484	11,000
Ni	Vlissingen			0,370	0,979	0,303
	Terneuzen			0,680	1,799	0,557
	Hansweert			1,070	2,831	0,877
	Lamswaarde			1,270	3,360	1,041
	Ouden Doel			1,620	4,286	1,328
Pb	Vlissingen	0,012		0,083	0,455	0,059
	Terneuzen	0,012		0,083	0,455	0,059
	Hansweert	0,012		0,083	0,455	0,059
	Lamswaarde	0,023		0,167	0,909	0,118
	Ouden Doel	0,023		0,167	0,909	0,118
Hg	Vlissingen	0,050	0,167	0,123	1,667	0,400
	Terneuzen	0,050	0,167	0,123	1,667	0,400
	Hansweert	0,050	0,167	0,123	1,667	0,400
	Lamswaarde	0,050	0,167	0,123	1,667	0,400
	Ouden Doel	0,050	0,167	0,123	1,667	0,400
Cr	Vlissingen	0,017		0,005	0,011	0,040
	Terneuzen	0,013		0,004	0,008	0,030
	Hansweert	0,017		0,005	0,011	0,040
	Lamswaarde	0,017		0,005	0,011	0,040
	Ouden Doel	0,061		0,017	0,038	0,140
Cu	Vlissingen	0,172	0,267	8,462	808,824	1,719
	Terneuzen	0,258	0,400	12,692	1213,235	2,578
	Hansweert	0,313	0,485	15,385	1470,588	3,125
	Lamswaarde	0,336	0,522	16,538	1580,882	3,359
	Ouden Doel	0,234	0,364	11,538	1102,941	2,344
As	Vlissingen					0,040
	Terneuzen					0,062
	Hansweert					0,083
	Lamswaarde					0,090
	Ouden Doel					0,087

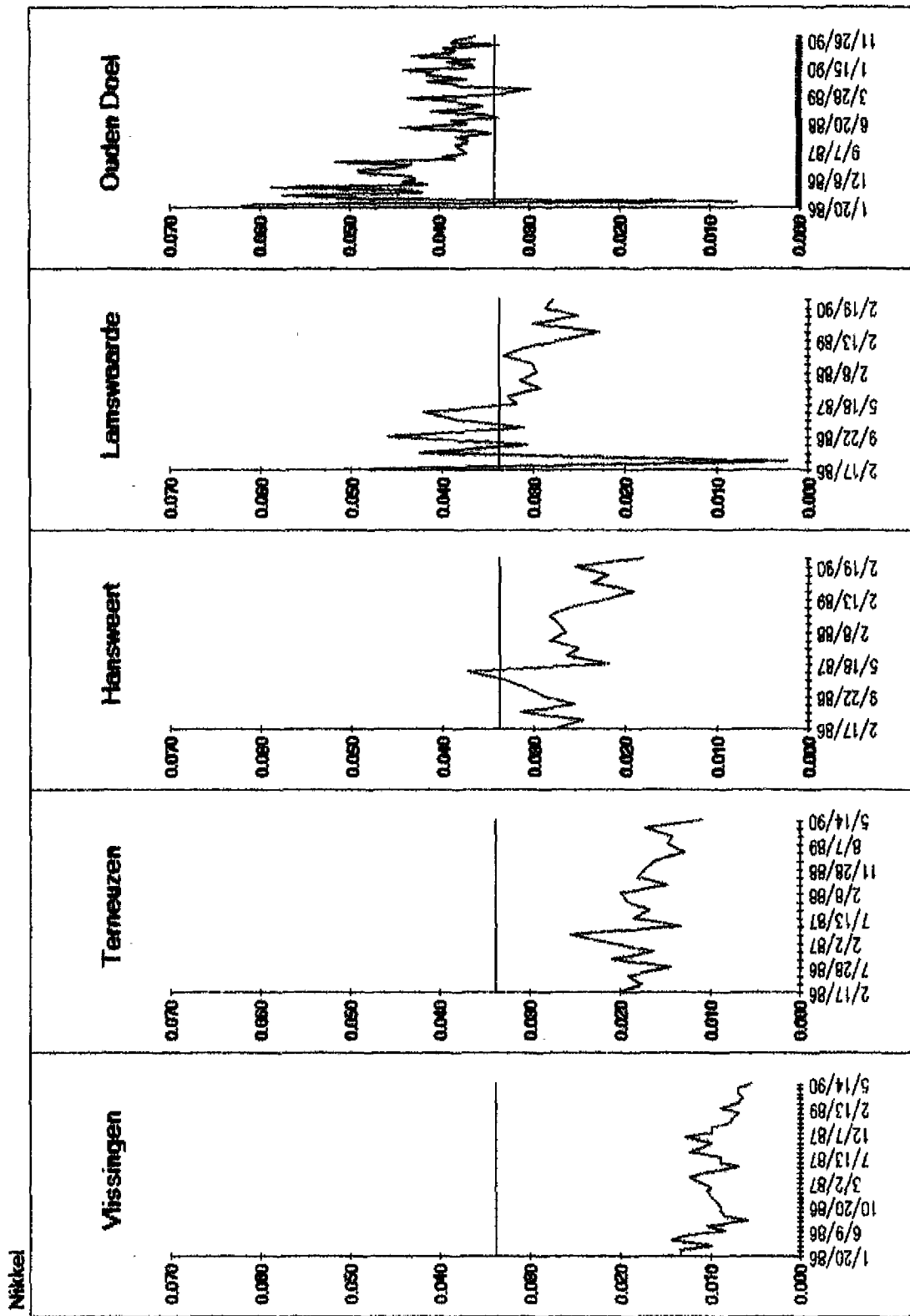


Figuur 3 Het verloop van het ecologisch risico van cadmium (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.

