



Briefrapport 601714011/2009

P.L.A. van Vlaardingen|E.M.J. Verbruggen

Aanvulling milieurisicogrenzen voor negen sporenelementen

Afleiding volgens Kaderrichtlijn Water-methodiek

RIVM Briefrapport 601714011/2009

Aanvulling milieurisicogrenzen water voor negen sporenelementen

Afleiding volgens kaderrichtlijn water-methodiek

P.L.A. van Vlaardingen, E.M.J. Verbruggen

Contact:

P. van Vlaardingen

Stoffen Expertise Centrum

peter.van.vlaardingen@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van de VROM-Directies Risicobeleid en Duurzaam Producers, in het kader van de projecten (Inter)nationale Normstelling Stoffen en Normstelling Overige Relevante Stoffen in het kader van de KRW.

© RIVM 2009

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Rapport in het kort

Het RIVM heeft nieuwe milieurisicogrenzen afgeleid voor de sporenelementen beryllium, vanadium, kobalt, selenium, molybdeen, tin, antimoon, barium en thallium. In 2005 heeft het RIVM voor deze sporenelementen reeds milieurisicogrenzen gepresenteerd. In 2007 is in Nederland een herziening ingevoerd van de methodiek voor het afleiden van milieurisicogrenzen. De hier gepresenteerde afleiding is uitgevoerd volgens deze herziene methodiek, welke is voorgeschreven door de Europese Kaderrichtlijn Water. Voor twee elementen, vanadium en antimoon, zijn geen nieuwe milieurisicogrenzen afgeleid wegens gebrek aan gegevens.

Milieurisicogrenzen vormen de wetenschappelijke basis waarop de interdepartementale Stuurgroep Stoffen de milieukwaliteitsnormen vaststelt. De overheid hanteert deze normen bij de uitvoering van het nationale stoffenbeleid en de Europese Kaderrichtlijn Water. Er bestaan vier verschillende niveaus voor milieurisicogrenzen: een verwaarloosbaar risiconiveau (VR), een niveau waarbij geen schadelijke effecten zijn te verwachten (MTR), het maximaal aanvaardbare niveau voor ecosystemen, specifiek voor kortdurende blootstelling (MAC_{eco}) en een niveau waarbij mogelijk ernstige effecten voor ecosystemen zijn te verwachten (ER_{eco}).

Abstract

RIVM has derived new environmental risk limits for the trace elements beryllium, vanadium, cobalt, selenium, molybdenum, tin, antimony, barium and thallium, most of which are metals. RIVM already presented risk limits for these trace elements in 2005. In 2007, a new European guidance for the derivation of environmental risk limits was implemented in the Netherlands, following the Water Framework Directive. This new methodology was used in the present derivation. For two elements, vanadium and antimony no new risk limits were derived due to a lack of data.

The derivation procedure followed the methodology for the derivation of environmental risk limits as required by the European Water Framework Directive. Environmental risk limits form the scientific basis on which the interdepartmental steering group 'substances' sets the environmental quality standards. The government uses these quality standards for carrying out the national policy concerning substances and the European Water Framework Directive. Four different levels are distinguished: negligible concentrations (NC); a level at which no harmful effects are to be expected (maximum permissible concentration: MPC); the maximum acceptable concentration for ecosystems specifically for short-term exposure (MAC_{eco}) and a level at which possible serious effects are to be expected (serious risk concentrations: SRC_{eco}).

Inhoud

1	Humaan-toxicologische risicogrenzen	9
2	Berekening van $MTR_{dw, water}$ (drinkwater)	13
3	Herziening MTR_{eco} en ER_{eco} voor water, grondwater en sediment voor acht sporenelementen	15
3.1	Methodiek afleiding milieurisicogrenzen	15
3.2	Samenvoegen toxiciteitsgegevens zoetwater- en zoutwaterorganismen	15
3.3	Beryllium	16
3.4	Vanadium	18
3.5	Cobalt	20
3.6	Selenium	24
3.7	Molybdeen	30
3.8	Tin	34
3.9	Antimoon	35
3.10	Barium	35
3.11	Thallium	37
3.12	Overzicht MTT- en ET-waarden en MTR en ER-waarden oppervlaktewater	40
3.13	Grondwater	42
4	BAF -veldgegevens voor metalen	45
4.1	Advies wetenschappelijke klankbordgroep INS	45
4.2	Essentialiteit	45
4.3	BAF-waarden uit veldstudies	46
4.4	BAF waarden voor de normafleiding	50
5	Afleiding van $MTR_{hh food, water}$ (visconsumptie)	51
5.1	Bioaccumulatie voor metalen	51
5.2	Berekening van $MTR_{hh food}$	51
5.3	Vergelijking $MTR_{hh food}$ met gemeten concentraties in vissen en mosselen	52
6	Afleiding van $MTR_{sp, water}$ en $MTR_{sp, marien}$ (doorvergiftiging)	55
6.1	Werkwijze	55
6.2	Afleiding $MTR_{oral, min}$, $MTR_{sp, water}$, $MTR_{sp, marien}$	56
7	Normen voor KRW prioritaire metalen	59
7.1	Metalen in KRW <i>fact sheets</i>	59
7.2	Dochterrichtlijn prioritaire stoffen	61
7.3	Conclusies	62
8	Selectie van het MTR_{water} en MTR_{marien}	63
9	Afleiding $MAC_{eco, water}$ en $MAC_{eco, marien}$	65
9.1	Methode $MAC_{eco, water}$	65
9.2	Methode $MAC_{eco, marien}$	66
9.3	Afleiding $MAC_{eco, water}$	67
9.4	Afleiding $MAC_{eco, marien}$	68
9.5	Resultaten	70
9.6	In Afleiding $MAC_{eco, water}$	70

10	Overzicht afgeleide milieurisicogrenzen	73
11	Referenties	75
Appendix 1	Aquatische toxiciteitsdata voor molybdeen	79
Appendix 2	Notitie september 2007	85
Appendix 3	Resultaten literatuur screening	87

1 Humaan-toxicologische risicogrenzen

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van humaan-toxicologische risicogrenzen voor de negen onderzochte elementen. De hele groep wordt gewoonlijk wel aangeduid met 'metalen', hoewel selenium doorgaans als metalloïde wordt beschouwd. In dit rapport worden beide benamingen door elkaar gebruikt. Bij onderstaand overzicht wordt opgemerkt dat voor de metalen vanadium, selenium, antimoon, tin en thallium momenteel (begin 2008) een herziening van het MTR_{humaan} plaatsvindt in het kader van het project Herziening Interventiewaarden. VROM heeft aangegeven niet op deze herziening te willen wachten. In deze paragraaf worden daarom de niet-herziene risicogrenzen gepresenteerd. Waar reeds voorstellen voor herziening van het MTR aanwezig zijn, worden deze ter informatie gepresenteerd.

Beryllium (Be)

MTR o.b.v. orale inname = $0,5 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Bron: Janssen *et al.*, 1995.

Vanadium (V)

MTR o.b.v. orale inname (voorlopige waarde) $2 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Bron: Janssen *et al.*, 1998.

Het recente voorstel voor het herziene orale MTR van vanadium is $2 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (Tiesjema, Baars *et al.*, nog niet gepubliceerd, afgeleid in het kader van Herziening Interventiewaarden).

Cobalt (Co)

MTR o.b.v. orale inname = $1,4 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Bron: Baars *et al.*, 2001.

Selenium (Se)

MTR o.b.v. orale inname = $5 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Bron: Janssen *et al.*, 1998.

Molybdeen (Mo)

MTR o.b.v. orale inname = $10 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Bron EC, 2000.

Tin (Sn; anorganisch)

MTR o.b.v. orale inname = $2 \text{mg.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ Bron: WHO and JECFA, 2001.

Het voorstel voor het herziene MTR (oraal) van tin is $200 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (Tiesjema, Baars *et al.*, nog niet gepubliceerd, afgeleid in het kader van Herziening Interventiewaarden).

Antimoon (Sb)

MTR o.b.v. orale inname = $0,86 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Bron: Janssen *et al.*, 1995.

N.B. In de notitie in Appendix 2 is gerekend met een (onjuiste) waarde van $0,5 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Het voorstel voor het herziene MTR (oraal) van antimoon is $6 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (Tiesjema, Baars *et al.*, nog niet gepubliceerd, afgeleid in het kader van Herziening Interventiewaarden).

Barium (Ba)

MTR o.b.v. orale inname = $20 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ voor oplosbaar barium (niet-oplosbaar barium niet-toxisch). Bron: Baars *et al.*, 2001.

Thallium (Tl)

MTR o.b.v. orale inname = $0,2 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (voorlopige waarde). Bron: Janssen *et al.*, 1998.

Het afleiden van een MTR_{water} op basis van visconsumptie ($MTR_{\text{hh food, water}}$) is verbonden aan R-zinnen en potentie tot bioaccumulatie. Wanneer R-zinnen voor carcinogeniteit (R45 of R40), mutageniteit (R46 of R40) of reproductietoxiciteit (R60, R61, R62, R63 of R64) zijn toegekend moet een MTR op basis van visconsumptie worden berekend. Dit geldt ook bij een combinatie van: potentie tot bioaccumulatie ($BCF \geq 100$ of $BMF > 1$) én de classificatie R21, R22, R24, R25, R27, R28 of R48.

Tabel 1 laat de R-zinnen zien die voor de metalen gevonden zijn; zoals vastgesteld in Europees kader (Bestaande stoffen en Technical Committee on Classification and Labelling). Uit het overzicht in de tabel blijkt dat niet alle (hier beschouwde) metalen geclassificeerd zijn. Voor de gebruikte BCF-waarden wordt verwezen naar Hoofdstuk 4.

Tabel 1. R-zinnen voor negen metalen.

Metaal/metalloïde ^a	R-zinnen	Bron	Afleiding MTR o.b.v. vis-consumptie nodig?
Be	R25, R26, R36/37/38, R43, R48/23, R49	ECB, 2005	Ja ($BCF \geq 100$)
V	geen EU classificatie; V_2O_5 is mogelijk carcinogeen voor mensen (Group 2B)	IARC, 2006	Ja ($BCF \geq 100$)
Co	R42/R43, R53; mogelijk carcinogeen voor mensen (Group 2B)	ECB, 2005; IARC, 1991	Ja ($BCF \geq 100$)
Se	R23/25, R33, R53	ECB, 2005	Ja ($BCF \geq 100$)
Mo	R37/27-R48/20/22 (voor MoO_3)	Annex I van 67/548/EC	Ja ^b
Sn	R34-52/53 voor $SnCl_4$	Annex I van 67/548/EC	Ja ^b ($BCF \geq 100$)
Sb	Sb zouten: groepsentry R20/22 - 51/53; Sb_2O_3 mogelijk carcinogeen voor mensen (Group 2B)	Annex I van 67/548/EC; IARC, 1989	Ja
Ba	Ba zouten: groepsentry R20/22	Annex I van 67/548/EC	Ja ($BCF \geq 100$)
Tl	R26/28, R33, R53	ECB, 2005	Ja ($BCF \geq 100$)

^aSelenium wordt als metalloïde gezien. In het vervolg van het rapport zal echter over elementen worden gesproken.

^bZie voor uitleg de opmerkingen onder deze tabel

Beryllium	Potentie tot bioaccumulatie is vastgesteld (zie paragraaf 4.4). Vanwege de combinatie: potentie tot bioaccumulatie met R25 en R48 zal $MTR_{\text{hh food, water}}$ worden afgeleid.
Vanadium	Vanadium pentoxide is als ‘possibly carcinogenic to humans (Group 2B)’ aangemerkt. Vanwege gebrek aan verdere classificatiegegevens wordt een $MTR_{\text{hh food, water}}$ afgeleid.
Cobalt	Afleiding $MTR_{\text{hh food, water}}$ is niet nodig op basis van de R-zinnen uit de ECB database ESIS (ECB, 2005). Het IARC (International Agency for Research on Cancer) heeft echter cobalt en cobalt-verbindingen als ‘possibly carcinogenic to humans (Group 2B)’ aangemerkt (IARC, 1991). Daarom wordt een $MTR_{\text{hh food, water}}$ afgeleid.
Selenium	Potentie tot bioaccumulatie is vastgesteld (zie paragraaf 4.4). Vanwege de combinatie: potentie tot bioaccumulatie met R25 zal $MTR_{\text{hh food, water}}$ worden afgeleid. Daarnaast worden in de literatuur veel aanwijzingen voor teratogeniteit van selenium gevonden (zie ook p. 28).
Molybdeen	Bioaccumulatie lijkt voor Mo slechts in geringe mate op te treden (zie paragraaf 4.4). De getabelleerde classificatie geldt niet voor Mo zelf, maar voor een zout. Andere gegevens (IARC, Baars <i>et al.</i> 2001, ITER database)

	wijzen niet op potentie tot carcinogeniciteit of mutageniteit. Het MTR_{humaan} is echter gebaseerd op het eindpunt reproductie (EC, 2000). Om deze reden wordt een $MTR_{\text{hh food, water}}$ afgeleid.
Tin	Classificatie is niet voor Sn zelf, maar voor een zout. Bij gebrek aan gegevens wordt voorlopig wel een $MTR_{\text{hh food, water}}$ afgeleid, mede omdat potentie tot bioaccumulatie is vastgesteld (zie paragraaf 4.4).
Antimoon	De groepsentry van Sb zouten heeft een R22 classificatie, maar bioaccumulatie wordt uitgesloten ($BCF < 100$, zie paragraaf 4.4). Er wordt wel een $MTR_{\text{hh food, water}}$ afgeleid omdat het IARC (International Agency for Research on Cancer) antimoon trioxide als 'possibly carcinogenic to humans (Group 2B)' heeft aangemerkt (IARC, 1991).
Barium	De IARC heeft geen evaluatie met betrekking tot carcinogeniteit van barium of bariumverbindingen gepubliceerd. De groepsentry van Ba zouten geeft aanleiding tot afleiding $MTR_{\text{hh food, water}}$ vanwege de R22 classificatie. Omdat bioaccumulatie niet kan worden uitgesloten (zie paragraaf 4.4) zal voor Ba een $MTR_{\text{hh food, water}}$ worden afgeleid.
Thallium	Afleiding $MTR_{\text{hh food, water}}$ is nodig omdat potentie tot bioaccumulatie is vastgesteld (zie paragraaf 4.4) in combinatie met R28.

2 Berekening van $MTR_{dw, water}$ (drinkwater)

De KRW guidance vraagt om de afleiding van een $MTR_{dw, water}$. De afleiding van deze milieurisicogrens wordt in deze paragraaf gepresenteerd. Bij de selectie van het uiteindelijke MTR_{water} (zie Hoofdstuk 8) worden de waarden voor $MTR_{dw, water}$ niet betrokken omdat er onduidelijkheid bestaat of een risicogrens op basis van drinkwaterconsumptie voor alle oppervlaktewater geldend zou moeten zijn.

