

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 758474003

ONTWERP BASISDOCUMENT KOPER

W. Slooff, R.F.M.J. Cleven, J.A. Janus en
J.P.M. Ros (eds.)

oktober 1987

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van de Directie
Bodem, Water, Stoffen. Hoofdafdeling Stoffen.

Titel	basisdocument koper
Trefwoorden	basisdocument, koper, bodem-, water- en luchtkwaliteit, normen, meetmethoden, meetstrategieën, bronnen, emissies, produktie, verspreiding, omzetting, concentratie in het milieu, humane toxiciteit, ecotoxiciteit, effecten op cultuurgewassen en vee, bestrijdingstechnieken, bestrijdingskosten, bedrijfseconomische gevolgen, risico-analyse
Samenvatting	Dit rapport bevat een systematisch overzicht en een kritische evaluatie van de belangrijkste gegevens over de prioritaire stof koper ten behoeve van het effectgericht milieubeleid
Datum publikatie	oktober 1987
Opdrachtgevende organisatie	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening Milieubeheer, Directie Bodem Water Stoffen (VROM/BWS)
Programmacoördinator	Ir. J.P. Cornet
Projektcoördinator	Dr. A.G.J. Sedee
Begeleidingscommissie	Dr. A.G.J. Sedee (vz.), Ir. H.O. Hooghoudt, Dr. B.J.A. Haring (VROM/DGMH), Ing. R. Faassen (DBW), Drs. R.B.M. Wouter, Ir. W.A. Vischer, Drs. L. van Vliet (L&V)
Uitvoerende organisaties	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM); Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM)
Programmaleider	Dr. W. Slooff (RIVM)
Deelprojectleiders	Dr.Ir. R.F.M.J. Cleven, Drs. J.A. Janus, Drs.J.P.M. Ros
Auteurs	Dr. W. Slooff, Dr.Ir. R.F.M.J. Cleven, Drs. J.A. Janus en Drs. J.P.M. Ros (eds.), Dr. R.M. van Aalst, Ing. G.P. Beugelink, Ir. L.J.M. Boumans, Dr.Ir. R.F.M.J. Cleven, Drs. H.C. Eerens, Ir. C.A.M. van Gestel, Drs. J.A. Janus, Drs. A.J.C.M. Matthijsen, Dr.Ir. D. v. Meent, Dr. A. v.d. Meulen, Drs. J.P.M. Ros, Ing. J.J.M. Staps (RIVM), Drs. K.F. v.d. Woerd (IVM)
Toetsingscommissie	Ir. Tj. Hofker, (vz.), Dr.Ir. T. Schneider (plv. vz.), Dr. R.M. van Aalst, Ir. N.D. van Egmond, Drs. C.A. v.d. Heijden, Drs. A.G.A.C. Knaap, Dr. H.A.M. de Kruijf, Dr. A.W. Fonds, Ir. F. Langeweg

INHOUD

Blz.

Samenvatting

I - V

Inleiding

1

1. Stofeigenschappen en bestaande normen

3

1.1. Stofeigenschappen

3

1.1.1. Vormen van voorkomen

3

1.1.2. CAS-registratienummers

4

1.1.3. Fysische eigenschappen

4

1.1.4. Chemische eigenschappen

5

1.2. Bestaande normen en richtwaarden

7

1.2.1. Bodem

7

1.2.2. Water

10

1.2.3. Lucht

12

1.2.4. Voeding en drinkwater

12

1.2.5 Overige

13

2. Bronnen en emissies

14

2.1. Toepassingen en verbruik

14

2.2. Landbouw en veeteelt

15

2.2.1. Veevoeder en dierlijke mest

16

2.2.2. Meststoffen, anders dan dierlijke mest

19

2.2.3. Bestrijdingsmiddelen

20

2.3. Industrie

20

2.3.1. Metaalindustrie

20

2.3.2. Chemische industrie

24

2.3.3. Overige industrie

25

2.4. Diffuse bronnen

26

2.4.1. Waterleidingen en condensorpijpen

26

2.4.2. Huishoudens en rwzi's

27

2.4.3. Scheepvaart

28

2.4.4. Leidingen van treinen en trams

28

2.4.5. Verbranding van fossiele brandstoffen

29

2.4.6. Overige diffuse bronnen

30

2.5. Afvalverwerking

31

2.5.1. Huishoudelijk afval

31

2.5.2. Zuiveringsslib

32

2.5.3. Baggerspecie

34

2.5.4. Overig afval

34

2.6. Buitenlandse bronnen

35

2.7. Samenvatting en conclusies

37

3. Gedrag in het milieu

38

3.1. Speciatie

38

3.2. Gedrag in de bodem

42

3.3. Gedrag in oppervlaktewater

46

3.4. Gedrag in lucht

52

3.5. Gedrag in biota

53

3.6. Samenvatting en conclusies

54

4. Concentraties in het milieu en blootstellingsniveaus

56

4.1. Monsternamen en meetmethode

56

4.1.1. Monsternamen

56

4.1.2. Meetmethoden

60

4.2. Achtergrondconcentratie

61

4.3. Voorkomen in de bodem

62

4.4. Voorkomen in oppervlaktewater	67
4.5. Voorkomen in lucht; depositie	70
4.5.1. Concentraties in de werkomgeving en in binnenlucht	70
4.5.2. Concentraties in buitenlucht	70
4.5.3. Depositie	73
4.6. Voorkomen in voedsel en drinkwater	74
4.6.1. Eet- en drinkwaren	74
4.6.2. Drinkwater	75
4.6.3. Complete voedingen	77
4.7. Multicompartmentale beschouwing	78
4.8. Blootstellingsniveaus	85
4.9. Samenvatting en conclusies	85
5. <u>Effecten</u>	88
5.1. Humane toxiciteit	88
5.1.1. Proefdieren	88
5.1.2. Mensen	90
5.2. Ecotoxiciteit	92
5.2.1. Aquatische organismen	92
5.2.2. Terrestrische organismen	95
5.3. Landbouwgewassen en landbouwhuisdieren	97
5.3.1. Landbouwgewassen	97
5.3.2. Landbouwhuisdieren	99
5.4. Risico-evaluatie	101
6. <u>Mogelijkheden en kosten van emissiebeperking</u>	110
6.1. Landbouw	110
6.1.1. Algemeen	110
6.1.2. Veevoeder en dierlijke mest	112
6.1.3. Meststoffen, anders dan dierlijke mest	113
6.1.4. Bestrijdingsmiddelen	116
6.2. Industrie	116
6.2.1. Metaalindustrie	116
6.2.2. Chemische industrie	118
6.2.3. Overige industrie	120
6.3. Diffuse bronnen	120
6.3.1. Waterleidingen	120
6.3.2. Huishoudens en rwzi's	121
6.3.3. Leidingen treinen en trams	122
6.3.4. Scheepvaart	122
6.3.5. Overige diffuse bronnen	122
6.4. Afvalwerking	123
6.4.1. Huishoudelijk afval	123
6.4.2. Zuiveringsslib	123
6.4.3. Baggerspecie	124
6.4.4. Metaalhydroxydeslib	124
6.5. Samenvatting en conclusies	125
7. <u>Bedrijfseconomische gevolgen van maatregelen</u>	127
7.1. Varkenshouderijen	128
7.2. Zeescheepsreparatiewerven	129
7.3. Oppervlaktebehandeling metalen	131
7.4. Fosfaatertsverwerkende industrie	132
7.5. Samenvatting en conclusies	133
8. <u>Evaluatie</u>	135
8.1. Risico's en risicogroepen	135
8.1.1. Risico's voor de mens	135

8.1.2. Risico's voor ecosystemen, cultuurgewassen en vee	136
8.2. Overschrijding van huidige normen en richtlijnen	139
8.3. Meetstrategie	140
8.4. Milieukwaliteit en scenario's	141
8.4.1. Bemesting	141
8.4.2. Centrale deelontharding	144
8.4.3. Baggerslib	146
8.4.4. Treinleidingen	148
8.5. Conclusies en aanbevelingen	149
9. Referenties	151
Definities inzake doelgerichte normstelling	166-168

SAMENVATTING

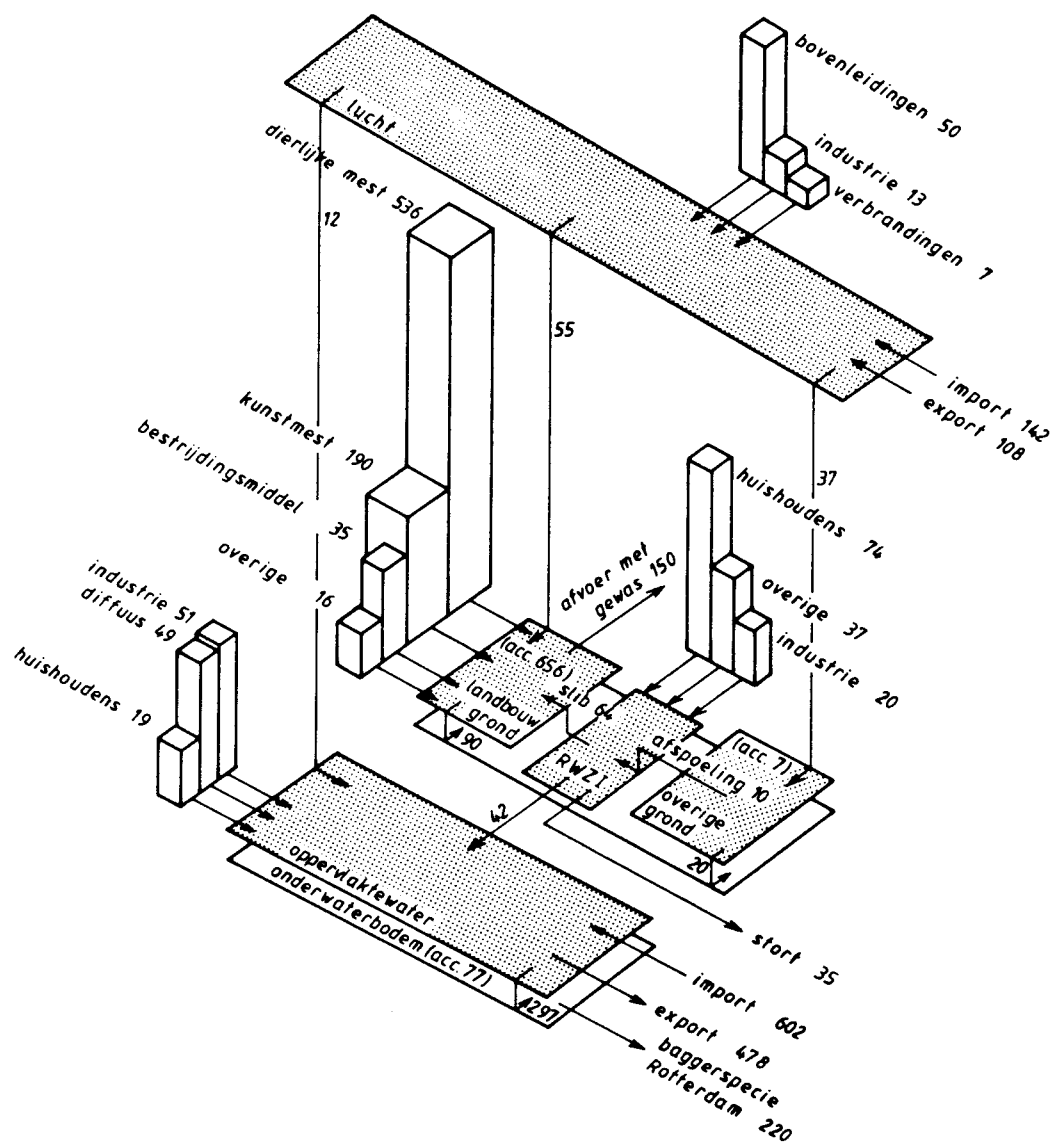
Onderhavig document omvat gegevens over koper inzake de bronnen en verspreiding, de risico's op basis van afweging van blootstellingsconcentraties en schadelijke concentraties, de technische mogelijkheden en de bedrijfseconomische betekenis van reductie van deze risico's. Deze informatie dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht normstellingsbeleid.

Koper verdient nadere aandacht omdat vanuit de effectgerichte beleidsvisie de vraag rijst, in hoeverre de afname van de kopertoevoer naar het Nederlands milieu als resultaat van gevoerd brongericht beleid in het afgelopen decennium als voldoende kan worden beschouwd, en zoniet, welke mogelijkheden tot verdere reductie aanwezig zijn.

Een algemeen overzicht van de emissies en het transport van koper naar de milieucompartimenten in Nederland is in figuur A gegeven.

Koper is een zwaar metaal, dat bij alle organismen bij te lage concentraties deficiëntie-verschijnselen teweegbrengt en bij te hoge concentraties toxische effecten veroorzaakt. De bandbreedte tussen beide effectniveaus is veelal smal en kan verschillen van soort tot soort.

Voor de mens wordt de minimale behoefte op basis van balansstudies geschat op $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht per dag en de maximaal aanvaardbare hoeveelheid op $0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht, gebaseerd op innamepatronen en resultaten van een 1 jaar-voedingsstudie met honden. De feitelijke blootstellingsniveaus, welke hoofdzakelijk worden bepaald door inname van voedsel en drinkwater, bedragen gemiddeld ca. $0,02\text{-}0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ lichaamsgewicht, de laagste en hoogste inname bedraagt respectievelijk $0,003$ en $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, bij een lichaamsgewicht van 60 kg. Op grond hiervan wordt aangenomen



Figuur A: koperstromen in het Nederlandse milieu (in ton per jaar, jaarbasis 1985)

men dat de huidige koperbelasting voor het merendeel van de Nederlandse bevolking geen gezondheidkundige problemen inhoudt in termen van toxiciteit; de kans op overschrijding van de gestelde advieswaarde wordt klein geacht. Daarentegen zijn er groepen van personen, die onvoldoende koper innemen. Een belangrijke rol speelt hierin het drinkwater: de ingenomen hoeveelheid koper wordt vooral bepaald door het kopergehalte in drinkwater. Risicogroepen zijn derhalve personen, die in gebieden woonachtig zijn waar het gedistribueerde leidingwater een laag kopergehalte heeft. Op grond van scenario-berekeningen lijkt in dit verband doorvoering van centrale deelontharding niet aan te bevelen: de gemiddelde inname zou hierdoor beneden de gestelde ondergrens komen te liggen, terwijl de positieve effecten m.b.t. het milieu beperkt zijn.

Voor waterorganismen werd als bovengrens een waarde van $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (opgelost, overeenkomend met ca. $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ totaal) voorgesteld, geldend voor zowel hard en zacht zoet water als zout water. De gemiddelde niveaus zijn de laatste 10 jaar over het algemeen afgenomen en liggen thans voor de meeste wateren onder de maximaal aanvaardbaar geachte bovengrens. Toevoer uit het buitenland vormt de belangrijkste bron. Lokaal kunnen effecten optreden, zoals in (jacht)havens en nabij scheepswerven. Ook is het niet uitgesloten dat zeer gevoelige soorten organismen schade kunnen ondervinden bij een concentratieniveau gelijk aan de advieswaarde. In deze gevallen wordt aangenomen dat in natuurlijke ecosystemen de functie van deze soorten door andere soorten wordt overgenomen. Specifieke risico-groepen zijn ook niet aan te geven; gevoelige organismen komen in alle taxonomische groepen voor. Een vergelijkbare redenering geldt voor de ondergrens: ofschoon gegevens ontbreken om een ondergrens voor waterorganismen vast te stellen, is het gezien de veelal smalle marge tussen essentiële en toxische concentraties bij andere organismen (factor kleiner dan 10) aannemelijk te veronderstel-

len dat het laagst waargenomen achtergrondniveau wellicht te laag is voor een aantal soorten. Het wordt niet uitgesloten dat koper onder natuurlijke omstandigheden een discriminerende rol vervult en als zodanig bijdraagt aan de diversiteit aan soorten in verschillende ecosystemen.

Voor zowel de landbouwgewassen en landbouwhuisdieren als natuurlijke terrestrische ecosystemen is een ondergrens van $5 \text{ mg (HNO}_3\text{-Cu).kg}^{-1}$ bodem (overeenkomend met ca. 10 mg.kg^{-1} (totaal gehalte/drooggewicht basis) geadviseerd. Voor de bovengrens wordt 30 mg.kg^{-1} (totaal gehalte/drooggewicht basis) voorgesteld, voor gronden met een organische stofgehalte van minder dan 5%. Door onvoldoende bruikbare gegevens bleek het niet mogelijk de advieswaarden kwantitatief te koppelen aan bepaalde bodemparameters; wel leek het organische stofgehalte van grotere invloed op de toxiciteit dan het kleigehalte. Voor gronden met een hogere pH en/of hogere organische koolstofgehalte is een hoger kopergehalte wellicht dan ook acceptabel (bijvoorbeeld 50 mg.kg^{-1}).

Gelet op de smalle bandbreedte tussen essentiële en toxische koperniveaus en de spreiding in gevoeligheid tussen soorten wordt ook voor terrestrische ecosystemen verondersteld dat koper van nature selectieve invloed heeft. In Nederland worden genoemde, als indicatief te beschouwen advieswaarden in alle gronden onder- en overschreden. Overschrijdingen treden op in met zuiveringsslib behandelde gronden, maar zijn vooral aanzienlijk in overstromingsgebieden en havenslibgronden. Een mogelijke risico-groep zijn schapen, daar deze relatief gevoelig zijn voor koper.

Overschrijdingen van thans bestaande normen en richtlijnen vinden in ieder milieucompartiment plaats. Gezien het gedrag van koper in het milieu zijn het oppervlaktewater (sedimenten) en de bodem de kritische milieucompartimenten. Op basis van de toxicologische advieswaarde voor oppervlaktewater kan een gehalte in de onderwaterbodem berekend worden (100 mg.kg^{-1}) dat ver

boven de advieswaarde voor de landbodem ligt. Aanpassing van een norm voor oppervlaktewater aan die afgeleid voor bodem lijkt, gezien een te verwachten smalle marge tussen essentiële en toxische concentraties voor waterorganismen, vooralsnog echter niet voor de hand liggend.

Concluderend kan gesteld worden dat voor de mens overschrijding, en voor de ecosystemen de overschrijding eerder een rol speelt. In sommige situaties zou dit wellicht in beperkte mate conflicterend kunnen zijn, zoals in het geval van centrale ontharding van het drinkwater. Autonome ontwikkelingen gericht op de reductie van koperemissie naar het milieu zijn beperkt, ofschoon diverse maatregelen in discussie zijn omdat deze gewenst zijn om andere redenen dan beperking van de koperuitworp. Gezien de bedrijfseconomische toestand van de emittanten zijn de mogelijkheden tot uitvoering van voorgestelde maatregelen zeer beperkt. Uitsluitend met betrekking tot bedrijven voor de oppervlaktebehandeling van metalen biedt de markt nog ruimte, maar maatregelen zouden slechts een relatief geringe verlaging van de totale koperemissie inhouden.

Nader aandacht is gegeven aan scenario's inzake bemesting, zuiveringsslib in relatie tot centrale deelontharding van drinkwater, baggerslib en bovenleidingen.

Aanbevolen wordt:

- (a) de voor- en nadelen van centrale deelontharding nader te evalueren,
- (b) onderzoek van speciatie-onderzoek te stimuleren teneinde een eenduidige (biologisch beschikbaar, labiel, HNO_3 -Cu versus totaal koper) en gedifferentieerde (gekoppeld aan bodemparameters) advieswaarden cq. normstelling in de naaste toekomst te kunnen vaststellen,
- (c) het onderzoek aangaande de mogelijkheden van verwijdering van koper uit zuiveringsslib te evalueren en, waar nodig, te stimuleren,
- (d) onderzoek naar de (mogelijk lokaal niet te verontachtzame) gevolgen van slijtage van de bovenleidingen bij de spoorwegen te entameren.

INLEIDING

Het milieubeleid op rijksniveau is in de eerste plaats gericht op het bereiken en handhaven van een zodanige milieukwaliteit, dat de gezondheid en het welbevinden van mensen en de instandhouding van dieren, planten, goederen en vormen van gebruik in algemene zin gewaarborgd zijn (Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer 1986-1990). Bij gebrek aan toereikende kennis is het voorlopig echter niet mogelijk om de beoogde algemene milieukwaliteit volledig te omschrijven. Daarom is de aandacht geconcentreerd op factoren die waarschijnlijk grote risico's inhouden, waaronder milieu-gevaarlijke stoffen. Van de vele stoffen die van belang zijn vanwege emissie of gebruik is c.q. wordt een selectie gemaakt en een lijst van prioritaire stoffen opgesteld. In beginsel worden voor de meeste prioritaire stoffen basisdocumenten opgesteld.

Basisdocumenten omvatten stofs- of stofgroepsgewijs gegevens over de bronnen en het verspreidingspatroon (bodem, water, lucht, biota), de risico's voor mens, landbouwhuisdieren, cultuurgewassen en (onderdelen van) ecosystemen, en de technische en economische mogelijkheden tot reductie van deze risico's. Deze informatie dient als de wetenschappelijke basis voor het formuleren van effectgericht milieubeleid. Hieruit kunnen milieukwaliteitseisen en een globale taakstelling voor de emissiereducties per bronsoort resulteren.

Dit document behandelt het zware metaal koper, dat een uitgebreid toepassingsgebied kent. Het is een essentieel element. Als gevolg van het brongericht beleid is de kopertoevoer naar het Nederlands milieu in het laatste decennium afgenomen. Vanuit de effectgerichte beleidsvisie rijst de vraag of deze afname als voldoende kan worden beschouwd, en zoniet, welke mogelijkheden tot verdere reductie aanwezig zijn. Mede gezien de bestaande kennis is hiertoe in dit rapport het accent gelegd op het beschrijven van

de bronnen en emissies, het gedrag en voorkomen in bodem en oppervlaktewater, de ecotoxiciteit, de risico's, en de technische mogelijkheden en kosten van emissiebeperkende maatregelen. Minder aandacht is gegeven aan het gedrag en voorkomen van koper in de lucht, in voedsel en drinkwater, humane toxiciteit en meetmethoden.

Gelijktijdig met dit basisdocument werd het CCRX rapport "Koper in voeding en milieu in Nederland" opgesteld, dat de basis vormde voor met name de meetgegevens over het voorkomen van koper in het Nederlandse milieu. Het basisdocument werd opgesteld door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, waarbij het onderdeel inzake de bedrijfseconomische gevolgen door het Instituut voor Milieuvraagstukken werd toegeleverd. Voor diverse onderdelen, zoals bestrijdingstechnieken en de kosten daarvan, is waardevolle informatie verkregen van enkele chemische concerns. De gewaardeerde medewerking daarvan is verkregen via het Bureau Milieu en Ruimtelijke Ordening van de Raad van Nederlandse Werkgevers Verbonden VNO en CNW. Het document werd integraal op inhoudelijke aspecten getoetst door een toetsingscommissie van het RIVM en aan belangengroeperingen en adviesraden voor commentaar voorgelegd. De begeleiding bij het samenstellen van het document werd verzorgd door een commissie bestaande uit medewerkers van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, het Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Dienst Binnenwateren (RIZA), en het Ministerie van Landbouw en Visserij.

1. STOFEIGENSCHAPPEN EN BESTAANDE NORMEN

1.1. STOFEIGENSCHAPPEN

1.1.1. Vormen van voorkomen

Koper (symbool Cu, atoomnummer 29, atoommassa 63,55) ontleent zijn naam aan het eiland Cyprus, waar koperertsen al 5000 jaar geleden werden gedolven. In de aardkorst komt koper voor in een concentratie van gemiddeld 55 mg.kg^{-1} . Het vertoont een tendens tot concentratie in sedimentair gesteente en in kleifracties, vooral die welke rijk zijn aan organisch koolstof (Demayo et al., 1982). Ofschoon koper soms in gedegen toestand (als metaal) wordt aangetroffen, is 80% van de koperproductie afkomstig van mineralen die 2% of minder van het metaal bevatten. Van de twee voornaamste groepen koperertsen zijn de sulfides commercieel belangrijker dan de oxides. Koper wordt vaak aangetroffen in combinatie met ijzer, nikkel, zink, arseen, antimoon, bismuth, molybdeen, zilver, goud en platina.

Er zijn twee natuurlijke isotopen bekend, Cu-63 (69, 17%) en Cu-65 (31, 83%). Koper en zijn legeringen, zoals messing en brons, hebben een uitgebreid toepassingsgebied. Er is vrijwel geen industrie die het metaal niet gebruikt in haar installaties. Belangrijke produkten waarin koper voorkomt zijn elektrische bedradingen, pijpen, staven, gietwerken, machineonderdelen, soldeer, verfsoorten, houtconserveringsmiddelen, katalysatoren, munten, standbeelden, fungiciden, algiciden, geneesmiddelen en talloze gebruiksvoorwerpen. Per jaar komt ca. 0,3 miljoen ton koper in het milieu terecht, via natuurlijke maar voornamelijk via antropogene emissies (Demayo et al., 1982).

In het milieu komt koper voor als vrij (gehydrateerd) ion, maar vooral in gecomplexeerde vorm (carbonaten, cyanides, aminozuren, chloriden, humus- en fulvozuren). Koperionen zijn goede complexvormers. In natuurlijk organisch

materiaal kan, door uitloging van gesteente, een sterke accumulatie aan koper optreden (Haque en Subramanian, 1982). De verdeling van koper over de diverse fysisch-chemische vormen (speciatiepatroon) hangt ondermeer af van de locale pH en redoxpotentiaal, en van de locale concentraties liganden, zoals de hoeveelheid organisch materiaal. Vanuit de waterfase kan koper precipiteren. Door (co-)precipitatie kan de concentratie in sedimenten hoog worden. Ook kan koper, als vrij ion of gecomplexed, geadsorbeerd zijn aan colloïdale deeltjes. De concentratie (mg.kg^{-1}) aan particulier gebonden koper in de lucht is daardoor vaak groter dan die van koper in de aardkorst (Demayo et al., 1982).

Koper komt als micronutriënt in biota voor, veelal gebonden in enzymen (Williams, 1971). De biologische beschikbaarheid van koper hangt sterk af van het speciatiepatroon.

1.1.2. CAS-registratienummers

koper	7440-50-8	koper(II)hydroxycarbonaat	12069-69-1
koper(I)bromide	7787-70-4	koper(II)nitraat-3-hydraat	10031-43-3
koper(II)bromide	7789-45-9	koper(I)oxide	1317-39-1
koper(I)chloride	7758-89-6	koper(II)oxide	1317-38-0
koper(II)chloride	7447-39-4	koper(II)sulfaat	7758-98-7
koper(I)cyanide	544-92-3	koper(II)sulfaat-5-hydraat	7758-99-8
koper(I)hydroxide	12125-21-2	koper(I)sulfide	22205-45-4
koper(II)hydroxide	20427-59-2	koper(II)sulfide	1317-40-4

1.1.3. Fysische eigenschappen

Koper is een zalmkleurig metaal; door oppervlakte-oxidatie ziet het vaak rood. De soortelijke massa bedraagt $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$. Het smelt bij 1083°C en kookt bij 2595°C . Anders dan andere metalen wordt het veel in zeer zuivere toestand gebruikt, en minder in gelegeerde toestand. Dit komt voort uit de opmerkelijke eigenschappen die zuiver koper het basismateriaal maken voor elektrische toepassingen: de geleidingscoëfficiënten voor warmte en electriciteit zijn zeer groot. Zuiver koper is gemakkelijk te

bereiden en is daarnaast zeer smeedbaar, koud pletbaar en lasbaar. Toevoeging van zink aan koper (messing) verlaagt het smeltpunt, de dichtheid, de geleidingscoëfficiënten voor warmte en electriciteit en de elasticiteitsmodulus. Vaak wordt aan messing nog enig aluminium of lood toegevoegd. Brons is een koper-tin legering. De toevoeging van tin verhoogt de hardheid van koper; brons wordt in machine-onderdelen toegepast. Een hoge mechanische weerstand en een grote hardheid zijn eigenschappen van koperberyllium-legeringen.

Van de fysische eigenschappen van koperverbindingen zijn het smelt- en kookpunt, en de oplosbaarheid in water milieurelevant. In tabel 1.1. zijn deze eigenschappen voor een aantal koperverbindingen gegeven.

Tabel 1.1. Smeltpunt, kookpunt en oplosbaarheid in water van een aantal koperverbindingen (Weast, 1986)

Verbinding (koper)	Smeltpunt (°C)	Kookpunt (°C, 1 bar)	Oplosbaarheid in water (g per l)
(II) acetaat	115	ontl. 240	70-200
(I) bromide	492	1345	slecht
(II) bromide	498	-	goed
(I) chloride	430	1490	0,062
(II) chloride	620	ontl. 993	710-1080
(I) cyanide	473	ontl.	onopl.
(II) cyanide	ontl.	-	onopl.
(II) hydroxide	ontl. (-H ₂ O)	-	onopl.
(II) hydroxycarbonaat	ontl. 200 ²	-	onopl.
(II) nitraat-3-hydraat	115	170 (-HNO ₃)	1380-12700
(I) oxide	1235	1800 (-O) ³	onopl.
(II) oxide	1326	-	onopl.
(II) sulfaat-5-hydraat)	110 (-4H ₂ O)	150 (-5H ₂ O)	320-2030
(I) sulfide	1100	-	slecht
(II) sulfide	103 (transitie)	ontl. 220	slecht

1.1.4. Chemische eigenschappen

Koper behoort tot de groep IB elementen in het periodiek systeem, samen met zilver en goud. De elektronenconfiguratie van de buitenelectronen van koper is 3d¹⁰4s¹. De energieniveaus van deze elektronen zijn vrijwel gelijk.

Daarom is het $\text{Cu}(+)$ ion in vrije toestand niet stabiel, maar wel in een aantal onoplosbare zouten en complexen. In water disproporzioneert $\text{Cu}(+)$ in Cu en $\text{Cu}(2+)$. De overgang van $\text{Cu}(+)$ naar $\text{Cu}(2+)$ gaat gemakkelijk, maar die van $\text{Cu}(2+)$ naar $\text{Cu}(3+)$ verloopt zeer moeilijk. De oxidatietoestand van koper is gewoonlijk +2 in waterige systemen. De standaard redoxpotentiaal in waterig milieu is voor $\text{Cu}/\text{Cu}(+)$ +0,52 V vs. NHE en voor $\text{Cu}/\text{Cu}(2+)$ +0,34 V vs. NHE.

Koper is een betrekkelijk edel metaal. Het lost alleen op in oxiderende zuren zoals salpeterzuur en warm zwavelzuur. In geconcentreerd zoutzuur lost het op onder vorming van het complexe ion $(\text{CuCl}_4)^{2-}$. In zuurstofrijk milieu wordt koper oppervlakkig geoxideerd. Bij blootstelling aan de atmosfeer komt op metallisch koper een lichtende groene patina van basisch kopersulfaat die het tegen verdere aantasting beschermt.

Vanwege het edele karakter van koper zullen koperionen door minder edele metalen uit hun zouten worden verdreven (cementatie). Ook bij direct contact tussen metallisch koper en een minder edel metaal (koper-ijzer verbinding bij waterleidingen) ontstaat er lokaal een electrochemische cel die aanleiding kan geven tot corrosievorming vanwege het oplossen van het minder edele metaal.

De chemie van het overgangsmetaal koper is zeer uitgebreid. In levende organismen heeft koper onder meer functies in het zuurstoftransport, de elektronenoverdracht en de oxidatie van aminen tot aldehyden. Ook in de industrie wordt in toenemende mate koperchemie toegepast (Karlin en Zubieta, 1986). Een belangrijke eigenschap van koperionen is het vermogen om complexen te vormen met tal van anorganische en organische liganden. Het coördinatiegetal van $\text{Cu}(\text{II})$ is 4 of 6. De stabiliteit van de complexen en de kinetiek van de complexvorming bepalen de mate waarin koperionen in het milieu beschikbaar komen voor bio-opname. Complexen met een lage stabiliteitsconstante (b.v. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\log K=2$ en $\text{Cu}(\text{OH})^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\log$

K=-7,7) zijn potentieel toxisch. Met organische liganden zoals humus- en fulvozuur kunnen, afhankelijk van de pH, sterke complexen worden gevormd welke de bio-opname kunnen verminderen. Cu(+) wordt als een B-type metaalion beschouwd ("soft acid"), terwijl Cu(2+) intermediair is tussen A-type ("hard acid") en B-type metaalionen, maar toch dicht bij het B-type staat. B-type metaalionen vertonen de tendens tot covalente bindingen met zwavel- en stikstofbevattende liganden (Nieboer en Richardson, 1980). De vorming van metallo-proteinen door koperionen is een gevolg van deze tendens.

1.2. BESTAANDE NORMEN EN RICHTWAARDEN

Voor definities inzake de gehanteerde begrippen in het kader van het normstellingsbeleid wordt verwezen naar de bijlage.

1.2.1. Bodem

Voor de beoordeling van de concentratieniveaus in de bodem is in de Leidraad Bodemsanering (VROM, 1983) een toetsingskader aangegeven (tabel 1.2.).

Tabel 1.2. Toetsingskader voor de beoordeling van de concentratieniveaus van koper in de bodem in relatie tot bodemsanering

Matrix	A	B	C
Bodem (mg.kg ⁻¹ droge stof)	50	100	500
Grondwater (µg. l ⁻¹)	20	50	200

De hierin genoemde indicatieve richtwaarden moeten niet worden gezien als normen, maar als een beoordelingskader. Hierin onderscheidt men: A-refe-

rentiewaarde, B-toetsingswaarde ten behoeve van (nader) onderzoek en C-toetsingswaarde ten behoeve van saneringsonderzoek. De concentraties worden beschouwd in samenhang met de functie van de bodem en de lokale verontreinigingssituatie.

In de Discussienotitie Bodemkwaliteit (VROM, 1986) worden voor een multifunctionele bodem voorlopige referentiewaarden gegeven en aanbevelingen gedaan voor maximaal toelaatbare concentraties in zuiveringsslib, compost en zwarte grond. Recentelijk zijn de waarden voor bodem en grondwater na advisering door de TCB aangepast (VROM, 1987). De meest recente voorstellen zijn in tabel 1.3. weergegeven.

Tabel 1.3. Referentiewaarden en maximaal toelaatbare concentraties in bodem, zuiveringsslib, compost, zwarte grond en grondwater zoals voorgesteld door VROM (1986), en recentelijk aangepast na advisering door de TCB (VROM, 1987)
(A = organische stof; B = klei)

Matrix	Referentiewaarden	Max. toelaatbare waarden
Standaardbodem (10% A; 24% B)	36 mg.kg ⁻¹ d.s.	
Zandgrond (5% A; 3% B)	20 mg.kg ⁻¹ d.s.	
Kleigrond (5% A; 57% B)	51 mg.kg ⁻¹ d.s.	
Veengrond (59% A; 3% B)	52 mg.kg ⁻¹ d.s.	
Grondwater	15 µg. l ⁻¹	
Zuiveringsslib		600 mg.kg ⁻¹ d.s.
Compost		400 mg.kg ⁻¹ d.s.
Zwarte grond		50 mg.kg ⁻¹ d.s.

Voor compost geldt hierbij een doseringsregel van maximaal 3 ton per ha per jaar en maximaal 12 ton per ha per 4 jaar.

Voor de toepassing van zuiveringsslib in de landbouw zijn in tabel 1.4. voor enkele andere West-europese landen de maximaal toegestane concentraties koper gegeven (Unie van Waterschappen, 1985), waarbij voor Nederland de volgende maximum doseringen in acht worden genomen:

- bouwland: 2 ton droge stof per ha per jaar
- grasland: 1 ton droge stof per ha per jaar.

Tabel 1.4. Maximaal toegestane koperconcentraties in zuiveringsslib bij toepassing in de landbouw

Land	Concentratie (mg.kg ⁻¹ droge stof)
(Nederland	600)
Duitsland	600
Denemarken	700
Frankrijk	1500
Schotland	3000
Zweden	3000
Finland	3000

Door de LAC (1986) worden signaalwaarden gegeven, zijnde de ondergrens waarbij mogelijke nadelige effecten voor de landbouw op kunnen treden (tabel 1.5.):

Tabel 1.5. Referentie- en signaalwaarden voor koper in grond (mg.kg⁻¹ droge stof), bij optimale zuurgraad en bemestingstoestand

	Zand/dalgrond (2% org. stof)	Klei/veengrond
Referentiewaarde	3-27	10-35
Signaalwaarde		
-grasland	30	30
-akkerbouwland, waarop vee-voedergewassen	50	80
-grond, waarop overige akkerbouw alsmede voedingstuinbouw	50	80
-grond waarop sierteelt	50	200

In het onderwaterbodemoeverleg RWS-DGMH (1986) zijn advieswaarden opgesteld t.a.v. onderwaterbodem en zwevend materiaal (tabel 1.6.)

Tabel 1.6. Advieswaarden voor onderwaterbodem en zwevend materiaal (mg.kg⁻¹ droge stof)

Advieswaarde	Standaardbodem (10% org.stof; 24% klei)	Zwevend materiaal
Grenswaarde	400	600
Richtwaarde	70	100
Streefwaarde	25	40

In de EEG (1986) is de grenswaarde voor koper in de bodem $50-140 \text{ mg.kg}^{-1}$ droge stof, voor slib dat bestemd is voor gebruik in de landbouw 1000 tot 1750 mg.kg^{-1} droge stof: per jaar (gemiddeld over 10 jaar) mag per ha maximaal 12 kg Cu worden opgebracht. In de Verenigde Staten wordt als norm voor bodem en grondwater resp. 73 mg.kg^{-1} en $129 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ aangehouden (TNO, 1986).

1.2.2. Water

In Nederland geldt voor de basiskwaliteit van oppervlaktewater dat de totale koperconcentratie maximaal $50 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ mag bedragen (IMP water, 1985).

De norm voor zalm- en karperachtigen is $30 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ en in water voor schelpdieren mag de koperconcentratie geen schadelijke effecten veroorzaken op deze dieren en hun larven (Staatsblad, 1983).

Voor de lozing van afvalwater op rioolwater of oppervlaktewater met groot verdunnend vermogen is tot nu toe de aanbeveling maximaal $1000 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$, over 24 uur gemiddeld (Unie van Waterschappen, 1974).

De EEG (1979) schrijft voor de vereiste kwaliteit van schelpdierwater voor, dat de koperconcentratie in schelpdiervlees zodanig beperkt moet zijn dat deze bijdraagt tot een goede kwaliteit van de schelpdierprodukten. Voorts geldt in de EEG (1978) t.a.v. water voor zalm- en karperachtigen een richtwaarde van 5; 22; 40 en $112 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Cu bij een hardheid van resp. 10; 50; 100 en $300 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$.

In tabel 1.7. zijn de normen in de EEG en Nederland samengevat waaraan oppervlaktewater, bestemd voor de produktie van drinkwater, moet voldoen.

Tabel 1.7. Normen voor de koperconcentratie in oppervlaktewater bestemd voor de produktie van drinkwater ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Referentie	EEG-richtlijn (1975)						Waterleidingbesluit (1984)					
Kwaliteitsklasse	A1		A2		A3		I		II		III	
Richt- (G,A) en grenswaarden (I,B)	G	I	G	I	G	I	A	B	A	B	A	B
koperconcentratie	20	50	50	-	1000	-	-	50	50	-	50	-

De kwaliteitsklassen hebben betrekking op de zuivering die toegepast wordt bij de drinkwaterbereiding:

A1 = I = eenvoudige behandeling en desinfectie

A2 = II = normale fysische en chemische behandeling en desinfectie

A3 = III = grondige behandeling, raffinage en desinfectie

In het onderwaterbodemoeverleg RWS-DGMH (1986) zijn advieswaarden opgesteld voor koper in oppervlaktewater bij verschillende concentraties zwevend materiaal (tabel 1.8.).

Tabel 1.8. Advieswaarden (jaargemiddeld) voor het totaal kopergehalte ($\mu\text{g.l}^{-1}$) in oppervlaktewater bij een zwevend stofgehalte van 0 (C-0), 10 (C-10) en 30 mg.l^{-1} (C-30)

Advieswaarden	C-0	C-10	C-30
Grenswaarde	10	16	28
Richtwaarde	1,3	2,3	4,3
Streefwaarde	0,7	1,1	1,9

Het US-Federal Register (1980) gaf een advieswaarde voor het zoutwater leven $< 4,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ als 24 uur gemiddelde en momentaan $< 23 \mu\text{g.l}^{-1}$. De advieswaarde voor het zoetwatermilieu werd in 1984 nader geëvalueerd door de EPA (1984) en stelt een maximale concentratie gegeven door de formule:

$$e^{[0,8545(\ln \text{hardheid}) - 1,465]} \mu\text{g.l}^{-1}, \text{ gemiddeld over 4 dagen. Deze waarde mag maximaal eens per 3 jaar worden overschreden. De uurgemiddelde concentratie, gegeven door } e^{[0,9422(\ln \text{hardheid}) - 1,464]} \mu\text{g.l}^{-1}, \text{ mag hoogstens eenmaal per 3 jaar worden overschreden. Dit betekent dat bij een}$$

hardheid van 50, 100 en 200 mg.l^{-1} de toegestane maximale concentratie gemiddeld over 4 dagen resp. 6,5 , 12 en 21 $\mu\text{g.l}^{-1}$ bedraagt en de uur-gemiddelde concentratie resp. 9,2 , 18 en 34 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

1.2.3. Lucht

In tabel 1.9. worden normen gegeven die gelden op de werkplek.

Tabel 1.9. MAC-waarden (tijdgewogen gemiddelde [TGG] gedurende 8 uur op de werkplek) in mg.m^3

Land	Concentratie		Referentie
	rook	stof	
Nederland	0,2	1	Nat. MAC-lijst (1986)
West Duitsland	0,1	1	TNO (1977)
Oost Duitsland	0,2		TNO (1977)
USSR	1	1	TNO (1977)
Verenigde Staten	0,2*	1**	ACGIH (1985)
	2	2	

* gedurende 15 minuten

** voorgestelde waarde

1.2.4. Voeding en drinkwater

Volgens de Bestrijdingsmiddelenwet (1986) is het maximaal toegestane residu (mg.kg^{-1} Cu vers gewicht) in aardappel 3, appel en peer 20, selderij en cacao 50, thee 250 en overige plantaardige produkten 20. Volgens het Zoutbesluit is in keukenzout ten hoogste 0,5 mg.kg^{-1} Cu toestaan (Staarink, 1984). De Warenwet schrijft voor Emmenthalerkaas een maximaal gehalte voor van 15 mg.kg^{-1} Cu. In de USA is kopersulfaat toestaan bij de wijnbereiding met een residu van maximaal 0,2 mg.l^{-1} Cu (Staarink, 1985).

In drinkwater is de maximaal toegestane concentratie bij het verlaten van het pompstation 0,1 mg.l^{-1} en na 16 uur stilstand in een koperen leiding 3 mg.l^{-1} . Van deze waarden mag slechts worden afgeweken in gevallen omschreven in de Waterleidingwet (1985). De laatst genoemde waarde is

afgeleid van de EEG-richtlijn (1980), met het verschil: na stilstand van 12 uur 3 mg.l^{-1} . De WHO-richt-lijn voor drinkwater is $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. In de USA wordt 1 mg.l^{-1} aanbevolen (Zielhuis 1981).

1.2.5. Overige

In ruwvoeder wordt als maximaal aanvaardbare kopergehalte voor schapen 20 en voor runderen 80 mg.kg^{-1} droge stof aangehouden (LAC, 1986). Middels de Verordening Diervoeder (1986) van het Produktschap voor Veevoeder wordt uitvoering gegeven aan de EG-richtlijn betreffende toevoegingsmiddelen in de diervoeding (70/524/EEG), waarin de toevoeging van o.a. koper aan diervoeders wordt gereguleerd. Het maximum gehalte in schapevoeder is per 1 mei 1987 verlaagd van 20 naar 15 mg.kg^{-1} (tabel 1.10.).

Tabel 1.10. Maximum₁ kopergehalte in volledig voeder, herleid tot 12% vocht (mg.kg^{-1})

Diersoort	Opmerkingen	Concentratie
Mestvarkens	tot 16 weken	175
	van 17 weken tot slachten	35
Fokvarkens		35
Kalveren	kunstmelkvoeders	30
	overige voeders	50
Schapen		15
Andere diersoorten		35

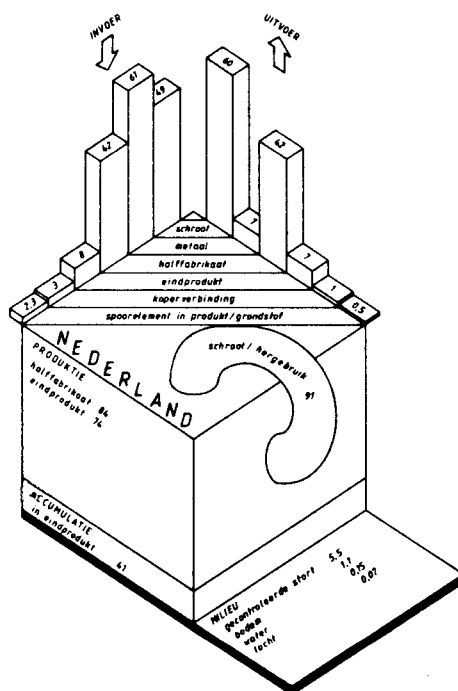
Met betrekking tot mestvarkens geldt dit voor een gemiddelde bezettingsgraad van tenminste 175 varkens per 100 ha cultuurgrond.

Volgens de Wet Chemische Afvalstoffen (Staatsblad, 1977) wordt afval als chemisch afval aangemerkt als de concentratie aan koperverbindingen groter is dan 5 g.kg^{-1} .

2. BRONNEN EN EMISSIES

2.1. TOEPASSINGEN EN VERBRUIK

Het wereldverbruik van koper is deze eeuw sterk toegenomen. In 1984 was het wereldverbruik bijna 10 miljoen ton (Recycling, 1986); een gedeelte hiervan werd gewonnen uit schroot. In Nederland wordt geen koper uit natuurlijke grondstoffen geproduceerd. In figuur 2.1. is schematisch een indicatie gegeven van de grootte van de koperstromen voor Nederland in 1985 (Prins, 1987a).



Figuur 2.1. Globale koperbalans voor Nederland in 1984 (vrachten in kton.jaar⁻¹)

Van de in figuur 2.1. genoemde 82 kton in eindprodukten is de verdeling als volgt:

- electrotechnische industrie	60 %
- bouw	14 %
- machinebouw	12 %
- transportmiddelen	10 %
- consumentengoederen	3 %
- fijn mechanische produkten	1 %

Voor een schatting van de emissies als gevolg van het produceren en gebruiken van de produkten zijn deze hoeveelheden van beperkt belang; daarbij gaat het vooral om de functie en de beschikbaarheid van koper. Het zou echter te ver voeren om alle toepassingen van koper te vermelden. Daarom wordt volstaan met een overzicht van de belangrijkste toepassingen, ook met het oog op het milieu (tabel 2.1.).

Tabel 2.1. Enkele toepassingen van koper en koperverbindingen

Koper	Koperverbindingen
Electrische geleiding	Biocide
- draden, kabels	- houtverduurzaming
- leidingen treinen, trams	- verf (anti-fouling)
- printplaten	- bestrijdingsmiddel landbouw
Constructiemateriaal	- textiel
- apparaten	Meststof
- waterleiding	Katalysator
Legeringen	Pigment
Oppervlaktebewerking	Additief veevoeder
- bescherming	
- etsprocedures	

Daarnaast komt koper voor als spoorelement in diverse natuurlijke grondstoffen en als gevolg daarvan in produkten. Voorbeelden hiervan zijn metaalertsen, fosfaatertsen en kolen.

2.2. LANDBOUW EN VEETEELT

Via de landbouw vindt verontreiniging van het milieu met koper plaats door emissies ten gevolge van de produktie van dierlijke mest, het gebruik van diverse meststoffen en de toepassing van bepaalde bestrijdingsmiddelen. Van dierlijke mest bestaat er landelijk gezien een overschot; plaatselijk bestaan echter ook nog tekorten, welke met kunstmest worden opgeheven. Koper is als verontreiniging aanwezig in zuiveringsslib en in de gebruikte grondstoffen voor kunstmest. Ook in veevoeder(grondstoffen) komt koper

voor. Bovendien wordt koper bewust toegevoegd aan veevoeder, met name aan voeders voor varkens, jonger dan 16 weken. Bij hoge doseringen wordt het koper wordt voor minstens 5% met de mest uitgescheiden. Landbouwkundig is koper van nut: het wordt plaatselijk aan de bodem toegevoerd ter verkrijging van een optimale groei van het gewas, terwijl tevens meerdere koperverbindingen in bestrijdingsmiddelen worden gebruikt.

In dit hoofdstuk worden zo recent mogelijke cijfers gegeven per kalenderjaar of op basis van metellingen. Deze cijfers komen logischerwijs in het algemeen niet met elkaar overeen. Het aandeel van koper in de landbouw aan de totale koper-emissie in Nederland is relatief groot. In tabel 2.2. is een samenvatting van de emissies in de landbouw weergegeven.

Tabel 2.2. Koperemissies in de landbouw in Nederland in 1984 (RIKILT, 1987; LEI/CBS, 1986; Prins, 1987b; Martens, 1987)

Vorm van emissie	Koper (in ton)
Veevoeder (via dierlijke mest)	858 (na 1-7-86: 550)
Kunstmest	190
Bestrijdingsmiddelen	35 (1986: 25)
Zuiveringsslib	66
Totaal	ca. 1150

2.2.1. Veevoeder en dierlijke mest

Voor de fysiologische behoefte van mestvarkens aan koper wordt in de literatuur 10 mg.kg^{-1} beschikbaar koper genoemd (Jongbloed, 1985). Vanwege de beperkte beschikbaarheid van koper in de grondstoffen voor veevoeder wordt extra koper toegevoegd omdat koper bij gehalten boven de fysiologische behoefte in het voeder een gunstige invloed op de voedselconversie heeft. Tevens verkleint koper de spreiding in de groeieresultaten; binnen een bedrijf wordt het verschil in groeiprestaties van de verschillende dieren geringer. Onderzoek geeft een gemiddelde groeiverbetering aan van 3% en een

verhoging van de voederconversie met 2,1% bij een kopergehalte van 200 mg.kg⁻¹ voeder (Borggreve, 1977). Vooral in het begin van de mestperiode is het effect van kopertoevoeging groot.

In het verleden werd aan alle veevoeder voor mestvarkens een relatief hoog gehalte aan koper toegevoegd. De laatste jaren is stapsgewijs het kopergehalte in voeder verlaagd tot 35 mg.kg⁻¹ voor varkens vanaf 17 weken en 175 mg.kg⁻¹ voor mestvarkens tot 17 weken (zie tabel 2.3.); per 1 juli 1986 is de toevoeging van koper aan voeders als groeibevorderaar voor mestvarkens vanaf 16 weken verboden. Ook voor andere diersoorten gelden maximum gehalten van koper in het voeder (tabel 1.10.).

Tabel 2.3. Toegestane kopergehalte in varkensvoeder in de periode 1977-1986 (richtlijn 70/524/EEG) (in mg per kg voeder)

Jaar	Zeugen	Biggen *	Mestvarkens
1977	50	200	200
1982	50	200	125
1984	50	175	100
1986	35	175	35

* Biggen tot en met de leeftijd van 16 weken

Er zijn verschillende berekeningsmethoden om de hoeveelheid via mest vrijgekomen koper te bepalen: (a) op basis van mengvoederproduktie, het kopergehalte hierin en uitscheidingscoëfficiënten per diersoort, (b) op basis van aantal aanwezige dieren, consumptie van koper en retentie, of (c) op basis van mestproduktie en gemeten gehalten in de mest. Deze drie methoden resulteerden in 1983/1984 in 950-1000 ton koper dat via mest vrijkomt. In tabel 2.4. is op basis van RIKILT (1987) en Prins (1987b) een schatting gemaakt van de koperuitscheiding voor 1985: 908 ton koper. De totale hoeveelheid koper in mest is grotendeels berekend op basis van de mengvoeder-samenstelling. Bij de bepaling van de hoeveelheid koper in mestvarkensmest in 1985 is tevens een schatting opgenomen van het verdere verloop van de afname van de hoeveelheid koper van 1981/1982 tot 1984/1985 (tabel 2.5.).

Tabel 2.4. Mestproduktie, kopergehalte in mest en totale hoeveelheid koper in dierlijke mest

Diersoort	Kopergehalte in voeder (mg per kg) ¹⁾	Mestproduktie (kton)		Kopergehalte in mest (g per ton) ³⁾	Totale hoeveel- heid Cu in mest (ton)
		1984	1985 ²⁾		
Biggen < 16 weken	160,3	955	1200	91	110
Mestvarkens > 16 weken ⁴⁾	93	9740	11700	36	420
Fokvarkens	26,5	5230	6300	8	50
Rundvee ⁵⁾	27	78580	74200	3	250
Mestkalveren	10 ⁶⁾	1790	2300	1	3
Pluimvee en overig	1	2555	2300	-	75
Totaal		98850	98000		908

1) 1984/1985

2) Afgerond gemiddelde van 1984 en 1986; voor biggen, mestvarkens en fokvarkens is de onderlinge verhouding van 1985 aangehouden

3) Berekend uit mestproduktie 1985 en totale hoeveelheid koper in mest

4) Berekend op basis van een kopergehalte in voeder van 100 mg per kg

5) Berekend voor zomer- en winterperiode. Aandeel ruwvoeder is ca. 110 ton

6) Voor kippendrijfmest

Tabel 2.5. Hoeveelheid koper (ton) vrijgekomen via mestvarkensmest (dieren >4 maanden) in de periode 1981-1985 (Prins, 1987b)

Jaar	Hoeveelheid koper (ton)
1981-1982	719
1982-1983	557
1983-1984	586
1984-1985	423

In de huidige situatie (kopergehalte in varkensvoeder 35 mg.kg^{-1}) wordt de hoeveelheid koper welke met varkensdrijfmest wordt uitgescheiden 158 ton, waardoor de totale hoeveelheid met dierlijke mest uitgescheiden koper ca. 646 ton is (incl. ruwvoeder voor rundvee).

2.2.2. Meststoffen, anders dan dierlijke mest

In de Nederlandse landbouw wordt als organische mest ondermeer slib uit waterzuiveringsinstallaties toegepast. Hiermee worden echter tevens zware metalen, zoals koper, aan de bodem toegevoegd. Koper wordt op basis van grondonderzoek ook als meststof toegediend, hoofdzakelijk bij graslandvernieuwing. Dit gebeurt voornamelijk op de lichte landbouwgronden. De grootste hoeveelheid koper wordt in de vorm van koperslakkenbloem toegevoegd; als grondstof hiervoor worden koperslakken uit West-Duitsland en België gebruikt. Tevens worden katalysatorresten gebruikt om het juiste kopergehalte in koperslakkenbloem (1,5%) te bereiken. Ook wordt wel zuiver kopersulfaat aan de bodem toegediend om het juiste kopergehalte te bereiken. Een voordeel van koper-slakkenbloem kan echter zijn dat naast koper tevens cobalt (0,1%) aan de bodem wordt toegevoegd, een nadeel kan de aanwezigheid van andere zware metalen zijn. Het jaarlijks verbruik kan vrij sterk schommelen; in 1983/84 werd 168 ton koper via koperslakkenbloem op de bodem gebracht (Ankersmit, 1987).

In fosfaat- en mengmeststoffen komt koper voor als verontreiniging. De afzet van deze meststoffen is 445 kton. Vanuit de fosfaatmeststoffen komt jaarlijks 11,3 ton koper op de bodem terecht (Smilde, 1986).

De totale emissie via kunstmeststoffen was in 1984/85 ca. 163 ton (tabel 2.6.).

Tabel 2.6. Koperemissies ten gevolge van kunstmestgebruik (ton per jaar)

Mengmeststoffen	6,6
Gloeifosfaten	0,8
Thomas slakkenmeel	1,2
Tripel super	2,4
Overige fosfaatmeststoffen	0,3
Kopersulfaat	10
Koperslakkenbloem	168
Totaal	190

2.2.3. Bestrijdingsmiddelen

In de land- en tuinbouw worden diverse koperhoudende bestrijdingsmiddelen toegepast. De belangrijkste toepassing is de bestrijding van bacterievuur. In 1983 werd naar schatting 70-80% van de totale hoeveelheid via bestrijdingsmiddelen verbruikt koper hiervoor gebruikt. Andere toepassingen zijn bestrijding van schimmel danwel kopergebrek in groente- en siergewassen en in aardappels. In 1985 bedroeg de omzet van koperverbindingen in de landbouw ca. 43 ton. De hoeveelheid die daarin verbruikt wordt is ca. 30-35 ton (VROM, 1987). Overigens schommelt deze hoeveelheid per jaar vrij sterk; in 1986 was bijv. het verbruik 25 ton koper (CAD-Gewasbescherming, 1987). Het verbruik is vooral afhankelijk van klimatologische omstandigheden.

2.3. INDUSTRIE

2.3.1. Metaalindustrie

In tabel 2.7. is een overzicht gegeven van de uitworp naar het milieu vanuit de metaalindustrie. Voor diverse processen wordt hieronder een toelichting gegeven op de in deze tabel genoemde cijfers.

Tabel 2.7. Uitworp van koper (in ton.jaar⁻¹) door de metaalindustrie (IMP Water 1985-1989; ER, 1987)

Bron	Uitworp van koper naar	
	Lucht	Water
Basismetaleindustrie	2,5	0,9
Metaalproduktenindustrie	3,8	8,3
Scheepswerven	6,2	33,8

Basismetaleindustrie

Koper wordt op zich niet als metaal geproduceerd uit kopererts, maar komt in diverse metaalertsen voor, welke voornamelijk worden ingevoerd. De

gehalten in met name ijzererts kunnen sterk variëren, naar schatting tussen 10 en 500 mg.kg⁻¹ (meest waarschijnlijk tussen 30 en 60). Daarnaast is het aanwezig in zinkerts (waarvan het grootste gedeelte wordt uitgevoerd met de bij de zinkproduktie vrijkomende koperkoek) en in (in geringe mate ingevoerd) kopererts. Emissies kunnen optreden bij de ertsverwerking, maar eveneens in geringe mate bij de secundaire metaalindustrie.

Metaalproduktenindustrie

De bewerkingen van metalen, waarbij een uitworp van koper naar het milieu kan ontstaan, zijn met name:

- galvanische oppervlaktebehandeling (water)
- beitsen, etsen (water)
- slijpen, schuren e.d. (lucht)
- gieten (lucht)
- stralen (lucht)

Het betreft vooral vele kleine tot middelgrote bedrijven en slechts enkele grote bedrijven. De emissie vindt dan ook tamelijk diffuus plaats.

In de meeste gevallen zijn er maatregelen getroffen om lozingen tegen te gaan. In 1980 was de lozing van deze groep bedrijven nog 18,8 ton (IMP, 1985-1989). Toepassing van procesgeïntegreerde maatregelen zoals spaarbaden en in enkele gevallen electrolyse komen voor. Als eindzuivering wordt meestal de ONO (ontgiftiging, neutralisatie, ontwatering) toegepast, in enkele gevallen (vooral bij de electrotechnische industrie bij de produktie van printplaten) ionenwisseling in combinatie met een ONO. Als gevolg hiervan ontstaat metaalhydroxyde-slib, waarmee het koper evenals andere zware metalen naar het buitenland wordt afgevoerd.

Ook zijn op diverse plaatsen maatregelen (in de eerste plaats gericht op stof) genomen om emissies naar lucht tegen te gaan.

Scheepswerven

Bij schepen treden vooral koper-emissies op bij onderhoudswerkzaamheden. Wanneer een schip van een nieuwe verflaag wordt voorzien, wordt eerst een

gedeelte van de oude verflaag afgestraald, waarna een nieuwe verflaag wordt opgespoten. Hierbij zijn er drie potentiële bronnen van koper: oude verf, nieuwe verf en straalmiddel.

Koper is een belangrijke component van anti-fouling verf, dat als buitenste laag op een schip wordt aangebracht. De werking berust op het in oplossing gaan van koper (met name in zout water in de vorm van complexen met chloride); door de koperconcentratie die aldus aan het oppervlak aanwezig is wordt aangroei tegengegaan. Het stralen kan meer of minder intensief gebeuren, zodat de hoeveelheden verf die hierbij loskomen verschillen. Deze verf komt voornamelijk in het dok met straalmiddel; ook dit straalmiddel kan koper bevatten. In het verleden werd veel gebruik gemaakt van koper-slakgrit, waardoor de koperuitworp aanzienlijk was. Tegenwoordig wordt, voorzover bekend, nog slechts gebruik gemaakt van centralegrit met veel minder koper.

De oude afgestraalde anti-fouling laag bevat niet veel verf meer omdat het meeste koper al is uitgeloozd in zee. Nieuwe verf daarentegen bevat veel koper. Bij het spuiten van nieuwe verf komen aanzienlijke spuitverliezen voor. Dit wordt ondermeer veroorzaakt doordat in de meeste dokken het niet mogelijk is een optimale spuitafstand te handhaven. Afhankelijk van de weersomstandigheden kunnen de spuitverliezen tot enkele tientallen procenten oplopen (CMO, 1983). Dit geeft aan dat de onnauwkeurigheid in de hier gepresenteerde cijfers aanzienlijk is.

Nieuwe verf kan vooral bij drijvende dokken voor een groot gedeelte in het omringende water terechtkomen. De spuitverliezen komen ook op de dokvloer en de dokwanden terecht. Op de vloer hecht het zich voor een groot gedeelte aan het grit. Bij het uitdokken komt een gedeelte van dit grit met de oude en nieuwe verf in het water terecht. Bij gegraven dokken is dit als gevolg van de kuipvorm gering; bij drijvende dokken is dit sterk afhankelijk van de dokvloerdiscipline. In het verleden werden de verliezen op 50% geschat,

meer recente studies houden het op ca. 20% als gevolg van verbeterde dokvloerdiscipline (VROM, 1986).

Bij de gegraven dokken blijft vaak grit met nieuwe verf achter. Dit komt in contact met water, waardoor uitloging van verf kan plaats vinden. Hetzelfde geldt voor verf aan dokwanden. De mate van uitloging is niet goed bekend; wel zijn er schattingen gemaakt (CMO, 1983). In tabel 2.8. zijn de emissiegegevens per schip gegeven, alsmede de totale uitworp waarbij ervan is uitgegaan dat alle schepen met Cu-houdende verf zijn behandeld.

Tabel 2.8. Emissies van koper bij de bewerkingen in een dok

Activiteit	Drijvend dok (kg per schip)		Gegraven dok (kg per schip)		Uitworp (ton per jaar)	
	Water	Lucht	Water	Lucht	Water	Lucht
Lozing grit/verf	15		5		10	
Verwaalde grit/verf	10	2	5	25	7	6,2
Uitloging dok			40		8	
Verlies gritmateriaal	1		1		0,8	
Totaal	26	2	51	25	25,8	6,2

Niet alleen de mate van uitloging vanuit de verf, die terecht gekomen is op dokwanden en grit is moeilijk te schatten, maar ook die uit pas geverfde scheepswanden. In een recent verschenen bedrijfstakstudie (VROM, 1986) wordt deze uitloging globaal berekend en blijkt aanzienlijk. Hierbij is echter uitgegaan van de situatie dat een schip vaart in zeewater. Een schip dat na behandeling nog bij een werf ligt wordt echter omgeven door veel minder zout water. Volgens onderzoeksresultaten (De la Court, 1973) betekent een halvering van het chloridegehalte een reductie van de uitloging met een factor 4 en het stil liggen i.p.v. varen een reductie met een factor 1,8. Uitgaande van een ligtijd bij de werf van 3 dagen en een contactoppervlak van 5000 m² komt men tot een uitloging van 10 kg per schip. Dit komt neer op ca. 8 ton in 1985.

2.3.2. Chemische industrie

In tabel 2.9. is de koperuitworp vanuit de chemische industrie weergegeven, uitgesplitst naar de belangrijkste processen.

Tabel 2.9. Uitworp van koper vanuit de chemische industrie (in ton per jaar)

Bron/proces	Uitworp naar lucht	Uitworp naar water
Produktie fosfaten	0,3	11,2
Produktie pigmenten		2,0
Overige	0,2	3,9
Totaal	0,5	17,1

De grondstof voor fosfaatprodukten is fosfaaterts. Deze erts bevat koper (het meest gebruikte erts, maritiem, ca. 33 mg.kg^{-1}) en een gedeelte daarvan komt in het daaruit geproduceerde fosforzuur en (vervolgens) ook in de produkten zoals kunstmest, veevoeder en wasmiddelen. Bij de nat chemische verwerking ontstaat fosforzurgips, dat grotendeels wordt geloosd en voor een klein deel wordt gestort. De verdeling van koper tussen produkt en gips is overigens niet precies bekend en wordt daarom op basis van enkele gegevens over gehalten in gips en kunstmest geschat. De betreffende bedrijven hebben tot juli 1988 vergunning voor de lozing van dit gips. Bij de thermische verwerking, met name voor de produktie van wasmiddelfosfaat, komen relatief minder zware metalen in het produkt. Het afval wordt gecontroleerd gestort. De uitworp naar water en lucht is relatief beperkt, maar exacte gegevens zijn niet bekend.

Ook bij de bereiding van pigmenten vindt lozing plaats als gevolg van de aanwezigheid van koper in de grondstof voor titaandioxyde. Er worden ook koperhoudende pigmenten geproduceerd, waarbij een verlies van ten hoogste enkele procenten optreedt (Ros, 1985).

In de chemische industrie worden koperverbindingen gebruikt als katalysa-

tor. Na verloop van tijd raken de katalysatoren zodanig vervuild, dat ze uit het proces worden gehaald. Hierbij kan een uitworp naar het milieu optreden, naast die bij de procesuitvoering en produktverwerking.

2.3.3. Overige industrie

Een overzicht van de uitworp vanuit de overige industriële bronnen is gegeven in tabel 2.10. Ter illustratie van de vermindering van de lozing zijn ook gegevens over 1980 in de tabel opgenomen.

Tabel 2.10. Overzicht van de uitworp van koper vanuit diverse industrieën naar oppervlaktewater in ton per jaar

Bron	1980	1985
Textielindustrie	3,0	2,1
Papier- en papierwarenindustrie	2,9	0,5
Grafische industrie	1,8	0,8
Voedings- en genotmiddelenind.(incl.slachterijen)	5,5	4,5
Overige	4,8	3,0
Totaal	18,0	10,9

Bij de textielindustrie worden koperhoudende pigmenten verwerkt. Dergelijke pigmenten vormen eveneens een bestanddeel van sommige typen drukinkt en komen daardoor vrij bij de ontinkting van oud papier. Bij de grafische industrie worden etsprocédé's uitgevoerd m.b.v. walsen waarop een koperlaag is aangebracht. Het etsen van deze laag vindt plaats met ferrichloride, waardoor een gedeelte van het koper in oplossing gaat. Daarnaast kan een deel van de industriële uitworp worden verklaard door de aanwezigheid van koper in bron- of leidingwater, vergelijkbaar met de concentratie in huishoudelijk afvalwater. Dit is het gevolg van corrosie en speelt ondermeer ook bij bierbrouwerijen.

2.4. DIFFUSE EN OVERIGE BRONNEN

2.4.1. Waterleidingen en condensorpijpen

In Nederland zijn de drinkwaterleidingen voornamelijk van koper. Bij contact met drinkwater gaat het koper in oplossing; de mate waarin is afhankelijk van de pH en het totaal anorganisch koolstofgehalte. In het algemeen kan worden gesteld dat hard water een hoog koper-oplossend vermogen heeft, omdat in Nederland hard water in het algemeen een lage pH heeft (Van den Hoven, 1984). Bij onderzoek in de noordelijke provincies zijn gemiddelde concentraties in tapwater gevonden van 0,164 tot 0,534 mg.l^{-1} (Groen en Stellema, 1981). Onderzoek bij 19 verschillende bronnen gemiddelde concentraties van 0,026 tot 0,694 mg.l^{-1} (gem. 0,164 mg.l^{-1}) (Haring, 1984).

Uitgaande van het bovengenoemd gemiddeld gehalte van 0,164 mg.l^{-1} en koper in het leidingsysteem in 95% van de aansluitingen (Haring, 1984; KIWA, 1985), kan worden berekend dat bij huishoudens jaarlijks 87 ton koper in oplossing gaat. Hierbij is rekening gehouden dat een beperkt gedeelte van het water reeds is onthard, hetgeen een vermindering van het koper-oplossend vermogen tot gevolg heeft. Daarnaast is er waterverbruik in zakelijk verband, waarbij eveneens koper in oplossing gaat. Dit wordt geschat op 43 ton per jaar. Andere uitgangsgegevens worden vermeld bij de scenarioberekeningen in hoofdstuk 8. Het koper komt uiteindelijk in zuiveringsslib en oppervlaktewater terecht; hierop wordt in de volgende paragrafen ingegaan.

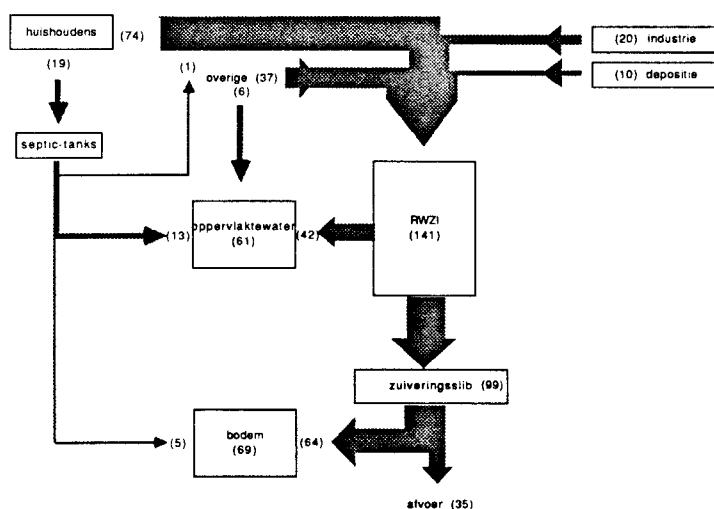
Corrosie van condensorpijpen met koper leidt tot een verhoging van het kopergehalte in koelwater. Dit speelt vooral bij centrales waar oppervlaktewater wordt gebruikt. Een toename van 2-4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ is in bepaalde gevallen waargenomen (Lo, 1976), hetgeen een totale emissie van ca. 5 ton per jaar zou betekenen.

2.4.2. Huishoudens en rwzi's

Bij huishoudens onstaat afval en afvalwater; in beide is koper aanwezig.

Voor afval kan onderscheid worden gemaakt in zakkenvuil en groot vuil. Dit laatste bevat relatief veel koper, hetgeen voor een groot deel bij het te recupereren schroot terecht komt. Voor de verwerking en de koper-vrachten in zakkenvuil wordt verwezen naar 2.5.1.

Het drinkwater bevat koper; in het huishouden voegt men daaraan slechts weinig koper toe, bijvoorbeeld als gevolg van de aanwezigheid van koper in voeding. Huishoudelijk afvalwater wordt momenteel voor ca. 83% naar rwzi's afgevoerd, de rest komt direct in het oppervlaktewater of op de bodem. Bij water, dat voor zakelijk gebruik wordt benut, is hiervoor eveneens ca. 83% genomen. De verdeling voor de genoemde industrieën ligt anders; in het IMP 1985-1989 is geschat dat ca. 15 ton rechtstreeks naar rijkswater gaat (excl. scheepswerven). Aangenomen wordt dat de rest (20 ton) op een rwzi wordt geloosd. In fig. 2.2. is een overzicht gegeven van de kopervrachten. Voor de rwzi's is dit overzicht uitgebreid met de andere bronnen die bijdragen aan de koperbelasting van de rwzi's, zoals industrieel afvalwater en depositie.



Figuur 2.2. Koper in huishoudelijk afvalwater en in rwzi's (vrachten in ton per jaar; jaarbasis 1985)

2.4.3. Scheepvaart

In 2.3.1. werd beschreven dat koper in de anti-fouling verf op scheepswanden aanwezig is en uitlooft. Dit kan ook leiden tot een diffuse emissie van koper in de havens en waterwegen, voor zover de schepen daar komen. Voor de Rotterdamse haven is geschat om hoeveel koper het kan gaan. Daarbij is uitgegaan van dezelfde gegevens als in 2.3.1. genoemd voor de werven, d.w.z. stilliggende schepen in water met een lager chloridegehalte dan de zee. In 1985 deden 31.000 schepen de Rotterdamse haven aan met een verblijftijd van gemiddeld 3 dagen. Hiervoor is een gemiddeld uitlogend oppervlak van 5000 m^2 aangehouden. De totale uitloging, die aldus kan worden berekend, bedraagt 10 ton per jaar. Ook in andere havens en vaarwegen vindt uitloging plaats; de grootte-orde hiervan is waarschijnlijk enkele tonnen (geschat wordt 2).

Voor de beschermende behandeling van pleziervaartuigen worden ook koperhoudende verven gebruikt. Dit koper looft diffuus in de Nederlandse wateren uit. De behandeling vindt veelal plaats bij de jachthavens; bij het afschuren van oude lagen en het opbrengen van nieuwe lagen komt koper in de omgeving terecht. Een gedeelte komt direct in het water, een ander deel op de kade, waarvan wellicht veel naar het water afspoelt. De totale hoeveelheid wordt geschat op ca. 25 ton koper per jaar op basis van ramingen van het verbruik van bedoelde verven.

2.4.4. Leidingen van treinen en trams

Als gevolg van de slijtage van leidingen voor treinen en trams treedt een koper-uitworp op. Dit koper komt in de eerste instantie in de lucht, maar komt waarschijnlijk dicht bij de bron op de bodem terecht en deels ook op de trams en treinen (deeltjesgrootte is onbekend; zie 3.4.).