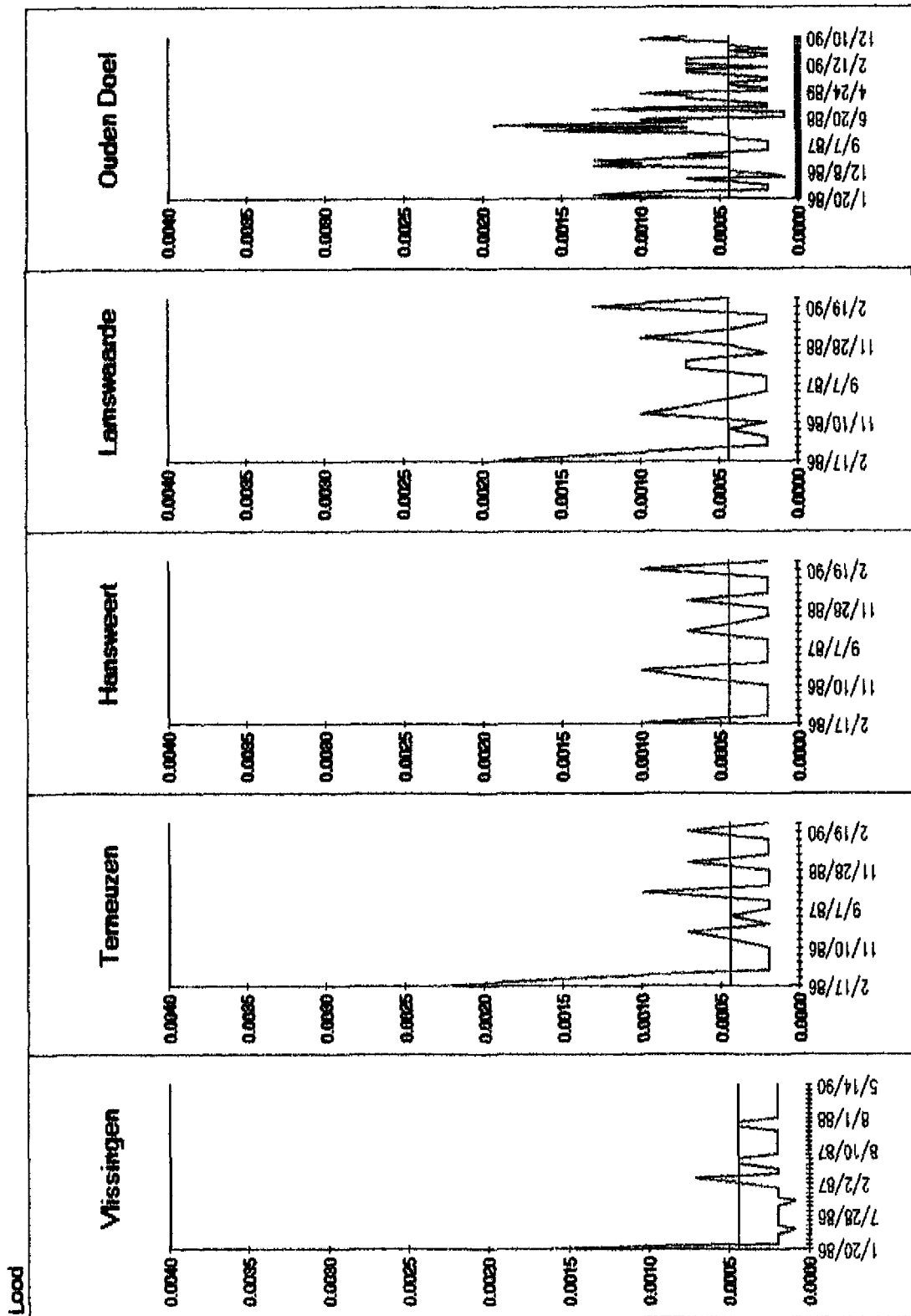




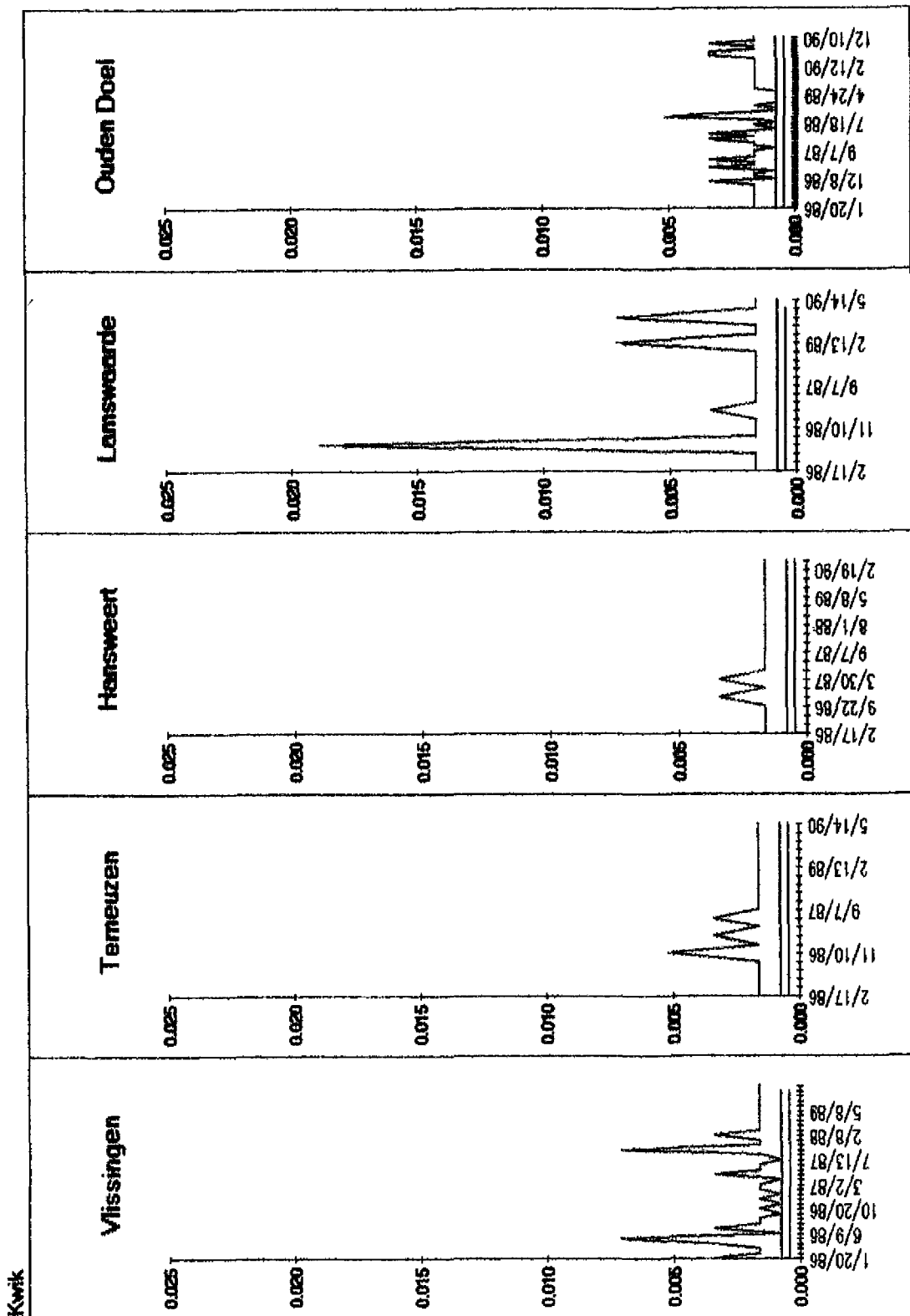
Figuur 4 Het verloop van het ecologisch risico van zink (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.