Om echter inzicht te geven in de getalsmatige waarden worden hier wel $MTR_{dw, water}$ waarden afgeleid, bovendien zijn de waarden wel gebruikt bij de keuze voor het MTR_{gw} (grondwater, zie paragraaf 3.13).

Voor de afleiding van het $MTR_{dw, water}$, d.i. het MTR op basis van drinkwaterconsumptie, wordt de berekeningswijze gevolgd conform het Fraunhofer richtsnoer (d.i. volgens KRW guidance), zoals vastgelegd voor het INS kader in Van Vlaardingen en Verbruggen (2007), pagina 85 e.v. De methodiek en berekeningswijze wordt in deze rapportage niet herhaald.

- Voor selenium en barium is een A1-waarde (uit CD 75/440/EC) beschikbaar¹. Deze waarden gelden als $MTR_{dw, water}$.

Voor de overige zeven metalen is geen A1-waarde en geen “Drinking water standard” (DWS uit CD 98/83/EC) beschikbaar. In dat geval dient er een ‘*provisional drinking-water standard*’ berekend te worden. De Fraunhofer-methodiek stelt dat wanneer het MTR op basis van drinkwaterconsumptie in de laagste MTR waarde resulteert, het $MTR_{dw, water, provisional}$ wordt omgerekend naar een definitief $MTR_{dw, water}$ door het te delen door een fractie ‘niet verwijderbaar door eenvoudige zuivering’. Voor de meeste metalen kan vermoedelijk een hoge zuivering worden bereikt als gevolg van adsorptie. Wegens gebrek aan gegevens wordt voorlopig in deze indicatieve berekening echter een *worst-case* benadering gevolgd: er wordt een fractie ‘niet verwijderbaar’ van 1 aangenomen (er kan niets worden verwijderd).

¹ Uit de KRW (2000/60/EC) volgt dat 75/440/EC niet meer van kracht is (zeven jaar na inwerkingtreding KRW). Er is echter nog geen aangepaste normstellingsmethodiek onder de KRW. De KRW stelt echter ook dat de kwaliteit van oppervlaktewater zoals geregeld in eerdere wetgeving tenminste gehandhaafd moet blijven. Het lijkt daarom, in afwachting van een herziene normstellingsmethodiek, correct om de A1 waarden te gebruiken voor de hier voorliggende normstelling.

Tabel 2. $MTR_{dw, water}$ voor negen metalen.

Element	$MTR_{dw, water}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Methode/herkomst	$MTR_{eco, water}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
Be	1,8	berekend, $F_{\text{niet verwijderbaar}} = 1$	0,097
V	7,0	berekend, $F_{\text{niet verwijderbaar}} = 1$	n.a. ^a
Co	4,9	berekend, $F_{\text{niet verwijderbaar}} = 1$	0,69
Se	10	A1-waarde uit CD 75/440/EC	1,3
Mo	70	WHO (2003)	341
Sn	7000	berekend, $F_{\text{niet verwijderbaar}} = 1$	3,0
Sb	3,0	berekend, $F_{\text{niet verwijderbaar}} = 1$	n.a. ^b
Ba	100	A1-waarde uit CD 75/440/EC	131
Tl	0,70	berekend, $F_{\text{niet verwijderbaar}} = 1$	0,20

Noten

$MTR_{dw, water}$ waarden die lager zijn dan het $MTR_{eco, water}$ zijn vetgedrukt.

n.a. = niet afgeleid.

^aEr is geen $MTR_{eco, water}$ voor vanadium afgeleid; er zijn onvoldoende toxiciteitsgegevens om een milieurisicogrens op basis van ecotoxiciteit af te leiden.

^bVoor antimoon bestaat een concept EU-RAR. Met afleiden van milieurisicogrenzen wordt gewacht tot de EU-RAR definitief is.

Tabel 2 laat een overzicht zien van de berekende $MTR_{dw, water}$ waarden met, ter vergelijking, ook het $MTR_{eco, water}$ uit Hoofdstuk 3. Het $MTR_{eco, water}$ is het MTR dat is afgeleid op basis van directe ecotoxiciteitsgegevens.

- De twee A1-waarden voor Se en Ba zijn ook in deze tabel weergegeven (als $MTR_{dw, water}$).
- Voor drie metalen is het $MTR_{dw, water}$ lager dan het $MTR_{eco, water}$: vanadium, molybdeen en barium. Deze waarden zijn vetgedrukt.
- Voor de ‘Fractie niet verwijderbaar’ voor molybdeen is overleg gepleegd met drinkwater-experts binnen het RIVM. Het advies was om de Fractie niet verwijderbaar voor Mo op 1 te houden omdat de zuivering zeer beperkt is.
- Voor molybdeen is door de molybdeen-industrie een drinkwaternorm van de World Health Organisation (WHO) naar voren gebracht van $70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. De met de KRW methodiek berekende waarde zou $35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bedragen (met $F_{\text{niet verwijderbaar}}$ op 1). Het gebruiken van de WHO drinkwaternorm is afgestemd met experts van de RIVM centra Stoffen en Integrale Risicobeoordeling (SIR) en Inspectie-, Milieu en Gezondheidsadviesing (IMG).
- Wanneer voor Sn het herziene MTR_{humaan} van $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{bw}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ wordt gebruikt (zie Hoofdstuk 1), wordt het $MTR_{dw, water}$ $700 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dit is nog steeds hoger dan het $MTR_{eco, water}$.

N.B. Mochten de hier afgeleide $MTR_{dw, water}$ in de toekomst toch gebruikt gaan worden, dan verdient het aanbeveling om de fractie ‘niet verwijderbaar’ alsnog nauwkeuriger vast te stellen.

N.B. Voor drie metalen wordt het MTR voor grondwater bepaald door $F_{\text{niet verwijderbaar}}$ (zie paragraaf 3.13.3).

3 Herziening MTR_{eco} en ER_{eco} voor water, grondwater en sediment voor acht sporenelementen

3.1 Methodiek afleiding milieurisicogrenzen

Voor de methodiek waarmee de verschillende milieurisicogrenzen worden afgeleid, wordt verwezen naar de recent herziene INS methodiek (Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007).

- De milieurisicogrenzen worden afgeleid volgens de toegevoegd-risicobenadering. Er geldt:

$$MTR_{eco, water} = C_b + MTT_{eco, water}$$

$$ER_{eco, water} = C_b + ET_{eco, water}$$

MTR = maximaal toelaatbaar risiconiveau, ER = ernstig risiconiveau, MTT = maximaal toelaatbare toevoeging, ET = ernstige toevoeging, C_b = achtergrondconcentratie.

Dezelfde regels gelden voor milieurisicogrenzen in grondwater en sediment. In de paragrafen 3.3 tot en met 3.11 worden eerst, waar mogelijk, MTT en ET waarden afgeleid. In paragraaf 3.12 wordt een overzicht gepresenteerd van alle MTT en ET waarden, de achtergrondconcentratie en de resulterende MTR_{eco} - en ER_{eco} -waarden. De methodiek voor het afleiden van het MTR_{gw} staat kort beschreven in paragraaf 3.13.1.

- Voor de afleiding $MAC_{eco, water}$ wordt verwezen naar Hoofdstuk 9.

Alle gepresenteerde metaalconcentraties in water zijn uitgedrukt als opgelost gehalte.

3.2 Samenvoegen toxiciteitsgegevens zoetwater- en zoutwaterorganismen

In de normstellingsmethodiek onder de KRW (Lepper, 2005) wordt gesteld dat voor metalen de toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen niet mogen worden gebruikt in de plaats van gegevens voor zoutwaterorganismen (hierbij verwijzend naar de EU-TGD). Er wordt wel ruimte gelaten voor de mogelijkheid om deze gegevens samen te voegen indien er voldoende aannemelijk kan worden gemaakt ('with high probability') dat zoutwaterorganismen niet gevoeliger zijn dan zoetwaterorganismen².

In RIVM rapport 601501029 (Van Vlaardingen *et al.*, 2005) is voor metalen nog uitgegaan van het standpunt dat in het algemeen voor organische stoffen wordt gehanteerd (en in de oude INS methodiek ook voor metalen): toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen mogen worden samengevoegd *tenzij* een (statistische) vergelijking laat zien dat dit niet gerechtvaardigd is. Het TGD-(en KRW) uitgangspunt is het omgekeerde:

² Opgemerkt wordt dat deze redenering uit Lepper is overgenomen. Feitelijk gaat om het aan- of afwezig zijn van een verschil in gevoeligheid tussen zoet- en zoutwaterorganismen, zonder aanname vooraf dat een van beide groepen een hogere gevoeligheid vertoont.

voor metalen mogen de gegevens niet worden samengevoegd tenzij met hoge waarschijnlijkheid kan worden aangetoond dat er geen verschillen in gevoeligheid bestaan. Deze strategie is in de EU-RARs voor bijvoorbeeld koper en zink ook gevolgd.

Om de normafleiding voor de negen metalen in overeenstemming met de KRW methodiek te brengen, worden de aquatische toxiciteitsgegevens uit rapport 601501029 bekeken volgens het TGD/KRW uitgangspunt en, waar nodig, milieurisicogrenzen opnieuw afgeleid. Er zijn geen nieuwe toxiciteitsgegevens gezocht. Uitzondering hierop is molybdeen, waarvoor verwezen wordt naar paragraaf 3.7.1.

Wanneer mogen toxiciteitsgegevens van een metaal voor zoetwater- en zoutwaterorganismen wel worden samengevoegd? Hierbij zijn de volgende praktische regels aangehouden.

Wat vergelijken?

- De vergelijking ‘zoet *versus* zout’ wordt gemaakt voor de gehele set van acute gegevens en (apart) van chronische gegevens.
- Voor metalen wordt aanbevolen (EU-TGD, KRW) ook een vergelijking zoet *versus* zout te maken op het niveau van taxonomische groepen. In de wetenschappelijke literatuur worden voor de volgende taxonomische groepen met enige regelmaat gegevens gevonden voor zowel zoetwater- als zoutwaterorganismen: bacteriën, algen, kreeftachtigen, insecten³, mollusken, ringwormen, vissen. Om aan te kunnen tonen dat er geen verschil in gevoeligheid is tussen zoetwater- en zoutwaterorganismen, zou voor de meerderheid van deze taxonomische groepen de vergelijking gemaakt moeten kunnen worden.
- Als er een taxonomische groep aan te wijzen is waarin zich ‘de gevoeligste’ organismen bevinden, dan dient tenminste een statistische vergelijking tussen zoetwater- en zoutwatergegevens voor deze taxonomische groep te worden uitgevoerd. Kan dit niet, of wijst deze vergelijking een verschil in gevoeligheid uit, dan worden zoet en zout niet samengevoegd.

Hoe vergelijken?

- Door middel van een *t*-test, voorafgegaan door een F-test, ($\alpha=0,05$), op basis van logaritmisches getransformeerde gegevens.
- De steekproefomvang van de zoutwater- en zoutwatergegevens moet voldoende groot zijn ($n \geq 5$).

3.3 Beryllium

3.3.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor beryllium zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen beschikbaar, voor mariene organismen is slechts één studie met een bacterie aanwezig (acuut). Er is dus te weinig informatie om te onderzoeken of er een verschil in gevoeligheid bestaat tussen zoetwater- en zoutwaterorganismen. De toxiciteitsgegevens voor beryllium kunnen niet worden samengevoegd.

³ Voor insecten geldt dat de zoutwatergegevens meestal experimenten betreffen van insecten onder brakwatercondities.

Tabel 3. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van beryllium voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
bacteria	0,020	algae	1,5
cyanobacteria	0,430	nematoda	0,14
protozoa	0,51	crustacea	7,1 ^a
protozoa	0,0040	annelida	10
protozoa	0,017	pisces	6,1
algae	0,030	pisces	0,16 ^b
pisces	0,080	pisces	1,9 ^c
		pisces	0,12 ^d
		pisces	0,081
		pisces	0,19 ^e
		amphibia	3,2 ^f
		amphibia	6,0 ^g

Noten

^ageometrisch gemiddelde van 18 en 2.8 mg.L⁻¹, parameter immobiliteit voor *Daphnia magna*.

^blaagste waarde (parameter sterfte) van vier studies met verschillende hardheid voor *Lebistes reticulatus*.

^cgeometrisch gemiddelde van 6.7 en 0.54 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Leuciscus idus melanotus*.

^dgeometrisch gemiddelde van 0.14 en 0.10 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Rutilus rutilus*.

^elaagste waarde (parameter sterfte) van twee studies met verschillende hardheid voor *Poecilia reticulata*.

^flaagste waarde (parameter sterfte) van twee studies met verschillende hardheid voor *Ambystoma opacum*.

^glaagste waarde (parameter sterfte) van twee studies met verschillende hardheid voor *Ambystoma maculatum*.

Tabel 4. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van beryllium voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
		bacteria	0,0014

3.3.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.3.2.1 Zoet water

De afleiding van de $MTT_{eco, water}$ op basis van gescheiden datasets is gelijk aan die in RIVM rapport 601501029 omdat de MTT op chronische gegevens gebaseerd kan worden (de enige mariene studie is een acute studie). De $MTT_{eco, water}$ blijft $0,08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

De $ET_{eco, water}$ blijft ook gelijk omdat deze reeds was afgeleid op basis van chronische (zoetwater)gegevens: de $ET_{eco, water}$ blijft $49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.3.2.2 Zoet- en zoutwatersediment

Voor $\log K_{p, \text{susp-water}}$ voor beryllium is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 2,93. Omdat deze waarde <3 is, worden geen milieurisicogrenzen voor sediment afgeleid, conform KRW methodiek.

3.3.2.3 Zout water

Voor het mariene aquatisch compartiment kunnen geen milieurisicogrenzen worden afgeleid wegens gebrek aan toxiciteitsgegevens.

3.3.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.4 Vanadium

3.4.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor vanadium zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar, zie Tabel 5 en Tabel 6. Er is een correctie van de tabellen met toxiciteitsgegevens in RIVM rapport 601501029 doorgevoerd: de EC50 waarden voor de zoutwaterorganismen *P. lividus* (Echinodermata; $EC50 = 1,1, \text{mg.L}^{-1}$) en *C. gigas* (Crustacea, $EC50 = 0,91 \text{mg.L}^{-1}$) stonden in de tabel met toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen. Deze gegevens voor deze organismen zijn nu in Tabel 6 (zout water) opgenomen.

Tabel 5. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van vanadium voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L^{-1}]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L^{-1}]
crustacea	0,24 ^a	protozoa	14 ^b
pisces	0,041	mollusca	0,91
		annelida	0,31
		crustacea	12
		crustacea	1,8 ^c
		pisces	4,0
		pisces	2,5 ^d
		pisces	5,0
		pisces	12
		pisces	11
		pisces	2,6
		pisces	3,4 ^e
		pisces	17 ^f
		pisces	0,37 ^g
		pisces	7,0 ^h

Noten

^ageometrisch gemiddelde van 1,9 en 0,03, parameter reproductie voor *Daphnia magna*.