Koper afkomstig van tramleidingen komt in de stad vrij en wordt naar ver-

wachting voor een belangrijk deel met hemelwater afgevoerd. Voor de steden Amsterdam, Rotterdam, Den Haag en Arnhem wordt de totale hoeveelheid geschat op ca. 10 ton per jaar (Feenstra, 1977).

Koper, afkomstig van treinleidingen, komt vooral terecht op de bodem in de nabijheid van de spoorweg. Recente schattingen van de NS komen op basis van de vermindering van de doorsnede en het in 1 jaar vervangen aantal kilometers leiding op een uitworp van ca. 40 ton koper per jaar.

2.4.5. Verbranding van fossiele brandstoffen

Koper komt voor in kolen en in ruwe olie, zij het in olie in veel lagere gehalten. Voor kolen geldt dat de emissie sterk wordt beperkt door rookgasreiniging met E-filters. De restemissie wordt voor 1985 geschat op 0,5-1,0 ton. Daarnaast bevatten de E-filteras en de slak aanzienlijke hoeveelheden koper, resp. 72 en 10 ton per jaar. E-filteras wordt in diverse toepassingen hergebruikt. Naar schatting komt met deze as jaarlijks 10 ton op een stort. Over de mate van uitloging bij het hergebruik is nog weinig bekend; hiernaar wordt bij het RIVM thans onderzoek verricht.

Gehalten in ruwe olie en olieprodukten vertonen een grote spreiding. Voor ruwe olie bedragen deze 0,0517-0,88 mg.kg⁻¹ (Shell, 1986); voor stookolie zijn in het buitenland in het verleden gehalten van 0,3-2,5 mg.kg⁻¹ gemeld en voor benzine 0,28-6,5 mg.kg⁻¹. De genoemde cijfers zijn niet met elkaar in overeenstemming omdat in stookolie veel hogere gehalten kunnen worden verwacht dan in benzine. Bij de raffinage is te verwachten dat koper zich in de zware fracties concentreert. Als wordt uitgegaan van een gehalte in ruwe olie van 0,5 mg.kg⁻¹ en dat bij verbranding van de daartoe bestemde produkten ca. de helft naar lucht wordt geëmitteerd, dan zou de emissie bij verbranding jaarlijks 3 ton bedragen. Restprodukten worden gestort. De verbranding van afvalolie leidt tot een emissie naar de lucht (ca. 1 ton).

2.4.6. Overige diffuse bronnen

Er vinden diverse activiteiten plaats, waarbij mogelijk koperemissies optreden, maar waarover kwantitatief niets bekend is. Hierbij wordt met name bedoeld op stofemissies, waarbij koper een component van de stof is. Voorbeelden zijn stralen van diverse constructies met verschillende typen grit (waarbij moet worden aangetekend dat koperslak steeds minder wordt gebruikt) en allerlei sloopwerkzaamheden.

Er worden ook koperzouten gebruikt bij de verduurzaming van hout. Hiervan kan een gedeelte uitlogen. Op basis van schattingen over de jaarlijks in Nederland gebruikte hoeveelheid en een uitloging van 2-4% van het koper (Tebodin, 1984) zou als gevolg hiervan jaarlijks 0,5-1,0 ton op de bodem terecht komen.

Lood- en koperslakken worden gebruikt als oeverbeschermsmaterialen. Bij het contact met water treedt afgifte van zware metalen (waaronder koper) op. De geschatte hoeveelheden zijn weergegeven in tabel 2.11. (RIZA, 1979).

Tabel 2.11. Koperafgifte (ton.jaar⁻¹) uit oeverbeschermsmaterialen

Bron	In zoet water	In zout water
Loodslak	5,2	0,2
Koperslak	1,0	0,1
Totaal	6,2	0,3

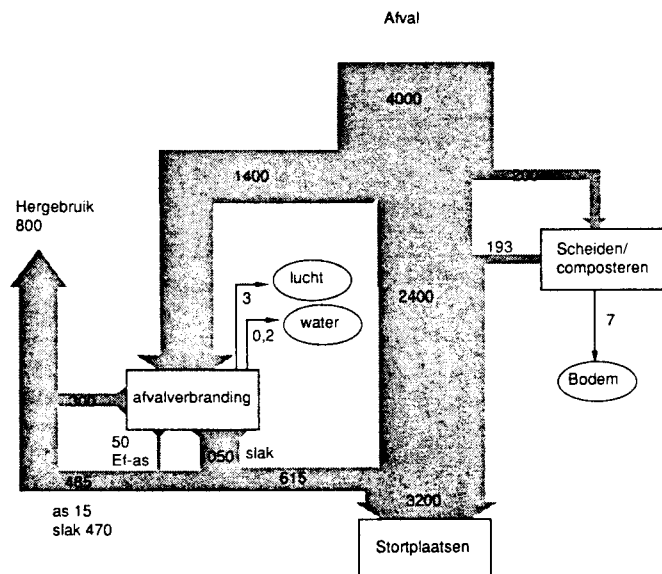
Het wegverkeer leidt tot emissies van koper als gevolg van slijtage aan remmen en banden. De geschatte hoeveelheid bedraagt 1,6 ton per jaar (Feenstra en Van de Most, 1985).

Tenslotte kunnen nog genoemd worden de hoogspanningsleidingen met een emissie van 1 ton in 1977 (Feenstra, 1977). Deze is waarschijnlijk inmiddels door gebruik van andere materialen afgenomen.

2.5. AFVALVERWERKING

2.5.1. Huishoudelijk afval

Voor de verwerking van huishoudelijk afval kunnen drie methoden worden onderschiden: verbranden, storten en composteren. In figuur 2.3. is de verdeling van het afval schematisch weergegeven.



Figuur 2.3. Afvalverwerking van huishoudelijk en soortgelijk afval in Nederland met daarin de hoeveelheden koper in ton per jaar

Bij de verbranding verdeelt de koper zich over slak, E-filteras (in een E-filter tegengehouden vliegast) en vliegast. Een gedeelte van het metallisch koper wordt overigens teruggewonnen; dit wordt geschat op 300 ton per jaar. In tabel 2.12. is de verdeling over de genoemde stromen gegeven. Hierin is de hoeveelheid koper opgenomen, die met bedrijfsafval op dezelfde wijze in dezelfde installaties wordt verwerkt. Dit bevat ondermeer afvalhout, waarin koper aanwezig is als gevolg van de toegepaste verduurzaming.

In Nederland worden de rookgassen gewassen, waarbij koper met het waswater wordt geloosd. Het gaat om ca. 0,2 ton per jaar. Voor het overige worden de restprodukten slak en as grotendeels gestort. Een klein gedeelte van de vliegast wordt hergebruikt.

Tabel 2.12. De verdeling van koper over de uitgaande stromen bij afvalverbrandings-installaties (RIVM, 1987; TAUW, 1984)

Materiaal	kg Materiaal per ton afval	Kopergehalte		Kopervracht in ton per jaar
		mg Cu per kg materiaal	g Cu per ton afval	
Slak	250	1720	430	1050
E-filteras	25	800	20	50
Vliegstof	0,75	1600	1,2	3

Het grootste deel van het huishoudelijk afval wordt gestort op gecontroleerde stortplaatsen. De uitworp vanaf zo'n stortplaats naar het milieu mag dan ook waarschijnlijk worden verwaarloosd. De kopergehalten in het percolaat zijn nauwelijks hoger dan in het hemelwater. Naar schatting komt ruim 3000 ton koper per jaar op stortplaatsen terecht.

Compost wordt direct op de bodem gebracht (vrijwel geheel buiten de landbouw). In 1984 bedroeg de compostproduktie uit huishoudelijk afval (zonder toevoegingen van veen, turf e.d.) ca. 68.000 ton, welke ca. 21 ton koper bevatte. Hiervan was 90% afkomstig van het Maanenprocédé. Bij deze methode wordt het afval niet vooraf, maar pas na het composteringsproces gezeefd, waardoor de compost relatief hoge gehalten aan zware metalen bevat. Deze compost wordt sinds 1986 niet meer geproduceerd. De huidige hoeveelheid koper die via compost op de bodem wordt gebracht wordt geschat op 7 ton. Door een richtlijn voor de kwaliteit van compost zal naar verwachting de kopertoevoer in een aantal planperiodes dalen. Hoe het toekomstig beeld eruit zal zien is nog moeilijk te schatten, daar ondermeer door de verscherping van normen het landelijk verwijderingssysteem van huisvuil op niet te voorspellen wijze zal veranderen. Compost verkregen uit zuiverings-slib wordt beschreven onder par. 2.5.2.

2.5.2. Zuiveringsslib

In de Nederlandse landbouw wordt als organische mest onder meer slib uit

waterzuiveringsinstallaties toegepast. Met deze organische stof worden echter tevens zware metalen (waaronder koper) aan de bodem toegevoegd. Dit koper is voor een groot deel afkomstig van koperen binnenhuisleidingen. De totale hoeveelheid koper in slib van openbare biologische zuiveringsinrichtingen die in de landbouw werd toegediend bedroeg in 1983 ca. 34,4 ton. Hiervan komt 23 ton op bouwland, 11,3 ton op weiland en 0,1 ton in de tuinbouw terecht. De toevoer van slib van particuliere biologische zuiveringsinrichtingen bedroeg daarnaast ca. 1,2 ton. Ook ontstaat er slib van een aantal fysisch-chemische zuiveringsinstallaties, ondermeer bij (varkens-)slachterijen. Dit betreft ca. 1750 ton d.s. met 0,4 ton koper per jaar. Dit slib wordt vrijwel geheel in de landbouw toegepast; minder dan 5% wordt hergebruikt voor varkensvoeder. Van slachterijen en vleeswarenbedrijven komt tevens per jaar 1,6 ton koper via het afvalwater in de riolering terecht.

Van het biologische communale zuiveringsslib wordt 53.000 ton d.s. (29,2 ton koper) verwerkt tot compost en zwarte grond. Tabel 2.13. geeft de afzet aan van zuiveringsslib uit biologische installaties.

Tabel 2.13. Afzet van biologisch zuiveringsslib in 1983 (in ton) (Martens, 1987)

Afzet	Droge stof	Koper
Landbouw/bouwland	49.000	23,0
Landbouw/weiland	22.000	11,3
Tuinbouw	<1	0,1
Compost/zwarte grond	53.000	29,2
Storten (deels in zee)	61.000	25,8
Verbranden	6.000	2,8
Overige	16.000	8,1
Totaal	207.000	100,3

Voor 1985 wordt de totale hoeveelheid in zuiveringsslib op 99 ton geschat.

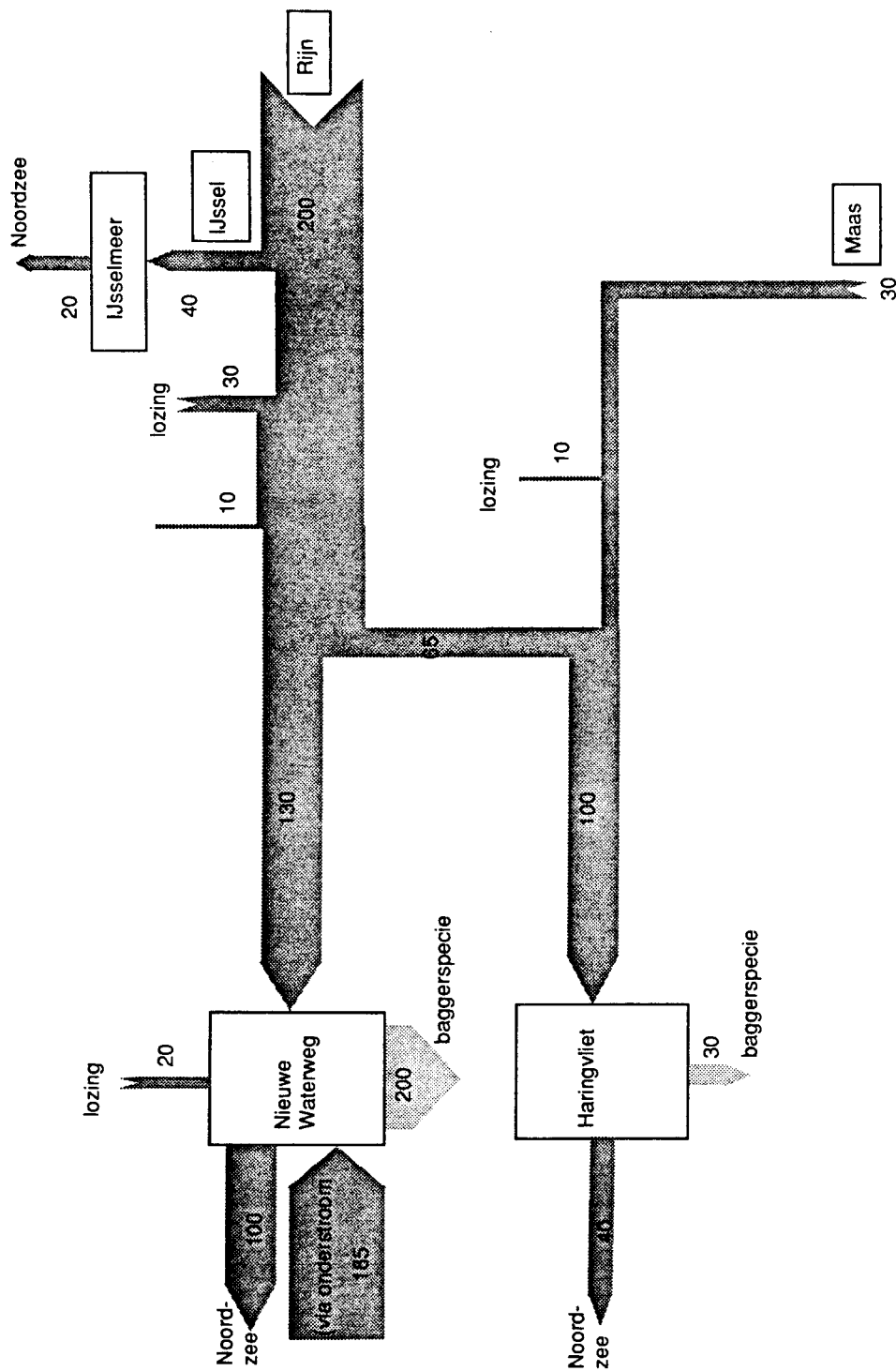
2.5.3. Baggerspecie

De kwaliteit van baggerspecie wordt wat koper betreft voornamelijk bepaald door de aanvoer met de grote rivieren. Lozingen in Nederland spelen een minder grote rol. In fig. 2.4. is globaal en schematisch weergegeven hoe dit aangevoerde en geloosde koper zich verdeelt. Daarbij is gebruik gemaakt van overzichten die door het WL (1986) zijn samengesteld voor 1981 en 1983. In de figuur is met name de invloed op de baggerspecie in het Rotterdamse havengebied aangegeven. De kopervracht in de baggerspecie is berekend op basis van de monstercampagne in 1985/1986 en gemiddelde hoeveelheden baggerspecie (Rotterdam, 1986). Deze waarde komt niet overeen met de over 1 jaar aangevoerde hoeveelheid koper; hiervoor zijn vrachten aangenomen rekening houdend met de vrachten in 1984 en 1986.

Voor baggerspecie van de klassen 2 en 3 is er de komende 15 jaar opslagcapaciteit in de daarvoor bestemde slufte. Koper is een van de componenten waarvan de concentratie zodanig hoog kan zijn, dat klasse 4 slib ontstaat. Vooral bij scheepswerven wordt relatief veel van dit sterk verontreinigde baggerspecie aangetroffen. Dit zijn overigens sterk wisselende hoeveelheden; voor 1983 is dit op ca. 500 kton per jaar geschat (Rotterdam, 1983). Gehalten van vele honderden en soms meer dan 1000 mg.kg^{-1} komen bij sommige werven voor. Dit hangt samen met de mate waarin geloosd grit/verf wordt gemengd met rivierslib.

2.5.4. Overig afval

Koper komt in aanzienlijke hoeveelheden in nog niet eerder genoemde afvalstromen voor, die veelal gestort worden. Een grote bron is de auto, waarvan de meeste koper weliswaar wordt hergebruikt, maar shredderstof toch ca. 600 ton bevat. Daarnaast komt koper voor in t.v.'s (150 ton), jarosiet (100 ton) en in kleinere hoeveelheden in amalgaan, grit-, spuit- en verfafval,



Figuur 2.4. Globale massabalans voor koper in oppervlaktewater gebaseerd op gegevens over de jaren 1985 en 1986
(in ton per jaar)

drinkwaterslib en metaalhydroxydeslib.

In de huidige situatie wordt metaalhydroxydeslib naar het buitenland afgevoerd voor gecontroleerde stort. Er zijn wel verwerkingsmethoden waarbij metalen worden teruggewonnen, maar bij de hoeveelheden waar het om gaat komen deze duurder uit dan afvoer.

2.6. BUITENLANDSE BRONNEN

Over buitenlandse bronnen zijn slechts globale en wellicht verouderde gegevens bekend. In tabel 2.14. is de grensoverschrijdende vervuiling via de grote rivieren gegeven. Deze vrachten zijn in de 80-er jaren met name in de Rijn afgenomen. Ook valt er een verlaging van het gehalte aan zwevend stof te constateren (zie hoofdstuk 4), dit in tegenstelling tot de Maas, waarin de vracht vooral wordt bepaald door het debiet en het gehalte zwevend stof. De fluctuaties daarin zijn groot: zo is in 1984 alleen al op de twee etmalen met de hoogste gemeten vracht een invoer van bijna 10 ton bepaald. Met andere, kleinere wateren komen nog enkele tonnen Nederland in.

Tabel 2.14. Kopervrachten die met de grote rivieren Nederland binnenkomen (in ton per jaar)

Jaar	Rijn (Lobith)	Maas (Eijsden)	Schelde
1983	790	73	45
1984	680	189	88
1985	350	36	
1986	540	52	

De grootte van de buitenlandse emissies naar de lucht die bijdragen aan de belasting van het Nederlandse milieu met koper is nog moeilijker te schatten. Voor de jaren 1979/1980 is er een inventarisatie verricht door Pacyna (1985) gebaseerd op produktiegegevens en emissiefactoren. Daarnaast zijn er

door het RIVM schattingen gemaakt (Van Jaarsveld, 1986); deze gegevens zijn in tabel 2.15. opgenomen (A). Opgemerkt wordt dat in beide referenties voor Nederland aanzienlijk hogere emissies worden gegeven dan voor 1985 is vastgesteld (Pacyna 105, RIVM 60, voorzover na te gaan zonder bijdrage van leidingen). Indien de leidingen van de spoorwegen als emissiebron naar de lucht worden meegerekend, is het verschil tussen de totalen tussen de genoemde schatting van het RIVM en de in dit hoofdstuk genoemde emissie gering.

Tabel 2.15. Koperemissies naar de lucht in West-Europa (in ton per jaar)

Land	Globale schattingen emissies volgens		
	Pacyna	RIVM (A)	(B)
België	610	230	40
Denemarken	38	17	20
Frankrijk	450	170	220
West-Duitsland	1600	460	250
Luxemburg	24	10	2
Groot-Brittannië	580	210	220

Voor Nederland geldt, dat de industriële bronnen de laatste jaren in grote mate zijn gesaneerd. Voor het buitenland kan ook hiervan uit worden gegaan. De grootste bron in Nederland, slijtage van koperen leidingen van de spoorwegen, is ook in het buitenland te verwachten hoewel wellicht in mindere mate vanwege een geringer percentage geëlectrificeerd spoor. Indien een schatting van buitenlandse emissies wordt gemaakt op basis van het aantal inwoners, waarbij een lineair verband met de intensiteit van het treinverkeer wordt verondersteld, verhoogd met eenderde voor andere bronnen (vergelijkbaar met Nederland), worden waarden gevonden als aangegeven onder B in tabel 2.15. Met name voor België is het verschil erg groot. Dat de emissies in België relatief groot zijn in vergelijking met Nederland wordt bevestigd door metingen van de gehalten in omgevingslucht (Thiessen, 1986).

2.7. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In tabel 2.16. is een overzicht gegeven van alle bronnen in Nederland. Voor zover mogelijk is ook aangegeven naar welk milieucompartiment de emissie plaats vindt; dit is echter niet voor alle bronnen mogelijk.

Grote hoeveelheden koper komen op storten of in materialen terecht waarvan wordt aangenomen dat dit niet leidt tot een milieubelasting. Het gaat in totaal om naar schatting 5000 tot 6000 ton koper per jaar. Er is nog tamelijk weinig bekend over de uitloging van koper uit storten (hoe gecontroleerd ook) en bij hergebruik van bijvoorbeeld vliegashoudstof; hiernaar wordt thans onderzoek verricht.

Tabel 2.16. Bronnen van koper (in ton per jaar) in 1985

Bron	Emissie naar het milieu				Opmerkingen
	Totaal	Lucht	Water	Bodem	
Dierlijke mest	908			908	Inmiddels 646
Kunstmest	190			190	Vooraf koperlakkenbloem
Bestrijdingsmiddelen	35			35	
Zuiveringsslib	64			64	
Basismetallindustrie	3,4	2,5	0,9		
Metaalproduktenind.	12,1	3,8	8,3		
Scheepswerven	40	6,2	33,8		
Fosfaatertsverwerking	11,5	0,3	11,2		
Pigmentenproduktie	2,0		2,0		
Overige chemische ind.	4,1	0,2	3,9		
Textielindustrie	2,1		2,1		
Papier(waren)industrie	0,5		0,5		
Grafische industrie	0,8		0,8		
Voedingsmiddelenind.	4,5		4,5		
Overige industrie	3,0		3,0		
Verbranding fossiele brandstoffen	3	3			Cu-gehalte in olie erg onzeker
Waterleidingen	129		(129)		Niet eerder genoemde industrie; emissie naar leidingwater
Condensmateriaal	5		5		
Leidingen trein/tram	50	(50)			Verlies leidingmateriaal
Huishoudens (overig)	6		6		Niet waterleiding
Uitloging in havens	12		12		
Pleziervaartuigen	25		(25)		Verfverbruik
Oeverbeschermingsmat.	6,5		6,5		
Overige diffuse bronnen	3,6			3,6	
Afvalverwerking	10,2	3,0	0,2	7,0	

3. GEDRAG IN HET MILIEU

Een beschrijving van het gedrag van koper in het milieu omvat het aangeven van de diverse koperverbindingen die kunnen worden aangetroffen en van de mobiliteit van koper in de diverse milieucompartimenten. Voor het gedrag in het milieu zijn twee eigenschappen van koper van belang:

- koper is een stabiel element; verwijdering uit lucht, water of bodem vindt slechts plaats door fysisch transport: door meevoering (wind, doorspoeling, etc.) en over de grensvlakken tussen de diverse fasen (lucht-water, water-bodem etc.)
- koper vormt verbindingen met allerlei natuurlijke en synthetische complexvormers; voorts adsorbeert koper aan het oppervlak van velerlei soorten deeltjes; dit leidt tot een divers speciatie-patroon.

3.1. SPECIATIE

Koper komt voor in veel verschillende fysisch-chemische vormen of species: opgelost (in al dan niet gecomplexeerde vorm), geassocieerd met colloïdale deeltjes, gebonden aan gesuspendeerde deeltjes of ingebouwd in het rooster van vaste deeltjes. De diversiteit aan bindingsmogelijkheden heeft vergaande gevolgen voor de mobiliteit van koper in de verschillende milieucompartimenten. Een ruimtelijke evenwichtsverdeling kan in de lucht in enkele dagen worden bereikt, terwijl deze door retardatieprocessen in water en sedimenten jaren en in bodem eeuwen kan vergen.

Van alle mogelijke species is het vrije (gehydrateerde) kation $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ het gemakkelijkst biologisch beschikbaar en dus het meest toxisch voor organismen. Door complexering en adsorptie is de toxische fractie veel kleiner dan de totale hoeveelheid koper in veel ecosystemen. Echter een aantal vet-oplosbare kopercomplexen kunnen ook goed door organismen opgenomen worden en zeer toxisch zijn (Florence en Stauber, 1986).

De verdeling van koper over de diverse fysisch-chemische verschijningsvormen hangt af van de reactiesnelheidsconsanten van de associatie- en dissociatie-reacties waarin koper is betrokken. In geval van fysisch-chemisch evenwicht kan de verdeling van koper over de diverse species berekend worden indien de stabiliteitsconstanten K van alle betrokken evenwichtsreacties bekend zijn, alsook de aard en de concentraties van alle mogelijke reactiepartners. In de waterfase is maar een klein gedeelte aanwezig als vrij gehydrateerd kation (zie 3.1.). De belangrijkste liganden waarmee koperionen in oppervlaktewater kunnen complexeren zijn: OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, colloïdale ijzer- en mangaan-hydroxiden, en macromoleculair organisch materiaal (o.a. fulvo- en humuszuren, opgelost en in deeltjes). Modellen voor berekening van het evenwichtsspeciatiëpatroon in oplossing zijn goed ontwikkeld en in ruime mate beschikbaar. De zwakste schakel in de speciatiëberekeningen is de kwantificering van de complexvorming met opgelost organisch materiaal: zowel de ligandconcentratie (complexeringscapaciteit) als de precieze aard van de liganden (stabiliteitsconstante) blijven onderwerp van onderzoek (Cabaniss et al., 1984; Giesy et al., 1986). In navolging van Reuter en Perdue (1976) wordt algemeen het grote kwantitatieve belang van organisch materiaal voor kopercomplexering onderkend. In tabel 3.1. zijn voor in het milieu voorkomende koperverbindingen de stabiliteitsconstanten gegeven. De stabiliteitsconstanten zijn vaak niet geheel betrouwbaar en zijn vaak sterk afhankelijk van de pH, zoals voor bindingen met fulvo- en humuszuren. Deze afhankelijkheid wordt weergegeven in tabel 3.2. Voorts zijn niet altijd alle mogelijke reactiepartners bekend of voldoende gedefinieerd. Het distributiepatroon van koper over de diverse verschijningsvormen zoals dat berekend kan worden met geautomatiseerde rekenprogramma's kan daarom sterk afwijken van de werkelijke verdeling. Uit de tabellen 3.1. en 3.2. blijkt dat in niet-zuur milieu de binding met organische complexen zal overheersen in de opgeloste

Tabel 3.1. Stabiliteitsconstanten voor de vorming van een aantal koper-verbindingen uit de volgende componenten: Cu^{2+} , H^+ , Cl^- , H_2O , e^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, fulvozuur (Fu) en humuszuur (Hu)

log K	Verbinding	log K	Verbinding
- 7,70	CuOH^+	- 0,40	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$
- 13,78	$\text{Cu}(\text{OH})_2^-$	21,14	$(\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7)_4^+$
- 26,75	$(\text{Cu}(\text{OH})_3)_2^{2-}$	15,55	$\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7^+$
- 39,59	$(\text{Cu}(\text{OH})_4)_2^{2+}$	35,95	$(\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^-$
- 10,68	$(\text{Cu}_2(\text{OH})_4)_2^{2+}$	32,06	$(\text{CuP}_2\text{O}_7)_2^{2-}$
0,40	CuCl^+	23,92	$(\text{CuP}_2\text{O}_7)_2^{2-}$
- 0,12	CuCl_2^-	17,25	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
- 1,57	$(\text{CuCl}_3)^-$	2,36	CuSO_4
- 12,42	$(\text{CuHCO}_3)^+$	5,32	CuCl_4^-
6,72	CuCO_3	8,13	$(\text{CuCl}_2)_2^{2-}$
9,82	$(\text{Cu}(\text{CO}_3)_2)^{2-}$	8,32	$(\text{CuCl}_3)_2^{2-}$
0,50	$(\text{CuNO}_3)_3^{2-}$	18,34	$(\text{Cu}_2\text{Cl}_4)_2^{2-}$
2 - 10*)	CuFu	3 - 12*)	CuHu

*) afhankelijk van de pH

Tabel 3.2. De pH-afhankelijkheid van de stabiliteitsconstanten voor de vorming van organische complexen van koper met fulvozuren (Fu) en humuszuren (Hu) (Stevenson en Fitch, 1981)

CuFu		CuHu	
log K *)	pH	log K *)	pH
7,8 - 9,8	8	8,3 - 11,4	8
5,2 - 7,6	7 - 7,6	7,8	6,8
4,4 - 5,7	6 - 6,5	4	5
4,0 - 5,0	5	2,8	4
4,2 - 4,7	4		
2,3 - 3,3	3		

*) Gemeten volgens verschillende methoden; dit kan invloed hebben op de verkregen waarden

fractie. Aangezien deze organische complexen vaak een colloïdale omvang hebben en goed adsorberen aan kleideeltjes, wordt de mobiliteit van koper door deze bindingsvorm sterk belemmerd. Adsorptie aan deeltjes laat zich op dezelfde manier beschrijven als homogene complexering in oplossing. Kwantificering van adsorptie in algemene termen van stabiliteitsconstanten en bindingscapaciteiten staat echter nog in de kinderschoenen (Bourg, 1982; Mouvet en Bourg, 1983; Bourg en Mouvet, 1984). Voor gesuspenderde deeltjes

in Rijnwater bedraagt de slib-water partitievoëfficiënt ca. $3 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ (Van de Meent, 1987). De verdeling van koper tussen de mobiele en immobiele fase van de bodem kan tien keer lager zijn (4.3.).

Als gevolg van de concurrentie tussen de verschillende kationen (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , etc.) voor de beschikbare liganden enerzijds, en concurrentie tussen de verschillende liganden (in oplossing zowel als aan deeltjes) voor de beschikbare kationen anderzijds, is de speciatie van koper sterk afhankelijk van de chemische samenstelling van de waterfase en de deeltjes. Met name zijn hierbij van belang:

- de zuurgraad; zowel vanwege de concentratie van H^+ als actief kation als vanwege de concentratie van OH^- als opgelost ligand: hoe hoger de pH, hoe geringer de concentratie van "vrije" koperionen;
- de saliniteit; zeewater heeft hoge concentraties van Ca^{2+} en Mg^{2+} enerzijds en $(\text{HCO}_3)^-$, Cl^- en $(\text{SO}_4)^{2-}$ anderzijds; ook is de pH van zeewater hoger dan die van zoet water;
- organisch materiaal: hoe hoger het gehalte aan opgelost of particulier organisch materiaal ("humus"), hoe lager de concentratie van "vrij" koper.

Een biobeschikbare fractie zal in de praktijk uit metingen met daartoe aangepaste analysemethoden moeten worden bepaald (speciatie). Deze speciatie-methoden zijn nog in ontwikkeling (Florence, 1984; Giesy et al., 1986; Cleven et al., 1986). De veel toegepaste voltammetrische methoden leiden tot de bepaling van de volgens deze methoden operationeel gedefinieerde fractie "labiel" koper. In de praktijk wordt, ten dienste van bemestingsadviezen aan landbouwers, in bodemmateriaal de hoeveelheid koper bepaald die met HNO_3 -0,43 M extraheerbaar is, als maat voor de biologisch beschikbare fractie.

3.2. GEDRAG IN DE BODEM

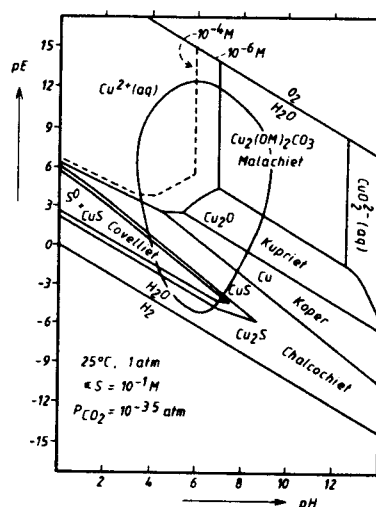
Het gedrag van koper in de bodem is afhankelijk van vele variabelen, zoals het kleigehalte, het soort klei, de zuurgraad (pH) en de redoxpotentiaal (pE), het organisch-stofgehalte, de aard van alle andere componenten in het grondwater, en het soort en gehalte van mangaanverbindingen. Er kan onderscheid gemaakt worden tussen koper dat als oorspronkelijk bodembestanddeel aanwezig is, in de minerale roosters, en koper dat door antropogene activiteit in de bodem terecht is gekomen.

Koper in bodemmineralen streeft naar evenwicht met de koperconcentratie in het grondwater. Tabel 3.3. geeft voor een aantal koperhoudende mineralen de stabiliteitsconstante. De kopergehalten, die voor de evenwichtssituatie hieruit kunnen worden berekend, zijn hoger dan die in het algemeen in het grondwater worden waargenomen. Lindsay (1979) gebruikt daarom een hypothetisch mineraal om de relatie te beschrijven tussen lage kopergehalten en pH in het grondwater: $-\log [\text{Cu}^{2+}] = 2,8 + 2\text{pH}$. De lage kopergehalten in het grondwater kunnen beter worden verklaard door binding van koper aan vrije ijzer-, mangaan-, en aluminium-hydroxyden, aan kleien en aan organische stof dan door vorming van kopermineralen. In tabel 3.2. werden al de stabiliteitsconstanten voor de pH-afhankelijke binding aan organische stof gegeven. Mineralen die onder bodemomstandigheden het minst oplosbaar zijn, zijn cupriferriet, tenoriet en malachiet.

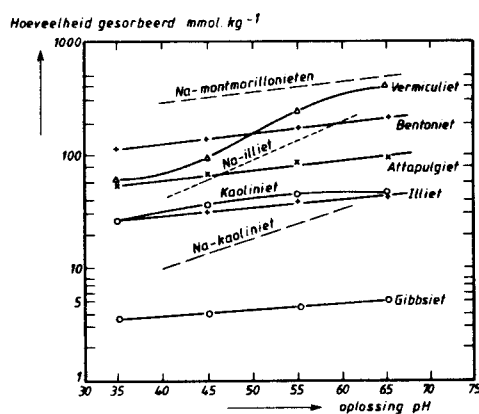
In figuur 3.1. wordt het (anorganisch) voorkomen van koper beschreven in afhankelijkheid van de pH en pE. Het stabiliteitsdiagram is berekend met de voorwaarden dat de totale hoeveelheid zwavel in de oplossing 0,1 M is en de partiële CO_2 -druk $10^{-3,5}$ atmosfeer. In het omcirkelde gebied bevinden zich de meeste bodems (Baas Becking, 1960; Lindsay, 1979). Het betreft voornamelijk malachiet, cupriet en chalcocriet in evenwicht met vrije koperionen.

Tabel 3.3. Stabiliteitsconstanten voor de vorming van een aantal koperhoudende mineralen uit de volgende componenten: Cu^{2+} , H^+ , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, Fe^{3+} , e en H_2O (Lindsay, 1979)

log K	Mineraal	log K	Mineraal
- 7,66	CuO (tenoriet)	- 17,27	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 13(\text{H}_2\text{O})$
- 8,68	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	36,38	$\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_6$
9,63	CuCO_3	38,76	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
5,16	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (malachiet)	32,50	$\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_7$
16,73	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (azuriet)	7,41	Cu_2O
- 10,13	$\text{A-CuFe}_2\text{O}_4$ (cupric ferriet)	3,32	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2$
- 3,72	CuSO_4 (chalcocyaniet)	18,77	$\text{A-Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (cuprous ferriet)
2,61	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7,19	Cu_2SO_4
- 11,50	$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$	74,52	Cu_2S (chalcochiet)
- 15,35	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (bronchantiet)	56,84	CuS (covelliet)



Figuur 3.1. pE-pH diagram voor het $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2$ -systeem bij 25 °C en 1 atm (Carrels en Christ, 1965, aangepast door Leckie en Davis, 1979)



Figuur 3.2. Effect van de pH op koperbinding door kleimineralen; getrokken lijnen: calciumkleien in 10^{-3} M; gestippelde lijnen: natriumkleien in $1,6 \cdot 10^{-4}$ M

Het belang van de aanwezigheid van diverse oxides en van organische stof voor de speciatie van koper in de bodem is door diverse onderzoeken bevestigd. McLaren en Crawford (1973a) extraheerden 24 verschillende Britse bodemtypen. Van het totaal aanwezige koper kwam 20-50% voor in een binding met organische stof en er werd ook een relatie met het mangaangehalte geconstateerd. Bij toevoeging van koper aan bodems vonden McLaren en Crawford (1973b) dit voornamelijk terug gebonden aan organische stof en aan de vrije mangaanhydroxiden. Uit deze gegevens werd door Bruggenwert en Kamphorst (1979) een empirische relatie afgeleid voor de maximale specifieke koperbinding, afhankelijk van het percentage organische stof (X1) en het percentage mangaanoxide (X2):

$$\text{Gebonden koper (in mg.kg}^{-1}\text{)} = 759 + 198.X1 + 582.X2 \quad (r=0,93).$$

Ook andere onderzoekers vinden aanzienlijke koperbinding aan vrije mangaanoxiden (Gadde en Laitinen, 1974; Guy et al., 1975). Het gehalte aan vrij mangaan in de Nederlandse dekzandgronden is echter te laag ten opzichte van het organisch stofgehalte om ermee rekening te hoeven houden. Uitzonderingen kunnen voorkomen op stuwwallen (Lexmond, 1987 - mond. med.).

Hoewel de kopergehalten in het grondwater lager zijn dan voorspeld uit berekeningen met evenwichtsconstanten voor kopermineralen en dit goeddeels verklaard kan worden door specifieke binding aan organische stof, blijkt het koper opgelost in het grondwater hoofdzakelijk voor te komen in een complex met (opgelost) organische stof (Hodsgon et al., 1966). Stevenson en Fitch (1981) geven waarden voor de koperbinding met organische stof van 48 tot 160 g per kg humuszuur. Dat betekent een gebonden koperatoom per 20 tot 60 koolstofatomen. Als de kopergehalten van de organische stof in de bodem hoger worden dan hiervoor beschreven, dan nemen door uitwisselingsprocessen de kopergehalten in kleien en vrije ijzerhydroxiden van de bodem ook toe. Kishk en Hassan (1973) vinden een selectiviteitscoëfficiënt voor de uitwisseling van calciummontmorillinit-Cu van 0,9 bij pH 3,5 tot 1,3 bij pH 5,2.

In figuur 3.2. (Pickering, 1979) worden de hoeveelheden koper weergegeven die, afhankelijk van de pH, door verschillende kleien en gibbsiet (een aluminiumhydroxide) worden gebonden. Omdat calcium en koper veel overeenkomst vertonen wat betreft het uitwisselingsgedrag, maar koper ook specifieke bindingen vertoont, is de verdeling van de calciumionen tussen grondwater en de vaste fase vaak een goede maat voor de bovengrens van de verdeling van koperionen tussen grondwater en vaste fase.

Ook Lexmond et al. (1982) vinden koper dat aan de bodem is toegevoegd, vooral door organische stof wordt gebonden. Het gehalte aan organische stof in de bodem en de pH bepalen de mate van beschikbaarheid van koper. Vaak wordt daarbij de Cu/C verhouding gehanteerd: de verhouding van de hoeveelheid koper (in g) per kg organische koolstof die met 0,43 M HNO_3 kan worden geëxtraheerd. Koper, in de vorm van oplosbare zouten aan de bodem toegevoegd, wordt door deze extractie gewoonlijk voor 90 tot 100% opgelost. Alleen in koperfixerende gronden ligt het rendement lager. In kalkhoudende gronden echter kan door deze extractie ook koper worden opgelost dat aanwezig is als carbonaat. Lexmond stelt voor het gedrag van koper in de Nederlandse bodems te voorspellen met de Cu/C verhouding en pH. In het voor zandgronden voor de landbouw wenselijke pH-gebied van 5-6 begint "schade" op te treden bij een Cu/C van 5-8. Bij een Cu/C verhouding van 2-3 is deze schade als gevolg van koperovermaat onwaarschijnlijk in het gehele pH-gebied dat voor de landbouw van belang is. In het algemeen is de Cu/C verhouding in Nederlandse bodem ca. 1-2. Ook de mobiliteit van koper hangt samen met de Cu/C verhouding. De retentie van koper door binding aan (vooral) organische stof is daardoor zo aanzienlijk dat onder de ploegzool in het algemeen nog natuurlijke achtergrondgehalten zullen worden aangetroffen. Door binding aan organisch materiaal is mobiliteit te verwaarlozen bij een kopergehalte van $40-60 \text{ mg.kg}^{-1}$ voor rivierkleigronden en van $50-70 \text{ mg.kg}^{-1}$ voor zandgronden.

Ondanks het feit dat veel informatie beschikbaar is over het gedrag van koper in de bodem, is er geen universeel hanteerbare praktische methode voorhanden die de concentratie van koper in de mobiele fase voorspelt uit de totaal concentratie in de bodem in relatie met de diverse bodemparameters. Eenduidige K_d -waarden (die de verdeling van koper over de vloeibare en vaste fase weergeven) ontbreken derhalve veelal. In de praktijk gemeten K_d -waarden voor zware metalen lopen uiteen van 10^2 tot 10^7 l.kg⁻¹ (Sibley en Myttenaere, 1986). De aan de K_d -waarde gekoppelde uitspoeling van koper naar grondwater is daarom niet nauwkeurig te schatten; deze waarde kan van plaats tot plaats verschillen van enkele tot tientallen grammen per hectare per jaar. Uit gegevens over het voorkomen van koper in bodem en grondwater in Nederland (zie 4.3.) lijkt een K_d -waarde van ca. 10^3 het meeste voor te komen.

Het op het land gedeponeerde koper (via atmosferische depositie of via bemesting) is zeer homogeen verdeeld over de bouwvoor. Na ploegen kan een aanvankelijk koperrijke toplaag veranderen in een koperarme toplaag. Hierdoor is aanvullende bemesting landbouwkundig gewenst, terwijl het gemiddelde gehalte (gerekend over 0-30 cm diepte) daartoe geen aanleiding zou geven. Een deel van het door bemesting opgebrachte koper zal in de kleimatrix worden gefixeerd en daardoor niet meer in de HNO₃-0,43 M extraheerbare fractie gemeten worden. Het gedrag van koper kan ertoe leiden dat ophoping in de bodem plaats vindt terwijl gelijktijdig koperbemesting noodzakelijk kan worden geacht.

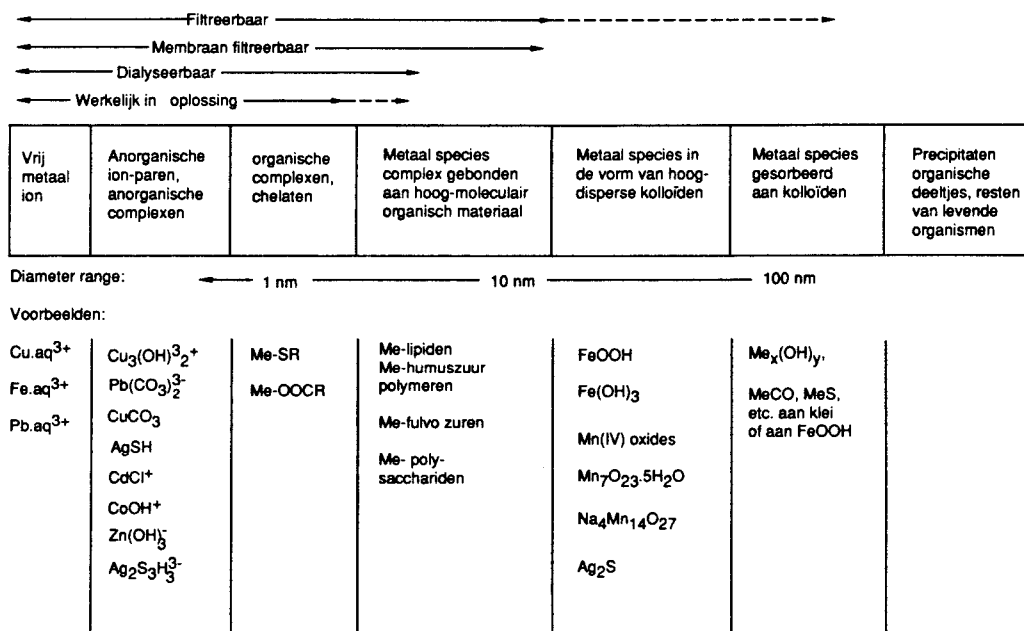
3.3. GEDRAG IN OPPERVLAKTEWATER

Over het gedrag van koper in aquatische systemen is veel informatie beschikbaar. Via veldwaarnemingen van het voorkomen in water, zwevende slibdeeltjes en sedimenten is over het transport van koper een schat aan empi-

rische gegevens verkregen (Nriagu, 1979; Förstner en Wittman, 1979). De kennis van de processen die aan dat gedrag ten grondslag liggen is echter veel minder kwantitatief. In contrast met de beschikbaarheid van meetgegevens is de modelvorming van het gedrag van metalen in water nog maar slecht ontwikkeld (Salomons en Baccini, 1986).

Voor het gedrag van koper in het aquatische milieu zijn twee eigenschappen van belang, namelijk de stabiliteit van het element en de neiging van koper om (coördinatie)verbindingen te vormen met een breed scala aan complexvormers. In het oppervlaktewater komt koper voor in een groot aantal vormen, zoals geïllustreerd in figuur 3.3. Algemeen geldt, dat de concentratie van het actieve vrije koperion in water wordt bepaald door:

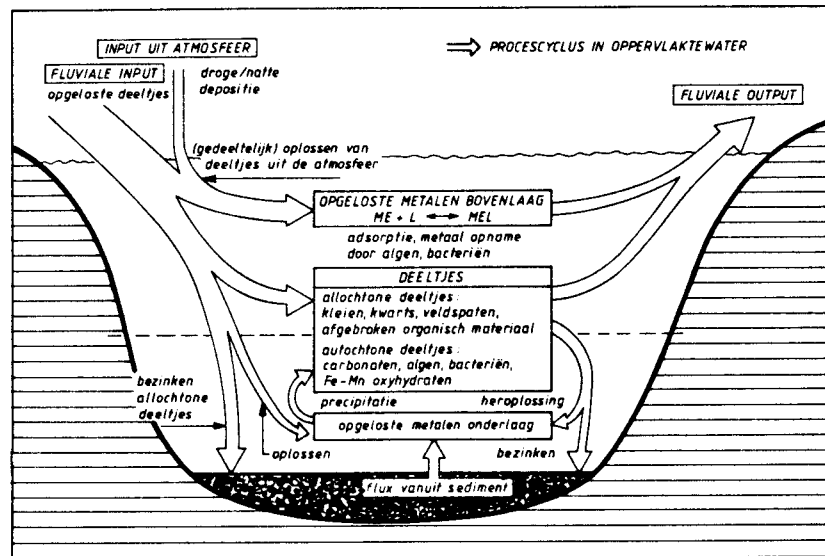
- hydrodynamisch transport: aan- en afvoer met in- en uitstromend water, en dispersie
- lucht-water uitwisseling
- sediment-water uitwisseling
- speciatie-patroon



Figuur 3.3. Mogelijke vormen waarin metalen, waaronder koper, kunnen voorkomen in oppervlaktewater (Stumm en Morgan, 1981)

Deze verschillende aspecten van het gedrag kunnen niet los van elkaar worden gezien: speciatie speelt een belangrijke rol bij het hydrodynamisch

transport (verdeling over water- en slibfase), maar ook bij water-lucht en sediment-water uitwisseling. In figuur 3.4. worden de diverse processen die concentratie en verdeling van koper in oppervlaktewater beheersen in beeld gebracht.



Figuur 3.4. Processen waardoor de concentratie en verdeling van koper in oppervlaktewater worden bepaald (Salomons en Baccini, 1986)

Hydrodynamisch transport

In de directe omgeving van lozingspunten speelt hydrodynamisch transport (doorspoeling, dispersie) doorgaans een grote rol. Bij een continue puntlozing in stromend water kan de concentratie worden benaderd met de verhouding van de emissiesnelheid (hoeveelheid koper per tijdseenheid) en de doorstroomsnelheid (hoeveelheid water per tijdseenheid). Deze benadering geldt bij volledige menging, hetgeen voor de Nederlandse rivieren pas op betrekkelijk grote afstand (20 - 100 km) van het lozingspunt het geval is. Goed doorstroomde meren zoals het Ketelmeer mogen bij benadering als gemengd worden beschouwd. Bij lozing op stilstaand water treedt door dispersie in alle richtingen een koperwolk op, waarvan de omvang (mengzone) sterk afhankelijk is van lokale omstandigheden (diepte, wind, scheepvaartintensi-

teit e.d.). Bij constante lozingssnelheid is de grootte van de mengzone min of meer constant.

In de grote rivieren is koper voor een belangrijk deel gebonden aan gesuspendeerde deeltjes. Waar de stroomsnelheid afneemt (Hollands Diep, Rotterdamse havenbekkens, Ketelmeer) komt veel van dit gesuspendeerde materiaal tot bezinking. Kwantificering van deze transportroute op basis van een modelmatige formulering van sedimentatie- en resuspensieprocessen is (nog) niet goed mogelijk. Balansstudies die gebaseerd zijn op veldwaarnemingen (Salomons en Eijssink, 1981; Ludikhuize, 1986) leiden tot de conclusie dat deze route kwantitatief belangrijk is: bij benadering vindt $\frac{2}{3}$ van het met de grote rivieren meegevoerde slib (en daarmee ca. $\frac{1}{3}$ van de totale hoeveelheid met de rivieren aangevoerd koper) zijn weg naar de Nederlandse sedimenten. In het IMP Water werd geschat dat ca. 20% van de koperaanvoer in het sediment terecht komt.

Lucht-water uitwisseling

Via depositie wordt koper vanuit de atmosfeer naar het oppervlaktewater getransporteerd. De grootte van deze stofstromen wordt geheel bepaald door processen in de atmosfeer (zie 3.4.) en is onafhankelijk van wat zich in het water afspeelt. De invloed van atmosferische depositie op de concentratie in water is natuurlijk wel afhankelijk van de toestand van het water. In ondiepe wateren, zeker als deze ook nog snel doorspoeld worden, zal de invloed van atmosferische depositie verwaarloosbaar zijn.

Via het verstuiven van fijne waterdruppeltjes aan het wateroppervlak (sproei) treedt transport van water naar lucht op. Aangezien de oppervlaktelaag doorgaans in vergelijking met de bulk van de waterfase verrijkt is met microverontreinigingen (Elzerman en Armstrong, 1979) zou sproei een belangrijk verwijderingsmechanisme voor koper uit oppervlaktewater (met

name voor ondiepe, stagnante wateren) kunnen zijn. Er is echter onvoldoende basis voor kwantificering van deze transportroute.

Sediment-water uitwisseling

Transport van metalen over het grensvlak sediment-water komt via twee mechanismen tot stand: rechtstreekse sediment-water uitwisseling en overdracht via meevoering met sedimenterende of eroderende deeltjes.

Rechtstreekse sediment-water uitwisseling vindt zijn oorsprong in afwijkingen van de evenwichtsverdeling tussen de waterfase en de deeltjes. Als er evenwicht heerst tussen water, gesuspendeerde deeltjes, sedimentdeeltjes en poriewater, dan zal er geen netto kopertransport optreden tussen water en sediment. In het algemeen is er sprake van afwijking van de evenwichtstoestand, doordat de omstandigheden die de evenwichtsverdeling beheersen (fysische en chemische eigenschappen van de deeltjes, pH, pE, opgeloste en colloïdale liganden in de waterfase) voor sediment en waterkolom verschillend zijn. Als resultaat hiervan verschillen de koperconcentraties in oppervlaktewater en poriewater, zodat via diffusie en/of omwerking van het sediment netto kopertransport door het sediment-water grensvlak optreedt. Voor een modelmatige beschrijving van deze mechanismen ontbreken de noodzakelijke kwantitatieve procesformuleringen. Weliswaar zijn met de kwantitatieve beschrijving van de evenwichtsverdeling tussen water en deeltjes als functie van de deeltjeseigenschappen en de samenstelling van het water vorderingen gemaakt (Bourg en Mouvet, 1984), maar formulering van de processen die de deeltjeseigenschappen en de (porie)watersamenstelling beheersen blijft daarbij een struikelblok (Salomons en Baccini, 1986). Wel zijn onder veldomstandigheden aanzienlijke koperfluxen door het sediment-water grensvlak vastgesteld (Salomons, 1987). Vermoedelijk zijn deze fluxen een gevolg van afbraak van organisch materiaal.

Bij indirecte uitwisseling via sedimentatie en resuspensie is de transportsnelheid van koper in principe onafhankelijk van de evenwichtstoestand: de deeltjes voeren slechts het eraan gebonden koper mee. In geval van evenwicht tussen deeltjes en water leidt dit echter niet tot een verandering van de concentratie in de waterfase, noch tot verhoging of verlaging van de concentraties in het sediment. Verwijdering van koper uit de waterfase via adsorptie aan gesuspenderde slibdeeltjes, gevolgd door bezinking van het slib kan alleen optreden als de koperconcentratie in de waterfase hoger is dan de evenwichtsconcentratie. Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn als door geochemische processen een pH-gradiënt ontstaat, zoals in de zomermaanden op het traject IJssel-Ketelmeer-IJsselmeer (Salomons en Mook, 1980). Voor de Nederlandse wateren mag echter worden aangenomen dat er tussen gesuspenderde slibdeeltjes en water vrijwel evenwicht heerst, zodat de in het deltagebied optredende netto sedimentatie als verwijderingsmechanisme van koper uit de waterfase geen belangrijke rol speelt. Wel moet rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat er in de waterkolom productie van deeltjes plaatsvindt, bijvoorbeeld de groei en het afsterven van (micro-)organismen of de flocculatie van opgelost en colloïdaal materiaal. Kopertransport door meevoering met dit materiaal leidt altijd tot verwijdering uit de waterfase, ook als er sprake is van een evenwichtsverdeling. Over de snelheid van nieuwvorming van gesuspenderde deeltjes zijn nauwelijks kwantitatieve gegevens beschikbaar. Het proces van resuspensie leidt in de huidige praktijk situatie (lage concentraties in de waterfase en hoge concentraties in de sedimenten) tot nalevering van koper uit de sedimenten aan de waterfase. Evenals voor rechtstreekse sediment-water uitwisseling geldt voor de transportroute via sedimentatie en resuspensie dat een modelmatige invulling met kwantitatieve procesformuleringen in algemene termen nog slechts zeer gebrekkig is. Algemeen wordt aangenomen dat voor de relatief turbulente, ondiepe Nederlandse oppervlaktewateren sediment-water

uitwisseling via sedimentatie en resuspensie kwantitatief veel belangrijker is dan de directe route. De uitwisselingssnelheid is daarom evenredig te veronderstellen met de (bruto) snelheden van sedimentatie en resuspensie. Veelal zijn deze onbekend en beschikt men slechts over schattingen van de netto sedimentatiesnelheid.

Het speciatiepatroon

Verwezen wordt naar 3.1. Ca. 1% van het in water opgeloste koper kan als "labiel" worden beschouwd, en daarmee tevens betrekkelijk gemakkelijk biologisch beschikbaar. Gegevens over het feitelijke speciatiepatroon van koper in de Nederlandse oppervlaktewateren zijn schaars en fragmentarisch. Naar schatting (Del Castilho, 1987) is van het totaal aanwezige koper 0,01-0,1% in de vrije gehydrateerde kationvorm; 1-10% is gecomplexeerd met anorganische liganden; 30-99% is gecomplexeerd door opgelost en colloïdaal organisch materiaal; 25-90% is geassocieerd met gesuspendeerde deeltjes.

3.4. GEDRAG IN LUCHT

In lucht komt koper voor in de vorm van stof of aerosol, en in regen- en wolkenwater. Voor de eigenschappen van koperbevattend aerosol m.b.t. transport en depositie is de deeltjesgrootteverdeling van doorslaggevend belang. De massamediane diameter van koper in aerosol, gemeten op een dertigtal plaatsen, is gemiddeld 1,3 μm , en varieert van 0,4 tot 3 μm (Nriagu, 1979; Milford en Davidson, 1985). Daarmee behoort het tot de fijne fractie van het aerosol. Dit volgt ook uit metingen van koper in aerosol in Nederland (Van Jaarsveld en Onderdelinden, 1986). De deeltjesgrootte van koper in opwaaiend stof en van koper afkomstig van ertsverwerking zal in het algemeen groter zijn; in de industriezone van Gent is de massamediane diameter bijvoorbeeld 2,2 μm (Heindryckx, 1976).

De depositiesnelheid voor het gemiddelde koperhoudende aerosol kan worden geschat op $0,1 - 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$ (Van Aalst et al., 1985; Van Jaarsveld en Onderdelinden, 1986). De verwijdering door droge depositie vindt gemiddeld plaats met een snelheid van $0,5 - 1\%$ per uur. Onder de voor Nederland geldende omstandigheden vindt natte verwijdering gemiddeld plaats met een snelheid van ca. $1,5\%$ per uur (Van Jaarsveld et al., 1986). Chemische omzettingen waarbij koper uit de aerosolfase vrijkomt zijn niet bekend.

Voor de levensduur van koperaerosol in de atmosfeer volgt uit bovenstaande gegevens een waarde van ca. 2 dagen; in die tijd kan het koper over afstanden in de orde van 1000 km worden getransporteerd. De afstanden zijn vrij onafhankelijk van de bronhoogte. Voor het grovere aerosol, afkomstig van opwaaiend stof, ertsverwerking e.d., is de snelheid van droge en natte verwijdering groter en zijn levensduur en transportafstand tenminste een factor twee korter. Die van deeltjes afkomstig van bovenleidingen van trams en treinen zijn onbekend.

3.5. GEDRAG IN BIOTA

De in dit onderdeel vermelde gegevens zijn afkomstig uit het achtergrondrapport over effecten van koper (zie bijlage).

In het aquatisch milieu wordt koper in sterke mate geaccumuleerd met in veel gevallen een concentratiefactor (concentratie in organisme/concentratie in water) die groter is dan 1000. In invertebraten vindt de meeste accumulatie plaats in schelpdieren (mosselen, oesters). Vertebraten (vissen) accumuleren koper in mindere mate dan de overige organismen. Gegevens over het transport van koper in aquatische voedselketens zijn schaars, maar biomagnificatie (accumulatie in de voedselketen) lijkt geen rol van betekenis te spelen, zeker niet in de hogere trofische niveaus.

In het terrestrisch milieu vindt bij verhoogde kopergehalten in de bodem wel bioaccumulatie, maar geen bioconcentratie plaats in regenwormen; de concentratie in de wormen neemt toe met toenemend gehalte in de bodem, maar de concentratiefactor (concentratie in organisme/concentratie in de bodem) is kleiner dan 1. In de meer op de bodem levende geleedpotigen zoals pissebedden vindt wel bioconcentratie (> 1) plaats bij verhoogde gehalten van bodem en strooisellaag, maar de concentratiefactor neemt af met toenemend gehalte in de bodem. Er zijn geen aanwijzingen dat biomagnificatie plaatsvindt in zoogdieren. Deze dieren beschikken over homeostase-mechanismen die het weefselgehalte binnen zekere grenzen constant houden ondanks uiteenlopende gehalten in voedsel; opgenomen koper wordt voornamelijk in de lever geaccumuleerd. Op grond van beperkte gegevens lijkt biomagnificatie ook in het terrestrisch milieu van weinig betekenis.

De opname van koper door planten is sterk afhankelijk van zowel grond- als plantesoort, maar in het algemeen leiden verhoogde gehalten in bodem ook tot een hoger gehalte in de plant. In landbouwgewassen, geteeld op gronden met een verhoogd (factor 10-20) kopergehalte door toediening van havenslib of mest, blijft de stijging van het gehalte echter vaak beperkt tot een verdubbeling.

3.6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Koper komt in het milieu voor in uiteenlopende fysisch-chemische vormen. De verdeling over de verschijningsvormen wordt voor bodem en oppervlaktewater in hoge mate bepaald door de pH, pE en het organisch koolstofgehalte. Voor het bepalen van de biobeschikbare fractie is men aangewezen op nog in ontwikkeling zijnde speciatietechnieken waarmee operationeel gedefinieerde fracties kunnen worden gemeten die inzicht geven in de biobeschikbaarheid

van het koper in ecosystemen.

Koper dat is toegevoegd aan de bodem wordt vrijwel uitsluitend aan organische stof gebonden. Het kan door verdund salpeterzuur totaal worden geëxtraheerd. Door de sterke binding aan diverse bodemcomponent is de uitspoeling van koper zeer traag; onder de ploegzool zal in het algemeen een natuurlijk achtergrondgehalte worden aangetroffen. Mobiliteit in de bodem naar diepere lagen is te verwaarlozen bij een gehalte van 40-60 mg.kg^{-1} voor rivierkleigronden en van 50-70 mg.kg^{-1} voor zandgronden op grond van de Cu/C verhouding in deze grondsoorten.

Ook in oppervlaktewater wordt koper veelal grotendeels gebonden door aanwezige complexvormende liganden, vooral organisch materiaal. Ca. 35% van het koper dat met de grote rivieren wordt aangevoerd komt door sedimentatieprocessen in onderwaterbodems terecht. In de huidige situatie leidt resuspensie tot nalevering van koper uit de sedimenten.

Het gedrag van koper in de lucht wordt voornamelijk bepaald door de diameter van de koperhoudende deeltjes en de daaraan te relateren transportmogelijkheid. Gemiddeld is de massamediane diameter 1,3 μm . De betreffende deeltjes hebben een levensduur van ca. 2 dagen en kunnen in die periode over 1000 km worden getransporteerd.

In biota treedt biomagnificatie niet of nauwelijks op. Een verhoogde concentratie in de bodem leidt veelal tot verhoogde concentratie in planten; het proces is echter sterk afhankelijk van de plantesoort.

4. CONCENTRATIES IN HET MILIEU EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

4.1. MONSTERNAME EN MEETMETHODE

In de procedures voor de bepaling van koper in milieumonsters kunnen globaal 4 stappen worden onderscheiden: (I) monstername, opslag en conservering; (II) voorbehandeling van het monster; (III) ontsluiting van koper; (IV) analyse. De eerste drie stappen zijn sterk afhankelijk van het type monster terwijl, als koper eenmaal ontsloten is, de analysestap universeel van karakter is. Een aantal aandachtspunten bij de eerste drie stappen zal voor vier typen monster (bodem, oppervlaktewater, lucht en biota) afzonderlijk worden belicht. Vervolgens zullen enkele belangrijke en veelgebruikte analysemethoden worden genoemd.

4.1.1. Monstername

Algemeen geldt bij monstername ter bepaling van koper dat het gevaar voor contaminatie zeer groot is, omdat het gebruik van gereedschappen (boren, messen en transportmiddelen (auto's) vrijwel steeds een mogelijke koperafgifte met zich mee kan brengen. Aanbevolen wordt vervoersmiddelen voldoende ver verwijderd van de monsterplaats te houden en met plastic of polyethyleen hulpmiddelen te werken (Tessier et al., 1984).

Bodem en grondwater

Koper bevindt zich voornamelijk in de vaste fase van de bodem, een belangrijk deel ervan gebonden aan organisch stof. Bij de monstername mag deze fractie niet worden verspoeld. De voorkeur gaat uit naar methoden waarbij zo weinig mogelijk het korrelskelet wordt verstoord. Het monstername-apparaat en de monsterhouder mogen geen koper bevatten. Bemonstering van ondiep gelegen materiaal kan gebeuren met een spade of handboor, dieper gelegen

materiaal met een steekboor. Het bodemonmonster moet worden afgedekt tegen verontreiniging door stof.

De bemonstering van grondwater uit de onverzadigde zone kan gebeuren door persen, centrifugeren of afzuigen van een bodemonmonster. Door de bemonstering kan de koperverdeling tussen vaste en vloeibare fase van de bodem verstoord worden. Bij bemonstering van het grondwater in-situ in de onverzadigde zone door het plaatsen van poreuze cups, moet gecontroleerd worden dat er geen koper aan deze cups is geadsorbeerd. Bemonstering van grondwater uit de verzadigde zone dient te gebeuren via polyethyleen of andere hoogwaardige kunststoffilters. Bij bemonstering van grondwater uit de verzadigde zone via putten (peilfilters) kunnen twee watertypen gemengd worden waardoor neerslagen ontstaan en koper uit het grondwater wordt verwijderd. Als grondwater wordt gewonnen kan ontgassing van koolzuur optreden. De pH zal dan stijgen, en kalk zal met koper kunnen neerslaan. Als anaëroob grondwater wordt gewonnen en lucht-doorlatende leidingen worden gebruikt kan een ijzerneerslag zich aan de wand hechten waarop koper kan adsorberen. Indien vuil water wordt opgepompt moet er in het veld gefiltreerd worden. Contact met de atmosfeer en ontgassing moet worden vermeden. Het grondwatermonster dient bij voorkeur te worden aangezuurd, zodat in de monsterhouder geen neerslagen kunnen ontstaan. Aanzuring moet echter achterwege blijven in geval van speciatie-onderzoek: dan moeten monsters uit de onverzadigde zone zo snel mogelijk luchtdicht verpakt worden in polyethyleen potten of zakken, teneinde zuurgraad, CO_2 -gehalte en redoxpotentiaal constant te houden. Voor een onderzoek naar totaal-koper kunnen de grondmonsters bewaard worden bij 4 °C, eventueel bij 40 °C gedroogd. Voor speciatie is drogen ongewenst; grondwatermonsters dienen zo snel mogelijk na monsternamen te worden geconserveerd. Aanbevolen wordt het monster te filtreren over een 0,45 µm filter om gesuspendeerd materiaal af te vangen. De filtratie dient anaëroob te worden uitgevoerd.

Er zijn extractiemethoden beschikbaar voor de totale ontsluiting van koper en voor het bepalen van de diverse fracties in speciatieonderzoek. Een veel toegepaste ontsluiting is die met koningswater (NEN 6465, 1981), ook andere mengsels van zuren kunnen worden gebruikt. Tevens kunnen bom-ontsluitingen worden toegepast, waarvoor het monster goed moet zijn gehomogeniseerd. Voor de bepaling van diverse fracties (gebonden) koper worden opeenvolgend in sterkte toenemende extractiemiddelen gebruikt, bijvoorbeeld zoutoplossingen, zwakke zuren, reductiemiddelen, oxidatiemiddelen, oxiderende zuren. Ondanks beperkingen aangaande de interpretaties van zo'n speciatie-onderzoek, geeft gefractioneerde extractie goede informatie over de beschikbaarheid van koper (Förstner et al., 1981). De gevonden kopergehalten in grond worden in sterke mate bepld door de toegepaste analysemethode. Een veel gebruikte methode is de extractie met HNO_3 -0,43 M, waarvan de uitslag wordt gebruikt voor bemestingsadviezen.

Oppervlaktewater

Bemonstering geschiedt door het nemen van monsters in polyethyleen flessen. De flessen dienen achtereenvolgens te worden gereinigd met een detergent in warm water, met 1:1 salpeterzuur, en met gedemineraliseerd gedestilleerd water (EPA, 1979). Voor de monsternamen van onderwaterbodems geeft de mud-sampler de minste kans op verstoringen in korrelgrootte-samenstelling (Sieber en Donze, 1984).

Voor de opslag en conservering van oppervlaktewater geldt hetgeen reeds gemeld is voor de opslag van grondwatermonster, met de aantekening dat filtratie niet anaëroob hoeft te geschieden.

Bij de bepaling in oppervlaktewater wordt onderscheid gemaakt tussen het opgelost gehalte, gedefiniëerd als de fractie die een $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilter passeert, en het totaalgehalte. Ter bepaling van het totaalgehalte wordt het gefilterde monster aangezuurd tot pH 2. Op de onopgeloste fractie

wordt een ontsluitingsprocedure toegepast met een mengsel van zuren (NEN 6447, 1979; NEN 6464, 1981; NEN 6465, 1981).

Moeilijk oplosbare zouten, oxiden en koper ingesloten in zand en klei zullen vaak pas na ontsluiting met fluorwaterstof kunnen worden bepaald.

Lucht

De bepaling van aan luchtstof gebonden koper begint met de bemonstering van totaal zwevend luchtstof op het filter van een bemonsteringstoestel, zoals de "High Volume Sampling" (HVS) volgens NEN 2785, toegepast op koper (De Boer en Van der Meulen, 1986). Vervolgens dienen de monsters stofvrij te worden opgeslagen. Bij een veelgebruikte ontsluitingsprocedure wordt het filtermonster verhit met koningswater (NEN 6465). Ongeacht de hierop volgende analysemethode zal de variatie van de koperachtergrond van de te gebruiken filters in acht genomen moeten worden. Deze variatie zal de werkelijke onderste analysegrens bepalen. Vlak langs een verkeersweg zijn de jaargemiddelde niveaus ca. 20% en daggemiddelde concentraties ca. 50% lager dan de gemeten, ongecorrigeerde waarden. Op enige afstand (< 50 m) van een verkeersweg of rondom metallurgische installaties bedraagt de correctie voor de jaargemiddelde niveaus ca. 5%.

Biota

De monstername is afhankelijk van de aard van het materiaal en het beoogde doel van de analyse. Ze kan hele planten (bv. algen) of dieren (bv. regenwormen, mosselen) betreffen, of een bepaald weefselsoort (bv. lever, nier) bij totaal-bepalingen. Ook kan het om een produkttype (bv. vis) gaan, om (bereid) voedsel, biologische vloeistoffen of scheidingsprodukten bij bv. metingen van dosis-effect-relaties. Een goede planning van de monstername en een verantwoorde selectie en randomisatie van het materiaal zijn noodzakelijk (De Boer, 1984). De opslag-temperatuur van het materiaal is bij

voorkeur $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kneip en Friber, 1986). Als het monster vast materiaal bevat moet dit worden verkleind, bv. met behulp van roterende messen. Een droog-stap, bij voorkeur bij $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, of een vriesdroog-stap kan wenselijk zijn. Vervolgens kan het materiaal gemalen worden. Een deeltjesgrootte van ca. $75\text{ }\mu\text{m}$ is voldoende voor de verdere microanalyse (Kaiser en Tolg, 1986). Door het malen wordt het monster gehomogeniseerd, hetgeen nodig is omdat de analyse veelal met een deel-monster wordt voortgezet.

Om de organische matrix af te breken wordt natte of droge verassing toegepast. De temperatuur mag niet oplopen boven $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ vanwege gevaar voor verliezen (Boehm, 1979). Bij natte verassing wordt meestal een oxiderend mengsel van zuren gebruikt. Veelal wordt H_2O_2 als oxidatiemengsel bijgevoegd. Ook kan het organisch materiaal in een zuurstofstroom worden geoxideerd (Zief en Mitchell, 1976). Na de ontsluiting wordt het koper (indien nog nodig) in opgeloste vorm gebracht met behulp van zuren.

4.1.2. Meetmethoden

Gebruikelijke analysetechnieken zijn spectrometrie, zoals ICP-AES, AAS (oven en vlam) (De Boer, 1984), en heroplossingsvoltammetrie, zoals DPASV (Kaiser en Tolg, 1986). Ook neutron-activeringsanalyse (NAA) kan worden gebruikt (O'Dell, 1984). De onderste analysegrenzen liggen voor deze technieken in de range van $1\text{--}100\text{ ng.g}^{-1}$, danwel $0,1\text{--}10\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Voor lucht-monsters liggen deze grenzen tussen $1\text{--}10\text{ ng.m}^{-3}$. De genoemde analysegrenzen zijn voldoende om heersende koperniveaus te kunnen bepalen.

Niet-voorbewerkte filtermonsters afkomstig van HVS-metingen kunnen ook met röntgenfluorescentie (XRF) worden geanalyseerd. De analyselimiet is dan ca. 10 ng.m^{-3} .

Voor het onderzoek naar metaalspeciatie worden doorgaans voltammetrische

methoden gebruikt, met name vormen van heroplossingsvoltammetrie zoals DPASV. Met deze methoden kunnen naast totaal-koper bepalingen in het ng.l^{-1} gebied ook de labiele fractie koperionen in oppervlaktewater en poriewater worden bepaald. Deze, operationeel bepaalde, fractie wordt in een aantal gevallen als een goede maat voor de biologisch beschikbare fractie beschouwd.

4.2. ACHTERGRONDCONCENTRATIES

Koper is een natuurlijk bestanddeel van de aardkorst. Door langdurige antropogene beïnvloeding zijn de koperniveaus in de Nederlandse grond verhoogd t.o.v. de natuurlijke achtergrondgehalten. Volgens Breeuwsma (1986) is het natuurlijk gehalte in zandgronden ca. $1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$. Rang et al. (1986) onderzochten fluviatiele afzettingen van verschillende leeftijd. In afzettingen ouder dan 300 jaar worden kopergehalten van $10 - 22 \text{ mg.kg}^{-1}$ gevonden; in afzettingen ouder dan 100 jaar varieerden de gehalten van $17 - 67 \text{ mg.kg}^{-1}$. De Landbouw Advies Commissie (LAC, 1986) hanteert als normaal in de grond voorkomend gehalte voor zand/dalgrond (2% organische stof) $3-27 \text{ mg.kg}^{-1}$ (droge stof) en voor klei/veengrond $10-35 \text{ mg.kg}^{-1}$ (droge stof). Het natuurlijk gehalte van opgelost koper in rivierwater is $2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Van Eck et al., 1985) en van riviersedimenten 15 mg.kg^{-1} volgens CCRX (1986) en $15 - 40 \text{ mg.kg}^{-1}$ volgens Van Eck et al. (1985).

In zout water is de natuurlijke concentratie $0,2-0,3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Van Eck et al., 1985). Het natuurlijk gehalte in zout water sedimenten in de Arctische meren in Canada is 39 mg.kg^{-1} (Moore et al., 1979), op het Continentale Plat (U.S.A.) $\leq 2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Bothner et al., 1980) en in de Laurentiusbaai in Canada 19 mg.kg^{-1} (Loring, 1979).

In de lucht in achtergrondsgebieden zoals bij het Jungfraujoch, aan de Zuidpool of boven de Atlantische Oceaan, zijn de concentraties in het

algemeen lager dan 1 ng.m^{-3} (Nriagu, 1979).

In natte depositie bedraagt de natuurlijke achtergrondconcentratie boven de Noordelijke IJszee $0,013 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Mart, 1983).