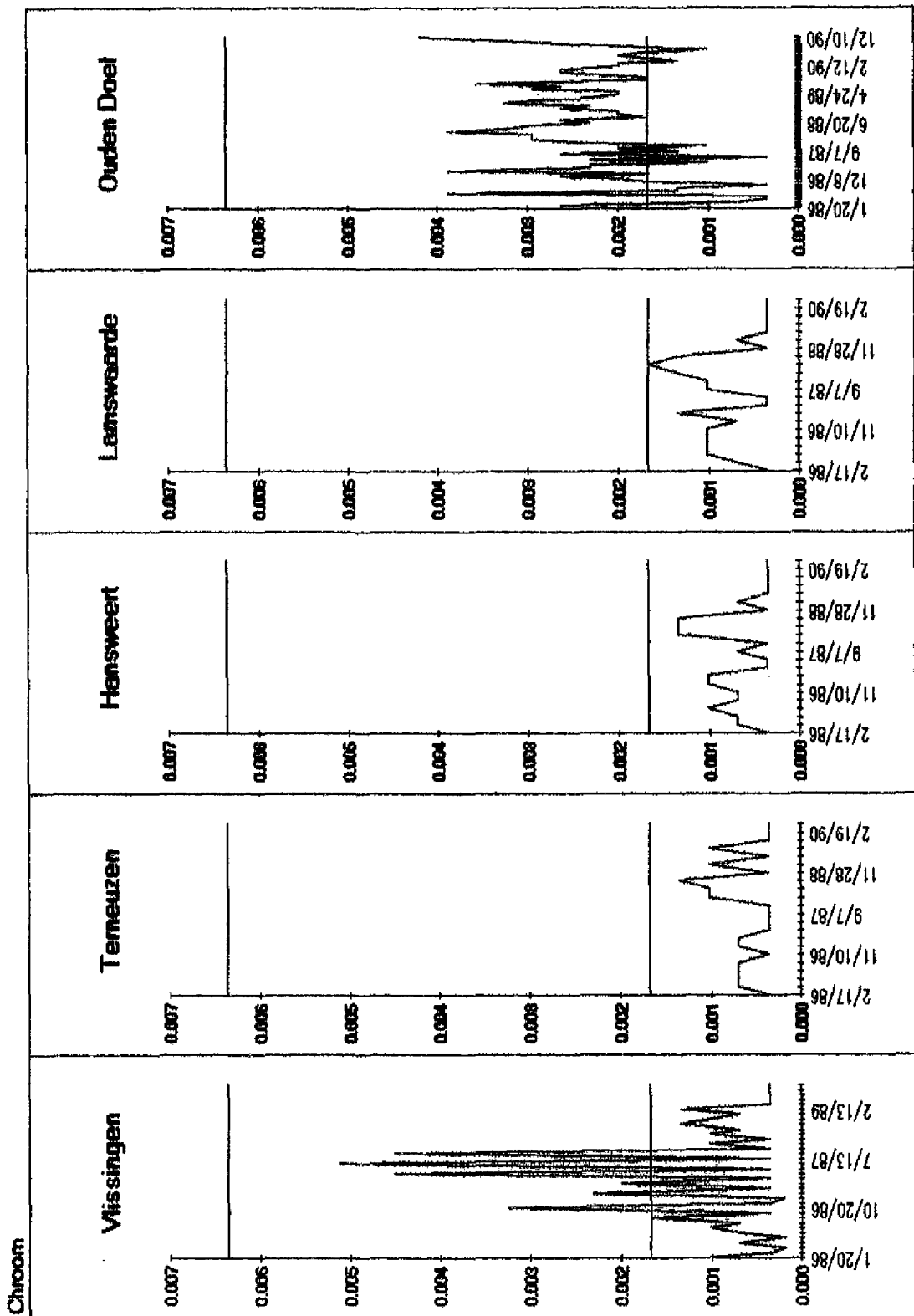
Figuur 5 Het verloop van het ecologisch risico van nikkel (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.