^bgeometrisch gemiddelde van 18, 18 en 9 mg.L^{-1} , parameter groei voor *Tetrahymena pyriformis*.

^claagste waarde (parameter immobilisatie) van twee verschillende V verbindingen voor *Daphnia magna*.

^dlaagste waarde (parameter sterfte) van vier verschillende V verbindingen voor *Carassius auratus*.

^egeometrisch gemiddelde van 4,7; 4,8; 2,0; 2,5; 3,8; 3,0; 3,4; 4,6; 3,6; 3,0; 2,5; 2,4; 2,4; 3,7; 5,4; 5,6; 2,9; 4,2 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Oncorhynchus mykiss*.

^ftestresultaat was identiek (parameter sterfte) voor twee verschillende tests met dezelfde soort.

^glaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende V compounds voor *Poecilia reticulata*.

^hlaagste waarde (parameter sterfte) van twee verschillende voor verschillende levensstadia van *Salvelinus fontinalis*.

Tabel 6. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van vanadium voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
algae	0,34	coelenterata	4,5 ^a
algae	0,050	mollusca	64
algae	0,054	mollusca	0.91
		annelida	11
		crustacea	0,37
		crustacea	35
		echinodermata	1,1
		pisces	28
		pisces	0,62

Noten

^alaagste parameter (groeisnelheid) voor *Cordylophora caspia*.

Een vergelijking zoet/zout van alle gecombineerde acute gegevens laat geen significant verschil zien ($p=0,95$). Ditzelfde geldt voor een vergelijking tussen de chronische zoetwater- en zoutwatergegevens (alle toxiciteitsgegevens over verschillende taxa samengevoegd; $p=0,99$). Opgemerkt moet worden dat de vergelijking van de chronische datasets op zeer weinig gegevens gebaseerd is. Een vergelijking op het niveau van taxonomische groepen levert het volgende op.

Acute gegevens

- Er is een redelijke hoeveelheid acute gegevens beschikbaar, maar voor protozoën zijn alleen zoetwatergegevens bekend, voor de coelenterata en echinodermata (specifiek marien taxon) alleen zoutwaterstudies met één organisme. Binnen deze taxa kan dus geen vergelijking zoet *versus* zout worden gemaakt.
- Voor de Annelida is in beide compartimenten maar één toxiciteitsgetal aanwezig, hetgeen te weinig is voor een statistische toets. Deze twee gegevens laten echter wel een verschil van meer dan een factor 30 zien.
- Voor algen zijn geen toxiciteitsgegevens voor zoet water beschikbaar, hetgeen een grote omissie betekent (basisset niet compleet).
- Alleen de acute gegevens voor crustaceën en vissen kunnen worden vergeleken, waarbij voor de crustaceën aan beide zijden (zoet, zout) slechts twee getallen beschikbaar zijn, wat een vergelijking nauwelijks zinvol maakt ($p=0,93$). Voor de vissen zijn in de mariene gegevensset slechts twee getallen aanwezig, in de zoetwatergegevensset 10; hier geldt $p=0,97$.

Chronische gegevens

- Bij de chronische gegevens is er geen taxon waarvoor zowel zoetwater- als zoutwatergegevens beschikbaar zijn, een vergelijking kan dus niet worden gemaakt.

De dataset voor vanadium is divers, maar uit slechts weinig gegevens per taxon opgebouwd. Bij de chronische gegevens lijken algen en/of vissen gevoelige groepen te zijn, hoewel er te weinig gegevens zijn om hier conclusies aan te verbinden. Bovendien zijn voor algen zijn geen zoetwatergegevens beschikbaar en er zijn nauwelijks chronische vissenstudies beschikbaar. Ondanks de ogenschijnlijk hoge diversiteit in de gegevens kan niet met hoge waarschijnlijkheid worden gesteld dat er geen verschil bestaat tussen de gevoeligheid van zoetwater- en zoutwaterorganismen voor vanadium. De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen worden gescheiden gehouden.

3.4.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.4.2.1 Zoet water

De gegevenssets kunnen niet worden samengevoegd. Omdat er geen acute algentoxiciteitsstudies zijn, is de basisset voor zoet water niet compleet. Er kan derhalve geen $MTT_{eco, water}$ (en geen $MTR_{eco, water}$) en geen $ET_{eco, water}$ (en geen $ER_{eco, water}$) worden afgeleid.

3.4.2.2 Zoetwatersediment

Ook de milieurisicogrenzen voor sediment komen te vervallen. Deze risicogrenzen waren in RIVM rapport 601501029 gebaseerd op evenwichtspartitie.

3.4.2.3 Zout water en zoutwatersediment

Omdat er geen acute algentoxiciteitsstudies zijn, is de basisset voor zout water niet compleet. Er zijn wel chronische studies met zoutwateralgen beschikbaar. Voor de afleiding van de $MTT_{eco, marien}$ zou kunnen worden geaccepteerd dat de aanwezigheid van chronische algenstudies de omissie van algen in de basisset opvult. Echter, de afleiding van een MTT mag niet worden gebaseerd op chronische algendata wanneer de enige chronische gegevens algenstudies zijn. Er dient dan gebruik te worden gemaakt van de acute toxiciteitsgegevens om een MTT af te leiden. In dit geval is dat niet zinvol omdat niet kan worden uitgesloten dat juist algen de gevoeligste groep zijn. De conclusie is dat er te weinig toxiciteitsgegevens zijn om een MTR (*i.c.* MTT) voor zout water af te leiden. Er kunnen dus ook geen milieurisicogrenzen voor zout water worden afgeleid.

3.4.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.5 Cobalt

3.5.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor cobalt zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar, zie Tabel 7 en Tabel 8.

Tabel 7. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van cobalt voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
cyanobacteria	0,50	bacteria	0,98
algae	1,0	protozoa	28
macrophyta	0,39 ^a	protozoa	11
platyhelminthes	0,024	protozoa	43 ^d
crustacea	0,0050	algae	0,52
pisces	0,060	algae	95
pisces	1,1	macrophyta	0,24
pisces	1,62 ^b	macrophyta	0,14
amphibia	0,94 ^c	platyhelminthes	2,0 ^e
		nematoda	1273
		rotifera	28
		annelida	133
		annelida	211 ^f
		crustacea	8,8
		crustacea	3,5 ^g
		crustacea	39
		crustacea	16
		crustacea	1,3
		crustacea	2,0 ^h
		crustacea	3,4
		crustacea	4,0
		crustacea	10
		insecta	57
		insecta	32
		insecta	32
		insecta	16
		pisces	102
		pisces	333
		pisces	344
		pisces	0.3
		pisces	4.8
		amphibia	18
		amphibia	1,5 ⁱ

Noten

^ageometrisch gemiddelde van 0,47 en 0,33 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Lemna minor*.

^bgeometrisch gemiddelde van 1,2; 1,8 en 1,9 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Pimephales promelas*.

^claagste parameter (malformaties) voor *Xenopus laevis*.

^dgeometrisch gemiddelde van 50, 56, 50 en 24 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Tetrahymena pyriformis*.

^egeometrisch gemiddelde van 1,12 en 3,5 mg.L⁻¹, parameter sterfte (in een 10 d test) voor *Dugesia tigrina*.

^fgeometrisch gemiddelde van 239, 180, 240 en 326 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Tubifex tubifex*.

^ggeometrisch gemiddelde van 2,3; 4,6 en 4,2 mg.L⁻¹, parameter immobilisatie voor *Ceriodaphnia dubia*.

^hgeometrisch gemiddelde van 1,1; 5,0 en 1,5 mg.L⁻¹, parameter immobilisatie voor *Daphnia magna*.

ⁱlaagste parameter (malformaties) voor *Xenopus laevis*.

Tabel 8. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van cobalt voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
algae	0,58	bacteria	1,7 ^a
algae	0,73	bacteria	0,021 ^b
algae	1,7	algae	24
algae	2,5	algae	0,30
crustacea	110	mollusca	1,7
crustacea	0,45	annelida	179
pisces	45	crustacea	10 ^c
		crustacea	4,5
		crustacea	3,3 ^d
		pisces	53

Noten

^alaagste waarde (luminescentie) voor *Vibrio fischeri*.

^blaagste waarde (luminescentie) voor *Vibrio harveyi*.

^claagste parameter (hatching rate) voor *Artemia salina*.

^dgeometrisch gemiddelde van 3,5; 2,5; 2,5; 6,1; 3,6; 3,1; 5,1; 3,1 en 2,4 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Tisbe holothuriae*.

Op basis van de volledige set van acute toxiciteitsgegevens is het gemiddelde van de toxiciteitswaarden voor zoetwaterorganismen niet significant verschillend van dat voor zoutwaterorganismen ($p=0,19$), bij de chronische data is dat wel het geval ($p=0,03$; RIVM rapport 601501029). Een vergelijking op het niveau van taxonomische groepen levert het volgende op.

Acute gegevens

- Voor protozoën, macrofyten, platwormen (platyhelminthes), nematoden, rotiferen (raderdiertjes), insecten en amfibieën zijn alleen zoetwatergegevens beschikbaar; voor mollusken alleen zoutwatergegevens. Binnen deze taxa kan dus geen vergelijking worden gemaakt.
- Er zijn taxa waarvoor in één of beide compartimenten (zoet of zout) maar één toxiciteitsgetal aanwezig is, hetgeen te weinig is voor een statistische toets: bacteriën ($n=1$ voor zoet water), vissen ($n=1$ voor zout water).
- Dit laat alleen de groepen algen en crustaceeën over voor vergelijking. Bij beide groepen wordt geen verschil in gevoeligheid geconstateerd (algen $p=0,80$ en crustaceeën $p=0,91$), hoewel de vergelijking bij de algen op weinig gegevens is gebaseerd ($n=2$ voor zowel zoet als zout).
- Voor cobalt kan geen statistisch zinvolle vergelijking van acute toxiciteitsgegevens worden gemaakt op het niveau van taxonomische groepen.

Chronische gegevens

- Voor cyanobacteriën, macrofyten, platwormen en amfibieën zijn alleen zoetwatergegevens beschikbaar. Binnen deze taxa kan dus geen vergelijking zoet versus zout worden gemaakt.
- Er zijn taxa waarvoor in één of beide compartimenten (zoet of zout) maar één toxiciteitsgetal aanwezig is, hetgeen te weinig is voor een statistische toets: algen, crustaceeën (voor beide geldt: $n=1$ voor zoet water), vissen ($n=1$ voor zout water). De gegevens voor de algen zijn vergelijkbaar. Voor de crustaceeën en vissen valt in beide gevallen het getal voor de zoetwaterorganismen lager uit.

- Voor cobalt kan geen statistisch zinvolle vergelijking van chronische toxiciteitsgegevens worden gemaakt op het niveau van taxonomische groepen.

De dataset voor cobalt is divers, maar uit slechts weinig gegevens per taxon opgebouwd. Ondanks de ogenschijnlijk hoge diversiteit in de gegevens kan niet met hoge waarschijnlijkheid worden gesteld dat er geen verschil bestaat tussen de gevoeligheid van zoetwater- en zoutwaterorganismen. De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen worden gescheiden gehouden.

3.5.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.5.2.1 Zoet water

De basisset (acuut) is compleet. Er zijn chronische toxiciteitsgegevens voor zeven taxonomische groepen: cyanobacteriën, algen, macrofyten, platwormen, crustaceeën, vissen en amfibieën. Er mag een veiligheidsfactor van 10 worden toegepast op de laagste NOEC of EC10. De $MTT_{eco, water}$ wordt dan $0,0050 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} / 10 = 0,00050 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $0,50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dit is identiek aan de $MTT_{eco, water}$ uit RIVM rapport 601501029. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt opnieuw berekend, als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zoet water. De $ET_{eco, water}$ is $0,237 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $237 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.5.2.2 Zoetwatersediment

Milieurisicogrenzen voor sediment zijn berekend middels evenwichtspartitie. Voor $\log K_{p, susp-water}$ is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 3,78. De $MTT_{eco, sediment}$ blijft gelijk: $3,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De $ET_{eco, sediment}$ wordt $1428 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding MTR en $ER_{eco, sediment}$.

3.5.2.3 Zout water

De basisset (acuut) is compleet. Er zijn chronische toxiciteitsgegevens voor drie taxonomische groepen: algen, crustaceeën en vissen. Met deze drie taxa is het gevoeligste taxon uit de acute data niet afgedekt omdat er een lagere EC50 voor bacteriën aanwezig is: $0,021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ voor *V. harveyi*. Omdat de laagste EC50 lager is dan de laagste NOEC (of EC10) dient een veiligheidsfactor van 1000 te worden toegepast op de laagste EC50. De $MTT_{eco, marien}$ wordt dan $0,021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} / 1000 = 0,021 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dit is een factor 5 lager dan de $MTT_{eco, marien}$ uit RIVM rapport 601501029. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, marien}$.

De $ET_{eco, marien}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zout water. De $ET_{eco, marien}$ is $3,261 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $3261 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, marien}$.

3.5.2.4 Zoutwatersediment

De $MTT_{eco, marien sediment}$ is berekend middels evenwichtspartitie. Voor $\log K_{p, susp-water}$ is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 3,78. De $MTT_{eco, marien sediment}$ is $0,127 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, de $ET_{eco, sediment}$ is $19661 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3.5.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.6 Selenium

3.6.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor selenium zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar, zie Tabel 9 en Tabel 10.