4.3. VOORKOMEN IN DE BODEM

Tabel 4.1. geeft een overzicht van kopergehalten in de vaste fase van bodems van onder andere natuurgebieden, landbouwgebieden en havenslibgronden. In Nederland, zoals ook in andere geïndustrialiseerde landen, kan niet meer worden gesproken van "natuurlijke" gehalten. De in tabel 4.1. gegeven geometrische gemiddelden zijn aangegeven met een "g". Deze g-gemiddelden zijn meestal iets lager dan het rekenkundige gemiddelde. In het algemeen zijn de gehalten in de tabel bepaald na extractie met geconcentreerde zuren.

Door langdurige atmosferische depositie zijn de koperniveaus in de Nederlandse bovengrond ongetwijfeld verhoogd. Als koper door retardatie-processen meer voorkomt in of gebonden aan de vaste fase dan in de beweeglijke vloeibare fase, dan zal de netto transportsnelheid van koper door de bodem veel kleiner zijn dan die van de vloeibare fase door de bodem (zie ook 3.2.). Door de bovengrond beweegt het neerslagoverschot met een snelheid van ca. $1\text{-}3 \text{ m.jaar}^{-1}$, dus zal de mobiliteit van koper in de bodem $1\text{-}3 \text{ mm.jaar}^{-1}$ bedragen. De meeste kopergehalten in de bodem onder de ploegzool (> 40 cm minus maaiveld) zijn daarom waarschijnlijk (nog) wel "natuurlijk". Volgens een onderzoek van Riemsdijk et al. (1982) is het gehalte uit de laag 0-5 cm (minus maaiveld) 1,2 maal zo hoog als uit de laag van 0-10/30 cm. Dit is zowel bij zand als bij rivierklei het geval. Het gehalte van rivierklei blijkt 1,5-1,6 maal zo hoog te zijn als dat van zandgrond. Per % slibgehalte neemt het (met verdund salpeterzuur extraheerbaar) kopergehalte toe met ca. $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Het onderzoek van Lexmond et al. (1982) toont aan dat bemesting met varkensdrijfmest onmiskenbaar leidt tot een verhoging van de Cu/C verhouding in de bodem. Deze verhoging is het sterkst in de toplaag van 0-20 cm diepte, maar er wordt ook een verhoging gevonden in de laag van 30-50 cm.

Uit een onderzoek van Van Riemsdijk et al. (1983) blijkt dat er een relatie bestaat tussen de varkensdichtheid en de kopergehalten van zandgronden, zoals blijkt uit tabel 4.4. Een onderzoek naar kopergehalten van zandgronden, waarvan de verwachting is dat deze extra hoog belast zijn, levert gemiddeld tweemaal hogere kopergehalten op dan die voor overeenkomstige onbelaste zandgronden.

Gronden in uiterwaarden (Van der Ven et al., 1977; Kleijn en Rang, 1984; Rang et al., 1985; 1986; Roeroevers, 1985) bezitten ook hoge kopergehalten. Er bestaat een relatie tussen de overstromingsfrequentie en het gehalte in de toplaag van de bodem. Ook is er een positieve correlatie met het kalkgehalte en de mate van opslibbing. In ouder slib komen hogere kopergehalten voor.

Tabel 4.2. geeft gemiddelde gehalten in het Nederlandse grondwater, tabel 4.3. geeft een verdeling van kopergehalten in het grondwater over de grondsoort en het grondgebruik. Omdat de variaties in gehalten binnen een categorie groot zijn kunnen geen betrouwbare uitspraken worden gedaan over relaties tussen kopergehalte en grondgebruik of grondsoort. In De Peel zijn in niet-verontreinigde situaties gehalten tot $27 \mu\text{g.l}^{-1}$ in het grondwater gemeten (Boumans en Van Duijvenbooden, 1985). In één geval was er sprake van een lage zuurgraad ($\text{pH} = 4$) en grof bodemmateriaal. Mogelijk wordt het koper in het regenwater onder zulke omstandigheden niet, of veel minder, door de bodem geretardeerd. In een andere situatie wordt vermoed dat ondergrondse oxidatie van sulfiden door uitgespoeld nitraat tot verhoogde koperconcentraties (eveneens gemiddeld $27 \mu\text{g.l}^{-1}$) in het grondwater leidt.

Tabel 4.1. Kopergehalten in Nederlandse gronden

Bodemsoort	Bodemgebruik	Locatie	Diepte (cm minus maaiveld)	Gemiddeld gehalte ₁ (mg.kg ⁻¹)	N*)	Ref.**)
<u>ACHTERGRONDGEBIEDEN</u>						
Zand Ao				27		1
Zand A1				3,2		1
Zand B2				1,4		1
Zand B3				1,4		1
Zand C				1,8		1
Zand G				2,8		1
Zand	Natuurgebied	Nederland	0-10	0,8-9,4		2
Zand, podzol	Natuurgebied	Moergestel	0-10	6		4
Zand, podzol	Natuurgebied	Moergestel	20-100	2		4
Zavel/leem	Natuurgebied	Nederland	0-10	4,4-41		2
Bosbodems	Natuurgebied	Zuid-limburg		13-19		3
Klei	Natuurgebied	Nederland	0-10	18-31		2
Venige klei	Natuurgebied	Nederland	0-10	11-50		2
Veen	Natuurgebied	Nederland	0-10	5,2-29		2
Fluviatiele afzettingen (>300 jaar)				10-22		3
Fluviatiele afzettingen (>100 jaar)				17-67		3
<u>LANDBOUWGRONDEN</u>						
Zand		Nederland	0-20	11	63	5
Zand	gras	Gelderland	0-5	6,8 (g)	428	6
Zand	bouwland	Gelderland	0-20/30	5,6 (g)	238	6
Zand		Moergestel	0-10	11-15		4
Zand		Moergestel	10-20	6-14		4
Zand		Moergestel	20-30	2-10		4
Zand		Moergestel	30-100	2-3		4
Tert. zand		Zuid-Limburg	0-20	14,9	7	3
Zandig löss		Zuid-Limburg	0-20	11,2	14	3
Löss		Nederland	0-20	13	8	5
Löss	gras	Gelderland	0-20/30	7,6 (g)	6	6
Löss	bouwland	Gelderland	0-20/30	8,9 (g)	5	6
Löss		Zuid-Limburg	0-20	12-15,7	124	3
Löss colluvium		Zuid-Limburg	0-20	12,3	22	3
Dalgrond		Nederland	0-20	21	22	5
Klei			0-20	23	248	5
Rivierklei	gras	Gelderland	0-5	10,5 (g)	164	6
Rivierklei	bouwland	Gelderland	0-20/30	8,7	78	6
Binnendijks gebied		Afferden		30		7
Zeeklei	gras	Gelderland	0-5	8,8 (g)	11	6
Veen		Nederland	0-20	28	40	5
Veen	gras	Gelderland	0-5	23,3	3	6
Krijtverweringsgrond		Zuid-Limburg	0-20	13,6	10	3

Vervolg tabel 4.1.

Bodemsoort	Bodemgebruik	Locatie	Diepte (cm minus maaiveld)	Gemiddeld gehalte ₁ (mg.kg ⁻¹)	N*)Ref.**)	
<u>MET ZUIVERINGSSLIB BEHANDELDE BODEMS</u>						
Zand		Moergestel	0-10	28-42		4
Zand		Moergestel	10-20	20-37		4
Zand		Moergestel	20-30	21-23		4
Zand		Moergestel	30-100	2-3		4
<u>OVERSTROMINGSGEBIEDEN</u>						
Uiterwaarden, Rijn en IJssel		Beusichem en Wilp		160-170		7
Winterbed Maas		Itteren en				
		Borgharen	0-20	53-59	128	8
Maasdal, minstens eenmaal per vijf jaar overstroming					124	9
				75% > 29		
				50% > 50		
				25% > 86		
Maasdal, minder dan eenmaal per vijf jaar overstroming					95	9
				75% > 18		
				50% > 22		
				25% > 28		
Geuldal		Valkenburg			18	9
		Stroomopwaarts		75% > 13		
				50% > 15		
				25% > 22		
		Valkenburg			14	9
		Stroomafwaarts		75% > 11		
				50% > 13		
				25% > 15		
Wormdal						9
				75% > 15		
				50% > 17		
				25% > 36		
Oevers van de Roer			0-20	60	18	10
Verdronken land van Saeftinge						11
		hoge schorren	0-20	16		
		middelhoge schorren	0-20	53		
		lage schorren	0-20	63		
<u>HAVENSLIBGRONDEN (berekend bij 50% < 16 µm)</u>						
Broekpolder (opgespoten 1969-1975)				93-186	153	12
Buiten Nieuwlandse Polder (1965-1969)				125-152	75	12
Polder Delfland (1969)				127	19	12
Hoge Nespolder (1972)				109	4	12
Polder Huis ten Donck (1972)				76	6	12
Steendijkpolder (1964)				235	13	12

Legenda bij tabel 4.1.:

*) N = aantal waarneming

**) Bronverwijzing:

1. Breeuwsma, 1986

2. Edelman, 1983

3. Rang et al., 1986a

4. Van Driel, 1974

5. Van Driel et al., 1982

6. Van Riemsdijk et al., 1983

7. Van der Ven et al., 1977

8. Kleijn et. al., 1984

9. Rang, 1986

10. Roeroevers, 1985

11. Baars et al., 1986

12. Van Driel, 1980

g) geometrisch gemiddelde; Cu bepaald door extractie van grond met verdund HNO₃

Tabel 4.2. Koperconcentraties (in $\mu\text{g.l}^{-1}$) in het Nederlandse grondwater (RIVM-meetnet Grondwaterkwaliteit)

	Filter 1*	Filter 2*	Filter 3*	Totaal
N	120	34	115	269
Traject	< 0,50-130	< 0,50-45	< 0,50-200	< 0,50-200
Gemiddelde	6,1	6,5	4,4	5,5
Standaardafwijking	15,6	10,5	19,1	16,7
Mediaan	1,5	1,5	1,5	1,5
% $\leq 5,0$	81,7	82,3	91,3	85,1
% $> 5,0 - \leq 10,0$	6,7	2,9	4,3	5,2
% $> 10,0 - \leq 15,0$	4,2	8,8	0,9	3,3
% $> 15,0$	7,5	11,8	3,5	6,3
90%-waarde	15	16	4,5	9,5

* Filters 1, 2 en 3 op respectievelijk 10, 15 en 25 m beneden het maaiveld (varieert enigszins per locatie)

Tabel 4.3. Koperconcentraties (in $\mu\text{g.l}^{-1}$) in grondwater (ca. 10 m beneden maaiveld) in relatie toe het grondgebruik en de grondsoort (RIVM-meetnet Grondwaterkwaliteit)

	N*)	Gemiddelde $\pm$ standaardeviatie	Traject
Zand (humusarm)	20	5,9 $\pm$ 8,9	0,5 - 45
Zand (humusrijk)	44	3,8 $\pm$ 5,4	< 0,5 - 26
Rivierklei	9	1,2 $\pm$ 0,9	< 0,5 - 2,5
Zeeklei	14	2,9 $\pm$ 4,6	< 0,5 - 18
Leem	4	20,0 $\pm$ 33,5	0,5 - 70
Hoogveen	4	28,9 $\pm$ 44,5	3 - 130
Laagveen	9	1,1 $\pm$ 0,7	0,5 - 2,5
Bouwland	22	7,0 $\pm$ 9,4	0,5 - 45
Grasland	34	6,8 $\pm$ 19,6	< 0,5 - 130
Tuinbouw	2	1,8 $\pm$ 0,4	1,5 - 2
Natuurgebied, bos of heide	14	3,4 $\pm$ 3,8	0,5 - 15
Duinen	3	1,8 $\pm$ 1,2	0,5 - 2,5
Bebouwing	16	3,9 $\pm$ 5,0	< 0,5 - 16

*) N = aantal waarnemingen

Tabel 4.4 Varkensdichtheid in de gemeente van herkomst versus het kopergehalte (mg.kg^{-1} , HNO_3 -extraheerbaar) van de grond (Riemsdijk et al., 1983)

	Varkensdichtheid (aantal mestvarkens per ha cultuurgrond)			
	0 - 4	4 - 8	8 - 12	12 - 17
<u>Zandgrond (0 - 5 cm)</u>				
gemiddelde (geometrisch)	5,9	6,6	6,7	9,5
schattingsinterval (95%)	4,9-7,1	6,2-7,0	5,9-7,5	7,6-11,9
aantal waarnemingen	49	250	86	43
<u>Zandgrond (0 - 10/30 cm)</u>				
gemiddelde (geom.)	5,4	5,4	5,5	8,2
schattingsinterval (95%)	4,6-6,4	5,1-5,7	4,8-6,2	6,5-10,3
aantal waarnemingen	31	133	53	21

4.4. VOORKOMEN IN OPPERVLAKTEWATER

Resultaten van onderzoekinspanningen zijn recent geëvalueerd in een rapport van de CCRX (1987). De belangrijkste cijfers zijn vermeld in tabel 4.5.

Tabel 4.5. Gemeten kopervrachten, koperconcentraties in water en kopergehalten in zwevend slib en sedimenten (betrokken op 50% < 16 μm) in de grote Nederlandse oppervlaktewateren (CCRX, 1987)

Oppervlaktewater	Vracht ₁ (ton.jaar ⁻¹)	Totaal ₁ ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Opgelost ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Zwevend ₁ (mg.kg^{-1})	Sediment ₁ (mg.kg^{-1})
Rijn, Lobith, 1976	1007	26	6	360	
Rijn, Lobith, 1985	350	5,9	3	129	
Maas, Eijsden, 1976	28	9	5	380	
Maas, Eijsden, 1985	36	5,5	2,5	100	
Schelde, Schaar v. Ouden Doel, 1984	88	16	2		145
Ketelmeer, 1974/1977					201/253
Ketelmeer, 1982/1985		4-8			192/145
IJsselmeer, 1974/1977					39
IJsselmeer, 1976/1985		3-7			60
Haringvliet, 1982/1985		3-8			110
Maassluis, 1985		4,9	2,8		
Rotterdamse havens, 1984					75/150
Noordzeekust, 1984		2,1	0,8		43
Waddenzee, 1984		0,3-3,7			25

De belangrijkste bron van koper in de Nederlandse oppervlaktewateren is de aanvoer met de grote rivieren. Meer dan 50% van het aangevoerde koper blijkt geassocieerd met zwevend slib. Sedimentatie van een deel van het zwevende slib in de sediment-accumulatiegebieden (Ketelmeer, Nieuwe Merwede/Hollands Diep/Haringvliet, Rotterdam) leidt tot vermindering van het totale kopergehalte in water; verwijdering uit de oplossing lijkt nauwelijks op te treden. De totale accumulatie van koper in de Nederlandse sedimenten wordt door de CCRX (1987) op grond van vergelijking van in- en uitgaande vrachten voor de periode 1979-1981 geschat op 628 ton per jaar. Multicompartmentale verspreidingsberekeningen (zie 4.7.) leiden tot een schatting van 297 ton voor 1985.

In het laatste decennium is de aanvoer van koper met de Rijn in belangrijke mate afgenomen. Dit komt tot uiting in de gemeten totale en opgeloste koperconcentraties, maar ook nadrukkelijk in de afzonderlijk gemeten gehalten in zwevend slib. De kopervracht van de Maas schommelt sterk. Dit is het gevolg van de sterk fluctuerende afvoer en vracht aan gesuspendeerde deeltjes in deze regenrivier. Sinds 1975 zijn de in Maaswater gemeten gehalten min of meer constant.

De invloed van de afname van de kopergehalten in water en zwevend slib op de gehalten in sedimenten is betrekkelijk klein en moeilijk vast te stellen. Door natuurlijke menging van het vers gesedimenteerde materiaal (tientallen van millimeters per jaar) met het in de afgelopen decennia afgezette sediment (centimeters) zijn de gehalten in sedimenten sterk "gebufferd". In het Ketelmeer is echter reeds een daling te constateren.

De kopergehalten in regionale binnenwateren liggen ongeveer op hetzelfde niveau als die in de Rijkswateren. Een overzicht van de in 1985 gemeten totale gehalten in een aantal Nederlandse oppervlaktewateren is gegeven in tabel 4.6. (CUWVO-waterkwaliteitsenquête 1985; DBW/RIZA, 1987).

Tabel 4.6. Totaal kopergehalten (in $\mu\text{g.l}^{-1}$) in een aantal Nederlandse oppervlaktewateren (DBW/RIZA, 1987)

	Aantal	Minimum	Maximum	Gem.
<u>Rijkswateren:</u>				
Rijn, Lobith	13	2,2	9,6	5,9
IJssel, Kampen	6	3,7	8,0	5,08
Ketelmeer, IJ12	5	2,1	7,0	4,38
IJsselmeer, IJ23	5	2,8	18,7	6,74
Eemmeer, IJ29	5	2,1	6,8	3,48
Haringvliet, H9	5	2,9	11,6	5,3
Oosterschelde	6	1,0	2,0	1,43
Westerschelde	4	3	6	4,6
Noordzeekust, Wijk aan Zee	5	3	8	5
Marsdiep	11	1,0	7,0	2,8
Waddenzee, Vlieland	10	1,0	2,0	1,5
<u>Regionale wateren</u>				
Damsterdiep, Delfzijl	4	1,0	33,8	10,1
Winschoterdiep, Beersterbrug	4	0	10,1	3,9
Van Harinxmakanaal, Kiesterzijl	4	2,8	4,7	
Lauwersmeer, spuisluizen	4	2,8	5,6	
Fluessen-Morra	4	2,0	3,0	
Schoonebeekerdiep	4	1	6	4
Leekstermeer	4	2	14	8
Meppelerdiep	4	1	10	5
Benedenregge	12	2,2	18,0	7,9
Twentekanaal	12	4,8	18,0	10,9
Oude IJssel, Doesburg	17	2	10	4
Apeldoorns Kanaal	5	5	10	< 5
Barneveldse beek	4	< 5	5	< 5
Eem, Eemdijk	5	4,1	5,7	5,0
Vecht, Oud Zuilen	5	4,2	9,9	6,0
Vinkeveense plassen	5	1,3	4,1	2,3
Amstel, Uithoorn	4	1,5	15	6,9
Boezemkanaal Texel	8	1,1	11	4,45
Noordhollands kanaal, Alkmaar	11	2,7	6,7	3,91
Kagerplassen	4	2	14	7
Oude Rijn, Bodegraven	4	3	10	6
Schie, Delft	5	5	7	6,2
Oude Maas, Bernisse	4	4	9	6
Owerkerksekreek, Schouwen-Duiveland	4	<10	20	
Beneden Donge	13	2	8	6
Boven Mark, Galder	13	2	21	7
Dommel, Eindhoven	26	< 2,0	48	22
Niers, Milsbeek	15	<10	20	<11
Roer, Roermond	16	<10	30	<13
Geleenbeek	15	10	10	<10

4.5. VOORKOMEN IN LUCHT; DEPOSITIE

4.5.1. Concentraties in de werkomgeving en in binnenlucht

Lassen is waarschijnlijk het belangrijkste proces waarbij in de werkomgeving concentraties ontstaan boven de MAC-waarde voor rook ($200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Bij het lassen van roestvast staal werden bij metingen in Nederland concentraties vastgesteld van gemiddeld $300 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, en bij het lassen van aluminiumbrons van $380 - 3700 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Van der Wal, 1985, 1986). Binnenshuis werd alleen gevonden dat de gehalten in huisstof in Lancaster (UK) vergelijkbaar zijn met die op straat in stedelijke gebieden (Harrison, 1979). Omdat geen systematisch literatuuronderzoek is verricht, zijn over concentraties in binnenlucht op grond van de beperkte gegevens echter geen uitspraken mogelijk. In het algemeen zijn concentraties van aerosolcomponenten binnenskamers ca. 30% van die in buitenlucht (Alzona et al., 1979), tenzij er binnenshuis bronnen zijn zoals electromotoren in huishoudelijke apparaten. Concentraties in auto's, bussen en trams bleken bij metingen gedurende een week op een drukke weg in Duitsland tijdens de spitsuren hoger dan concentraties waaraan fietsers waren blootgesteld (Liegmahl, 1986). De concentraties waren het hoogst in auto's met de ventilatie in werking, namelijk ca. $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Ook uit analyses van stof op parkeerplaatsen blijkt dat auto's bronnen van koper zijn (Harrison, 1979).

4.5.2. Concentraties in buitenlucht

Koper komt in de lucht voor in de vorm van stof of aerosol, dat vermoedelijk hoofdzakelijk bestaat uit sulfiden, oxiden, sulfaten, silicaten, of elementair koper (Nriagu, 1979). In regendruppels of in wolkenwater opgelost koper komt vrijwel uitsluitend voor als het Cu(II)-hexaquo-complex

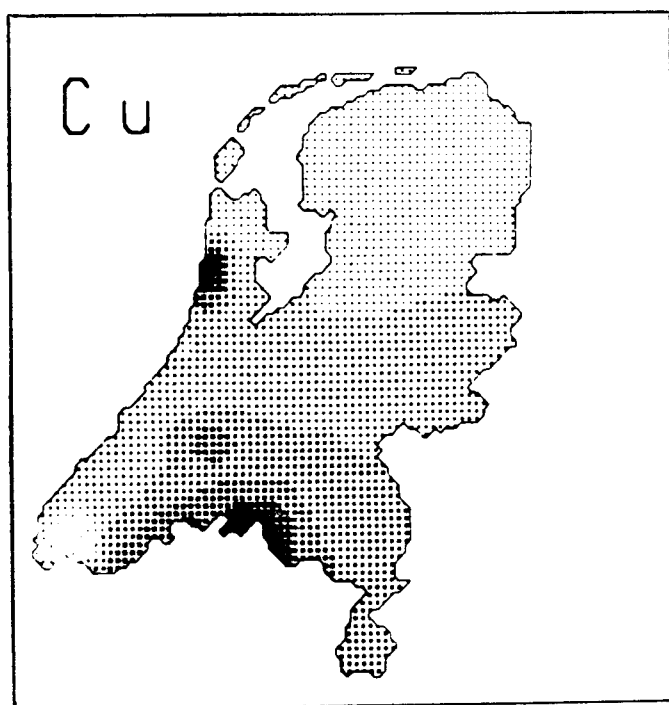
(Weschler et al., 1986); Daarnaast is koper in deeltjesvorm aanwezig in regenwater.

In tabel 4.7. zijn jaargemiddelde concentraties in lucht gegeven voor koper in deeltjes kleiner dan ca. 10 μm , zoals gemeten op vier landelijke en een stedelijk/industriële station (Vlaardingen) (Thijssen en Huygen, 1985), in de Rijnmond (DCMR, 1982, 1983) en in Eindhoven (CBS, 1984). De waarden in de tabel vertonen een beeld met betrekkelijk weinig ruimtelijke variatie. Opgemerkt moet worden dat het merendeel der locaties niet direct door (industriële) bronnen wordt beïnvloed. Incidenteel kunnen in Nederland veel hogere waarden worden gevonden. Zo was de maximale dagwaarde in Rijnmond in de periode 1982-1983 $0,22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (DCMR, 1982, 1983). In achtergrondgebieden (zie 4.2.) zijn de concentraties veelal lager dan $0,001 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

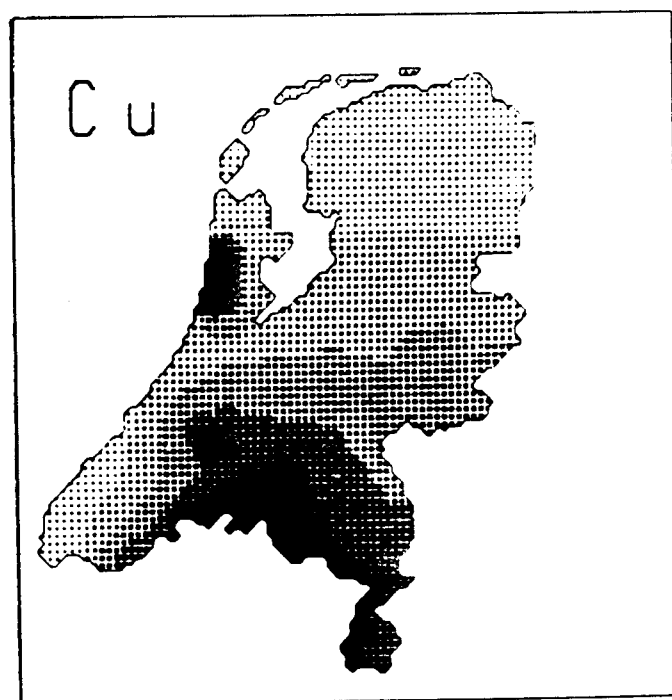
De gemiddelde concentraties in lucht, berekend met behulp van een verspreidingsmodel uitgaande van voorhanden zijnde gegevens inzake Europese emissies (figuur 4.1.), zijn lager dan de gemiddelde gemeten waarden (tabel 4.7.). Mogelijk is een aantal emissies onderschat. Bovendien zijn (diffuse) emissies vanaf bovenleidingen van trein en tram niet meegenomen in de berekeningen. Uit het berekende concentratiepatroon, dat in werkelijkheid enigszins vlakker kan zijn dan weergegeven in figuur 4.1., komt de invloed van Belgische emissies in Noord-Brabant en de invloed van de metallurgische industrie rond het Noordzeekanaal duidelijk naar voren. Volgens de berekening is de bijdrage van Nederlandse bronnen aan de concentratie van koper in lucht ca. 25% (zie ook hfdst. 2).

Tabel 4.7. Jaargemiddelde concentraties van koper in aërosol in de buitenlucht op diverse plaatsen in Nederland

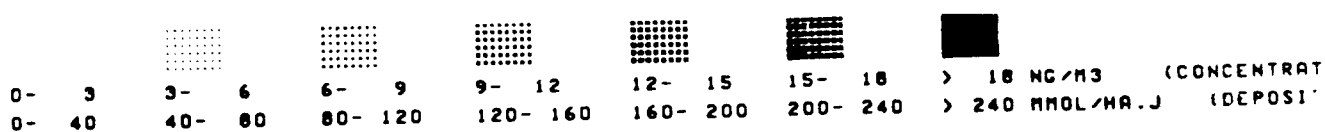
Plaats	Periode	Concentratie (ng.m ⁻³)	Referentie
Witteveen	okt.'82-okt.'83	25	Thijssen en Huygen (1985)
Rekken	okt.'82-okt.'83	15	Thijssen en Huygen (1985)
Bilthoven	okt.'82-okt.'83	19	Thijssen en Huygen (1985)
Vlaardingen	okt.'82-okt.'83	20	Thijssen en Huygen (1985)
Biest-Houtakker	okt.'82-okt.'83	23	Thijssen en Huygen (1985)
Rotterdam-C	1982-1983	21	DGMR (1982, 1983)
Nieuwe Waterweg	1982-1983	11	DGMR (1982, 1983)
Eindhoven	apr.'83-apr.'84	25	CBS (1984)



BEREKENDE CONCENTRATIE IN LUCHT



BEREKENDE DROGE+WATTE DEPOSITIE



Figuur 4.1. Met een verspreidingsmodel berekende concentratie en totale depositie van koper (Van Jaarsveld en Onderdelinden, 1985)

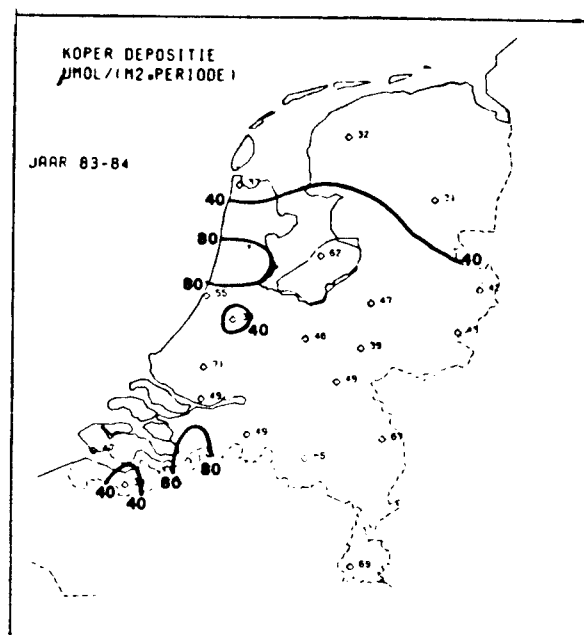
4.5.3. Depositie

De gemeten natte depositie voor 1983-1984 is weergegeven in figuur 4.2. De jaargemiddelde concentratie in het regenwater varieert in Nederland tussen ca. 2 en $20 \mu\text{g.l}^{-1}$; de hoogste concentraties en deposities vinden plaats rond het Noordzeekanaal en in het zuiden van het land. Deze waarden sluiten aan bij de wereldwijd voor koper gemeten concentraties in regenwater voor landelijke en stedelijke gebieden van $0,4\text{--}150 \mu\text{g.l}^{-1}$; op achtergrondstations werd $0,035\text{--}0,85 \mu\text{g.l}^{-1}$ gevonden (Galloway et al., 1982).

De natte depositie bedroeg gemiddeld over Nederland in 1983, 1984 en 1985 resp. 3,4, 3,1 en $4,8 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$ (CCRX, 1987), of, voor geheel Nederland 130, 120 resp. $190 \text{ ton.jaar}^{-1}$. Omdat "open" regenvangers werden gebruikt zijn deze cijfers mogelijk een overschatting van de natte depositie. Systematische metingen met "wet-only" vangers in 1983 in Lelystad (Slanina, 1985) gaven lagere waarden aan, namelijk $1,2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jaar}^{-1}$, overeenkomend met ca. 50 ton.jaar^{-1} .

Metingen van de droge depositie zijn niet voorhanden. Een schatting op grond van metingen en uit deeltjesgrootteverdeling afgeleide depositiesnelheden levert ca. 40 ton.jaar^{-1} op (Van Jaarsveld en Onderdelinden, 1986). De met het in 4.5.2. genoemde model berekende natte en droge depositie bedraagt ca. 50 ton.jaar^{-1} (zie figuur 4.1.), maar dat is zoals eerder gemeld een onderschatting.

De totale koperdepositie ligt in Nederland vermoedelijk rond de 100 ton per jaar met een onzekerheid van een factor twee.



Figuur 4.2. Depositie van koper in regenwater (KNMI/RIVM, 1986)

4.6. VOORKOMEN IN VOEDSEL EN DRINKWATER

De gegevens in dit onderdeel hebben alleen betrekking op in Nederland geconsumeerde en/of uit Nederland afkomstige produkten. Dit onderdeel is grotendeels gebaseerd op het rapport "Koper in voeding en milieu in Nederland" (CCRX, 1987).

4.6.1. Eet- en drinkwaren

In tabel 4.8. zijn de kopergehalten van een aantal veel geconsumeerde produkten opgenomen. De mediane waarde voor vlees van verschillende grote landbouwhuisdieren is ongeveer gelijk ($1,3-1,6 \text{ mg.kg}^{-1}$), maar het maximaal gevonden gehalte is hoger in kalfsvlees (13 mg.kg^{-1}) in vergelijking met de overige dieren ($\leq 4 \text{ mg.kg}^{-1}$). In lever worden veel hogere waarden gevonden,

vooral bij kalveren en schapen.

Het gehalte in zowel zoutwater- en zoetwatervis is in het algemeen lager dan in vlees, met maximale waarden van ca. 2 mg.kg^{-1} . Garnalen en mosselen bevatten aanzienlijk meer koper dan vissen.

In de meeste op de markt gebrachte groenten en in fruit zijn de maximale gehalten $\leq 4 \text{ mg.kg}^{-1}$. De in de Residubeschikking van de Bestrijdingsmiddelenwet genoemde maximale waarden van 3 mg.kg^{-1} voor aardappelen en 20 mg.kg^{-1} voor de meeste groenten worden zelden overschreden. Melk en melkprodukten bevatten relatief weinig koper.

4.6.2. Drinkwater

Het kopergehalte van drinkwater kan sterk variëren, afhankelijk van eigenschappen van het water zoals hardheid en pH, het materiaal van de leiding en de standtijd in de leiding. Na een standtijd van 16 uur werden bij een aantal drinkwaterpompstations gehalten gemeten van $0,2\text{--}3,8 \text{ mg.l}^{-1}$. In een onderzoek in 19 gemeenten werden na proportionele bemonstering (evenredig met het consumptieve gebruik) van drinkwater gedurende 1 week in woningen met loden leidingen gemiddelde gehalten van $0,005\text{--}2 \text{ mg.l}^{-1}$ gevonden (hetgeen betekent dat incidenteel hogere gehalten dan 2 mg.l^{-1} aanwezig zijn geweest). Het gemiddelde gehalte per gemeente varieerde van 0,040 tot 0,694 mg.l^{-1} . In andere onderzoeken werd beneden $0,150 \text{ mg.l}^{-1}$ gevonden (zie ook 2.4.1.). In Nederland is het maximaal toegestane gehalte in drinkwater 3 mg.l^{-1} , na een standtijd van 16 uur (zie ook 1.2.4.).

Tabel 4.8. Kopergehaltes (mg.kg^{-1} vers produkt) in eet- en drinkwaren

Produkt	Mediaan	Gemiddelde	Opmerking
Vlees landbouwhuisdieren	1,3 1,4 1,6	- - -	paard rund, kalf, schaap varken
Kippevlees	-	-	spreiding 0,2-0,8
Lever landbouwhuisdieren	3,8 10-20 37 165	- - 93 -	kip varken schaap kalf
Nier landbouwhuisdieren	3,4-6,6	-	
Vleeswaren	0,7	20	hoogste waarde in leverworst
Eieren	-	-	spreiding 0,6-0,8
Melk	< 0,1	-	
Kaas	0,4-0,4	-	
IJs	0,4	-	
Zeevis	-	0,1-1,0	
Aal	-	0,9	
Snoekbaars	-	0,3-0,4	
Garnalen	-	4,2-5,4	gepeld
Mosselen	-	2,1	
Aardappelen	1,2	-	
Aardappelzetmeel en- puree	2,2	-	
Groenten	0,2-2,2	-	inclusief conserven
Fruit (in- en uitheems)	-	0,3-1,9	inclusief conserven
Tarwemeel	2,4	-	
Rijst	1,6	-	
Brood en beschuit	1,1-2,2	-	
Musli	5	-	
Noten	8-10	-	
Cacaoprodukten	4,4	-	
Niet-alcoholische dranken	-	-	spreiding < 0,1-2,8
Bier	-	-	spreiding < 0,1
Wijn	-	0,2	spreiding 0-1,7
Koffie (droog produkt)	-	-	spreiding 11-24
Koffie (drank)	-	-	< 0,1 mg.kg^{-1} *
Oploskoffie (droog produkt)	-	-	spreiding 0,4-1,3
Thee (droog produkt)	-	-	spreiding 18-34

- Geen mediane of gemiddelde waarde opgegeven

* Persoonlijke mededeling G.Vos, auteur CCRX-rapport

4.6.3. Complete voedingen

Door analyses van "24-uurs voedingen" (2 onderzoeken, 201 en 112 personen) werden gemiddelde dagelijkse innames van respectievelijk 1,2 en 1,4 mg koper gevonden; gebaseerd op beide onderzoeken varieerde de dagelijkse inname van 0,2 tot 5,9 mg.

Op basis van gegevens uit tabel 4.9. wordt de dagelijkse hoeveelheid ingenomen Cu per hoofd van de bevolking geschat op 1,6 mg. Opmerkelijk zijn de relatief hoge gehalten in thee en koffie.

Tabel 4.9. Gemiddelde consumptie van voedsel, gebaseerd op cijfers van het Ministerie van Landbouw en Visserij over de consumptie van voedingsmiddelen, 1970-1977, en het gemiddeld kopergehalte in het voedsel (CCRX, 1987)

Levensmiddelen	Dagelijkse consumptie (g)	Mediaan gehalte ₁ (mg.kg ⁻¹)	Dagelijkse inname (µg)
Rundernier	0,5	3,6	2
Schelpdieren	1	2,1	2
Varkensnier	0,5	6,6	3
Plantaardig vet	56	0,03	3
Overig vlees	5,5	1,4	8
Kaas	24	0,4	10
Pluimveevlees	19	0,5	10
Melk(produkten)	420	0,026	11
Schaaldieren	1	13	13
Vis	14	1,0	14
Varkenslever	2	9,9	20
Eieren	29	0,7	20
Suiker	100	0,2	20
Thee	1	26	26
Overige graanprodukten	14	2,0	28
Bier, wijn	261	0,13	34
Cacao	8	4,4	35
Rundvlees	47	1,4	66
Witbrood	84	1,1	92
Noten	10	10	100
Bruinbrood	63	1,8	113
Varkensvlees	73	1,6	117
Groenten	157	0,8	126
Vruchten	160	0,9	144
Aardappelen	165	1,2	198
Koffie	15	17	255
Drinkwater	2000	0,04-0,70	80-1400

4.7. MULTICOMPARTIMENTALE BESCHOUWING

Integrale aanpak

De concentraties in de verschillende milieucompartimenten zijn niet onafhankelijk: via intercompartimentaal stoftransport treedt wederzijdse beïnvloeding op. Voor koper zijn de belangrijkste processen:

- lucht-bodem en lucht-water transport (natte en droge depositie)
- water-sediment transport (adsorptie, gevolgd door sedimentatie)
- bodem-grondwater transport (uitloging)

Dit transport is in vergelijking met binnenlandse emissies en (lands)grensoverschrijdend transport aanzienlijk. Om de invloed van milieubeheersmaatregelen voorspelbaar te maken is daarom een integrale, multicompartimentale beschouwing vereist. Een geschikt instrument hiervoor zijn de multicompartimentale boxmodellen van het zg. "Mackay-type" (Mackay et al., 1985).

Modelmatige analyse

In het hier gebruikte "Mackay-achtige" model (Knoop, 1986; Van de Meent en De Greef, 1986; 1987) zijn de afmetingen en eigenschappen van de milieucompartimenten een representatieve afspiegeling van Nederland en de hier heersende milieu-omstandigheden (tabel 4.10. en 4.11.).

Indien de emissies en de milieuomstandigheden in de tijd min of meer constant blijven, zullen ook de concentraties van koper in de verschillende milieucompartimenten constant worden. Met het model is berekend welke koperconcentraties in de verschillende milieucompartimenten op termijn mogen worden verwacht als de binnenlandse emissies en het grensoverschrijdende transport langere tijd onveranderd op het huidige niveau zouden blijven (tabel 4.12.). De hierbij behorende stationaire koperstromen zijn in fig. 4.3. weergegeven, berustend op de elders in dit document vermelde gegevens:

-emissiegegevens zijn ontleend aan hoofdstuk 2.

-de grensoverschrijdende koperimport met lucht en water is geschat als het product van de aan onze landgrenzen heersende koperconcentraties en "verversingsstroom" (bepaald door afmetingen en verblijftijden). Voor de lucht werd een concentratie van 10 ng.m^{-3} als tijdgewogen gemiddelde waarde boven zee, België en West-Duitsland representatief geacht. Voor water werd uitgegaan van $3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ opgelost en 120 mg.kg^{-1} in zwevend slib, representatief voor de Rijn.

-Grensoverschrijdende export, atmosferische depositie, uitspoeling en adsorptie/sedimentatie worden door het model berekend aan de hand van de in tabel 4.11. vermelde karakteristieke parameters.

Tabel 4.10 Parameters van het boxmodel, gebruikt voor een integrale beschouwing van de multicompartimentale verspreiding van koper in Nederland

Modelparameter	Waarde
Systeemoppervlak	39000 km^2
Oppervlakte water	4700 km^2
Oppervlakte landbouwgrond	20600 km^2
Oppervlakte overige gronden	13700 km^2
Menghoogte atmosfeer	800 m
Verblijftijd van lucht in het systeem	0,8 dag
Depositiesnelheid van aërosoldeeltjes	0,15 cm.s^{-1}
Natte neerslag	760 mm.jaar^{-1}
Waterdiepte	2,5 m
Verblijftijd van water in het systeem	50 dag
Aquatische organismen	1 mg.l^{-1}
Gesuspendeerde slibdeeltjes	15 mg.l^{-1}
Sedimentatiesnelheid	0,5 mm.jaar^{-1}
Resuspensiesnelheid	0,135 mm.jaar^{-1}
Mengdiepte sediment	3 cm
Mengdiepte landbouwgrond	20 cm
Mengdiepte overige grond	5 cm
Neerslagoverschot	300 mm.jaar^{-1}

Het kan tamelijk lang duren voordat een stationaire toestand, waarin de toevoer- en afvoerstromen naar en van de verschillende milieucompartimenten met elkaar in balans zijn, zich heeft ingesteld. In figuur 4.4. is geïllustreerd hoe snel de koperconcentraties veranderen als gevolg van veranderingen in koperemissies en milieu-omstandigheden. Hiervoor is met het model het volgende, denkbeeldige, emissiescenario gesimuleerd:

Tabel 4.11. In het boxmodel gebruikte transportprocessen voor koper

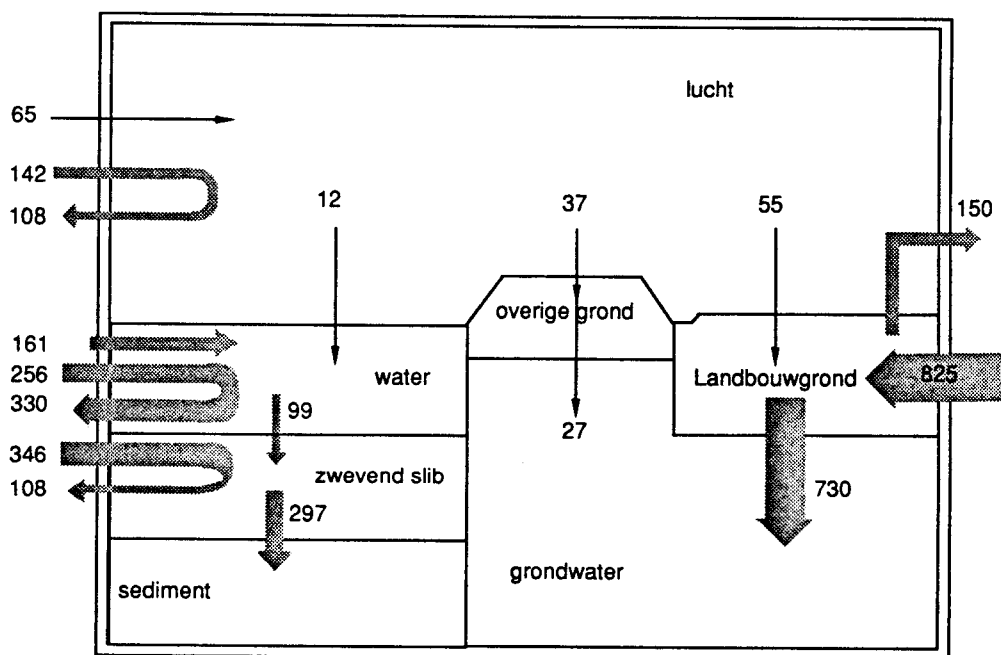
Proces	Koperstroom ₁ (ton.jaar ⁻¹)	Karakteristieke parameter
EMISSION *		
naar lucht	70	
naar water	161	
naar landbouwgrond	675	
naar overige grond	-10	
IMPORT		
met lucht	142	Concentratie lucht "buitenland": 10 ng.m ³
met water	256	Concentratie Rijnwater: 3 µg.l ⁻¹
met zwevend slib	346	Concentratie Rijnslib: 120 mg.kg ⁻¹ ; slibgehalte 45 mg.l ⁻¹
EXPORT		
met lucht	108	
met water	330	Evenwichtsverdeling water-slib: K = 30000 l.kg ⁻¹
met zwevend slib	148	
ATMOSFERISCHE DEPOSITIE		
naar landbouwgrond	55	Fractie koper in aerosol: 100%;
naar overige grond	37	scavenging ratio
naar water	12	ratio regen/lucht: 400000
ADSORPTIE AAN ZWEVEND SLIB	99	Evenwichtsverdeling: K=30000 l.kg ⁻¹
SEDIMENTATIE VAN ZWEVEND SLIB	297	Netto sedimentatie: 0,365 mm.jaar ⁻¹
OPHOPING IN SEDIMENT	297	Begraafsnelheid: 0,365 mm.jaar ⁻¹
UITSPOELING NAAR GRONDWATER		
uit landbouwgrond	730	Evenwichtsverdeling bodem-grondwater: K = 1000 l.kg ⁻¹
uit overige grond	27	K = 2000 l.kg ⁻¹

* Emissies naar landbouwgrond gecorrigeerd voor afvoer van koper met geoogst gewas; emissie naar overige grond gecorrigeerd voor directe afspoeling van atmosferische depositie naar RWZI

Tabel 4.12. Modelberekening van de stationaire concentraties van koper in Nederland bij langdurig constante emissies en stationaire milieu-omstandigheden

	Concentratie		Karakteristieke aanpastijd *	
	Model	Waarneming		
LUCHT	7,6 ng.m ⁻³	5-25 ng.m ⁻³	0,4 dag	
WATER	3,9 µg.l ⁻¹	1-5 µg.l ⁻¹	30 jaar	
ZWEVEND SLIB	120 mg.kg ⁻¹	100-300 mg.kg ⁻¹	30 jaar	
AQUATISCHE ORGANISMEN	3,9 mg.kg ⁻¹	1-10 mg.kg ⁻¹	30 jaar	
SEDIMENT	120 mg.kg ⁻¹	50-150 mg.kg ⁻¹	30 jaar	
LANDBOUWGROND	120 mg.kg ⁻¹	1-50 mg.kg ⁻¹	750 jaar	
PERCOLAAT LANDBOUWGROND	120 µg.l ⁻¹	- µg.l ⁻¹	750 jaar	
OVERIGE GROND	13 mg.kg ⁻¹	1-50 mg.kg ⁻¹	750 jaar	
PERCOLAAT OVERIGE GROND	26 µg.l ⁻¹	- µg.l ⁻¹	750 jaar	

* Hier gedefinieerd als de reciproke van de tijdsconstante van de functie waarmee het verloop van de Cu-concentratie in de tijd wordt beschreven.



Figuur 4.3. Modelberekening van de stationaire balans van emissies, grensoverschrijdend transport en intercompartmentaal transport van koper in Nederland, uitgedrukt in tonnen per jaar. Deze stationaire toestand is voor de bodem nog niet bereikt; in de huidige toestand is de hoeveelheid koper die jaarlijks met percolerend bodemvocht wordt meegevoerd naar het diepe grondwater ca. 90 ton per jaar voor landbouwgrond en 20 ton per jaar voor overige grond.

- 1- Een periode waarin de concentraties gelijk zijn aan de achtergrondwaarden zoals vermeld in par. 4.2. (lucht 1 ng.m^{-3} ; water $2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$; sediment 40 mg.kg^{-1} ; bodem 5 mg.kg^{-1}).
- 2- Momentane verhoging van zowel de binnenlandse emissies als de aanvoer vanuit het buitenland naar het huidige niveau en handhaving hiervan gedurende 150 jaar.
- 3- Momentane verlaging van de binnenlandse emissies en het grensoverschrijdend transport naar achtergrondwaarden.

Met name voor bodem (en grondwater) en sediment vindt aanpassing zeer traag plaats. Lucht daarentegen reageert, als gevolg van de korte verblijftijd boven Nederland, bijna momentaan op veranderingen. Voor water geldt in eerste instantie hetzelfde: snelle doorspoeling zorgt voor een snelle respons. Door de bufferende werking van het onderliggende sediment duurt de aanpassing aan de nieuwe stationaire toestand uiteindelijk echter even lang als de aanpassing van het sediment. Dit betekent dat voor lucht de berekening realiteitswaarde heeft: de berekende waarde van $7,6 \text{ ng.m}^{-3}$ is een redelijke afspiegeling van de huidige concentraties in de lucht (zie par. 4.5.). Hetzelfde geldt in eerste benadering voor water: de berekende stationaire concentratie van $4 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ komt goed overeen met de feitelijk optredende concentraties. Veranderingen in milieuomstandigheden op een kortere tijdschaal dan ca. 100 jaar zijn voor de Nederlandse sedimenten te snel: sedimenten ijlen altijd na. De berekende stationaire concentratie van 120 mg.kg^{-1} , die volgens modelsimulatie na ca. 150 jaar bereikt zou kunnen zijn, geeft de werkelijkheid redelijk weer. Voor bodem en grondwater is de werkelijkheid echter zelfs bij benadering niet stationair: de modelsimulatie suggereert een continue, praktisch lineaire stijging van de koperconcentraties in de agrarisch gebruikte gronden met ca. 10 mg.kg^{-1} per 100 jaar en in overige gronden met minder dan 1 mg.kg^{-1} per 100 jaar. Een stationaire toestand zou volgens de modelsimulatie nog ver in het verschiet

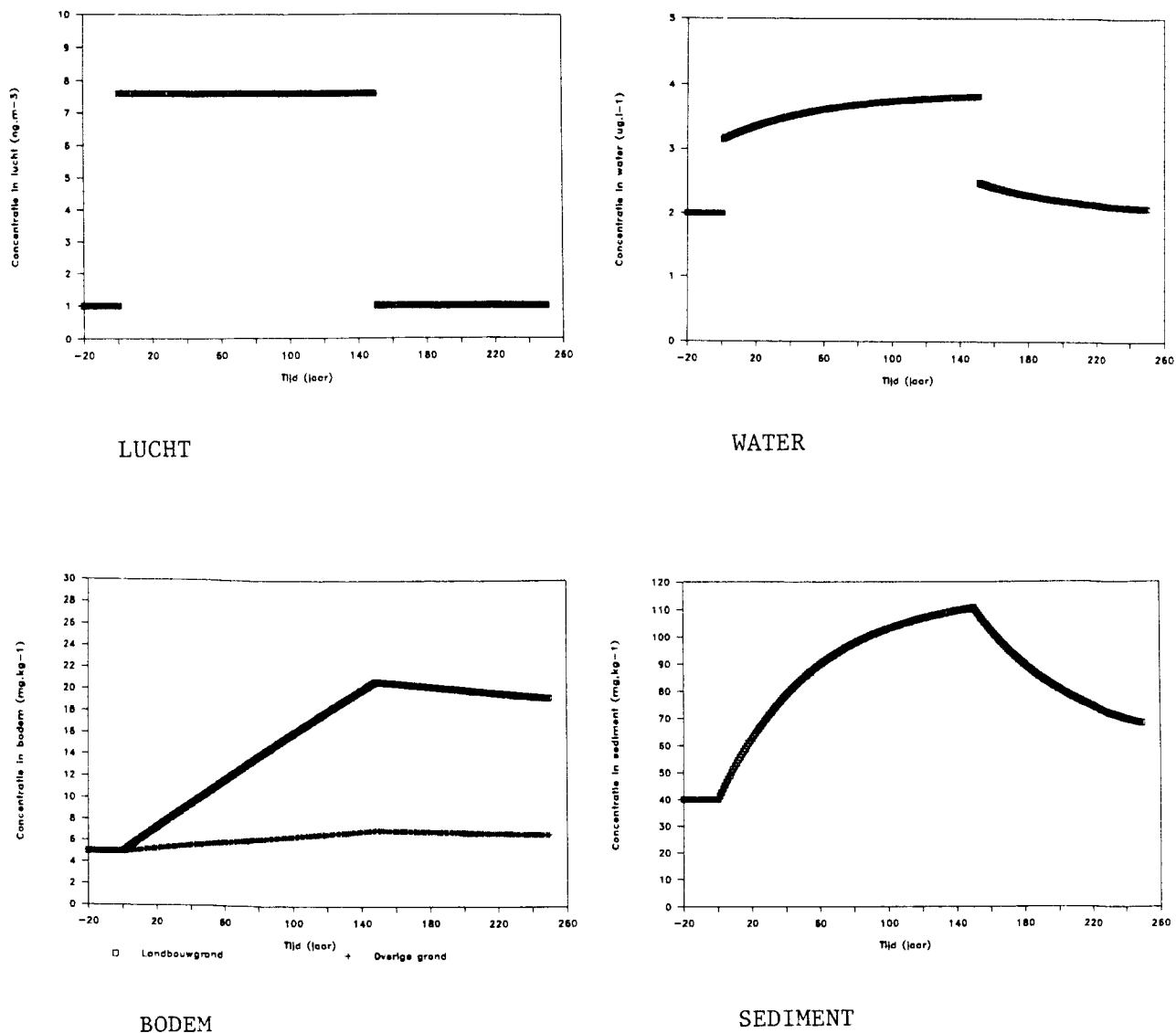
liggen. De thans waargenomen concentraties van $1-50 \text{ mg.kg}^{-1}$ stemmen hiermee overeen.

Te verwachten invloed van emissiebeperking

De concentraties in de lucht zijn het gevolg van het grensoverschrijdend kopertransport (ca. 67%) en de binnenlandse emissies (ca. 33%); beïnvloeding door water en bodem is nihil. Van beperking van de binnenlandse emissies mag onmiddellijk resultaat worden verwacht, zij het dat invloed ervan slechts bescheiden zal zijn.

In stationaire toestand zijn de concentraties in water bijna geheel het resultaat van grensoverschrijdend transport (ca. 78%) en de binnenlandse emissies (ca. 21%). Atmosferische depositie draagt slechts zeer weinig (<2%) bij. De invloed van beperking van de emissies naar lucht op de koperconcentraties in water is daarom verwaarloosbaar. Van beperking van de binnenlandse emissies naar water mag een bescheiden resultaat worden verwacht. De sedimenten volgen de concentratieveranderingen in het bovenstaande water precies, maar snelle resultaten mogen niet worden verwacht.

Koper in landbouwgrond is vrijwel uitsluitend afkomstig van bemestingsactiviteit. Atmosferische depositie speelt bij de huidige emissies nauwelijks een rol van betekenis. De snelheid waarmee de concentraties in de grond stijgen is evenredig met de emissiesterkte. Beperking van de emissies zal in beginsel slechts tot gevolg hebben dat de concentratiestijging minder snel wordt. Alleen zeer ingrijpende emissiebeperking kan leiden tot constante of dalende concentraties in de landbouwgronden. In natuurgebieden, waar atmosferische depositie de enige koperbron van betekenis is, is de koperconcentratie een afspiegeling van (vroegere) concentraties in de lucht. De koperconcentraties in natuurlijke gronden zullen echter niet merkbaar verschillen van achtergrondwaarden, noch zal dit bij onveranderde concentratie in de atmosfeer in de toekomst mogen worden verwacht.



Figuur 4.4. Modelsimulatie van de aanpassing van de koperconcentraties in lucht, bodem, water en sediment aan veranderende emissies en milieu-omstandigheden. Het hier gesimuleerde voorbeeldscenario is: 20 jaar ongecontamineerde achtergrond, gevolgd door een periode van 100 jaar met de thans heersende emissies, gevolgd door een periode van 100 jaar met ten opzichte van de huidige toestand gedecimeerde emissies en concentraties in binnen- en buitenland

4.8. BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

Op basis van in dit hoofdstuk genoemde concentraties (zie ook tabel 4.13.) kunnen de blootstellingsniveaus voor de mens en (onderdelen van) ecosystemen worden geschat.

De humane blootstelling wordt hoofdzakelijk bepaald door voeding en drinkwater; de gemiddelde dagelijkse inname varieert van 0,2-5,9 mg, gemiddeld 1,2-1,6 mg. Voor waterorganismen is het blootstellingsniveau in het algemeen gelijk te stellen aan de concentratie in het oppervlaktewater, gemiddeld $1-10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Bij een aantal lagere soorten kan ook de inname via voeding een rol spelen. Voor terrestrische organismen kan het blootstellingsniveau sterk variëren van soort tot soort, afhankelijk van onder andere de leefwijze (ondergronds, bovengronds, combinatie), voedingspatroon (aard en hoeveelheden) en bodemparameters.

4.9. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In tabel 4.13. wordt een overzicht gegeven van trajecten van gemiddelde of mediane koper-niveaus in bodem, water, lucht en voeding in Nederland, alsmede de achtergrondniveaus.

De meetmethoden om het voorkomen van totaal-concentraties koper te bepalen zijn voldoende ontwikkeld om de van belang zijnde niveaus in bodem, water, lucht en biota te kunnen meten. Alleen de speciatie-technieken, om de beschikbare fracties te kunnen schatten, dienen nog verder ontwikkeld te worden.

Het voorkomen in de bodem wordt gekenmerkt door een ophoping in de bovenlaag, door relaties met de bemestingsgraad in het geval van varkensdrijfmest en door de overstromingsfrequentie van uiterwaarden.

Tabel 4.13 Samevatting van mediane/gemiddelde koperniveaus in bodem, water, lucht en voeding in Nederland, en de natuurlijke achtergrond-niveaus

Bodem		
- bodemmateriaal		
achtergrondniveau, zand	1,8	mg.kg ⁻¹
natuurgebieden: zand	0,8-27	mg.kg ⁻¹
overig	2-67	mg.kg ⁻¹
landbouwgronden: zand	2-15	mg.kg ⁻¹
klei	8,7-23	mg.kg ⁻¹
overig	7,6-28	mg.kg ⁻¹
met zuiveringsslib behandelde bodem	2-42	mg.kg ⁻¹
havenslibgronden	76-235	mg.kg ⁻¹
overstromingsgebieden	16-170	mg.kg ⁻¹
Water		
- zoet		
achtergrondniveau	2	µg.l ⁻¹
oppervlaktewater (1985)	1-10	µg.l ⁻¹
sedimenten	15-150	µg.kg ⁻¹
- zout		
achtergrondniveau	0,2-1	µg.l ⁻¹
noordzeekust	2	µg.l ⁻¹
sedimenten	2-40	µg.kg ⁻¹
- grondwater landelijk, mediaan	1,5	µg.l ⁻¹
landelijk, gemiddeld	1,4-27	µg.l ⁻¹
locaal (vuilstort)	10-650	µg.l ⁻¹
Lucht		
- buitenlucht		
achtergrondniveau	< 0,001	µg.m ⁻³
industrieel- en woongebied	0,011-0,025	µg.m ⁻³
- natte depositie		
achtergrondniveau	0,013	µg.l ⁻¹
jaargemiddelde	2-20	µg.l ⁻¹
- binnenlucht		
leefruimte	0,003-0,008	µg.m ⁻³
Voeding		
- dagelijks voedselpakket, inclusief drinkwater	1,2-1,6	mg
- variatie in dagelijkse inname	0,2-5,9	mg

De transportsnelheid van koper door de bodem is laag (ca. 1-3 mm per jaar). Onder de ploegzool komen "natuurlijke" waarden voor. In het grondwater komen nog slechts in bijzondere gevallen waarden boven 20 µg.l⁻¹ voor. De belangrijkste bron in de oppervlaktewateren is de aanvoer via de grote rivieren. De totale accumulatie in de sedimenten wordt geschat op ca. 300

ton per jaar. De sedimentatie tast de in het oppervlaktewater opgeloste fractie nauwelijks aan. De aanvoer via de Rijn is de laatste decennia afgenomen, die via de Maas schommelt, maar de concentratie van koper in de Maas is min of meer constant. De daling van de Rijn-afvoer leidt in het algemeen nog niet tot merkbare afname van de concentratie in het sediment door menging van oud en nieuw sediment.

Het voorkomen in de lucht wordt gekenmerkt door een grote bijdrage uit het buitenland. Op grond van modelberekeningen, uitgaande van bekende emissies, wordt lokaal een grote invloed van Belgische emissie vermoed. De totale depositie wordt geschat op ca. $100 \text{ ton.jaar}^{-1}$, waarbij de diverse schattingen nogal uiteenlopen.

Voor de mens is voeding de belangrijkste koperbron: de dagelijkse hoeveelheid via voeding ingenomen bedraagt 1,2-1,6 mg. Een belangrijk aandeel hierin kan door drinkwater worden gevormd. De blootstellingsniveaus voor aquatische organismen schommelen van $1-10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Voor terrestrische organismen zijn die niveaus sterk afhankelijk van de leefwijze.

5. EFFECTEN

Dit hoofdstuk omvat een samenvatting van een uitgebreid achtergrondrapport over de effecten van koper. Dit rapport (Janus et al., 1987), dat tevens de verwerkte referenties bevat, is als bijlage toegevoegd.

Effecten zijn uitgedrukt in Cu^{2+} , tenzij anders vermeld.

5.1. HUMANE TOXICITEIT

Koper is voor ieder organisme een essentieel element. Bij zoogdieren speelt het een rol bij een aantal fysiologische processen, bijvoorbeeld de oxidatieve reacties, de vorming van bloedcellen, de ontwikkeling van bot en het koolhydraatmetabolisme. Deze paragraaf richt zich op de orale blootstelling omdat dit de belangrijkste blootstellingsroute is voor de algemene bevolking.

5.1.1. Proefdieren

Chemobiokinetiek en metabolisme

Na orale opname hangt de absorptie af van een reeks van proefdier- en voedingsfactoren. Bij pasgeboren dieren wordt de meeste absorptie gevonden (tot 100%). Eenmaal geabsorbeerd wordt koper voornamelijk aan albumine gebonden en vooral naar de lever getransporteerd, het belangrijkste orgaan voor het kopermetabolisme, van waaruit het grootste deel direct via de gal in de faeces wordt uitgescheiden. De rest wordt eerst gebonden aan een metallothioneïne (achtig) eiwit, daarna wordt ceruloplasmine (ferroxidase I) gevormd en, in mindere mate, andere cupro-eiwitten. In de vorm van het stabiele ceruloplasmine wordt koper via het bloed naar andere weefsels getransporteerd.

Toxiciteit

De laagste gerapporteerde acute orale LD50-waarden zijn voor cavia's, ratten, muizen en konijnen respectievelijk 15, 66, 82 en 90 mg.kg⁻¹ lich.gew. gebaseerd op toetsen met anorganische Cu²⁺ zouten.

Bij ratten gaf een concentratie van ca. 25 mg.kg⁻¹ lich.gew. toxische effecten na subacute of subchronische orale blootstelling aan kopergluconaat of kopersulfaat. In een voedingsproef van 33-41 weken met konijnen resulteerde een orale dosis van ca. 44 mg.kg⁻¹ lich.gew. per dag (als koperacetate) in haemochromatosis en levercirrhosis. Er zijn met betrekking tot deze dieren geen gegevens beschikbaar van subchronische orale proeven uitgevoerd met lagere doseringen.

In een 1-jaarsstudie met honden (beagles) gaf ca. 8 mg.kg⁻¹ lich.gew. per dag (toegevoegd als kopergluconaat) in het voer geen stofgerelateerde sterfte of pathologische afwijkingen. Bij konijnen die gedurende 16 maanden om de dag oraal ca. 12 mg.kg⁻¹ lich.gew. (toegevoegd als kopersulfaatoplossing) kregen toegediend werd chirrhosis-achtige leverschade gevonden.

In de enige beschikbare chronische toxiciteitsstudie (met Sprague-Dawley ratten, blootstellingstijd 2 jaar) gaf de hoogste dosering "kalium-natrium-koper-chloorphylline" (overeenkomend met 80-160 mg.kg⁻¹ lich.gew. per dag) geen effecten, zodat deze koperverbinding minder toxisch is dan de in kortdurende studie getoetste verbindingen.

Koperverbindingen zijn in een reeks van toetsmethoden onderzocht op eventuele genotoxische en mutagene eigenschappen. Vanwege de uiteenlopende resultaten (zelfs met dezelfde koperverbinding) kunnen geen conclusies worden getrokken.

Er is slechts één specifieke orale carcinogeniteitsstudie beschikbaar. In deze studie met mannelijke en vrouwelijke muizen gaf koperhydroxychinoline geen carcinogene effecten. Op basis van deze en andere, minder specifieke studies, waarbij koper oraal werd toegediend of geïnjecteerd, wordt koper

niet als carcinogeen voor proefdieren beschouwd.

In orale embryotoxiciteits/teratogeniteitsstudies met muizen en ratten had de hoogste dosis van 4 mg.kg^{-1} lich.gew. per dag (als kopergluconaat) geen effect op implantatiegegevens en werden er geen embryotoxische of teratogene effecten gevonden. In een proef waarbij volwassen vrouwelijke muizen koper(sulfaat) in hun voeder kregen vanaf 1 maand voor de bevruchting tot dag 19 van de zwangerschap, werden alleen skeletafwijkingen gevonden bij de twee hoogste doseringen (ca. 155 en 207 mg.kg^{-1} lich.gew. per dag), die ook een verhoogde foetale sterfte en reductie van de nestgrootte veroorzaakten. In in vivo toetsen met eenmalige intraperitoneale en intraveneuze injecties gedurende de dracht werd gevonden dat koperverbindingen embryotoxisch zijn voor ratten en teratogeen (skelet- en cardiovasculaire afwijkingen) voor hamsters bij embryotoxische concentraties.

Ook in in vitro toetsen met pre-implantatie-muizenembryo's en -kippenembryo's werden embryotoxische en/of teratogene effecten gevonden. Koper uit IUD's (Intra Uterine Devices) bleek ook de implantatie en blastocytontwikkeling bij proefdieren te verhinderen, maar het plaatsen van een koperen IUD na het implantatieproces gaf geen effecten.

5.1.2. Mensen

Chemobiokinetiek en metabolisme

Chemobiokinetiek en metabolisme verlopen bij mensen in principe hetzelfde als bij andere zoogdieren. De gemiddelde gerapporteerde waarden voor de gastroïntestinale absorptie van koper lopen van 25 tot 65%, maar individuele waarden laten een grotere variatie zien. Zuigelingen en iets oudere kinderen absorberen relatief veel koper. Absorptie kan ook plaatsvinden na blootstelling aan koper in de lucht of na huidcontact met metallisch koper of koperverbindingen. Ook bij mensen is de excretie via de faeces gewoonlijk de belangrijkste route voor de uitscheiding, maar in een hete vochtige

omgeving kan een aanzienlijk deel via zweet uitgescheiden worden.

Voor mensen wordt, afhankelijk van de leeftijd, de dagelijkse behoefte aan koper geschat op $0,025-0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich. gew. Voor volwassenen wordt een dagelijkse hoeveelheid van 2-3 mg ($0,03-0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag) algemeen als voldoende beschouwd, bv. door het "Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives" (JECFA, 1982). Er zijn ook aanwijzingen dat ca. 1 mg ($0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag) voldoende is voor de dagelijkse behoefte. Schattingen van de totale hoeveelheid koper in het lichaam lopen uiteen van 50 tot 150 mg.

Toxiciteit

Gevallen van acute kopervergiftiging zijn (al) gerapporteerd na opname van ca. $0,1 \text{ mg Cu.kg}^{-1}$ lich.gew., na het drinken van een koperhoudende drank. De letale orale dosis voor volwassenen is $50-500 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. Gegevens over de effecten van over langere tijd oraal opgenomen koper door gezonde personen zijn nauwelijks beschikbaar.

Gegevens over de carcinogene of teratogene eigenschappen van koper na orale opname zijn niet beschikbaar. Gebaseerd op de gegevens bij proefdieren wordt er voor mensen echter geen risico aanwezig geacht ten aanzien van deze effecten.

Allergische reacties zijn wel aan koper toegeschreven, bijvoorbeeld als gevolg van het gebruik van koperen IUD's en na opname van of huidcontact met koperzouten, maar het aantal gerapporteerde gevallen is erg klein.

In de werkomgeving heeft kortdurende blootstelling aan koperdamp, -mist of -stof van tijd tot tijd het optreden van een influenza-achtig syndroom ("metaaldamp-koorts") tot gevolg. Milde symptomen van dit syndroom zijn beschreven bij koperstofconcentraties van 0,1 tot $0,3 \text{ mg.m}^{-3}$, beneden de norm voor koperstof voor de werkomgeving (1 mg.m^{-3}) in Nederland. Ondanks

het wijdverbreide gebruik in de industrie lijken koperverbindingen weinig reden tot bezorgdheid te geven met betrekking tot gezondheidsrisico's, zelfs bij langdurige blootstelling.

Een beroepsziekte, genaamd "vineyard sprayers lung", wordt toegeschreven aan de inhalatie van "Bordeause pap", een oplossing van basisch koper-sulfaat geneutraliseerd door calciumoxide. Bij patiënten met deze ziekte wordt een breed scala van long- en leverlesies gevonden die letaal kunnen zijn. Het gebruik van "Bordeause pap" is in Nederland niet toegestaan. Vergelijkbare afwijkingen als die gevonden zijn bij mensen die aan dit mengsel werden blootgesteld, kunnen gereproduceerd worden bij cavia's die blootgesteld worden aan koperoxychloride, waarvan het gebruik wel is toegestaan in Nederland.

5.2. ECOTOXICITEIT

5.2.1. Aquatische organismen

Accumulatie

Koper wordt sterk geaccumuleerd door een aantal organismen van verschillende trofische niveaus: algen, macrofyten, anneliden, molluscen, crustaceën en insecten, met bioconcentratiefactoren (BCF = concentratie in organisme/ concentratie in water) groter dan 1000. Gebaseerd op BCF-waarden en de persistentie van koper, kan een hoge mate van accumulatie verwacht worden in het aquatisch milieu, vooral bij invertebraten. Bij vissen is de accumulatie van koper veel geringer. Gegevens over de accumulatie in voedselketens zijn beperkt, maar biomagnificatie lijkt alleen van enig belang te zijn bij lagere trofische niveaus; bij vissen is geen biomagnificatie gevonden.

Er zijn vele pogingen gedaan om een correlatie te leggen tussen kopercon-

centraties in organismen en in water en/of sediment. In veel gevallen kon geen correlatie worden vastgesteld, dus kan de koperconcentratie in organismen niet eenvoudigweg worden voorspeld aan de hand van koperconcentraties in abiotische milieucompartimenten (water, sediment, poriewater), en omgekeerd. Als er al een correlatie gevonden wordt, is deze vaker met de "oplosbare" ($< 0,45 \mu\text{m filter}$) dan met de "niet-oplosbare" ($> 0,45 \mu\text{m filter}$) koperfractie van het water of met de totale concentratie van koper in water en sediment. Op basis van een aantal studies blijkt "vrij" koper (ion) geaccumuleerd te worden, onafhankelijk van het organisme. Tot nu toe ontbreekt echter een fundamenteel begrip van de complexe reeks van relaties tussen alle factoren (zowel biotische als abiotische) die de accumulatie van koper beïnvloeden. De totale hoeveelheid geaccumuleerd koper ("body burden") is vaak niet bruikbaar om de biologische respons te kunnen voorspellen.

Toxiciteit voor zoetwaterorganismen

Voor verschillende soorten organismen is gevonden dat de toxiciteit van koper gerelateerd is aan het "labiele" koper (vrije koperionen en gemakkelijk dissocieerbare en uitwisselbare kopercomplexen). De toxiciteit van koper wordt gereduceerd door de aanwezigheid van allerlei zowel natuurlijke als kunstmatige complexvormende agentia. De acute toxiciteit van koper is omgekeerd evenredig aan de hardheid. De mate waarin de hardheid de toxiciteit beïnvloedt verschilt per organisme, waardoor geen algemene kwantificering van dit effect gegeven kan worden.

Voor relatief gevoelige organismen liggen de acute L(E)C50-waarden in zacht water (hardheid $\leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$, als CaCO_3) in het traject van $5\text{--}50 \mu\text{g.l}^{-1}$. In hard water (hardheid $> 100 \text{ mg.l}^{-1}$, als CaCO_3) liggen deze waarden boven de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Langdurende toetsen resulteerden in NOEC-waarden tussen 10 en $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor de meeste onderzochte zoetwaterorganismen, en in NOEC-

waarden kleiner dan $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor enkele zoeterwaterorganismen, zowel in zacht als hard water. De meest gevoelige organismen komen uit verschillende taxonomische groepen (algen, molluscen, crustaceeën, vissen). De invloed van de hardheid van het water op de toxiciteit bij langdurende blootstelling is minder consistent dan de invloed op de acute toxiciteit; de verschillen, zo die er zijn, worden niet van biologische betekenis geacht. Gebaseerd op de toxiciteit en de persistentie zou koper volgens een Nederlands voorstel (BCW, 1985) beschouwd moeten worden als een "zwarte lijst stof".

In acute sedimenttoxiciteitstoetsen is een lagere toxiciteit voor waterorganismen gevonden dan in toetsen zonder sediment. Dit wijst er op dat voornamelijk opgelost koper verantwoordelijk is voor de toxische werking en dat sediment-gebonden koper veel minder toxisch is.

Op basis van de resultaten van veldstudies met water-sedimentsystemen wordt verwacht dat een concentratie van ca. $10 - 20 \mu\text{g.l}^{-1}$ bij langdurende blootstelling geen ernstige schade zal veroorzaken aan aquatische ecosystemen, hoewel deze concentratie voor de meest gevoelige organismen te hoog zal zijn, zoals bijvoorbeeld voor sommige soorten algen.

Gegevens over toxische concentraties in sedimenten in het natuurlijk milieu zijn nauwelijks beschikbaar. De situatie wordt bovendien gecompliceerd door de aanwezigheid van andere metalen, zoals zink, in verontreinigde sedimenten. De laagste koperconcentraties in sediment waarbij toxische effecten zijn waargenomen variëren van 40 tot 140 mg.kg^{-1} .

Toxiciteit voor mariene organismen

Voor relatief gevoelige mariene organismen liggen de acute L(E)C50-waarden tussen 5 en $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. De meeste langdurende toetsen resulteerden in NOEC-waarden tussen de 2,5 en $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. De meest gevoelige organismen zijn afkomstig uit verschillende taxonomische groepen (coelenterata, molluscen,

vissen).

Evenals in zoetwater is de toxiciteit van koper minder bij aanwezigheid van sediment of sediment-extract. Gegevens over sediment-toxiciteit zijn nauwelijks beschikbaar. In laboratoriumtoetsen werden in sedimenten waaraan 15 tot 38 mg.kg^{-1} was toegevoegd toxische effecten gevonden, althans kort na het toevoegen van koper.

Uit een veldstudie blijkt dat sedimentniveaus van 100 tot 150 mg.kg^{-1} (droog gewicht) tot een vermindering van de diversiteit van de fauna kunnen leiden.