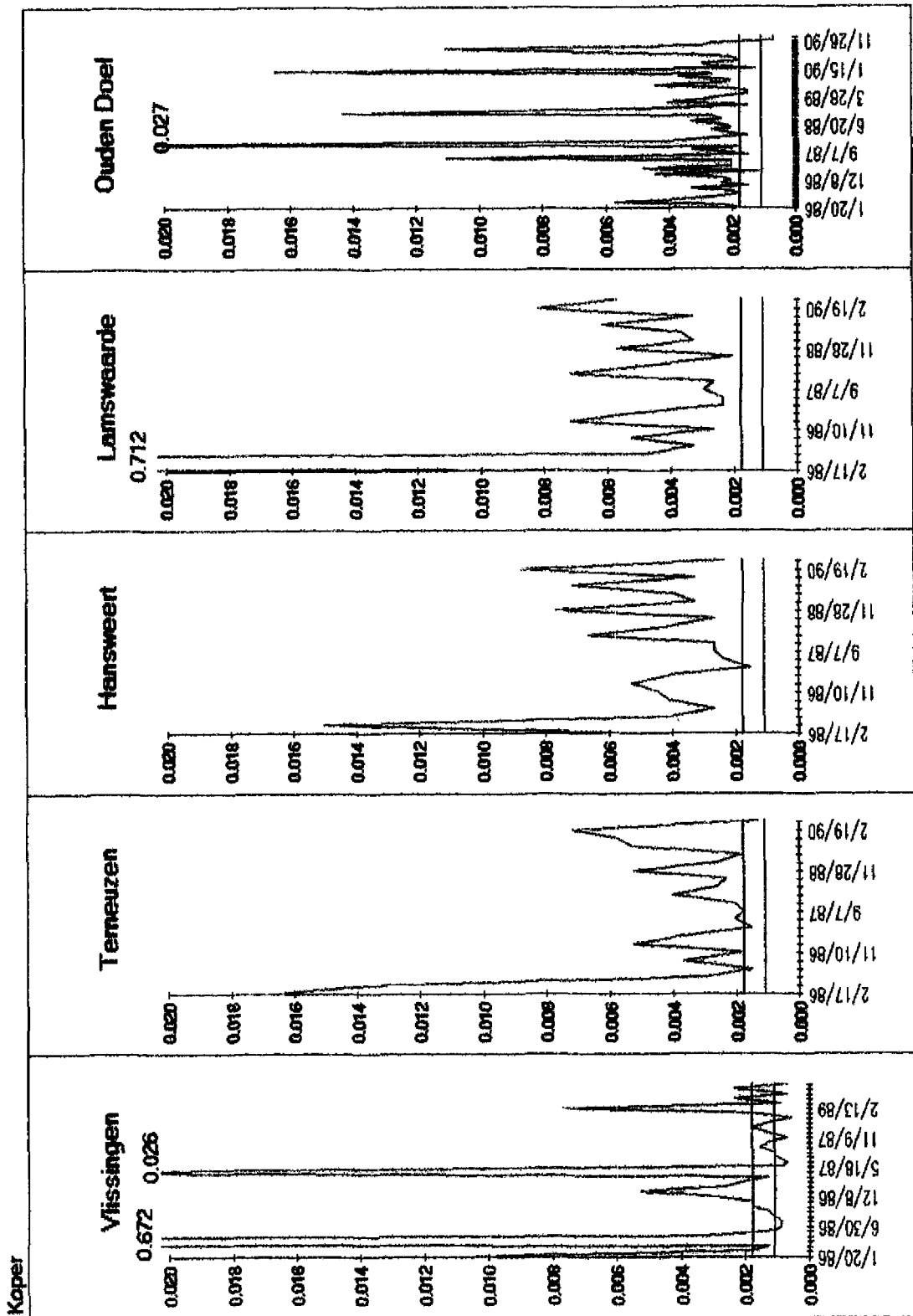
Figuur 6 Het verloop van het ecologisch risico van lood (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.



Figuur 7 Het verloop van het ecologisch risico van kwik (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.