Tabel 9. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van selenium voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
bacteria	11	bacteria	52
cyanobacteria	1,0 ^a	bacteria	12 ^h
cyanobacteria	5,0	cyanobacteria	4,8 ⁱ
cyanobacteria	9,4	cyanobacteria	6,4 ^j
cyanobacteria	0,079	cyanobacteria	1,1 ^k
protozoa	0,062	protozoa	52
protozoa	0,0018	algae	0,80 ^l
protozoa	0,118	algae	0,90 ^m
algae	0,0050	algae	0,30 ⁿ
algae	0,0091	algae	0,56 ^o
algae	2,50	algae	0,08 ^p
algae	0,050	algae	1,20 ^q
algae	0,52	macrophyta	2,4
algae	0,20	rotifera	16
macrophyta	0,08 ^b	crustacea	0,46 ^r
crustacea	0,050 ^c	crustacea	1,9 ^s
crustacea	0,46	crustacea	0,25 ^t
crustacea	0,025 ^d	crustacea	0,07 ^u
crustacea	0,20	crustacea	3,1
crustacea	0,030 ^e	crustacea	1,7 ^v
insecta	0,30	crustacea	0,34 ^w
pisces	0,010 ^f	insecta	24 ^x
pisces	0,015 ^g	insecta	5,2 ^y
		insecta	0,7 ^z
		insecta	3,1
		annelida	7,7
		pisces	12
		pisces	30 ^{aa}
		pisces	12 ^{ab}
		pisces	2,3
		pisces	15 ^{ac}
		pisces	11
		pisces	7,6 ^{ad}
		pisces	13 ^{ae}
		pisces	6,5
		pisces	110
		pisces	11
		pisces	7,8 ^{af}

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
		pisces	1,8 ^{ag}
		pisces	13 ^{ah}
		pisces	16
		pisces	1.0 ^{ai}
		pisces	13 ^{aj}
		pisces	10
		pisces	12
		pisces	34 ^{ak}
		pisces	6,4
		pisces	8,9 ^{al}
		amphibia	0,69 ^{am}

Noten

- ^ageometrisch gemiddelde van 1,0 en 1,0 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Anabaena flos-aquae*.
- ^blaagste waarde (parameter groei als oppervlakte-bedeeking) van drie verschillende Se species voor *Lemna minor*.
- ^claagste waarde (parameter reproductie) voor drieverschillende generations voor *Ceriodaphnia affinis*.
- ^dlaagste waarde (parameter reproductie) van verschillende Se species voor *Daphnia magna*.
- ^elaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Hyalella azteca*.
- ^flaagste waarde (parameter reproductie) van verschillende Se species voor *Lepomis macrochirus*.
- ^glaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Oncorhynchus mykiss*.
- ^hlaagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Pseudomonas putida*.
- ⁱlaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Anabaena flos-aquae*.
- ^jlaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Mycrocystis aeruginosa*.
- ^klaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Oscillatoria agardhii*.
- ^llaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Chlorella* sp.
- ^mlaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Monoraphidium contortum*.
- ⁿlaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Monoraphidium convolutum*.
- ^olaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Monoraphidium griffithii*.
- ^plaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Scenedesmus obliquus*.
- ^qlaagste waarde (parameter biomassa) van verschillende Se species voor *Selenastrum capricornutum*.
- ^rgeometrisch gemiddelde van 0,60 en 0,35 mg.L⁻¹ voor *Ceriodaphnia affinis*.
- ^sgeometrisch gemiddelde van 1,9 en 2,0 mg.L⁻¹ voor *Ceriodaphnia dubia*.
- ^tlaagste waarde van verschillende Se species en levensstadia voor *Daphnia magna*.
- ^ulaagste waarde van verschillende Se species en levensstadia voor *Daphnia pulex*.
- ^vgeometrisch gemiddelde van 2,5 en 1,2 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Gammarus pseudolimnaeus*.
- ^wlaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Hyalella azteca*.
- ^xlaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Chironomus decorus*.
- ^ygeometrisch gemiddelde van 6,7 en 4,1, parameter sterfte voor *Chironomus riparius*.
- ^zlaagste waarde (parameter immobilisatie/sterfte) van verschillende Se species voor *Chironomus thummi*.
- ^{aa}geometrisch gemiddelde van 31 en 29 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Catostomus commersoni*.
- ^{ab}laagste waarde (parameter sterfte) voor *Catostomus latipinnis*.
- ^{ac}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Danio rerio*.
- ^{ad}geometrisch gemiddelde van 7,6 en 4,6 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Etroplus maculatus*.

^{ae}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Gila elegans*.

^{af}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Oncorhynchus kisutch*.

^{ag}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Oncorhynchus mykiss*.

^{ah}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Oncorhynchus tshawytscha*.

^{ai}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Pimephales promelas*.

^{aj}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Ptychocheilus lucius*.

^{ak}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Thymallus arcticus*.

^{al}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Xyrauchen texanus*.

^{am}laagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Xenopus laevis*.

Tabel 10. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van selenium voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
cyanobacteria	6,2 ^a	bacteria	0,11 ^g
algae	1,0 ^b	rotifera	17
algae	6,5 ^c	crustacea	4,8
algae	10,0	crustacea	4,6
algae	0,10	crustacea	1,0
algae	0,19 ^d	crustacea	6,1
algae	1,8 ^e	crustacea	1,5
algae	7,9	crustacea	1,2
algae	0,28 ^f	crustacea	36 ^h
algae	0,010	mollusca	0,26
crustacea	0,044	mollusca	2,9
crustacea	0,14	mollusca	1,9
pisces	0,47	pisces	7,4
		pisces	4,4
		pisces	3,1 ⁱ
		pisces	14 ^j
		pisces	23 ^k
		pisces	12 ^l

Noten

^alaagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Agmenellum quadruplicatum*.

^blaagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Amphidinium carterae*.

^claagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Chaetoceros vixvisibilis*.

^dlaagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Dunaliella tertiolecta*.

^elaagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Isochrysis galbana*.

^flaagste waarde (parameter groei) van verschillende Se species voor *Pavlova lutheri*.

^glaagste waarde (parameter luminescentie) van verschillende Se species voor *Vibrio fischeri*.

^hgeometrisch gemiddelde van 39 en 33 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Scylla serrata*.

ⁱlaagste waarde (parameter sterfte) van geometrisch gemiddelde van 3,4; 3,3; 3,8; 3,9 en 1,6 mg.L⁻¹, en geometrisch gemiddelde van 26, 24, 26, 29 voor twee verschillende Se species voor *Morone saxatilis*.

^jlaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Oncorhynchus kisutch*.

^klaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Oncorhynchus tshawytscha*.

^llaagste waarde (parameter sterfte) van verschillende Se species voor *Pagrus major*.

Op basis van de volledige set van acute toxiciteitsgegevens is het gemiddelde van de toxiciteitswaarden voor zoetwaterorganismen niet significant verschillend van dat voor zoutwaterorganismen ($p=0,53$). Hetzelfde geldt voor de chronische data, hoewel de waarschijnlijkheid daar zeer laag is ($p=0,07$; RIVM rapport 601501029). Een vergelijking op het niveau van taxonomische groepen levert het volgende op.

Acute gegevens

- Voor cyanobacteriën, protozoën, algen, macrofyten, insecten, anneliden en amfibieën zijn alleen zoetwatergegevens beschikbaar; voor mollusken alleen zoutwatergegevens. Binnen deze taxa kan dus geen vergelijking zoet *versus* zout worden gemaakt.
- Er zijn twee taxa waarvoor in één of beide compartimenten (zoet of zout) maar één toxiciteitsgetal aanwezig is, hetgeen te weinig is voor een statistische toets: bacteriën ($n=1$ voor zout water) en rotiferen ($n=1$ voor zowel zout als zout water).
- Dit laat de groepen crustaceeën en vissen over voor vergelijking. De zoetwatercrustaceeën vertonen een significant hogere gevoeligheid ($p=0,02$, $n=7$ voor zoet en zout), de vissen laten geen significant verschil in gevoeligheid zien ($p=0,97$).

Chronische gegevens

- Voor cyanobacteriën, protozoën, macrofyten en insecten zijn alleen zoetwatergegevens beschikbaar. Binnen deze taxa kan dus geen vergelijking zoet *versus* zout worden gemaakt.
- Er zijn taxa waarvoor in één of beide compartimenten (zoet of zout) maar één toxiciteitsgetal aanwezig is, hetgeen te weinig is voor een statistische toets: cyanobacteriën ($n=1$ voor zout water) en vissen ($n=1$ voor zout water).
- Dit laat slechts de groepen algen en crustaceeën over voor de vergelijking zoet *versus* zout. De algengegevens laten geen significant verschil in gevoeligheid zien ($p=0,12$; $n=6$ voor zoet, $n=9$ voor zout). Ook de crustaceeën vertonen geen significant in gevoeligheid ($p=0,98$; $n=5$ voor zoet, $n=2$ voor zout), hoewel voor het mariene milieu slechts twee getallen voorhanden zijn.

Hoewel de gegevensset voor selenium relatief groot is, is een vergelijking van met name de chronische gegevens beperkt: er is maar één toxiciteitsstudie met mariene vissen en twee met mariene crustaceeën. De beschikbare data lijken te wijzen op iets hogere gevoeligheid van zoetwaterorganismen. Op grond van de beschikbare gegevens kan niet worden vastgesteld dat er geen verschil in gevoeligheid voor selenium bestaat tussen zoetwater- en zoutwaterorganismen. De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen worden gescheiden gehouden.

3.6.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.6.2.1 Zoet water

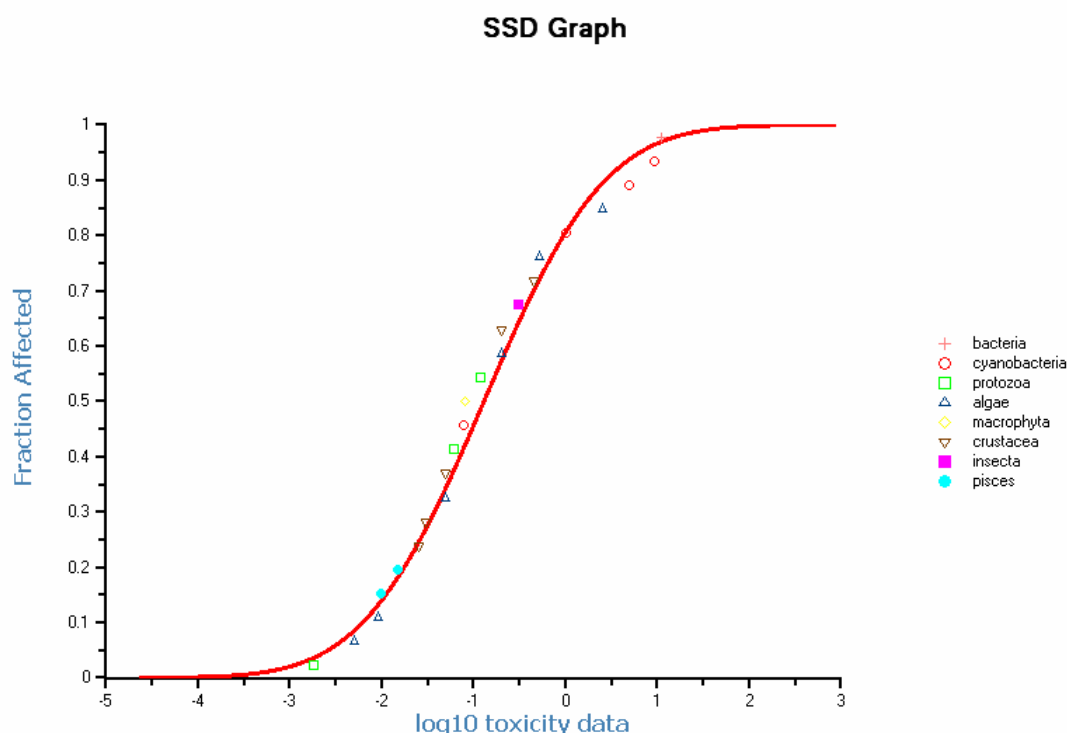
De basisset (acuut) is compleet. Er zijn chronische toxiciteitsgegevens voor 23 soorten uit acht taxonomische groepen: bacteriën, cyanobacteriën, protozoën, algen, macrofyten, crustaceeën, insecten en vissen. Er is een soortsgoedheidsverdeling (SSD) door de chronische toxiciteitsgegevens berekend, zie Figuur 1. De normaliteit van deze SSD wordt geaccepteerd op alle *goodness-of-fit* niveaus. De berekende HC₅ is $2,48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (90% CI: $0,52\text{-}7,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Hoogte van de veiligheidsfactor op de HC₅.

De keuze van de veiligheidsfactor dient expliciet uitgewerkt te worden volgens KRW methodiek (gelijk aan TGD en INS methodiek; Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007). De

TGD stelt dat een veiligheidsfactor van 1-5 moet worden toegepast op de HC₅, en afwijken van een factor 5 'should be fully justified'. Hiervoor worden verschillende overwegingen gegeven, die hieronder zullen worden besproken.

- Kwaliteit van de gegevens. De kwaliteit van de chronische gegevens wordt als goed beschouwd. Alle studies zijn 'echte' chronische studies: ze omspannen een volledige levenscyclus van het testorganisme of er heeft blootstelling plaatsgevonden van gevoelige levensstadia van het toetsorganisme.



Figuur 1. Soortgevoeligheidsverdeling: chronische toxiciteit van selenium voor zoetwaterorganismen. $n = 23$; HC₅ = 2,48 (0,52-7,5) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; HC₅₀ = 130 (56-300) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Diversiteit van taxa in de SSD. In de dataset zijn organismen van verscheidene trofische niveaus vertegenwoordigd. Er wordt voldaan aan de eisen die in de TGD beschreven staan. De dataset wordt daarom beschouwd als een redelijke afspiegeling van een aquatisch ecosysteem. Daarnaast is er met gegevens voor 23 verschillende soorten ruimschoots aan de eis van 10 soorten voldaan, zoals in de TGD beschreven is.
- Werkingsmechanisme. Het werkingsmechanisme van selenium is niet volledig opgehelderd. Men denkt dat de toxiciteit in zoetwatersystemen wordt veroorzaakt door de synthese van seleno-aminozuren (selenocysteïne en selenomethionine) die concurreren met hun zwavel-analogen (cysteïne en methionine). Wanneer enzymen worden gevormd met seleno-aminozuren in plaats van de zwavel-analogen, veroorzaken de verschillen in atoomgrootte en ionisatie-eigenschappen van selenium en zwavel interferentie in de vorming van disulfidebruggen van het enzym. Dit kan grote gevolgen hebben voor de tertiaire structuur van het uiteindelijke enzym en dit kan leiden tot slecht of niet functioneren (Maier and Knight, 1994; Brown and Shrift, 1982). Acuut toxische responsen in zoogdieren en watervogels kunnen ook veroorzaakt worden door de vorming

van superoxides, die tot weefselschade kunnen leiden (Lemly, 2002). Van selenium is ook teratogeniteit in vissen aangetoond, in reproductiestudies in zowel het laboratorium als het veld, naast pathologische veranderingen van verschillende interne organen (Lemly, 2002; Lemly, 1993).

- Statistische onzekerheid in de HC₅. Zoals boven gerapporteerd, is de HC₅ 2,48 µg.L⁻¹, met een 90% betrouwbaarheidsinterval van 0,52-7,5 µg.L⁻¹. De breedte van het betrouwbaarheidsinterval geeft aan dat de onzekerheid in de HC₅ relatief gering is. Dit wordt veroorzaakt door de steekproefgrootte $n = 23$ en de beperkte steekproefstandaarddeviatie ($\log s.d. = 1$) van de lognormale verdeling.
- Mesocosm/veld studies. Er zijn twee van dit soort studies gevonden. In de eerste studie (Pratt and Bowers, 1990) werden de effecten van selenium op microbiële gemeenschappen in het laboratorium en in experimentele proefsloten (buiten) onderzocht. De meest gevoelige respons (uitgedrukt als MATC) werd waargenomen bij 17.3 µg.L⁻¹ in de veldexperimenten en bij 14.4 µg.L⁻¹ in de lab-experimenten. Dit zou NOEC-waarden van ongeveer 12 µg.L⁻¹ en 10 µg.L⁻¹ opleveren. Dit is een factor 4 tot 5 boven de HC₅. In een tweede studie (Crane *et al.*, 1992) werd selenium-toxiciteit in zoetwatervijvers onderzocht, waarbij gekeken werd naar effecten op abundantie van verschillende soorten invertebraten en de reproductie van baars. Bij 25 µg.L⁻¹ ondervond de invertebraten-gemeenschap een klein effect, terwijl op reproductie van de baars een sterk effect werd waargenomen. Bij 10 µg.L⁻¹ of lager werden geen effecten op reproductie van baars gevonden. De HC₅ van 2,48 µg.L⁻¹ is beschermend voor de effecten die in deze studie werden waargenomen.
- NOEC-waarden onder de HC₅. Er bevindt zich één NOEC onder de HC₅, dit is een NOEC van 1,8 µg.L⁻¹ voor groei van de protozoënsoort *Entosiphon sulcatum*. Dit is minder dan een factor 2 lager dan de HC₅.