5.2.2. Terrestrische organismen

Accumulatie

De meeste gegevens over de accumulatie (en toxiciteit) betreffen regenwormen. Bij verhoogde koperniveaus is bij deze invertebraten accumulatie maar geen concentratie van koper gevonden, met concentratiefactoren ($\text{BCF} = \text{concentratie in wormen} : \text{concentratie in grond}$) kleiner dan 1. Voor isopoden (crustaceeën) zoals pissebedden werd wel concentratie uit grond en/of strooisel gevonden bij verhoogde kopergehalten (BCF-waarden tot 15 en 50 op basis van resp. grond en strooisel). In het algemeen neemt de BCF-waarde af met toenemende concentraties koper in de grond.

Hoewel gewoonlijk hogere weefselconcentraties worden gevonden bij hogere bodemconcentraties in zowel dieren (invertebraten) als planten, zijn de verhoudingen complex als gevolg van de slecht bekende invloed van andere factoren, zoals bodemparameters.

De weinige gegevens wijzen erop dat biomagnificatie van weinig betekenis is in terrestrische ecosystemen.

Toxiciteit

Hoge concentraties hebben gewoonlijk een remmend effect op processen in de grond waar micro-organismen bij betrokken zijn (respiratie, mineralisatie, nitrificatie, enzymactiviteit) en beïnvloeden zowel het aantal micro-organismen als de diversiteit van soorten, maar de resultaten zijn zeer variabel en effectieve concentraties zijn vaak hoog in vergelijking met de achtergrondniveaus. Bij bodemconcentraties tot 100 mg.kg^{-1} worden geen schadelijke effecten verwacht.

De meeste gegevens over de toxiciteit voor regenwormen betreffen Lumbricus rubellus. Bij laboratoriumexperimenten met blootstellingstijden van tenminste 6 weken varieerden de NOLC-waarden (no-observed-lethal-concentration) van 130 tot 165 mg.kg^{-1} grond (d.g.). Sublethale effecten (gereduceerde coconproductie, gereduceerde groei) werden bij $35\text{--}60 \text{ mg.kg}^{-1}$ (d.g.) gevonden. De laagst gerapporteerde bodemconcentratie zonder schadelijke effecten op deze wormen was 30 mg.kg^{-1} (d.g.), gebaseerd op een laboratoriumproef in een "zandige leemgrond" met 17% klei en 3,4% organische stof. De beperkte gegevens over andere soorten regenwormen geven geen significant grotere gevoeligheid voor koper aan. De gegevens uit laboratoriumstudies komen goed overeen met die uit veldstudies, waarbij schadelijke effecten op regenwormen zijn gerapporteerd bij bodemconcentraties van 50 tot 70 mg.kg^{-1} .

Gegevens over koperconcentraties in de bodem, die schadelijk zijn voor andere invertebraten en voor vertebraten die in het terrestrisch milieu leven, ontbreken.

Voor planten variëren de toxische concentraties in de grond van 25 tot 50 mg.kg^{-1} voor de meest gevoelige soorten en van 150 tot 400 mg.kg^{-1} voor de meeste andere soorten.

5.3. LANDBOUWGEWASSEN EN LANDBOUWHUISDIEREN

5.3.1. Landbouwgewassen

Behoeften en accumulatie

In Nederland wordt een minimum grondconcentratie van 4-5 mg $\text{HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$ (d.g.) beschouwd als voldoende voor "normale" groei en ontwikkeling van gewassen en ter voorkoming van koperdeficiëntie bij vee. Gemiddeld wordt 40-50 g koper per hectare per jaar opgenomen door gewassen uit de bodem, met een maximum van ca. 80 g per hectare per jaar.

In het algemeen accumuleren gewassen op gronden met verhoogde koperniveaus meer koper dan gewassen op referentiegronden, maar de concentratie in de planten is afhankelijk van de soort en de bodemparameters. Vaak wordt er geen duidelijke relatie gevonden tussen de concentratie in de plant en de bodem. In voedingsgewassen die geteeld zijn op havenslib of op klei gemengd met slib, met kopergehalten tot 270 mg.kg^{-1} (d.g.), was de concentratie in de eetbare delen $\leq 2,4$ maal het gehalte in gewassen die waren geteeld op referentiegronden met gehalten van ca. 15 mg.kg^{-1} (potproeven). Op één uitzondering na (aardappelen in een van de vier havenslibgronden) kwam de concentratie niet uit boven de huidige residu-toleranties (3 mg.kg^{-1} voor aardappelen en 20 mg.kg^{-1} voor andere groenten, op versgewicht basis) in Nederland.

In potproeven was het kopergehalte van gras afkomstig van sedimenten met 100-270 mg.kg^{-1} (totaal koper, d.g.) in een aantal gevallen hoger dan het huidige (per 1 juli 1987) maximaal geldende niveau in Nederland van 15 mg.kg^{-1}) in volledig voeder voor schapen; zoogdieren die het meest gevoelig zijn voor koper in het voeder. In een andere potproef in grond gemengd met slib (kopergehalte substraat 45-74 mg.kg^{-1}) was het gehalte in gras in een aantal gevallen ook hoger dan deze limiet. Het gehalte in gras geteeld op een zandige grond met kopergehalten van 60-208 mg.kg^{-1} (d.g.) (als gevolg

van behandeling met afvalslib) nam ongeveer met een factor 2 toe (van 7 naar 15 mg.kg^{-1} d.g.) vergeleken met de referentiegrond met 5 mg.kg^{-1} , in een veldproef. In gras afkomstig van een aantal locaties onder koperen hoogspanningsleidingen (HNO_3 -Cu gehaltes $7\text{-}59 \text{ mg.kg}^{-1}$) bleef het niveau in de meeste gevallen beneden de 15 mg.kg^{-1} . Het maximale kopergehalte in de voornoemde experimenten bedroeg in het gras ca. 25 mg.kg^{-1} d.g., beneden de laagste veevoederlimiet geldend voor landbouwhuisdieren, behalve schapen.

Toxiciteit

De opbrengst van landbouwgewassen (mais, bonen, spinazie, suikerbieten) bleek gereduceerd bij een HNO_3 -Cu concentratie van 82 mg.kg^{-1} in een zandgrond met pH-KCl 4,8 en 2,5% organisch materiaal (OM); bij 67 mg.kg^{-1} was alleen de spinazieopbrengst duidelijk verminderd (potproef). In de publicatie wordt niet vermeld in welke vorm het koper aan de grond werd toegevoegd. Vlinderbloemigen (Leguminosae) zijn gevoeliger, met toxische HNO_3 -Cu concentraties in de grond van $20\text{-}40 \text{ mg.kg}^{-1}$. Op basis van een significante negatieve correlatie tussen de opbrengst en de hoeveelheid EDTA-Cu in de bodem en een significantiegrens (wel of geen significante opbrengstreductie) van 10% werd in een veldproef met bonen een grenswaarde van ca. $20 \text{ mg EDTA-Cu.kg}^{-1}$ (d.g.) gevonden, uitgevoerd in een lemige zandgrond met 0,7% OM en een pH van 6,7 (koper toegevoegd als kopersulfaat of koperhydroxide). Dit gehalte komt overeen met $25 \text{ mg HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$ of $30\text{-}40 \text{ mg}$ totaal Cu.kg^{-1} (d.g.).

Voedingsgewassen en gras geteeld in potproeven op havenslib, fluviale kleigrond of een kleigrond gemengd met slib ondervonden geen schade bij kopersubstraat-niveaus tot 270 mg.kg^{-1} (d.g.), alleen in een mengsel van klei en slib was de opbrengst van 2 van de 7 onderzochte gewassen met ca. 15% gereduceerd bij 74 mg.kg^{-1} . In 4 verontreinigde sedimenten was de opbrengst van radijs gereduceerd bij sedimentconcentraties $\geq 112 \text{ mg.kg}^{-1}$,

maar het is twijfelachtig of dit effect specifiek door koper veroorzaakt werd gezien de relatief hoge concentraties aan andere metalen, met name cadmium.

5.3.2. Landbouwhuisdieren

Behoeften en accumulatie

Zoogdieren (koeien, schapen, varkens) en pluimvee hebben een minimum koperconcentratie van $4-10 \text{ mg.kg}^{-1}$ in het voeder nodig (d.g.) om deficiëntie te voorkomen. De absorptie, en daarmee de benodigde hoeveelheid hangt o.a. af van voederfactoren zoals andere spoorelementen en hoeveelheid en soort eiwitten. Bij zoogdieren wordt minder dan 10% van het ingenomen koper geabsorbeerd; zogende dieren absorberen meer koper. Bij herkauwers wordt de absorptie vooral verminderd door molybdeen en sulfaat, bij varkens is de accumulatie meer afhankelijk van zink en ijzer in het voeder.

Het meeste koper wordt in de lever opgeslagen. Binnen zekere grenzen neemt de concentratie in plasma en vlees niet toe met toenemende concentraties in het voeder, maar die in de lever neemt in zeer sterke mate toe. Zo nam de concentratie in vlees bij varkens die gedurende 10 weken voeder kregen met een concentratie van 500 mg.kg^{-1} nauwelijks toe, terwijl de concentratie in de levers ca. 100 maal toenam.

Toxiciteit

Van de zoogdieren zijn herkauwers meer gevoelig voor koper dan niet-herkauwers (varkens). Schapen zijn het meest gevoelig (vooral de "Texelaar"), tenminste op basis van het kopergehalte in het voeder. Bij schapen kan een gehalte van ca. 20 mg.kg^{-1} (ca. $0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag) en hoger toxische effecten geven, met inbegrip van sterfte door haemolysis. De toxiciteit kan worden tegengegaan door hoge gehalten molybdeen en sulfaat

in het voeder waarbij minder koper wordt geaccumuleerd. Een gehalte van 15 mg.kg⁻¹ in voeder wordt beschouwd als veilig voor schapen.

Rundvee kan gedurende langere tijd een gehalte van 70 tot 100 mg.kg⁻¹ in het voeder (ca. 1,1-1,5 en 2,1-3,0 mg.kg⁻¹ lich. gew. per dag voor respectievelijk mestvee en melkkoeien) tolereren.

Gebaseerd op een groot aantal studies is voor varkens een optimum (ten aanzien van voedselconversie en groeibevordering) kopergehalte in het voeder van 225 mg.kg⁻¹ (ca. 9 mg Cu.kg⁻¹ lich.gew. per dag) vastgesteld. Het effect van koper is sterk afhankelijk van de samenstelling van het voeder: 250 mg.kg⁻¹ in het ene type voeder kan aanleiding geven tot ernstige bloedarmoede, terwijl een gehalte van 500-600 mg.kg⁻¹ in een ander type voeder alleen een geringe reductie van de gewichtstoename veroorzaakt maar geen duidelijke toxische effecten. De symptomen van kopertoxiciteit worden gereduceerd of geëlimineerd door hoge zink- en ijzergehalten in het voeder. In het algemeen kan er een verminderde gewichtstoename optreden, maar schadelijke effecten zijn niet te verwachten bij varkens die voer krijgen met 500 mg Cu.kg⁻¹.

Voor kippen is het optimum kopergehalte in het voeder ten aanzien van voederconversie en groeibevordering ca. 150 mg.kg⁻¹. Gehalten hoger dan 200 tot 250 mg.kg⁻¹ reduceren meestal de voeselopname en de gewichtstoename en kunnen ook aanleiding geven tot andere schadelijke effecten. Evenals bij varkens is koper toxischer in een "semie-purified diet" (vermindering van de gewichtstoename bij toevoeging van slechts 80 mg.kg⁻¹) dan in een "conventional diet".

5.4. RISICO-EVALUATIE

Mensen

Gebaseerd op kopergehaltenes in voedsel, dranken (inclusief drinkwater) en omgevingslucht is de bijdrage van de inhalatoire blootstellingsroute aan het kopergehalte in het lichaam verwaarloosbaar, zelfs als het ingeademde koper volledig zou worden opgenomen. Om deze reden wordt alleen de orale blootstellingsroute betrokken in de risico-evaluatie voor de algemene bevolking.

Er zijn onvoldoende humane gegevens beschikbaar om een maximaal aanvaardbare dagelijkse inname van koper te kunnen vaststellen. Evenmin is er een geschikte chronische dierproef (resulterend in een dosis-zonder-effect) voorhanden die gebruikt kan worden voor het vaststellen van deze maximale inname. De enige beschikbare dosis-zonder-effect is afkomstig van een sub-chronische voedingsproef, een 1-jaarsstudie met honden (beagles), en bedraagt 8 mg.kg^{-1} lich.gew. per dag. Extrapolatie van deze waarde naar een voor de mens bij een levenslange blootstelling aanvaardbare inname met behulp van een veiligheidsfactor van 100 resulteert in een waarde van $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag. Deze waarde is slechts weinig hoger dan de op basis van balans-studies geschatte minimale behoefte van $0,02\text{-}0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag voor volwassenen.

Op grond van de gegevens uit hoofdstuk 4 kan geconcludeerd worden dat de totale dagelijkse inname van koper via de voeding (inclusief drinkwater en andere dranken) voor volwassenen alleen in extreme gevallen groter zal zijn dan 10 mg, overeenkomend met $0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag. Deze "maximale" dagelijkse inname ligt ca. 50 maal lager dan de dosis-zonder-effect afkomstig uit de subchronische voedingsstudie met honden. Rekening houdend met de levenslange blootstelling van de mens aan variërende achtergrond-niveaus van koper in voeding zonder bekende schadelijke effecten, wordt

deze veiligheidsmarge voldoende geacht en wordt $0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich. gew. per dag beschouwd als een aanvaardbare hoeveelheid bij een levenslange blootstelling.

Ter vergelijking volgt nu de benadering van de "Joint FAO/WHO Committee on Food Additives". In 1967 werd een voorlopigemaximaal aanvaardbare koperbelasting van $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag voorgesteld ("tentative value"), vooropgesteld dat de gehalten van bestanddelen als molybdeen en zink in het voedsel (waarvan bekend is dat deze het kopermetabolisme beïnvloeden) binnen de normale grenzen liggen (JECFA, 1967). Deze waarde ligt tienmaal hoger dan de door de FAO/WHO geschatte inname via het voedsel, maar de keuze ervan werd niet verder onderbouwd. Gebaseerd op (niet nader gespecificeerde) epidemiologische gegevens en gegevens over voedingsgewoonten van mensen, die aangeven dat een dagelijkse koperinname van 2-3 mg ($0,03\text{-}0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag) waarschijnlijk overschreden wordt door een belangrijk deel van de bevolking zonder merkbare schadelijke effecten, werd de eerder genoemde waarde van $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag herbevestigd als een "provisional value" voor een maximaal acceptabele inname vanuit alle bronnen (JECFA, 1974 en 1982). Gezien de minimale onderbouwing wordt deze FAO/WHO-norm niet overgenomen.

Bijzondere risicogroepen bij een relatief hoge inname van koper worden gevormd door:

- zuigelingen en jonge kinderen (vooral door de inname van vloeibaar voedsel en dranken, bereid met drinkwater met een hoog kopergehalte), door een relatief (ten opzichte van oudere personen) hoog koperniveau in de lever en een nog onvolledig ontwikkeld homeostase mechanisme;
- personen met de "ziekte van Wilson", door relatief hoge koperconcentraties in sommige weefsels ten gevolge van een verstoord homeostase mechanisme;

- personen met een glucose-6-fosfaat dehydrogenase deficiëntie, door een relatief laag niveau van gereduceerd glutathion.

Een risicogroep ten aanzien van een mogelijk optredende koperdeficiëntie bij een relatief lage koperinname, wordt gevormd door personen met het erfelijke "syndroom van Menkes", gezien de relatief lage mate van absorptie van koper.

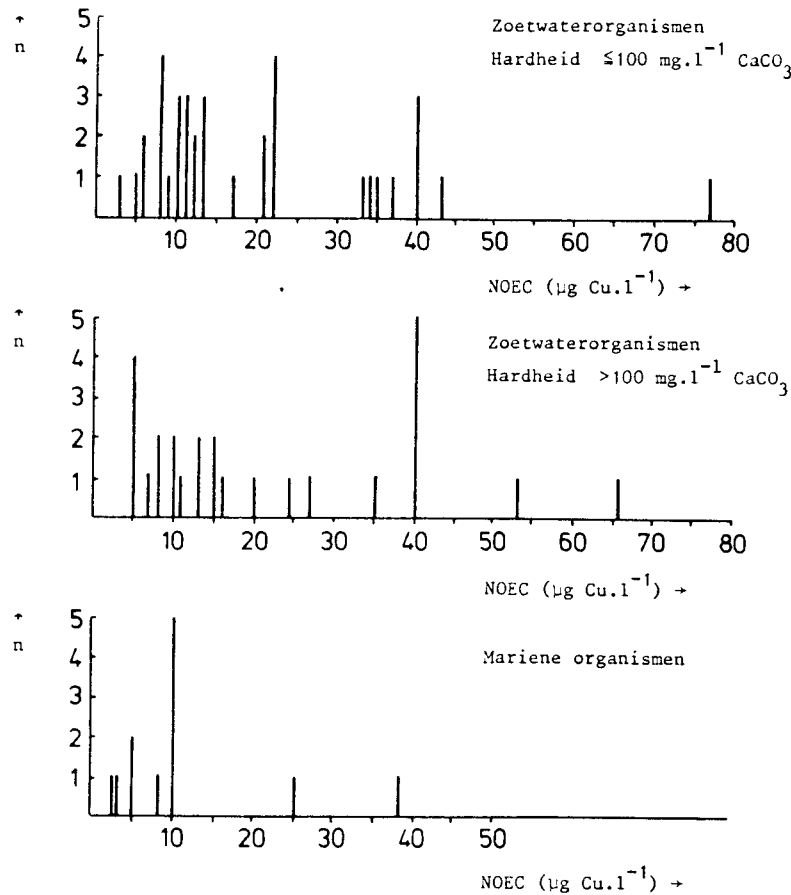
Aquatische organismen

Op dit moment zijn er geen algemeen geaccepteerde methoden voor extrapolatie van de resultaten van laboratoriumtoetsen (waarin meestal één soort getoetst wordt) naar natuurlijke ecosystemen. Voorlopig worden twee verschillende theoretische methoden toegepast om "veilige" niveaus voor het aquatische milieu te berekenen (Kooyman, 1985; Slooff et al., 1986). Op deze manier kan veel informatie worden verzameld over de mogelijke bruikbaarheid van deze extrapolatiemethoden, maar de resultaten kunnen alleen als indicatief worden beschouwd.

Beide methoden kunnen zowel de acute toxiciteitswaarden (LC50-waarden) als de chronische "no-observed effect-concentrations" (NOEC-waarden) gebruiken. Omdat voldoende NOEC-waarden uit langdurende toetsen beschikbaar zijn, werden alleen deze gebruikt om "veilige" concentraties voor zoetwaterorganismen (zowel voor zacht {hardheid $\leq 100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ } als hard {hardheid $> 100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ } water) en zoutwaterorganismen te berekenen.

In Figuur 5.1. is de verdeling van alle beschikbare NOEC-waarden in de drie verschillende aquatische milieus weergegeven (uitgedrukt in $\mu\text{g.l}^{-1}$ totaal kopergehalte). De NOEC-waarden zijn zowel qua niveau als qua spreiding tussen de onderscheiden groepen niet verschillend.

In tabel 5.1. zijn de resultaten van beide extrapolatie-methoden opgenomen.



Figuur 5.1. De verdeling van NOEC-waarden voor verschillende soorten waterorganismen in respectievelijk zacht en hard zoetwater en zeewater

Tabel 5.1. Afleiding van "veilige" waarden voor koper in het aquatische milieu (µg.l⁻¹) volgens Kooyman (1985) en Slooff et al. (1986)

	Zoetwater H ≤ 100	Zoetwater H > 100	Zeewater
<u>Slooff et al. (1986)</u>			
Laagste NOEC _{ss}	3	5	2,5
→ NOEC _{ss}	10,8	16,7	9,3
UF = 33,5 → "veilig"	0,3	0,5	0,3
<u>Kooyman (1985)</u>			
→ "veilig"	0,05-0,1*	0,007	0,001

ss: "single species": eco: "ecosystem"

UF: "Uncertainty Factor"

* : Als "veilige" chronische waarde is 0,05 µg.l⁻¹ berekend op basis van alle beschikbare NOEC-waarden en 0,1 µg.l⁻¹ op basis van deze waarden minus die van twee algensoorten die veel minder gevoelig waren in vergelijking met de overige getoetste organismen.

Gegevens afkomstig uit "veld"-toxiciteitsstudies (zowel in zacht als hard water) in het aquatisch milieu wijzen erop dat de NOEC_{eco} -waarden zoals berekend via de methode van Slooff et al. (ca. $10\text{--}15 \mu\text{g.l}^{-1}$) alleen een marginaal effect zullen hebben op zoetwater-ecosystemen. Enkele gevoelige soorten, bijvoorbeeld een aantal algensoorten, zullen schadelijke effecten ondervinden of volledig verdwijnen bij deze concentraties, maar door de verschuiving naar minder gevoelige soorten lijkt het ecosysteem als geheel niet ernstig bedreigd te zullen worden. De berekende NOEC_{eco} -waarden komen dus goed overeen met de gegevens uit veldstudies.

Het toepassen van de bij de methode van Slooff et al. (1986) behorende onzekerheidsfactor van 33,5 op de berekende NOEC_{eco} -waarden resulteert in berekende "veilige" concentraties van 0,3 en $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor respectievelijk zacht en hard water. Deze concentraties komen overeen met de laagst gerapporteerde achtergrondconcentraties in het milieu en zijn lager dan de effectieve concentraties die afkomstig zijn van veld- en laboratoriumstudies. Geconcludeerd wordt dat toepassing van de onzekerheidsfactor niet redelijk is in het geval van koper. De methode van Kooyman (1985) leidt tot nog lagere concentraties: $0,01\text{--}0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ en is daarom in dit geval niet geschikt om een realistische grenswaarde voor zoetwater vast te stellen.

De laagste NOEC_{ss} -waarde ($3 \mu\text{g.l}^{-1}$) wordt als veilig beschouwd, niet alleen voor zoetwater-ecosystemen als geheel maar ook voor afzonderlijke, gevoelige soorten. Deze waarde ("totaal koper") is gebaseerd op een doorstroomtoets in zacht water ($H = 38$). Gezien deze omstandigheden is het aannemelijk dat het overgrote deel van het aanwezige koper in oplossing was, zodat deze waarde beschouwd kan worden als $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ "opgelost koper". Ook veel van de overige toetsen werden uitgevoerd in een doorstroomstelsel, waarin in een aantal gevallen gebruik werd gemaakt van kunstmatig samengesteld water of van natuurlijk oppervlakte- of bronwater dat gefiltreerd was

en/of verdund met kraan- of gedeïoniseerd water. Het is aannemelijk dat ook in deze gevallen relatief veel van het aanwezige koper in opgeloste vorm aanwezig was. Volgens gegevens uit hoofdstuk 4 komt in oppervlaktewateren bij benadering eenderde deel van het totaal aanwezige koper voor in opgeloste vorm; de rest is gebonden aan bijvoorbeeld zwevend slib.

Op basis van deze gegevens en omdat voor de toxiciteit van koper vooral de opgeloste fractie bepalend is, wordt voor zoet oppervlaktewater een maximale concentratie van $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ opgelost koper aanbevolen, overeenkomend met ca. $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ totaal koper. Deze waarde is in overeenstemming met de gegevens uit veldstudies. Vanwege de overeenkomst tussen de NOEC_{ss} -waarden in zacht en hard water worden er geen verschillende, op de hardheid gebaseerde, maximale waterconcentraties aanbevolen.

Analoog aan de redenering die gebruikt is voor zoetwater en vanwege de overeenkomst tussen NOEC_{ss} -waarden voor zout- en zoetwater, wordt ook voor zeewater voorlopig een maximale concentratie van $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ opgelost koper, respectievelijk $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ totaal koper aanbevolen.

Er is bij de keuze van de voornoemde advieswaarde als bovengrens geen rekening gehouden met mogelijk optredende combinatie-effecten van koper met andere metalen en/of andere stoffen, vanwege de variabele resultaten in combinatietoetsen. Er is ook geen rekening gehouden met een mogelijke adaptatie van organismen aan verhoogde koperconcentraties, omdat bruikbare gegevens hierover ontbreken.

Het is niet mogelijk een concentratie aan te geven die voldoende hoog is voor de fysiologische behoeften van aquatische organismen in het algemeen (advieswaarde voor ondergrens). Voor tweekleppigen is er een smalle marge van ca. 10 gerapporteerd tussen het essentiële en toxische niveau, vergelijkbaar met die voor de mens en planten uit het terrestrisch milieu (kleiner of gelijk aan een factor 10). Als deze marge voor andere aqua-

tische organismen in dezelfde orde van grootte ligt, dan is het laagst gevonden achtergrondniveau (ca. $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, totaal koper) wellicht voor een aantal organismen te laag.

Terrestrische organismen

Landbouwgewassen hebben voor een normale groei en ontwikkeling een minimum bodemconcentratie aan $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ nodig van ca. 5 mg.kg^{-1} , hetgeen overeenkomt met een totaal kopergehalte in de bodem van $6\text{-}10 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dit gehalte is waarschijnlijk ook voldoende om koperdeficiëntie bij vee te voorkomen.

Er zijn geen geschikte extrapolatiemethoden beschikbaar die gebruikt kunnen worden om een maximaal acceptabele concentratie van koper in de bodem vast te stellen. De methode van Kooyman (1985) wordt niet geschikt geacht vanwege de grote spreiding in de resultaten van de toxiciteitsstudies.

Voor regenwormen is de laagst gerapporteerde toxische concentratie 35 mg.kg^{-1} (totaal koper) na 6 weken blootstelling, in een zandige leemgrond (geen gegevens over bodemparameters). De laagste NOEC-waarde is 30 mg.kg^{-1} , in zandige leemgrond met 17% klei en 3,4% organische stof.

De meest gevoelige planten (zie landbouwgewassen) ondervinden schadelijke effecten bij $25\text{-}40 \text{ mg HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$. Bij bonen werd een opbrengstreductie gevonden bij een EDTA-Cu concentratie vanaf ca. 20 mg.kg^{-1} in een lemige zandgrond met 0,7% organische stof. Deze concentratie komt naar schatting overeen met $25 \text{ mg HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$ en met $30\text{-}40 \text{ mg totaal Cu.kg}^{-1}$ (d.g.).

Schadelijke effecten op processen in de bodem waar micro-organismen bij betrokken zijn, treden waarschijnlijk beneden de 100 mg.kg^{-1} niet op. Gegevens over andere bodemorganismen ontbreken. Gebaseerd op deze gegevens wordt als ondergrens (minimum benodigd gehalte met betrekking tot de fysiologische behoefte van organismen) $5 \text{ mg HNO}_3\text{-Cu}$ aanbevolen; dit komt voor de meeste gronden overeen met ca. 10 mg.kg^{-1} totaal koper (d.g.). Als bovengrens (maximaal aanvaardbare concentratie met betrekking tot toxiciteit

voor bodemorganismen en planten) wordt 30 mg.kg^{-1} (totaal koper, d.g.) aanbevolen voor gronden met een organische stofgehalte van minder dan 5%, alsook voor gronden die gebruikt worden voor het laten grazen van schapen of voor het telen van gras of andere voedergewassen die bestemd zijn voor schapen (met name Texelaars). Voor gronden met hoge pH en/of hogere organische stofgehalte zijn hogere gehalten aanvaardbaar, bijv. 50 mg.kg^{-1} . Bij deze koperconcentraties in de bodem zal de accumulatie in gewassen geen risico inhouden voor vee, inclusief schapen. Gezien de gegevens over de relatieve inname van grond ten opzichte van de hoeveelheid voeder tijdens het grazen worden ook in dit opzicht geen problemen verwacht. Op basis van proefdiergegevens, inclusief die betreffende landbouwhuisdieren, is er bij deze concentraties ook geen risico te verwachten voor in het wild levende dieren (zoogdieren, vogels).

Door de LAC (1986) zijn signaalwaarden gegeven, zijnde de grenzen waarbij mogelijk m.b.t. de landbouw nadelige effecten op kunnen treden (zie tabel 1.5.). De bovengenoemde geadviseerde bovengrens van 30 mg.kg^{-1} blijkt in overeenstemming met de signaalwaarde voor grasland.

Recentelijk is er in beleidsnota's over de kwaliteit van de bodem (inclusief de onderwaterbodem) veel aandacht besteed aan de normstelling voor milieuverontreinigende stoffen in relatie tot andere bodemparameters, in het bijzonder het organische stofgehalte en het kleigehalte (NOB, 1986; VROM, 1986, 1987; VTCB, 1986). In deze nota's wordt voorgesteld de normstelling voor koper en andere zware metalen (in ieder geval de referentiewaarden, indicatief voor een "goede" bodemkwaliteit) te koppelen aan de twee voornoemde bodemparameters. Voor koper is de meest recent voorgestelde berekeningswijze als volgt (VROM, 1987):

$$[\text{Cu}] = \{15 + 0,6 \times (\% \text{ organische stof} + \% \text{ klei})\}$$

De voorlopige referentiewaarde voor koper in een hypothetische "standaard-bodem" (organische stofgehalte 10%; kleigehalte 24%) wordt volgens deze berekeningswijze op 36 mg.kg^{-1} gesteld (zie tabel 1.3.).

Er zijn echter slechts enkele toxiciteitsgegevens waarbij de gehalten aan organisch materiaal en klei in de bodem gegeven zijn. Om deze reden wordt het niet mogelijk geacht de voorgestelde benadering op bruikbaarheid te toetsen; wel zijn de door VROM (1987) voorlopig voorgestelde referentiewaarden voor een "goede" kwaliteit van enige hypothetische gronden niet in strijd met de in dit document geadviseerde bovengrenzen. Niettemin wijzen de basisgegevens in het geval van koper op een grotere invloed van het organische stofgehalte op de toxiciteit dan het kleigehalte.

Het belang van het organische stofgehalte werd eerder door Lexmond et al. (1982) aangegeven: "schade" werd onwaarschijnlijk geacht bij een Cu/C verhouding van 2-3 (op zandgronden; zie par. 3.2.). Onder de aanname dat ca. de helft van het totale kopergehalte met HNO_3 extraheerbaar is, komt de advieswaarde van maximaal 30 mg.kg^{-1} in gronden met 1% resp. 5% organische stofgehalte overeen met een Cu/C-waarde van ca. 3 resp. 0,6. Ofschoon de geadviseerde bovengrens dus overeenstemt met de benadering van Lexmond et al. (1982), kan op basis van de huidige kennis niet nader worden aangegeven op welke wijze de bovengrens gerelateerd kan worden aan het organische stofgehalte en eventueel ook aan het kleigehalte.

6. MOGELIJKHEDEN EN KOSTEN VAN EMISSIEBEPERKING

In dit hoofdstuk wordt aangegeven, welke (veelal technische) mogelijkheden er zijn om de in hoofdstuk 2 genoemde emissies te beperken. Vooral de grotere en dus voor het milieu meer van belang zijnde emissies worden behandeld. Daarbij wordt zo mogelijk aangegeven, welke kosten met de genoemde emissiebeperking zijn gemoeid.

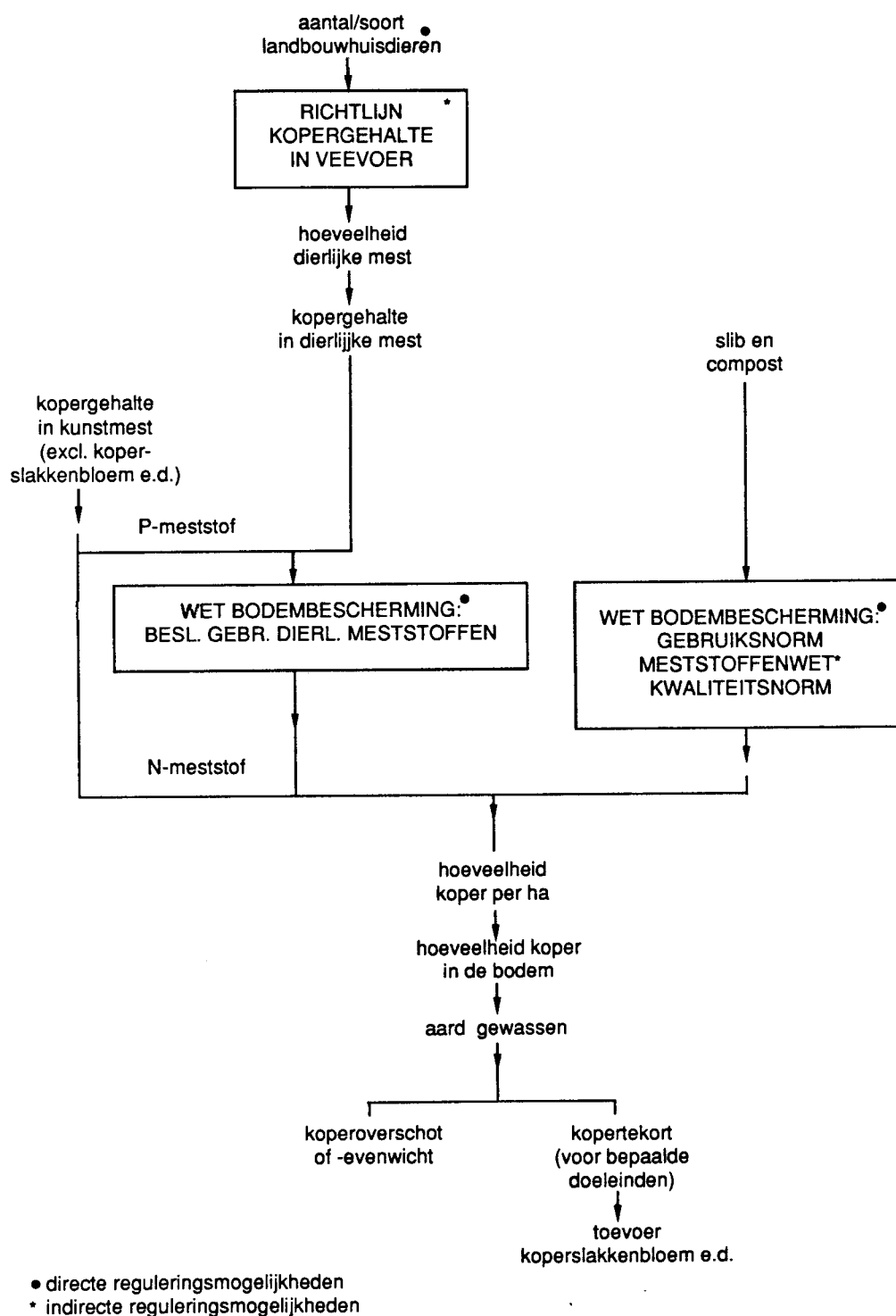
6.1. LANDBOUW

6.1.1. Algemeen

Een aantal maatregelen dat reeds genomen is dan wel in de nabije toekomst genomen zal gaan worden, heeft zijn invloed op de huidige en in de toekomst te verwachten koperemissie in de landbouw. Voorbeelden zijn de invoering van de Meststoffenwet, de wet Bodembescherming en de richtlijnen aangaande de toegestane hoeveelheid koper in veevoeder. De eerste twee genoemde zullen via een gefaseerde normstelling zeker tot het jaar 2000 een veranderend beeld met betrekking tot de koperemissies in de landbouw teweeg brengen. De normstelling wordt gefaseerd ingevoerd, ondermeer om de veehouderij zich met behoud van economisch perspectief te laten aanpassen aan de nieuwe situatie.

Figuur 6.1. geeft een beeld van de invloed van een aantal maatregelen op de koperhoeveelheid welke uit meststoffen aan de bodem wordt toegediend. De richtlijn voor het kopergehalte in veevoeder beïnvloedt zowel het kopergehalte in dierlijke mest als de geproduceerde hoeveelheid dierlijke mest, daar meer mest zal worden geproduceerd om dezelfde groeieresultaten te verkrijgen. Middels de Wet Bodembescherming wordt de hoeveelheid mest, welke per hectare mag worden toegediend (vooralsnog gebaseerd op een norm voor fosfaat), gereguleerd. Dit gebeurt eveneens voor de toegestane gehal-

tes van koper in zuiveringsslib en compost en doseringshoeveelheden van deze stoffen.



Figuur 6.1. Reguleringsschema met betrekking tot de koperhoeveelheid uit meststoffen naar de bodem

Als gevolg van het Meststoffenbesluit neemt de hoeveelheid dierlijke mest, die per ha op het land wordt gebracht, af. Er kan herverdeling van de mest plaats vinden, maar een zeker overschot is te verwachten. Indien wordt uitgegaan van 110 kg P_2O_5 op bouwland en 30 kg P_2O_5 op grasland, dan wordt de belasting met dierlijk (incl. biggenmest) maximaal 430 ton per jaar.

6.1.2. Veevoeder en dierlijke mest

Per 1 juli 1986 is kopertoevoeging aan voeders voor mestvarkens vanaf 16 weken terwille van het groeibevorderende effect verboden. Tot 16 weken is in de voeders een kopergehalte van 175 mg.kg^{-1} nog toegestaan. Verlaging van de koperemissie in de landbouw zou in principe mogelijk zijn door verbetering van de voederconversie anders dan middels koper, vermindering van het kopergehalte in het voeder, en beperking van het aantal landbouwhuisdieren. Ten behoeve van het eerste punt wordt reeds onderzoek uitgevoerd. Verbetering van de hygiëne in stallen heeft een gunstig effect, maar het is de vraag in hoeverre dit een extra effect is naast kopertoevoeging of in hoeverre het ter vervanging van koper kan dienen.

In principe zou vermindering van het kopergehalte in het startvoeder voor mestvarkens nog mogelijk zijn. Jongbloed (1985) geeft een schatting van de reductie van de koper-uitscheiding bij diverse kopergehalten in het voeder. Hieruit kan berekend worden dat bij een verlaging van het kopergehalte in biggenvoeder van 175 naar 35 mg.kg^{-1} een vermindering van de koperemissie op zal treden van ca. 85 ton. Verlaging van dit gehalte van 175 naar 35 mg.kg^{-1} zal zeer waarschijnlijk de groeieresultaten negatief beïnvloeden. Dit heeft een direct economisch gevolg voor de varkenshouderij-bedrijven. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat een gehalte van 35 mg Cu per kg voeder minimaal noodzakelijk is om aan de fysiologische behoefte van deze biggen te voldoen. Overigens schommelt de rentabiliteit van de bedrijven sterk in de tijd. Toevoeging van koper kost per varken f.0,25 en levert een

winst van f.5,- à f.6,- op (Van de Aar, 1986).

Middels op de Wet Bodembescherming gebaseerde AMvB's wordt de hoeveelheid P_2O_5 , die per ha op het land mag worden gebracht, vastgelegd. Dit betekent op termijn, dat (vanwege de huidige samenstelling) minder mest per ha op het land kan worden gebracht dan nu (soms) gebeurt. Deze vermindering zou door een boer ondermeer kunnen worden bereikt door een vermindering van de veestapel. Voor de veevoederindustrie zou dit een afzetvermindering betekenen. Als reactie hierop is het denkbaar, dat door de veevoederindustrie naar een verlaging van het fosfaatgehalte in veevoeder wordt gestreefd. Hierdoor zou meer mest met een lager fosfaatgehalte op het land kunnen worden gebracht. Volgens berekening (Van de Aar, 1986) zou dit 20% meer mest kunnen opleveren, waardoor ook weer 20% meer koper per ha op het land zou kunnen worden gebracht.

In verband met de nieuwe wetgeving zou het ook mogelijk zijn dat er een verschuiving gaat optreden van varkensmesterijen naar -fokkerijen. Deze bedrijven produceren minder mest; fokvarkens krijgen boven de fysiologische behoefte geen koper toegediend.

Mogelijkheden om de koperemissie vanuit dierlijke meststoffen en overige meststoffen te verminderen, zullen nauw aan elkaar gerelateerd zijn. Zie hiervoor paragraaf 6.1.3.

6.1.3. Meststoffen, anders dan dierlijke mest

Ter bestrijding van koperdeficiëntie in bodem en gewas wordt plaatselijk extra koper gedoseerd. Dit gebeurt vooral met koperslakkenbloem, met name in de weidegebieden van Friesland. Door de Wet Bodembescherming en de Meststoffenwet zal het geregistreerde mestoverschot in Nederland toenemen en daarmee de accumulatie van koper in de bodem afnemen. Indien dierlijke mest of zuiveringsslib in plaats van koperslakkenbloem zou kunnen worden

gebruikt als koperbemesting, zou dit de netto koperaccumulatie in de Nederlandse bodem nog verder kunnen verminderen.

Met koperslakkenbloem wordt ca. 3,5 kg koper per hectare per 6-10 jaar toegediend; gezien de relatief geringe uitspoeling en dus optredende accumulatie in de bovenlaag, is het niet ondenkbaar dat dit autonoom afneemt. Als vervanging door dierlijke mest zou hiervoor (vanwege het relatief hoge kopergehalte) met name biggenmest in aanmerking komen. De totale hoeveelheid biggenmest in 1984 was 955 kton (LEI/CBS, 1986), welke 110 ton koper bevatte. De totale hoeveelheid koper in koperslakkenbloem was 168 ton, zodat met biggenmest maximaal 65% van de koperslakkenbloem zou kunnen worden vervangen. Directe vervanging door biggenmest resulteert echter in een fosfaatgift die boven de norm voor jaarlijkse toediening van P_2O_5 per hectare ligt (thans voor grasland $250 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$). De afzetbare hoeveelheid koper is dus afhankelijk van de norm voor fosfaat (tabel 6.1.):

Tabel 6.1. Relatie tussen de norm voor jaarlijkse toediening van fosfaat per hectare, de afzetbare hoeveelheid biggenmest en de overeenkomende hoeveelheid koper per hectare

Norm $\text{kg } P_2O_5 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$	70	80	90	100	110	175	200
Biggenmest (ton)	21,2	24,2	27,3	30,3	33,3	53,0	60,6
Koper (kg)	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	3,5	4,0

De fosfaatsnorm zal in de komende jaren worden verlaagd (tabel 6.2.); de norm na het jaar 2000 is nog niet vastgelegd, maar zal naar verwachting tussen 70 en $110 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$ liggen. Volgens de huidige norm zou, uitgaande van een samenstelling van het biggenmest van 6% droge stof, een kopergehalte van $66,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (bij een kopergehalte in voeder van $175 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Prins, 1987) en 5,5% P_2O_5 in de droge stof, op grasland 60,6 ton biggemest per jaar kunnen worden opgebracht. Dit komt overeen met 4 ton koper en ligt

dus boven de hoeveelheid die in de praktijk gebruikelijk wordt toegevoegd. Gesteld dat de norm $110 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$ wordt, zou 33,3 ton biggenmest (2,2 kg koper) per jaar kunnen worden opgebracht; om toch de vereiste 3,5 kg koper per hectare te bereiken, zou dus vaker gedoseerd kunnen worden.

Het kopergehalte in zuiveringsslib is gemiddeld $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.s.. De Richtlijn van de Unie van Waterschappen bepaalt de jaarlijks maximaal toelaatbare dosering van zuiveringsslib op grasland op $1 \text{ ton d.s.} \cdot \text{ha}^{-1}$. Per jaar zou dus met zuiveringsslib van gemiddelde samenstelling 600 g koper kunnen worden opgebracht. Dit betekent dat 6 jaar gedoseerd zou moeten worden om 3,5 kg koper op te brengen, afgezien van normen voor andere zware metalen. Voor cadmium zal bijvoorbeeld een te hoge belasting plaats vinden (Ros en Slooff, 1987).

Tabel 6.2. Normen voor hoeveelheid fosfaat per hectare per jaar

	1987-1990	1991-1994	1995-2000
Cultuurgronden			
- grasland	250	200	175
- snijmaïs	359	250	175
- bouwland	125	125	125
Overige gronden	70		

De hiergestelde vervanging van koperslakkenbloem door dierlijke mest of zuiveringsslib betreft een zuiver theoretische benadering; vervanging zal (met name voor dierlijke mest) hoge transportkosten inhouden. Bovendien heeft deze vervanging economische gevolgen voor het enige Nederlandse bedrijf dat koperslakkenbloem produceert.

Met betrekking tot fosfaatmeststoffen zal invoering van een schoon fosforzuurproces de hoeveelheid koper, die in de kunstmest terecht komt, verminderen.

6.1.4. Bestrijdingsmiddelen

Momenteel wordt door de LAC-werkgroep voor Bodem- en Gewasonderzoek een studie uitgevoerd naar vervangingsmogelijkheden voor metaalhoudende bestrijdingsmiddelen. Voor een groot aantal koperhoudende bestrijdingsmiddelen bestaan er alternatieven. De problematiek rond toepassing spitst zich vooral toe op een vaak minder effectieve werking, het eerder optreden van resistentie en een geringere bedrijfszekerheid (vaak dienen 2-3 middelen afwisselend te worden toegepast).

6.2. INDUSTRIE

6.2.1. Metaalindustrie

Metaalindustrie

De lozing bij bedrijven, die processen hebben voor de oppervlaktebehandeling van metalen, kan worden tegengegaan door een pakket van maatregelen, zowel procesgeïntegreerd (spaarbaden, elektrolyse e.d.) als in de vorm van eindzuivering (ONO's, ionenwisseling). Uit berekeningen m.b.v. een computermodel (Ros, 1986) kan worden geconcludeerd, dat het voor vrijwel alle bedrijven mogelijk is om tegen kosten variërend van enkele guldens tot 300 guldens (gemiddeld f.150) per verwijderde kg zware metalen een totale eindvracht van minder dan 50 kg.jaar^{-1} te bereiken, uitgaande van een situatie zonder maatregelen. Een schatting van het aantal bedrijven, dat (naast andere metalen koper loost, komt op ca. 300 bedrijven. Slechts een gedeelte van de hiervoor genoemde 50 kg is koper, naar schatting 10 tot 20 kg. Het moet op basis hiervan mogelijk worden geacht, dat de lozing van de metaalproduktenindustrie wordt teruggebracht tot maximaal 5 ton.jaar^{-1} . De meeste bedrijven hebben reeds maatregelen getroffen. Verdergaande maatregelen zijn relatief duurder: deze kosten worden geschat op f.400 per verwijderde kg

zware metalen.

De emissie naar de lucht kan worden beperkt door toepassing van stofafscheimers, zoals cyclonen, doekfilters en E-filters. In een aantal gevallen is het mogelijk met een doekfilter of E-filter i.p.v. een cycloon of na een cycloon een lagere emissie te bewerkstelligen. Aangezien geen gedetailleerd overzicht van de bronnen aanwezig is, kan de te bereiken emissiebeperking slechts globaal worden geschat op 1-2 ton.jaar⁻¹. Wellicht is een gedeelte hiervan reeds gerealiseerd. De kosten zijn onbekend.

Scheepswerven

Er zijn diverse maatregelen denkbaar om de uitworp vanuit dokken tegen te gaan of te verminderen (CMO, 1983; VROM, 1986). In de eerste plaats door verbetering van de dokvloerdiscipline. Dit houdt ondermeer in het verwijderen van grit met oude en nieuwe verf voordat het in contact kan komen met water, het afdichten van dilatatievoegen, het niet meer gebruiken van koperslak als gritmateriaal en het aanstellen van een milieucoördinator, met name voor het houden van toezicht. Het is niet precies duidelijk, wat met dokvloerdiscipline kan worden bereikt en in hoeverre dit reeds is gerealiseerd. Wel zijn er schattingen gemaakt van de mogelijk te bereiken uitworp per gemiddeld schip (CMO, 1983). Deze cijfers worden gepresenteerd in tabel 6.3.

Tabel 6.3. Uitworp van koper bij vergaande dokvloerdiscipline

	Drijvend dok (kg per schip)		Gegraven dok (kg per schip)		Uitworp (ton.jaar ⁻¹)	
	Water	Lucht	Water	Lucht	Water	Lucht
Lozing grit/verf	5		2		3,4	
Verwaalde verf	10	2	5	25	7	6,2
Uitloging dok			11		2,2	
Verlies gritmateriaal	0,5		0,5		0,4	
Totaal	15,5	2	18,5	25	13	6,2

Momenteel wordt een studie uitgevoerd naar de resultaten van dokvloerdiscipline, met name op de kwaliteit van baggerslib bij de werven. De resultaten hiervan zijn nog niet bekend.

Zwaardere maatregelen houden in de invoering van een gesloten verfsysteem, een gesloten en automatisch straalsysteem en aanpassing van de dokken. De kosten zijn in de betreffende bedrijfstakstudie (VROM, 1986) voor een modelbedrijf geraamd op 24 miljoen gulden voor de investeringen (3 dokken) met daarbij nog eens 9 miljoen gulden voor aanpassingen aan de dokken. de jaarlijkse kosten komen op 4,5 miljoen gulden per jaar. Hiermee wordt de uitworp uit de dokken tot een minimum beperkt, naar schatting tot minder dan 1 ton.jaar⁻¹ voor alle scheepswerven.

Maatregelen om de uitloging van koper uit scheepswanden te beperken kunnen slechts inhouden het kiezen voor alternatieve stoffen met dezelfde werking. Deze zijn niet beschikbaar. Het verdient aanbeveling nauwkeuriger uit te zoeken in welke mate de diverse bronnen daadwerkelijk bijdragen, alvorens tot de eerder genoemde zware maatregelen zou worden besloten. Hierbij dient overigens de kanttekening gemaakt te worden dat de laatste jaren een duidelijke vermindering van de activiteiten in de scheepsreparatie optreedt, met name de capaciteit in de drijvende dokken neemt af. Als gevolg hiervan is een daling van de totale koper-emissie te verwachten.

6.2.2. Chemische industrie

De belasting van het milieu als gevolg van de nat-chemische verwerking van fosfaaterts kan op twee manieren worden beperkt:

- geen lozing gips
- toepassing van het schoon fosforzuurproces

De betreffende bedrijven hebben tot 1 juli 1988 vergunning voor de lozing

van het fosforgips. Dit gips bevat koper, maar ook andere zware metalen zoals cadmium. Niet meer lozen zou neerkomen op ofwel opslag van het gips, ofwel hergebruik. De opslag kost naar schatting f.20,- per ton gips (Kuijvenhoven, 1986), hetgeen neerkomt op naar schatting f.50 miljoen per jaar. Vooralsnog moeten de mogelijkheden van hergebruik niet erg hoog worden ingeschat (Ros en Sooff, 1987).

Er is een "schoon" fosforzuurproces in ontwikkeling (Berenschot, 1987), waarbij het grootste deel van de zware metalen in een afvalstroom met beperkt volume terecht komt en het gips, alsmede het produkt, veel minder zware metalen bevat. Hoeveel minder koper dit zal zijn is niet goed bekend: in de eerste plaats, omdat het proces nog in ontwikkeling is en in de tweede plaats, omdat de aandacht in de eerste plaats uitgaat naar cadmium. In tabel 6.4. is een schatting gegeven voor de kopervrachten met dit proces, dat op zijn vroegst in 1993 operationeel kan zijn. De kosten worden geraamd op ca. f.20 miljoen per jaar. Overigens worden nog alternatieve processen beschouwd, waarvan de invloed op koper onbekend is.

Tabel 6.4. Mogelijke emissiereductie met een schoon fosforzuurproces (ruwe schattingen)

Stroom	Hoeveelheid in kton.jaar ⁻¹	Cu-vrachten ⁻¹ in ton.jaar
Fosfaaterts	1500	50,5
<u>Huidige situatie:</u>		
Fosforzuur (P ₂ O ₅)	400	39,5
Gips	2100	11,0
<u>Met nieuw proces:</u>		
Fosforzuur (P ₂ O ₅)	400	5
Gips	2100	2,5
Afval zware metalen	1	43

Aangezien met het schoon fosforzuurproces ook veel minder koper in het produkt terecht komt, betekent het gebruik hiervan in Nederland een evenredige vermindering van de bodem met fosfaatkunstmest en indirect via de

voederfosfaten met de dierlijke mest.

Voor de verwerking van titaanerts is een nieuw proces in ontwikkeling (Schuiling-procédé), waardoor lozing van zware metalen kan worden voorkomen. Ook hiervoor geldt echter, dat het naar verwachting pas in ca. 1993 operationeel kan zijn. Bovendien spelen er nog problemen rond internationale afspraken omtrent sulfaatlozingen. Een alternatief is voorbewerking elders. De totale investering voor deze laatste oplossing wordt geschat op f.200 miljoen, hetgeen een vermindering van de koperlozing met ca. 1,8 ton.jaar⁻¹ oplevert.

6.2.3. Overige industrie

Van de overige industrieën zijn te weinig specifieke gegevens bekend om tot een analyse van de technische mogelijkheden voor beperking van de lozingen te komen. In principe zijn er, soms vergelijkbaar met de metaalprodukten-industrie, technieken beschikbaar. Ook zal de ontharding van water een zekere invloed hebben. Volgens de verwachtingen voor 1990 in het IMP 1985-1990 blijven de meeste lozingen gelijk. Slechts voor de categorie textiel-industrie en "diverse" wordt een vermindering van 0,2 ton.jaar⁻¹ voor elk verwacht.

6.3. DIFFUSE BRONNEN

6.3.1. Waterleidingen

Het koper-oplossend vermogen van drinkwater kan worden verminderd door ontharding (Van den Hoven, 1984; Graveland, 1987). Het centraal ontharden van drinkwater wordt sinds enkele jaren steeds meer uitgevoerd. Dit zal de komende jaren worden voortgezet, zodat een verdere vermindering van de

hoeveelheid koper in drinkwater kan worden verwacht. Het is moeilijk dit kwantitatief aan te geven, aangezien er geen directe relatie is vastgesteld tussen hardheid en koper-oplossend vermogen. Wel is er een relatie tussen pH, het totaal anorganisch koolstofgehalte en het koper-oplossend vermogen (Van den Hoven, 1984).

Op basis van enkele experimenten met Amsterdams water (Graveland, 1987) en een overzicht van koper-concentraties in diverse bronnen met daarbij gegevens over de hardheid (Haring, 1984) wordt geschat, dat gemiddeld over het gehele land een vermindering van ca. $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ kan worden bereikt bij een vermindering van de hardheid met 1 meq.l^{-1} . Dit leidt tot een vermindering van het koper-oplossend vermogen voor het gemiddelde van het Nederlandse drinkwater van ca. 30%.

De kosten, die met de ontharding zijn gemoeid, bedragen afhankelijk van de grootte van de installatie 3-15 cent per m^{-3} te ontharden water als kapitaalslasten met daarbij ca. 1,5 cent per m^{-3} exploitatiekosten per meq.l^{-1} hardheid, die wordt weggenomen. In de praktijk wordt deze kostenstijging echter ruimschoots goedgemaakt door een langere levensduur van en minder onderhoud aan apparaten (Graveland, 1987).

6.3.2. Huishoudens en rwzi's

Als gevolg van veranderingen in bevolkingsaantal, waterverbruik, percentage koperen leidingen, voortgang van aansluitingen op rwzi's en ontharding van drinkwater zijn er enige wijzigingen te verwachten; ook de vermindering van industriële lozingen kan nog enige invloed hebben. Grote verschuivingen zal dit echter niet teweeg brengen. Het kopergehalte in het slib zal iets lager komen te liggen (zie hfdst.8).

6.3.3. Leidingen treinen en trams

Er zijn geen studies bekend, waarbij de mogelijkheden van emissiebeperking bij deze bronnen is onderzocht. Gezien e in 1987 op stapel staande uitbreidingen van het spoorwegnet, kan een toename met ca. 4%, oftewel ca. 1,5 ton.jaar⁻¹ worden verwacht. Opgemerkt moet echter worden, dat de getallen tamelijk onnauwkeurig zijn. Doordat men de beschikking hoopt te krijgen over een nauwkeurige meettechniek voor de dikte van de leidingen (met laser-optiek) hoopt men binnen drie jaar nauwkeuriger cijfers beschikbaar te hebben.

6.3.4. Scheepvaart

Er zijn geen maatregelen bekend om de uitloging uit scheepswanden te voorkomen of te beperken. Alternatieven zijn ook (nog) niet voorhanden: indien de toepassing van organotinverbindingen wordt teruggedrongen, wordt juist een toename van het kopergebruik verwacht. Wellicht kan bij onderhoud van pleziervaartuigen de opvang van afval de emissie reduceren.

6.3.5. Overige diffuse bronnen

Een vermindering van de uitworp naar het milieu als gevolg van het gebruik van koperzouten bij de verduurzaming van hout zou slechts kunnen worden gevonden bij andere middelen. Voorzover deze er al zouden zijn, zouden effecten tegen elkaar moeten worden afgewogen.

De afgifte uit oeverbeschermingsmaterialen kan worden beperkt door deze materialen niet meer te gebruiken. De uitworp zal overigens slechts geleidelijk verminderen, omdat de uitloging uit reeds gebruikte materialen nog lange tijd voortgaat. Er zijn geen gegevens over de mogelijke extra kosten bij gebruik van andere materialen.

6.4. AFVALVERWERKING

6.4.1. Huishoudelijk afval

Bij de verbranding van huishoudelijk afval moet de komende jaren de emissiebeperking van gasvormige componenten worden aangepakt. Dit kan worden gerealiseerd door wassystemen, waardoor ook het vangstrendement van stoffeeltjes (met daaraan koper) wordt verhoogd. Het ligt in de verwachting, dat dit halverwege de negentiger jaren kan worden bereikt. Als gevolg hiervan zullen de koper-emissies naar verwachting afnemen tot naar schatting ca. 70% van het huidige niveau, ofwel tot ca. 2 ton.jaar⁻¹. Afhankelijk van de behandeling van het waswater, wordt naar verwachting een klein gedeelte hiervan geloosd. Aangezien deze ontwikkeling al in gang is gezet, behoeven hieraan voor koper geen kosten te worden verbonden.

Een vermindering van de hoeveelheid koper, die met compost uit huishoudelijk afval op de bodem terecht komt, zal worden bereikt door de reeds geplande invoering van strenger wordende eisen ten aanzien van zware metalengehaltes in compost. Dit betekent dat, na een periode waarin compost uit scheidingsinstallaties nog zal zijn toegestaan (tot 1989), op termijn nog slechts compost uit een gescheiden ingezamelde fractie van huishoudelijk afval (organisch/niet-organisch materiaal) zal kunnen worden afgezet. Uitgaande van een gelijk blijvende hoeveelheid compost, met een kopergehalte zoals wordt gevonden in de organische fractie (ca. 43 mg.kg⁻¹), kan een belasting van de bodem van 0,2 ton per jaar worden berekend.

6.4.2. Zuiveringsslib

De belasting van de bodem met koper in zuiveringsslib kan (behalve door eerder genoemde maatregelen om de gehalten te reduceren) worden verminderd door dit slib niet meer voor nuttige toepassingen in te zetten, maar te

verbranden of gecontroleerd te storten. Storten kost f.400-700 per ton droge stof, inclusief ontwatering en transport. Verbranding kost f.500-900 per ton droge stof, inclusief storten van de reststof. Daarnaast zijn er in principe nog reinigingstechnieken denkbaar (bacteriële logging, zuurextractie en ionenwisseling).

6.4.3. Baggerspecie

Voor de verwijdering of fixatie van zware metalen uit baggerspecie zijn flotatie, ionenwisseling, zuurlogging, immobilisatietechnieken, thermische technieken en hydrocyclonage in beschouwing genomen (Rijnmond, 1985). Geconcludeerd werd, dat vrijwel alle technieken selectief zijn. In principe zijn ze bruikbaar voor het sterkst verontreinigde klasse 4 slib. De hydrocyclonage biedt nog het meeste perspectief (TNO, 1985). Een schatting van de investeringskosten, gebaseerd op een dergelijke installatie bij Hoogovens, komt globaal op f.40,- per ton slib (op droge stof basis); de exploitatiekosten liggen op ca. f.20,- per ton droge stof.

6.4.4. Metaalhydroxydeslib

Een alternatief voor afvoer van dit slib is verwerking met terugwinning van de zware metalen daarin. Een van de mogelijkheden hiertoe is extractie. De kosten voor een centrale behandeling van alle in Nederland geproduceerde slib komen op f.500-1500 per ton slib (Bolt, 1984). Afvoer is vooralsnog goedkoper.

6.5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In tabel 6.5. zijn de belangrijkste maatregelen en te verwachten emissiereducties vermeld.

Een aantal maatregelen passen binnen reeds in gang gezet beleid zoals voor de voorscheiding bij composteren. Daarbij is er sprake van autonome ontwikkeling. Over het totaal gezien is de autonoom te verwachten reductie enigszins beperkt, hoewel een aantal van de overige maatregelen ook reeds in discussie is, veelal omdat ze om andere redenen dan beperking van de koperemissie gewenst zijn. Zo geldt dit ondermeer voor de ontharding, waarvoor de kosten bovendien kunnen worden weggeschapt tegen een aantal baten. Het geldt evenzeer voor de grote industriële lozingen: in dezelfde stromen komen ook andere metalen voor, die voor meer problemen zorgen. Zo draait de discussie bij de kunstmestindustrie in feite om cadmium en bij de titaanertsverwerking bv. om chroom.

Extra maatregelen, die sterk op koper zijn gericht, spelen vooral bij de landbouw (waar het rendement echter beperkt blijft) en de scheepswerven. De effectiviteit van maatregelen bij de scheepswerven is onzeker, ondermeer door onzekerheid over de huidige emissie en de bijdrage van uitloging ter plaatse. Het is evenmin goed bekend, hoever men met dokvloerdiscipline werkelijk komt. Voor diverse diffuse bronnen, zoals bovenleidingen en uitloging, zijn op dit moment geen maatregelen of alternatieven met duidelijke milieuhygiënische voordelen bekend.

Tabel 6.5. Overzicht van de mogelijke maatregelen ter vermindering van de koperemissies (in ton.jaar⁻¹) in Nederland

Bron	Maatregel	Koperemissie		Kosten (guldens)
		Huidig	Nieuw	
Dierlijke mest	Verlaging Cu-gehalte in startvoer biggen (tot < 35 mg/kg)	536	451	5 (per big)
Koperslakken-bloem	Vervanging door varkensmest (reductie mestoverschot)	168	0	? (mest-transport)
Metaalproduk-tenindustrie	Procesgeïntegreerde terugwinningstechnieken + afvalwaterzuivering	8,3	5	6,6 miljoen jaarlijks
Scheepswerven (dok)	Stofscheiders	3,8	2,5	?
	Dokvloerdiscipline	40,0	27,2	gering
	Aanpassingen aan dok		0	4,5 miljoen jaarlijks
Fosfaaterts	Schoon fosforzuurproces	21,1	3,8	20 miljoen jaarlijks
Titaanerts	Vorbewerking elders	1,8	0	200 miljoen investering
Overige industrie	Diverse	10,9	10,7	autonoom
Waterleidingen	Ontharding	129	99	geen
Afval-verbranding	Verdergaande rookgas-reiniging	3	2	autonoom
Compost	Voorscheiding aan bron	7,0	0,2	autonoom
Zuiveringsslib	Verbranding	64	0	100 miljoen
	Gecontroleerd storten			75 miljoen jaarlijks

7. BEDRIJFSECONOMISCHE GEVOLGEN VAN MAATREGELEN

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de mogelijke bedrijfseconomische gevolgen van de invoering van de maatregelen (hfdst. 6) om de emissie van koper naar het milieu te reduceren. Daarbij richt de aandacht zich met name op vier bedrijfstakken, te weten: de varkenshouderijen, de zeescheepsreparatiewerven, de bedrijven voor de oppervlaktebehandeling van metalen en die voor de verwerking van fosfaaterts.

Het functioneren van bedrijfstakken kan worden geanalyseerd aan de hand van drie sleutelvariabelen: marktsituatie, internationale concurrentie en weerstandsvermogen ('t Gilde, 1986). Deze drie sleutelvariabelen karakteriseren de situatie, waarin een bedrijfstak zich bevindt en daarmee de speelruimte om te reageren op bepaalde milieu-eisen. Door de speelruimte af te zetten tegen de in hoofdstuk 6 geraamde kosten kan een indicatie worden gegeven van de invloed van de voorgestelde maatregelen op bedrijfsbeslissingen.

Naast de genoemde bronnen zijn met name diverse diffuse bronnen van groot belang. Voorbeelden zijn de leidingen van de spoorwegen en de waterleidingen. Over de gevolgen van maatregelen bij deze bronnen kan het volgende worden opgemerkt. Er zijn geen concrete maatregelen voorgesteld, die de slijtage van leidingen van de spoorwegen tegengaan. Eventuele milieukosten zullen moeten worden betaald uit een verhoging van de overheids-subsidie aan de openbare vervoersbedrijven, omdat deze bedrijfseconomisch zeer onrendabel zijn. Het kopergehalte in drinkwater kan worden gereduceerd door ontharding.

Tienduizenden bedrijven alsmede particulieren kunnen met een prijsverhoging te maken krijgen. Gevolgen zijn dan ook moeilijk in te schatten, maar zullen waarschijnlijk meevallen, omdat ontharding voordelen biedt in de zin van langere levensduur en minder onderhoud van apparaten.

7.1. VARKENSHOUDERIJEN

In de varkensfokkerijen werpen de fokzeugen hun jongen en blijven de biggen tot ze ca. 11 weken oud zijn. Vervolgens worden ze overgebracht naar de mesterijen, waar ze worden gemest voor de slacht. Een combinatie van beide in een bedrijf komt ook vaak voor. Fokkerijen zijn meer gespecialiseerd. Het aantal dieren is de afgelopen tien jaar sterk gegroeid, het aantal bedrijven daarentegen gedaald, zij het dat er een kleine kentering is gekomen vanaf 1984. Toch moet de bedrijfstak worden gekenschetst als kleinschalig. Door de structuur van de markt heeft de individuele ondernemer geen invloed op de marktprijs. Tussen 1980 en 1984 stegen de varkensprijzen met 17%, overeenkomend met de algemene prijsontwikkeling in de landbouw. Omdat de rentabiliteit zich door achterblijvende kostenstijging gunstig ontwikkelde, besloten veel varkenshouders te investeren in nieuwe stallen. Dit is vooral in 1985 gerealiseerd om wetgeving, die uitbreiding wilde tegengaan, nog voor te zijn. Onder invloed van het toegenomen slachtaanbod stabiliseerden de prijzen in 1985 (LEI, 1986). In 1986 leidde het overaanbod van varkensvlees tot een scherpe prijsdaling met 15%. Een duidelijke prijsverbetering is de komende jaren onwaarschijnlijk.

Het marktaandeel van de Nederlandse varkenshouderijen in het binnenland is groter dan 90%. Het aandeel in de EG-produktie is gegroeid naar ca. 15% in 1982 (LEI, 1986). De markten in de EG zijn verzadigd. De marktsituatie was tot 1985 redelijk tot goed. Hoewel het concurrentievermogen onverminderd goed is, is de sector tegen de grenzen van de afzetmarkt gestoten. Er is een groot uitvoeroverschot, dus de internationale concurrentie is van groot belang. De resultaten in de fokkerijen, uitgedrukt in arbeidsopbrengst per fokzeug per jaar, fluctueren nogal. In goede jaren kan een redelijk ondernemersinkomen worden gehaald, in slechte jaren moeten de bedrijven op hun vermogen interen. Vreemd geld speelt een overheersende rol bij de financie-

ring van de bedrijfstak. De kostenpost veevoeder is met ca. 70% als hoog te kwalificeren. Het is al met al een matig kapitaals- en weinig arbeidsintensieve bedrijfstak. Tot heden zijn de milieukosten voor de bedrijfstak gering geweest, maar door de invoering van de Meststoffenwet per 1 januari 1987 zullen de komende jaren grote bedragen moeten worden uitgegeven aan mestopslag, -vervoer en -verwerking, aan het terugdringen van de ammoniakemissie.

Het achterwege laten van een kopertoevoeging aan biggenvoeder zou volgens de diverse schattingen tot een kostenstijging van ca. f.1,80 - f.5,50 per big leiden. Een varken van 16 weken had in 1985 een waarde van ca. f.200,-. Dit betekent een invloed van 0,9-2,6% op de omzet, ofwel ca. 5-15% op de toegevoegde waarde. Hoewel de marktsituatie het mogelijk maakt de extra kosten voor een gedeelte af te wentelen, zal het ondernemersloon sterk onder druk komen te staan. De kostenstijging is zodanig, dat tot enkele honderden van de bijna 7000 betrokken bedrijven in ernstige moeilijkheden zullen komen. Voor de andere bedrijven die voor een deel van het inkomen afhankelijk zijn van de varkensfokkerij zijn de problemen navenant minder.

7.2. ZEESCHEEPSREPARATIEWERVEN

De zeescheepsreparatiewerven vormen een onderdeel van de scheepsbouw. De totale scheepsbouw behaalde in 1985 een omzet van f.4500 miljoen, hetgeen een achteruitgang betekent t.o.v. 1975 met 25%. De werkgelegenheid halveerde in die tien jaar en ook het aantal werven nam af. De zeescheepsreparatiewerven werden in dezelfde periode meer dan evenredig getroffen. Hun omzet daalde met 43% tot f.700 miljoen en de werkgelegenheid met 69% tot 4300 (Cebosine, 1986). Een aantal bedrijven is specialiseerd in reparatie, andere combineren deze activiteit met nieuwbouw.

Gaat het bij nieuwbouw om grote orders, de reparatie moet het hebben van

relatief kleine opdrachten, die op korte termijn moeten worden uitgevoerd. De opdrachten kunnen bestaan uit regelmatig onderhoud of reparatie bij schade. Voor regelmatig onderhoud bestaat een wereldmarkt, voor incidentele opdrachten is West-Europa de relevante markt. Naast een vermindering van het zeevervoer zijn er drie factoren, die de reparatiesector onder druk zetten:

- schepen, die de afgelopen tien jaar zijn gebouwd, hebben minder onderhoud nodig
- een aantal nieuwbouwwerven probeert de overcapaciteit op te vullen met reparatie-orders (VROM, 1986)
- de reparatiecapaciteit in Oost-Azië is sterk gegroeid met daarbij lage loonkosten.

Om aan de slechte markt enigszins het hoofd te kunnen bieden hebben de Nederlandse werven besloten samen te werken. Er is overeenstemming over uniforme leveringsvoorwaarden en gemeenschappelijke dagtarieven (Cebosine, 1986). Men verwacht, dat het dieptepunt van de markt wel is bereikt, maar een opleving wordt de eerste jaren nog niet verwacht (VROM, 1986).

Omdat de reparatiewerven, in tegenstelling tot de nieuwbouwwerven, geen overheidssteun ontvangen, is door de aanhoudende verliezen hun solvabiliteit volkomen uitgehold. Het eigen vermogen bedraagt gemiddeld nog slechts 5% van het totale vermogen (VROM, 1986). Ongeveer de helft van de variabele kosten zijn loonkosten. Er wordt veel gebruik gemaakt van ingehuurd personeel, bv. voor stralen en verven van schepen. Op dit moment maken milieukosten 1% van de omzet of 3% van de toegevoegde waarde uit. Dit bedrag wordt vooral besteed aan de verwijdering van afvalstoffen (grit, chemisch afval) en aan verwijdering van verontreinigde baggerspecie rond de dokken (VROM, 1986).

De totale investering voor de in hoofdstuk 6 genoemde maatregelen aan drijvende dokken (momenteel 26; Cebosine, 1987), komt op f.286 miljoen. De jaarkosten bedragen f.39 miljoen. Dit laatste komt neer op 6% van de omzet

of 17% van de toegevoegde waarde (beide bepaald t.o.v. de cijfers voor 1985). Aangezien het weerstandsvermogen ernstig is aangetast, zou dit een aantal faillissementen en een nieuwe golf van ontslagen tot gevolg hebben.

7.3. OPPERVLAKTEBEHANDELING METALEN

Oppervlaktebehandeling van metalen kan gebeuren in daartoe gespecialiseerde bedrijven (o.a. loongalvanische bedrijven) of in afdelingen, geïntegreerd in grotere bedrijven. Geïntegreerde bedrijven hebben in het algemeen een zodanige schaalgrootte, dat de kosten van de oppervlaktebehandeling ten hoogste enkele procenten van de omzet uitmaken. Overigens is koper met name voor de electrotechnische industrie van belang, omdat koper in vele gevallen een belangrijke, zo niet de belangrijkste component in het afvalwater is. Gezien de grotere gevoeligheid wordt hier met name de groep van de loongalvanische bedrijven nader beschouwd.

De loongalvano is een kleinschalige bedrijfstak. Tussen 1975 en 1983 is als gevolg van de economische recessie een duidelijke stagnatie opgetreden in de investeringen. Deze stagnatie was wereldwijd, maar trad in Nederland extra sterk naar voren. Na 1983 is er een toename geconstateerd, die naar verwachting gelijke tred zal houden met de verwachte economische groei. In de afgelopen jaren hebben diverse bedrijven hun oppervlaktebehandeling afgestoten en uitbesteed aan loonbedrijven. Een voortzetting van deze tendens wordt nog verwacht. Transportkosten zorgen ervoor, dat vraag en aanbod op beperkte afstand van elkaar liggen (ca. 30 km). De marktsituatie kan worden gekarakteriseerd als redelijk. Kleine bedrijven zijn in het algemeen extra kwetsbaar, omdat ze minder mogelijkheden hebben om via bankleningen modernisering te financieren en er vaak problemen rond de opvolging van de ondernemer/eigenaar op (kunnen) treden. De cijfers over de kostenopbouw wijzen op een zeer arbeidsintensieve sector, weinig kapitaals-

en matig energie-intensief. Mede door de slechte rentabiliteit kan het weerstandsvermogen als zwak worden gekarakteriseerd.

De in hoofdstuk 6 genoemde maatregelen komen voor alle bedrijven met metaaloppervlaktebehandeling gemiddeld neer op ca. 400 gulden per verwijderde kg zwaar metaal. Wanneer wordt gesteld, dat koper ca. 20% van het totaal aan te verwijderen zware metalen uitmaakt, betekent dit jaarlijks zo'n f.8 miljoen. Voor de loongalvano is dit wellicht bij benadering de helft. Bij een omzet in 1985 van f.460 miljoen betekent dit minder dan 1% van de omzet en ca. 0,7% van de toegevoegde waarde. In totaal wordt aan milieumaatregelen in bedrijven waar best uitvoerbare technieken worden toegepast naar schatting 10% van de omzet uitgegeven.