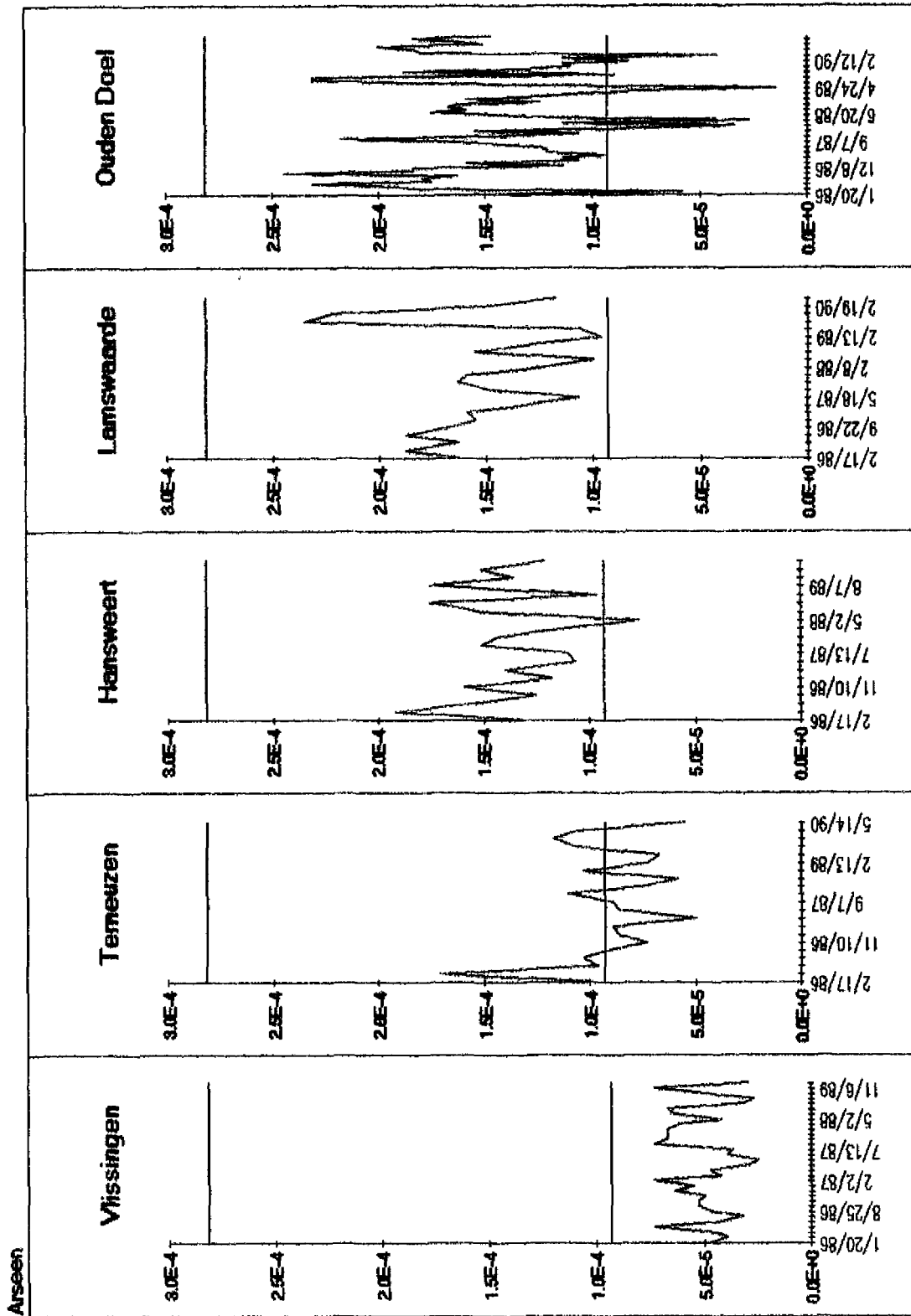


Figuur 8 Het verloop van het ecologisch risico van chroom (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.



Figuur 9 Het verloop van het ecologisch risico van koper (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.





Figuur 10 Het verloop van het ecologisch risico van arseen (rode lijn) in de tijd, op 5 meetstations in de Westerschelde. De blauwe lijn is de MILBOWA grenswaarde, de groene lijn de MILBOWA streefwaarde.



3.2 Risico's organische stoffen

In de tabellen 3 en 4 zijn de met de inverse "Methode van Straalen" berekende potentiële risico's van organische contaminanten op drie meetstations, of 3 zones, in de Westerschelde weergegeven. Ook zijn hierin de risico's behorende bij het niveau van de in MILBOWA gedefinieerde grens- en streefwaarden en de mediane concentratie weergegeven.

In tabel 5 zijn de, met de "Quotiënt-methode" berekende, ratio's tussen de mediane concentratie van organische contaminanten en hun, op verschillende manieren bepaalde, MTR-niveaus voor zoutwaterorganismen aangegeven.

De potentiële risico's voor dichloorbenzeen, trichloorethaan, DDT, monochloorfenol en toluen zijn zeer klein. De concentraties van pentachloorfenol, dieldrin en endrin leveren hogere risico's op. Lindaan neemt een uitzonderlijke positie in. De op basis van de inverse "Methode van Straalen" berekende risico's zijn laag, maar als de mediane concentraties vergeleken worden met het door middel van de "EPA-methode" berekende MTR-niveau, blijkt dat dit MTR-niveau ruimschoots overschreden wordt. Ook voor endrin wordt in dit geval het MTR-niveau overschreden.