Aan de datavereisten voor de SSD is voldaan, de onzekerheid in de HC₅ is beperkt en er zijn resultaten uit mesocosm-studies die boven de HC₅ liggen. Aangezien het werkingsmechanisme van selenium niet volledig opgehelderd is en het niet zeker is of de gevoelige organismen goed zijn vertegenwoordigd met de huidige dataset en er zich één NOEC onder de HC₅ bevindt, concluderen we dat een veiligheidsfactor van 2 zou moeten worden toegepast op de HC₅ om een MTT af te leiden. De $MTT_{eco, water} = 2,48/2 = 1,24 \mu\text{g.L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zoet water. De $ET_{eco, water}$ is 0,13 mg.L⁻¹ of 130 µg.L⁻¹. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.6.2.2 Zoetwatersediment

Log $K_{p, susp-water}$ voor selenium is 2,80. Omdat deze waarde <3 is, worden geen milieurisicogrenzen voor sediment afgeleid, conform KRW methodiek.

3.6.2.3 Zout water

De basisset (acuut) is niet compleet, er zijn geen gegevens voor algen. Er zijn wel chronische toxiciteitsgegevens voor algen. Er zijn chronische gegevens voor vier taxonomische groepen: cyanobacteriën, algen, crustaceeën en vissen. Als wordt geaccepteerd dat het ontbreken van acute toxiciteitsgegevens voor algen voldoende gecompenseerd wordt door de aanwezigheid van chronische toxiciteitsgegevens voor algen kan een MTR worden afgeleid.

Voor het taxon dat in de acute gegevens de hoogste gevoeligheid vertoont (bacteriën), zijn geen chronische gegevens aanwezig. Ook voor mollusken (op één na gevoeligste taxon in

acute data) zijn geen chronische gegevens voorhanden. Er mag dan een veiligheidsfactor van 50 worden toegepast op de laagste NOEC. De $MTT_{eco, marien}$ wordt dan $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}/50 = 0,0002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ofwel $0,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, marien}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zout water. De $ET_{eco, water}$ is $582 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, marien}$.

3.6.2.4 Zoutwatersediment

Log $K_{p, susp-water}$ voor selenium is 2,80. Omdat deze waarde <3 is, worden geen milieurisicogrenzen voor sediment afgeleid, conform KRW methodiek.

3.6.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.7 Molybdeen

3.7.1 Nieuwe ecotoxiciteitsdata voor molybdeen

Voor molybdeen is recent een voorstel tot herziening van het $MTR_{eco, water}$ ontvangen, uitgevoerd door EURAS, in opdracht van de International Molybdenum Association (Van Sprang and Heijerick, 2007). Onderliggende, nieuwe studies uit Van Sprang en Heijerick zijn door EURAS ter beschikking gesteld. Opgemerkt wordt dat het RIVM geen aanvullend literatuuronderzoek heeft uitgevoerd.

De geëvalueerde toxiciteitsgegevens worden gerapporteerd in Tabel A1. 1, Tabel A1. 2 en Tabel A1. 3 in Appendix 1. Uit deze gegevens wordt een tabel met geaggregeerde toxiciteitsgegevens afgeleid (zie paragraaf 3.7.2). In deze tabel wordt per organisme één toxiciteitswaarde gegeven; op basis van deze tabel worden de uiteindelijke milieurisicogrenzen afgeleid.

3.7.1.1 Toxiciteitsgegevens: middelen van meerdere gegevens voor één soort?

Bij alle chronische toxiciteitsstudies lijkt een effect van hardheid op te treden, waarbij een hogere hardheid een hogere toxiciteit geeft. Bij alle chronische toxiciteitsstudies is hetzelfde Mo-zout gebruikt, Na_2MoO_4 . En bij alle toetsen waarbij de vergelijking kan worden gemaakt, zijn organismen van dezelfde leeftijd of levensstadium gebruikt. Bij twee organismen is het hardheids-effect aanwezig, maar gering:

- Bij de algen-testen (*P. subcapitata*) van Rodríguez (2007b) zijn de NOEC en EC10 lager bij het medium met de hoogste hardheid. Het verschil in hardheid is een factor 1,5 en de NOECs verschillen een factor 2, de EC10-waarden verschillen een factor 5.
- Voor *C. dubia* zijn twee EC10 waarden van 37 en 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (berekend als $EC10 = EC20/2$; omdat geen NOEC kon worden vastgesteld) uit een gerepliceerd experiment (zelfde hardheid) beschikbaar (Canton *et al.*, In prep.). Er is nog een EC10 van 29,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, berekend uit de studie van Naddy *et al.* (1995) waarbij de hardheid tweemaal hoger was.

Ook voor *D. magna* en *O. mykiss* zijn resultaten uit testen met verschillende hardheid voorhanden, en hier lijkt het effect iets duidelijker:

- Voor *D. magna* zijn er twee NOECs uit een gerepliceerd experiment (zelfde hardheid), die een factor twee verschillen: 192 en 96 mg.L⁻¹ (Naddy *et al.*, 1995). Rodríguez (2007a) rapporteert een NOEC van 49.9 mg.L⁻¹ bij een tweemaal hogere hardheid.
- Voor *O. mykiss* zijn twee NOECs voorhanden (200 en 750 mg.L⁻¹) van dezelfde auteur, maar bepaald in verschillende testmedia met een verschil in hardheid van een factor 2,5. De laagste NOEC is ook hier gevonden in het hardste water.

Bij twee acute toxiciteitsstudies kan de vergelijking ook worden gemaakt.

- De algenstudie van Rodríguez (2007b). Het verschil dat in de EC10 te zien was (factor 5), toont zich ook in de EC50-waarden die een factor 11 verschillen. Hier is een duidelijk effect van het medium op de gevoeligheid van de alg te zien. De EC50 waarden worden niet gemiddeld, evenals de EC10 waarden of NOECs.
- Twee acute *Daphnia* studies: Canton *et al.* (In prep.) rapporteert twee 48 uren LC50s (uit een gerepliceerd experiment): 1777 en 1680 mg.L⁻¹, terwijl Rodríguez een LC50 van 2729 mg.L⁻¹ rapporteert, bij een tweemaal hogere hardheid.

De resultaten van de acute *Daphnia* studies staan haaks op de bevindingen uit de chronische studies. Bij de acute LC50s voor *Daphnia* wordt de hoogste gevoeligheid gevonden bij de laagste hardheid.

Samenvattend kan gesteld worden dat er geen eenduidig effect van hardheid op de toxiciteit geconstateerd kan worden, al lijkt dit wel zo als alleen chronische gegevens worden beschouwd. Om vast te stellen of er daadwerkelijk sprake is van een relatie tussen hardheid en molybdeen-toxiciteit zijn meer gegevens nodig. Voor de afleiding van milieurisicogrenzen zal per soort (organisme) worden gekeken of de mate van verschil tussen de verschillende toxiciteitsresultaten aanleiding geeft om de resultaten (geometrisch) te middelen, danwel de laagste te selecteren. Als regel is gehanteerd dat resultaten (hetzelfde organisme, eindpunt, zout, pH en levensstadium) die meer dan een factor drie verschillen, niet worden gemiddeld.

3.7.2 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor molybdeen zijn acute toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar. Chronische gegevens zijn alleen voor zoetwaterorganismen beschikbaar. Zie Tabel 11 en Tabel 12.

Tabel 11. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van molybdeen voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
algae	54	algae	11,6 ^f
algae	3,4 ^a	platyhelminthes	1226 ^g
crustacea	35 ^b	annelida	29
crustacea	61 ^c	crustacea	1015 ^h
pisces	200 ^d	crustacea	2700
pisces	143,8 ^e	crustacea	2012 ⁱ
		insecta	7533 ^j
		pisces	1940
		pisces	211
		pisces	1028 ^k
		pisces	644 ^l
		pisces	550

Noten

^alaagste waarde (NOEC, parameter groeisnelheid) voor *Pseudokirchneriella subcapitata*.

- ^bgeometrisch gemiddelde van 29,5, 37 (=EC20 / 2) en (=EC20 / 2) 40 mg.L⁻¹ voor reproductie van *Ceriodaphnia dubia*.
- ^cgeometrisch gemiddelde van 192,3, 96,3 en 49,9 mg.L⁻¹ voor reproductie van *Daphnia magna*.
- ^dlaagste waarde (parameter sterfte, bij een hardheid van 93-113 mg CaCO₃ L⁻¹) voor *Oncorhynchus mykiss*.
- ^egeometrisch gemiddelde van 143,8 en 143,8 mg.L⁻¹ (verkregen in twee onafhankelijke experimenten) voor reproductie van *Pimephales promelas*.
- ^flaagste waarde (parameter groeisnelheid) voor *Pseudokirchneriella subcapitata*.
- ^ggeometrisch gemiddelde van 1334,2 en 1152,8 mg.L⁻¹ voor sterfte van *Girardia dorocephala*.
- ^hgeometrisch gemiddelde van 1005,5 en 1024,6 mg.L⁻¹ voor sterfte van *Ceriodaphnia dubia*.
- ⁱgeometrisch gemiddelde van 1777, 1680 en 2729 mg.L⁻¹ voor sterfte van *Daphnia magna*.
- ^jgeometrisch gemiddelde van 7532 en 7535 mg.L⁻¹ voor sterfte van *Chironomus tentans*.
- ^kgeometrisch gemiddelde van 1320 en 800 mg.L⁻¹ voor sterfte van *Oncorhynchus mykiss*.
- ^lgeometrisch gemiddelde van 609 en 681 mg.L⁻¹ voor sterfte van *Pimephales promelas*.

Tabel 12. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van molybdeen voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
		mollusca	150
		mollusca	1900
		crustacea	247
		crustacea	1100
		crustacea	1900
		pisces	2600

De gevoeligheid van zoetwater- en zoutwaterorganismen voor molybdeen kan alleen vergeleken worden op basis van de beschikbare acute toxiciteitsgegevens. Er blijkt geen significant verschil tussen beide gegevenssets te bestaan: $p = 0,69$ ($\alpha = 0,05$). Een vergelijking op het niveau van taxonomische groepen levert het volgende op.

Acute gegevens.

Een vergelijking kan alleen worden gemaakt voor crustaceeën. De acute gegevens voor zoetwater- en zoutwater-crustaceeën zijn niet significant verschillend: $p = 0,31$ ($\alpha = 0,05$). Voor mollusken zijn wel gegevens voor mariene organismen aanwezig, maar zijn er geen gegevens voor zoetwaterorganismen. Voor vissen is er slechts één bruikbaar acuut getal in de mariene dataset aanwezig, hetgeen te weinig is om een statistische vergelijking te maken. Algen lijken het gevoeligste taxon te zijn, maar voor dit taxon kan de vergelijking zoet/zout niet gemaakt worden.

Geconcludeerd wordt dat er te weinig toxiciteitsgegevens zijn om met hoge waarschijnlijkheid te bepalen dat de gevoeligheid van zoetwater- en zoutwaterorganismen voor molybdeen niet verschillend is. Voor de afleiding van de milieurisicogrenzen zijn de zoetwater- en zoutwatergegevens daarom gescheiden.

3.7.3 Afleiding milieurisicogrenzen

3.7.3.1 Zoet water

Voor de afleiding van milieurisicogrenzen voor zoet water zijn bruikbare acute toxiciteitsgegevens van molybdeen verzameld voor zes taxonomische groepen: algen,

platwormen, anneliden, kreeftachtigen, insecten en vissen. Er zijn bruikbare chronische toxiciteitsgegevens van molybdeen voor drie taxonomische groepen: algen, kreeftachtigen en vissen.

De basisset is compleet: er zijn acute toxiciteitsgegevens voor algen, *Daphnia* en vissen. Er zijn tevens chronische toxiciteitsgegevens voor deze drie taxonomische groepen voorhanden. De $MTT_{eco, water}$ wordt afgeleid door een veiligheidsfactor van 10 toe te passen op de laagste NOEC of EC10. Dit is de NOEC van $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$ voor de groenalg *Pseudokirchneriella subcapitata*. Algen zijn ook in de acute dataset het gevoeligste taxon, waarmee deze NOEC dus ook beschermend is voor het trofisch niveau dat de laagste (acute) LC50 of EC50 representeert.

De $MTT_{eco, water}$ is $3,4 \text{ mg.L}^{-1} / 10 = 0,34 \text{ mg.L}^{-1}$ of $340 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

Omdat chronische gegevens voor drie taxonomische groepen voorhanden zijn (algen, *Daphnia* en vissen), wordt de ET_{eco} berekend als het geometrisch gemiddelde van de geselecteerde chronische toxiciteitsdata. De ET_{eco} is $47457 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.7.3.2 Zoetwatersediment

Er zijn geen toxiciteitsgegevens van molybdeen voor sedimentbewonende organismen gevonden. Milieurisicogrenzen worden daarom afgeleid middels evenwichtspartitie. Benodigd is een

$\log K_{p, \text{susp-water}}$, de partitie coëfficiënt zwevend stof – water. Deze wordt overgenomen uit RIVM rapport 601501029 en bedraagt 3,11. Uitgaande van de $MTT_{eco, water}$ van $340 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ wordt een $MTT_{sediment}$ berekend van $439 \text{ mg}\cdot\text{kg}_{dw}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, sediment}$.

De $ET_{eco, sediment}$ wordt met evenwichtspartitie afgeleid. Uitgaande van het $ER_{eco, water}$ van 47 mg.L^{-1} (de onafgeronde waarde van $47457 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ is gebruikt in de berekening) en een $\log K_{p, \text{susp-water}}$ van 3,11 wordt een $ET_{eco, sediment}$ berekend van $61307 \text{ mg}\cdot\text{kg}_{dw}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, sediment}$.

3.7.3.3 Zout water en zoutwatersediment

De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen zijn niet samengevoegd. Voor mariene organismen is de basisset niet compleet, hetgeen betekent dat er geen milieurisicogrenzen voor het mariene milieu kunnen worden afgeleid.

3.7.4 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.8 Tin

3.8.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor tin zijn acute toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar. Chronische gegevens zijn alleen voor zoetwaterorganismen beschikbaar. Zie Tabel 13 en Tabel 14.