Gezien de redelijke marktsituatie en de geringe internationale concurrentie moet het mogelijk zijn om een deel af te wentelen op de afnemers. De extra milieukosten worden door de bedrijfstak wel gevoeld, maar zullen geen wezenlijke invloed hebben op de ontwikkeling. Daarnaast dient te worden bedacht, dat een gedeelte van de kosten moet worden gemaakt door bedrijven, die achterlopen wat betreft sanering.

7.4. FOSFAATERTSVERWERKENDE INDUSTRIE

De problemen bij de produktie van fosfaatkunstmest concentreren zich rond de bedrijven, waar op grote schaal fosfaaterts wordt verwerkt tot in eerste instantie fosforzuur, waaruit diverse fosfaatprodukten worden bereid. Kunstmest is gemakkelijk te vervoeren: er is daarom sprake van een wereldmarkt. De prijzen zijn door individuele bedrijven nauwelijks te beïnvloeden: sinds 1981 is de prijs van fosfaatmeststoffen ca. f.0,45 per kg. De markt voor fosfaatkunstmest vertoont in Nederland en de EG geen groei meer (CBS/LEI, 1986). In de Derde Wereldlanden is er nog wel groei.

Het marktaandeel van de Nederlandse producenten in het binnenland is de laatste jaren gedaald tot zo'n 30%. Van de fosfaatkunstmest wordt 97% uitgevoerd, met name naar Frankrijk, Groot-Brittannië en Ierland. De invoer kwam in 1984 voor de helft uit Israël.

De resultaten van de (twee) Nederlandse verwerkers van fosfaaterts voor de produktie van kunstmest en ook voederfosfaat is in de tachtiger jaren niet goed geweest. Door een wisselvallige rentabiliteit, de vrij zwakke solvabiliteit en de gevoeligheid voor schommelingen in de grondstof- en afzetprijzen moeten ze worden bestempeld als bedrijven met een zwak weerstandsvermogen.

De overgang op het "schone fosforzuurproces" kost per jaar naar schatting ca. f.20 miljoen, hetgeen neerkomt op f.0,05 per kg P_2O_5 . Dat is een kostenstijging van 4,5% van de omzet (22% van de toegevoegde waarde), hetgeen de winstmarge in één klap teniet zou doen. Als er in Nederland een produktnorm zou gelden, waaraan (alleen) met dit nieuwe proces kan worden voldaan (met name gericht op Cd-gehalte in produkten), zou de concurrentiepositie verslechteren en daarmee het aandeel op de EG-markt dalen. De Nederlandse thuismarkt is te klein om daarvoor compensatie te bieden. Bij produktnormen in EG-verband zou de concurrentiepositie van de Nederlandse industrie niet verslechteren. De Europese producenten zouden in dat geval de extra kosten kunnen doorberekenen.

7.5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In tabel 7.1. zijn de belangrijkste gegevens van de vier besproken bedrijfstakken weergegeven. Daarbij is aangegeven, welke kostenstijging als gevolg van de in hoofdstuk 6 voorgestelde maatregelen zal optreden.

Tabel 7.1. Overzicht van de bedrijfseconomische situatie van betrokken bedrijfstakken

Bedrijfstak	Structuur (bedrijfs- grootte)	Markt- situatie	Internatio- nale con- currentie	Weerstands- vermogen	Kosten stijging (% van toeg.waar- de)
Varkensfokkerij	klein	redelijk tot goed	groot	zwak	15
Zeescheeps- reparatie	middel- groot	zeer slecht	groot	zeer zwak	17
Oppervlakte- behandeling metaal	klein	redelijk	matig	zwak	0,7
Fosfaaterts- verwerking	groot	slecht	groot	zwak	22

De zeescheepsreparatie springt er zeer negatief uit: iedere kostenstijging kan in die sector fataal zijn. Dit geldt zeer zeker voor de voorgestelde (vergaande) maatregelen aan dokken. Bij de fosfaatertsverwerking is er sprake van een slechte uitgangspositie, maar hangen de gevolgen samen met de invoering van produktnormen in Nederland en de EG. Voor de varkensfokkerijen en de bedrijven voor de oppervlaktebehandeling van metalen biedt de markt ruimte om kostenstijgingen voor een deel door te berekenen. Voor de varkensfokkerijen is de kostenstijging zodanig groot, dat toch een aanzienlijk aantal bedrijven in moeilijkheden kan komen bij maatregelen ter verlaging van het kopergehalte in biggevoeder. Voor de oppervlaktebehandeling is deze kostenstijging beperkt en zullen de voorgestelde maatregelen geen wezenlijke invloed hebben op de ontwikkelingen in de bedrijfstak.

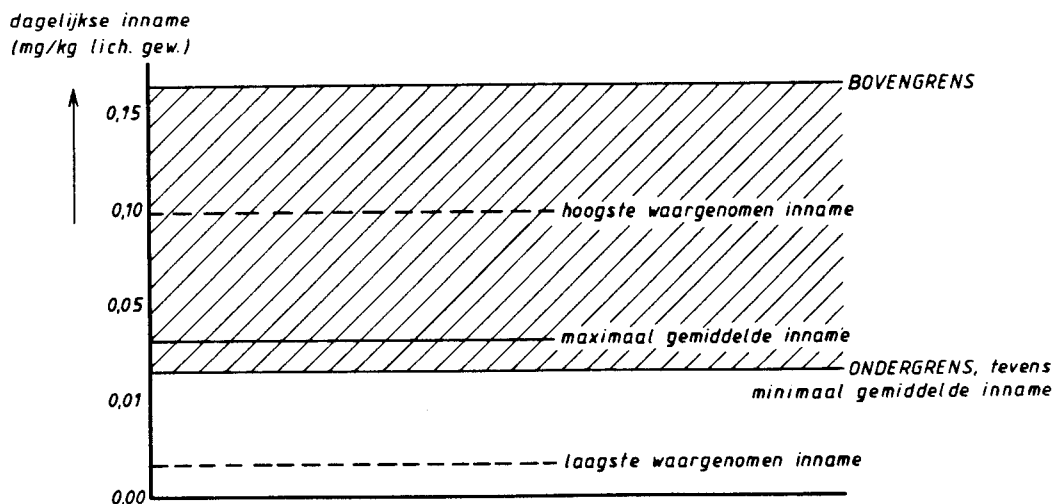
8. EVALUATIE

8.1. RISICO'S EN RISICOGROEPEN

Koper is voor alle organismen een essentieel element. Dit houdt in dat er een concentratietraject is, waarbeneden deficiëntie en waarboven toxiciteit optreedt. De niveaus waarbij deze verschijnselen optreden verschillen tussen en binnen soorten organismen en zijn vaak niet goed bekend.

8.1.1. Risico's voor de mens

Op basis van balansstudies werd de minimale behoefte aan koper voor volwassenen geschat op $0,02-0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. per dag, terwijl op basis van dagelijkse inname (veelal minder dan 10 mg per dag) en een subchronische voedingsstudie met honden een maximaal aanvaardbare hoeveelheid van $0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich. gew. per dag bij een levenslange blootstelling werd voorgesteld. De belangrijkste blootstelling van de mens vindt oraal plaats via voeding en drinkwater. De dagelijkse inname via deze route bedraagt gemiddeld 1,2-1,6 mg, en varieert van 0,2-5,9 mg. Uitgaande van een lichaamsgewicht van 60 kg bedragen deze hoeveelheden resp. ca. $0,02-0,03$ en $0,003-0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ lich.gew. In figuur 8.1. worden de niveaus vergeleken.



Figuur 8.1. Vergelijking van de minimaal en maximaal toelaatbaar geachte dagelijkse inname met het feitelijke blootstellingsniveau

Uit deze figuur blijkt dat de kans op overschrijding van de advieswaarde klein is. Aangenomen wordt dat potentiële risicogroepen zoals zuigelingen, peuters en personen met de ziekte van Wilson of met een glucose-6-fosfaat dehydrogenase deficiëntie in het algemeen geen nadelige gevolgen van de koperbelasting ondervinden. Het traject van de minimaal en maximaal waargenomen dagelijkse inname op basis van gemiddelden valt binnen de geadviseerde onder- en bovengrens, waaruit wordt afgeleid dat de koperbelasting voor het merendeel van de Nederlandse bevolking geen probleem betekent. Gezien echter het gegeven dat de laagst geobserveerde dagelijkse inname ongeveer een factor 7 beneden de minimaal noodzakelijk geachte inname ligt, zijn er groepen van mensen die onvoldoende koper tot zich nemen. Risico-groepen zijn personen met het erfelijke syndroom van Menkes, personen woonachtig in gebieden waar het leidingwater een laag kopergehalte bezit en personen met een voedingspatroon waarbij het voedingspakket veel koperarme bestanddelen bevat. De omvang van deze groepen en van de gezondheidsschade is vooralsnog onbekend. In dit licht verdient het centraal ontharden van drinkwater, dat in de aankomende jaren wordt voortgezet en waardoor een verdere vermindering van het kopergehalte in drinkwater wordt verwacht, nadere aandacht (zie scenario's terzake in 8.4.): vanuit oogpunt van volksgezondheid kan een verlaging van het kopergehalte wellicht als niet wenselijk worden beschouwd.

8.1.2. Risico's voor ecosystemen, cultuurgewassen en vee

Aquatische organismen

Op basis van de laagste concentraties, waarbij in laboratoriumexperimenten geen toxische effecten meer werden waargenomen, werd zonder toepassing van een veiligheidsfactor $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (opgelost; overeenkomende met ca. $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ totaalgehalte) als bovengrens aanvaardbaar geacht. Deze waarde geldt voor zowel hard en zacht zoet water als voor zout water. Gevoelige organismen

komen in verschillende taxonomische groepen voor; specifieke risico-groepen zijn derhalve niet aan te geven. Het is echter niet uit te sluiten dat zeer gevoelige organismen schade ondervinden bij de geadviseerde bovengrens; in deze gevallen wordt aangenomen dat in natuurlijke ecosystemen de functie van deze soorten door andere soorten wordt overgenomen. Een soortgelijke redenering geldt voor de ondergrens: ofschoon gegevens hierover ontbreken is het, gezien de smalle concentratie-bandbreedte tussen essentieel en toxisch zoals vastgesteld voor de mens en planten (factor minder dan 10), aannemelijk dat het laagst gevonden achtergrond-niveau (ca. $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$) wellicht te laag is voor een aantal soorten om voort te bestaan en dat koper van nature bijdraagt aan de diversiteit aan soorten in verschillende ecosystemen.

Op basis van de in hoofdstuk 4 gehanteerde sediment/water verdelingscoëfficiënt (30.000) en de genoemde bovengrens in water zou het kopergehalte van het sediment maximaal ca. 100 mg.kg^{-1} mogen bedragen.

In Nederland wordt lokaal en incidenteel in de tijd de geadviseerde bovengrens overschreden (zie tabel 4.5. en 4.6., pag. 67 en 69); de gemiddelde niveaus zijn in het afgelopen decennium over het algemeen gedaald en liggen thans voor de meeste wateren onder de maximaal aanvaardbaar geachte bovengrens. Lokaal, zoals in (jacht)havens en nabij scheepswerven, kunnen zich problemen voordoen.

Terrestrische organismen (incl. cultuurgewassen en landbouwhuisdieren)

Als ondergrens werd voor landbouwgewassen een minimum concentratie van $5 \text{ mg}(\text{HNO}_3\text{-Cu}).\text{kg}^{-1}$ bodem (overeenkomend met ca. 10 mg.kg^{-1}) aangehouden, hetgeen tevens voldoende werd geacht om koperdeficiëntie bij vee te voorkomen.

Met betrekking tot de bovengrens is getracht een koppeling tussen advies-

waarde en bodemparameters te bewerkstelligen. Op grond van de zeer beperkte gegevens kon slechts worden geconcludeerd dat het organische stofgehalte van grotere invloed lijkt te zijn dan het kleigehalte. Vooralsnog is voor voor gronden met een organische stofgehalte van minder dan 5% een bovengrens van 30 mg.kg^{-1} (totaal gehalte; drooggewicht basis) voorgesteld. Voor gronden met een hogere pH en/of hogere organische stofgehalte is een hoger kopergehalte wellicht acceptabel (bijv. 50 mg.kg^{-1}), doch de huidige kennis is ontoereikend om een eenduidige relatie met bodemparameters aan te kunnen geven.

Gezien de smalle marge (factor 2,5) tussen de gestelde onder- en bovengrens en de spreiding in gevoeligheid tussen soorten is het goed denkbaar dat koper van nature ook bijdraagt aan de diversiteit aan soorten in bodemecosystemen.

De genoemde advieswaarden dienen, mede gelet op de beperkte basis-gegevens, uitsluitend als indicatief beschouwd te worden. Indien voor alle gronden van deze indicatieve waarden wordt uitgegaan, blijkt zowel een onder- als overschrijding van het traject op te treden (zie tabel 4.1., pag. 64 e.v.). Overschrijdingen vinden plaats in met zuiveringsslib behandelde bodems, maar zijn aanzienlijk in overstromingsgebieden en havenslibgronden. Aangenomen wordt dat gezien de afgenomen gehalten in het aangevoerd zwevend materiaal in de rivieren de niveaus in overstromingsgebieden op langere termijn zullen dalen. Deze daling kan voor bepaalde gebruiksdoeleinden onvoldoende zijn (bijv. weiden van schapen).

Daar de aanvoer via depositie in het algemeen kleiner wordt verondersteld dan de afvoer via uitspoeling in natuurgebieden, vormt naar alle waarschijnlijkheid de huidige depositie geen bedreiging voor natuurgebieden. Uitzondering vormt wellicht het zuiden van Nederland, waar de depositie hoog is als gevolg van grensoverschrijdende emissies vanuit België.

Opgemerkt wordt dat op basis van de advieswaarde voor het oppervlaktewater

de waterbodem niet aan de advieswaarde voor de (land)bodem voldoet. De wenselijkheid om de advieswaarde voor aquatische systemen aan die zoals voorgesteld voor de bodem aan te passen, is twijfelachtig; niet alleen vanwege wijzigende omstandigheden en gehalten in deze waterbodems na rijping, maar tevens vanwege het risico de ondergrens voor aquatische organismen te onderschrijden.

Een mogelijke risico-groep wordt gevormd door schapen, daar deze relatief gevoelig zijn voor koperbelasting in het voeder. Dit geldt voor schapen grazend in gebieden waarop koperhoudende mest is gedeponeed, in uiterwaarden (overstromingsgebieden) en wellicht voor schapen grazend langs spoorwegen. Met betrekking tot het laatstgenoemde is een nadere analyse gewenst.

8.2. OVERSCHRIJDING VAN HUIDIGE NORMEN EN RICHTLIJNEN

Ten aanzien van de bodem wordt in overstromingsgebieden en havenslibgronden de toetsingswaarde (B) ten behoeve van nader onderzoek in het kader van bodemsanering overschreden. De door VROM recentelijk op basis van een advies van de TCB gewijzigde referentiewaarden worden in sommige met zuiveringsslib behandelde bodems overschreden. Ook de maximaal toelaatbare waarden gesteld aan zuiveringsslib voor toepassing in de landbouw worden overschreden, hetgeen zou pleiten voor centrale ontharding van het drinkwater in sommige gebieden.

Met betrekking tot waterbodem en zwevend materiaal wordt zowel de streefwaarde als de richtwaarde zoals geadviseerd door RWS-DGMH op grote schaal overschreden. Het oppervlaktewater bevat zowel ruimtelijk als in de tijd doorgaans concentraties lager dan de basiskwaliteit alsook lager dan de norm voor zalm- en karperachtigen; ook hier geldt echter dat de streef- en

richtwaarde zoals geadviseerd door RWS-DGMH op vele plaatsen in Nederland worden overschreden.

In de werkomgeving wordt bij lassen de MAC-waarde voor rook overschreden; voor de buitenlucht zijn geen kwaliteitseisen geformuleerd of voorgesteld. De gehalten in voedingswaren overschrijden zelden de maximaal acceptabele waarden; ook het maximaal toelaatbaar niveau in drinkwater wordt slechts in beperkte mate overschreden.

8.3. MEETSTRATEGIE

De te volgen meetstrategie hangt sterk af van het beoogde doel: zo kan het onderzoek gericht zijn op het nader vaststellen of er sprake is van een probleem (bv. bovenleidingen als contaminatiebron), op het controleren van een handhavingsbeleid (bv. basiskwaliteit) of op het volgen van genomen of te nemen beleidsmaatregelen (bv. varkensvoeder). Om deze reden wordt slechts zeer globaal op meetplannen voor bodem, water en lucht ingegaan.

Met betrekking tot de bodem dienen de metingen vooral gericht te zijn op de meststoffenproblematiek op regionaal niveau in gebieden met veel intensieve varkenshouderij; een meetfrequentie van eenmaal per 5 jaar wordt voldoende geacht. Daarnaast verdient het aanbeveling nader onderzoek te verrichten naar het belastingspatroon in gronden in de directe omgeving van spoorwegen, dit mede in relatie tot volkstuintjes welke vaak langs de spoorwegen gelegen zijn en grazende schapen.

Betreffende het oppervlaktewater wordt aanbevolen het huidig meetnet kritisch te evalueren; wellicht zouden zowel het aantal meetplaatsen als de meetfrequentie beperkt kunnen worden. Specifieke aandachtspunten zijn mogelijk het verspreidingspatroon rondom bepaalde industrieën, (jacht)havens en scheepswerven, alsook de mate van verontreiniging van sloten gelegen langs spoorwegen.

Ten aanzien van de lucht worden, gezien de beperkte betekenis van koper in binnen- en buitenlucht, metingen van weinig belang geacht; hooguit in combinatie met metingen aan grond, oppervlaktewater, sediment, gras en groenten in de naaste omgeving van spoorlijnen.

Een algemeen punt dat aandacht vraagt is de wenselijkheid een betere afstemming te bewerkstelligen tussen analysetechniek en milieukwaliteits-eisen, geformuleerd in het kader van effectgericht normstellingsbeleid. Met betrekking tot koper wordt hiermee bedoeld op het belang van het al dan niet " biologisch beschikbaar" zijn, de relaties hiermee tot het al dan niet "labiel" zijn en de koppeling van dergelijke begrippen met Cu-HNO_3 bepalingen en advieswaarden in termen van opgelost en totaal koper.

8.4. MILIEUKWALITEIT EN SCENARIO'S

Een aantal onderwerpen vraagt met betrekking tot de koperproblematiek op korte danwel lange termijn nadere aandacht, nl. bemesting, zuiveringsslib, baggerslib en bovenleidingen. Hieronder volgen enige voorlopige scenario's en opmerkingen terzake.

8.4.1. Bemesting

Aan de hand van berekeningen met een multicompartimentaal model is eerder (zie par. 4.7., pag.78) enig inzicht gegeven in de ontwikkeling van de kopergehalten in landbouwgronden. Voor de te onderscheiden meststoffen is dit hier nader uitgewerkt, uitgaande van de benaderingswijze van Breimer en Smilde (1986). Daarbij zijn enkele gegevens aangepast. Gekozen is voor een P_2O_5 -gift van 110 kg in plaats van 65 kg per ha per jaar. De door Breimer en Smilde (1986) geschatte afvoer als gevolg van de oogst van gewassen bedraagt $40 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$. Verschillende schattingen zijn mogelijk:

- Aan de hand van een vergelijking met de gegevens uit het ontwerp-basisdocument cadmium (Ros en Slooff, 1987) en gegevens over de kopervracht in groente-, fruit- en tuinafval (179 ton: RIVM, 1985) zou dit op ca. 70 g per ha geschat kunnen worden.
- Uit de bijlage (Janus et al., 1987) blijkt dat landbouwkundigen de afvoer via gewas op bouwland op gemiddeld 50 g per ha per jaar schatten, met een maximum van 80 g per ha.
- In hoofdstuk 4 wordt een kopergehalte in aardappelen van $1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ vers gewicht genoemd; bij een aardappeloogst op veengronden van ca. 40 ton per ha per jaar bedraagt de netto afvoer niet meer dan 48 g per ha per jaar.
- Het gehalte in gras komt zelden boven $15\text{-}20 \text{ mg.kg}_1^{-1}$ d.s.; het gehalte op niet extra belaste gronden zal ca. $10\text{-}12 \text{ mg.kg}_1^{-1}$ d.s. bedragen, hetgeen bij een oogst van 10 ton d.s. per ha jaarlijks neerkomt op een afvoer van gemiddeld 100-120 g per ha. Een groot deel hiervan wordt weer via de mest op het land teruggebracht, waardoor de netto afvoer voor grasland in de orde van 15 g per ha per jaar komt (zie bijlage: Janus et al., 1987).
- Voor tarwe worden achtergrondgehalten (Smilde en Van Driel, 1979) gevonden van ca. $5,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ d.s. in de korrel en $3,5\text{-}4,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ d.s. in het stro. Bij een opbrengst van gemiddeld 5,2 ton korrel en 5,5 ton stro per ha per jaar, komt dit overeen met een jaarlijkse afvoer van bijna 50 g koper per ha.

Hier wordt uitgegaan van twee verschillende waarden, nl. 50 en 70 g koper per ha per jaar. De waarden voor de afvoer met gewas en de uitspoeling zijn in deze berekening constant verondersteld, ofschoon strikt genomen deze afhankelijk zijn van bodemtype, kopergehalte, type gewas en milieuomstandigheden. De gegevens zijn samengevat in tabel 8.1.

Zuiveringsslib en biggenmest leiden tot aanzienlijke koperaccumulatie; bij gebruik van mestvarkensdrijfmest en mestkuikenmest is de ophoping minder, maar niet te verwaarlozen. Het effect van een verschillende aanname van de afvoer via het gewas (resp. 50 en 70 g koper per ha per jaar) is beperkt.

Tabel 8.1. Accumulatie van koper in de bodem bij diverse bemestings-scenario's

Bemestingsscenario							
<u>Aanvoer van Cu per jaar</u> (g.ha ⁻¹)							
zuiveringsslib	1200						
rundveedrijfmest		152					
mestvarkensdrijfmest			328				
biggendrijfmest				800			
kippenmest					225		
mestkuikenmest						311	
kunstmest	16	13	12	12	13	13	28
<u>Aanvoer met depositie</u> (g.ha ⁻¹)	25	25	25	25	25	25	25
<u>Afvoer per jaar</u> (g.ha ⁻¹)							
gewas A	50	50	50	50	50	50	50
gewas B	70	70	70	70	70	70	70
uitspoeling	75	75	75	75	75	75	75
<u>Netto aanvoer</u> (g.ha ⁻¹)							
ad A	1116	65	240	712	138	224	-72
ad B	1096	45	220	692	118	204	-92
<u>Toename Cu-gehalte in bouwvoor in 100 jaar</u> (mg.kg ⁻¹)							
ad A	40	2,3	8,6	25	4,9	8,0	-2,6
ad B	39	1,6	8,0	24	4,3	7,3	-3,3

In de landbouwgronden accumuleert koper in aanzienlijke hoeveelheden, waarbij dit vooralsnog beperkt is tot de bovenlaag. Enkele berekeningen, uitgevoerd met het in 4.7. gepresenteerde model voor de beschrijving van het multicompartimentale gedrag, geven een indruk van de invloed van ontwikkelingen en maatregelen. De volgende scenario's zijn daarbij onderscheiden:

- scenario 0, zoals beschreven in 4.7.
- scenario 1, waarbij rekening gehouden is met de verminderde belasting door dierlijke mest tot (maximaal) 430 ton per jaar als gevolg van het Meststoffenbesluit.
- scenario 2, waarbij daarnaast ook de extra toevoeging door koperslakkenbloem, alsmede het gebruik van zuiveringsslib wordt stopgezet.
- scenario 3, waarbij bovendien het kopergehalte in biggenvoeder wordt teruggebracht tot 35 mg per kg voeder.

De evenwichtsgehaltenes in de bodem die uit de genoemde scenario's resulteren zijn in tabel 8.2. weergegeven, alsmede de toename in kopergehalte over de eerste 100 jaar uitgaande van een gehalte van 15 mg.kg^{-1} .

Tabel 8.2. Prognose van de gevolgen van alternatieve emissiescenario's voor de concentraties van koper in landbouwgrond

Alternatief	Maximale toenamesnelheid op korte termijn * (mg per kg per 100 jaar)	Maximale verwachte eind- concentratie op zeer lange termijn (mg per kg)
<u>Scenario 0:</u> ongewijzigd beleid	11	120
<u>Scenario 1:</u> Meststoffenbesluit	9	100
<u>Scenario 2:</u> Meststoffenbesluit geen zuiveringsslib geen koperslakkenbloem	6	65
<u>Scenario 3:</u> Meststoffenbesluit geen zuiveringsslib geen koperslakkenbloem maatregel biggenvoeder	5	50

* op basis van een uitspoelsnelheid die behoort bij een concentratie in de grond van 15 mg per kg

8.4.2. Centrale deelontharding

Centrale deelontharding leidt in het algemeen tot een lager koperoplossend vermogen. Dit heeft gevolgen voor:

- de kopergehalten in zuiveringsslib
- de koperopname van mensen via drinkwater
- de koperemissie naar oppervlaktewater

Aan de hand van scenarioberekeningen (o.a. met RIM) is getracht inzicht te krijgen in de invloed van ontharding in kwantitatieve termen. Bij de scenario's zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

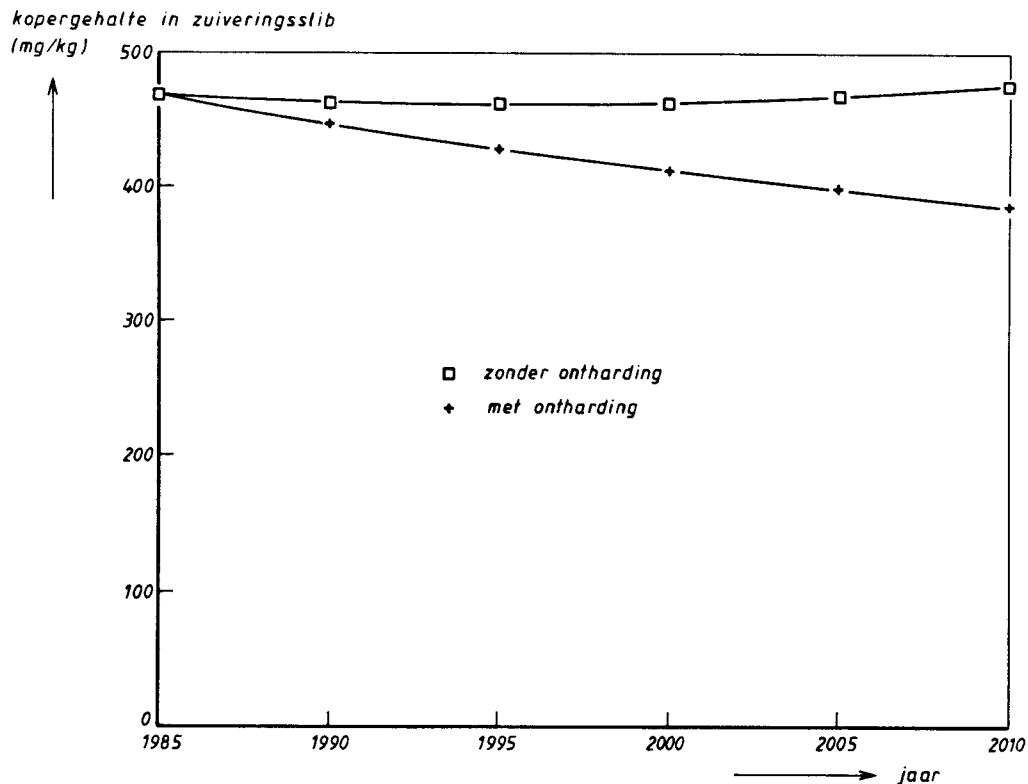
Aantal inwoners	1985 : 14,4 miljoen
	1990 : 14,8 miljoen
	2000 : 15,6 miljoen
	2010 : 15,7 miljoen
Waterverbruik (excl. sproeien)	1985 : $40,5 \text{ m}^3 \cdot \text{inw.}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$
	1990 : 42,7
	2000 : 44,9
	2010 : 48,2
Handel en diensten	305 miljoen $\text{m}^3 \cdot \text{jaar}^{-1}$ (constant)
Sproeien e.d.	23 miljoen $\text{m}^3 \cdot \text{jaar}^{-1}$ (constant)
Percentage leidingen met Cu	95% (constant)
Aansluitingen op rwzi	1985 : 83%
	2010 : 93%
Cu-gehalte in drinkwater	1985 : $0,15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (gem.)
- met ontharding	2010 : $0,115 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (gem.)
- zonder ontharding	2010 : $0,15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (gem.)
Overige emissies huishoudens	$0,4 \text{ g} \cdot \text{inw.}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ (constant)
Cu van industrie op rwzi	1985 : 20 ton.jaar
	1990 : 17 ton.jaar (daarna constant)
Hoeveelheid slib	$14,48 \text{ kg} \cdot \text{inw.}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ (constant)

Figuur 8.2. geeft de invloed weer van de ontharding op het Cu-gehalte in zuiveringsslib van een rwzi. Gemiddelde gehalten beneden de $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ zijn haalbaar. Jaarlijks gebruik van dit slib in de toegestane hoeveelheden op bouwland leidt tot een accumulatie van meer dan $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in 100 jaar. De conclusie, dat zuiveringsslib voorzover het de koperbelasting betreft, beperkt toepasbaar is, blijft daarmee ook gelden voor slib na ontharding van drinkwater.

De invloed van ontharding op de lozing naar oppervlaktewater is beperkt. Voor 2010 is de totale emissie naar water enkele procenten (12 ton) minder dan in de situatie zonder ontharding. Dit heeft een effect op de concentratie in het oppervlaktewater in de orde van $0,1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ gemiddeld.

Met betrekking tot de inname van koper door de mens geldt dat in de huidige situatie in Nederland drinkwater een belangrijke bron is; de spreiding is echter groot: 80 tot $1400 \text{ } \mu\text{g}$ per dag (tabel 4.9.; pag. 77). Na ontharding blijft dezelfde ondergrens gelden, maar gaat de bovengrens omlaag. De mate waarin is moeilijk in te schatten, maar een bovengrens van ca. $500 \text{ } \mu\text{g}$ per dag ($0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) is niet onwaarschijnlijk. De gemiddelde inname komt

hierdoor beneden de ondergrens te liggen (zie ook par. 8.1.1.). Vanuit dit oogpunt is centrale deelontharding derhalve niet aanbevelenswaardig.



Figuur 8.2. Gemiddelde kopergehalten in zuiveringsslib met en zonder verdere centrale deelontharding

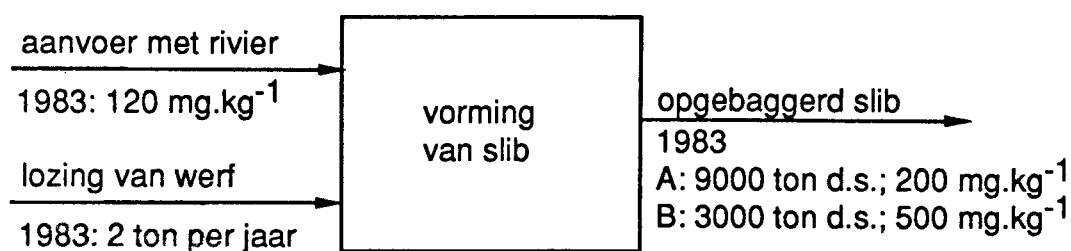
8.4.3. Baggerslib

Hierbij kan de kwaliteit van twee typen slib worden onderscheiden.

In de eerste plaats is er slib, dat ontstaat door sedimentatie van met rivieren aangevoerde zwevende stof. Voor 1983 kan een gehalte van 120 mg.kg^{-1} worden berekend; in 1986 is dit afgenomen tot ca. 85 mg.kg^{-1} .

Daarnaast is er slib, dat bij werven wordt opgebaggerd. De kwaliteit hiervan wordt niet alleen bepaald door de aanvoer met de rivieren, maar ook door de lozing van met verf verontreinigd grit en wellicht enigszins door uitloging vanuit pasgeverfde scheepswanden. Ofschoon de kwaliteit van het

gevormde slib sterk afhankelijk is van de situatie, is getracht voor een modelsituatie een indicatie te geven van de slibkwaliteit. In figuur 8.3. is weergegeven, welke stromen daarbij van belang zijn. Voor het uitgaande slib is daarbij uitgegaan van representatieve hoeveelheden klasse 3 en 4 slib.



Figuur 8.3. Uitgangspunten voor de beschouwing van de kwaliteit van slib gevormd bij een werf

Op basis van de gegevens inzake de hoeveelheden en kwaliteiten van het baggerslib, de bijdrage van de werf aan de koperbelasting en het kopergehalte van het oppervlaktewater, kunnen de hoeveelheid en het gehalte van de door de werf geloosd slib (grit) alsmede de hoeveelheid aangevoerd rivierslib worden berekend. Deze gegevens zijn in tabel 8.3. opgenomen, alsook de resultaten van scenarioberekeningen. Deze scenario's houden kortweg het volgende in:

- a) de kwaliteit van rivierslib is 85 mg.kg⁻¹, zoals in 1986, met een emissie van koper van ca. 2 ton,
- b) als a met daarbij, dat door vergaande doorvoering van dokvloerdiscipline de lozing van de werf wordt gereduceerd tot 1,0 ton koper per jaar.

Tabel 8.3. Kwaliteit van slib gevormd bij een modelwerf (zie ook fig. 8.3.)

	Slib A		Slib B	
	Hoeveelheid (ton)	Gehalte Cu (mg/kg)	Hoeveelheid (ton)	Gehalte Cu (mg/kg)
<u>1983</u>	9000	200	3000	500
bijdrage rivier	8530	120	2270	120
bijdrage werf	470	1670	730	1670
<u>scenario a (1986)</u>	9000	168	3000	471
bijdrage rivier	8530	85	2270	85
bijdrage werf (2 ton Cu)	470	1670	730	1670
<u>scenario b</u>	8760	127	2630	302
bijdrage rivier	8530	85	2270	85
bijdrage werf (1 ton Cu)	230	1670	360	1670

Hoewel er veel van kan worden verwacht, zijn er geen maatregelen opgenomen, die de hoeveelheid slib van de rivier terugdringen. Dit zou weliswaar een negatieve invloed hebben op de gehalten, maar de hoeveelheid kan sterk worden beperkt, waardoor eventuele opslag goedkoper wordt. Het zou ook besparingen voor de werven opleveren. Er is echter geen inzicht in de mogelijkheden van (waterbouwkundige) maatregelen en hun kosten.

8.4.4. Treinleidingen

Als gevolg van de slijtage van de leidingen bij de spoorwegen komt koper in de omgeving terecht. In hoofdstuk 4 is er van uitgegaan, dat dit als een emissie naar de lucht is op te vatten, waarvan de verspreiding op grote schaal moet worden gezien. Het is echter goed mogelijk, dat deze verspreiding beperkt blijft tot een klein gebied in de buurt van de spoorlijn. Als ervan wordt uitgegaan, dat de verspreiding beperkt blijft tot 50 m aan weerszijden van de spoorlijn, de verdeling daarover uniform is en er twee spoorlijnen liggen, dan kan worden berekend, dat de belasting van de bodem ca. $2000 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ bedraagt, hetgeen nog hoger is dan het eerder be-

schouwde zuiveringsslib. Een dergelijke belasting leidt tot een verhoging van het kopergehalte in de bodem van ca. 1 mg.kg^{-1} per jaar.

8.5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

In het algemeen kan geconcludeerd worden dat in de huidige situatie de milieuproblematiek ten aanzien van koper beperkt is:

- Met betrekking tot de mens geeft het huidige expositiepatroon eerder een onderschrijding van de minimale behoefte te zien dan een overschrijding van het maximaal aanvaardbaar geachte niveau. Het wordt dan ook niet uitgesloten dat lokaal en onder bepaalde risicogroepen thans sprake is van kopergebrek. Vanuit oogpunt van volksgezondheid dient het streven minimaal gericht te zijn op het handhaven van het huidige gemiddelde blootstellingsniveau en op het voorkomen van een verlaging van de koperinname. Ontharding van drinkwater, zoals thans het beleidsvoornemen is, leidt vermoedelijk tot een dusdanige vermindering van het kopergehalte in het drinkwater, dat de gemiddelde inname beneden het niveau komt dat minimaal noodzakelijk geacht wordt om deficiëntieverschijnselen te voorkomen.
- Ten aanzien van het aquatisch milieu kunnen alleen lokaal, zoals in (jacht)havens en nabij scheepswerven, problemen optreden. De invloed van ontharding op de koperconcentratie in het oppervlaktewater is beperkt tot een verlaging van ca. 1-3%.
- Betreffende het terrestrisch milieu treden op dit moment eveneens uitsluitend lokaal/regionaal overschrijdingen van de voorgestelde maximaal toelaatbare niveaus op: in havenslibgronden en overstromingsgebieden, en in mindere mate in met zuiveringsslib behandelde bodems. Ook na ontharding van drinkwater blijft de conclusie gehandhaafd dat zuiveringsslib (gemiddeld gehalte van minder dan 400 mg.kg^{-1} is haalbaar) uit oogpunt van de koperbelasting beperkt toepasbaar is. Daarbij dient aangetekend te

worden dat bij de meeste bemestingsscenario's op langere termijn in landbouwgronden de advieswaarden worden overschreden. Door de afgenomen kopergehalten in het slib zullen naar verwachting de koperniveaus in de overstromingsgebieden in de toekomst afnemen, maar wellicht in onvoldoende mate om alle gebruiksdoeleinden te garanderen (bijv. weiden van schapen).

Aanbevolen wordt de volgende punten nadere aandacht te geven:

- Evaluatie van voor- en nadelen van centrale deelontharding.
- Stimulering van speciatie-onderzoek (relaties biologisch beschikbaar, labiel, HNO_3 -Cu en totaal koper; koppeling met bodemparameters) teneinde in de toekomst wetenschappelijk gefundeerd gedifferentieerde advieswaarden op te kunnen stellen.
- Stimulering en evaluatie van onderzoek naar de mogelijkheden van verwijdering van koper (en andere zware metalen) uit zuiveringsslib.
- Nadere studie inzake de verspreiding van het koper van bovenleidingen en de effecten daarvan op aanliggende percelen en oppervlaktewateren.

9. REFERENTIES

9.1. REFRENTIES HOOFDSTUK 1

- Atri, F.R. (1983)
Schwermetalle und wasserplanzen
Gustav Fisher Verlag, Stuttgart
- ACGIH (1985)
Threshold limit values and biological exposure indices for 1985-86
American Conference of Gouvernmental Industrial Hygienists, Cincinnati
- Bestrijdingsmiddelenwet (1986)
Residubeschikking, bijlage II, gewijzigd bij besluit van 18 april 1986, Staatscourant 109
- Demayo, A., M.C. Taylor and K.W. Taylor (1982)
Effects of copper on humans, laboratory and farm animals, terrestrial plants, and aquatic life
CRC Crit. Rev. in Environ. Control, 12, 183-255
- Discussienotitie Bodemkwaliteit (1986)
Ministerie VROM, 29 april 1986
- EEG (1978)
Richtlijn van de Raad van 18 juli 1978 betreffende de kwaliteit van zoet water dat bescherming of verbetering behoeft teneinde geschikt te zijn voor het leven van vissen
Nr. L 222/10, 14 augustus 1978
- EEG (1979)
Vereiste kwaliteit van schelpdierwater
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen
Nr. L 281/50, 10 november 1979
- EEG (1980)
Richtlijn van de Raad van 15 juli 1980 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water
Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen
Nr. L 229/19, 15 juli 1980
- EEG (1985)
Richtlijn van de commissie van 11 november 1985 tot wijziging van Richtlijn 85/429/EEG van de commissie tot wijziging van de bijlagen bij Richtlijn 70/524/EEG van de Raad betreffende toevoegingsmiddelen in de diervoeding
Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen
Nr.L.323/14, 4 december 1985
- EEG (1986)
Richtlijn van de Raad van 12 juni 1986 betreffende de bescherming van het milieu, in het bijzonder de bodem, bij het gebruik van zuiverings slib in de landbouw
Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen
Nr. L.181/6, 4 juli 1986
- EPA (1984)
Ambient water quality criteria for copper
Pb 85-227023
- Food and Nutrition Board (1980)
Recommended dietary allowances, Ninth edition
National Research Council, National Academy of Sciences, Washington
- Haque, A. and V. Subramanian (1982)
Copper, lead and zinc pollution of soil environment
CRC Crit. Rev. in Environ. Control, 12, 13-68

- IDC (1985)
Overzicht normen luchtkwaliteit, MIC-waarden
Interprovinciaal Documentatie Centrum, maart 1985
- IMP Water 1985-1989 (1985)
Indicatief Meerjarenprogramma Water 1985-1989
Tweede Kamer, vergaderjaar 1984-1985, 19153, nrs. 1-2
- IMP Milieubeheer 1987-1991 (1986)
Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer 1987-1991
Tweede Kamer, vergaderjaar 1986-1987, 19707, nrs. 1-2
- Karlin, K.D. and J. Zubieta (1986)
Biological and inorganic copper chemistry
Vol. I and II, Adenine, Guilderland, N.Y.
- LAC (1986)
Signaalwaarden voor de gehalten van milieukritische stoffen in grond met het oog op landbouwkundige gebruiksmogelijkheden van verontreinigde bodems
Ministerie van Landbouw en Visserij, Landbouw Advies Commissie Milieukritische Stoffen, LAC nr. 86.1
- Nationale MAC-lijst (1986)
Blad P 145 van de Arbeidsinspectie
DGA, Ministerie van SZW, Voorburg
- Nieboer, E. and H.S. Richardson (1980)
The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by biologically and chemically significant classification of metal ions
Environ. Poll. (Series B), 1, 3-26
- Onderwateroverleg RWS - DGMH (1986)
Interimrapport van de werkgroep normering
VROM, maart 1986
- Produktschap voor Veevoeder (1975)
Verordening Diervoeders
- Staarink, T. (1985)
Het additievenboekje. Een overzicht van toevoegingen aan drink- en eetwaren
Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Staarink, T. en P. Hakkenbrak (1982)
Het contaminantenboekje. Een overzicht van stoffen die drink- en eetwaren verontreinigen
Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage
- Staatsblad (1977)
Stoffen en processenbesluit Wet Chemische Afvalstoffen
Staatsblad 435, 26 mei 1977, 's-Gravenhage
- Staatsblad (1983)
Oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater. Water voor zalm-achtigen en water voor karperachtigen. Schelpdierwater
Staatsblad 1983, 606, 's-Gravenhage
- TNO (1977)
Milieunormen en criteria
SCMO - TNO, Delft
- TNO (1986)
Inventarisatie en beoordeling van milieukwaliteitsnormen
Studie en informatiecentrum TNO voor milieuonderzoek, Delft
- Unie van Waterschappen (1974)
Nota zware metalen en cyanide in afvalwater
Waterschapsbelangen, 26 juni 1974
- Unie van Waterschappen (1985)
Richtlijn voor de afzet van zuiveringsslib ten behoeve van gebruik op bouw- en grasland
Unie van Waterschappen, augustus 1985

- U.S. Federal Register (1980)
Water quality criteria documents, availability
EPA, 28 november 1980
- Vouk, V. (1986)
Handbook on the toxicity of metals
2nd ed., Vol. I, Chapter 2 (Friberg, L., Nordberg, C.F. Vouk, V., eds.),
Elsevier, Amsterdam
- VROM (1983)
Leidraad Bodemsanering
Leidschendam
- Waterleidingbesluit (1984)
Staatsblad 220, 3 april 1984
- Weast, C.W. (1986)
Handbook of Chemistry and Physics
67th ed., The Chemical Rubber Co., Ohio
- WHO (1973)
Expert Committee
Technical Report Ser., no 532
- Williams, D.R. (1971)
The metals of life
Van Nostrand Reinhold Co., London
- Zielhuis, R.L. (1981)
Chemische drinkwaterkwaliteit: normstelling en waarden
H₂O, 14, 13

9.2. REFERENTIES HOOFDSTUK 2

- Ankersmit (1987)
Persoonlijke mededeling
Maastricht
- Borggreve, G.J. (1977)
Het groeibevorderende effect van extra koper voor varkens
CLO-Instituut voor de Veevoeding "De Schothorst", Hoogland
- Breimer, T. en K.W. Smilde (1986)
De effecten van organische mestdoseringen op de zware-metalengehalten
in de bouwvoor van akkerbouwgronden
Themaboekje nr. 7, 54-67, CAD en Proefstation Akkerbouw en Groente-
teelt
Vollegrond, Lelystad
- CMO (1983)
Stichting Coördinatie Maritiem Onderzoek
Studierapport Project: Dokvloeren, 83A.3.2 (uitvoering Stork Services)
- De la Court, F.H. en H.J. de Vries (1983)
The leaching mechanism of cuprous oxide from antifouling paints
J. Oil Col. Chem. Assoc. (1983), 56, 388-395
- DBW/RIZA (1987)
Meetgegevens grote rivieren
- ER (1987)
Emissieregistratie, 1e en 2e ronde
- Feenstra, J.F. en C.J.M. Anzion (1977)
Gebruik en verspreiding van koper in Nederland
Een stofbalans voor 1977
Instituut voor Milieuvraagstukken, Amsterdam

- Feenstra, J.F. en P. van der Most (1985)
Diffuse bronnen van waterverontreiniging
Rapport E-85/15 TNO/IvM, mei 1985
- Gemeentewerken Rotterdam (1983)
De verwerking van baggerspecie van Scheepswerven in het Waterweggebied
Rapport: Gemeentew. Rotterdam, OL Rijnmond, Prov. Zuid-Holland en
Rijkswaterstaat (maart 1983)
- Gemeentewerken Rotterdam (1987)
Milieuaspecten Onderhoudsbaggerspecie
Deel B: resultaten monstercampagne 1986, codenr. 87-501
Gemeentew. Rotterdam en Rijkswaterstaat
- Groen, L. en J. Stellema (1981)
Kopergehalten in rioolwaterzuiveringsslib in relatie tot de kwaliteit
van het drinkwater afkomstig van grondwaterpompstations in de provin-
cies Friesland, Groningen en Drente
H₂O, 14 (1981) 23, 542-545
- Haring, B.J.A. (1984)
Lead in drinking water
Academisch proefschrift, Universiteit van Amsterdam
- Hengeveld, H.J. (1987)
Nederlandse Spoorwegen, Persoonlijke informatie (brief februari 1987)
- Hoven, Th.J.J. van den (1984)
Het koperoplossend vermogen van drinkwater: eerste resultaten van
landelijk onderzoek
H₂O, 17 (1984) 25, 603-606
- IMP Water (1985-1989)
Indicatief Meerjarenprogramma Water
- Jaarsveld, J.A. van, R.M. van Aalst en D. Onderdelinden (1986)
Deposition of metals from the atmosphere into the North Sea:
model calculations
RIVM-reportno. 842015002
- Jongbloed, A.W., et al. (1985)
Berekeningen over de mogelijke vermindering van de uitscheiding aan
N, P, Cu, Zn en Cd via de voeding door landbouwhuisdieren in Nederland
IVVO, Lelystad
- KIWA (1985)
Waterkwaliteit aan het tappunt
Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen, mededeling 92
- LEI/CBS (1986)
Langbouwcijfers 1985
's Gravenhage
- Lo, B.K. (1976)
Corrosiebestrijding in dondensorpijpen door continue reiniging met
carborundumbeklede sponrubberballen
Pt-Procestechniek 31, 4, 213-218
- Martens, W.G. (1987)
Persoonlijke mededeling
RIVM, Bilthoven
- NRLO-TNO (1975)
Enkele minerale bestanddelen van mengvoeders in relatie tot de
behoefte van de dieren, de uitscheiding in de mest en urine, alsmede
enkele gevolgen voor bodem, plant en dier
- Pacyna, J.M. (1985)
Spacial distribution of the As, Cd, Cu, Pb and Zn emissions in Europe
within a 1.5° grid net
Norwegian Institute for Air Research, NILU OR 60/85
- Peet, van der (1987)
Persoonlijke mededeling, IVVO, Lelystad

- Prins, C.J. (1987a)
Persoonlijke informatie over binnenkort te publiceren koperbalans
Centraal Bureau voor de Statistiek
- Prins, C.J. (1987b)
Koper in de landbouw 1981-1985
Statistische katernen no. 7, CBS, Voorburg
- Produktschap Voor Veevoeder (1986)
Persoonlijke mededeling
's Gravenhage
- Recycling (1986)
Non-ferromarkt in het verre verschiët
Recycling, februari/maart (1986) 21
- RIKILT (1987)
Koper in voeding en milieu in Nederland
2e Concept-CCRX-rapport Wageningen
- RIVM (1987)
Nog niet gepubliceerde resultaten onderzoek afvalverbranding
- RIZA (1979)
Verstreckte informatie over uitloging oeverbeschermingsmaterialen
- Ros, J.P.M. en W. Slooff (1987)
Ontwerp-Basisdocument Cadmium
RIVM rapportnr. 758476002
- Ros, J.P.M. (1985)
Beoordelingssysteem nieuwe stoffen
Onderdeel: Uitworpverwachting textielkleurstoffen
RIVM-rapportnr. 851502001
- Shell (1986)
Persoonlijke informatie
- Smilde, K.W. (1986)
Zware metaalgehalten van kunstmeststoffen en aanvoer van zware metalen
via deze meststoffen op landbouwgronden
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr)
- TAUW (1983)
Milieuhygiënische aspecten en toepassingsmogelijkheden van slakken en
vliegassen van vuilverbrandingsinstallaties
Technisch Adviesbureau Unie van Waterschappen
rapportnr. 51166.01/RO-08
- Tebodin (1984)
De uitloging van creosootolie en koper-chroom-arseen en koper-chroom
uit geïmpregneerd hout
Rapport t.b.v. Vereniging van houtimpregneerinrichtingen in Nederland
- Thiessen, L. en Y. Lenelle
Evaluatie van de gehalten aan zware metalen in de omgevingslucht in
België, 01/04/85-31/03/86
Instituut voor Hygiëne en Epidemiologie, zesde jaarrapport
- VROM (1986)
Bedrijfstaksgewijze milieustudie scheepsbouw en scheepsreparatie
Publikatiereeks milieubeheer 86, 10 WL (1987)

9.3. REFERENTIES HOOFDSTUK 3

- Aalst, R.M. van, J.H. van Duyzer en G.M. Meyer (1985)
Droge depositie uit rookpluimen van kolengestookte installaties
TNO-MT Rapport R85/353

- Baas Becking, L.G.N., I.R. Kaplan en D. Moore (1960)
Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials
J. Geol., 68, 243-284
- Bourg, A.C.M. (1982)
ADSORB, a chemical equilibria computer program accounting for adsorption processes in aquatic systems
Environ. Technol. Lett., 3, 305-310
- Bourg, A.C.M. en C. Mouvet (1984)
A heterogeneous complexation model of the adsorption of trace metals on natural particulate matter
in: Complexation of trace metals in natural waters (Kramer, C.J.M. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, The Hague
- Bruggenwert, M.G.M. en A. Kamphorst (1979)
Survey of experimental information on cation exchange in soil systems
in: Soil chemistry, 5B - Physico-chemical models (Bolt, G.H., Ed.) Elsevier, Amsterdam
- Cabaniss, S.E., M.S. Shuman en B.J. Collins (1984)
Metal-organic binding: A comparison of models
in: Complexation of trace metals in natural waters, (Kramer, C.J.M. and Duinker, J.C., Eds.) pp. 165-179
Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, The Hague
- Cleven, R.F.M.J. en H.P. van Leeuwen (1986)
Electrochemical analysis of the heavy metal/humic acid interaction
Intern. J. Environm. Anal. Chem., 27, 11-28
- Del Castilho, P. (1987)
Mondelinge mededeling
De schatting is de weerslag van jarenlange onderzoekervaring van Instituut voor Bodemvruchtbaarheid en het Waterloopkundig Laboratorium te Haren (Gr.) op het gebied van de metaalspeciëatie
- Elzerman, A.W. en D.E. Armstrong (1979)
Enrichment of Zn, Cd, Pb and Cu in the surface microlayer of Lakes Michigan, Ontario and Mendota
Limnol. Oceanogr., 24, 133
- Florence, T.M. (1984)
Recent advances in stripping analysis
J. Electroanal. Chem., 168, 207-218
- Florence, T.F. en J.L. Stauber (1986)
Toxicity of copper complexes to the marine diatom Nitzschia closterium
AAquatic Toxicol., 8, 11-26
- Förstner, U. en G. Wittmann (1979)
Metal pollution in the aquatic environment
Springer-Verlag, Berlin
- Gadde, R.R. en H.A. Laitinen (1974)
Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides
Anal. Chem., 46, 2022-2026
- Garrels, R.M. en C.I. Christ (1965)
Solutions, minerals and equilibria
Harper and Row, New York
- Giesy, J.P., J.J. Alberts en D.W. Evans (1986)
Conditional stability constants en binding capacities for copper (II) by dissolved organic carbon isolated from surface waters of the Southeastern United States
Environ. Toxicol. Chem., 5, 139-154

- Guy, R.D., C.L. Chakrabarti en L.L. Schramm (1975)
The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter
Can. J. Chem., 53, 661-669
- Heindryckx, R. (1976)
Comparison of mass-size functions of the elements in the aerosols of the Gent industrial district with data from other areas. Some physico-chemical implications
Atm. Environ., 10, 65-71
- Hodgson, J.F., W.L. Lindsay en J.F. Trierweiler (1966)
Micronutrient cation complexation in soil solution II: complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30, 723-726
- IMP Water (1985)
Indicatief Meerjaren Programma Water 1985-1989
Tweede Kamer, vergaderjaar 1984-1985, 19153, nrs. 1-2
- Jaarsveld, J.A. van en D. Onderdelinden (1986)
Modelmatige beschrijving van concentratie en depositie van kolenrelevante componenten in Nederland, veroorzaakt door emissies in Europa
RIVM Rapport 228202002
- Jaarsveld, J.A. van, R.M. van Aalst en D. Onderdelinden (1986)
Depositions of metals from the atmosphere into the North Sea: model calculations
RIVM rapport 842015002
- Kishk, F.M. en M.N. Hassan (1973)
Sorption and desorption of copper by and from clay minerals
Plant Soil, 39, 497-505
- Leckie, J.O. en J.A. Davis (1979)
Aqueous environmental chemistry of copper
in: Copper in the environment (Nriagu, J.O., Ed.)
John Wiley & Sons, New York
- Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan (1982)
Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in gebieden met intensieve veehouderij
Bodembescherming, 9, Staatsuitgeverij
- Lexmond, Th. M. (1987)
Mond. mededeling
- Lindsay, W.L. 1979)
Chemical equilibria in soils
John Wiley & Sons, New York
- Ludikhuize, D. (1986)
Zware metalen balans Rijn fase 1: inventarisatie studie
Waterloopkundig Laboratorium Rapport R2266-T138
- McLaren, R.G. en D.V. Crawford (1973a)
Studies on soil copper I: the fractionation of copper in soils
J. Soil Sci., 24, 172-181
McLaren, R.D. en D.V. Crawford (1973b)
Studies on soil copper II; the specific adsorption of copper by soils
J. Soil Sci., 24, 443-452
- Meent, D. van de (1987)
Ongepubliceerde resultaten
- Milford, J.B. en C.I. Davidson (1985)
The sizes of particulate trace elements in the atmosphere
J. Air Poll. Assoc., 35, 1249
- Mouvet, C. en A.C.M. Bourg (1983)
Speciation (including adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse river
Water Res., 17, 641-649

- Nriagu, J.O. (1979)
Copper in the environment
John Wiley & Sons, New York
- Pickering, W.F. (1979)
Copper retention by soil/sediment components
in: Copper in the environment (Nriagu, J.O., Ed.)
John Wiley & Sons, New York
- Reuter, J.H. en E.M. Perdue (1977)
Importance of heavy metal organic matter interactions in natural waters
Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 325-334
- Salomons, W. (1987)
Heavy metal chemicals: an overview
in: Proceedings of the international conference on environmental protection of the North Sea (London, 24-27 March, 1987)
- Salomons, W. en P. Baccini (1986)
Chemical species and metal transport in lakes
in: The importance of chemical 'speciation' in environmental processes (Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler, P.J., Eds.) Dahlem Konferenzen 1986, 193-216
- Salomons, W. en W. Eijssink (1981)
Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the Southern North Sea
in: Holocene Marine Sedimentation in the North Sea Basin (S.D. Nio, R.T.E. Schuttenhelm and Tj.C.E. van Weering, Eds.)
- Sibley, T.H. en C. Myttenaere (1986)
Application of distribution coefficients to radiological assessment models (Sibley, T.H. and Myttenaere, C., Eds.)
Elsevier Applied Science Publishers, London
- Stevenson C.F.J. en A. Fitch (1981)
Reactions with organic matter
in: Proceedings of the golden jubilee international symposium on copper in soils and plants held at Murdoch University, Perth, Australia on May 7-9, 1981 (Loneragan, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D., Eds.)
Academic Press, Sydney
- Stumm, W. en J.J. Morgan (1981)
Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters (2nd ed.)
John Wiley & Sons, New York

9.4. REFERENTIES HOOFDSTUK 4

- Alzona, J., B.L. Cohen, H. Rudolph, H.N. Jow en J.O. Frohlinger (1979)
Indoor - Outdoor relationships for airborne particulate matter of outdoor origin
Atm. Environ., 13, 55-60
- Baars, A.J., W.G. Beeftink en J.J. Pekelder (1986)
Milieucontaminatie door metalen en fluor op het verdrinken land van Saeflinge en de effecten ervan op schapen
Rapport Centraal Diergeneeskundig Instituut, Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek en Gezondheidsdienst voor Dieren
In West- en Midden-Nederland

- Bock, R. (1979)
A handbook of decomposition methods in analytical chemistry
International Textbook Company, Glasgow
- Boer, J.L.M. de (1984)
On sample preparation of biological material and subsequent trace element analysis by inductively coupled argon plasma-atomic emission spectrometry
Doctoral thesis, Amsterdam University
- Boer, R.C. de en A. van der Meulen (1986)
Bepaling van aan luchtstof gebonden koper
RIVM Rapport 228602004
- Bothner, M.H., P.J. Aruscavage, W.M. Ferree en P.A. Baedeker (1980)
Trace metal concentrations in sediment cores from the Continental Shelf of the South-Eastern United States
Estuarine and Coastal Marine Science, 10, 523-541
- Boumans, L.J.M. en W. van Duijvenbooden (1985)
Grondwaterkwaliteitsvariatiën naar de diepte en in de tijd
RIVM Rapport 840381001
- Breewasma, A. (1986)
Natuurlijke gehalten zware metalen in zandgronden
Notitie voor de Werkgroep Referentiewaarden
- CBS (1984)
Luchtverontreiniging, metingen buitenlucht april 1983 - maart 1984
Centraal Bureau voor de Statistiek
- CCRX (1987)
Koper in voeding en milieu in Nederland (2e concept)
Coördinatie Commissie voor metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
Een gedeelte van het tweede concept verscheen in 1986
- DCMR (1982, 1983)
Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond
Kwartalverslagen
- DBW/RIZA (1987)
CUWVO Werkgroep 5: waterkwaliteit
Enquête Waterkwaliteit 1985
- Eck, G.Th.M. van, H. van 't Sant en E. Turksma (1985)
Voorstel referentiewaarden fysisch-chemische waterkwaliteitsparameters
Nederlandse zoute wateren
Ministerie VROM. DGMH-BWS, Leidschendam
- Driel, W. van (1974)
Onderzoek naar de invloed van jarenlange intensieve bemesting met zuiveringsslib op zware-metalen samenstelling van grond en gewas van landbouwpercelen van het trappistenklooster de Koningshoeven te Moergestel
Nota no. 10 Instituut voor Bodemvruchtbaarheid - Haren
- Driels, W. van (1980)
Contaminanten in havenslib
Samenstelling van de bovenlaag van 22 loswallen
Rapport Instituut voor Bodemvruchtbaarheid - Haren
- Driels, W. van en K.W. Smilde (1982)
Heavy-metal contents of Dutch arable soils
Landwirtsch. Forsch. Kongressband 1982, Sonderheft, 38, 305
- Edelman, Th. (1983)
Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland; een eerste verkenning
RIN Rapport 83/8

- EPA (1979)
Manual of methods for chemical analysis of water and wastes
Washington D.C., 1979
- Förstner, U., W. Calmano, K. Conradt, H. Jaksch, C. Schinkus en J. Schoer
(1981)
Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage
sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by
sequential extraction
in: Heavy metals in the environment; Intern. conf. Amsterdam 1981,
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 698-704
- Calloway, J.N., J.D. Thornton, S.A. Norton, H.L. Volchok, en R.A.N. McLean
(1982)
Trace metals in atmospheric deposition, a review and assessment
Atm. Environ., 16, 1677
- Harrison, R.M. (1979)
Toxic metals in street and household dust
Sci. Tot. Environ., 11, 89-97
- Jaarsveld, J.A. van en D. Onderdelinden (1986)
Modelmatige beschrijving van concentratie en depositie van kolen-
relevante componenten in Nederland, veroorzaakt door emissies in Europa
RIVM Rapport 228202002
- Kaiser, G. en G. Tolg (1986)
Reliable determination of elemental traces in the ng/g range in biotic
materials and in coal by inverse voltammetry and atomic absorption
spectrometry after combustion of the sample in a stream of oxygen
Fresenius Z. Anal. Chem. 325, 32-40
- Kleijn, C.E. en M.C. Rang (1984)
Bodemverontreiniging met zware metalen. Een onderzoek naar de ruimte-
lijke en temporele variatie in het zware metalengehalte van de
bodems in het winterbed van de Maas ten noorden van Maastricht
Rapport RU-Utrecht- Geografisch Instituut- Vakgroep Fysische Geografie
- Kneip, T.J. en L. Friber (1986)
Sampling and analytical methods
Handbook on the toxicity of metals
2nd ed. Chapter 3 (Friberg, L., Nordberg, G.F. and Vouk, V., Eds.)
Elsevier, Amsterdam
- KNMI/RIVM (1986)
Chemische samenstelling van de neerslag in Nederland; jaarrapport 1984
KNMI rapport 156-7
- Knoop, J. (1986)
Multicpartmental model for estimating the partitioning of organic
micropollutants of the Dutch situation: design and application
in: Proceedings of the Second International Conference on Environmen-
tal
Contamination, Amsterdam, 23-25 Sept. 1986
- LAC (1986)
Signaalwaarden voor de gehalten van milieukritische stoffen in grond
met het oog op landbouwkundige gebruiksmogelijkheden van verontreinig-
de bodems
Landbouw Advies Commissie Milieukritische Stoffen
LAC nr. 86.01
- Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan (1982)
Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in
gebieden met intensieve veehouderij
LUW - Sectie Bodemhygiëne en Bodemverontreiniging

- Liegmahl, H. (1986)
Air contamination with heavy metals during rush-hour with respect to various modes of transport
in: Aerosols, formation and reactivity, 104
Pergamon Press, New York
- Loring, D.H. (1978)
Geochemistry of zinc, copper and lead in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence
Can. J. Earth Sci., 15, 757-772
- Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung en W. Brock Neely (1985)
Evaluating the behavior of chemicals with a level III model
Chemosphere, 14, 335-374
- Mart, L. (1983)
Tellus, 35b, 131-141
- Meent, D. van de en E. de Greef (1986)
Beoordelingssysteem milieugevaarlijke stoffen
Schattingsmodellen voor blootstellingsanalyse
RIVM rapport 840290005
- Meent, D. van de en E. de Greef (1987)
Diagnostic environmental modelling II. Simple Sal, a spread-sheet-bases level III/IV model to evaluate the environmental behavior of micropollutants
Concept-publikatie voor Chemosphere
- Moore, J.W., V.A. Beaubien en D.J. Sutherland (1979)
Comparative effects of sediment and water contamination on benthic invertebrates in four lakes
Bull. Environ. Cont. Toxic., 23, 840-847
- NEN 2785 (1984)
Het verzamelen van zwevend stof voor de bepaling van het lood en cadmiumgehalte - HVS-methode
NNI, Rijswijk
- NEN 6447 (1979)
Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water voor de bepaling van elementen met atomaire absorptie-spectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en perchloorzuur
NNI, Rijswijk
- NEN 6464 (1981)
Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water voor de bepaling van elementen met atomaire absorptie-spectrometrie
Ontsluiting met salpeterzuur en zwavelzuur
NNI, Rijswijk
- NEN 6465 (1981)
Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water en luchtstof voor de bepaling van elementen met atomaire absorptie-spectrometrie
Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur
NNI, Rijswijk
- Nriagu, J.O. (1979)
Copper in the atmosphere and precipitation
in: Copper in the environment (Nriagu, J.O., Ed.)
John Wiley & Sons, New York
- O'Dell, B.L. (1984)
Bioavailability of trace elements
Nutrition Rev., 42, 301-308
- PWL (1985)
Roeroevers, verslag van een inventariserend onderzoek in het kader van het provinciale bodemsaneringsprogramma 1985
Rapport Provinciale Waterstaat Limburg (PWL) - Afd. Milieuhygiëne

- Rang, M.C. (1986)
Verontreinigde rivier- en beekdalen in Zuid-Limburg
in: Planologische discussiedagen
Stichting Planologische discussiedagen, Delft
- Rang, M.C. en P.M.J. Huigen (1986)
Achtergrondgehalten van zware metalen in de Zuid-Limburgse bodem
Nederlandse geografische studies (in voorbereiding)
- Rang, M.C., C.E. Kleijn en C.J. Schouten (1986)
Historic changes in the enrichment of fluvial deposits with heavy metals
in: Proc. 2nd Scientific Assembly of Intern. Assoc. of Hydrol. Sciences, Budapest
- Riemsdijk van W.H., Th.M. Lexmond en F.A.M. de Haan (1983)
Fosfaat- en kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie Gelderland
LU Wageningen - Sectie Bodemhygiëne en Bodemverontreiniging
- Siebers, H.H. en M. Donze (1984)
Een nieuw apparaat om ongeroerde grondmonsters onder water te nemen
H₂O, 17, 74-77
- Slaniņa, J. (1985)
Achtergrondconcentratiemetingen in neerslag
ECN Rapport 85-40
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, J.C. Auclair en M. Bisson (1984)
Relationship between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata* in a mining area
Can. J. Fish. Aquat. Sci., 41, 1463-1472
- Thijssse, Th. R. en C. Huygen (1985)
Grootschalige achtergrondconcentraties van spoorelementen en -verbindingen in de Nederlandse buitenlucht
PEO rapport 20.70-012.50
- Ven, W.S.M. van der, J. Gerbens, W. van Driel, J.J.M. de Goeij, P.S. Tjioe, C. Holzhauser en J.H.P. Verweij (1977)
Spoorelementen in koeien uit gebieden langs Rijn en IJssel
Landbouwkundig Tijdschrift, 89, (8) 262
- Wal, J.F. van der (1985)
Exposures of Welders to fumes, Cr, Ni and gases in Dutch industries
Ann. Occup. Hyg., 29, 377-389
- Wal, J.F. van der (1986)
Further studies on the exposure of welders to fumes, Cr, Ni and gases in Dutch industries: plasma welding and cutting of stainless steel
Ann. Occup. Hyg., 30, 153-161
- Weschler, C.J. (1986)
Speciation, photosensitivity and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets
J. Geophys. Res., 91, 5189
- Zief, M. en J.W. Mitchell (1976)
Contamination control in trace element analysis
Chemical Analysis Series, Vol 47
John Wiley & Sons, New York

9.5. REFERENTIES HOOFDSTUK 5

In deze lijst worden alleen de bij paragraaf 5.4. ("Risico-evaluatie") genoemde referenties vermeld. Voor de volledige referentielijst van de

paragrafen 5.1., 5.2., en 5.3. wordt verwezen naar de bij hoofdstuk 5 behorende bijlage.

JECFA (1967)

Copper

in: Specifications for the Identity and Purity of Food Additives and Their Toxicological Evaluations: Some Emulsifiers and Stabilizers and Certain Other Substances

Tenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 15

Wld Hlth Org. Techn. Rep. Ser. 73

JECFA (1974)

Cupric Sulfate

in: Toxicological Evaluation of Some Food Additives Including Anticaking Agents, Antimicrobials, Antioxidants, Emulsifiers and Thickening Agents, Seventeenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

WHO Food Additives Series 5, 43-51

(Wld Hlth Org. techn. Rep. Ser. 539)

JECFA (1982)

Copper

in: Toxicological Evaluation of Certain Food Additives

WHO Food Additives Series 17, 265-296 (Wld Hlth Org. techn. Rep. Ser. 683)

Kooyman, S.A.L.M. (1985)

A Safety Factor for LC50-values Allowing for differences in Sensitivity Among Species

TNO-Report 85/042

LAC (1986)

Signaalwaarden voor de Gehalten van Milieukritische Stoffen in grond met het Oog op Landbouwadviscommissie Milieukritische Stoffen

LAC nr. 86.1, Ministerie van Landbouw en Visserij

Lexmond, Th.M., et al. (1982)

Fosfaat en Koper in de Bodem in Gebieden met Intensieve Veehouderij

Bodembescherming 9, Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne Staatsuitgeverij, Den Haag

NOB (1986)

Onderwaterbodem Overleg RWS/DGMH

Interimrapport van de Werkgroep Normstelling Onderwaterbodems

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, en Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Slooff, W., et al. (1986)

Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard evaluation

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

VROM (1986)

Discussienotitie Bodemkwaliteit

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer

VROM (1987)

Milieuplan Voortgangsrapportage 1988

Referentiewaarden Bodemkwaliteit (concept)

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Leidschendam

VTGB (1986)

Advies Bodemkwaliteit

Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming, VTGB A 86/02-I en 02-II

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Leidschendam

9.6. REFERENTIES HOOFDSTUK 6

- Aar, v.d. en G.J. Borggreve (1986)
 Persoonlijke mededeling
 CLO-Instituut voor de Veevoeding "De Schothorst", Lelystad
- Berenschot en Tebodin (1987)
 Bedrijfstaksgewijze milieustudie kunstmeststoffenindustrie
 Deelrapportage fosforzuurproducenten
 Rapport t.b.v. VROM
- Bolt, A., M. Tels en W.J.Th. van Gemert (1984)
 Rückgewinnung reiner Metallsalze aus gemischten Schwermetallhydroxyd Schlamm
 in: K.J. Thome-Kozmiensky, Recycling International, E. Freitag Verlag für Umwelttechnik, Berling 1983
- CAD-Gewasbescherming (1987)
 Persoonlijke mededeling
 Wageningen
- CMO (1983)
 Stichting Coördinatie Maritiem Onderzoek
 Studierapport Project: Dokvloeren, 83A.3.2.
 (uitvoering Stork Services)
- Gemert, W.J.Th. van, H.M. van der Laan en H.J. van Veen (1984)
 Onderzoek reiniging baggerslib
 Rapport TNO 84-02613
- Graveland, A. (1987)
 Centrale hardheidscorrectie van het water
 Notitie Gemeentewaterleidingen Amsterdam en persoonlijke informatie
- Haring, B.J.A. (1984)
 Lead in drinking water
 Academisch proefschrift, Universiteit van Amsterdam
- Hoven, Th.J.J. van den (1984)
 Het koperoplossend vermogen van drinkwater: eerste resultaten van landelijk onderzoek
 H_2O , 17, 25, 603-606
- Kuijvenhoven, L.J. en V.M.G. Mattheij (1986)
 Evaluatie onderzoekprogramma fosforzuurgips
 Rapport Teboding Raadgevende Ingenieurs in opdracht van VROM
- Luesink, H.H. en M.Q. van der Veen (1986)
 Berekening van de gift aan organische stof, koper, cadmium en zink uit dierlijke mest
 LEI, 's Gravenhage
- Ros, J.P.M. (1986)
 Berekeningsresultaten met het model galvanisch bedrijf
 RIVM-rapport nr. 851401002
- VROM (1987)
 Persoonlijke mededeling
 Leidschendam
- VROM (1986)
 Bedrijfstaksgewijze milieustudie scheepsbouw en scheepsreparatie
 Publikatiereeks milieubheer 86, 10 WL (1987)

9.7. REFERENTIES HOOFDSTUK 7

- CBS/LEI (1986)
Landbouwcijfers 1986
- Cebosine (1986)
Verder herstructureren of het schip in, 2e fase
Barendrecht
- Cebosine (1987)
Persoonlijke informatie
- Gilde, 't, et al. (1986)
Economische aspecten van emissiebeperking: een gemodelleerde aanpak
IvM/ESI, Vrije Universiteit Amsterdam
- LEI (1986)
Landbouw-economisch bericht 1986, Den Haag
- VROM (1986)
Bedrijfstaksgewijze milieustudie scheepsbouw en scheepsreparatie
Publikatiereeks milieubeheer 86, 10 WL

9.8. REFERENTIES HOOFDSTUK 8

- Smilde, K.W. en W. van Driel (1979)
Een onderzoek naar het cadmium-, zink-, koper- en loodgehalte van het
gewas in afhankelijkheid van de gehalten in de grond
Nota 67, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid
- Ros, J.P.M. en W. Slooff (eds. (1987)
Ontwerp-basisdocument cadmium
Rapport nr. 758476002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu-
hygiëne
- Breimer, T. en K.W. Smilde (1986)
De effecten van organische mestdoseringen op de zware metaalgehalten
in de bouwvoor van akkerbouwgronden
- RIVM (1985)
Interne notitie inzake afval

Definities inzake effectgerichte normstelling

<u>Term</u>	<u>Definitie</u>
Milieukwaliteitseis "Environmental standard"	Algemene regel die aangeeft in welke toestand het milieu, gespecificeerd naar ruimte en tijd, dient te verkeren. Afhankelijk van de mate van verbindendheid kunnen worden onderscheiden:
Grenswaarde ("tolerable level")	Een kwaliteitsniveau dat tenminste moet worden bereikt of gehandhaafd en door de overheden die het aangaat in acht moet worden genomen. Overschrijding is derhalve niet toegestaan, behoudens in geval van overmacht of indien strikte toepassing een optimaal integraal milieurendement in de weg staat (risico's ontoelaatbaar).
Richtwaarde ("acceptable level")	Een kwaliteitsniveau dat nu of na bepaalde tijd al of niet in bepaalde gebieden aanwezig zou moeten zijn. Deze eis biedt de mogelijkheid om aan relatief schone gebieden een verdergaande bescherming te bieden of om overheidsorganen te stimuleren tot verdergaande emissiebeperking (risico's aanvaardbaar).
Streefwaarde ("desirable level")	Een kwaliteitsniveau waarbij geen als nadelig te waarden effecten van milieubelasting te verwachten zijn voor mensen, dieren, planten en goederen. Dit niveau is de uiteindelijk beoogde kwaliteit (risico's verwaarloosbaar).
Advieswaarde ("recommendation")	Advies voor een streefwaarde of andere milieukwaliteitseis, gebaseerd op uitsluitend wetenschappelijke gegevens.