De voor de metalen geschetste trend van zout naar brak is niet altijd herkenbaar. Pentachloorfenol en trichloorethaan leveren weliswaar het meeste risico op bij "Ouden Doel" in de brakke zone, dichloorbenzeen, DDT, dieldrin, monochloorfenol en toluen daarentegen juist in de zoute zone bij "Vlissingen".

Wanneer de resultaten van de inverse "Methode van Straalen" worden beschouwd levert endrin in de hele Westerschelde het hoogste risico, gevolgd door dieldrin. Met de "Quotiënt-methode" is het juist lindaan dat als meest risicovol uit de bus komt, gevolgd door endrin, pentachloorfenol en dieldrin.

Tabel 3 *Het mediane potentiële risico (berekend met de inverse "Methode van Straalen") en de mediane concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) van organische contaminanten per station. Waar mogelijk is het risico van de in MILBOWA gedefinieerde grens- (risico gw) en streefwaarden (risico sw) daarbij gegeven.*

Stof	Mediane concentratie	Station			Risico gw	Risico sw
		Ouden Doel	Hansweert	Vilssingen		
dichloorbenzeen	0,56	1,6E-57	2,0E-56	1,3E-55	-	-
pentachloorfenol	0,09	0,0041	0,0015	0,0009	0,0006	0,0003
trichloorethaan	0,23	7,5E-06	4,4E-07	1,6E-08	-	-

Tabel 4 *Het mediane potentiële risico (berekend met de inverse "Methode van Straalen") en de mediane concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) per zone. Waar mogelijk is het risico van de in MILBOWA gedefinieerde grens- (risico gw) en streefwaarden (risico sw) daarbij gegeven.*

Stof	Mediane concentratie	Zone			Risico gw	Risico sw
		brak	overgang	zout		
DDT	0,000013	9,5E-09	2,1E-08	2,6E-08	-	-
dieldrin	0,0004	3,3E-03	4,6E-03	5,6E-03	1,0E-05	5,7E-07
endrin	0,0002	1,0E-02	1,2E-02	1,1E-02	-	-
lindaan	0,035	1,4E-08	8,2E-09	5,0E-09	1,5E-04	4,5E-06
monochloorfenol	0,183	3,2E-07	1,9E-06	2,3E-06	6,2E-02	2,7E-03
tolueen	0,183	6,2E-06	2,3E-05	2,9E-05	-	-

Tabel 5 De met de "Quotiënt-methode" berekende ratio's tussen de gemeten concentratie van organische contaminanten en de verschillende MTR-niveaus.

Stof	Station zone	NOEC		LC50		
		MOD S	MOD T	MOD S	MOD T	EPA
dichloorbenzeen	Vlissingen Hansweert Ouden Doel					9,4E-02 6,3E-02 7,7E-02
pentachloorfenol	Vlissingen	2,4E-02	2,0E-0,2	4,5E-02	1,6E-01	4,5E-02
	Hansweert	4,6E-02	3,7E-02	8,6E-02	2,9E-01	8,5E-02
	Ouden Doel	1,4E-0,1	1,2E-01	2,7E-01	9,1E-01	2,7E-01
trichloorethaan	Vlissingen	1,9E-05				6,7E-05
	Hansweert	2,1E-04				7,7E-04
	Ouden Doel	1,6E-03				5,9E-03
DDT	zout	1,9E-05		1,0E-03	8,7E-03	1,3E-04
	overgang	1,9E-05		1,0E-03	8,7E-03	1,3E-04
	brak	1,9E-05		1,0E-03	8,7E-03	1,3E-04
dieldrin	zout			2,0E-02	1,6E-01	4,0E-02
	overgang			2,0E-02	1,6E-01	4,0E-02
	brak			4,5E-02	3,6E-01	9,0E-02
endrin	zout			5,0E-02		2,5E+00
	overgang			1,0E-01		5,0E+00
	brak			5,0E-01		2,5E+01
lindaan	zout			6,6E-01		1,3E+02
	overgang			1,0E+00		2,1E+02
	brak			2,4E+00		4,8E+02
monochloorfenol	zout					1,2E-01
	overgang					1,2E-01
	brak					6,1E-02
tolueen	zout			1,2E-03		2,9E-02
	overgang			1,2E-03		2,9E-02
	brak			5,9E-04		1,4E-02

4. DISCUSSIE

4.1 De waterkwaliteit van de Westerschelde

De berekening van MTR-niveaus voor stoffen op basis van ecotoxicologische gegevens voor zoutwaterorganismen leidt niet tot waarden die sterk afwijken van die op basis van gegevens voor zoetwaterorganismen (Scholten *et al.*, 1991). Dit impliceert dat de verdeling van NOEC-waarden voor beide groepen organismen waarschijnlijk niet afwijkt. Voor een estuarien gebied als de Westerschelde, met een overgang van brak naar zout water, hoeft bij de beoordeling van de ecologische risico's van stoffen dan ook geen rekening te worden gehouden met een correctie voor de saliniteit, zoals voorgesteld door Stronkhorst & Legler (1991). De potentiële risico's van stoffen in het Westerscheldewater zijn berekend op basis van het gegevensbestand van zoutwaterorganismen, omdat die organismen het meest representatief zijn voor de estuariene organismen die in de Westerschelde voorkomen.