Tabel 13. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van tin voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
cyanobacteria	25	cyanobacteria	52
cyanobacteria	0,030	protozoa	54 ^b
algae	0,053 ^a	algae	50
crustacea	0,18	algae	12 ^c
pisces	7,8	annelida	27 ^d
pisces	0,076	crustacea	50
		crustacea	34 ^e
		insecta	3,6
		pisces	295

^alaagste waarde (parameter groei) van twee verschillende Sn species voor *Ankistrodesmus falcatus*.

^blaagste waarde (parameter groei) van twee verschillende Sn species voor *Tetrahymena pyriformis*.

^claagste waarde (parameter primary production) van twee verschillende Sn species voor *Ankistrodesmus falcatus*.

^dgeometrisch gemiddelde van 30, 30, 21 en 27,5 mg.L⁻¹, parameter sterfte/immobilisatie voor *Tubifex tubifex*.

^egeometrisch gemiddelde van 22 en 55 mg.L⁻¹, parameter immobilisatie voor *Daphnia magna*.

Tabel 14. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van tin voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
		bacteria	1,6
		algae	0,21
		algae	0,20
		crustacea	95

Op basis van de volledige set van acute toxiciteitsgegevens is het gemiddelde van de toxiciteitswaarden voor zoetwaterorganismen niet significant verschillend van dat voor zoutwaterorganismen ($p=0,13$; RIVM rapport 601501029). Een vergelijking op het niveau van taxonomische groepen levert het volgende op.

Acute gegevens

- De gegevens voor mariene organismen zijn beperkt: bacteriën: 1 studie, algen: twee studies, crustaceeën: 1 studie. De enige vergelijking zoet *versus* zout die kan worden gemaakt is op basis van de algen-gegevens ($n=2$ voor zowel zoet als zout). De EC50's voor mariene algen zijn een factor 50 tot 250 lager dan de zoetwater EC50's, wat een hogere gevoeligheid suggereert voor de mariene algen.

Vanwege de beperkte hoeveelheid mariene toxiciteitsgegevens kan niet worden vastgesteld dat er geen verschil in gevoeligheid voor tin bestaat tussen zoetwater- en zoutwaterorganismen. De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen worden gescheiden gehouden.

3.8.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.8.2.1 Zoet water

De basisset (acuut) is compleet. Er zijn chronische toxiciteitsgegevens voor vier taxonomische groepen: cyanobacteriën, algen, crustaceeën en vissen. De taxonomische groep met de laagste toxiciteitswaarde in de acute gegevens is niet vertegenwoordigd in de chronische dataset (insecten). Er moet dan een factor 50 worden toegepast op de laagste NOEC of EC10 om de MTT af te leiden (in plaats van een factor 10). De $MTT_{eco, water}$ wordt dan $0,030 / 50 = 0,0006 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ofwel $0,60 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zoet water. De $ET_{eco, water}$ is $0,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $400 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.8.2.2 Zoetwatersediment

Milieurisicogrenzen voor sediment zijn berekend middels evenwichtspartitie. Voor $\log K_{p, susp-water}$ is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 5,57. De $MTT_{eco, sediment}$ wordt: $223 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De $ET_{eco, sediment}$ wordt $150000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding MTR en $ER_{eco, sediment}$.

3.8.2.3 Zout water en zoutwatersediment

De basisset is niet compleet. Voor het mariene milieu kunnen geen milieurisicogrenzen worden afgeleid.

3.8.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.9 Antimoon

Voor antimoon is de afleiding van milieurisicogrenzen uitgesteld tot er een *final draft* van de EU-RAR voor antimoon (diantimoon-trioxide) beschikbaar is. Voorzover bekend is dit rapport nog niet afgerond.

3.10 Barium

3.10.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor barium zijn acute en chronische toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar, zie Tabel 15 en Tabel 16.

Tabel 15. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van barium voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
cyanobacteria	47	protozoa	343 ^c
algae	34	macrophyta	95
bryophyta	44 ^a	platyhelminthes	15
macrophyta	5,8 ^b	nematoda	385
macrophyta	17	rotifera	372
crustacea	2,9	crustacea	46
		crustacea	66 ^d
		crustacea	125 ^e
		crustacea	232 ^f
		crustacea	78
		crustacea	372
		pisces	570
		pisces	150

Noten

^alaagste waarde (parameter groei of branches) voor *Scapania undulata*.

^bgeometrisch gemiddelde van 6.2 en 5.5 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Lemna minor*.

^cgeometrisch gemiddelde van 350, 330 en 350 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Tetrahymena pyriformis*.

^dgeometrisch gemiddelde van 170, 15, 110 en 70 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Daphnia magna*.

^egeometrisch gemiddelde van 122 en 129 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Echinogammarus berilloni*.

^fgeometrisch gemiddelde van 238 en 227 mg.L⁻¹, parameter groei voor *Gammarus pulex*.

Tabel 16. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van barium voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
crustacea	8,9 ^a	bacteria	13
		mollusca	0,19
		crustacea	4738

Noten

^alaagste waarde (parameter sterfte) voor *Cancer anthonyi*.

Op basis van de volledige set van acute toxiciteitsgegevens is het gemiddelde van de toxiciteitswaarden voor zoetwaterorganismen niet significant verschillend van dat voor zoutwaterorganismen ($p=0,59$; RIVM rapport 601501029). Voor chronische gegevens kan dit niet getest worden omdat er slechts één chronische studie voor een marien organisme beschikbaar is.

Een vergelijking aan de hand van de acute gegevens op het niveau van taxonomische groepen is statistisch gezien niet zinvol, omdat er in elk van de drie taxonomische groepen (van de mariene gegevens) slechts één studieresultaat beschikbaar is.

Vanwege de beperkte hoeveelheid mariene toxiciteitsgegevens kan niet worden vastgesteld dat er geen verschil in gevoeligheid voor barium bestaat tussen zoetwater- en zoutwaterorganismen. De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen worden gescheiden gehouden.

3.10.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.10.2.1 Zoet water

Er zijn acute toxiciteitsgegevens voor zeven taxonomische groepen: protozoën, macrofyten, platwormen, nematoden, rotiferen, crustaceeën en vissen. De basisset is niet compleet, want gegevens voor algen ontbreken. Er zijn chronische gegevens voor cyanobacteriën, algen, mossen, macrofyten en crustaceeën. Als wordt geaccepteerd dat het ontbreken van acute toxiciteitsgegevens voor algen voldoende gecompenseerd wordt door de aanwezigheid van chronische toxiciteitsgegevens voor algen kan een MTR worden afgeleid.

Er zijn NOECs op twee trofische niveaus (primaire producenten en primaire consumenten; chronische gegevens voor vissen ontbreken), daarom mag in principe een veiligheidsfactor van 50 worden toegepast. Echter, omdat de taxonomische groep met de laagste toxiciteitswaarde in de acute gegevens (platyhelminthes, platwormen) niet is vertegenwoordigd in de chronische dataset, dient een factor 100 te worden toegepast op de laagste NOEC of EC10 om de MTT af te leiden.

De $MTT_{eco, water}$ wordt dan $2,9 / 100 = 0,029 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $29 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dit is een factor twee lager dan de MTT uit RIVM rapport 601501029. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zoet water. De $ET_{eco, water}$ is $16509 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($16,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.10.2.2 Zoetwatersediment

Milieurisicogrenzen voor sediment zijn berekend middels evenwichtspartitie. Voor $\log K_{p, susp-water}$ is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 3,18. De $MTT_{eco, sediment}$ wordt: $44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De $ET_{eco, sediment}$ wordt $25046 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding MTR en $ER_{eco, sediment}$.

3.10.2.3 Zout water en zoutwatersediment

De basisset is niet compleet. Voor het mariene milieu kunnen geen milieurisicogrenzen worden afgeleid.

3.10.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.11 Thallium

3.11.1 Toxiciteitsgegevens voor aquatische organismen

Voor thallium zijn acute toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen en zoutwaterorganismen beschikbaar, chronische toxiciteitsgegevens zijn alleen voor zoetwaterorganismen beschikbaar; zie Tabel 17 en Tabel 18.

Tabel 17. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van thallium voor zoetwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
algae	0,0048	algae	3,0
macrophyta	0,0076	algae	0,43
crustacea	0,0016 ^a	fungi	155
pisces	0,030 ^b	macrophyta	1,4
		nematoda	123
		rotifera	7,7
		crustacea	1,7 ^c
		crustacea	3,8
		crustacea	0,076 ^d
		crustacea	0,33
		pisces	120
		pisces	140
		pisces	0,86

Noten

^alaagste parameter (reproductie) voor *Hyalella azteca*.

^blaagste parameter (groei) voor *Pimephales promelas*.

^cgeometrisch gemiddelde van 1.6, 0.11, 3.4, 6.5 en 3.3 mg.L⁻¹, parameter sterfte/immobilisatie voor *Daphnia magna*.

^dgeometrisch gemiddelde van 0.052, 0.086 en 0.10 mg.L⁻¹, parameter sterfte voor *Hyalella azteca*.

Tabel 18. Geaggregeerde toxiciteitsgegevens van thallium voor zoutwaterorganismen.

taxonomische groep	NOEC of EC10 [mg.L ⁻¹]	taxonomische groep	L(E)C50 [mg.L ⁻¹]
		bacteria	6,3 ^a
		algae	0.34
		crustacea	32
		pisces	21

Noten

^alaagste waarde (parameter luminescence) voor *Vibrio fischeri*.

Op basis van de volledige set van acute toxiciteitsgegevens is het gemiddelde van de toxiciteitswaarden voor zoetwaterorganismen niet significant verschillend van dat voor zoutwaterorganismen ($p=0,86$; RIVM rapport 601501029). Voor chronische gegevens kan dit niet getest worden omdat er alleen chronische gegevens zijn voor zoetwaterorganismen.

Acute gegevens

- Er zijn acute toxiciteitsgegevens voor mariene organismen, voor vier taxonomische groepen: bacteriën, algen, crustaceën en vissen. Voor elk van deze groepen is slechts één toxiciteitsgetal beschikbaar. Een statistische vergelijking met toxiciteitsgegevens voor zoetwaterorganismen op het niveau van taxa is daarom niet zinvol.

Vanwege de beperkte hoeveelheid mariene toxiciteitsgegevens kan niet worden vastgesteld dat er geen verschil in gevoeligheid voor thallium bestaat tussen zoetwater- en zoutwaterorganismen. De toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen worden gescheiden gehouden.

3.11.2 Afleiding milieurisicogrenzen

3.11.2.1 Zoet water

Er zijn acute toxiciteitsgegevens voor zeven taxonomische groepen: algen, schimmels, macrofyten, nematoden, rotiferen, crustaceeën en vissen. De basisset is compleet. Er zijn chronische gegevens voor algen, macrofyten, crustaceeën en vissen. Crustaceeën vertegenwoordigen het meest gevoelige taxon in de acute gegevens. Chronisch is dit taxon ook vertegenwoordigd. Ook voor het organisme waarvoor het laagste acute toxiciteitsgetal werd gevonden is een chronische studie beschikbaar. Er mag een veiligheidsfactor van 10 worden toegepast op de laagste chronische NOEC (of EC10).

De $MTT_{eco, water}$ wordt dan $0,0016 / 10 = 0,00016 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ofwel $0,16 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, water}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsgegevens voor zoet water. De $ET_{eco, water}$ blijft $0,0065 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $6,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, water}$.

3.11.2.2 Zoetwatersediment

Milieurisicogrenzen voor sediment zijn berekend middels evenwichtspartitie. Voor $\log K_{p, susp-water}$ is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 3,18. De $MTT_{eco, sediment}$ blijft gelijk: $0,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De $ET_{eco, sediment}$ blijft $9,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (gerapporteerd was $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Zie paragraaf 3.12 voor afleiding MTR en $ER_{eco, sediment}$.

3.11.2.3 Zout water

Er zijn alleen acute toxiciteitsgegevens voor zoutwaterorganismen beschikbaar. De basisset is compleet, maar er zijn geen additionele toxiciteitsgegevens voor specifieke mariene taxa. Er mag een veiligheidsfactor van 10000 worden toegepast op de laagste L(E)C50.

De $MTT_{eco, marien}$ wordt dan $0,34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} / 10000 = 0,034 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $MTR_{eco, marien}$.

De $ET_{eco, water}$ wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de acute toxiciteitsgegevens voor zoutwaterorganismen, met een veiligheidsfactor van 10. De $ET_{eco, water}$ is $0,616 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of $616 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding $ER_{eco, marien}$. Echter, vanwege het grote verschil tussen acute en chronische toxiciteitsgegevens, zoals waargenomen voor thallium in zoetwater, maar ook voor de andere metalen in dit rapport, is de betrouwbaarheid van de $ET_{eco, water}$ laag.

3.11.2.4 Zoutwatersediment

Milieurisicogrenzen voor sediment zijn berekend middels evenwichtspartitie. Voor $\log K_{p, susp-water}$ is de waarde uit RIVM rapport 601501029 gebruikt: 3,18. De $MTT_{eco, marien sediment}$ wordt: $0,052 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De $ET_{eco, marien sediment}$ wordt $934,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zie paragraaf 3.12 voor afleiding MTR - en $ER_{eco, marien sediment}$.

3.11.3 Grondwater

De afleiding van het MTR_{gw} wordt voor alle beschouwde elementen gepresenteerd in paragraaf 3.13.

3.12 Overzicht MTT- en ET-waarden en MTR en ER-waarden oppervlaktewater

De in de voorgaande paragrafen afgeleide MTT_{eco} en ET_{eco} waarden worden in Tabel 19 tot en met Tabel 22 gepresenteerd. Daarin zijn tevens de achtergrondconcentraties van de elementen in de respectievelijke milieucompartimenten gegeven. Hiermee zijn MTR_{eco} en ER_{eco} waarden berekend, die ook in de tabel zijn opgenomen.

Tabel 19. Achtergrondconcentraties, toevoegingen en milieurisicogrenzen voor zoet oppervlaktewater (opgeloste fractie).

Element	Symbool	C_0 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTT_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTR_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$ET_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$ER_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
beryllium	Be	0,017	0,080	0,097	49	49
vanadium	V	0,82	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a
cobalt	Co	0,19	0,50	0,69	237	237
selenium	Se	0,041	1,2	1,3	130	130
molybdeen	Mo	1,3	340	341	47457	47458
tin	Sn	0,0082	0,60	0,61	400	400
antimoon	Sb	0,29	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b
barium	Ba	73	29	102	16509	16582
thallium	Tl	0,038	0,16	0,20	6,5	6,5

Noten

n.a. = niet afgeleid.

^aEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^bEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

Tabel 20. Achtergrondconcentraties, toevoegingen en milieurisicogrenzen voor zout oppervlaktewater (opgeloste fractie).