Specifieke termen m.b.t. de bodem:

Referentiewaarde ("reference-value")	Een kwaliteitsniveau dat de grens aangeeft tussen een als multifunctioneel en een als niet-multifunctioneel beschouwde bodem aangeeft.
A,B,C-waarden ("A,B,C-criteria")	Kwaliteitsniveaus welke in het beoordelingskader van de bodemsanering worden gehanteerd voor resp. referentiewaarde (A)(vgl.achtergrondconcentratie), toetsingswaarde t.b.v. nader onderzoek (B) en toetsingswaarde t.b.v. saneringsonderzoek (C).
Signaalwaarde	Indicatief niveau in de bodem, waarboven problemen in de landbouw verwacht kunnen worden en dient als signaal voor het doen van (verder) onderzoek naar de betekenis van de verontreiniging voor de landbouw.
Actiegrenswaarde	Niveau in het landbouw-product zelf, lager dan de ontwerpnorm, dat aanleiding geeft tot vervolgonderzoek teneinde deze belasting via aanpak van de bron weg te nemen.

Specifieke termen m.b.t. oppervlaktewater

Basiskwaliteit ("basic quality")	Een minimum kwaliteitsniveau waaraan zoet Nederlands oppervlaktewater moet voldoen t.b.v. een algemeen ecologisch draagvlak, bestaande uit 35 normen. (Daarnaast zijn normen voorgeschreven voor specifieke gebruiksfuncties zoals drinkwaterbereiding, zwemwater en viswater).
-------------------------------------	--

Specifieke termen m.b.t. lucht

Depositiedoelstelling	Hoeveelheid van een stof of stofgroep, die uit de atmosfeer per gebied per tijdseenheid maximaal mag deponeren.
MAC-waarde ("TLV")	Maximaal aanvaarbare concentratie op de werkplek van een gas, damp, nevel of van stof, die bij herhaalde expositie ook gedurende een langere tot zelfs een arbeidsleven omvattende periode, in het algemeen de gezondheid van zowel de werknemers als ook hun nageslacht niet benadeelt.

NATIONAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL PROTECTION
BILTHOVEN
THE NETHERLANDS

APPENDIX to Report nr. 758474003

INTEGRATED CRITERIA DOCUMENT COPPER

EFFECTS

J.A. Janus, J.H. Canton, C.A.M. van Gestel,
E. Heijna-Merkus

Advisors: C.A. van der Heijden and E.I. Krajnc

October 1987

CONTENTS

	page
1 HUMAN TOXICITY	1
1.1 Chemobiokinetics and metabolism	1
1.1.1 Animals	1
1.1.2 Humans	3
1.2 Animal toxicity	4
1.2.1 Short-term	4
1.2.2 Long-term	6
1.2.3 Mutagenicity	6
1.2.4 Carcinogenicity	7
1.2.5 Teratogenicity and reproductive toxicity	7
1.3 Human toxicity	9
1.3.1 Short-term	9
1.3.2 Long-term	10
1.3.3 Other data	12
1.3.4 Occupational exposure	12
2 ECOTOXICITY	15
2.1 Aquatic organisms	15
2.1.1 Bioaccumulation / bioavailability	15
2.1.2 Bioconcentration and biomagnification	18
2.1.3 Other kinetic data	21
2.1.4 Toxicity	21
Freshwater organisms - short-term	23
Freshwater organisms - long-term	24
Freshwater-sediment systems	27
Marine organisms - short-term	29
Marine organisms - long-term	29
Seawater-sediment systems	30
2.2 Terrestrial organisms	42
2.2.1 Bioaccumulation, bioconcentration and biomagnification ..	42
2.2.2 Toxicity	46
Microbe-mediated soil processes	46
Invertebrates	48
Other organisms	50
3 AGRICULTURAL CROPS AND LIVESTOCK	54
3.1 Agricultural crops	54
3.1.1 Requirements	54

3.1.2	Accumulation	54
3.1.3	Toxicity	57
3.2	Livestock	59
3.2.1	Requirements and current maximum allowable feed copper levels	59
3.2.2	Accumulation	59
3.2.3	Toxicity	60
4	SUMMARY AND CONCLUSIONS	63
4.1	Human toxicity	63
4.1.1	Animals	63
	Chemobiokinetics and metabolism	63
	Toxicity	63
4.1.2	Humans	65
	Chemobiokinetics and metabolism	65
	Toxicity	65
4.2	Ecotoxicity	66
4.2.1	Aquatic organisms	66
	Accumulation	66
	Toxicity to freshwater organisms	67
	Toxicity to marine organisms	68
4.2.2	Terrestrial organisms	68
	Accumulation	68
	Toxicity	69
4.3	Agricultural crops and livestock	69
4.3.1	Agricultural crops	69
	Requirements and accumulation	69
	Toxicity	70
4.3.2	Livestock	71
	Requirements and accumulation	71
	Toxicity	71
4.4	Risk evaluation	72
4.4.1	Humans	72
4.4.2	Aquatic organisms	73
	Freshwater	75
	Seawater	76
	Additional remarks fresh- and seawater	76
4.4.3	Terrestrial organisms	77
	REFERENCES	79

1 HUMAN TOXICITY

Copper is an essential element for all organisms. In mammals it is a constituent of a number of enzymes involved in various oxidative reactions, and essential for the activity of other enzymes. Further it plays a role in the hematopoietic process, bone development, carbohydrate metabolism, pigment formation and possibly in preventing cardiovascular anomalies (Osterberg, 1980; JECFA, 1982).

With exception of specific conditions, for example in the work environment, the main route of exposure for humans to copper is via the intake of food and beverages, including drinking water. For this reason this part of the document is focused on **oral** exposure. Based on estimates on the daily intake in the Netherlands (see basis document, chapter 4) and data on human requirements, copper does not seem to be a problem to the general population; for this reason data on human toxicity and related data are not treated exhaustively.

Data on which there is consensus in the literature are derived mainly from the next reviews: "Drinking Water Criteria Document for Copper - Final Draft" (EPA, 1985a), "Copper", a monograph of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA, 1982) and "A Conspectus of Research on Copper Metabolism and Requirements of Man" (Mason, 1979).

Toxicity data can be found mainly in the first two publications; the other publication is focused on the chemobiokinetics, metabolism and human requirements.

In another document ("Summary Review of the Health Effects Associated with copper") the emphasis is on health (and ecological) effects of copper in the atmosphere (EPA, 1987).

Unless stated otherwise all data in this chapter are expressed as the amount of copper(-ion).

1.1 Chemobiokinetics and metabolism

1.1.1 Animals

After oral intake or administration the absorption of copper has been found to depend on animal species, age, physiological status (e.g. copper body burden, pregnancy), chemical form of copper and a variety of dietary

compounds (Mason, 1979; JECFA, 1982; Hansard, 1983). Relative high absorption rates have been found in newborn, for example, as much as 100% of an intragastric dose was absorbed in 7-10 days old rat pups. At weanling and thereafter the rate of absorption is decreased to $\leq 10\%$ in several animal species (JECFA, 1982; CCRX, 1986). In feed copper is present in the form of organic complexes, mainly with proteins and amino acids. In feeding experiments with rats Kirchgeßner and co-workers have shown that, within certain limits, the absorption of copper out of complexes with amino acids is more dependent on the specific amino acid than on the molecular size or the stability of the complex formed. The rate of absorption is also influenced by the molecular configuration, with a higher rate with L-amino acids compared with D-amino acids (Kirchgeßner, 1973). Some dietary factors which have been found to reduce the copper absorption are trace metals (especially molybdenum), sulfur, complexing agents like phytates (constituents of cereals) and calcium carbonate, and ascorbic acid. It is not possible to quantify the relative effect of all factors which are involved.

In most mammals the absorption primarily occurs from the upper gastrointestinal tract.

Inhalation of copper oxide aerosols by rats resulted in copper oxide particles in plasma and kidneys; quantitative data are not available (EPA, 1985a).

After dermal application of a saline solution of copper(II)bis(glycinate), about 3% of the applied copper had penetrated the skin of cats 24 hours after the treatment (EPA, 1985a).

Once absorbed, copper is bound predominantly to albumin and to a lesser extend to amino acids, in the portal blood; these copper complexes are called "labile" or "direct reacting" copper. In these forms copper is transported mainly to the liver - the key organ in the metabolism of this element - from where the largest fraction is excreted directly via the bile. The remaining part is bound initially to a metallothionein(-like) protein, followed by the formation of the cuproprotein ceruloplasmin and, to a lesser extend, other cuproproteins. The very stable copper-ceruloplasmin complex ("indirect reacting" copper; also known as the enzyme ferroxidase I) can enter the blood and transport copper to other tissues. Most other cuproproteins only have an enzymatic function, for example cytochrome c oxidase and superoxide dismutase. The non-enzyme cuproproteins like metallothionein(s) probably contribute to the copper homeostatic mechanism.

More detailed information concerning the cuproproteins has been given by NRC (1977), Mason (1979) and Østerberg (1980).

The highest copper concentrations are found in liver, brain, heart and kidneys.

The main excretion route for copper is via the bile to the feces; fecal copper also includes unabsorbed copper and copper resulting from salivary, gastric and duodenal secretion, and from replaced epithelial cells. Urinary excretion is very low, because only the amino acid fraction of the plasma is available for glomerular filtration and because of the efficient reabsorption of a part of this fraction (Hansard, 1983; Aaseth and Norseth, 1986).

Minor excretion routes are milk, hair, nails and, in monkeys, menses.

Mammalian homeostatic mechanisms are effective in maintaining proper copper balance despite a wide range of dietary intake.

1.1.2 Humans

Chemobiokinetics and metabolism in humans and other mammals are essentially the same. Especially data which differ from animal data will be mentioned here.

After oral administration copper is absorbed primarily in the stomach and duodenum. The amount of copper absorbed can notably vary between individuals. For example, a range of 15-97% was estimated in 7 persons who has been fasting and received an oral dose of copper acetate; the mean value being 60%. Other reported (mean) values range from 25% to 65%. (JECFA, 1982; EPA, 1985a).

The daily requirement of copper for humans is estimated to be 0.025-0.1 mg.kg⁻¹ bw, with the highest relative requirement in premature infants, and young and adolescent children.

Balance-studies (in which the daily intake and loss are measured during a certain period) indicate a daily requirement of about 1-5 mg (0.02-0.08 mg.kg⁻¹ bw) for adults. Based on the well comparable results of a number of balance studies conducted between 1934 and 1954, a daily amount of 2-3 mg (0.03-0.05 mg.kg⁻¹ bw) is widely accepted to be adequate, for example by the JECFA. More recent balance studies indicate that a daily intake below 2 mg or even not much in excess of 1 mg (0.02 mg.kg⁻¹ bw) is sufficient to equal the daily loss. Information provided by parenteral nutrition studies

also indicate a daily requirement of approximately 1 mg, assuming a 40% to 60% absorption of ingested copper (Mason, 1979).

Data on the inhalation of copper (compounds) - especially quantitative data - are scarce. Based on industrial data, copper fumes, dusts and mists can be absorbed, resulting in systemic effects (Stokinger, 1981; Davies and Bennett, 1985; EPA, 1985a). According to Davies and Bennett (1985) the retention of inhaled copper is 20%.

Copper can penetrate both burned and intact human skin, even from bracelets (EPA, 1985a).

Liver and brain together account for about one-third of the total copper body content. Relative low levels are found in muscle tissue and bones, but due to the great masses these tissues account for about 50% of total copper in adults. In blood plasma, most copper is found in ceruloplasmin, which represents approximately 93% of total plasma copper. Whole blood and plasma levels are fairly constant, due to homeostatic mechanisms.

Estimates of whole body contents in adults range between 50 and 150 mg. According to Davies and Bennett (1985) this amount is more likely ranging from 50 to 70 mg (no details or references are given by these authors to back up this statement).

Fecal excretion is by far the most important route to eliminate copper. Urinary excretion is only 1-3% of fecal excretion.

Sweat can contribute substantially to copper excretion under humid and hot conditions. For example, in a study in which 3 men were exposed to an environment of 38 °C and 50% humidity, about 45% of the dietary intake was lost in the sweat during a 10 day observation period (Mason, 1979, citation).

1.2 Animal toxicity

Data in this subchapter do not include those concerning livestock (ruminants, pigs, poultry). For data on these animals, see chapter 3.

1.2.1 Short-term

Most acute oral tests with inorganic copper compounds have been conducted with rats, resulting in a range of LD50-values of 66 to 416 mg Cu.kg⁻¹ bw.

The lowest values (66 to 82 mg Cu.kg⁻¹ bw) were reported for cupric chloride, cupric sulfate pentahydrate and cupric carbonate which all are Cu(II)-salts, but the highest value of 416 mg Cu.kg⁻¹ bw has been reported both for Cu₄(Cl)₂H₆O₆ (basic cupric chloride) and Cu₂O, a Cu(II)- and a Cu(I)-salt, respectively. Based on these and other values, for example another acute oral LD₅₀ of 244 mg Cu.kg⁻¹ bw for hydrated cupric sulfate, the differences does not seem to correlate with speciation of inorganic compounds.

With cupric acetate LD₅₀-values of 209 and 248 mg Cu.kg⁻¹ bw were found for rats.

For mice and Guinea pigs oral LD₅₀-values of 90 and 15 mg Cu.kg⁻¹ bw, respectively, were found with cupric chloride as test substance. For rabbits and birds LD₅₀-values of 91 and 465 mg Cu.kg⁻¹ bw, respectively, were found with basic copper carbonate - CuCO₃Cu(OH)₂ - as test substance (JECFA, 1982; Sax, 1984; RTECS, 1986).

In a study in which weanling rats were fed copper sulfate (530 and 1,600 mg Cu.kg⁻¹ feed) or copper gluconate (1,600 mg Cu.kg⁻¹ feed) for 9 months, the level of 1,600 mg.kg⁻¹ caused a variety of toxic effects on internal organs, growth retardation and mortality. Copper gluconate was more toxic than copper sulfate, consistent with a higher rate of accumulation. The feed level of 530 mg.kg⁻¹ (~26-53 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) resulted in varying degrees of testicular degeneration; other effects were not found (Harrison et al., 1954; see also long-term). In another feeding study in which male weanling rats were fed a diet containing 2,000 mg Cu.kg⁻¹ (as copper sulfate; ~100-200 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) for 15 weeks, both accumulation in liver and kidneys and gross and histological changes (e.g. necrosis) of these organs were at the maximum after 6 weeks, demonstrating the development of a tolerance at prolonged exposure (Haywood, 1980).

Male rats (90 days old) receiving 25 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹ (as hydrated copper sulfate) by gavage for 3 weeks showed several effects, for example decreased body weight gain, necrosis of liver and kidneys, and changes in blood parameters.

In male Wistar rats (90-100 g) a dietary supplement of 50 mg Cu.kg⁻¹ feed (as copper sulfate, corresponding with ~2.8-5.5 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) during 5 weeks did not affect feed intake, weight gain, relative liver weight and activities of aspartate aminotransferase, alanine aminotransferase and alkaline fosfatase (Miranda et al., 1981).

In rabbits a daily oral dose of 0.25 mg copper acetate (~44 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) during 33 to 41 weeks resulted in hemochromatosis and liver

cirrhosis (Hall and Butt, 1928). In another feeding experiment with rabbits 2,200 mg Cu.kg⁻¹ as copper acetate in the diet (~66 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) for up to 15 weeks, caused mortality in 16 out of the 21 exposed animals. Almost all exposed rabbits showed one or a combination of the following effects on the liver: pigmentation (especially hemofuscin accumulation), cirrhosis and necrosis (Hall and Mackay, 1931).

In a one year study with male and female beagle dogs the highest dietary level of 2,400 mg copper gluconate per kg feed (equivalent to 60 mg copper gluconate.kg⁻¹ bw.day⁻¹, corresponding with about 8 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) caused accumulation of copper in liver, kidneys and spleen, but no compound-related deaths or gross or microscopic pathological lesions were found (Shanaman, 1972; cited in JECFA, 1982; report not available).

1.2.2 Long-term

With exception of a specific carcinogenicity study with mice (see further on) only one chronic toxicity study was available. In this study groups of 40 weanling Sprague-Dawley rats (males and females) were fed diets with 0.1%, 1% and 3% "potassium sodium copper chlorophyllin" (approximately 2.6-5.3, 26-53 and 80-160 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) for two years. No effects on mortality, growth, organ weights, and blood and urine parameters were found, as little as gross or microscopic pathology of internal organs (Harrison et al., 1954; see also short-term).

In rabbits, every second day orally dosed with a cupric sulfate solution (~12 mg Cu.kg⁻¹ bw) during 16 months, cirrhosis-like hepatic damage was found (Tachibana, 1952; cited in JECFA, 1982).

1.2.3 Mutagenicity

Both inorganic and organic copper compounds have been tested for genotoxic and mutagenic effects in a variety of short-term assays, with diverse results even with the same test substance (e.g. Hansen and Stern, 1984; EPA, 1985a).

For example, in reverse mutation assays a negative response was found with copper sulfate using Salmonella typhimurium strains TA 98 and TA 100 (Moriya, 1983). Using Escherichia coli a positive response was found, but only at highly toxic concentrations (Demeric, 1951). In other, both in vivo and in vitro tests, both positive and negative results with copper sulfate

have been found. In several reverse mutation tests with copper gluconate and copper 8-quinolinolate, only the latter gave a weak positive reaction in S. typhimurium strain TA 100 after metabolic activation (JECFA, 1982; Moriya, 1983).

Based on the screened results the mutagenic potency of copper is equivocal.

1.2.4 Carcinogenicity

The reviewed data only revealed one specific carcinogenicity study in which copper was given orally. Groups of 18 male and 18 female B6C3F1 and B6AKF1 mice (7 days old) were treated daily by gavage with 1,000 mg copper hydroxyquinoline per kg bw, ($\sim 181 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) during the first 3 weeks of the study, followed by a dietary dose level of $2,800 \text{ mg.kg}^{-1}$ feed, approximately $25\text{-}50 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$. At termination after 1.5 years, no statistically significant increases in the incidence of tumors were found. After a single subcutaneous injection of 1,000 mg copper hydroxyquinoline per kg bw using groups of 18 male and 18 female mice (28-days old) of the same strains, a significantly ($p < 0.001$) increased incidence of reticulum cell sarcomas (6/17 and 8/141 in treated, and in vehicle and untreated animals, respectively) was found in male B6C3F1 mice after the same exposure time; in the other groups of mice no increased tumor incidences were found (Bionetics Research Labs; cited in EPA, 1985a).

Based on these results, those of the earlier mentioned feeding studies and those of other studies (cited in JECFA, 1982 and EPA, 1985a) in which copper compounds were administered orally or by injection - in some experiments together with known animal carcinogens - there is no reason to consider copper to be carcinogenic to animals.

1.2.5 Teratogenicity and reproductive toxicity

In mature C57BL and DBA female mice, doses of 500 to 2,000 mg copper sulfate (anhydrous ?) in the diet (~ 26 to $104 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) from 1 month prior to mating up to termination on day 19 of gestation did not result in adverse effects. Only the highest doses ($3,000$ and $4,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ feed, ~ 155 and $207 \text{ mgCu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) led to increased fetal mortality, decreased litter sizes and to skeletal malformations in 2-9% of the fetuses, while no malformations were found in the control and other treatment groups (Lecyk, 1980).

In embryotoxicity and teratogenicity ("segment II-type") studies with oral administration of copper gluconate up to $30 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ ($4 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$), neither effects on implantation data (corpora lutea, implantation sites, implantation loss) nor embryotoxic or teratogenic effects were found in mice and rats. In male rats oral administration of 3 mg ($0.42 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) during 60 days did not affect fertility (JECFA, 1982).

In a reproduction study groups of female rats were given copper sulfate in the drinking water at levels of 0.1, 1 and 10 mg Cu.l^{-1} , corresponding with 0.0012-0.0015, 0.012-0.015 and $0.12\text{-}0.15 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}(\text{.day}^{-1} \text{ ?})$, respectively, from 5 months prior to mating up to termination at day 21 of gestation. All test concentrations resulted in an increased embryonic mortality, decreased weight and length of the fetuses and a delayed ossification. At the highest concentration hydrocephaly and enlargement of the brain ventricles was found in 2/39 (controls: 0/30) and 5/39 (controls: 1/30) of the exposed animals, respectively (Nadeenko et al., 1980; in Russian). The lowest effective dose in this study is very low compared with no-effect-levels found in the earlier mentioned oral reproduction/teratogenicity studies. The lowest total dose ($\sim 180 \times 0.0015 = 0.27 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}$) is similar to the lowest dose that resulted in embryotoxic and teratogenic effects after a single i.v. injection in pregnant hamsters (see below, Ferm and Hanlon, 1974). For these reasons the study of Nadeenko et al. will be left out of consideration.

Copper has been found to be embryotoxic (reduced number of blastocysts) in rats receiving a single i.p. injection of $7.5 \text{ mg CuSO}_4.\text{kg}^{-1} \text{ bw}$ ($3 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}$) on day 3 of gestation (JECFA, 1982).

In studies with golden hamsters a single i.p. injection of 2.7 mg copper citrate per kg bw ($1.1 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}$) on day 8 of gestation resulted in embryotoxic and teratogenic effects: increased embryonic death, edematous embryos, cardiovascular malformations, and tail and limb defects (DiCarlo Jr, 1979, 1980). Copper citrate was found to be more toxic to hamsters than copper sulfate after a single i.v. injection during day 8 of gestation, resulting in higher rates of resorption and higher percentages of embryos with malformations at similar copper doses. With copper citrate the lowest dose of $0.25\text{-}1.50 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}$ already resulted in adverse effects. The relative high copper concentrations in placenta and embryos (compared with maternal blood and uterus) after injection of $^{64}\text{Cu(II)}$ citrate showed that the placenta is permeable to copper (Ferm and Hanlon, 1974).

In in vitro tests with preimplantation mouse embryos and developing chick embryos copper compounds also have been found to be embryotoxic and/or

teratogenic. Metallic copper liberated from fine pieces of wire was also found to be lethal to mouse preimplantation embryos.

(Metallic) copper from intrauterine devices (IUDs) has been found to prevent implantation and blastocyst development in rats, hamsters and rabbits (Tatum, 1973; Fern and Hanlon, 1974). When a copper ring-IUD was inserted in these animals after the implantation process has been completed and was left in utero throughout gestation and lactation, neither effects on reproductive function and reproductive tissues of treated females were found nor teratogenic and other effects in the F1 and F2 generation (Chang and Tatum, 1973).

In a variety of animals (sheep, goat, rat, guinea pig, dog, chicken) copper deficiency also has been found to result in a teratogenic response (EPA, 1985a).

1.3 Human toxicity

Most information on the toxicity of copper is known from clinical cases from patients who ingested copper accidentally (relatively low doses) or intentionally (relatively high doses). Sources of accidental cases of poisoning are mainly contaminated drinking water and (other) beverages, especially acidic, carbonated drinks. In the cases of intentional poisoning copper sulfate has been ingested most frequently.

Occupational exposure (see further on) is giving additional information, mainly on effects after inhalation of copper and copper compounds.

1.3.1 Short-term

The first signs and symptoms of an acute poisoning after ingestion of copper (salts) are: a metallic taste, epigastric pain, headache, nausea, dizziness, vomiting and diarrhoea. These effects have been found already in women at ingested copper quantities of 5.3 to 32 mg copper, after drinking of different quantities of a whisky cocktail kept in a shaker for some time (Wyllie, 1957). In men the consumption of a total amount of ≥ 7 mg copper in tea caused symptoms of an acute poisoning (EPA, 1985a). So, the lowest amount of copper that may result in an acute poisoning is about $0.1 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}$. In 1-4 year old children signs of an acute poisoning were found after consuming an orange-flavored drink which was kept overnight in a

brass pot. The drink contained 34 mg Cu.l^{-1} , so the total ingested dose of the youngest children was likely less than 8.5 mg (NRC, 1977).

Copper sulfate has been used historically in medical practice as an emetic in the treatment of intoxications, at a total oral dose of at least 25-75 mg Cu, but this use is now very restricted because of the risk on gastrointestinal and/or other (systemic) effects (EPA, 1985a; Aaseth and Norseth, 1986).

In severe cases of copper intoxications (after ingestion of up to about 100 g copper sulfate according to the patients) the following effects have been found: ulcerations and hemorrhage in the gastrointestinal tract, intravascular hemolysis, hypotension, and irreversible effects on liver and kidneys, resulting in collapse, coma and ultimately in death (e.g. Chuttani et al., 1965).

The fatal oral human dose of various inorganic copper salts has been estimated by the World Health Organization to be $200 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw}$, with a considerable variability in individual sensitivity (JECFA, 1982). According to Gosselin (1976) the lethal dose of copper(II) salts is 50-500 $\text{mg.kg}^{-1} \text{ bw}$ for adults. Data cited in EPA (1985a) are in the same range.

In one reported case, 2 oral doses of 10 cc of a 10%-solution of hydrated cupric sulfate (total dose 2 g, i.e. 40 mg cupric sulfate per kg bw) administered to an adult female to treat an alcohol-diazepam intoxication resulted in death (JECFA, 1982; EPA, 1985a).

Several cases of acute copper poisoning during or after recurrent hemodialysis have been reported, due to copper in parts of the equipment. The effects resemble those of "metal fume fever" (see "occupational exposure"). Hemolytic anemia has been reported at copper concentrations in the dialysate of 22 to 50 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$ (EPA, 1985a).

Treatment of burned skin with a copper sulfate solution ($\geq 3\%$) or with copper sulfate crystals can result in hemolysis and may be fatal (NRC, 1977; EPA, 1985a).

1.3.2 Long-term

Data on chronic toxicity in healthy humans due to ingestion of excess copper are very limited. However, "Wilson's disease", an inherited autosomal recessive disorder of copper metabolism/homeostasis is considered to represent a form of chronic copper toxicity (e.g. EPA, 1985a), although there are indications that copper alone is not responsible for all

histopathological changes seen in this disease (Uzman, 1957; Wolff, 1960). Wilson's disease, also known as "hepatolenticular degeneration", has a general prevalence of 1 in 160,000 - 200,000 and is characterized by a life-long low ceruloplasmin level, a decreased fecal excretion and increased copper levels in liver, kidneys, brain and cornea. Symptoms of the disease are liver damage (cirrhosis), a variety of renal and neurological disorders, the formation of copper containing "Kayser-Fleischer rings" around the cornea and occasionally cataracts as well as episodes of hemolysis. Severe cases of the disease may result in anemia, jaundice and death.

Two cases of poisoning in very young children (most probably) due to a prolonged exposure to copper have been reported, one non-fatal and one fatal case. In the first case, a 15-month old boy had to be treated after an exposure for 3 months to food and beverages prepared with drinking water containing copper up to 0.8 mg.l^{-1} , a level not normally assumed to cause adverse effects. This level might have been toxic in this case due to the young age of the child, resulting in a relative greater rate of uptake. The fatal case - a 14-month old boy - occurred after exposure in utero and post-partum due to copper levels up to 9.7 mg.l^{-1} in the drinking water. Wilson's disease was indicated, but could not be established for certain. Recurrent episodes of abdominal pain - almost daily in the 7-year old daughter - and emesis occurred in three of four persons of a family exposed to copper levels above 2 mg.l^{-1} up to 7.8 mg.l^{-1} in the drinking water for about 1.5 years (Spitalny et al., 1984).

The American Centers for Disease Control have reported 112 cases of intoxications from drinking water with copper levels from 4 to 70 mg.l^{-1} in the years 1977-1982; data on exposure times are not given (EPA, 1985a). Fragments of metallic copper and copper alloys in the eye may result in visible copper accumulation in the cornea (Kayser-Fleischer rings), cataract and ultimately in loss of the eye (Rosen, 1949; NRC, 1977). Mallory (1925) has mentioned a prolonged inhalation and/or ingestion of copper as one of the possible causes of human hemochromatosis (pigment cirrhosis); this hypothesis is consistent with the results of animal experiments, for example those with rabbits (Hall and Butt, 1928; Hall and MacKay, 1931). In 10 of 16 earlier described cases of hemochromatosis there was also a history of contact with copper or brass for many years (Mills, 1924; cited in Hall and Butt, 1928).

1.3.3 Other data

The mutagenic potency of copper is equivocal (see 1.2.3). With exception of a cancer mortality correlation study in which a possitive correlation was found between the dietary intake of copper (and other trace elements) and mortality rates due to a number of common cancers (Schrauzer et al., 1977), and data on occupational exposure (see further on), no human data on the carcinogenic potency of copper after ingestion were found. Also no data on the teratogenic potency of ingested copper with regard to humans have been found. Based on animal data humans are not likely at risk with regard to carcinogenic and teratogenic effects due to the dietary intake of copper.

IUDs with a wrap of copper wire have a higher contraceptive efficiency than plastic ones, due to the release of copper (Barkoff, 1976; NRC, 1977). In women wearing a copper T-IUD for 6 to 10 months, the copper concentration in the secretory endometrium was 2-times higher than in women without IUD; this (together with changes in the concentration of other elements) probably initiates the prevention of the implantation of the fertilized ovum (Hernández, 1975). It is not yet fully known if the relative small amount of parenteral copper lost from a copper IUD (about 0.05-0.10 mg per day) can lead to (systemic) effects, but on the basis of animal experiments and human data there are no reasons to expect toxic effects in users and teratogenic effects in cases of pregnancy (Tatum, 1973; Guillebaud, 1976; NRC, 1977). Metallic copper has also been found to have spermicidal properties which may contribute to the contraceptive properties of copper IUDs (Tatum, 1973; Aaseth and Norseth, 1986).

Allergic reactions have been ascribed to copper, for example due to the use of a copper IUD, ingestion of or skin contact with copper salts, and the filling of a tooth with black copper cement. The frequency of copper allergy is very low (Barkow, 1976; Aaseth and Norseth, 1986).

1.3.4 Occupational exposure

After short-term exposure to copper fumes, mists or fine dusts, an influenza-like syndrome ("metal fume fever" - also called "copper fume fever" or "brass chill") can develop, but the number of reported cases is low. This syndrome can include the following symptoms: irritation of the upper respiratory tract and eyes, dryness of mouth and throat, chills, fever, headache, aching muscles, and digestive disorders, such as diarroea.

The symptoms disappear 24-48 hours after termination of the exposure. Copper dusts and aerosols have an objectionable taste, which mostly limits exposure. Metal fume fever has been reported in several occupational activities, for example copper welding and polishing, and in workers exposed to dusts or aerosols of one or more copper salts (Cohen, 1974; NRC, 1977; Stokinger, 1981; EPA, 1985a; Aaseth and Norseth, 1986). Gleason (1968) reported mild symptoms of metal fume fever in workers exposed to copper dust of "extreme fineness" due to the polishing of copper plates. These symptoms already came through at a copper concentration of 0.1 - 0.3 mg.m⁻³, which is well below the occupational standard for copper dust in the Netherlands of 1 mg.m⁻³ (see basis document, chapter 1). According to Stokinger (1981) no effects occur at copper fume concentrations up to 0.4 mg.m⁻³.

Copper - metallic copper, copper salts - can cause (allergic) contact dermatitis, but the number of known cases is very limited (NRC, 1977; Stokinger, 1981).

In copper and brass (copper/zinc 2:1) workers a "slow copper poisoning" has been reported, resulting in laryngitis, bronchitis, intestinal colic with catarrh and diarrhoea, general emaciation and anemia (Chatterji and Ganguly, 1950; cited in Mason, 1979).

In 1969, Pimentel and Marques described for the first time an occupational disease - "vineyard sprayer's lung" - which they attributed to the use of "Bordeaux mixture", a 1-2.5% solution of basic copper sulfate neutralized by lime. This mixture is used to control mildew on grapes, for example in Portugal. Pimentel and Marques were able to induce similar lung lesions (the presence of desquamation, intra-alveolar macrophages and inter-alveolar septal histiocytic granulomas and the scars of these lesions) in Guinea pigs exposed to the mixture by inhalation. These lesions could also be reproduced in Guinea pigs exposed to copper oxychloride or organic fungicides like maneb and zineb. The disease may remain in a subclinical form for several decades or may reveal itself by symptoms as dyspnoea, mucoid sputum, weakness, loss of appetite and weight, coughing, fever, chills, and muscular and joint pains (Villar, 1974; Pimentel and Menezes, 1975).

The use of Bordeaux mixture is not allowed in the Netherlands, but that of copper oxychloride (and of maneb and zineb) is permitted to protect crops. Roentgenograms of 15 patients - all with a history of exposure to Bordeaux mixture - in which the disease was diagnosed histologically and histochemically, showed lung condensations, varying from diffuse

reticulonodular shadows to massive, tumor-like opacities. In all 5 patients who died within the period of investigation, copper containing granulomas were found in the lungs, in one case together with a bronchogenic carcinoma. In all 15 patients copper containing hyaline scars were present in the lungs (Villar, 1974). In three fatal cases of vineyard sprayer's lung described by Pimentel and Menezes (1975) lung roentgenograms showed reticular and micronodular shadows; histologic examinations of the lungs showed histiocytic granulomatosis and fibrohyaline nodular scars, with abundant inclusions of copper. In all 3 cases these lesions were found together with a proliferation and swelling of Kupffer cells and with hepatic granulomatosis, with histiocytic, sarcoid and transitional types of granulomas. Effects on the liver were also found in 30 rural workers with (in most cases) a fatal form of vineyard sprayer's lung, ascribed to the use of Bordeaux mixture for 3 to 45 years. The morphological changes were: proliferation of Kupffer cells, with small granular copper inclusions (30 cases), the presence of histiocytic or sarcoid type copper containing granulomas (7 cases), fibrosis (8 cases), cirrhosis (3 cases), and the presence of an angiosarcoma in 1 case (Pimentel and Menezes, 1977).

With exception of vineyard sprayer's disease no significant chronic effects of copper have been reported due to occupational exposure. The increased incidences of lung cancer among workers in copper refineries and copper-ore mines have been ascribed to the co-exposure to arsenic compounds; no etiological role of copper itself has been suggested (NRC, 1977; EPA, 1985a; Aaseth and Norseth, 1986).

In summary, despite the widespread use of copper, industrial-linked copper intoxications appear to be of little concern with regard to health hazards.

2 ECOTOXICITY

2.1 Aquatic organisms

From all heavy metals copper is probably the element which has been investigated most extensively to clarify the impact on aquatic life. The vast amount of data has resulted in many reviews of which the next ones have been used as basis for this paper.

Data on freshwater organisms have been reviewed by Alabaster and Lloyd (1980), Skidmore and Firth (1983) and Harrison (1986); data on both freshwater and marine organisms by Demayo et al. (1982), Mance et al. (1984), Moore and Ramamoorthy (1984) and EPA (1985b). An extensive review on the biological importance of copper in the marine environment has been written by Lewis and Cave (1982). Other sources have been screened for additional information, especially the annual literature-reviews of the (U.S.) Water Pollution Control Federation, from 1979 up to 1986.

At collecting primary literature a selection has been made with regard to short-term data; emphasis has been layed on data on long-term toxicity.

According to data on bivalve molluscs reviewed by Verburgh (1987), there is a small margin (about a factor of 10) between the water copper level which is essential to prevent deficiency and that which results in toxic effects. All data on copper levels in water and sediment are expressed as the amount of copper(-ion).

2.1.1 Bioaccumulation / bioavailability

In a variety of organisms the bioaccumulation of copper has been studied, for example for monitoring purposes or to study factors influencing the bioavailability. The bioaccumulation can be influenced by a variety of both abiotic and biotic factors, which have been reviewed by Lewis and Cave (1982) and Luoma (1983). Up to now a basic understanding of the complex relationships between all factors which influence this process is lacking and data are inconsistent.

Many investigators have studied the effect of the chemical speciation (see basisdocument, chapter 3) on the uptake, by using copper-complexing agents like EDTA, NTA, humic and fulvic acid, and amino acids. From these studies (conducted with organisms from several trophic levels: algae, macrophytes, invertebrates, vertebrates) it appears that primarily "free" copper (-ion)

is accumulated from solution, independent of the organism studied (e.g. Zamuda and Sunda, 1982; Luoma, 1983; Nor, 1985; Zamuda et al., 1985; Blust et al., 1986). The uptake of copper from solution by the water hyacinth Eichornia crassipes could be prevented by relative high amounts of EDTA or humic acid but not of amino acids or fulvic acid (Nor and Cheng, 1986). In the presence of amino acids or fulvic acid the total amount of copper taken up by the plant was exceeding the amount of free copper-ion in solution. The difference between the stability constants of humic acid and fulvic acid appears to be too small to explain the difference in uptake of copper. The same relative amount of humic acid (25 times the amount of copper on a weight/weight basis) which was sufficient to prevent the accumulation of copper by the water hyacinth did not influence the accumulation of copper by the water flea Daphnia magna (Winner, 1984a). These data illustrate that also ligand-bound copper can be accumulated, possibly after dissociation of the complex before uptake, and that the degree of accumulation can differ with species.

According to data on both inorganic and organic copper complexes, reviewed by Verburgh (1987), the bioavailability of lipid-soluble complexes is higher than that of water-soluble complexes.

In bioaccumulation studies in the laboratory, positive correlations have been found between the total copper level of the exposure water and the copper level in organisms, for example in coelenterata, molluscs and arthropods (a crayfish and insect larvae) (Nehring, 1976; Stebbing and Pomroy, 1976; Evans, 1980; Zarogian and Johnson, 1983). However, in the natural environment the situation is much more complicated as will be demonstrated in the next examples. In a study in a freshwater system in the Netherlands (rivers with lakes downstream), metals were analysed in the "soluble" ($< 0.45 \mu\text{m}$ filter) and "particulate" ($> 0.45 \mu\text{m}$ filter) fraction of the water, in the sediment and the enclosed porewater, and in organisms, both filter-feeders (zooplankton, mussels) and deposit-feeders (insect larvae, worm, mussel and fish). In both abiotic and biotic components the same gradient for copper and other metals was found, with decreasing levels downstream, but, in general, no significant correlations were found between copper levels in organisms and in the abiotic components collected from the same site. If there was any correlation, it was more frequently with the soluble fraction than with the particulate fraction of the water or with the sediment; a relationship with the porewater was found never (Hueck-van der Plas, 1984). In a study in the marine environment narrow size ranges of two molluscs (one grazing and one carnivorous species) were collected from a small environmental homogeneous site. In the first species the copper

concentration ranged from 0.5 to 5.5 $\mu\text{M.g}^{-1}$; in the second species from 2.5 to 7.5 $\mu\text{M.g}^{-1}$, illustrating the variability (Lobel, 1982).

Especially in more recent years much attention has been focused on the role of sediments within the aquatic environment, because it is the greatest potential source for metals like copper. Although copper is bound very tightly to sediments, a part may be or become available for aquatic organisms, in particular for organisms which are living and/or feeding at the sediment. From bioaccumulation studies with bottom organisms (worms, snails, mussels) in water-sediment systems it has become clear that at least the sediment-type (particle-size distribution) influences the uptake, but that there are great differences between species (e.g. De Kock and Marquenie, 1982; De Kock, 1985; Simmers, 1985). Bryan and Hummerstone (1971) found a tendency of increasing levels in the estuarine worm Nereis diversicolor with increasing sediment levels, but a comparison of animal and sediment data from specific sites did not show a straightforward relationship. In two correlation studies with the lugworm Arenicola marina no significant correlation could be established although there was also a trend of higher levels in the worm at higher sediment levels in one study (Packer et al., 1980; Everaarts, 1986). According to Everaarts the different results of both studies with A. marina may be due to different sediment levels and particle-size distributions.

Data on the bioavailability of copper and other metals from sediments have been reviewed by De Kock and Marquenie (1982). Their conclusion: "Considering the dynamics and variability of natural systems, it is doubtful whether descriptive correlation studies based on field data of pollutant concentrations in sediments and in tissues of properly chosen organisms (deposit feeding invertebrates) will ever lead to meaningful results". This statement is supported by the variable results of additional data. Also in rooted aquatic and marsh plants the situation is inconsistent, with both positive and no correlations between copper levels in plants and sediments (e.g. Mudroch and Capobianco, 1979; Demayo et al., 1982; Baars et al., 1986). In some, but not all, cases better correlations have been found with a certain extractable fraction compared with total copper (or other metals) in both plants and animals, with a specific fraction of the sediment or when the major complexing components were taken into account, indicating that not all the metal is available for uptake (e.g. De Kock and Marquenie, 1982; Luoma, 1983; O'Donnel et al., 1985; Tessier et al., 1985).

In the common carp Cyprinus carpio exposed for 3 months to a lethal level, both accumulation and mortality decreased in the presence of the complexans EDTA, NTA, or DTPA (Muramoto, 1982). However, in one series of experiments with the waterflea D. magna humic acid had no effect on the accumulation, but decreased both acute and chronic toxicity (Winner, 1984). In another series of experiments with D. magna (Winner, 1985) most combinations of increased hardness and humic acid concentration tend to decrease the accumulation, so the meaning of the first results is not clear. Based on a study with the marine worm Cirriiformia spirabranca in which the total accumulated amount of copper did not increase further above a certain water concentration while the median survival time was decreasing with increasing water level, Milanovich et al. (1976) concluded that lethality is rather related to the rate of uptake than to the total accumulated amount. According to Harrison (1986) there is often no correlation between copper body burden and biological response due to deposition in special depots; regulation mechanisms have been found at several trophic levels, for example in molluscs, crustaceans and fish. In the floating aquatic weed Lemna paucicostata the absorption of copper was not influenced within a certain pH range, but growth was inhibited more strongly at higher pH (Nasu et al., 1983).

Based on the data presented here and on other screened data it must be concluded, that in many cases the copper level in organisms can not be simply predicted from that in abiotic components of the environment (and conversely) and, that the copper level in organisms can not be used to predict the impact on aquatic life.

2.1.2 Bioconcentration and biomagnification

An overview of bioconcentration factors (BCF = concentration in organism : concentration in the water) has been published by Demayo et al., 1982; Mance et al., 1984; EPA, 1985b and Harrison, 1986. These data together with data from primary sources have been summarized in Table 2.1.

The reviewed data are difficult to compare because in many cases important information about exposure time and exposure level ("background" or "elevated") is lacking and in some cases it is not clear whether the data are on a wet or a dry weight basis. In some cases the BCF-value has been calculated from the net gain ($C_{\text{exposed}} - C_{\text{controls}}$); in other cases no correction has been made for the level in controls. Because of the high variability in BCF-values (also within related groups of organisms) and the

lack of data on how most values have been established, only combined data are given in Table 2.1, based on both field and laboratory studies. The presented values are just indicative for the possible rate of accumulation. Although the bioconcentration factor is based on the water level, it is the result of all exposure routes, including food. The dietary intake may be an important factor, for example in filter-feeders like oysters and mussels.

Table 2.1. Bioconcentration factors (BCF)

Group	fresh water	seawater
Algae	400-21,000	75-27,000
Macrophytes	30-54,000	10,000-20,000
(Zoo)plankton	35,000	250-2,700
Annelids	23,000	200-2,550
Molluscs	1,700-23,000	10-28,000
Crustaceans	80- 6,000	7,000-10,000
Insects	200-14,000	-
Fish	1-450	150-700

BCF = concentration in organism : concentration in water.

- no data

There are no consistent data on the influence of the environmental concentration on the bioconcentration factor. For example, in an accumulation study with the mussel Mytilus edulis, Calabrese et al. (1984) found an increase of the BCF with increasing seawater concentration (ranging from 3 to 13 $\mu\text{g.l}^{-1}$) after 12 and 21 months; however, this was not found after 18 months when the highest tissue levels were found. Young et al. (1979) found a decrease of the BCF with increasing water copper concentrations (0.5 to 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$) in shrimp (Pandalus danae) larvae after an exposure of 7 weeks, but it is not clear whether this exposure time was long enough to reach equilibrium.

The highest bioconcentration factor (28,000) in invertebrates at elevated copper concentration in the water has been found in the eastern oyster Crassostrea virginica after a continuous exposure for 4.5 months to 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$, resulting in a bluish-green color, but little mortality (EPA, 1985b). The same "green sick" has been found for other bivalve molluscs collected from the field (Lewis and Cave, 1982). These data illustrate the high accumulation potency of these invertebrates. In the earlier mentioned accumulation study with M. edulis exposed for 21 months in a continuous-flow system to 3 (controls), 4, 8, or 13 $\mu\text{g.l}^{-1}$, the mussels accumulated

more copper at the highest two concentrations. At the highest concentration the body level was 3 to 13 times higher than that in the controls; the highest accumulation was found after about 18 months. The BCF was depending both on the copper concentration and the time of exposure; both the highest and lowest value were found at the background concentration. When exposed to background copper levels together with an elevated silver concentration, copper accumulation significantly increased with increasing silver concentrations, resulting in BCF-values of up to 59,000 (Calabrese et al., 1984). In a 1-yr field study in which M. edulis and seawater were collected at monthly intervals at two locations no relationship could be established between tissue copper levels and dissolved or particulate copper concentrations in the water; however, there was a positive relation of tissue copper levels with lead and zinc concentrations in the water, indicating an interelemental effect (Popham and D'Auria, 1982).

For larval shrimp P. danae a bioconcentration factor of 80,000 and 7,000 was found after exposure to 0.5 and 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, respectively, with total tissue levels of 70 and 40 mg.kg^{-1} for exposed and unexposed animals, respectively (Young et al., 1979). These and other data illustrate the fact that the bioconcentration factor can not be used to predict the actual level in exposed organisms compared with unexposed ones, because concentration also happens at very low environmental concentrations. Generally the lowest BCF-values have been reported in fish, both in fresh- and seawater.

When the copper levels in organisms are compared with sediment levels, much lower bioconcentration factors ($\text{BCF} = \frac{\text{concentration in the organism}}{\text{concentration in the sediment}}$) are found, with the majority of the values < 5 . Both for benthos and other organisms the bioconcentration factor is often < 1 , so in these cases copper is accumulated but not concentrated. An example of this was found for the worm N. diversicolor collected from estuarine sides with low to very high copper-sediment levels, with BCF-values ranging from 0.24 to 0.68 (Bryan and Hummerstone, 1971).

Little information is available on the possible biomagnification - the accumulation in foodchains, resulting in higher tissue copper levels at higher trophic levels - of copper. Schmidt (1978) reported high copper levels in digestive organs of several groups of organisms (echinoderms, molluscs, fish), indicating an important role of dietary intake in the accumulation process. Field data on a short food chain (zooplankton, stickleback, trout) in freshwater showed a decreasing copper level in

organisms at higher trophic level (Roch et al., 1985). Other field data show that biomagnification may have occurred from moss to an isopod, but not from snail to trout (Dallinger and Krautzky, 1985). Also in an artificial food chain (algae -> daphnids -> fish) in the laboratory starting with algae exposed to a mixture of heavy metals, no biomagnification was found (Tarifeno-Silva, et al., 1982). This is in agreement with the low BCF-values reported in fish.

Data on food chains in the marine environment also show (in general) no biomagnification at higher trophic levels; the primary effect seems to be a change in species composition at low trophic levels, resulting in an alteration of food for higher levels (Lewis and Cave, 1982).

2.1.3 Other kinetic data

In both plants and animals copper is a component of many enzymes (Demayo et al., 1982; Lewis and Cave, 1982).

In molluscs and arthropods copper is also used for the synthesis of the respiratory blood pigment hemocyanin (e.g. Betzer and Yevich, 1975; Schmidt, 1978; Albrecht et al., 1981; Lewis and Cave, 1982).

Copper is bound to proteins in invertebrates and vertebrates and/or glycopeptides in algae and invertebrates (Coppellotti et al., 1985; Roch et al., 1985; Piccinni et al., 1985). An induction of copper-binding metallothioneins and/or other (hepato)proteins has been reported after exposure to copper, for example in mussels and fish (EPA, 1985b; Roch et al., 1985; Reish et al., 1986). In fish this results in concentrations in the liver which are more than 10-500 times the concentrations in muscle (Benoit, 1975; Dallinger and Kautzky 1985; Roch et al., 1985). Excess copper is stored in specific structures (e.g. lysosomes or granules) and may be excreted (in part), for example by fish (Lewis and Cave, 1982; Harrison, 1986).

2.1.4 Toxicity

Many studies (with or without organic or inorganic complexing agents) have been conducted to clarify the species of copper which can be related with toxicity. These studies used selective analysis-methods and/or computer models to specify the form(s) of copper in the water. In most studies cupric ion (Cu^{2+}) and/or "labile" copper (free cupric ion(s) and easily

dissociable and exchangable organic and inorganic complexes) were found to be related with toxicity, in algae (e.g. Steemann and Wium-Andersen, 1970; Anderson and Morel, 1978; Jackson and Morgan, 1978; Sunda and Lewis, 1978; Peterson et al., 1984), invertebrates (Andrew et al., 1977; Young et al., 1979) and fish (e.g. Zitko et al., 1973; Pagenkopf et al., 1974; Shaw and Brown, 1974; Howard and Sprague, 1978; Waiwood and Beamish, 1978; Chakoumakos et al., 1979). O'Donnel et al. (1985) - who reviewed a number of studies (with bacteria, algae, crustaceans and fish) in which the concentration of the free copper ion has been related to the observed toxicity - reported the toxicity values expressed as free ion to differ maximally with a factor of 3. This is much lower than the range of toxicity values when expressed as total or dissolved copper (see further on).

Regarding the soluble inorganic copper species, a statistical analysis of a number of these data confirm the general picture that the hydroxides, especially the positively and neutrally charged species, are more toxic than carbonates (Cowan, 1986). Giesy et al. (1983) found the toxicity for the daphnid Simocephales serrulatus more related to total copper than to free copper, but based on the other data the toxicity is more related with soluble, in particular labile copper than with particulate or total copper. In agreement with these data, both natural and artificial complexing agents decrease the toxicity of copper, for example amino acids, humic substances, sediment extracts, "yellow substance", EDTA, TRIS, NTA, and $\text{Fe}(\text{OH})_3$. This has been found for all kinds of organisms: bacteria (Milanovich et al., 1975; Nusch, 1977), algae (Steemann Nielsen and Wium-Andersen, 1970; Sunda and Lewis, 1978; Florence et al., 1983), molluscs (Stephenson and Taylor, 1975; Harrison, 1985), arthropods (Lewis et al., 1972, 1973; Biesinger et al., 1974), and fish (Sprague, 1968; Brown, 1974). The effect depends both on (the stability of) the formed complex and the exposed species; for example, for daphnids copper was much less toxic in the presence of TRIS compared with amino acids, and the protective effect of one specific amino acid was 4 times higher with guppies than with daphnids (Borgmann and Ralph, 1983). The toxicity of copper to early-life stages of the oyster Crassostrea gigas was found to decrease in the presence of the chelators oxalate, glycine, citrate and EDTA; the ability to reduce copper toxicity showed an increasing trend with increasing stability constant of the formed complex (Harrison, 1985).

Algae are capable of excreting complexing substances in response to copper stress; this also can counteract the toxic action of copper, especially in eutrophic waters (EPA, 1985b).

Although it is clear that many complexing agents from both biotic and abiotic origin have a protective effect, it is difficult to quantify this effect in the natural environment, because in general very high (e.g. equimolar or higher) quantities of the complexing agents are used in experimental studies.

Lipid-soluble ligands (test organisms: algae) and anionic detergents (test organisms: fish) were found to increase the toxicity of copper (Florence et al., 1983; Ahsanullah and Florence, 1984)).

Data on the joint action of copper with other heavy metals are inconsistent, sometimes even with the same combination of metals and the same organism. For example, Khangarot et al. (1984) found an additive effect of copper and zinc at low concentrations and a synergistic effect of these two metals at higher concentrations in common carp Cyprinus carpio. Based on the screened data a synergistic action of copper and other metals appears more common than a simple additive (= no interaction) and/or an antagonistic action. In chronic toxicity tests in reconstituted water with daphnids (D. pulex) the adverse effects of a copper concentration of $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ were abolished by the presence of $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ selenium, indicating that in this case the toxicity of copper could be ascribed to deficiency of another element (Winner, 1984b).

Most toxicity tests have been conducted with (hydrated) CuSO_4 or $\text{Cu}(\text{Cl})_2$, which both are very soluble at the used concentrations. Although in some tests different (acute) toxicity values have been found between these two copper compounds and/or other anorganic copper compounds, these differences are too small to be of any biological significance. For this reason the different copper compounds will not be discussed separately. Organic copper complexes have been excluded, because of the possible reduction of toxicity due to strong complexation.

Unless stated otherwise, the following toxicity data in water are expressed as total (acid soluble) copper, in $\mu\text{g Cu(II).l}^{-1}$. However, some of the used test waters have been filtered, without specification of the used filter, so the total copper concentration may have been underestimated. Copper values in sediments (also "total") are expressed in mg Cu(II).kg^{-1}

Freshwater organisms - short-term

Skidmore and Firth (1983) reported a range of more than 20,000 for acute toxicity values for copper, based on 209 reviewed tests with all kinds of organisms. Even within one species there may be a high variability: for example, the 96-hr LC50-value for rainbow trout Salmo gairdneri was

reported to be 17-29 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (alevins, smolts) and 890 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (greater fish), respectively (Chapman, 1978; Calamari and Marchetti, 1973). Both were continuous-flow tests, with comparable test conditions. The difference can be (partly) explained by differences in developmental stage and hardness of the test water.

From all abiotic factors which have been found to influence the acute toxicity of copper, the **hardness** of the water appears to be the most consistent, although the ultimate effect is strongly species dependent. The acute toxicity of copper is inversely related with the hardness of the water; this statement is based especially on data on fish (e.g. Table 5.2, bold data), but the same relationship has been found for other organisms, for example plants, worms, crustaceans and insects (Brkovic'-Popovic' and Popovic', 1977; EPA, 1985b; Gauss et al., 1985). It is not possible to quantify the effect of hardness on toxicity because of the high variability between different organisms. In one series of tests with D. pulex the 72-hr LC50-value at a hardness of 230 mg.l^{-1} (as CaCO_3) was 2 times lower than that at a hardness of 58 and 115 mg.l^{-1} ; in the presence of 0.75-1.5 mg humic acid per litre test water no difference was found (Winner, 1985).

A selection of relatively low acute toxicity data for species of some important groups of organisms is presented in Table 2.2, in soft ($\leq 100 \text{ mg CaCO}_3.\text{l}^{-1}$) and hard ($> 100 \text{ mg CaCO}_3.\text{l}^{-1}$) water, respectively. All presented data are from tests which have been conducted in natural water without treatments as UV-sterilization. In soft waters the lowest acute toxicity values for most of the listed organisms do not or hardly differ. In hard waters the variability is more pronounced.

Some lower toxicity values have been reported from tests in treated or reconstituted water, both resulting in a relatively low organic matter content. For example, for D. magna a 48-hr EC50-value of 6.5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ has been reported in hard ($H = 250$) reconstituted water (Dave, 1984).

Freshwater organisms - long-term

A selection of the results of long-term toxicity tests - conducted in waters of specified hardness - is listed in Table 2.3. With two exceptions only tests in which a No-Observed-Effect-Concentration (NOEC) was established, are listed in this table. For two organisms (C. carpio and Noemacheilus barbatulus) only a No-Observed-Lethal-Concentration (NOLC) was available and listed in the table. If more than one NOEC-value (resulting from different life-cycle or early-life-stage tests) for one species in either soft or hard water was available, usually only one has been listed,

but all available NOEC-values are used in one of the methods of extrapolation (Kooyman, 1985) which has been used to establish a "safe" copper level in water (see 4.4, risk evaluation).

From the results of long-term tests it can be seen that the influence of the hardness of the test water is much less consistent compared with acute tests. For young rainbow trout S. gairdneri EC25-values (25% reduction of growth rate) were 13 to 34 times higher in hard (H = 360) than in soft (H = 30) water, at pH 6 and 7.5 - 8.0, respectively. (Waiwood & Beamish, 1978). In early-life-stage tests with three fish species and one life-cycle test with one fish species the NOEC-values in soft and hard water were equal or similar (within a factor of 2), see Table 2.3. The differences (if any) may be ascribed in part to differences in other factors like the concentration of organic matter which is lower in the softer waters due to a greater dilution factor. This is in agreement with the results of a life-cycle test conducted by Brungs et al (1976) who found a relatively high NOEC-value (compared with the values of 11 and 15 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in soft and hard water, respectively - see Table 2.3) of 66 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for the fathead minnow Pimephales promelas in test water with high total organic carbon and phosphate levels. In a 7-d life-cycle test with the daphnid Ceriodaphnia dubia in upstream river water with a background copper level of about 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$, an actual copper concentration of 32 $\mu\text{g.l}^{-1}$ strongly reduced both survival and reproduction. When these daphnids were exposed to the same river water collected at sites below sewage treatment plants (resulting in higher copper, total organic carbon and suspended solids levels) actual levels of 67 and 97 $\mu\text{g.l}^{-1}$ were not or only slightly toxic, also in agreement with the data mentioned above (Carlson, et al., 1986).

Also for the daphnid D. pulex no different toxicity values were found in soft and hard water (Winner and Gauss, 1986). For D. magna the toxicity was somewhat (2-3 times) lower at a hardness of 100 compared with a hardness of both 50 and 200 (Chapman et al., cited in EPA, 1985b).

Most reported NOEC-values are in the range of 5 to 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$, both in soft and hard water, with apparently no or little difference in sensitivity between specific groups of organisms. In life-cycle tests with four species of daphnids (D. magna, D. parvula, D. ambigua and D. pulex) in the same test water an equal NOEC-value of 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$ was found for all species (Winner and Farrell, 1976).

In reconstituted, hard (H = 250) water a very low 21-days LC50-value of 1.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ was found for D. magna in a renewal test; the NOLC-value was about 0.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (nominal concentrations). At 0.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ reproduction was strongly reduced, but both at some lower and higher copper concentrations

no adverse effect on this parameter was found. On the basis of both survival and reproduction the NOEC-value was $0.2 \mu\text{g.l}^{-1}$ according to the author (Dave, 1984). The high toxicity of copper in this test may be explained by the absence of natural complexing materials in the test water. For this reason and because of the varying influence of increasing copper concentrations on the parameters tested (especially on reproduction), the significance of this test is considered to be doubtful and the result of this test is not used in the evaluation.

In tests conducted in filtered ($50 \mu\text{m}$), UV-sterilized lake water, D. magna was found to be more sensitive to copper stress in population toxicity experiments under flow-through conditions (intermittent-flow system) than in semistatic life-table experiments. The difference may be the result of an additional stress because of food limitation in the population experiments or may be caused by changes in the speciation of copper due to the high population densities (Van Leeuwen et al., in press). However, the difference may also have been caused by the difference in test type (semistatic versus flow-through).

In flow-through bioassays in charcoal filtered, soft (H = 17) test water, which was from smelting snow, adult asiatic clams (Corbicula manilensis) showed high mortality within 10 days of exposure to $890 - 2,570 \mu\text{g.l}^{-1}$, but at exposure to $6,000 - 12,000 \mu\text{g.l}^{-1}$ no deaths occurred until after 10 to 15 days; the clams responded to these very high exposure levels by closing the valves of their shells tightly. Under these test conditions the 75-d LC50 was below $11 \mu\text{g.l}^{-1}$. In static tests, conducted in the same test water which was sterilized by UV light, with different larval stages trochophore larvae were most sensitive: all larvae died within 8 hours at exposure to $5 \mu\text{g.l}^{-1}$, while control mortality was below 25%. The apparent copper complexing capacity of the test water used in the experiments with adults was only $3 \mu\text{g.l}^{-1}$, and the Chelex-100 labile copper fraction ranged from 57% to 89% of total copper; the Chelex-100 fraction includes DPASV-labile copper, moderately labile ligands and possibly slowly exchangeable ligands bound in colloidal matter. In the larval assays the complexing capacity was $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ and the DPASV labile copper fraction (Cu-ion and very labile copper ligands) was 54% at $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ total copper (Harrison et al., 1984).

In waters of unspecified hardness exposure to 3 and $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ for 60 days resulted in toxic effects in snails (Biomphalaria glabrata) and eels (Anguilla anguilla), respectively (Rødsaether et al., 1977; Cardarelli, 1974, cited in Imlay and Winger, 1983).

In algae grow was delayed (Chlorella pyrenoidosa) or inhibited (Nitzschia palea) after addition of $1-5 \mu\text{g.l}^{-1}$ in a medium without citric acid and

EDTA (Steemann Nielsen and Wium-Andersen, 1970). Much higher toxicity values (100 to 10,000 $\mu\text{g.l}^{-1}$) have been reported for other algae, but data on test water and exposure time are lacking (EPA, 1985b).

On macrophytes only two tests which have been conducted in natural water were available. In one test the growth of Elodea nuttallii was inhibited for more than 50% at a concentration of 635 $\mu\text{g.l}^{-1}$ after exposure for 7-10 days in water of unspecified hardness (van der Werff, 1984). In the other test a 7-d EC50-value of 600 $\mu\text{g.l}^{-1}$ was found for Lemna minor (Bishop and Perry, 1981). In artificial media the lowest toxicity values for macrophytes (10 - 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$) were found for duckweed, L. minor valdiviana (Demayo et al., 1982; Hutchinson and Czyrska, 1975). The submerged, rooted Elodea canadensis was found to be less sensitive than the free-floating L. minor in unspecified water (EC50-values of 3,100 and 130 $\mu\text{g.l}^{-1}$, respectively). This difference may be in part due to the presence of a sediment layer in the case of E. canadensis (Brown and Rattigan, 1979). According to Nor and Cheng (1986) macrophytes are more tolerant to copper than many other aquatic populations, for example algae.

Freshwater-sediment systems

Sediments can accumulate great amounts of copper compared with the overlaying water. So, sediments are a potential source of copper, not only to organisms living in, and/or feeding at the sediment, but also to other aquatic organisms. Copper can be released from the sediment either as soluble or as sediment-bound (particulate) copper, for example by dredging or by (bio)turbation. An example of the last mentioned phenomenon was demonstrated by Malueg et al. (1983) in acute sediment toxicity tests in which daphnids in the water were exposed to polluted sediments: co-exposure with insect nymphs in the sediment could increase the mortality of daphnids compared to exposure of daphnids alone.

Data on short-term sediment toxicity tests are listed in Table 2.4. A comparison of the toxic copper levels in the water in the water-sediment systems with those of tests without sediment shows, that copper is less toxic in the presence of sediments. For example, Cairns et al. (1984) found 10-d LC50-values of 720 and 1,150 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (total copper) in sediment toxicity tests with the crustaceans Hyaella azteca and Gammarus lacustris, respectively, while these values were 59 and 31 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in comparable toxicity tests without sediment (Nebeker et al., unpublished; cited in Cairns et al., 1984). The last mentioned values are in good agreement with the 10-d LC50-values expressed as dissolved copper: 40 and 60 $\mu\text{g.l}^{-1}$,

respectively, indicating that mainly dissolved copper is responsible for the toxic action and that sediment-bound copper is not or hardly toxic.

From the data presented in Table 2.4 it is clear that the copper concentration in the sediment can not be used directly to predict the concentration in the overlaying water. It is also clear that sediment and water levels expressed as total copper are not very usefull to predict the toxicity. The found differences can be ascribed to sediment parameters (like organic carbon content, the presence of other metals or the particle-size distribution) and other factors, for example if the water-sediment system is already in equilibrium or not. Data for D. magna and H. limbata in the tests with polluted sediments containing 540 and 550 mg.kg^{-1} indicate that a high organic carbon content has a protective effect (Malueg et al., 1984b). The available data are insufficient to establish or qualify a relation between organic carbon content of the sediment and the ultimate effect.

In these short-term sediment toxicity tests the lowest reported sediment and water copper levels: 200 mg.kg^{-1} and 26-28 $\mu\text{g.l}^{-1}$, respectively, were not lethal to D. magna. The lowest lethal levels in these tests were 480 mg.kg^{-1} (D. magna and (0 ->) 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (D. magna and H. limbata).

In a long-term (7 months) laboratory test in which unpolluted sediments (32 mg.kg^{-1} d.w., at start) with the native microcosm (periphyton, macroalgae, zooplankton, macroinvertebrates and emerged insects) received a continuous flow of copper enriched "outdoor" water ($H = 200$), an actual water level of 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (corresponding with a sediment level of 57 mg.kg^{-1} caused changes in the biological structure; the NOEC-value was 9 $\mu\text{g.l}^{-1}$, corresponding with a sediment level of 37 mg.kg^{-1} . At this level primary production of the whole system and growth of the macroalga Vaucheria terrestris were significantly reduced after 7 months; the NOEC-value for these parameters was 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$, corresponding with a sediment level of 34 mg.kg^{-1} (Hedtke, 1984).

Table 2.5 summarizes some effects of copper in the natural aquatic environment in which elevated copper levels in water and/or sediment were found or induced. At water levels of 10 and 65 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a number of algal species was affected, but total biomass was not affected or only initially (McKnight, 1981; Leland and Carter, 1984). Other data indicate that water levels of about 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ and upwards are affecting several groups of organisms (algae, invertebrates, fish).

Correlation studies show that in general 1) the total number of organisms (abundance), 2) the number of taxa (diversity) and 3) the biomass (productivity) of benthic macro-invertebrates are inversely related to sediment copper levels. Increased copper levels also result in a shift to a number of tolerant species, for example chironomids (insects).

Marine organisms - short-term

A selection of relatively low acute toxicity values for marine organisms is presented in Table 2.6. The **bold** data are from tests which have been conducted in seawater without special treatment like sterilization or addition of complexing agents. In most cases it is not clear whether the test water is of natural origin or artificial.

In natural, but membrane-filtered (0.45 μm) seawater about 25% mortality was found in a static test with the prefeeding stages (eggs $\rightarrow$ nauplius II) of the copepod Euchaeta japonica (crustaceans) after addition of 5.4 $\mu\text{g.l}^{-1}$, resulting in a total concentration of 6.0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Lewis et al., 1972).

The available data on the influence of the salinity on the (acute) toxicity of copper indicate that for some organisms copper is somewhat less toxic at higher salinity, especially at low copper concentrations, but the differences are too small to be of any biological significance (McLeese, 1974; Jones et al., 1976; MacInnes and Calabrese, 1979; Mance et al., 1984).

The toxicity of copper to the softshell clam Mya arenaria was found to be strongly depending on temperature of the test water: the 7-d toxicity values (LC0, LC50 and LC100) were at least 30 and 60 times lower at 17 °C and 22 °C, respectively, compared with the values at 4 °C (Eisler, 1977).

Marine organisms - long-term

In Table 2.7 the available data on long-term tests with marine organisms, resulting in a NOEC-value, are listed. For two organisms (Nereis diversicolor and Busicon canaliculatum) only a NOLC-value was available. Data on tests which have been conducted in treated water (e.g. UV-sterilized, autoclaved, enriched with chelators) have been excluded because of the possible effects on the toxicity compared with untreated water. For example, UV-sterilization of natural water reduces the organic content and thus may increase the toxicity of copper; enrichment with chelators can have the opposite result.

Only one life-cycle test has been reported, with the crustacean Mysidopsis bahia, resulting in a NOEC-value of $38 \mu\text{g.l}^{-1}$. A number of other organisms (invertebrates from several phyla) were found to be more sensitive, with NOEC-values of $2.5 - 5 \mu\text{g.l}^{-1}$ in partial-life-cycle tests. No data were available on life-cycle tests or early-life-stage tests with fish. For 6 fish species L(E)C50-values in the range of $150-610 \mu\text{g.l}^{-1}$ are reported after an exposure time of 2 to 4 weeks (Baker, 1969; Gardner and LaRoche, 1973; Engel et al., 1976, abstract). For embryos of the Atlantic cod (Gadus morhua) a 14-d LC50-value of $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ was reported (Swedmark and Granmo, 1981; cited in EPA, 1985b).

In a field experiment with M. edulis on a mussel bed the 6-w NOLC was 21 (range 8-32) $\mu\text{g.l}^{-1}$, but about 6 months after termination of the experiment all exposed animals had died (Table 2.8; De Wolf et al., 1972).

In a "controlled experimental ecosystem" (1,700 m³ water) with 5-m old salmonids (Oncorhynchus keta) no observable effect on growth and mortality was found after 6 weeks at $2.5 \mu\text{g.l}^{-1}$ seawater, a level 10 times above background; no other concentrations were used (Koeller and Parsons, 1977).

Seawater-sediment systems

As in freshwater the toxicity of copper is less in the presence of sediment (Neanthes arenaceodentata; Pesch and Morgan, 1978) or a sediment-extract (Euchaeta japonica, Lewis et al., 1973) in the test water. In continuous-flow tests with the worm N. arenaceodentata the LT50 (median survival time) increased at least a factor of 4.5 in the presence of sediments, while only up to 5% of the total amount of copper that entered the system was adsorbed by the sediments (Pesch, 1979). So, not all the copper is bound to sediment, but a part of the copper in the water phase is not or less toxic due to a protective effect of substances released from the sediment.

In Table 2.8 some data on the toxicity of copper in seawater-sediment systems are summarized. In laboratory experiments the burrowing activity of the mollusc Protothaca staminea was reduced in an enriched sediment containing 23 mg.kg^{-1} after enrichment, but no reduction was found in the presence of a polluted sediment with the same amount of copper (Phelps et al., 1983). In another test with this species there was no delay in burrowing time on aged enriched sediment. In a long-term test 25% of the exposed animals died on sediments with a copper level of 38 mg.kg^{-1} after enrichment; the NOLC-value was 19 mg.kg^{-1} (Phelps et al., 1985).