Een onderlinge vergelijking van de potentiële risico's van stoffen in de Westerschelde, op basis van de gemeten concentraties geeft het volgende algemene beeld:

Zeer risicovolle stoffen	: nikkel, zink, endrin en lindaan
Risicovolle stoffen	: koper
Matig risicovolle stoffen	: pentachloorfenol, cadmium en kwik

Deze indeling is grotendeels gebaseerd op de risicobeoordeling volgens de "Inverse Methode van Straalen", doch wordt grotendeels bevestigd door berekeningen met de "Quotiënt-methode" voor de meest gangbare MTR-niveaus (berekend met MOD S van de "Methode van Straalen" en de "EPA-methode"; Scholten *et al.*, 1991).

Alleen de risicobeoordeling van lindaan is bij toepassing van beide methoden sterk afwijkend. Bij toepassing van de "Inverse Methode van Straalen" lijkt de stof ongevaarlijk, echter de "Quotiënt-methode" wijst de stof als meest risicovol aan. Dit verschil lijkt te kunnen worden verklaard uit de beperkte hoeveelheid NOEC-gegevens voor lindaan (twee), waardoor toepassing van de "Inverse Methode van Straalen" wellicht onbetrouwbare resultaten geeft. Om die reden is lindaan toch in de groep zeer risicovolle stoffen opgenomen.

Dergelijke problemen met kleine aantallen NOEC-waarden gelden in principe ook voor de risico-stoffen nikkel en endrin (beiden drie gegevens), echter hier bevestigt de risicobeoordeling met de "Quotiënt-methode" de classificatie als risico-stof.

Voor metalen geldt in het algemeen dat er een duidelijke afname van het ecologische risico wordt gevonden, westwaarts gaande van "Ouden Doel" (brak) naar "Vlissingen" (zout), met name door een trend in de concentraties van de risico stoffen zink en nikkel. Voor de andere risico-stoffen koper, cadmium en kwik is deze trend minder duidelijk. Het risico van koper en cadmium neemt zelfs toe tussen "Ouden Doel" en "Lamswaarde". Hierbij kunnen mobilisatieprocessen een rol spelen als gevolg van de oxidatie van metaalsulfiden en de afbraak van metaalbindende organische stof bij de overgang naar een aeroob milieu (de Kock, 1983; Zwolsman & van Eck, 1990). Ook voor de organische contaminanten geldt niet altijd de voor de Westerschelde bekende trend. De risico-stof pentachloorfenol laat wel een verminderd risico gaande van brak naar zout zien. Voor de risico-stof endrin wordt geen trend gevonden, terwijl stoffen als dieldrin zelfs een toename van het risico van brak naar zout water vertonen.

Er valt voor de metalen in het algemeen nog geen duidelijke tijdstrend te onderscheiden sinds 1986. Alleen het risico van de risico-stof nikkel lijkt iets te zijn afgenomen.

4.2 Ecologische risico's nader beschouwd

Vanuit het perspectief van aquatische organismen zijn de risico-stoffen in het Westerschelde- water voornamelijk lindaan, zink, nikkel en endrin, en in mindere mate koper, pentachloorfenol, cadmium en kwik. Hierbij moet wel worden aangetekend dat voor vele stoffen het aantal beschikbare toxiciteitsgegevens onvoldoende is voor een echt betrouwbare risico-schatting. De potentiële risico's van PCB's en PAK's zijn om deze reden noodgedwongen niet in deze beoordeling opgenomen. Een tweede kanttekening betreft de beperking van de risicobeoordeling in zoverre dat slechts rekening is gehouden met de toxiciteit van stoffen in het water voor aquatische organismen. De eventuele risico's van een ophoping van stoffen in sedimenten of biota voor bodemdieren respectievelijk vogels in de Westerschelde is buiten beschouwing gelaten.

Van bovengenoemde stoffen is weliswaar aannemelijk gemaakt dat ze potentieel risicovol zijn, doch daarmee is nog niet aangegeven om welke risico's het gaat. Alleen de beoordeling van de risico's met de "Inverse Methode van Straalen" geeft enig inzicht in de omvang van het risico. De met deze methode berekende risicomaat drukt de kans uit dat een willekeurige soort wordt beïnvloed. Voor de verzameling van alle soorten in de Westerschelde komt dat overeen met de verwachting van het percentage van de soorten dat wordt

beïnvloed. Om welke soorten het gaat, en in welke mate deze soorten worden beïnvloed, blijft in het midden.

Met de toename van de theoretische kennis van de ecologie en de ecotoxicologie is het evenwel ook mogelijk geworden ecologische risico's nader te specificeren. Het is daarbij van belang vast te stellen welke soorten op welke wijze worden beïnvloed en wat hiervan de gevolgen voor het ecosysteem zijn. Eco(toxico)logisch (semi)veldonderzoek is daarbij noodzakelijk om de benodigde kennis te vergaren. In het integrale risico beoordelingsinstrument REFEREE (Schobben *et al.*, 1991) is een concept hiervoor uitgewerkt.

Het is aan te bevelen om de gezamenlijke risico's van linaan, zink, nikkel, koper (en eventuele andere stoffen) in de Westerschelde nader te specificeren met behulp van REFEREE. De risico's worden dan uitgedrukt in de kans dat de populatiedichtheid van gidssoorten uit de Westerschelde in een bepaalde mate wordt beïnvloed. Daartoe is het nodig om op basis van gegevens uit het biologische onderzoek in de Westerschelde een speciale regionale versie van REFEREE, zoals die reeds voor de Waddenzee en het Nederlandse deel van de Noordzee bestaan, op te stellen.