Element	Symbool	C_0 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTT_{eco, marien}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTR_{eco, marien}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$ET_{eco, marien}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$ER_{eco, marien}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
beryllium	Be	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
vanadium	V	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
cobalt	Co	–	0,021	–	3261	–
selenium	Se	–	0,20	–	582	–
molybdeen	Mo	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
tin	Sn	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
antimoon	Sb	–	n.a. ^b	–	n.a. ^b	–
barium	Ba	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
thallium	Tl	–	0,034	–	616	–

Noten

– betekent: geen waarde beschikbaar.

n.a. = niet afgeleid.

^aEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^bEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

Tabel 21. Achtergrondconcentraties, toevoegingen en milieurisicogrenzen voor zoetwatersediment.

Element	Symbool	C_b [mg.kg ⁻¹]	$MTT_{eco, sediment}$ [mg.kg ⁻¹]	$MTR_{eco, sediment}$ [mg.kg ⁻¹]	$ET_{eco, sediment}$ [mg.kg ⁻¹]	$ER_{eco, sediment}$ [mg.kg ⁻¹]
beryllium	Be	1,1	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a
vanadium	V	42	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b
cobalt	Co	9	3,0	12	1428	1437
selenium	Se	0,7	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a
molybdeen	Mo	0,5	439	440	61307	61307
tin	Sn	19	223	242	148489	148508
antimoon	Sb	3	n.a. ^c	n.a. ^c	n.a. ^c	n.a. ^c
barium	Ba	155	44	199	25046	25201
thallium	Tl	1,0	0,24	1,2	9,8	11

Noten

De waarden in deze tabel zijn uitgedrukt in mg.kg⁻¹ sediment (niet standaard-sediment).

n.a. = niet afgeleid.

^aEr zijn geen milieurisicogrenzen afgeleid voor sediment omdat $\log K_{p, susp-water} < 3$.

^bEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^cEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

Tabel 22. Achtergrondconcentraties, toevoegingen en milieurisicogrenzen voor zoutwatersediment.

Element	Symbool	C_b [mg.kg ⁻¹]	$MTT_{eco, marien}$ sediment [mg.kg ⁻¹]	$MTR_{eco, marien}$ sediment [mg.kg ⁻¹]	$ET_{eco, marien}$ sediment [mg.kg ⁻¹]	$ER_{eco, marien}$ sediment [mg.kg ⁻¹]
beryllium	Be	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
vanadium	V	–	n.a. ^b	–	n.a. ^b	–
cobalt	Co	–	0,13	–	19661	–
selenium	Se	–	n.a. ^a	–	n.a. ^a	–
molybdeen	Mo	–	n.a. ^b	–	n.a. ^b	–
tin	Sn	–	n.a. ^b	–	n.a. ^b	–
antimoon	Sb	–	n.a. ^c	–	n.a. ^c	–
barium	Ba	–	n.a. ^b	–	n.a. ^b	–
thallium	Tl	–	0,052	–	935	–

Noten

De waarden in deze tabel zijn uitgedrukt in mg.kg⁻¹ sediment (niet standaard-sediment).

– betekent: geen waarde beschikbaar.

n.a. = niet afgeleid.

^aEr zijn geen milieurisicogrenzen afgeleid voor sediment omdat $\log K_{p, susp-water} < 3$.

^bEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^cEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

3.13 Grondwater

3.13.1 Methode van afleiden

Voor de milieurisicogrenzen voor grondwater geldt het volgende:

$$MTT_{\text{eco, gw}} = MTT_{\text{eco, water}}$$

Het $MTR_{\text{eco, gw}}$ wordt berekend door er de waarde voor C_b -grondwater bij op te tellen:

$$MTR_{\text{eco, gw}} = MTT_{\text{eco, gw}} + C_b$$

Voor het $ER_{\text{eco, gw}}$ geldt hetzelfde:

$$ER_{\text{eco, gw}} = ET_{\text{eco, water}} + C_b$$

Voor de bepaling van het MTR_{gw} is ook een MTR voor grondwater op basis van humane drinkwaterinname nodig. Deze waarde, het $MTR_{\text{water, dw}}$, wordt tegenwoordig standaard afgeleid wanneer de KRW methodiek wordt gevolgd bij de afleiding van milieurisicogrenzen. De afleiding van $MTR_{\text{water, dw}}$ voor de negen sporen-elementen ('metalen') die in dit rapport worden beschouwd is gerapporteerd in Hoofdstuk 2 van dit rapport. Het $MTR_{\text{dw, water}}$ wordt gelijkgesteld aan het $MTR_{\text{human, gw}}$.

Het MTR_{gw} is de laagste van het $MTR_{\text{eco, gw}}$ en $MTR_{\text{human, gw}}$. Tabel 23 laat de respectievelijke waarden en de selectie van het MTR_{gw} zien.

3.13.2 Achtergrondconcentratie bij tin en thallium

In RIVM rapport 601501029 (Van Vlaardingen *et al.*, 2005) zijn de achtergrondconcentraties (C_b) gebruikt die in een eerdere RIVM studie zijn vastgesteld (De Bruijn and Denneman, 1992) en ook in latere rapporten zijn gebruikt (Van de Plassche and De Bruijn, 1992; Crommentuijn *et al.*, 1997). De oorspronkelijk gerapporteerde achtergrondconcentratie voor tin en thallium in grondwater is: $< 2 \mu\text{g.L}^{-1}$, d.i. kleiner dan de detectielimiet. Hoewel er in Fraters *et al.* (2001) lagere detectiegrenzen voor tin en thallium worden gegeven, wordt ook in genoemd rapport voorgesteld voor beide metalen de $< 2 \mu\text{g.L}^{-1}$ aan te houden als waarde voor de achtergrondconcentratie. Door Crommentuijn *et al.* is deze waarde *gelijkgesteld* aan $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ om de berekening van milieurisicogrenzen mogelijk te maken, hetgeen in RIVM rapport 601501029 is overgenomen.

Omdat de waarden van de MTT en VT (zie hoofdstuk 10) van dezelfde orde grootte of kleiner dan

$2 \mu\text{g.L}^{-1}$ zijn, kan het gelijkstellen van C_b aan $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ aanzienlijke betekenis hebben voor de hoogte van de milieurisicogrenzen. Dit is getalsmatig niet juist omdat C_b mogelijk veel lager is dan

$2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Om deze reden wordt voorgesteld voor tin en thallium geen MTR en VR voor grondwater af te leiden.

3.13.3 Milieurisicogrenzen grondwater

Tabel 23. Achtergrondconcentraties, toevoegingen en MTR voor grondwater (opgeloste fractie).

Element	Symbool	C_b (grondwater) [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	$\text{MTT}_{\text{eco, water}}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	$\text{MTR}_{\text{eco, gw}}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	$\text{MTR}_{\text{dw, water}} =$ $\text{MTR}_{\text{human, gw}}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	MTR_{gw} [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
beryllium	Be	0,05	0,08	0,13	1,8	0,13
vanadium	V	1,2	n.a. ^a	n.a. ^a	7,0	n.a. ^a
cobalt	Co	0,63	0,50	1,1	4,9	1,1
selenium	Se	0,024	1,24	1,3	10	1,3
molybdeen	Mo	0,69	340	341	70	70
tin	Sn	< 2 ^b	0,60	n.a.	7000	n.a.
antimoon	Sb	0,091	n.a. ^c	n.a. ^c	1,8	n.a. ^c
barium	Ba	197	29	226	100	100^d
thallium	Tl	< 2 ^b	0,16	n.a.	0,70 ^e	n.a.

Noten

n.a. = niet afgeleid. Vet weergegeven zijn de MTR_{gw} die door het $\text{MTR}_{\text{dw, water}}$ bepaald zijn.

^aHet MTR_{gw} wordt niet afgeleid omdat een $\text{MTR}_{\text{eco, gw}}$ ontbreekt (te weinig gegevens om een milieurisicogrens af te leiden).

^b2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ is de detectielimiet zoals overgenomen uit De Bruijn en Denneman (1992).

^cHet MTR_{gw} voor Sb wordt nog niet afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

^dHet MTR_{gw} is lager dan de achtergrondconcentratie; MTR_{gw} is bepaald door $\text{MTR}_{\text{human, gw}}$ (= $\text{MTR}_{\text{dw, water}}$).

Bij Tabel 23 worden de volgende opmerkingen gemaakt.

1. Het MTR_{gw} voor Be, Co en Se is gebaseerd op het $\text{MTR}_{\text{eco, water}}$, d.w.z. de waarde is gebaseerd op ecotoxicologische gegevens.
2. Het MTR_{gw} voor Mo en Ba is gebaseerd op het $\text{MTR}_{\text{dw, water}}$, dat wil zeggen op humaan-toxicologische gegevens. Voor Ba is dit de A1 waarde uit CD 75/440/EC (EC, 1975); zie ook opmerking nr. 4 en voetnoot 1.
3. Voor V en Sb zijn geen MTR_{gw} afgeleid omdat voor beide het $\text{MTR}_{\text{eco, water}}$ ontbrak (zie Hoofdstuk 3). Bij V waren onvoldoende gegevens aanwezig om een MTR af te leiden en voor Sb wordt gewacht tot de EU-RAR is afgerond.
4. Opgemerkt wordt dat het MTR_{gw} voor Ba lager is dan de achtergrondconcentratie. Het MTR_{gw} voor Ba is gelijk aan het $\text{MTR}_{\text{dw, water}}$ welke weer gelijk is aan de A1 waarde voor Ba uit CD 75/440/EC (EC, 1975). In feite is de achtergrondconcentratie voor Ba in grondwater (zoals in 1992 afgeleid voor gebruik in INS-kader) hoger dan de wettelijke limiet die is gesteld aan oppervlaktewater dat is bedoeld voor gebruik als drinkwater. Omdat het $\text{MTR}_{\text{human, gw}}$ hier bepalend is, en C_b in de afleiding van $\text{MTR}_{\text{human, gw}}$ niet nodig is, is rapportage van het MTR_{gw} als 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ het meest zinvol.
5. Zoals opgemerkt in Hoofdstuk 2, is de Fractie die niet verwijderbaar is door eenvoudige zuivering bij de bereiding van drinkwater ($F_{\text{niet verwijderbaar}}$) op 1 gesteld. Voor Mo en Ba is het MTR_{gw} gelijk aan het $\text{MTR}_{\text{dw, water}}$ en zou een betere vaststelling van $F_{\text{niet verwijderbaar}}$ kunnen worden overwogen.

Tabel 24. Achtergrondconcentraties, toevoegingen en ER voor grondwater (opgeloste fractie).

Element	Symbool	C_b [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	$ET_{\text{eco, water}}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	$ER_{\text{eco, gw}}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
beryllium	Be	0,05	49	49
vanadium	V	1,2	n.a. ^a	n.a. ^a
cobalt	Co	0,63	237	237
selenium	Se	0,024	130	130
molybdeen	Mo	0,69	47457	47457
tin	Sn	< 2 ^b	400	400 ^c
antimoon	Sb	0,091	n.a. ^d	n.a. ^d
barium	Ba	197	16509	16706
thallium	Tl	< 2 ^b	6,5	n.a.

Noten

n.a. = niet afgeleid.

^aEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^b2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ is de detectielimiet zoals overgenomen uit De Bruijn en Denneman (1992).

^c $ER_{\text{eco, gw}}$ wordt wel vastgesteld omdat de invloed van C_b op het ER zeer gering is.

^dEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

4 BAF -veldgegevens voor metalen

4.1 Advies wetenschappelijke klankbordgroep INS

Naar aanleiding van de notitie in Appendix 2 en het gegeven dat de mate waarin bioaccumulatie en biomagnificatie van metalen optreden moeilijk te kwantificeren is met het klassieke BCF-model, is aan de wetenschappelijke klankbordgroep INS (WK-INS) gevraagd om te adviseren over hoe doorvergiftiging in de normstelling voor deze negen metalen betrokken zou kunnen worden.

De WK-INS heeft daarop in haar vergadering van 30 oktober 2007 een advies gegeven. Het advies van de klankbordgroep was dat, gezien de onzekerheden rondom kwantificering van bioaccumulatie van metalen, de vraagstelling het best beantwoord zou kunnen worden door een monitoringsprogramma uit te voeren waarbij zowel in water als in vis concentraties van de negen metalen worden bepaald.

Hieruit kan het volgende worden afgeleid. Wanneer voor de negen metalen zowel waterconcentraties als concentraties in vis (en mogelijk andere organismen) worden gemeten, zouden (onder andere) de volgende twee vragen beantwoord kunnen worden:

1. overschrijden concentraties in vis het $MTR_{hh\ food}$?
2. welke mate van bioaccumulatie en biomagnificatie treedt er voor deze metalen op onder veldomstandigheden (b.v. Rijn, Maas), gegeven de randvoorwaarden: monsterlocaties vis en water, soort vis, concentratiebereik metaal in water, milieucondities en het beschouwde deel van de voedselketen?

Twee recent verschenen studies van Ikemoto *et al.* (2008) en Ravera *et al.* (2007) komen overeen met het voorstel zoals door de WK-INS is gedaan. Naar onze mening zijn de resultaten uit deze studies bruikbaar voor de normafleiding; beide worden in paragraaf 4.3 besproken.

4.2 Essentialiteit

Door de WK-INS werd opgemerkt dat aandacht gegeven zou moeten worden aan de essentialiteit of niet-essentialiteit van de beschouwde metalen, in relatie tot doorvergiftiging. De algemene gedachte is dat organismen in staat zijn hun interne concentratie essentiële metalen te reguleren, terwijl dit voor niet-essentiële metalen in veel mindere mate het geval is. Er moet worden opgemerkt dat essentialiteit van een gegeven element niet altijd voor alle organismen geldt en dat de mate van regulatie van essentiële elementen per element (en per organisme) verschilt (e.g. Kraak, 1992).

In Van Vlaardingen *et al.* (2005) is reeds voor de meeste elementen aangegeven of ze als essentieel beschouwd worden. Bronnen op dit punt zijn niet altijd even helder en vaststelling van essentialiteit/niet-essentialiteit verschilt zoals gezegd per organisme en vraagt om een uitgebreidere studie. Voor veel organismen worden V, Co, Se en Mo als essentieel gezien. De essentialiteit van Sn is twijfelachtig. De bronnen die geraadpleegd werden, spreken van essentialiteit voor 'sommige organismen' (e.g. Nielsen and Sandstead, 1974; Mertz, 1974 en verscheidene internetbronnen, waarvan de onderbouwing meestal onduidelijk is). Be, Sb, Ba en Tl worden als niet-essentieel beschouwd.

4.3 BAF-waarden uit veldstudies

Een recente studie van Ikemoto *et al.* (2008) is zeer relevant voor het beantwoorden van de vraag of bioconcentratie en biomagnificatie van de hier onderzochte elementen in het aquatisch ecosysteem optreedt. De studie en de resultaten ervan worden in de volgende paragraaf besproken.