Table 2.2. A selection of (low) acute toxicity values for freshwater organisms in natural, untreated water

Organism	Hard- ness	Crite- rion	Result $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$	Reference
Soft water				
<u>Algae:</u>				
Phytoplankton	10	EC50 ²⁰	13	Hongve et al., 1980
<u>Molluscs:</u>				
Corbicula fluminea	51-76	LC50 ⁹⁶	40	Rodgers et al., 1980
Physa integra	"soft"	EC50 ⁹⁶	39	Arthur and Leonard, 1970
<u>Crustaceans:</u>				
Ceriodaphnia reticulata	45	LC50 ⁴⁸	17	Mount and Norberg, 1984
Daphnia hyalina	66	LC50 ⁴⁸	5	Baudouin and Scoppa, 1974
Daphnia magna	44-53	EC50 ⁴⁸	10	Biesinger and Christensen, 1972
Gammarus pseudolimnaeus	"soft"	EC50 ⁹⁶	20	Arthur and Leonard, 1970
Simocephalus serrulatus	"soft"	LC50 ²⁴	7-24	Giesy et al., 1983
<u>Insects:</u>				
Chironomus tentans-larvae	71	LC50 ⁹⁶	298	Nebeker et al., 1984a
<u>Fish:</u>				
Ptychocheilus oregonensis	20-56	LC50 ⁹⁶	18-23	Andros and Garton, 1980
Lepomis macrochirus	20 ¹	LC50 ⁹⁶	66	Pickering and Henderson, 1966
Pimephales promelas	20 ¹	LC50 ⁹⁶	22-25	Henderson, 1966
Salmo clarki	15-34 ¹	LC50 ⁹⁶	16-74 ²	Chakoumakos et al., 1979
	66-96 ¹	LC50 ⁹⁶	44-186 ²	
Salmo gairdneri	30 ¹	LC50 ⁹⁶	20-30 ²	Howarth and Sprague, 1978
	100 ¹	LC50 ⁹⁶	31-86 ²	
Hard water				
<u>Molluscs:</u>				
Potamopyrgus jenkinsi	250-380	LC50 ⁹⁶	54-79	Watton and Hawkes, 1984
Viviparus bengalensis	160-210	LC50 ⁹⁶	88	Gupta et al., 1981
<u>Crustaceans:</u>				
Daphnia magna	130-160	LC50 ⁷²	86	Winner and Farrell, 1976
Daphnia pulex	130-160	LC50 ⁷²	54-86	
<u>Fish:</u>				
Lepomis macrochirus	360	LC50 ⁹⁶	10200	Pickering and Henderson, 1966
Pimephales promelas	360	LC50 ⁹⁶	1140-1760	Henderson, 1966
Salmo clarki	165-224 ¹	LC50 ⁹⁶	232-376 ²	Chakoumakos et al., 1979
Salmo gairdneri	365	LC50 ⁹⁶	70-516 ²	Howarth and Sprague, 1978

1) Test water partly deionized or mixed with deionized water to reduce hardness

2) Dissolved (0.45 μm filter) copper
Hardness: mg.l^{-1} , as CaCO_3

Table 2.3. Long-term toxicity values for freshwater organisms based on partial-life-cycle (plc), life-cycle (lc) and early-life-stage (els) tests

Organism	Cu-conc. analyzed	Test type	Test water, hardness mg.l ⁻¹ CaCO ₃	Exp. time	Reference Criterion	Result $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$
SOFT WATER						
Algae:					Blaylock et al., 1985	
<i>Chlorella vulgaris</i>	A	S	well, H = 85	4-d	NOEC	± 80
<i>Selenastrum capricornutum</i>	A	S	well, H = 85	4-d	NOEC	± 100
Molluscs:						
<i>Campeloma decisum</i>					Arthur & Leonard, 1970	
shell length 11-27 mm	A	CF	-, H = 35-55	6-w	NOEC	8 α
<i>Physa integra</i>					Arthur & Leonard, 1970	
shell length 4-7 mm	A	CF	-, H = 35-55	6-w	NOEC	8 α
Crustaceans:						
<i>Ceriodaphnia dubia</i>					Carlson et al., 1986	
< 4 hours, P → F	A	R	river, H = 20-44	1-w lc	NOEC	12 α
<i>Daphnia magna</i>					Blaylock et al., 1985	
≤ 24 hours, P → F (brood 6)	A	R	well, H = 85	2-w lc	NOEC	10
<i>Daphnia pulex</i>					Winner, 1985	
24 hours	A	R	art., H = 58	7-w lc	NOEC	6
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>					Arthur & Leonard, 1970	
P adults → F1 adults	A	CF	-, H = 35-55	15-w lc	NOEC	5 α
Insects:						
<i>Chironomus tentans</i>					Nebeker et al., 1984a	
4th instar larvae → adults	A	CF	well, H = 36	3-w	NOEC	34 α
<i>Clistoronia magnifica</i>					Nebeker et al., 1984b	
5th instar larvae P → F2	A	CF	well, H = 26	8-m lc	NOEC	8
<i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i>					Hatakeyama & Yasuno, 1981	
2nd instar larvae, P → F1	A	S	art., H = 25	3-w lc	NOEC	40 α
Fish:						
<i>Catostomus commersoni</i>					McKim et al., 1978	
eyed eggs → larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	6-w els	NOEC	13 α
<i>Coregonus artedii</i>					Mckim et al., 1978	
eyed eggs → larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	9-w els	NOEC	43 α
<i>Cyprinus carpio</i>					Muramoto, 1982	
7-9 cm; 10-12 g	-	R	tap, H = 11	3-m	NOLC	50
<i>Esox lucius</i>					McKim et al., 1978	
green eggs → larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	6-w els	NOEC	35 α
<i>Ictalurus punctatus</i>					Sauter et al., 1976	
eggs → fry	A	CF	well, H = 36	9-w els	NOEC	12 α
<i>Lepomis macrochirus</i>					Benoit, 1975	
2 years, P → F1	A	CF	¹ lake, H = 44-50	22-m lc	NOEC	77 α
<i>Lepomis macrochirus</i>					Benoit, 1975	
newly hatched larvae	A	CF	¹ lake, H = 44-50	3-m els	NOEC	21 α
<i>Micropterus dolomieu</i>					McKim et al., 1978	
eyed eggs → larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	5-w els	NOEC	37 α
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>					Hazel & Meith, 1970	
eyed eggs → fry	A	CF	river, H = 44	1-m els	NOEC	21
<i>Pimephales promelas</i>					Mount & Stephan, 1969	
fry, 10-20-mm, P → F1	A	CF	² pond, H = 31	11-m lc	NOEC	11
<i>Pimephales promelas</i>					Norberg and Mount, 1985	
newly hatched larvae,	A	R	lake, H = 48	1-w	NOEC	10 α
<i>Salmo gairdneri</i>					McKim et al., 1978	
eyed eggs → larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	7-w els	NOEC	11 α
<i>Salmo trutta</i>					McKim et al., 1978	
green eggs → larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	18-w els	NOEC	22 α

Salvelinus fontinalis					McKim & Benoit, 1971	
yearlings, P -> F1	A	CF	lake, H = 40-48	8-m lc	NOEC	17
Salvelinus fontinalis					McKim et al., 1978	
eyed eggs -> larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	11-w els	NOEC	22 α
Salvelinus fontinalis					Sauter et al., 1976	
eggs -> fry	A	CF	well, H = 38	9-w els	NOEC	3 α
Salvelinus namaycush					McKim et al., 1978	
eyed eggs -> larv.-juv.	A	CF	lake, H = 44-50	13-w els	NOEC	22 α
Stizostedion vitreum					Sauter et al., 1976	
eggs -> fry	A	CF	well, H = 35	4-w els	NOEC	13
HARD WATER						
Algae:						
Phytoplankton, natural population					Horne & Goldman, 1974	
Anabaena, Aphanizomenon	-	S	lake, H = 115	10-d	NOEC	5
Crustaceans:						
Daphnia magna					Winner & Farrell, 1976; Winner, '81	
< 24 hours, P -> F	-	R	pond, H = 130-160	>4-m lc	NOEC	40
Daphnia magna					Van Leeuwen et al., in press	
P -> F	A	R	lake, H = 225	3-w lc	NOEC	13 α
P -> F	A	CF	lake, H = 225	2-w lc	NOEC	5 α
Daphnia pulex					Ingersoll & Winner, 1982	
$\leq$ 24 hours, P -> F	A	R	art., H = 106	10-w lc	NOEC	5
Orconectes rusticus					Hubschmann, 1967	
newly hatched	-	CF	tap, H = 100-125	4-w	NOEC	15
Fish:						
Ictalurus nebulosis					Christensen et al., 1972	
2 years	A	CF	-, H = 190-215	1-m	NOEC	27
Ictalurus punctatus					Sauter et al., 1976	
eggs -> fry	A	CF	well, H = 186	9-w els	NOEC	13
Noemacheilus barbatulus					Solbe' and Cooper, 1976	
9-12 cm	A	CF	bore-hole, H = 232-266	2-m	NOLC	120 α
Pimephales promelas					Mount, 1968	
fry, 7 weeks P -> F1	A	CF	² pond, H = 182-216	11-m lc	NOEC	15 α
Salmo gairdneri					Seim et al., 1984	
embryos, 6-d post-fert.	A	CF	well, H = 120	11-w els	NOEC	16 α
Salvelinus fontinalis					Sauter et al., 1976	
eggs -> fry	A	CF	well, H = 187	9-w els	NOEC	5

¹) UV-sterilized

²) mixed with deionized water or tap water to reduce hardness

α) actual concentration

lc) life-cycle test with 2 generations (P -> F)

els) early-life-cycle test (embryo-larval test)

NOEC) no-observed-effect-concentration

NOLC) no-observed-lethal-concentration

-) no data

Table 2.4. Short-term sediment toxicity tests with freshwater organisms - laboratory experiments

Organism / Dosing type	Exp. time	Criterion	Sediment mg Cu.kg ⁻¹	Result Water µg Cu.l ⁻¹

Crustaceans:				
<u>Daphnia magna</u> <24-hr old			Malueg et al., 1984a	
Polluted sediments , covered with recirculating well water (H = 21-31)				
Co-exposure with <u>Hexagenia limbata</u> nymphs in the sediment				
3.1% org. C	2-dβ	LC(40)	480 (dry)	0->130 α
2.3% org. C	2-dβ	NOLC	930 (dry)	0->350 α
3.1% org. C	2-dψ	LC(97)	480 (dry)	230->190 α
3.7% org. C (control sed.)	2-dψ	NOLC	200 (dry)	26-> 28 α
1.4% org. C	2-dψ	NOLC	140 (dry)	260->330 α
water concentrations: at t = 0 -> 2 d				
<u>Daphnia magna</u> <24-hr old			Malueg et al., 1984b	
Polluted sediments , covered with recirculating well water (H = 21)				
Co-exposure with <u>Hexagenia limbata</u> nymphs in the sediment				
1.4% org. C	2-dψ	LC(100)	550 (dry)	0-> 50 α
14.2% org. C	2-dψ	NOLC	540 (dry)	0->100 α
<u>Daphnia magna</u> 4-7 day old			Cairns et al., 1984	
Enriched sediments , equilibrated with overlaying well water (H = 34-65) S				
1.8% org. C; 11.8% clay	2-d	LC50	937 (dry)	-100 α
3.0% org. C; 55.9% clay	2-d	LC50	681 (dry)	-300 α
<u>Hyalella azteca</u> - juveniles and adults			Cairns et al., 1984	
Enriched sediment equilibrated with overlaying well water (H = 34-65) S				
3.0% org. C; 55.9% clay	10-d	LC50	1,078 (dry)	720 α
<u>Gammarus lacustris</u> - juveniles and adults			Cairns et al., 1984	
Enriched sediment equilibrated with overlaying well water (H = 34-65) S				
3.0% org. C; 55.9% clay	10-d	LC50	964 (dry)	1,150 α
Insects:				
<u>Hexagenia limbata</u> -nymphs			Malueg et al., 1984a	
Polluted sediments , covered with recirculating well water (H = 21-31)				
2.3% org. C	10-d	NOLC	930 (dry)	0->350 α
1.8% org. C	10-d	NOLC	650 (dry)	0->500 α
<u>Hexagenia limbata</u> -nymphs			Malueg et al., 1984b	
Polluted sediments , covered with recirculating well water (H = 21)				
14.2% org. C	10-d	NOLC	540 (dry)	0->100 α
1.4% org. C	10-d	LC(100)	550 (dry)	0-> 50 α
2.2% org. C	10-d	LC(40)	1,800 (dry)	0->1,200 α
<u>Chironomus tentans</u> -2nd and 3th instar larvae			Cairns et al., 1984	
Enriched sediments equilibrated with overlaying well water (H = 34-65) S				
1.8% org. C; 11.8% clay	10-d	LC50	2,296 (dry)	250 α
3.0% org. C; 55.9% clay	10-d	LC50	857 (dry)	430 α

Polluted sediments: contain copper (and other metals) due to long-term pollution in the field ("native copper")				
Enriched sediments: contain copper due to addition in the laboratory				
α: actual concentration				

β : start of test directly after preparing the test system
 ψ : start of test 6 days after preparing the test system
R: renewal test
S: static test

Table 2.5. Toxicity values in freshwater-sediment systems, field data

"Ecosystem"	Exp. time	Criterion	Sediment mg Cu.kg ⁻¹	Result--> Water μg Cu.l ⁻¹
Plankton and plants				
Algae-natural population of benthic, epiphytic algae Leland & Carter, '84				
Experiment in creek with enriched water (H = 57).				
Total biomass	12-m	NOEC		≥10 β,α
Reduced population density of 1, 4, and 16 taxa of the 22 most abundant taxa at a level of 3, 5, and 10 μg.l ⁻¹ (β), respectively.				
Algae-natural population Steemann Nielsen & Wium-Andersen, '70ψ				
Enriched water				
Application of copper sulfate in a lake (background copper concentration 9 μg.l ⁻¹), resulting in a copper concentration of 24-28				
The application prevented a water bloom, but the development of green algae was more or less normal.				
Plankton-natural populations McKnight, 1981				
Enriched water				
One application of copper sulfate in a lake (alkalinity 5x10 ⁻⁴ , background copper concentration 6 μg.l ⁻¹), resulting in an average total copper concentration (from surface to 4 m depth) of 65 α				
Phytoplankton: Initially inhibition of primary production and biomass; no inhibition after 10 days; shift from dominant species <u>Ceratium hirundinella</u> to green algae.				
Zooplankton: strongly reduced and some species no longer observed; after 1 month the strongly reduced rotifer <u>Keratella sp.</u> had increased to 3 times pretreatment levels; <u>Daphnia sp.</u> not observed for half a year.				
Plants-natural populations McIntosh, 1974				
Enriched water				
One application of copper sulfate in ponds (H = 110-170), at nominal copper concentrations of 1,000 and 3,000 μg.l ⁻¹ .				
Algae:	3-m	EC		1,000
Macrophytes:	3-m	EC		3,000
	3-m	NOEC		1,000
Recovery target species after 14 days to 3 months.				
Invertebrate-populations				
Invertebrates-natural population Winner et al., 1975, 1980				
Enriched stream (H = 185-328), copper concentration 9 μg.l ⁻¹ upstream and 120 μg.l ⁻¹ (treatment site) -> 23 μg.l ⁻¹ (recovery side).				
	2.5-yr	EC		23 α
Negative correlation between both number of species and number of individuals, and the copper concentration; reduction of insect densities at all sites compared with the control site (-> NOEC < 23 μg.l ⁻¹); reduction to disappearance of other invertebrates at concentrations of 37-120 μg.l ⁻¹ .				
Macro-invertebrates-natural populations Kraft and Sypniewski 1981				
Polluted sediments , mean level 589, range 243-1,229 (---) --- α				
On the average, reduced number of taxa and organisms compared with "control" sediments with an average level of 33 (range 6 to 54) mg.kg ⁻¹ .				

Molluscs, mayflies and crustaceans were abundant in the control sediments but were rare or absent in the polluted sediments, in which chironomids (insects) were predominant.

Macro-invertebrates-natural populations Malueg et al., 1984a
Polluted sediments range 140-930 (dry) --- α
 Reduced number of taxa, number of organisms and biomass of benthic invertebrates compared with "control" sediments with sediment levels of 17-37 mg.CU2+.kg⁻¹; different dominant species.

Macro-invertebrates-natural populations Malueg et al., 1984b
Polluted sediments, range 16-2,700 (dry) --- α
 In general, number of organisms, biomass and species diversity of benthic invertebrates inverse related with sediment level; shift to other dominant species, but data are not consistent.

Macro-invertebrates-natural populations Brown, 1977
Polluted sediments range 1,000-5,000 (---) 200-800 α
 At higher concentrations: insect larvae dominant, with low diversity. Both diversity and numbers of other benthic invertebrates strongly reduced at the most polluted sites.

Macro-invertebrates-natural population LaPoint et al., 1984
Polluted streams 10-100 α
 Both number of taxa and number of individuals of benthic invertebrates negatively correlated with copper (and other metals) water levels.

Ecosystems

Lake-ecosystem Hanson & Stefan, '84
Enriched lake water (H = 200-300) treated for 58 years with copper sulfate, 3-5 times every year, to prevent algal bloom.
 range 120-5,600 (dry) 20-530 α
Short-term effects: mortality algae, O₂-depletion, fish mortality.
Long-term effects: increasing tolerance some algal species resulting in a shift from green to blue-green algae, shift from gamefish (e.g. walleye and bass) to rough fish (e.g. carp, bullhead, sheepshead), strong reduction of benthic macro-invertebrate fauna and of macrophytes.

River-ecosystem Carlson et al., '86
Polluted river water (H = 20-101) receiving sewage treatment plant water.
 1-140 α
 Diverse and healthy fish and periphyton populations at up to about 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$; stressed community at > 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

 α : actual concentration

β : dissolved (0.2 μm filter) copper

ψ : secondary literature source

Polluted: contains copper (and other metals) due to long-term pollution in the field ("native copper")

Enriched: contains copper due to addition of copper to the water

Table 2.6. A selection of (low) acute toxicity values for marine organisms

Organism	Criterion	Result $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$	Reference
Algae:			
<i>Oscillatoria theibautii</i>	EC50 ³⁻⁵	20	Rueter et al., 1979
<i>Scrippsiella faeroense</i>	EC50 ¹⁰³	5	Mance et al., 1984 ¹
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	EC50 ⁷²	5	Mance et al., 1984 ¹
Annelids:			
<i>Neanthes arenaceodentata</i>	LC50 ⁹⁶	77	Pesch and Morgan, 1978
<i>Nereis diversicolor</i>	LC50 ⁹⁶	≥ 200	Jones et al., 1976
<i>Nereis diversicolor</i>	LC50 ⁹⁶	100	Mance et al., 1984 ¹
<i>Phyllodoce maculata</i>	LC50 ⁹⁶	120	Mance et al., 1984 ¹
Molluscs:			
<i>Crassostrea gigas</i> -eggs->larv.	EC50 ⁴⁸	12	Knezovich et al., 1981 ²
<i>Crassostrea gigas</i> -embryos	EC50 ⁴⁸	5	Martin et al., 1981 ²
<i>Crassostrea virginica</i> -embryos	LC50 ⁴⁸	103	Calabrese et al., 1973
<i>Haliotis</i> sp.-adults	LC50 ⁹⁶	30	Harrison, 1985 ¹
<i>Mytilus edulis</i> -embryos	EC50 ⁴⁸	6	Martin et al., 1981 ²
<i>Mya arenaria</i>	LC50 ⁹⁶	39	Eisler 1977
Crustaceans:			
<i>Acartia tonsa</i> -adults	LC50 ⁷²	9-78	Sosnowski et al., 1979
<i>Acartia tonsa</i>	LC50 ⁹⁶	17-55	Sosnowski and Gentile, 1978
<i>Homarus americanus</i> -450 g	LC50 ⁹⁶	11-45	McLeese, 1974
Fish:			
<i>Clupea harengus pallasii</i> -embr.	LC50 ⁹⁶	236	Rice & Harrison, 1978
	LC50 ¹⁴⁵	38	
<i>Menedia menedia</i> -larvae	LC50 ⁹⁶	136	Mance et al., 1984 ¹
<i>Paralichthys dentatus</i> -embr.	L(E)C50 ⁻⁻⁻	12-16	EPA, 1985b ¹

bold data: untreated seawater (no sterilization or addition of complexing agents)

¹: review; no data water characteristics

²: UV-sterilized sea water

---: no time specified, but "acute"

Table 2.7. Long-term toxicity values for marine organisms

Organism	Cu-conc. analyzed	Test type	TW	Exp. time	Criterion	Result $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$	Reference
Coelenterata:							
Campanularia flexuosa	-	R	as	2-w	NOEC	10 δ	Stebbing, 1976
Hydra littoralis	-	S	as	2-w	NOEC	2.5	Stebbing & Pomroy, 1978
Eirene viridula	-	R	-	3-m	NOEC	10	Karbe, 1972
Amelida							
Nereis diversicolor	-	R	s	6-w	NOLC	100	Bryan & Hummerstone, 1971
Molluscs:							
Argopecten irradians-juveniles	A	CF	s	6-w	NOEC	5 α	Pesch et al., 1979
Busicon canaliculatum	-	R	ns	8-w	NOLC	100	Betzer & Yevich, 1975
Crassostrea virginica-larvae	-	R	s	2-w	NOEC	10	Calabrese et al., 1977
Mercenaria mercenaria-larvae	-	R	s	1-w	NOEC	5	Calabrese et al., 1977
Mytilus edulis	A	-	s	21-m	NOEC	3 α	Calabrese et al., 1984
Crustaceans:							
Artemia salina-larvae	-	R	s	2-w	NOEC	25	Saliba & Ahsanullah, 1973
Mysidopsis bahia P $\rightarrow$ F	A	CF	-	1c	NOEC	38	EPA, 1985b~
Pandalus danae-larvae	A	CF	s	6-w	NOEC	10	Young et al., 1979

 α) actual concentration δ) dissolved (0.45 μm filter) copper

~) secondary literature source

1c) life-cycle test; no exposure time specified

TW) test water: s = seawater, origin unknown; as = artificial seawater; ns = natural seawater

NOEC) no-observed-effect-concentration

NOLC) no-observed-lethal-concentration

-) no data

Table 2.8. Seawater-sediment systems, field and laboratory data

"Ecosystem"	Exp. time	Criterion	Sediment mg Cu.kg ⁻¹	Result	Water µg Cu.l ⁻¹
Laboratory data					
Molluscs:					
<u>Protothaca staminea</u>	length 15-35 mm				Phelps et al., 1983
Enriched sediment (rinsed twice) with a flow of clean natural seawater CF 0.1% org. C; no clay and silt (coarse sand/gravel).					
Red. burrowing activity	1.5-hr	EC	23 (dry)	---	α
Red. reburrowing activity	2-d	EC	18 (dry)	---	α
No difference in burrowing time on the unenriched sediment (12 mg.kg⁻¹) compared with another natural sediment with a background con. of 23 mg.kg⁻¹					
<u>Protothaca staminea</u>	length 16-25 mm				Phelps et al., 1985
Enriched sediment (rinsed twice) submerged in flowing seawater CF 0.1% org. C; no clay and silt (coarse sand/gravel).					
Red. (re)burrowing act.	2-d	EC	15 (dry)	---	α
	2-d	NOEC	10 (dry)	---	α
No delay of burrowing time on aged (> 1 day) enriched sediments.					
	7-w	LC(25)	38 (dry)	---	α
	7-w	NOLC	19 (dry)	---	α
Field data:					
Annelids:					
<u>Capitella capitata</u>					Oyenekan, 1983
Higher numbers and annual production at an estuarine site with actual sediment copper levels ranging from 150 to 850 mg.kg ⁻¹ compared with a site with levels ranging from 135 to 400 mg.kg ⁻¹ , during a 20-month sampling period. Its abundance was related to silt and hydrocarbon contents of the sediments. Both sites were situated nearby refinery outfalls.					
<u>Nereis diversicolor</u>					Bryan & Hummerstone, 1971
These worms were found to be present in (polluted) estuarine sediments with copper levels in the range of41-3,020 (dry) --- α					
Molluscs:					
<u>Mytilus edulis</u>	natural population				De Wolf et al., 1972
Field experiment in open basins (flooded by the tides) built around parts of a mussel bed. The seawater was enriched with copper during high tide. Background concentration seawater: range 1-10 µg.l ⁻¹ ; average 5 µg.l ⁻¹ .					
	6-w	NOLC	--	21	α
The seawater concentration of 21 (range 8-32) µg.l ⁻¹ resulted in delayed mortality.					
Invertebrates:					
<u>Macro-invertebrates</u>	natural populations				Rygg, 1985
Polluted sediments	range		20-500 (dry)	---	α
Fauna diversity and sediment copper concentration strongly negative correlated; a 50% reduction in diversity at 200 mg.kg ⁻¹ . Concentrations of 100-150 mg.kg ⁻¹ may already have an effect compared with background levels of 20-30 mg.kg ⁻¹ . Carnivores (annelids) relatively more tolerant compared with deposit feeders.					
<u>Benthic macro-fauna</u>	natural populations				Oyenekan, 1983
Polluted sediments	range		135-800	---	α

Significantly negative correlation between copper levels and species diversity during the 20-month period of investigation nearby refinery outfalls. Since copper levels correlated significantly with hydrocarbon levels, the species diversity is probably also related to hydrocarbon.

 α : actual concentration

CF: continuous flow test

Polluted sediments: contain copper (and other metals) due to long-term pollution in the field ("native copper")

Enriched sediments: contain copper due to addition in the laboratory

2.2 Terrestrial organisms

Most data on the impact of copper on terrestrial organisms and ecosystems are available in combination with data on other heavy metals, which hinders the retrieval of appropriate data. No reviews - which are focussed entirely on this subject - on copper alone have been found. The less specific reviews on copper published by NRC (1977) and Demayo et al., (1982) only contain some general, limited information on plants and invertebrates which are living in or on the soil. Some useful reviews on more specific subjects (e.g. soil micro-organisms, soil processes, earthworms) will be mentioned later on in this chapter.

All data on copper levels in the soil are expressed as the amount of copper (-ion).

2.2.1 Bioaccumulation, bioconcentration and biomagnification

Most bioaccumulation studies with animals have been conducted with lumbricid earthworms (especially Lumbricus sp. and Allolobophora sp.). In woodland and grassland these worms can form up to 80% of the total biomass of the soil fauna, are important for the cycling of nutrients and the improvement of the soil structure, and are an important food source for wildlife, especially birds and small mammals (Ma, 1983b). In the Netherlands Ma and co-workers of the Research Institute for Nature Management have made an extensive study of the bioaccumulation in, and effects of copper on earthworms; most of their data have been published by Ma (1983a), together with a survey of other published data on earthworms.

In all studies by Ma and co-workers the earthworms were analysed with empty gut to prevent bias by ingested soil.

In a field study in which A. caliginosa was collected from 6 different agricultural soils containing heavy metals due to treatment with municipal waste compost (3 different treatments per soil -> totally 18 plots), the copper level in worms was positively correlated with the soil concentration; the regression slope was significantly smaller than unity, which means a lower concentration factor (CF = concentration in worms : concentration in soil) at higher soil concentration. This implicates that CF-values from different sources cannot be simply compared. The concentration in the worms was negatively correlated with the cation-exchange-capacity (CEC, ranging from 5 to 29 meq/100 g) and, to a lesser

extend, positively correlated with the soil copper concentration. An extension of the multiple regression analysis with the parameters organic matter content (% OM, range 3-14%) and pH (range 4.7-7.1) did not improve this regression model, but a linear regression analysis showed a significant correlation between the CF and both CEC and % OM (Ma, 1982; Ma, 1983a). A multiple regression analysis of copper content of adult L. rubellus collected at different distances from a zinc-smelter as function of soil parameters only showed a significant influence of soil copper content; pH (3.5-6.1) and % OM (2.2-8.6%) did not influence the worm content. In both earthworms species the copper level of adults and subadults collected from the same spot were similar (Ma, 1983a; Ma et al., 1983).

In both studies and in a field experiment in which a sandy soil (5% OM) was treated with different amounts of sewage sludge and adult L. rubellus were analysed (Ma, 1983a) always the same bioaccumulation pattern was found: at background soil copper concentrations the CF was mostly greater than unity (up to about 15 at very low concentrations) and at increased soil concentrations, the CF was smaller than unity. This means that copper is accumulated, but not concentrated (enriched) in the worms when exposed to increased soil copper levels.

In laboratory experiments with adult L. rubellus in a sandy loam soil and a sandy soil, both treated with copper chloride, also the same accumulation pattern was found: in both soils the CF was about unity in untreated soils and decreased with increasing soil levels. An extension of the experiments from 12 to 28 weeks did not further increase the copper level in the worms. Accumulation was up to 3 times higher in the sandy soil compared with the sandy loam soil; this can be explained by the differences in soil parameters and possibly by the higher activity of the worms in the sandy soil (Ma, 1982; Ma, 1983a).

These data on the accumulation pattern of (lumbricid) earthworms are confirmed by other, both field and laboratory, studies, in which also no concentration of copper was found at elevated soil levels (e.g. Van Rhee, 1977; Hartenstein et al., 1980; Eijsackers, 1981; Carter, 1983; Vossen, 1983).

Earthworms (L. rubellus, A. caliginosa) collected from unpolluted soils contain background copper levels of about 15-40 mg.kg⁻¹ b.w. (dry weights). In accumulation studies with lethal copper levels (≥ 200 mg.kg⁻¹ soil) the level in L. rubellus was never exceeding 100 mg.kg⁻¹ b.w. Based on the results of these studies Ma predicted a maximum level of 70 mg.kg⁻¹ b.w. in earthworms in polluted sandy soils and lower levels in other soils (Ma,

1983a). This is in agreement with field data, for example with data of Van Rhee (1977) who reported a level in earthworms (mostly L. rubellus and A. caliginosa) of 63 mg.kg^{-1} b.w. in soil containing a copper level of 110 mg.kg^{-1} .

In a 28-d bioaccumulation study lumbricid worms collected from unpolluted sites were kept in 8 different soils with at least one heavy metal at an elevated level. The copper concentration in the worms was positively correlated with both total and DTPA-extractable copper in two species, only related with total copper in one species, and only with DTPA-extractable copper in two species (Stafford, 1986). Ash and Lee (1980) analysed 2 native species in 5 different soils; in 3 soils copper levels were highest in L. terrestris and in 2 soils in A. chlorotica. These data illustrate the complex relationship between the concentrations in earthworms and soil.

Data on the bioaccumulation of copper in other invertebrates at elevated environmental concentrations are limited and much less detailed. A lot of work on this subject has been done with isopods (crustaceans), mainly woodlice, which are feeding on litter. In a field study in which woodlice (Porcellio scaber), soil and litter from 89 sites, both polluted and unpolluted with heavy metals, were analysed, a significant positive correlation between whole body contents and both soil and litter levels has been found. However, at individual sites no prediction of the body content could be made on the basis of the soil or litter content, due to the high variability of the concentration factor. For example, woodlice collected from 2 different spots contained the same copper level ($1,000 \text{ mg.kg}^{-1}$) while soil levels were 257 and 92 mg.kg^{-1} , and litter levels were 168 and 20 mg.kg^{-1} , respectively (Hopkin, 1986). In a field study in which another woodlouse species (Oniscus asellus) was kept on litter from their collection site the CF was 6-16 when kept on unpolluted litter (6 sites) and 2.6-3.3 when kept on polluted litter (2 sites) (Hopkin and Martin, 1982). In a field study with other isopods (mainly Tracheoniscus rathke) collected from 7 sites the concentration factor based on litter copper levels was similar in all cases: 6-9, despite differences in litter levels with a factor of 11. The CF based on soil levels ranged from 0.5 to 14, while soil levels maximally differed with a factor of 7. Both based on litter and soil content the highest CF was found at the lowest substrate content and vice versa (Wieser et al., 1976). From these studies it is clear that isopods concentrate copper from soil and/or litter, with in general a lower concentration factor at higher copper levels, but also that there is a high variability due to other factors. The high copper level

often found in isopods (and other arthropods) is most probably related with the presence of the respiratory pigment haemocyanin and the presence of cuprosomes in the hepatopancreas; this organ contains about 85% of the total body burden (Hughes et al., 1980; Carter, 1983).

Apart from the work of Wieser and co-workers with isopods there is little information on food chain transport of copper in terrestrial ecosystems. In an experiment in which centipedes (Lithobius variegatus) were fed hepatopancreas of woodlice collected from both unpolluted and polluted sites, the centipedes relatively assimilated less copper from the feed in the latter case; centipedes from the polluted site assimilated more copper compared with those from unpolluted sites, especially when fed polluted hepatopancreas, and were also less sensitive to copper poisoning (Hopkin and Martin, 1984). In another feeding experiment in which spiders (Dysdera crocata) were starved or fed on woodlice no significant differences in body level were found, and no biomagnification occurred (Hopkin and Martin, 1985).

Analyses of animals from different trophic levels - collected in a metal-polluted grassland - showed diet based concentration factors for copper of 0.1-2.9 for invertebrates (highest, intermediate and lowest values in herbivores, carnivores and detritivores, respectively) and of 0.06-0.43 for mice with different feeding habits, indicating a low food chain transfer potential (Hunter and Johnson, 1982).

The CF for plants collected from metal-polluted grassland was 0.06-0.11 for fine-leaved grasses and 0.15-0.20 for the composite ground vegetation (Hunter and Johnson, 1982). According to data reviewed by Hughes et al., (1980) and by Hague and Subramanian (1982) there is a high variability in levels of heavy metals in plants; the availability depends both on soil factors and on water fluxes within soil/plant systems. In some studies no relation has been found between copper levels in plants and soil, but in most studies plant levels increase with increasing soil levels. Many investigators have noted a marked accumulation of metals in the roots of plants, but transport to other parts may occur as has been noted for copper, for example in Acer sp. and agricultural crops like spinach and radish.

More extensive information on accumulation, distribution, speciation (forms and behaviour) and physiological functions of copper in plants can be found in the Proceedings of the Golden Jubilee International Symposium on "Copper in Soils and Plants" (Loneragan et al., 1981).

For information on agricultural crops: see chapter 3.

2.2.2 Toxicity

Microbe-mediated soil processes

Extensive literature reviews on the effects of copper and other metals on the microbial numbers and species diversity and, especially, microbe-mediated processes have been published by Doelman and Haanstra (1983) and Babich and Stotzky (1985). The first review also contains the results of experiments conducted at the Research Institute for Nature Management in the Netherlands.

The effects of copper and other metals have been investigated most extensively in short-term tests (duration some days to about 2 months) with experimentally polluted soils. Data on long-term effects are mostly derived from field data, for example on the basis of correlations between microbial activity and distance from a source of pollution (e.g. Freedman and Hutchinson, 1980).

The reviewed data and additional data from primary sources show a very high variability, resulting from differences in soil parameters, copper speciation and/or experimental design, for example the use of fresh or dried soil. This will be illustrated with a few examples.

Premi and Cornfield (1969) found no effect at 1,000 and a decreased net N-mineralization at 10,000 mg Cu.kg⁻¹ d.w.(as CuSO₄) after aerobic incubation of a sandy loam soil for 3 weeks, while incubation of the same soil with CuCO₃ resulted in an increased N-mineralization at both 1,000 and 10,000 mg Cu.kg⁻¹. The difference at the highest concentrations may have been the result of the difference in soil pH. In another sandy loam soil with practically the same characteristics and test conditions, 100-10,000 mg Cu.kg⁻¹ (as CuO or CuHPO₄) resulted in an increased net N-mineralization (nitrification); at 1,000 mg.kg⁻¹ the stimulation of nitrification was at the maximum. No difference was found between the effect of both test substances, while CuHPO₄ is more soluble, resulting in higher (2-3 times) EDTA-extractable copper levels (Quraishi and Cornfield, 1971). In a silt loam soil amended with sludge, alfalfa and (NH₄)₂SO₄ an aerobic incubation of 12 weeks resulted in an EC₅₀-value (reduced nitrification) between 100 and 200 mg Cu.kg⁻¹ d.w. with copper sulfate as test substance. Less than 1% and about 50% of these amounts of copper could be extracted from the soil after 2 weeks of incubation with 1 M KNO₃ and 1 M HNO₃, respectively, illustrating the binding capacity of the soil. The

solubility in KNO_3 (and in DTPA) further decreased with time (Chang and Broadbent, 1982).

Doelman and Haanstra (1983) studied the effect of up to $8,000 \text{ mg Cu.kg}^{-1}$ d.w. (as copper chloride) on soil respiration, enzyme activities and composition of microbial populations in 5 different representative soils in the Netherlands. The effects were measured for 8 weeks, starting only a few days and about 1-1.5 year after mixing of the soil with copper, respectively, to measure both short- and long-term effects. In all soils copper inhibited soil respiration after short-term exposure. After long-term exposure the results were more variable: Levels of $150\text{-}400 \text{ mg.kg}^{-1}$ were inhibitory in two sandy soils, with more inhibition at higher levels. In a sandy peat soil inhibition occurred at $\geq 1,000 \text{ mg.kg}^{-1}$. In a sandy loam soil and a clay soil there was no inhibition, or even a slight stimulation. Of the abiotic parameters of the soils, the clay-content (19% and 60% in the clay soils; 2-9% in the other 3 soils) and/or the Fe-, Mg- and Mn-content (much higher in the two clay soils compared with the other soils) appeared to have the greatest influence on the effect of copper. The organic matter content (13% in the sandy peat soil; 2-6% in the other soils) seemed to have less influence; the same can be concluded for other parameters (pH, % CaCO_3 , sand and silt content), which differed little or seemed to be less correlated with the copper effect. The CEC was lowest in the sandy soils, but highest in the sandy peat soil, so this parameter was also not useful in this study to predict the effect of copper in all soils. Copper inhibited enzyme activities at different levels in different soils. The extra-cellular enzymes fosfatase, urease and arylsulfatase were more sensitive than the intra-cellular enzymes β -glucosidase and protease. In the sandy soils the most sensitive enzyme was inhibited at a level of $150\text{-}550 \text{ mg.kg}^{-1}$. In the clay soils the lowest effective level was $730\text{-}1080 \text{ mg.kg}^{-1}$, and in the sandy peat soil 2310 mg.kg^{-1} . In contrast with soil respiration the effect of copper on enzyme activities appeared to be most correlated with the CEC.

Copper levels of $1,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ showed no effects on the total number and diversity of micro-organisms in the 5 soils, but lower levels decreased the numbers of specific (groups of) micro-organisms able to perform a specific proces, for example the nitrification of NH_4^+ .

On the basis of all data which were available it must be concluded that elevated copper levels mostly have an inhibitory effect on microbe-mediated soil processes (respiration, mineralization, ammonification, nitrification, enzyme activities, litter decomposition). The data show a

high variability which often cannot be explained on the basis of the most common descriptors of the soils. However, in most cases the lowest concentrations of metals causing measurable effects on soil processes were found in sandy soils and the highest in clay soils and in organic soils (Doelman, 1985).

There is also an influence of elevated levels of copper and/or other metals on number and diversity of soil micro-organisms (bacteria, including actinomycetes, and fungi), but data are scarce compared with those on soil-processes. Within the group of bacteria Gram-negatives are more resistant than Gram-positives; the ecological consequences of the shift towards Gram-negatives resulting from elevated metal levels are not known. Fungi are more resistant than bacteria. In general the total number of micro-organisms decreases at higher metal levels and there will be a shift from prokaryotes (bacteria) to eukaryotes (fungi). This shift may lead to both a qualitative and quantitative change in metabolic activity, since the metabolic activities of eukaryotes are less diverse and their growth and reproduction rates are lower. Ultimately this may result in a visible accumulation of organic matter (Doelman, 1985).

The lowest added copper concentration (as copper sulfate) which has been found to have an effect on soil micro-organisms and soil processes (reduced bacterial growth and soil ATP content, shift in fungi genera;) is 11 mg Cu.kg^{-1} , after an exposure of 10 weeks (Zibilske and Wagner, 1982). In some studies reviewed by Doelman (1985) inhibition of soil respiration, nitrogen mineralization and nitrification did not occur below a copper level of 100 mg.kg^{-1} ; between 100 and $1,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ the results were inconsistent and above this level inhibition always occurred.

Invertebrates

Most toxicity studies have been conducted with earthworms. The available results of laboratory tests are summarised in Table 2.9. If more sublethal effects (cocoon production, growth, litter breakdown) have been studied in one test, only the toxicity value of the most sensitive effect has been listed.

Ma extensively studied the toxicity of copper to L. rubellus (Ma, 1982, 1983a, 1984).

In laboratory tests with exposure times of ≥ 6 weeks all NOLC-values for L. rubellus were similar, with lowest values of $131\text{--}165 \text{ mg.kg}^{-1}$ soil d.w.; regarding this value, no difference was found between juveniles and adults or between exposure times of 6 weeks and 7 months. Long-term sublethal

parameters (cocoon production, growth) are affected at lower levels (35-60 mg.kg⁻¹ d.w.). Regarding the most sensitive sublethal parameters in comparative tests in a loamy sand and a sandy loam, copper was more toxic in the latter, despite a higher clay content; on the basis of accumulation studies mentioned earlier the opposite was expected. This discrepancy may be explained by the higher (1.7 times) organic matter content in the loamy sand. Although the pH did not seem to influence the accumulation of copper, adjustment of this parameter from 5 to 7 in the loamy sand eliminated the adverse effect (Ma, 1984). A comparable result was found for Dendrobaena rubida (Gunnarsson and Rundgren, 1986).

In experiments with Octolasion cyaneum in different soils the 4-d LC50-value showed the highest correlation with the carbon content and a lower correlation with both nitrogen and calcium levels; there was no correlation with pH or C/N-ratio (Jäggy and Streit, 1982).

In solutions of copper chloride the 4-d LC50-value for juvenile L. rubellus was 0.3 mg Cu.l⁻¹; this value was about threshold.

From the data by Ma (1983a, 1984) copper chloride seems somewhat more toxic than copper sulfate. However, in laboratory experiments in which the effect of different copper salts (nitrate, chloride, sulfate, acetate, carbonate and oxide) on Eisenia foetida was tested in two soils covered with either enriched manure or enriched activated sludge for 8 weeks, the relative toxicity of the different salts was not consistent. Only the insoluble copper oxide was much less toxic than the other, all well soluble copper salts (Hartenstein et al, 1981; Malecki et al., 1982).

The few laboratory tests with other earthworm species than L. rubellus do not indicate a higher sensitivity to copper for these species.

In field experiments by Ma (1983a) unspecified sandy soils were treated with CuS, CuSO₄ or sewage sludge for 2 or 4 years, and worms were collected 3 or 4 years after the last treatment. All treatments resulted in a reduction of the number of collected worms (mainly L. rubellus in the copper treated soil and both L. rubellus and A. caliginosa in the sewage sludge treated soil). The numbers of L. rubellus decreased with 45-65% at soil copper levels of 135-154 mg.kg⁻¹ d.w. and with 35% at 69 mg.kg⁻¹ d.w. In the sewage sludge treated soil A. caliginosa was slightly more reduced than L. rubellus at elevated copper levels (69-265 mg.kg⁻¹ d.w.). The much more soluble CuSO₄ seemed to have a greater effect than CuS, but the number of observations was too small for statistics (Ma, 1983a).

Other field data show that soil treatment with copper-fungicides or animal slurry can lead to a lower density of earthworms (resulting in a lower rate

of litter breakdown) and/or changes in the composition of earthworm populations, due to differences in tolerance; these effects have been found at soil copper levels in the range of about 50 - 150 mg.kg⁻¹ (Nielsen, 1951; Van Rhee, 1977; Niklas and Kennel, 1978; Eijsackers, 1981). Vossen (1983) found no effect on the total number of adult A. caliginosa in plots (sandy loam, 17% clay, 8% OM, pH 8) treated with copper chloride after an exposure of 3 months to nominal levels of 55 and 150 mg.kg⁻¹ d.w., but a significant part of these adults had lost the ability to reproduce. Due to other factors (e.g. the presence of other metals, species-specific sensibility or a specific biotope it is not always possible to establish a relationship between the copper level in the soil and the number of worms in the field (Van Rhee, 1977; Marinissen, 1982; Bengtsson et al., 1983). The data resulting from laboratory tests are in good agreement with those from the field. The lowest long-term toxic levels are in the range from 35 to 50 mg.kg⁻¹ d.w.

Data on soil copper levels which are detrimental to other invertebrates are lacking.

Freedman and Hutchinson (1980) found a trend of decreased numbers of Collembola (springtails) and Acarina (mites) nearest to a nickel-copper smelter but the data were not consistent. Insects appeared not to be affected. Bengtsson et al. (1985) reported lower population densities of Collembola species near a brass mill, at a soil copper level of 400 mg.kg⁻¹. In a study with several groups of invertebrates kept on conifer litter enriched with copper, springtails and mites were less sensitive than earthworms (Heungens, 1970).

Other organisms

Data on copper toxicity to other animals living in the terrestrial environment are lacking.

Most data on plants deal with agricultural crops (see chapter 3). Soil copper levels of about 6-30 mg.kg⁻¹ wet weight are essential for "normal" plant growth and development. Toxic levels range from 25 to 50 mg.kg⁻¹ for the most sensitive plants, and from 150 to 400 mg.kg⁻¹ for most others (NRC, 1977; Demayo et al., 1982). Some plants tolerate much higher copper levels (Hughes et al., 1980). According to these authors dramatic alterations in plant productivity and species diversity of natural populations exposed to metals are rare.

According to Lexmond et al. (1982) the toxicity of copper to plants depends primarily on the copper-ion activity, which is reduced at higher pH and higher organic matter content. Clay content and CEC are less important in determining the copper toxicity.

Table 2.9. Toxicity values for earthworms (laboratory tests)

Organism	Test subst.	Soil	Result (mg Cu.kg ⁻¹ soil d.w.)	Ref.
	Exp. time	Criterion		
Short-term (up to 2 weeks)				
Eisenia foetida	Cu-sulfate < 1-w	LC100 (in sludge)	≤2,500 (d.w.?)	1
Eisenia foetida	Cu-oxychloride 2-w	LC50 (in soil)	536-637	2
Eisenia foetida	Cu-nitrate 2-w	LC50 (in soil)	217	3
Lumbricus terrestris	Cu-oxychloride 2-w	LC50 (in soil)	58-69	4
Octolasion cyaneum	Cu-sulfate 4-d	LC50 (in different soils)	180-2,600	5
Long-term				
Dendrobaena rubida adults	Cu-nitrate 4-m pH 5.5 or 6.5: pH 4.5:	Sandy soil, mixed with cow dung; 8-12% OM, pH = 4.5, 5.5 or 6.5 EC(100) (no cocoon production) NO(A)EC β EC(90) (red. cocoon production)	500 100 100	7
Eisenia foetida	Cu-sulfate 4-m	Activated sludge NOEC (E not specified)	1,500	1
Lumbricus rubellus adults	Cu-chloride 6-w	Sandy loam-17% clay, 3.4% OM, pH 7 NOLC NO(A)EC β (cocoon prod.) Loamy sand-2% clay, 5.7% OM, pH 5 NOLC NOEC (cocoon production)	136 α 30 α 131 α 54 α	8,9
Lumbricus rubellus adults	Cu-sulfate 6-w All pH values: pH 6 or 7: pH 5:	Loamy sand-2% clay, 5.7% OM, pH 5 (native), 6 or 7 (adjusted) NOLC NOEC (coc. prod., growth) NOEC (growth)	278 α 278 α 148 α	9
Lumbricus rubellus adults	Cu-chloride 6-w 3-m	Sandy loam-17% clay, 8% OM, pH 7 LC(50), NOLC LC(50), NOLC	1,000, 150 α < 1,000, 150 α	10
Lumbricus rubellus juveniles	Cu-chloride 3-m	Sandy loam-17% clay, 8% OM, pH 8 NOLC EC (sexual devel. & growth inh.)	60 α 60 α	6
Lumbricus rubellus adults	Cu-chloride ? 3-m	Sandy loam-no data soil parameters NOLC EC(70) (red. cocoon production)	165 α 35 α	8

Lumbricus rubellus juveniles	Cu-chloride 7-m	Sandy loam-no data soil parameters NOLC EC(50) (growth inhibition)	8 145 α 145 α
Octolasmus cyaneum	Cu-sulfate 1-m	"Brown", 5.4% OM, pH 4.2-4.8 NOLC Peat, 72% OM, pH 4.5 NOLC	5 100 α 1,200 α

α) Actual concentration

β) Higher cocoon production compared with unenriched (without copper added) soil

EC) Effective-concentration

NOEC) No-observed-effect concentration

NOLC) No-observed-lethal-concentration

References:

- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1) Hartenstein et al., 1980 | 6) Vossen, 1983 |
| 2) Haque and Ebing, 1983 | 7) Gunnarsson and Rundgren, 1986 |
| 3) Heimbach, 1985 | 8) Ma, 1983a |
| 4) Neuhauser, 1985 | 9) Ma, 1984 |
| 5) Jäggy and Streit, 1982 | 10) Ma, 1982 |

3 AGRICULTURAL CROPS AND LIVESTOCK

3.1 Agricultural crops

3.1.1 Requirements

In the Netherlands a minimum soil copper level of 4-5 mg HNO₃-Cu.kg⁻¹ (d.w.) has been recommended for arable soils, to prevent adverse effects on "normal" growth and development of crops due to deficiency. For grassland this level is 5 mg.kg⁻¹ d.w., primarily based on the copper requirement of livestock (Henkens, 1975; Van Luit, 1975; CCRX, 1986). HNO₃-Cu is the amount of copper extractable with 0.43 M HNO₃, expressed as mg Cu.kg⁻¹ soil, on a dry weight basis. Lexmond et al. (1982) found HNO₃-Cu to represent in general 60-80% of total copper levels in soils (HNO₃-Cu = 0,6-0,8 x total copper); in some soils lower values (33-55%) were found. Most soils which were analysed, were sandy soils. After addition of soluble copper salts 90-100% of total copper is extractable in this way. Copper not extractable with diluted nitric acid is considered to be not directly available for plants.

3.1.2 Accumulation

On arable land most crops remove up to about 80 g Cu.ha⁻¹.yr⁻¹ from the soil; 50 g Cu.ha⁻¹.yr⁻¹ is considered as the average. On grassland the net amount of copper removed is only about 15 g.ha⁻¹.yr⁻¹ because most of the copper taken up will return to the soil via the manure (Henkens, 1975; Lexmond et al., 1982; SCAN, 1984). No data on soil copper levels are given, but these data are probably valid for unpolluted soils.

In pot experiments with food crops grown on four harbour sediments with total copper levels of 103-233 mg.kg⁻¹ d.w., the following copper levels (in mg.kg⁻¹ fresh weight) were found in edible parts of mature crops: potato 2.2-4.9, carrot 1.0-1.1; radish 0.4-0.5 and lettuce 0.8-1.0; there was no apparent relationship with the substrate copper level. In one sediment the level in potatoes was exceeding the current residu limit of 3 mg.kg⁻¹ fresh weight, valid in law in the Netherlands; that in potatoes grown on the other sediments was below this limit. The level in the other vegetables was well below the residu limit of 20 mg.kg⁻¹ fresh weight for

these crops (see also chapter 1 and 5, basis document). In the edible parts of the crops grown on these polluted sediments 1.6-2.4 times more copper was accumulated compared with the same crops grown on reference soils containing 12-14 mg Cu.kg⁻¹. When the same crops were grown on a clay soil (31 mg Cu.kg⁻¹ d.w.) or on different mixtures of this soil with up to 30% dredged sediment, resulting in total copper levels of 45-74 mg.kg⁻¹ d.w., the crops accumulated more copper at higher substrate concentrations, but the increase in the copper level was ≤ 30%. In both pot experiments the highest copper levels in food crops were found in leafy vegetables (Smilde et al., 1982). In another pot experiment the copper level of lettuce, radish and spring wheat grown on other contaminated sediments (112-269 mg.kg⁻¹ d.w., total copper) also stayed well below the current standard of 20 mg.kg⁻¹ (Van Driel et al., 1985).

Potatoes grown on 3 sandy soils and 3 clay soils (average background levels 22 and 32 mg Cu.kg⁻¹ d.w., respectively) which were treated for many years with municipal waste compost (resulting in average levels of about 70 and 100 mg Cu.kg⁻¹ d.w. in sandy soils and clay soils, respectively), accumulated significantly more copper than potatoes grown at background levels, but the increase did not exceed 30%. Potatoes grown on all enriched soils contained an average level of 1.3 mg Cu.kg⁻¹ fresh weight; potatoes grown at background levels contained 1.0 to 1.1 mg Cu.kg⁻¹ fresh weight. Potatoes grown on dewatered sewage sludges with 197 to 3,422 mg Cu.kg⁻¹ d.w. contained 1.4 to 2.2 mg Cu.kg⁻¹ d.w.; there was no relationship between sludge and potato levels. In these and other experiments using soils mixed with liquid or dewatered sewage sludge, or contaminated fluvial sediments containing up to 206 mg Cu.kg⁻¹ d.w., the level in potatoes grown in 140 litre vessels always stayed well below the current standard of 3 mg Cu.kg⁻¹ fresh weight. Based on the results of the experiments mentioned before and data from the literature reviewed by De Haan and Lubbers potato (tubers) copper levels of 1.3 and 2.5 mg Cu.kg⁻¹ fresh weight are considered to be "normal" and "(too) high", respectively, by these authors. The leaves of potatoes grown on the contaminated sediments contained about 20 mg Cu.kg⁻¹ d.w., a level 2 to 3 times above background (De Haan and Lubbers, 1983).

In pot experiments grass grown on the harbour sediments mentioned before contained 18-23 mg Cu.kg⁻¹ d.w., which is somewhat higher than the current maximum level (15 mg.kg⁻¹, on a 12% moisture basis) in complete feed for sheep (see chapter 1, basis document). In other pot experiments the level in grass grown on the mixtures of the clay soil and the dredged sediment (see above) remained in the first growing season below 15 mg.kg⁻¹ d.w. when

the substrate level was not exceeding 50 mg.kg^{-1} d.w. In the second growing season the grass from the first cut grown on the soil contained 15 mg Cu.kg^{-1} d.w. and that grown on the mixtures contained up to 23 mg Cu.kg^{-1} d.w.; the level in grass from the second cut was always below 15 mg Cu.kg^{-1} d.w. (Smilde et al., 1982). In grass grown on other sediments (pot experiment) contaminated with heavy metals ($112\text{-}269 \text{ mg.kg}^{-1}$ d.w. total copper) copper levels were ranging from $11\text{-}20 \text{ mg.kg}^{-1}$ d.w.; the highest level was always found in grass from the first cut. These copper levels were hardly increased (10%-23%) compared to those in grass grown on sediment with a copper level of 26 mg.kg^{-1} in which levels ranged from 11 mg Cu.kg^{-1} d.w. (grass from the 4th cut) to 17 mg Cu.kg^{-1} (grass from the 1st cut (Van Driel et al., 1985). In a field experiment the level in grass, grown on a sandy soil with top layer copper levels of $60\text{-}208 \text{ mg.kg}^{-1}$ d.w. due to a 5-year treatment with sewage sludge, increased about 2 times (from 7 to 15 mg Cu.kg^{-1} d.w.) compared with that in grass grown on the same soil without treatment (soil copper level 5 mg.kg^{-1} d.w.). Generally the grass level was somewhat increasing with increasing N-gift, at fixed soil copper levels. The level decreased with increasing age (Hemkes and Kemp, 1983). In grass grown under high-tension cables of copper (soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ levels 7 to 59 mg.kg^{-1} d.w.) at 11 locations, copper levels did not exceed 15 mg.kg^{-1} d.w. in most cases, neither in may nor in september. Only at one location (soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ level 28 mg.kg^{-1} d.w.) the grass level was exceeding 20 mg.kg^{-1} d.w. According to the authors there is no relationship between grass and soil copper levels when soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ exceeds 5 mg.kg^{-1} . In this case the grass copper level will probably be the result of both soil copper accumulated by the grass and the deposition on the grass of airborne copper (Hemkes and Hartmans, 1973).

Based on the results of these and other experiments (see CCRX, 1986) it must be concluded that most crops accumulate more copper when grown on substrates with elevated copper levels, but the results strongly depend on plant species and substrate parameters. In many crops the maximum increase is about two-fold.

Most copper is accumulated in the roots of crops (Smilde, 1976; Graham, 1981).

In a pot experiment using 3 clay soils (clay content 12%, 40% and 58%, respectively; % OM 1.6-3.2) and 3 sandy soils (OM content 3.4%, 6.8% and 19.4%, respectively; % clay 4-5) oat was grown at supplemented copper levels of 25 to $400 \text{ mg Cu.kg}^{-1}$ d.w., added as cupric acetate. For the green crop a significantly ($p < 0.05$) negative relationship was found between the transfer coefficients (c_t = ratio increase in concentration in crop /

increase in concentration in soil) and soil CEC. In the sandy soils the accumulation was increasing with lower OM content; In the clay soils the highest accumulation was found in the soil with the highest clay content (possibly due to the high background level of $58 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ d.w.}$), but the differences between the 3 soils were small (De Haan et al., 1985).

3.1.3 Toxicity

In a pot experiment a yield reduction of at least 25% was found in agricultural crops (maize, sugar beet, spinach, common bean) grown on a sandy soil (OM 2.5%; pH-KCl 4.8) enriched with copper, resulting in a soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ level of 82 mg.kg^{-1} . At a level of 67 mg.kg^{-1} only spinach productivity was clearly reduced. It is not reported in which form copper was added (Henkens, 1975). A number of data on agricultural crops including grass reviewed by Henkens (1975) and Smilde (1976) indicate toxic effects at $(\text{HNO}_3\text{-})\text{Cu}$ levels of about $\geq 80 \text{ mg.kg}^{-1}$ for most crops. According to Henkens (1975) Leguminosae are adversely affected at $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ levels of 20-40 mg.kg^{-1} . In a 2-year field experiment with snapbeans (Phaseolus vulgaris) grown on a loamy sand (0.7% OM; pH 6.7) treated with cupric sulfate or cupric chloride in the first year before planting, a significant yield reduction at the 10% level of probability was found (based on the regression equation between yield and extractable soil copper) when soil EDTA-Cu was about $20 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ d.w.}$ In the second year the yield reduction was not lower compared with the first year, so the toxicity of copper was not reduced over this period of time (Walsh et al., 1972). Analyses of soils in the Netherlands resulted in the equation $\text{EDTA-Cu} = 0.8 \times \text{HNO}_3\text{-Cu}$ (Henkens, 1975). Based on this equation the aforementioned threshold level of 20 mg EDTA-Cu (from Walsh et al., 1972) is corresponding with a $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ level of about $25 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ d.w.}$ According to the relation between $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ and total copper found in sandy soils in the Netherlands by Lexmond et al. (1982), this $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ level of 25 mg.kg^{-1} corresponds with a total copper level of 30-40 mg.kg^{-1} .

In acidic sandy soils (pH 4-5) a 1 N ammoniumacetate-extractable Cu level of 25 to 50 mg.kg^{-1} may cause damage to the most sensitive crops. In clay soils sensitive crops are affected at about 100 mg Cu.kg^{-1} and upwards (Smilde, 1976; citations).

In a pot experiment with food crops (potato, carrot, radish, lettuce, spring wheat) and grass grown on reference soils (one loam and one clay soil) and harbour sediments containing total copper levels of 12-14 and

103-233 mg.kg^{-1} d.w., respectively, no yield reduction was found at higher copper levels. In another pot experiment in a clay soil (31 mg.kg^{-1}) and mixtures of this soil with dredged sediment (resulting in total copper levels of 45-74 mg.kg^{-1}) no adverse effect on yield of potato, carrot, lettuce, spring barley and grass was found; only the yield of radish and endive was somewhat (13% and 17%, respectively) reduced at the highest copper level (Smilde et al., 1982). In a series of pot experiments in fluvial clay soils (reclaimed or dredged sediments) with comparable soil texture (5-10% OM; 27-31% clay) the yield of food crops (lettuce, spring wheat) and grass was not related to sediment total copper levels which were 26 and 112-269 mg.kg^{-1} d.w. in the control sediment and the contaminated sediments, respectively. The yield of radish was reduced in the four contaminated sediments, but this may (in part) be the result of the presence of elevated levels of other metals in these sediments, for example cadmium which was present in concentrations of 0.6 and 5-41 mg.kg^{-1} in control and contaminated sediments, respectively (Van Driel et al., 1985). In a pot experiment using 3 clay soils (1.6%-2.4%-3.2% OM, 12%-40%-58% clay, CEC 15-21-33 meq.100 g^{-1} d.w., respectively) and 3 sandy soils (3.4%-6.8%-19.4% OM, 4%-5%-4% clay, CEC 9-19-47, respectively) there was no yield reduction of oat with a copper supplement (as copper acetate) of 200 mg Cu.kg^{-1} d.w.; at the highest supplement of 400 mg Cu.kg^{-1} d.w. grain and straw yields were reduced except in the sandy soil with the highest OM content. A significantly ($p < 0.05$) negative relationship was found between maximum copper application rates without yield reduction and soil CEC. In sandy soils the yield reduction at the highest copper concentration was decreasing with increasing OM content, consistent with the accumulation data. In the clay soil yield and accumulation were little dependent on clay content (De Haan et al., 1985).

Several authors consider plant tissue levels between 14 and 25 mg.kg^{-1} d.w. to be the threshold concentration in agricultural crops; above this threshold level crop yield will be reduced (Demayo et al., 1982).

Based on own research and some literature data Lexmond et al. (1982) consider the $\text{HNO}_3\text{-Cu/C}$ -ratio, in dependance of the pH, a suitable parameter to establish toxic levels in soils. A $\text{HNO}_3\text{-Cu/C}$ -ratio of 2-3 is considered to be safe for all crops. In fluvial clay soils and sandy soils this ratio corresponds with copper levels of 40-60 and 50-70 mg.kg^{-1} , respectively (CCRX, 1986). For more details, see basis document, chapter 3.

3.2. Livestock

3.2.1 Requirements and current maximum allowable feed copper levels

Mammals (cattle, sheep, pigs) require approximately 4 to 10 mg Cu.kg⁻¹ feed on a dry weight basis for a "normal" health. The precise quantity is depending both on animal and diet factors of which trace metal content and type and quantity of proteins strongly can influence the copper status (Hill, 1977b; Hansard, 1983; SCAN, 1984; Vreman, 1986).

In the Netherlands and other countries of the European Communities the maximum allowable total copper concentration in complete feed for these animals is ranging from 15 mg.kg⁻¹ for sheep to 50 mg.kg⁻¹ for calves, with exception of feed for piglets which may contain up to 175 mg.kg⁻¹ (Schumer, 1986; see also basis document, chapter 1).

For poultry a requirement of 4 mg Cu.kg⁻¹ feed has been estimated by the National Research Council of America (Jenkins et al., 1970). The maximum allowable concentration for these animals is 35 mg.kg⁻¹ feed (Schumer, 1986; basis document, chapter 1).

3.2.2 Accumulation

In ruminants especially molybdenum and sulfur/sulfate reduce the accumulation of copper; in pigs high molybdenum and sulfate levels don't or hardly influence the copper status when fed a diet containing up to 500 mg Cu.kg⁻¹ feed (Kline et al., 1971; Hill, 1977a). In pigs zinc and iron reduce the retention of supplementary copper in the liver (Suttle and Mills, 1966).

With the exception of suckling animals which can absorb 50% or more of the copper intake when fed an (artificial) milk diet, the absorption is generally below 10% (JECFA, 1982; CCRX, 1986). Cows held on river forelands with soil levels ranging from 30 to 170 mg.kg⁻¹ did not show different meat levels, but average grass levels only ranged from 13 to 18 mg.kg⁻¹. In all animals most copper (up to 90%) is accumulated in the liver (CCRX, 1986). In growing pigs a dietary copper level of 250 or 500 mg Cu.kg⁻¹ feed during 8 weeks did not result in a significantly higher meat (loin) copper level; liver copper levels increased about 4-fold and 100-fold, respectively (Kline et al., 1971).

3.2.3 Toxicity

Toxicity data on livestock have been reviewed in several publications, for example in Hill (1977a,b), JECFA (1982), SCAN (1984) and EPA (1985a). Most data concern sheep and pigs.

Sheep are the most sensitive animals, at least on the basis of feed content; copper levels as low as 20-27 mg Cu.kg⁻¹ feed (~0.8-1.1 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹) may already lead to toxic effects, including mortality. In a study in which lambs (127 days old) were fed diets with 0 or 15 mg added Cu.kg⁻¹ feed (actual concentrations 14-16 and 29-33 mg Cu.kg⁻¹, respectively) 2 of 4 exposed animals died when no addition of sulfate and molybdenum was given; with addition of these elements there was no mortality after an exposure time of 88 days (Kline et al., 1971). Based on data of "Animal Health Services" in the Netherlands a copper level in concentrates of 15 mg.kg⁻¹ d.w. is considered to be safe for sheep; a concentrate level of ≥ 20 mg.kg⁻¹ d.w. may be hazardous to these animals (Van Ulsen, 1972; Hartmans, 1975). According to Hill (1977b) maximum levels of 8 to 20 mg.kg⁻¹ have been recommended in concentrate diets for growing sheep. Also grass and soil levels of 15 mg.kg⁻¹ d.w. are considered to be safe for sheep (Hemkes and Hartmans, 1973). According to data reviewed by McDowell (1985) grazing sheep ingest approximately up to 200 g soil per day, corresponding with 14% of the daily dry matter intake or 2% of the daily intake on a fresh weight basis, in periods of scarcity of herbage. So, if a feed level of 15 mg.kg⁻¹ is considered to be safe, a soil level which is somewhat higher is not expected to cause adverse effects via the intake of this soil. Sheep of the Texel breed are especially sensitive, consistent with more accumulation of copper in these animals compared with other breeds (Hill, 1977b). Non-acute copper poisoning in sheep occurs in two phases: at first a pre-hemolytic phase characterized by the accumulation of copper in liver and other organs, but no significant clinical signs, followed by a hemolytic crisis after about four or more weeks. The hemolytic crisis is often fatal; if not the process will be repeated at continued exposure (JECFA, 1982).

According to an estimation of Hansard (1983) cattle can tolerate a feed copper level of 70-100 mg.kg⁻¹ (~1.1-1.5 and ~2.1-3.0 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹ in maintenance and fattening cattle, respectively) over an extended period. According to Rosenberger (1970; cited in Smilde, 1976) chronic intoxications may be expected at a feed copper level of 50-80 mg.kg⁻¹ (~0.8-1.2 and 1.5-2.4 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹). This statement is based on a daily feed intake of 15 kg d.w. per animal. Calves can tolerate several

hundred mg copper per kg diet, but when given milk substitutes 50 mg Cu.l^{-1} is already toxic, (Hill, 1977b).

For pigs feed levels of up to 270 mg Cu.kg^{-1} (~11-13.5 mg Cu.kg^{-1} bw.day $^{-1}$) have been reported to increase weight gain and to improve feed conversion. A statistical analysis of data in 129 publications indicate an optimum level of 224 mg Cu.kg^{-1} feed (~9-11 mg Cu.kg^{-1} bw.day $^{-1}$) (SCAN, 1984). The effect of copper is strongly influenced by the diet. For example, a copper supplement of 600 mg.kg $^{-1}$ feed (as basic cupric carbonate, ~24-30 mg Cu.kg^{-1} bw.day $^{-1}$) caused severe toxic effects in 4 of 6 weanling female pigs fed a maize-fish meal-diet, but was hardly toxic in a maize-soya bean-diet or a maize-dried skim milk-diet, in a 7-w study. In the maize-fish meal-diet a copper (as cupric sulfate) supplement of 425 mg.kg $^{-1}$ feed (~17-21 mg Cu.kg^{-1} bw.day $^{-1}$) for 11 weeks resulted in a significantly higher growth rate, food consumption and food conversion efficiency and no signs of toxicity when also a supplement of zinc and iron was given; without additional zinc and iron a dietary copper (as cupric sulfate) level of 250 mg.kg $^{-1}$ (~10-12.5 mg Cu.kg^{-1} bw.day $^{-1}$) resulted in jaundice in 3 of 6 exposed pigs, and to increased aspartate transaminase and copper levels in serum; In the latter case no stimulation of growth compared with unexposed pigs was found at termination (Suttle and Mills, 1966). A level of 250 mg Cu.kg^{-1} feed even has been reported to cause severe anemia in pigs, when the animals were fed a semi-purified diet (Hill, 1977b). In feeding studies with growing pigs (exposure time 54-88 days) neither an adverse effect on growth nor effects on hemoglobin and hematocrit levels or on plasma and loin copper levels were found at copper (as cupric sulfate) levels up to 250 mg.kg $^{-1}$ feed (~10-12.5 mg Cu.kg^{-1} bw.day $^{-1}$); a feed copper level of 500 mg.kg $^{-1}$ reduced weight gain, also when supplementary molybdenum (up to 200 mg.kg $^{-1}$ feed) together with sulfate (1,000 mg.kg $^{-1}$ feed) was given (Kline et al., 1971). In general weight gain may be reduced but no adverse effects are observed in pigs fed conventional diets containing up to 500 mg Cu.kg^{-1} (Kline et al., 1971; Hill, 1977a,b).

In chickens copper supplements of up to about 200 mg.kg $^{-1}$ feed usually produce no adverse effects; the optimum level for growth promotion and feed conversion is about 150 mg Cu.kg^{-1} . Supplements of 250 mg Cu.kg^{-1} can promote or reduce weight gain, dependent on the diet used. Feed copper levels above 200-250 mg.kg $^{-1}$ mostly reduce feed intake and weight gain, and can also lead to other adverse effects, for example to lesions of gizzard lining (Jenkins et al., 1970; Fisher et al., 1973; Hill, 1977b; Jackson et al., 1979). As in pigs copper is more toxic in a semi-purified diet (depression of weight gain at addition of only 80 mg Cu.kg^{-1} feed) compared

with a conventional diet, probably due to differences in complexing agents content.

Based on the administration of single doses of either one crystal of copper sulfate or copper carbonate powder, pigeons seem somewhat less and ducks somewhat more sensitive compared with chickens, but the differences which have been found, are small (Pullar, 1940).

4 SUMMARY AND CONCLUSIONS

4.1 Human toxicity

Copper is an essential element for all organisms. In mammals it plays a role in a number of physiological processes, for example oxidative reactions, the hematopoietic process, bone development and carbohydrate metabolism. The chapter on "human toxicity" is focussed on oral exposure, because this is the main route of exposure for the general population.

4.1.1 Animals

Chemobiokinetics and metabolism

After oral intake the absorption of copper is depending on a variety of both animal and dietary factors. In newborns the highest rate of absorption (up to 100%) has been found. Once absorbed copper is predominantly bound to albumin and transported mainly to the liver, the key organ in copper metabolism, from where the largest fraction is excreted directly via the bile into the feces. The remaining part is bound initially to a metallothionein(-like) protein, followed by the formation of ceruloplasmin (ferroxidase I) and, to a lesser extent, of other cuproproteins. The very stable ceruloplasmin can enter the blood and transport copper to other tissues.

Toxicity

The lowest reported acute oral LD50-values are 15, 66-82, and 90 mg Cu.kg⁻¹ bw for Guinea pigs, rats, and mice and rabbits, respectively. These values are all from tests with inorganic Cu(II)-salts.

In rats a level of (about) 25 mg Cu.kg⁻¹ bw resulted in toxic effects after subacute or subchronic oral exposure to copper gluconate or copper sulfate. In a feeding study (33-41 weeks) with rabbits an oral dose of about 44 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹ (as copper acetate) resulted in hemochromatosis and liver cirrhosis. No subchronic oral studies with lower doses were available with regard to these animals.

In a one year study with beagle dogs the highest dietary level of copper gluconate (corresponding with about $8 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) did not cause compound related deaths or pathological lesions. In rabbits, orally dosed every second day with a cupric sulfate solution ($\sim 12 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw}$) during 16 months, hepatic damage (cirrhosis-like) was found.

In the only available chronic toxicity study (Sprague-Dawley rats, exposure time 2 years) the highest dietary level of "potassium sodium copper chlorophyllin" (corresponding with $80\text{-}160 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) was without effect, so this copper compound was less toxic than compounds tested in short-term studies.

Copper compounds have been tested for genotoxic and mutagenic effects in a variety of tests. Because of the diverse results - even with the same copper compound - the mutagenic potency of copper is equivocal.

Only one specific oral carcinogenicity study was available. In this study with male and female mice copper hydroxyquinoline did not result in carcinogenic effects. Based on this and other (less specific) studies, in which copper was administered orally or by injection, copper is not considered to be carcinogenic to animals.

In oral embryotoxicity/teratogenicity studies with mice and rats the highest dose of $4 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ (as copper gluconate) did not affect implantation data and did not result in embryotoxic or teratogenic effects. In a study in which mature female mice received copper sulfate in the diet from 1 month prior to mating up to termination on day 19 of gestation, skeletal malformations were only found at the two highest doses (about 155 and $207 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$), which also led to increased fetal mortality and decreased litter sizes. In in vivo tests with single i.p. or i.v. injections during gestation, copper compounds have been found to be embryotoxic to rats and to be teratogenic (resulting in skeletal and cardiovascular malformations) to hamsters at embryotoxic concentrations.

Also in in vitro tests with preimplantation mouse embryos and developing chick embryos copper compounds were found to be embryotoxic and/or teratogenic. Copper from IUDs is able to prevent implantation and blastocyst development in experimental mammals, but insertion of a copper-IUD after the implantation process has no effects.

4.1.2 Humans

Chemobiokinetics and metabolism

Chemobiokinetics and metabolism in humans are essentially the same as in other mammals. Mean values of gastrointestinal absorption of copper are reported in the range from 25% to 65%, but individual values show a greater variability. Newborns and infants have a relative high rate of absorption. Absorption can also occur after exposure to airborne copper or after skin contact with metallic copper or copper compounds. Also in humans fecal excretion is usually by far the most important route to eliminate copper, but in a hot and humid environment sweat can contribute substantially to copper excretion.

The daily requirement of copper for humans is estimated to be 0.025-0.1 mg.kg⁻¹ bw, dependent on age. For adults a daily amount of 2 to 3 mg (0.03-0.05 mg.kg⁻¹ bw.day⁻¹) is widely accepted to be adequate, for example by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA, 1982). There are also data which indicate that approximately 1 mg (0.02 mg.kg⁻¹ bw.day⁻¹) is sufficient to meet the daily requirement for adults.

Estimates of whole body copper contents in adults range between 50 and 150 mg.

Toxicity

Cases of acute copper poisoning have already been reported at doses of about 0.1 mg Cu.kg⁻¹ bw, after ingestion of copper containing drinks (a cocktail, tea). The lethal oral dose for adults is 50-500 mg copper(II)salt per kg bw. Data on effects of ingested copper in healthy persons after long-term exposure are hardly available.

Human data on the carcinogenic or teratogenic potency of copper after ingestion were not available but based on animal data humans are not likely at risk with regard to these effects.

Allergic reactions have been ascribed to copper, for example due to the use of a copper IUD and ingestion of, or skin contact with copper salts, but the number of reported cases is very low.

In the work environment short-term exposure to copper fumes, mists, or dusts occasionally results in the occurrence of an influenza-like syndrome called "metal fume fever" or more specific "copper fume fever" or "brass chill". Mild symptoms of this syndrome have already been reported at a

copper dust concentration of 0.1 to 0.3 mg.m⁻³, well below the occupational standard for copper dust (1 mg.m⁻³) in the Netherlands. Despite its widespread use in industry, copper intoxications appear to be of little concern with regard to health hazards, even at long-term exposure.

An occupational disease called "vineyard sprayers lung" has been attributed to the inhalation of "Bordeaux mixture", a solution of basic copper sulfate neutralized by lime. In patients with this disease a variety of lung and liver lesions has been found which may be lethal. The use of Bordeaux mixture is not allowed in the Netherlands. However, similar lesions as found in patients exposed to Bordeaux mixture have also been reproduced in Guinea pigs exposed to copper oxychloride, the use of which is allowed in the Netherlands.

4.2 Ecotoxicity

4.2.1 Aquatic organisms

Accumulation

Copper is highly accumulated by a number of organisms of different trophic levels: algae, macrophytes, annelids, molluscs, crustaceans and insects, with bioconcentration factors (BCF = concentration in the organism : concentration in the water) in excess of 1,000. Based on BCF-values and the persistence of copper, a high degree of accumulation is expected to occur in the aquatic environment, at least in invertebrates. In fish the bioaccumulation of copper is much lower.

Data on the accumulation of copper in foodchains are limited, but biomagnification only appears to be of any significance at lower trophic levels; in the case of fish no biomagnification has been reported.

Much effort has been made to correlate copper levels in organisms with environmental water and/or sediment levels. In many cases no correlation could be established, so the copper level in organisms cannot be simply predicted from copper levels in abiotic components of the environment, and conversely. In general, the level in organisms appears to be more related with the "soluble" (< 0.45 µm filter) copper fraction of the water than with the "particulate" (> 0.45 µm filter) copper fraction of the water or with the total copper level of water and sediment. Based on a number of studies "free" copper(-ion) primarily appears to be accumulated,

independent on the organism. Up to now a basic understanding of the complex relationships between all factors - both biotic and abiotic - which influence the accumulation of copper is lacking. The total accumulated amount of copper (body burden) is often not useful to predict the biological responses.