Vooralsnog leert een blik in het bestand van wereldwijde ecotoxicologische gegevens voor mariene organismen (Kaag, 1991; Scholten *et al.*, 1991) dat de vier meest risicovolle stoffen in de Westerschelde de volgende specifieke ecotoxicologische effecten kunnen hebben:

Linaan: is met name zeer toxisch voor kreeftachtigen. De laagst gevonden LC₅₀-waarden gelden voor de garnalen *Penaeus*, *Crangon* en *Palaemonetes*. De gewone garnaal *Crangon crangon* is een vaste bewoner van de Westerschelde. Schelpdieren zijn relatief minder gevoelig. De enige NOEC-waarden betreffen juist deze diergroep.

Zink: heeft een breed werkingsspectrum. Van zowel algen, wormen, kreeftachtigen, schelpdieren als vissen zijn relatief lage LC₅₀-waarden (<500 µg.l⁻¹) bekend. Tot deze meest gevoelige soorten behoren de algen *Ditylum* en *Phaeodactylum*, de worm *Ophryotrocha*, het roeipootkreeftje *Acartia*, de krab *Cancer*, de aasgarnaal *Mysidopsis*, de mossel *Perna* en de vis *Morone*. Lage NOEC-waarden zijn bekend voor de groei van algen als *Skeletonema* en *Thalassiosira* en voor de reproductie van diverse evertebraten zoals wormen (*Capitella*, *Nereis*, *Ctenodrilus* en *Ophryotrocha*), kreeftachtigen (*Callinassa*, *Mysidopsis*, *Tigriopus*), schelpdieren (*Haliotis*, *Ilyanassa*) en stekelhuidgen (*Arbacia*).

Nikkel: is toxicologisch minder goed bekend. Lage LC₅₀ en NOEC-waarden zijn slechts bekend van enkele schelpdieren (*Crassostrea*, *Mytilus* en *Mercenaria*) en kreeftachtigen (o.a. *Mysidopsis* en *Nitocra*). Andere kreeftachtigen (waaronder *Artemia*, *Cancer* en *Crangon*) en vissen zijn beduidend minder gevoelig.

Endrin: lijkt specifiek toxisch voor kreeftachtigen en vissen, en in mindere mate voor schelpdieren en algen.

5. REFERENTIES

Bassieto J., D. Hinckley, J. Pafkin en M. Slimak (1991)

Ecotoxicity and ecological risk assessment.

Environ. Sci. Technol. 24: 11-15.

Kaag N.H.B.M. (1991)

Een ecotoxicologische database voor de belangrijkste in het Schelde-estuarium voorkomende toxicanten.

Notitie GWWS-91.13010

Kock W.Chr. de (1983)

Accumulation of Cadmium and Polychlorinated Biphenyls by *Mytilus edulis* transplanted from pristine water into pollution gradients.

Can. J. Aquat. Sci. 40: 282-294.

Kock W.Chr. de and H. van het Groenewoud (1985)

Modelling bioaccumulation and elimination dynamics of some xenobiotic pollutants (Cd, Hg, PCB, HCB) based on 'in situ' observations with *Mytilus edulis*.

TNO rapport R85/048.

Kock W. Chr. de, M. Scholten en A. de Zwaan (1986)

Onderzoek naar een aantal stressindicerende parameters by *Mytilus edulis* langs een verontreinigingsgradiënt in de Westerschelde.

TNO rapport R86/289.

Kramer K.J.M., M.C.Th. Scholten, J.T. van der Wal en E.M. van der Vlies (in prep.)

De verspreiding van spoormetalen in de Noordzee: statistisch onderzoek naar temporele en geografische trends 1980-1990.

TNO rapport (in prep.).

Leeuwen K. van, G. Niebeek en W. Luttmer (1989)

Basiskwaliteitsnormen voor zware metalen: een effectgerichte evaluatie.

H₂O 20: 201-206.

Schobben H.P.M., M.C.Th. Scholten en J. Asjes (1991)

The demonstration of an ecological risk-evaluation technique "REFEREE" applied to pollution problems in the Wadden Sea.

Neth. J. Sea. Res. (in press).

✓ Scholten M.C.Th., H.P.M. Schobben, N.H.B.M. Kaag, C.T. Bowmer & J. Stronkhorst (1991)

De berekening van maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTR's) voor stoffen in zoute wateren.

TNO-rapport (in prep.)

Schobben J.H.M. & Y.A. Eys (1990)

Twee normstellings-methoden: een vergelijking aan de hand van effect concentraties bij watervogels in de Westerschelde.

Notitie GWAO-90.10.101

Slooff W., J.A.M. van Oers & D. de Zwart (1986)

Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard-assessment.

Environ. Toxicol. Chem. 5:841-852.

Straalen N.M. and C.A.J. Denneman (1989)

Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria.

Ecotox. Environ. Saf. 18: 241-251.

Straalen N.M. van (1990)

New methodologies for estimating the ecological risk of chemicals in the environment.

In: D.G. Price (ed.), Proceedings 6th International Congress International Association of Engineering Geology. pp. 165-173.

Stronkhorst J. & J. Legler (1991)

Interpolation values to judge the water quality of estuarine and coastal waters; method and application to the Dutch Delta.

Nota GWWS 91.087 DGW Middelburg.

Zwolsman, J.J.G. & G.T.M. van Eck (1990)

The behaviour of dissolved Cd, Cu and Zn in the Scheldt estuary.

In: W. Michaelis (ed.). Estuarine Water Quality Management. Springer-Verlag, Berlin.