Toxicity to freshwater organisms

For different kinds of organisms the toxicity of copper was found to be related with "labile" copper (free cupric ion(s) and easily dissociable and exchangeable copper complexes). The toxicity of copper is reduced in the presence of a variety of both natural and artificial complexing agents. The acute toxicity of copper is inversely related with the hardness. The degree of the influence of the hardness is not similar for different organisms, so no general quantification of the effect of this parameter can be given.

For relatively sensitive organisms the acute L(E)C50-values in soft water (hardness $\leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$, as CaCO_3) are in the range from 5 to $50 \mu\text{g Cu.l}^{-1}$. In hard water (hardness $> 100 \text{ mg.l}^{-1}$, as CaCO_3) these values exceed $50 \mu\text{g Cu.l}^{-1}$.

NOEC-values from long-term tests are in the range from 10 to $100 \mu\text{g Cu.l}^{-1}$ for most freshwater organisms tested; tests with some freshwater organisms resulted in NOEC-values below $10 \mu\text{g Cu.l}^{-1}$. These data are for both soft and hard water. The most sensitive organisms are from different taxonomic groups (algae, molluscs, crustaceans, fish). The influence of the hardness of the water on long-term toxicity is less consistent compared with that on acute toxicity; the differences, if any, are not considered to be of biological significance.

Based on the results of toxicity tests and the persistence of this element, copper should be regarded as a "black-list substance" according to a proposal in the Netherlands (BCW, 1985).

In acute sediment toxicity tests copper has been found to be less toxic to aquatic organisms compared with tests without sediment. The results of these tests indicate that mainly dissolved copper is responsible for the toxic action and that sediment-bound copper is much less toxic.

On the basis of the results of field studies with water-sediment systems a concentration of about 10 to $20 \mu\text{g Cu.l}^{-1}$ is not expected to cause serious damage to aquatic ecosystems at long-term exposure, although this level will be too high for the most sensitive organisms, for example some algal species.

The available data on sediment toxicity are limited. Correlation studies show that abundance, diversity and biomass of benthic macro-invertebrates are inversely related to sediment copper levels, and that other species are predominant at elevated copper levels compared with background levels.

Toxicity to marine organisms

For relatively sensitive marine organisms the acute L(E)C50-values are in the range from 5 to 100 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$. Most available long-term tests have resulted in NOEC-values between 2.5 and 50 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$. The most sensitive organisms are from different taxonomic groups (coelenterata, molluscs, fish).

As in freshwater the toxicity of copper is reduced in the presence of sediment or a sediment-extract. Data on sediment toxicity were hardly available. In laboratory tests freshly enriched sediments containing 15 to 38 mg Cu.kg^{-1} led to toxic effects.

From a field study it appears that sediment levels of 100 to 150 mg Cu.kg^{-1} d.w. may reduce fauna diversity.

4.2.2 Terrestrial organisms

Accumulation

Most data on copper accumulation (and toxicity) concern earthworms. At elevated copper levels these invertebrates have been found to accumulate but not to concentrate copper, with concentration factors (CF = concentration in worms : concentration in soil) below unity. Isopods (crustaceans) like woodlice have been found to concentrate copper from soil and/or litter at elevated copper concentrations (CF-values up to 15 and 50 on the basis of soil and litter, respectively). In general the CF-value decreases with increasing soil (and litter) copper levels.

Although usually higher tissue levels are found at higher soil concentrations in both animals (invertebrates) and plants the relationships are complex. The influence of other factors like soil parameters is poorly understood.

The few available data indicate that copper has a low potential for biomagnification in terrestrial ecosystems.

Toxicity

High copper levels mostly have an inhibitory effect on microbe-mediated soil processes (respiration, mineralization, ammonification, nitrification, enzyme activities, litter decomposition) and affect both microbial numbers and species diversity, but the results are highly variable and effective concentrations are often very high compared with background levels. At soil levels up to $100 \text{ mg Cu.kg}^{-1}$ no adverse effects are expected.

Most data on toxicity to earthworms concern Lumbricus rubellus. In laboratory experiments with exposure times of at least 6 weeks NOEC-values ranged from 130 to $165 \text{ mg Cu.kg}^{-1}$ soil (dry weight). Sublethal effects (reduced cocoonproduction, reduced growth) were found at soil levels of 35 to 60 mg Cu.kg^{-1} d.w.; the lowest reported soil level without adverse effects on this earthworm species was 30 mg Cu.kg^{-1} d.w. The few available data on other earthworm species do not indicate a significantly higher sensitivity to copper compared with L. rubellus. The data from laboratory studies are in good agreement with those from field studies in which adverse effects on earthworms were reported at soil levels of 50 to 70 mg Cu.kg^{-1} .

Data on soil copper levels which are detrimental to other invertebrates and to vertebrates living in the terrestrial environment are lacking.

For plants toxic soil levels range from 25 to 50 mg Cu.kg^{-1} for the most sensitive species and from 150-400 mg Cu.kg^{-1} for most other species.

4.3 Agricultural crops and livestock

4.3.1 Agricultural crops

Requirements and accumulation

In the Netherlands a minimum soil level of $4\text{-}5 \text{ mg HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$ (d.w.) is considered to be sufficient for "normal" growth and development of crops.

On the average, an amount of 50 g copper per hectare is removed from the soil every year via the accumulation in crops; an amount of 80 g per hectare per year is considered as maximum (in nonpolluted soils).

In general crops grown on soils with elevated copper levels accumulate more copper than crops on reference soils, but the level in the plants is

dependent on species and on soil parameters. Often no clear relationship between the level in plants and soil is found.

In food crops grown on harbour dredge spoils or on a clay soil mixed with dredge spoils (pot experiments) at total copper levels up to 270 mg.kg^{-1} d.w., the level in edible parts of food crops was ≤ 2.4 times the level in crops grown on reference soils with copper levels of about 15 mg.kg^{-1} . With one exception (potatoes grown on one of the harbour dredge spoils) the levels did not exceed the current residue limits (3 mg.kg^{-1} for potatoes and 20 mg.kg^{-1} for other vegetables, fresh weight) in the Netherlands.

In pot experiments the copper level in grass grown on sediments containing 100 to $270 \text{ mg Cu.kg}^{-1}$ d.w. was (in a number of cases) exceeding the current Dutch maximum level (15 mg Cu.kg^{-1} , on a 12% moisture basis) in complete feed for sheep, the mammals which are most sensitive for copper, at least on the basis of feed copper level. On a soil mixed with dredge spoils resulting in substrate copper levels of 45 to 74 mg.kg^{-1} d.w. the grass level was also exceeding this 15 mg.kg^{-1} standard in a number of cases (pot experiment). In a field experiment the level in grass, grown on a sandy soil with copper levels of 60 to 208 mg.kg^{-1} d.w. due to treatment with sewage sludge, increased about two-fold (from 7 to 15 mg Cu.kg^{-1} d.w.) compared with the reference soil containing 5 mg.kg^{-1} . At locations below high-tension cables of copper (soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ levels 7 to 59 mg.kg^{-1} d.w.) the level in grass was generally below 15 mg.kg^{-1} d.w. In all these studies the maximum level found in grass was about 25 mg Cu.kg^{-1} d.w., well below the current Dutch standards of $\geq 35 \text{ mg.kg}^{-1}$ (on a 12% moisture basis) for complete feed for livestock other than sheep (see basis document, chapter 1).

Toxicity

In a pot experiment the yield of agricultural crops (maize, butter-bean, spinach, sugar beet) was reduced at a soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ level of 82 mg.kg^{-1} in a sandy soil with 2.5% organic matter (OM); at a level of 67 mg.kg^{-1} only the yield of spinach was clearly reduced. Leguminosae are more sensitive, with toxic soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ levels of 25-40 mg.kg^{-1} . The lowest toxic level of approximately 20 $\text{mg EDTA-Cu.kg}^{-1}$ d.w. (corresponding with 25 $\text{mg HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$ or 30-40 mg.kg^{-1} total copper) has been reported for snapbeans grown on a loamy sand with 0.7% OM (field experiment).

Food crops and grass grown on harbour dredge spoils, fluvial clay soils or a clay soil mixed with dredge spoil were not adversely affected at total substrate copper levels up to 270 mg.kg^{-1} d.w. (pot experiments). The yield

of radish was reduced in four contaminated sediments containing ≥ 112 mg.kg^{-1} total copper, but it is questionable if copper was the causative factor.

4.3.2 Livestock

Requirements and accumulation

Mammals (cattle, sheep, pigs) and poultry require a minimum copper level of 4 to 10 mg Cu.kg^{-1} in feed on a dry weight basis, to prevent deficiency. In mammals the absorption of copper is generally below 10% of the intake; suckling animals absorb more copper.

The absorption is depending on dietary factors of which especially molybdenum and sulfate are reducing the accumulation in ruminants. In pigs the accumulation is more dependent on dietary zinc and iron.

Most accumulated copper is stored in the liver. Within certain limits the copper level in plasma and meat is not increasing with increasing levels in the diet, but that in liver increases to a very high degree. For example, in growing pigs fed a diet containing 500 mg Cu.kg^{-1} for 10 weeks the level in meat hardly increased, while the copper level in the livers increased about 100-fold.

Toxicity

Of mammals, ruminants are more sensitive to copper than nonruminants (pigs). Sheep are most sensitive, at least on the basis of the copper level in feed. In sheep a dietary level of about 20 mg Cu.kg^{-1} (corresponding with ~ 0.8 $\text{mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) and upwards may already lead to toxic effects, including mortality due to a hemolytic crisis. The toxicity of copper can be counteracted by high dietary molybdenum and sulfate levels, consistent with a reduced accumulation of copper. A feed level of 15 mg Cu.kg^{-1} is considered as safe for this animal species.

Cattle can tolerate a feed level of 70 to 100 mg Cu.kg^{-1} , corresponding with ~ 1.1 - 1.5 and ~ 2.1 - 3.0 $\text{mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ in fattening and maintenance cattle, respectively, over an extended period.

Based on a large number of studies, for growing pigs an optimum (with regard to feed conversion and growth rate) copper level in the feed of 225 mg.kg^{-1} (~ 9 $\text{mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) has been established. The effect of copper

is strongly dependent on the composition of the diet. A feed level of 250 mg Cu.kg⁻¹ may lead to severe anemia when given in one diet, while a feed level of 500 to 600 mg Cu.kg⁻¹ only causes a slightly reduced weight gain but no obvious toxic effects in other diets. Signs and symptoms of copper toxicity are reduced or eliminated at high dietary zinc and iron levels. In general weight gain may be reduced but no adverse effects are observed in pigs fed conventional diets enriched with up to 500 mg Cu.kg⁻¹.

For chickens the optimum copper level in the feed is about 150 mg Cu.kg⁻¹. Levels above 200 to 250 mg Cu.kg⁻¹ mostly reduce feed intake and weight gain, and can also lead to other adverse effects. As in pigs, copper is more toxic in a semi-purified diet (suppression of weight gain at addition of only 80 mg Cu.kg⁻¹ feed) than in conventional diets.

4.4 Risk evaluation

4.4.1 Humans

Based on copper levels in food, drinks (including drinking water) and environmental air, the contribution of the inhalation pathway to the body content is neglectable, even when all copper inhaled will be absorbed. For this reason only the ingestion pathway will be used in the risk evaluation for the general population.

There are insufficient human data on copper toxicity to establish an maximum acceptable daily intake, as little as a suitable chronic animal toxicity study resulting in a dose-without-effect (DWE). The only available DWE: 8 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹ is from a subchronic dietary study, a 1-year study with beagle dogs. Extrapolation of this value to an acceptable daily intake for humans for a life-time exposure using a margin of safety of 100 (Gezondheidsraad, 1985) results in a value of 0.08 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹; this value is only slightly higher than the - on the basis of balance-studies - estimated minimum requirement of 0.02-0.05 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹ for adults.

Based on data on copper levels in food and drinking water (see basis document, chapter 4) it is concluded that the total dietary daily intake of copper for adults will not easily exceed 10 mg, corresponding with 0.17 mg Cu.kg⁻¹ bw.day⁻¹. This "maximum" daily intake is about 50 times lower than the DWE derived from the dietary study with beagle dogs. Taking into account the life-time exposure to varying background levels of copper

without known adverse effects, this margin of safety is considered sufficient, so $0.17 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ is regarded as a safe level for a life-time exposure.

A considerable part of the general population will have an average daily intake below $0.17 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$. The daily intake of these persons is similar to the widely accepted requirement of 0.03 to $0.05 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$.

Exceeding the amount of $0.17 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ occasionally, will not lead to irreversible adverse effects due to the homeostatic mechanism. The intake of a relatively high amount of copper due to a high copper level in food and (especially) drinks may lead to acute gastrointestinal disturbances when the intake takes place within a short time. However, in most cases the intake of a large amount of copper will be prevented by the adverse effect on palatability.

For comparison the point of view of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives follows below. In 1967 this committee has tentatively proposed a maximum acceptable copper load of $0.5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$, provided that the dietary levels of those substituents such as molybdenum and zinc, which are known to affect copper metabolism, are within normal levels (JECFA, 1967). This value is about 10 times higher than the estimated daily intake, but no further arguments for the choice of this value were given. Based on human epidemiological and nutritional data (no further details given) which indicate that a daily copper intake of 2 to 3 mg (0.03 - $0.05 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) is likely to be exceeded by significant sections of the population with no apparent deleterious effects, the previous tentative value of $0.5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ was reaffirmed as a provisional value for a maximum tolerable intake from all sources (JECFA, 1974, 1982).

Because it is not clear on which data this value ($0.5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$) has been based, the value of $0.17 \text{ mg Cu.kg}^{-1} \text{ bw.day}^{-1}$ (see above) is recommended as a value for a maximum daily intake at a life-time exposure.

4.4.2 Aquatic organisms

At present there are no generally accepted methods for extrapolation of the results of laboratory single-species toxicity studies to natural ecosystems. Provisionally two different theoretical procedures will be used to calculate "safe levels" for the aquatic environment (Kooyman, 1985; Slooff et al., 1986). In this way a lot of information can be gathered on

the possible usefulness of these extrapolation methods, but the results of these practices should only be considered to be indicative.

Both methods can use either acute toxicity values (LC50-values) and chronic no-observed-effect-concentrations (NOEC-values). Because sufficient long-term NOEC-values are available, only these were used to calculate "safe levels" for freshwater organisms (both in "soft" and "hard" water: hardness ≤ 100 and > 100 mg.l⁻¹, as CaCO₃, respectively) and for marine organisms.

In figure 4.1 all available NOEC-values are shown. Table 4.1 summarizes the results of both methods of extrapolation.

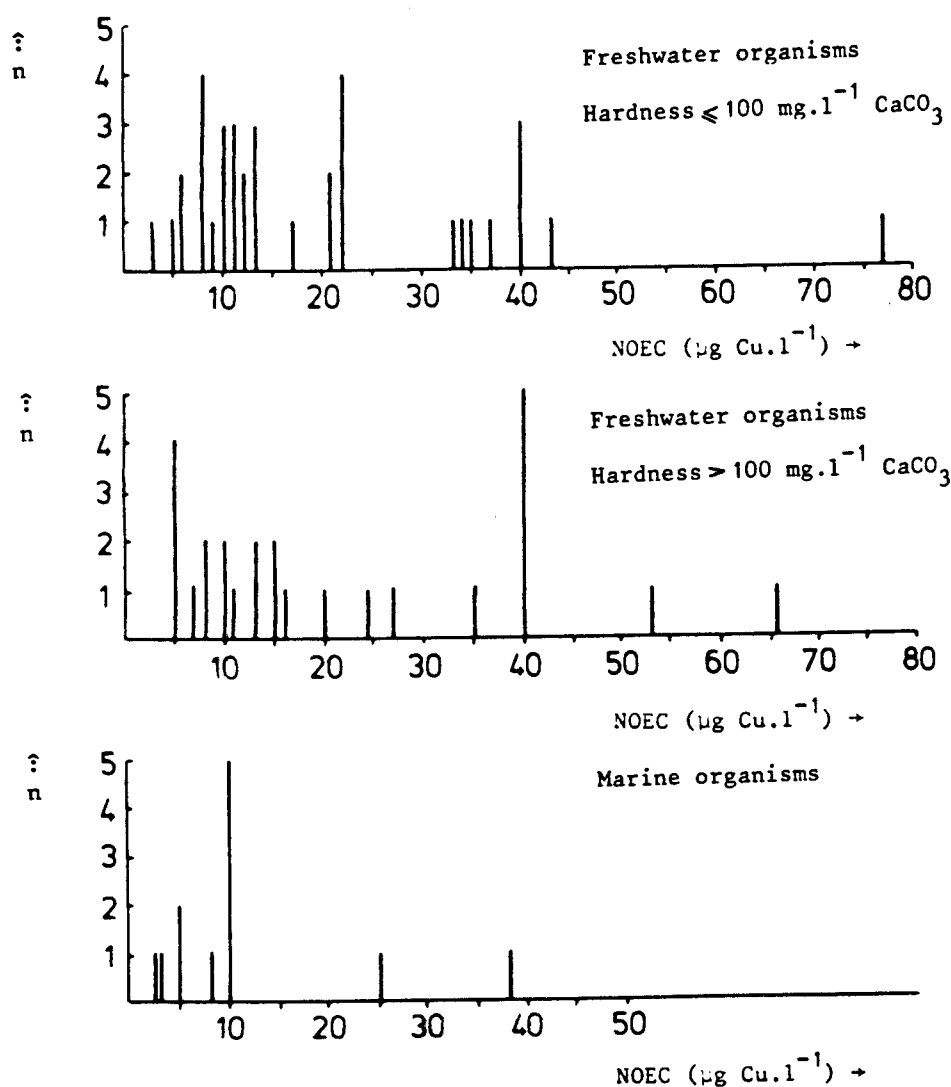


Figure 4.1 Distribution of NOEC-values for freshwater organisms (in soft and hard water, respectively) and for marine organisms

Table 4.1 "Safe" copper concentrations in the aquatic environment according to the methods of extrapolation proposed by Kooyman (1985) and Slooff et al. (1986)

	freshwater H ≤ 100	freshwater H > 100	seawater
Slooff:			
Lowest NOEC	3	5	2.5 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$
---> NOEC ^{ss}	10.8	16.7	9.3 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$
UF = 33.5 ---> NOEC ^{eco}	0.3	0.5	0.3 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$
Kooyman:			
--->	0.05-0.1 ^α	0.007	0.001 $\mu\text{g Cu.l}^{-1}$

ss: "single species"; eco: "ecosystem"; UF: "uncertainty factor"

α: As "safe" chronic value $0.05 \mu\text{g.l}^{-1}$ has been calculated based on all available NOEC-values, and $0.1 \mu\text{g.l}^{-1}$ based on all NOEC-values minus those on 2 species of algae which were much less sensitive compared with the other organisms tested.

Freshwater

Data from "field" toxicity studies in the aquatic environment (both in soft and hard waters) indicate that the NOEC_{eco}-values as calculated by the method proposed by Slooff et al. (about 10 to 15 $\mu\text{g.l}^{-1}$) will have only marginal effects on the freshwater ecosystem. Some sensitive species, for example a number of algae species, will be adversely affected or even completely disappear at these concentrations, but due to a shift to less sensitive species the ecosystem as a whole appears not to be threatened seriously.

So, the calculated NOEC_{eco}-values are in good agreement with data from field studies.

The application of the uncertainty factor of 33.5 (which is common for this method of extrapolation) on the calculated NOEC_{eco}-values results in calculated "safe levels" of 0.3 and 0.5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for soft and hard water, respectively. These levels are similar to the lowest reported background levels and lower than effective concentrations derived both from field and laboratory toxicity studies. It is concluded that the application of the uncertainty factor is not reasonable in the case of copper. The use of the method of Kooyman results in even lower levels: 0.01 to 0.1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ and is therefore not suitable to establish a realistic freshwater criterion for copper.

The lowest NOEC_{ss}-value: 3 $\mu\text{g.l}^{-1}$, is considered to be safe, not only to freshwater ecosystems as a whole, but also to sensitive single species.

This value ("total copper") is based on a flow-through test in soft water ($H = 38$). For this reason it is likely that most copper was present in solution, so the value of $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ represents "soluble" copper. Many of the other long-term test were also flow-through tests, with a continuous flow of freshly prepared copper enriched water; in a number of these tests the used water was reconstituted, or the used natural water was filtered and/or mixed with tap or deionized water. It is assumed that also in these cases most copper was present as soluble copper. According to data on surface water in the Netherlands the soluble fraction of the copper is about one-third of the total amount.

Based on these data and because of the fact that especially the soluble copper fraction of the water appears to be related with toxicity, a maximum value of $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ "soluble" copper - corresponding with about $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ "total" copper is provisionally recommended for freshwater. This value is in agreement with data from field studies.

Because of the similarity between the NOEC_{ss} -values in soft and hard waters, no different levels on the basis of hardness are recommended.

Seawater

Analogous to the reasoning used to establish a safe level for freshwater and because of the similarity between the NOEC_{ss} -values in seawater and freshwater, also for seawater a maximum level of $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ "soluble" copper ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$ "total" copper) is provisionally recommended. This level cannot be related to data from toxicity studies in the field because suitable data are lacking.

Additional remarks fresh- and seawater

The interaction of copper with other heavy metals or other substances has been left out of account because of the variable results in tests which studied this interaction. Also, a possible adaptation of aquatic organisms to elevated copper levels has been left out of account because suitable data were not available.

On the basis of the screened data it is not possible to establish a minimum water copper concentration which is sufficient to meet the requirements of aquatic organisms. For bivalves a small margin (about a factor of 10) between the level of copper which is essential and that which is toxic has been reported. If this margin is similar for other aquatic organisms, than

the lowest reported background copper concentrations may be too low for some of these organisms.

The available data on sediment toxicity are limited. Most data are on correlation studies which are not suitable to establish an acceptable sediment copper level. The situation is also complicated by elevated levels of other metals in polluted sediments in the "natural" environment.

4.4.3 Terrestrial organisms

Agricultural crops require a minimum soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ level of approximately 5 mg.kg^{-1} for normal growth and development, corresponding with a total copper level of $6\text{-}10 \text{ mg.kg}^{-1}$. This copper level is probably also sufficient to prevent copper deficiency in livestock.

No suitable methods of extrapolation, which can be used to establish a maximum acceptable soil copper level, are available. The method proposed by Kooyman (see 4.4.2, risk evaluation aquatic organisms) was considered to be not suitable because of the highly variable results of the toxicity studies.

For earthworms the lowest reported toxic soil level is 35 mg Cu.kg^{-1} (total copper) after 6 weeks exposure, in a sandy loam soil (no data soil parameters). The lowest NOEC-value is 30 mg Cu.kg^{-1} , in a sandy loam soil with 17% clay and 3.4% organic matter.

The most sensitive plants (see 3.1, agricultural crops) are adversely affected at soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ levels of $25\text{-}40 \text{ mg.kg}^{-1}$. For example, the yield of snapbeans was reduced at a soil $\text{HNO}_3\text{-Cu}$ concentration of approximately 25 mg.kg^{-1} - corresponding with a total copper level of $30\text{-}40 \text{ mg.kg}^{-1}$ - in a loamy sand with 0.7% organic matter.

Adverse effects on microbe-mediated soil processes are not expected at soil copper levels below 100 mg.kg^{-1} .

Data on other soil organisms are lacking.

Recently some proposals have been made in the Netherlands to establish criteria for environmental pollutants in soils in dependence of the soil parameters "organic matter" and "clay" (see also basis document, 5.4.3). For copper this has tentatively resulted in the next equation which can be used to establish an acceptable copper level ("reference-value", indicative for a "good" soil quality) in different soils (VROM, 1987):

$$[\text{Cu}] = \{15 + 0.6 \times (\% \text{ organic matter} + \% \text{ clay})\}$$

Using this equation the tentative reference-value for a hypothetical "standard-soil" (organic matter content 10%; clay content 24%) is 35 mg Cu.kg^{-1} .

Unfortunately the available data are much too limited to check the usefulness of this proposal. Up to now the effects of different parameters, which are commonly used to characterize soils (organic matter content, clay content, cation-exchange-capacity, pH), on copper accumulation in and toxicity to terrestrial organisms are poorly understood. There are no consistent data which are valid for all organisms studied. However, the toxicity of copper appears to be more dependent on the organic matter content than on the clay content of the soil, which is not expressed in the most recent proposal.

Based on all available data a minimum level of $5 \text{ mg HNO}_3\text{-Cu.kg}^{-1}$ soil is recommended, in view of the requirements of organisms. For most soils this level corresponds with about $10 \text{ mg total-Cu.kg}^{-1}$ (dry weight).

In view of the toxicity data a maximum level of $30 \text{ mg total-Cu.kg}^{-1}$ (dry weight) is recommended for soils with an organic matter content below 5%, as well as for soils which are used as grassland for sheep and agricultural soils which are used to grow grass or fodder plants for sheep.

At this copper level the accumulation of copper in crops will not involve a risk to livestock (including sheep) and humans. With regard to the ingestion of soil by grazing animals this copper level is also safe.

On the basis of data on experimental animals including livestock, there will also be no risk to wildlife (mammals, birds) at this soil copper level.

For other soils, with an organic matter content above 5% and/or a relatively high pH, a higher level is acceptable (about $50 \text{ mg total-Cu.kg}^{-1}$ and upwards), but on the basis of the available data it is not possible to establish precise copper levels in dependence of these parameters.

REFERENCES

- Aaseth, J. and Norseth, T. (1986) Copper. In: L. Friberg et al. (Eds), Handbook of the Toxicology of Metals, 2nd Edition, Elsevier Science Publishers B.V..
- Ahsanullah, M. and Florence, T.M. (1984) Toxicity of copper to the marine amphipod *Allorchestes compressa* in the presence of water- and lipid-soluble ligands. *Mar. Biol. (W. Ger.)* **84**, 41-45.
- Alabaster, J.S. and Lloyd, R. (1980) Copper. In: Water Quality Criteria for Freshwater Fish, 189-220, Butterworths, London.
- Anderson, D.M. and Morel, F.M. (1978) Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.* **23**, 283-295.
- Andrew, R.W. et al. (1977) Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Water Res.* **11**, 309-315.
- Andros, J.D. and Garton, R.R. (1980) Acute lethality of copper, cadmium, and zinc to northern squafish. *Trans. Am. Fish. Soc.* **109**, 235-238.
- Arthur, J.W. and Leonard, E.D. (1970) Effects of copper on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Physa integra*, and *Campeloma decisium* in soft water. *J. Fish. Res. Bd. Can.* **27**, 1277-1283.
- Ash, C.J.P. and Lee, D.L. (1980) Lead, cadmium, copper and iron in earthworms from roadside sites. *Environm. Pollut. (A)* **22**, 59-67.
- Baars, A.J. et al (1986) Environmental Pollution with Metals and Fluorine in the Saeftinghe Salt Marsh and its Effects on Sheep. Centraal Diergeneeskundig Instituut, rapportnr. 86026/3.
- Babich, H. and Stolzky, G. (1985) Heavy metal toxicity to microbe-mediated ecologic processes: a review and potential application to regulatory policies. *Environmental research* **36**, 111-137.
- Baker, J.T.P. (1969) Histological and electron microscopical observations on copper poisoning in the winter flounder (*Pseudopleuronectes americanus*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* **26**, 2785-2793.
- Barkoff, J.R. (1976) Urticaria secondary to a copper intrauterine device. *Int. J. Dermatol.* **15**, 594-595.
- Baudoin, M.F. and Scoppa, P. (1974) Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **12**, 745-751.
- BCW (1985) Systeem van Criteria voor Aanwijzing van Stoffen uit de Zwarte Lijst (Water). Werkgroep Beoordelingscriteria Watervernieuwing, Publikatiereeks Milieubeheer 85-17, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, en Verkeer en Waterstaat, Den Haag.
- Bengtsson, G. et al. (1983) Population density and tissue metal concentration of lumbricids in forest soils near a brass mill. *Environm. Pollut. (A)* **30**, 87-108.
- Bengtsson, G. et al. (1985) Influence of metals on reproduction, mortality and population growth in *Onychiurus armatus* (Collembola). *J. of Applied Ecology* **22**, 967-978.
- Benoit, D.A. (1975) Chronic effects of copper on survival, growth and reproduction of the bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Trans. Am. Fish. Soc.* **104**, 353-358.
- Betzer, S.B. and Yevich, P.P. (1975) Copper toxicity in *Busycon canaliculatum* L. *Biol. Bull.* **148**, 16-25.
- Biesinger, K.E. and Christensen, C.M. (1972) Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of *Daphnia magna*. *J. Fish. Res. Bd. Can.* **29**, 1691-1700.
- Biesinger, K.E. et al. (1974) Chronic toxicity of NTA (nitrilotriacetate) and metal-NTA complexes to *Daphnia magna*. *J. Fish. Res. Bd. Can.* **31**, 486-490.
- Bishop, W.E. and Perry, R.L. (1981) Development and evaluation of a flow-through growth inhibition test with duckweed (*Lemna minor*). In: Branson, D.R. and Dickson, K.L. (Eds) Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, Proceedings of the Fourth Annual Symposium on Aquatic Toxicology, 421-435. ASTM STP 737, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

- Blaylock, B.G. et al. (1985) Comparative toxicity of copper and acridine to fish, *Daphnia* and algae. *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 63-71.
- Blust, R. et al. (1986) Effect of complexation by organic ligands on the bioavailability of copper to the brine shrimp, *Artemia* sp. *Aquat. Toxicol.* 8, 211-221.
- Borgmann, U. and Ralph, K.M. (1983) Complexation and toxicity of copper and the free metal bioassay technique. *Water Res.* 17, 1697-1703.
- Brković-Popović, I. and Popović, M. (1977) Effects of heavy metals on survival and respiration rate of tubificid worms: Part I. Effects on survival. *Environm. Pollut.* 13, 65-72.
- Brown, B.E. (1977) Effects of mine drainage on the river Hayle, Cornwall: factors affecting concentrations of copper, zinc, and iron in water, sediments and dominant invertebrates fauna. *Hydrobiologia* 52, 221-233.
- Brown, B.T. and Rattigan, B.M. (1979) Toxicity of soluble copper and other metal ions to *Elodea canadensis*. *Environm. Pollut.* 20, 303-314.
- Brown, V.M. et al. (1974) Aspects of water quality and the toxicity of copper to rainbow trout. *Water Res.* 8, 797-803.
- Brungs, W.A. et al. (1976) Acute and chronic toxicity of copper to the fathead minnow in a surface water of variable quality. *Water Res.* 10, 37-43.
- Bryan, G.W. and Hummerstone, L.G. (1971) Adaptation of the polychaete *Nereis diversicolor* to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals. I. General observations and adaptation to copper. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 51, 845-863.
- Cairns, M.A. et al. (1984) Toxicity of copper-spiked sediments to freshwater invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 435-445.
- Calabrese, A. et al. (1973) The toxicity of heavy metals to embryos of the american oyster *Crassostrea virginica*. *Mar. Biol.* 18, 162-166.
- Calabrese, A. et al. (1977) Survival and growth of bivalve larvae under heavy-metal stress. *Mar. Biol.* 41, 179-184.
- Calabrese, A. et al. (1984) Effects of long-term exposure to silver or copper on growth, bioaccumulation and histopathology in the blue mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Environ. Res. (G.B.)* 11, 253-274.
- Calamari, D. and Marchetti, R. (1973) The toxicity of mixtures of metals and surfactants to rainbow trout (*Salmo gairdneri* rich.) *Water Res.* 7, 1453-1464.
- Carlson, A.R. et al. (1986) Development and validation of site-specific water quality criteria for copper. *Environ. Toxicol. Chem.* 5, 997-1012.
- Carter, A. (1983) Cadmium, copper and zinc in soil animals and their food in a red clover system. *Can. J. Zool.* 61, 2751-2757.
- Chakoumakos, C. et al. (1979) Toxicity of copper to cutthroat trout (*Salmo clarki*) under different conditions of alkalinity, pH and hardness. *Environ. Sci. & Technol.* 13, 213-219.
- CCRX (1986) Koper in Voeding en Milieu in Nederland (1e en 2e concept). Coördinatie-Commissie voor de Metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische Stoffen.
- Chang, C.C. and Tatum, H.J. (1973) Absence of teratogenicity of intrauterine copper wire in rats, hamsters and rabbits. *Contraception* 7, 413-434.
- Chang, F.H. and Broadbent, F.E. (1982) Influence of trace metals on some soil nitrogen transformations. *J. Environm. Qual.* 11, 1-4.
- Chapman, G. (1978) Toxicities of cadmium, copper and zinc to four juvenile stages of chinook salmon and steelhead. *Trans. Am. Fish. Soc.* 107, 841-847.
- Christensen, G.M. et al. (1972) Changes in the blood of the brown bullhead (*Ictalurus nebulosus* (Lesuer)) following short- and long-term exposure to copper. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 23, 417-427.
- Chuttani, H.K. et al. (1965) Acute copper sulfate poisoning. *Am. J. Med.* 39, 849-854.
- Cohen, S.R. (1974) A review of the health hazards from copper exposure. *J. Occup. Med.* 16, 621-624.

- Cowan, C.E. et al. (1986) Methodology for determining the relationship between toxicity and the aqueous speciation of a metal. In: T.M. Poston and R. Purdy (Eds) Aquatic Toxicology and Environmental Fate: Ninth Volume, ASTM STP 921, 463-478. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Dallinger, R. and Kautzky, H. (1985) The passage of Cu, Zn, Cd, and Pb along a short food chain into the fish *Salmo gairdneri*. In: T.B. Lekkas (ed).
- Dave, G. (1984) Effects of copper on growth, reproduction, survival and haemoglobin in *Daphnia magna*. Comp. Biochem. Physiol. 78C, 439-443.
- Davies, D.J.A. and Bennett, B.G. (1985) Exposure of man to environmental copper - an exposure commitment assessment. Sci. Total Environ. 46, 215-227
- Demayo, A. et al. (1982) Effect of copper on humans, laboratory and farm animals, terrestrial plants, and aquatic life. CRC Crit. Rev. Environ. Control 12, 183-255.
- Demeric, M. et al. (1951) A survey of chemicals for mutagenic action on *E. coli*. Am. Naturalist 85, 119-136.
- DiCarlo, F.J., Jr (1979) Copper induced heart malformations in hamsters. Experientia 35, 827-828
- DiCarlo, F.J., Jr (1980) Syndromes of cardiovascular malformations induced by copper citrate in hamsters. Teratology 21, 89-101.
- Doelman, P. (1985) Resistance of soil microbial communities to heavy metals. Paper FEMS-Symposium "Microbial Soil Community" 4-8/8/1985.
- Doelman, P. and Haanstra, L. (1983) De Invloed van Zware Metalen op de Bodemmicroflora. Bodembescherming 20, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Staatsuitgeverij, Den Haag.
- Driel, W. van, et al. (1985) Comparison of the heavy-metal uptake of *Cyperus esculentus* and of agronomic plants grown on contaminated Dutch sediments.
- "Miscellaneous Paper D-83-1, prepared by Institute of Soil Fertility, Haren, The Netherlands, for the US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Mississippi.
- Eisler, R. (1977) Acute toxicities of selected heavy metals to the softshell clam, *Mya arenaria*. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 17, 137-145.
- Eijsackers, H. (1981) Effecten van koperhoudende varkensmest op regenwormen en op de kwaliteit van grasland. Landbouwkundig Tijdschrift 93, 1-8.
- Engel, D.W. et al. (1976) Effects of copper on marine fish eggs and larvae. Environ. Health Perspect. 17, 287-294.
- EPA (1985a) Drinking Water Criteria Document for Copper (Final Draft). U.S. Environmental Protection Agency, EPA 600/X-84/190-1, Cincinnati, OH.
- EPA (1985b) Ambient Water Criteria for Copper - 1984. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 440/5-84/031, Washington D.C.
- EPA (1987) Summary Review of the Health Effects Associated with Copper - Health Issue Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 600/8-87/001, Cincinnati, OH 45268.
- Evans, M.L. (1980) Copper accumulation in the crayfish (*Orconectes rusticus*). Bull. Environm. Contam. Toxicol., 24, 916-920.
- Everaarts, J.M. (1986) The uptake and distribution of copper in the lugworm, *Arenicola marina* (Annelida, Polychaeta). Netherlands J. of Sea Research, 20, 253-267.
- Ferm, V.H. and Hanlon, D.P. (1974) Toxicity of copper salts in hamster embryonic development. Biol. Reprod. 11, 97-101.
- Fisher, C. et al. (1973) The effect of copper sulphate on performance and the structure of the gizzard in broilers. Br. Poult. Sci. 14, 55-68.
- Florence, T.M. et al. (1983) Evaluation of some physico-chemical techniques for the determination of the fraction of dissolved copper toxic to the marine diatom *Nitzschia closterium*. Analytica Chim. Acta 151, 281-295.
- Freedman, B. and Hutchinson, T.C. (1980) Effects of smelter pollutants on forest leaf litter decomposition near a nickel-copper smelter at Sudbury, Ontario. Canadian J. of Botany, 58, 1722-1736.

- Gardner, G.R. and LaRoche, L.G. (1973) Copper induced lesions in estuarine teleosts. J. Fish. Res. Bd. Can. 30, 363-368.
- Gauss, J.D. et al. (1985) Acute toxicity of copper to three life stages of *Chironomus tentans* as affected by water hardness - alkalinity. Environm. Pollut. A - Ecol. Biol. 37, 149-157.
- Gezondheidsraad (1985) Advies inzake uitgangspunten voor normstelling - de inzichtelijke opbouw van advieswaarden voor niet-mutagene, niet-carcinogene en niet-immunogene stoffen. 's-Gravenhage, The Netherlands.
- Giesy, J.P. et al. (1983) Copper speciation in soft, acid, humic waters : effects on copper bioaccumulation by and toxicity to *Simocephalus serrulatus*. Sci. Total Environm. 28, 23-36.
- Gleason, R.P. (1968) Exposure to copper dust. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 29, 461-462.
- Graham, R.D. (1981) Absorption of copper by plants roots. In: Loneragan et al. (Eds), 1981, 141-163.
- Guillebaud, J. (1976) IUD and congenital malformation. Br. Med. J. 1, 1016.
- Gunnarsson, T. and Rundgren, S. (1986) Nematode infestation and hatching failure of lumbricid cocoons in acidified and polluted soils. Pedobiologia 29, 165-173.
- Gupta, P.V. et al. (1981) Studies on the acute toxicity of some heavy metals to an Indian freshwater pond snail *Viviparus bengalensis* L. Arch. Hydrobiol. 91, 259-264.
- Haan, S. de, et al. (1985) Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils, depending on their clay and humus content and cation-exchange capacity. Rapport 9-85, Institute for Soil Fertility, Haren-Gr., The Netherlands.
- Hague, A. and Subramanian, V. (1982) Copper, lead and zinc pollution of soil environment. CRC Crit. Rev. Environ. Control 12, 13-68.
- Hall, E.M. and Butt, E.M. (1928) Experimental pigment cirrhosis due to copper poisoning. Arch. Path. 6, 1-25.
- Hall, E.M. and MacKay, E.M. (1931) Experimental hepatic pigmentation and cirrhosis: I. Does copper poisoning produce pigmentation and cirrhosis of the liver? Am. J. Path. 7, 327-342.
- Hansard, S.L. (1983) Microminerals for Ruminant Animals. Nutrition Abstracts and Reviews - Series B 53, 1-24.
- Hanson, K. and Stern, R.M. (1984) A survey of metal-induced mutagenicity in vitro and in vivo. J. of the American College of Toxicology 3, 381-430
- Hanson, M.J. and Stefan, H.G. (1984) Side effects of 58 years of copper sulfate treatment of the Fairmont lakes, Minnesota. Water. Resour. Bull. (Urb.) 20, 889-900.
- Haque, A. and Ebing, W. (1983) Toxicity determination of pesticides to earthworms in the soil substrate. PflKrankh. 90, 395-408.
- Harrison, F.L. (1985) Effect of physicochemical form on copper availability to aquatic organisms. In: R.D. Caldwell et al. (Eds) Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium, 469-484. ASTM STP 854, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Harrison, F.L. (1986) The impact of increased copper concentrations on freshwater ecosystems. In: E. Hodgson (Ed) Reviews in Environmental Toxicology 2, Elsevier, Amsterdam.
- Harrison, F.L. et al. (1984) The toxicity of copper to the adult and early life stages of the freshwater clam, *Corbicula manilensis*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13, 85-92.
- Harrison, J.W.E. et al. (1954) The safety and fate of potassium sodium copper chlorophyllin and other copper compounds. J. Amer. Pharm. Asso. Sci. Ed. 43, 722-737.
- Hartenstein, R. et al. (1980) Accumulation of heavy metals in the earthworm *Eisenia foetida*. J. Environ. Qual. 9, 23-26.
- Hartenstein, R. et al. (1981) Effects of heavy metal and other elemental additives to activated sludge on growth of *Eisenia foetida*. J. Environ. Qual. 10, 372-376.

- Hartmans, J. (1975) The incidence of copper poisoning in sheep and the role of concentrates as a causative factor. Report of an inquiry. (In Dutch). Tijdschr. Diergeneesk. 100, 379-382.
- Hatakeyama, S. and Yasuno, M. (1981) A method for assessing chronic effects of toxic substances on the midge, *Paratanytarsus parthenogeneticus* - effects of copper. Arch. Contam. Toxicol. 10, 705-713.
- Haywood, S. (1980) The effect of excess dietary copper on the liver and kidney of the male rat. J. Comp. Path. 90, 217-232.
- Hazel, C.R. and Meith, S.J. (1970) Bioassay of king salmon eggs and sac fry in copper solutions. Calif. Fish. Game 36, 121-124.
- Hedtke, S.F. (1984) Structure and function of copper-stressed aquatic microcosms. Aquat. Toxicol. 5, 227-244.
- Heimbach, F. (1985) Comparison of laboratory methods using *Eisenia foetida* and *Lumbricus terrestris*, for the assessment of the hazard of chemicals to earthworms. PflKrankh. 92, 186-193.
- Hemkes, O.J. and Hartmans, J. (1973) Copper content in grass and soil under copper high-tension lines (In Dutch). Tijdschr. Diergeneesk. 98, 446-449.
- Hemkes, O.J. and Kemp, A. (1983) Cadmium, lood en koper in grond en weidegras na vijf jaar bemesting met rioolslib. Bedrijfsontwikkeling 14, 41-44.
- Henkens, Ch. H. (1975) Zuiveringsslib in de landbouw. Bedrijfsontwikkeling 6, 98-103.
- Hernández, O. et al. (1975) Subcellular distribution of trace metals in the normal and in the copper treated human secretory endometrium. Contraception 11, 451-464.
- Heungens, A. (1970) L'Enfluence de quelques pesticides sur la fauna du sol dans la culture de l'Azalee. Meded. Rijksfac. Landbouwwet. Gent 35, 717-729.
- Hill, R. (1977a,b) Copper toxicity, Part I and II. Brit. Vet. J. 133, 219-224; 365-373.
- Hongve, D. et al. (1980) Effects of heavy metals in combination with NTA, humic acid, and suspended sediment on natural phytoplankton photosynthesis. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 25, 594-600.
- Hopkin, S.P. (1986) The woodlouse *Porcellio scaber* as a "biological indicator" of zinc, cadmium, lead and copper pollution. Environm. Pollut. (B) 11, 271-290.
- Hopkin, S.P. and Martin, M.H. (1982) The distribution of zinc, cadmium, lead and copper within the woodlouse *Oniscus asellus* (Crustacea, Isopoda). Oecologia (Berl) 54, 227-232.
- Hopkin, S.P. and Martin, M.H. (1984) Assimilation of zinc, cadmium, lead and copper by the centipede *Lithobius variegatus* (Chilopoda). J. of Applied Ecology 21, 535-546.
- Hopkin, S.P. and Martin, M.H. (1985) Assimilation of zinc, lead, copper, and iron by the spider *Dysdera crocata*, a predator of woodlice. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 34, 183-187.
- Horne, A.J. and Goldman, C.R. (1974) Suppression of nitrogen fixation by blue-green algae in a eutrophic lake with trace additions of copper. Science 183, 409-411.
- Howarth, R.S. and Sprague, J.B. (1978) Copper lethality to rainbow trout in waters of various hardness and pH. Water Res. 12, 455-462.
- Hubschman, J.H. (1967) Effects of copper on the crayfish *Orconectes rusticus* (Girard) I. Acute toxicity. Crustaceana 12, 33-42.
- Hueck-van der Plas, E.H. (1984) Zware Metalen in Aquatische systemen: Geochemisch en Biologisch Onderzoek in Rijn en Maas en de Daardoor Gevoede Bekkens. Studie en Informatiecentrum TNO voor Milieu-Onderzoek, Delft.
- Hughes, M.K. et al. (1980) Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. Adv. Ecol. Res. 11, 217-327.
- Hunter, B.A. and Johnson, M.S. (1982) Food chain relationships of copper and cadmium in contaminated grassland ecosystems. Oikos 38, 108-117.

- Hutchinson, T.C. and Czyrska, H. (1975) Heavy metal toxicity and synergism to floating aquatic weeds. *Verh. Int. Verein. Limnol.* 19, 2102-2111.
- Imlay, M.J. and Winger, P.V. (1983) Toxicity of copper to gastropoda with notes on the relation to the apple snail: a review. *Malacol. Rev.* 16, 11-15.
- Ingersoll, C.G. and Winner, R.W. (1982) Effect on *Daphnia pulex* (De Geer) of daily pulse exposures to copper or cadmium. *Environ. Toxicol. Chem.* 1, 321-327.
- Jackson, G.A. and Morgan, J.J. (1978) Trace metal-chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media: theoretical analysis and comparison with reported observations. *Limnol. Oceanogr.* 23, 268-282.
- Jackson, N. et al. (1979) Effects of the protracted feeding of copper sulphate-supplemented diets to laying, domestic fowl on egg production and on specific tissues, with special reference to mineral content. *Br. J. Nutr.* 42, 253-266.
- Jäggy, A. and Streit, B. (1982) Toxic effects of soluble copper on *Octolasmus cyaneum* Sav. (Lumbricidae). *Revue Suisse Zool.* 89, 881-889.
- JECFA (1967) Copper. In: Specifications for the Identity and Purity of Food Additives and Their Toxicological Evaluations: Some Emulsifiers and Stabilizers and Certain Other Substances, Tenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, p. 15.
- Wld Hlth Org. techn. Rep. Ser. 373.
- JECFA (1974) Cupric Sulfate. In: Toxicological Evaluation of Some Food Additives Including Anticaking Agents, Antimicrobials, Antioxidants, Emulsifiers and Thickening Agents, Seventeenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Food Additives Series 5, 43-51. (Wld Hlth Org. techn. Rep. Ser. 539).
- JECFA (1982) Copper. In: Toxicological Evaluation of Certain Food Additives, WHO Food Additives Series 17, 265-296 (Wld Hlth Org. techn. Rep. Ser. 683).
- Jenkins, N. K. (1970) The effect of diet and copper supplementation on chick growth. *Br. Poult. Sci.* 11, 241-248.
- Jones, L.H. et al. (1976) Some effects of salinity on the toxicity of copper to the polychaete *Nereis diversicolor*. *Estuarine and Coastal Mar. Sci.* 4, 107-111.
- Karbe, L. (1972) Marine hydroids as test organisms for assessing the toxicity of water pollutants. The effect of heavy metals on colonies of *Eirene viridula* (In German). *Mar. Biol.* 12, 316-328.
- Khangarot, B.S. et al. (1984) Man and biosphere - Studies on Sikkim Himalayas. Part 2: Acute toxicity of mixed copper-zinc solutions on common carp, *Cyprinus carpio* (Linn.) *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 12, 131-135.
- Kirchgeßner, M. (1973) Ernährungsphysiologische Spurenelementforschung. Sonderdruck aus "Bayerisches Landwirtschaftliches Jahrbuch" 50. Jg, Sonderheft 2, 79-93.
- Kline, R.D. et al. (1971) Effects of copper, molybdenum and sulfate on performance, hematology and copper stores of pigs and lambs. *J. Anim. Sci.* 33, 771-779.
- Knezovich, J.P. et al. (1981) The influence of organic chelators on the toxicity of copper to embryos of the pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 10, 241-249.
- Kock, W. Chr. de (1985) Biologische monitoring van contaminanten in sedimenten. In: V.W.J. van den Bergen et al. (Ed), *Onderwaterbodems, Rol en Lot* (Verslag Symposium mei 1985, Rotterdam), Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, Sectie Milieuchemie.
- Kock, W. Chr. de and Marquenie, J.M. (1982) Bioavailability of Selected Trace Metals and Chlorinated Hydrocarbons from Sediments - A Literature Survey. TNO rapport nr. CL 82/97.
- Koeller, P. and Parsons, T.R. (1977) The growth of young salmonids (*Oncorhynchus keta*): controlled ecosystem pollution experiment. *Bull. Mar. Sci.* 27, 114-118.

- Mallory, F.B. (1925) The relation of chronic poisoning with copper to hemochromatosis. *Am. J. Path.* 1, 117-133.
- Malueg, K.W. et al. (1983) Effect of Hexagenia on Daphnia response in sediment toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.* 2, 73-82.
- Malueg, K.W. et al. (1984a) Laboratory sediment toxicity tests, sediment chemistry and distribution of benthic macroinvertebrates in sediments from the Keeweenaw waterway, Michigan. *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 233-242.
- Malueg, K.W. et al. (1984b) Toxicity of sediments from three metal-contaminated areas. *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 279-291.
- Mance, G. et al. (1984) Proposed environmental quality standards for list II substances in water: copper. Water Research Centre, Medmenham, Technical Report No. 210, U.K.
- Marinissen, J. (1982) Inventarisatie van de Invloed van Koperhoudende Varkensdrijfmest op Regenwormen in Blijvend Grasland. Research Institute for Nature Management, Arnhem, The Netherlands.
- Martin, M. et al. (1981) Toxicities of ten metals to *Crassostrea gigas* and *Mytilus edulis* embryos and Cancer magister larvae. *Mar. Pollut. Bull.* 12, 305-308.
- Mason, K.E. (1979) A conspectus of research on copper metabolism and requirements of man. *J. Nutr.* 109, 1979-2066.
- McDowell, L.R. (1985) Forages and soil in meeting mineral requirements III. Soils as sources of minerals. In: L.R. McDowell (Ed) *Nutrition of Grazing Ruminants in Warm Climates*, 176-185. Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, Orlando.
- McIntosh, A. (1974) Notes on the use of copper sulfate in ponds. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 12, 425-432.
- McKim, J.M. et al. (1978) Metal toxicity to embryos and larvae of eight species of freshwater fish - II. Copper. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 19, 608-616.
- McKim, J.M. and Benoit, D.A. (1971) Effects of long-term exposures to copper on survival, growth, and reproduction of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* 28, 655-662.
- McKnight, D.M. (1981) Chemical and biological processes controlling the response of a freshwater ecosystem to copper stress: a field study of the CuSO₄ treatment of Mill Pound Reservoir, Burlington, Massachusetts. *Limnol. Oceanogr.* 26, 518-531.
- McLeese, D.W. (1974) Toxicity of copper at two temperatures and three salinities to the American lobster (*Homarus americanus*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* 31, 1949-1952.
- Milanovich, F.P. et al. (1975) A detoxifying effect of yellow substance on *E. coli* in media containing copper. *Nature* 253, 460-461.
- Milanovich, F.P. et al. (1976) Uptake of copper by the polychaete *Cirriformia spirabanchia* in the presence of dissolved yellow organic matter of natural origin. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 4, 585-588.
- Miranda, C.L. et al. (1981) Dietary copper enhances the hepatotoxicity of *Senecio jacobaea* in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 60, 418-423.
- Moore, J.W. and Ramamoorthy, S. (1984) Heavy Metals in Natural Waters - Applied Monitoring and Impact Assessment, 5: Copper, 77-99. Springer-Verlag, New York.
- Moriya, M. et al. (1983) Further mutagenicity studies on pesticides in bacterial reversion assay systems. *Mut. Res.* 116, 185-216.
- Mount, D.I. (1968) Chronic toxicity of copper to fathead minnows (*Pimephales promelas* Rafinesque). *Water Res.* 2, 215-223.
- Mount, D.I. and Norberg, T.J. (1984) A seven-day life-cycle cladoceran toxicity test. *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 425-434.
- Mount, D.I. and Stephan, C.E. (1969) Chronic toxicity of copper to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) in soft water. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 26, 2449-2457.

- Kooyman, S.A.L.M. (1985) A safety factor for LC50-values allowing for differences in sensitivity among species. TNO-Report P 85/042.
- Kraft, K.J. and Sypniewski, R.H. (1981) Effect of sediment copper on the distribution of benthic macroinvertebrates in the Keweenaw Waterway. J. Great Lakes Res. 7, 258-263.
- LaPoint, T.W. et al. (1984) Relationships among observed metal concentrations, criteria, and benthic community structural responses in 15 streams. J. Water Pollut. Control Fed. 56, 1030-1038.
- Lecyk, M. (1980) Toxicity of cupric sulfate in mice embryonic development. Zool. Pol. 28, 101-105.
- Leeuwen, C.J. van et al. (in press) An intermittent-flow system for population toxicity studies demonstrated with Daphnia and copper. Bull. Environm. Contam. Toxicol.
- Lekkas, T.B., Ed (1985) Heavy Metals in the Environment, Part 1 and 2. Proceedings of the Fifth International Conference on Heavy Metals in the Environment, Athene, September 1985. CEP Consultants Ltd, Edinburgh.
- Leland, H.V. and Carter, J.L. (1984) Effects of copper on species composition of periphyton in a Sierra Nevada, California-stream. Freshwater Biol. 14, 281-296.
- Lewis, A.G. et al. (1972) Some particulate and soluble agents affecting the relationship between metal toxicity and organism survival in the calanoid copepod *Euchaeta japonica*. Mar. Biol. 17, 215-221.
- Lewis, A.G. et al. (1973) Reduction of copper toxicity in a marine copepod by sediment extract. Limnol. Oceanogr. 18, 324-327.
- Lewis, A.G. and Cave, W.R. (1982) The biological importance of copper in oceans and estuaries. Oceanogr. Mar. Biol. A. Rev. 20, 471-695.
- Lexmond, Th.M. et al. (1982) Fosfaat en Koper in de Bodem in Gebieden met Intensieve Veehouderij. Bodembescherming 9, Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiene, Staatsuitgeverij, Den Haag.
- Lobel, P.B. et al. (1982) Metal accumulation in four molluscs. Mar. Pollut. Bull. 13, 170-174.
- Loneragan, J.F. et al. (1981) Proceedings of the Golden Jubilee International Symposium on "Copper in Soils and Plants" held at Murdoch University, Perth, Western Australia on May 7-9, 1981. Academic Press, Sydney.
- Luit, B. van (1975) De kopertoestand van zeekelegronden. Bedrijfsontwikkeling 6, 795-797.
- Luoma, S.N. (1983) Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A Review. Sci. Total environ. 28, 1-22.
- Ma, W. (1982) The influence of soil properties and worm-related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. Pedobiologia 24, 109-119.
- Ma, W. (1983a) Regenwormen als Bio-indicators van Bodemverontreiniging. Bodembescherming 15, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Staatsuitgeverij, Den Haag.
- Ma, W. (1983b) Biomonitoring of soil pollution: ecotoxicological studies of the effect of soil-borne heavy metals on lumbricid earthworms. In: Annual Report 1982, 83-97. Research Institute for Nature Management, Arnhem, The Netherlands.
- Ma, W. (1984) Sublethal toxic effects of copper on growth, reproduction, and litter breakdown activity in the earthworm *Lumbricus rubellus*, with observations on the influence of temperature and soil pH. Environ. Pollut. (A) 33, 207-219.
- Ma, W. et al. (1983) Uptake of cadmium, zinc, lead and copper by earthworms near a zinc-smelting complex: influence of soil pH and organic matter. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 30, 424-427.
- MacInnes, J.R. and Calabrese, A. (1979) Combined effects of salinity, temperature, and copper on embryos and early larvae of the American oyster, *Crassostrea virginica*. Arch. Environm. Contam. Toxicol. 8, 553-562.
- Malecki, M.R. et al. (1982) The effect of metals on the growth and reproduction of *Eisenia foetida*. Pedobiologia 24, 129-137.

- Mudroch, A. and Capobianco, J.A. (1979) Effect of mine effluent on uptake of Co, Ni, Cu, As, Zn, Cd, Cr, and Pb by aquatic macrophytes. *Hydrobiologia* 64, 223-231.
- Muramoto, S. (1982) Effects of complexans (DTPA, EDTA,) on the toxicity of low concentrations of copper to fish. *J. Environ. Sci. Health, A* 17, 313-319.
- Nadeenko, V.G. et al. (1980) On hygienic standards for copper in drinking water (in Russian). *Gigiena i. sanitariya* 45, 8-10.
- Nasu, Y. et al. (1983) Comparative studies on the absorption of cadmium and copper in *Lemna paucicostata*. *Environ. Pollut. (A)* 32, 201-209.
- Nebeker, A.V. et al. (1984a) Relative sensitivity of *Chironomus tentans* life stages to copper. *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 151-158.
- Nebeker, A.V. et al. (1984b) Effects of copper, nickel and zinc on the life cycle of the caddisfly *Clistoronia magnifica* (Limnophilidae). *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 645-649.
- Nehring, R.B. (1976) Aquatic insects as biological monitors of heavy metal pollution. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 15, 147-154.
- Neuhauser, E.F. et al. (1985) Toxicity of metals to the earthworm *Eisenia foetida*. *Biol. Fert. Soils* 1, 149-152.
- Nielson, R.L. (1951) Effect of soil minerals on earthworms. *N.Z.J. Agric.* 83, 433-435.
- Niklas, J. and Kennel, W. (1978) Lumbricidenpopulationen in Obstanlagen der Bundesrepublik Deutschland und ihre Beeinflussung durch Fungicide auf Basis von Kupferverbindungen und Benzimidazolderivaten. *Z. Pflanzenkr. Pflanzensch.* 85, 705-713.
- Nor, Y.M. (1985) Bioavailability of copper in presence of natural and artificial ligands. In: T.B. Lekkas (1985).
- Nor, Y.M. and Cheng, H.H. (1986) Chemical speciation and bioavailability of copper: uptake and accumulation by *Eichornia*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 5, 941-947.
- Norberg, T. and Mount, D.I. (1985) A new fathead minnow (*Pimephales promelas*) subchronic toxicity test. *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 711-718.
- NRC (1977) Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants: Copper. National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, D.C.
- Nusch, E.A. (1977) Assessment of detrimental biological effects of organic chelators and heavy metal complexes by means of bioassays using bacteria, algae, protozoa, lower metazoa and fish. *Z Wasser Abwasser Forsch* 10, 49-61.
- O'Donnel, J.R. et al. (1985) Bioavailability of trace metals in natural waters. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium*, 485-501. ASTM STP 854, R.D. Cardwell et al. (Eds), American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Osterberg, R. (1980) Physiology and pharmacology of copper. *Pharmac. Ther.* 9, 121-146.
- Oyeneke, J.A. (1983) Production and population dynamics of *Capitella capitata*. *Arch. Hydrobiol.* 98, 115-126.
- Packer, D.M. et al. (1980) Cadmium, copper, lead, zinc and manganese in the polychaete *Arenicola marina* from sediments around the coast of Wales. *Environm. Poll. (A)* 22, 309-321.
- Pagenkopf, G.K. et al. (1974) Effects of complexation on toxicity of copper to fishes. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 31, 462-465.
- Pesch, C.E. (1979) Influence of three sediment types on copper toxicity to the polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Mar. Biol.* 52, 237-245.
- Pesch, C.E. and Morgan, D. (1978) Influence of sediment in copper toxicity tests with the polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Water Res.* 12, 747-751.
- Pesch, G.N. et al. (1979) Copper toxicity to the bay scallop (*Argopecten irradians*). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 23, 759-765.
- Peterson, H.G. et al. (1984) Metal toxicity to algae: a highly pH dependent phenomenon. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41, 974-979.

- Phelps, H.L. et al. (1983) Clam burrowing behaviour: inhibition by copper-enriched sediment. *Mar. Pollut. Bull. (G.B.)* 14, 452-455.
- Phelps, H.L. et al. (1985) Clam burrowing behaviour and mortality related to sediment copper. *Mar. Pollut. Bull. (G.B.)* 16, 309-313.
- Pickering, Q.H. and Henderson, C. (1966) The acute toxicity of some metals to different species of warmwater fishes. *Air and Water Pollution* 10, 453-463.
- Pimentel, J.C. and Menezes, A.P. (1975) Liver granulomas containing copper in vineyards sprayer's lung. A new etiology of hepatic granulomatosis. *Am. Rev. Respir. Dis.* 111, 189-195.
- Pimentel, J.C. and Menezes, A.P. (1977) Liver disease in vineyard sprayers. *Gastroenterol.* 72, 275-283.
- Popham, J. and D'Auria, J.M. (1982) Effects of season and seawater concentrations on trace metal concentrations in organs of *Mytilus edulis*. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 11, 273-282.
- Premi, P.R. and Cornfield, A.H. (1969) Effects of addition of copper, manganese, zinc, and chromium compounds on ammonification and nitrification during incubation of soil. *Plant Soil* 31, 345-352.
- Pullar, E.M. (1940) The toxicity of various copper compounds and mixtures for domesticated birds. *Aust. Vet. J.* 16, 147-162.
- Quraishi, M.S.I. and Cornfield, A.H. (1971) Effects of addition of varying levels of copper, as oxide or phosphate, on nitrogen mineralization and nitrification during incubation of a slightly calcareous soil receiving dried blood. *Plant Soil* 35, 51-55.
- Reish, D.J. et al. (1976) The effect of heavy metals on laboratory populations of two polychaetes with comparisons of the water quality conditions and standards in southern California marine waters. *Water Res.* 10, 299-302.
- Rhee, J.A. van (1977) Effects of soil pollution on earthworms. *Pedobiologia* 17, 201-208.
- Rice, D.W., Jr. and Harrison, F.L. (1978) Copper sensitivity of pacific herring, *Clupea harengus pallasii*, during its early life history. *Fishery Bulletin* 76, 347-355.
- Roch, M. et al. (1985) The effects of heavy metal contamination on the aquatic biota of Buttle lake and the Campbell river drainage (Canada). *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 14, 347-362.
- Rodgers, J. et al. (1980) Comparison of heavy metal interactions in acute and artificial stream bioassay techniques for the Asiatic clam (*Corbicula fluminea*). In: J.G. Eaton et al. (Eds) *Aquatic Toxicology*, 266-280. ASTM STP 707. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Rødsaether, M.C. et al. (1977) Copper as an initiating factor of vibrosis (*Vibrio anguillarum*) in eel (*Anguilla anguilla*). *J. Fish. Biol.* 10, 17-21.
- Rosen, E. (1949) Copper within the eye. *Amer. J. Ophthalmol.* 32, 248-252.
- RTECS (1986) Registry of Toxic Effects of Chemical Substances - On line.
- Rueter, J.G. et al. (1979) The toxic effect of copper on *Oscillatoria (Trichondesmium) theibautii*. *Limnol. Oceanogr.* 24, 558-562.
- Rygg, B. (1985) Effect of sediment copper on benthic fauna. *Mar. Ecol. Prog. Ser. (W. Ger.)* 25, 83-89.
- Saliba, L.J. and Ahsanullah, M. (1973) Acclimation and tolerance of *Artemia salina* and *Ophryotrocha labronica* to copper sulphate. *Mar. Biol.* 23, 297-302.
- Sauter, S. et al. (1976) Effects of Exposure to Heavy Metals on Selected Freshwater Fish - Toxicity of Copper, Cadmium, Chromium and Lead to Eggs and Fry of Seven Fish species. EPA-600/3-76-105, U.S. Environmental Protection Agency, Duluth, Minnesota.
- Sax, N.I. (1984) *Dangerous Properties of Industrial Materials* (Sixth Edition). Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- SCAN (1984) Report of the scientific committee for animal nutrition on the use of copper compounds in feedingstuffs. In: Reports of the Scientific

- Committee for Animal Nutrition, Fourth Series, 1984, 56-81. EUR 8769, Directorate-General Agriculture European Committies.
- Schmidt, R.L. (1978) Copper in the marine environment, Part II. CRC Crit. Rev. Environm. Control 8, 247-291.
- Schrauzer, G.N. et al. (1977) Cancer mortality correlation studies - IV: Associations with dietary intakes and blood levels of certain trace elements, notably Se-antagonists. Bioinorg. Chem. 7, 35-56.
- Schumer, D.L. (1986) Regeling verlaagde kopergehaltes in mestvarkensvoeders en gemedicineerde diervoeders treedt 1 juli 1986 in werking. Tijdschr. Diergeneeskd. 111, 648-649.
- Seim, W.K. et al. (1984) Growth and survival of developing steelhead trout (*Salmo gairdneri*) continuously or intermittently exposed to copper. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41, 433-438.
- Shaw, T.L. and Brown, V.M. (1974) The toxicity of some forms of copper to rainbow trout. Water Res. 8, 377-382.
- Simmers, J.W. et al. (1985) Prediction of the bioavailability of heavy metals to animals colonizing on intertidal wetland created with contaminated dredged material. In: T.B. Lekkas (1985).
- Skidmore, J.F. and Firth, I.C. (1983) Acute sensitivity of selected Australian freshwater animals to copper and zinc. Australian Water Resources Council, Technical Paper No. 81, Australian Government Publishing Service, Canberra.
- Slooff, W. et al. (1986) Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard evaluation. Environ. Toxicol. Chem. 5, 841-852.
- Smilde, K.W. (1976) Toxische Gehalten aan Zware Metalen (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, en Cd) in Grond en Gewas. Een Literatuuroverzicht. Nota 25, Institute for Soil Fertility, Haren-gr., The Netherlands.
- Smilde, K.W. et al. (1982) Constraints in cropping heavy-metal contaminated fluvial sediments. Sci. Total Environm. 25, 225-244.
- Solbé, J.F. and Cooper, V.A. (1976) Studies on the toxicity of copper sulphate to stone loach (*Noemacheilus barbatulus* (L)). Water. Res. 10, 523-527.
- Sosnowski, S.L. and Gentile, J.H. (1978) Toxicological comparison of natural and cultured populations of *Acartia tonsa* to cadmium, copper, and mercury. J. Fish. Res. Bd. Can. 35, 1366-1369.
- Sosnowski, S.L. et al. (1979) The effect of nutrition on the response of field populations of the calanoid copepod *Acartia tonsa* to copper. Water Res. 13, 449-452.
- Spitalny, K.C. et al. (1984) Drinking-water-induced copper intoxication in a Vermont family. Pediatrics 74, 1103-1106.
- Sprague, J.B. (1968) Promising anti-pollutant: chelating agent NTA protects fish from copper and zinc. Nature 220, 1345-1346.
- Stafford, E.A. (1986) Earthworms as indicators of heavy metal bioavailability in soils. Comparative metal uptake between earthworm species. In: Environmental Contamination, 2nd Int. Conf. Amsterdam, 56-60.
- Stebbing, A.R.D. (1976) The effect of low metal levels on a clonal hydroid. J. Mar. Biol. Assoc. 56, 977-994.
- Stebbing, A.R.D. and Pomroy, A.J. (1978) A sublethal technique for assessing the effects of contaminants using *Hydra littoralis*. Water Res. 12, 631-635.
- Steemann Nielsen, E. and Wium-Andersen, S. (1970) Copper ions as poison in the sea and in freshwater. Mar. Biol. 6, 93-97.
- Stephenson, R.R. and Taylor, D. (1975) The influence of EDTA on the mortality and burrowing activity of the clam (*Venerupis decussata*) exposed to sublethal concentrations of copper. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 14, 304-308.
- Stokinger, H.E. (1981) Copper. In: Clayton, G.D. and Clayton, F.E. (Eds), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Volume 2A: Toxicology (3 RD Revised Edition), John Wiley & Sons, New York.

- Sunda, W.G. and Lewis, J.A.M. (1978) Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. *Limnol. Oceanogr.* **23**, 870-876.
- Suttle, N.F. and Mills, C.F. (1966) Studies of the toxicity of copper to pigs. 2. Effects of protein source and other dietary compounds on the response to high and moderate intakes of copper. *Br. J. Nutr.* **20**, 149-161.
- Tarifeno-Silva, E. et al. (1982) Aquacultural approaches to recycling of dissolved nutrients in secondary treated domestic wastewaters - III. Uptake of dissolved heavy metals by artificial food chains. *Water Res.* **16**, 59-65.
- Tatum, H.J. (1973) Metallic copper as an intrauterine contraceptive agent. *Amer. J. Obstet. Gynecol.* **117**, 602-618.
- Tessier, A. et al. (1985) Accumulation of trace metals in a freshwater mussel: some physico-chemical and biological factors involved. In: T.B. Lekkas, Part 1 (1985).
- Ulsen, F.W. van (1972) Schapen, varkens en koper. *Tijdschr. Diergeneesk.* **97**, 735-738.
- Uzman, L.L. (1957) The intrahepatic distribution of copper in relation to the pathogenesis of hepatolenticular degeneration. *A.M.A. Arch. Path.* **64**, 464-479.
- Verburgh, J. (1987) De problematiek van kopertoxiciteit in het aquatisch milieu gericht op bivalvia. N.V. Tot Keuring van Elektrotechnische Materialen (KEMA), Arnhem, The Netherlands.
- Villar, T.G. (1974) Vineyard sprayer's lung: clinical aspects. *Am. Rev. Respir. Dis.* **110**, 545-555.
- Vossen, F. (1983) Onderzoek naar Enige Sublethale Effekten van Bodemverontreiniging door Koper en Lindaan op Regenwormen. Research Institute for Nature Management, Arnhem, The Netherlands.
- Vreman, K. (1986) Zware metalen in veevoeders en mest. *Boer en Tuinder* **40** (nr. 19-91), 54-55.
- VROM (1987) Milieuplan Voortgangsrapportage 1988 - Referentiewaarden Bodemkwaliteit (Concept). Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Leidschendam, The Netherlands.
- VTGB (1986) Advies Bodemkwaliteit. Voorlopige Technische Commissie Bodembescherming, VTGB A86/02-I and 02-II, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Leidschendam, The Netherlands.
- Waiwood, K.G. and Beamish, F.W.H. (1978a) The effect of copper, hardness and pH on the growth of rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *J. Fish. Biol.* **13**, 591-598.
- Waiwood, K.G. and Beamish, F.W.H. (1978b) Effects of copper, pH and hardness on the critical swimming performance of rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson). *Water Res.* **12**, 611-619.
- Walsh, L.M. et al. (1972) Copper toxicity in snapbeans (*Phaseolus vulgaris* L.). *J. Environ. Quality* **1**, 197-200.
- Watton, A.J. and Hawkes, H.A. (1984) The acute toxicity of ammonia and copper to the gastropod *Potamopyrgus jenkinsi* (Smith). *Environ. Pollut. (Ser. A)* **36**, 17-29.
- Werff, M. van der (1984) The effect of natural complexing agents on heavy metal toxicity in aquatic plants. In: C.J.M. Kramer and J.C. Duinker (Eds) *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*, 441-444. Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, The Hague.
- Wieser, W. et al. (1976) Isopods as indicators of the copper content of soil and litter. *Oecologia (Berl)* **23**, 107-114.
- Winner, R.W. (1981) A comparison of body length, brood size and longevity as indices of chronic copper and zinc stresses in *Daphnia magna*. *Environ. Pollut. (Ser. A)* **26**, 33-37.
- Winner, R.W. (1984a) The toxicity and bioaccumulation of cadmium and copper as affected by humic acid. *Aquat. Toxicol.* **5**, 267-274.
- Winner, R.W. (1984b) Selenium effects on antennal integrity and chronic copper toxicity in *Daphnia pulex* (deGeer). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **33**, 605-611.

- Winner, R.W. (1985) Bioaccumulation and toxicity of copper as affected by interactions between humic acid and water hardness. *Water. Res.* 19, 449-455.
- Winner, R.W. and Farrell, M.P. (1976) Acute and chronic toxicity of copper to four species of *Daphnia*. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 33, 1685-1691.
- Winner, R.W. and Gauss, J.D. (1986) Relationship between chronic toxicity and bioaccumulation of copper, cadmium and zinc as affected by water hardness and humic acid. *Aquat. Toxicol.* 8, 149-161.
- Winner, R.W. et al. (1975) Response of the macroinvertebrate fauna to a copper gradient in a experimentally polluted stream. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 19, 2121-2127.
- Winner, R.W. et al. (1980) Insect community structure as an index of heavy-metal pollution in lotic ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37, 647-655.
- Wolf, P. de, et al. (1972) Field experiments on the influence of copper and mercury in a natural mussel bed. *TNO-Nieuws* 27, 497-503.
- Wolff, S.M. (1960) Copper deposition in the rat. *A.M.A. Arch. Path.* 69, 217-223.
- Wyllie, J. (1957) Copper poisoning at a cocktail party. *Am. J. Publ. Health* 47, 617.
- Young, J.S. et al. (1979) The relationship between the copper complexing capacity of seawater and copper toxicity in shrimp zoeae. *Mar. Environm. Res.* 2, 265-273.
- Zamuda, C.D. et al. (1985) The importance of dissolved organic compounds in the accumulation of copper by the American oyster, *Crassostrea virginica*. *Mar. Environ. Res.* 16, 1-12.
- Zamuda, C.D. and Sunda, W.G. (1982) Bioavailability of dissolved copper to the American oyster *Crassostrea virginica*. I. Importance of chemical speciation. *Mar. Biol.* 66, 77-82.
- Zaroogian, G.E. and Johnson, M. (1983) Copper accumulation in the bay scallop, *Argopecten irradians*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 12, 127-133.
- Zibilske, L.M. and Wagner, G.H. (1982) Bacterial growth and fungal genera distribution in soil amended with sewage sludge containing cadmium, chromium, and copper. *Soil Science* 134, 364-370.
- Zitko, P. et al. (1973) Prediction of incipient lethal levels of copper to juvenile Atlantic salmon in the presence of humic acid by cupric electrode. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 10, 265-271.