In de Mekong Delta (Zuid-Vietnam) werden water en organismen verzameld uit de hoofdstroom van de Mekong rivier (45° N.B.). Op twee opeenvolgende dagen werden bemonsterd: water, particulier organisch materiaal (POM), fytoplankton (totaalmonster, middels 0.1 mm net), crustaceeën (5 soorten) en vissen (9 soorten). Hierin werden concentraties van 21 elementen geanalyseerd, waaronder V, Co, Se, Mo, Sn, Sb, Ba en Tl (alleen Be ontbreekt). In de organismen werden totaalconcentraties bepaald; water werd gefiltreerd voor concentratiebepaling (0.45 µm). Daarnaast werden in alle monsters de stabiele isotopenratio's van ¹³C/¹²C en ¹⁵N/¹⁴N bepaald. De verschuiving in isotoopratio van een monster ten opzichte van de ratio van een standaard, aangegeven als δ¹³C en δ¹⁵N en uitgedrukt als promille (‰), wordt gebruikt om de trofische positie van organismen in een voedselweb aan te geven. Hierbij is met name δ¹⁵N belangrijk; δ¹⁵N is gemiddeld 3-5‰ hoger in een predator ten opzichte van zijn prooi. In de hier verzamelde biota varieerde δ¹⁵N van 9 tot 18‰.

Lineaire regressie van log elementconcentratie (o.b.v. drooggewicht) *versus* δ¹⁵N laat voor drie elementen een significante toename zien, namelijk voor selenium, rubidium (Rb) en kwik (Hg). Mangaan (Mn) vertoont als enige een (lichte) significante concentratieafname met toenemend trofisch niveau. Voor alle andere onderzochte elementen (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb en Bi) is de helling van de regressielijn niet significant verschillend van nul: er werd dus voor deze elementen geen biomagnificatie (trofisch niveau-afhankelijke accumulatie) gevonden. Voor dit rapport zijn van belang: V, Co, Mo, Sn, Sb, Ba en Tl. Zie Tabel 25 voor resultaten voor de in dit rapport behandelde elementen (laatste twee kolommen).

Bovenstaand resultaat heeft betrekking op het concentratieverloop in alle beschouwde groepen (POM, fytoplankton, crustaceeën en vissen) van het voedselweb. Binnen de groep crustaceeën en binnen de groep vissen werd voor enkele elementen een significante toename met trofisch niveau vastgesteld. Binnen de groep van de vissen werd voor de in dit rapport onderzochte elementen geen significante biomagnificatie gevonden, behalve voor thallium waar wel een significante biomagnificatie werd vastgesteld.

Tabel 25. Resultaten uit Ikemoto *et al.* (2008).

Element	Helling voor vissen (o.b.v. drooggewicht)	p-waarde	Helling voor ecosysteem ^a (o.b.v. drooggewicht)	p-waarde
V	-0,005	0,928	0,004	0,919
Co	-0,006	0,894	-0,032	0,249
Se	0,039	0,269	0,052	<0,001
Mo	0	0,993	-0,030	0,103
Sn	0,008	0,861	0,007	0,797
Sb	0,006	0,137	-0,021	0,468
Ba	0,015	0,821	-0,066	0,147
Tl	0,118	0,008	0,023	0,326

^aPOM, fytoplankton, crustaceeën en vissen.

Ikemoto *et al.* hebben alle gemeten gehalten gerapporteerd. Uit deze gehalten zijn BAF (bioaccumulation factor) waarden berekend, als C_{org} / C_{water} in $L \cdot kg^{-1}$ (Tabel 26), zowel op basis van drooggewicht als van natgewicht. Een BAF verschilt van een BCF waarde; een BAF wordt in een veldsituatie bepaald, waardoor accumulatie via alle mogelijke routes (opname via water, voedsel, predatie) meegenomen wordt. De BAF waarde heeft dus in principe niet alleen bioconcentratie in zich maar ook biomagnificatie. De bijdrage van biomagnificatie is afhankelijk van de trofische positie van de soort maar ook van de potentie tot biomagnificatie van de stof. Voor de meeste elementen is een dergelijke biomagnificatiepotentiaal niet aangetoond. Hieruit wordt geconcludeerd dat BMF_1 gelijkgesteld kan worden aan 1 (behalve voor thallium, zie tekst onder Tabel 26). In het gebruikte model voor de normaflleiding wordt dus het product $BCF \cdot BMF_1$ vervangen door de veldbepaalde BAF-waarden (met de wetenschap dat $BMF = 1$). De gevonden BAF waarden ondersteunen in grote lijnen de in Appendix 3 genoemde waarden (deze vergelijking is niet uitgebreid geanalyseerd).

Tabel 26. BAFs berekend uit Ikemoto *et al.* (2008).

Element	BAF _{dw} [L.kg ⁻¹ _{dw}] n=1 fytoplankton	BAF _{dw} [L.kg ⁻¹ _{dw}] geomean, n ^a =5 crustaceeën	BAF _{dw} [L.kg ⁻¹ _{dw}] geomean, n ^b =2 vissen	BAF _{ww} [L.kg ⁻¹ _{ww}] n=1 fytoplankton	BAF _{ww} [L.kg ⁻¹ _{ww}] geomean, n ^a =5 crustaceeën	BAF _{ww} [L.kg ⁻¹ _{ww}] geomean, n ^b =2 vissen
V	2002	313	480	76	81	102
Co	12013	6151	4277	456	1596	1076
Se	465	1685	1613	18	437	421
Mo	536	315	180	20	82	47
Sn	5167	1535	1288	196	398	361
Sb	219	59	22	8	15	8
Ba	1321	3924	775	50	1018	132
Tl	2272	3800	2763	86	986	628

– betekent: geen waarde beschikbaar.

^aVijf soorten crustaceeën bemonsterd, het aantal bemonsterde dieren per soort was 1, 2, 3, 5 en 7.

^bNegen soorten vissen bemonsterd, het aantal bemonsterde dieren per soort was 1 (6 x), 2, 3 en 5.

Hoewel bij selenium over de hele voedselketen een significante stijging van de concentratie met het trofische niveau werd waargenomen, is de mate van biomagnificatie gering (1.6-1.8 per trofisch niveau indien één trofisch niveau gelijk wordt gesteld aan een toename in $\delta^{15}N$ van 3.8‰). Binnen de groep van vissen (crustaceeën niet in de regressieanalyse meegenomen) wordt voor selenium geen significante biomagnificatie gevonden. Omdat het doorvergiftigingsmodel dat in de normaflleiding gehanteerd wordt, de route water → vis → predator beschouwt, kan voor dit model worden gesteld dat ook voor selenium BMF_1 gelijk aan 1 is. Eenzelfde effect werd in een trofische studie in de baai van San Francisco waargenomen (Stewart *et al.*, 2004). Bij de zeven groepen vis (zes soorten) die werden bekeken, was er geen correlatie tussen de concentratie selenium en het trofisch niveau. Echter over de hele voedselketen werd ook hier een significante toename van de seleniumconcentratie met het trofisch niveau gevonden. Afhankelijk van de voedselketen (kreeftachtigen of mollusken) was de biomagnificatie hier 1.7 tot 1.9 per trofisch niveau. Een vergelijking van de BAFs met de gegevens van Ikemoto *et al.* is niet mogelijk, omdat er niet tegelijkertijd watermonsters zijn genomen, de concentraties alleen op drooggewicht zijn uitgedrukt en de concentratie in vis alleen in de lever is gemeten.

Voor thallium treedt bij de vissen echter wel een significante biomagnificatie op. Met de gegeven regressielijn van Ikemoto *et al.* kan de BCF bovenaan de voedselketen bepaald worden. Met een maximale waarde voor $\delta^{15}\text{N}$ van 16.9‰ kan een concentratie van 6.79 mg/kg_{ww} worden berekend. De BAF bovenaan de voedselketen voor thallium komt daarmee op 906 L/kg_{ww}. Het verschil in $\delta^{15}\text{N}$ waarden tussen de verschillende vissoorten is in orde van 3 tot 5‰, hetgeen overeenkomt met 1 trofisch niveau.

Een tweede relevante studie die veldgegevens voor BAFs van metalen oplevert is die van Ravera *et al.* (2007). Ravera *et al.* hebben concentraties in mosselen en water gemeten van 13 elementen, waaronder vier die voor dit rapport van belang zijn: Be, V, Co en Mo. Uit deze concentraties kunnen ook BAFs berekend worden, hetgeen door de auteurs ook is gedaan. In Tabel 27 worden de resultaten samengevat. Er zijn mosselen uit twee meren in Noord-Italië gemeten, een oligo-mesotroof (Maggiore) en een eutroof meer (Candia). Hoewel de weefselconcentraties in Tabel 27 zijn uitgedrukt in drooggewicht is voor de berekening van de BAF waarden (door de auteurs) gebruik gemaakt van natgewicht concentraties, door de gemiddelde vochtgehalten van de mosselen uit de twee meren te gebruiken. De BAFs zijn dus uitgedrukt in L·kg⁻¹ natgewicht.

Tabel 27. BAFs voor mosselen (*Unio pictorum*) uit Ravera *et al.* (2007).

Element	gemiddeld mossel weefsel Maggiore mg.kg _{dw} ⁻¹	gemiddeld mossel weefsel Candia mg.kg _{dw} ⁻¹	C _{water} Maggiore [µg.L ⁻¹]	C _{water} Candia [µg.L ⁻¹]	BAF Maggiore [L.kg _{ww} ⁻¹]	BAF Candia [L.kg _{ww} ⁻¹]
Be	0,0215	0,00792	0,00098	0,00019	2275	4821
V	0,65	0,21	0,28	0,12	241	202
Co	0,89	0,59	0,09	0,09	1023	803
Mo	0,53	0,27	0,71	0,19	77	168

Drie van de vier stoffen die door Ravera *et al.* bestudeerd zijn, zijn ook in de studie van Ikemoto *et al.* meegenomen. Uit een vergelijking van Tabel 26 en Tabel 27 blijkt dat de BAF waarden uit deze twee studies in dezelfde ordegroute liggen.

Bioconcentratie (en biomagnificatie) van een metaal kan niet zonder meer worden uitgedrukt in één concentratie-onafhankelijk getal, zoals een BCF voor organische stoffen (Smolders *et al.*, 2007). Metalen kunnen essentieel zijn of niet essentieel en afhankelijk hiervan hebben organismen verschillende mechanismen om met omgevingsconcentraties van een metaal om te gaan. Dit heeft zowel betrekking op de wijze van opname en excretie van metalen, maar ook interne processen (hoe wordt in het organisme met een metaal omgegaan) kunnen per organisme en per metaal verschillen. Ook fysische en chemische eigenschappen (speciatie, lading, ionstraal, enz.) van het metaal kunnen invloed hebben. Bovendien spelen verschillende milieuocondities -in de externe omgeving van het organisme (b.v. pH, opgelost organisch stofgehalte, hardheid) een rol bij de opname. Opname kan bovendien gebeuren via de waterfase, maar ook via het voer, waar weer geheel andere omstandigheden van toepassing zijn. Een overzicht van de factoren die bij metaalaccumulatie een rol spelen wordt gegeven door Schlegel *et al.* (2007). In het algemeen wordt gevonden, dat bioconcentratie bij lage milieuconcentratie hoog is en laag bij hoge milieuconcentratie (b.v. McGeer *et al.*, 2003). Maar deze relaties verschillen per organisme en per metaal. Daarbij spelen, zoals boven beschreven, veel factoren een rol in het bepalen van de uiteindelijke accumulatie. Dit punt wordt in de Fraunhofer methodiek (normstellingsmethodiek onder KRW; Lepper, 2005) ook benoemd (paragraaf 4.4.4, p. 42). Hierin wordt aangegeven dat de vereiste waarden

kunnen worden verkregen uit BCF studies uitgevoerd bij milieurelevante concentraties in het testmedium of door het gebruik van bioaccumulatie factoren (BAF) uit veldstudies.

Tabel 28: Waterconcentraties in Nederland vergeleken met de concentraties uit de twee bioaccumulatiestudies.

Element	C _{water} [µg.L ⁻¹] Mekong; Geomean, n=2	C _{water} [µg.L ⁻¹] Maggiore	C _{water} [µg.L ⁻¹] Candia	C _{water} [µg.L ⁻¹] Nederland ^a ; Range	C _{water} [µg.L ⁻¹] Lobith 2006 ^b 10 ^e percentiel	C _{water} [µg.L ⁻¹] Lobith 2006 ^b Jaargemiddelde	C _{water} [µg.L ⁻¹] Overig 2006 ^c Jaargemiddelde
Be	–	0,00098	0,00019	0,012-0,065	< 0,05	0,06 ^d	<0,01-0,068 ^d
V	1,0	0,28	0,12	2-25	0,785 ^e	1,13 ^e	1,35-2,84 ^d
Co	0,032	0,09	0,09	0,93-4	0,1 ^e	0,159 ^e	0,477-1,04 ^d
Se	0,56	–	–	0,13-1,9	0,076 ^d	0,25 ^d	<1-1,06 ^d
Mo	0,46	0,71	0,19	–	1,1 ^e	2,05 ^e	< 2 ^d
Sn	0,044	–	–	–	< 0,05 ^e	< 0,05 ^e	< 2 ^d
Sb	0,32	–	–	0,1-2,0	< 0,5 ^e	< 0,5 ^e	< 0,5 ^d
Ba	25	–	–	21-150	58,8 ^d	79,4 ^d	67-77,7 ^d
Tl	0,0075	–	–	–	<0,01 ^e	0,0156 ^e	– ^f

^aHoogste en laagste jaargemiddelde concentratie op diverse locaties (2005).

^bJaargemiddelde concentratie gemeten bij Lobith (Rijn). Bron: RIWA (2007).

^cHoogste en laagste jaargemiddelde concentratie gemeten op drie locaties: Nieuwegein (Lekkanaal), Nieuwersluis (Amsterdam-Rijnkanaal), Andijk (IJsselmeer). Bron: RIWA (2007).

^dTotaalgehalte (i.e. gemeten in ongefilterd water)

^eOpgelost gehalte (gemeten na filtratie over 0.45 µm filter).

^fthallium is op deze locaties niet geanalyseerd.

Omdat de accumulatie van metalen in meer of mindere mate concentratie-afhankelijk is, worden ter vergelijking in Tabel 28 gemiddelde concentraties in Nederlands oppervlaktewater gepresenteerd (Van Vlaardingen *et al.*, 2005; RIWA, 2007). De vergelijking laat zien dat voor Se, Sb, Ba en Tl de waterconcentraties in de studie van Ikemoto *et al.* vergelijkbaar zijn met de in Nederland gevonden concentraties, waarbij de concentraties in Nederland voor Ba en Tl iets hoger liggen (een factor 2-3). Voor Mo kan de vergelijking alleen voor Lobith gemaakt worden (daar is duidelijk met andere analysetechnieken gemeten dan op de andere locaties uit 2006): Nederlandse gehalten liggen een factor 1.5-10 boven de gehalten van Ikemoto en Ravera. Voor Sn is de vergelijking lastig omdat de Nederlandse metingen met een hogere detectielimiet (LOD) gerapporteerd worden (dan bij Ikemoto) en er in Nederland geen Sn is aangetroffen boven de LOD. Voor Co zijn concentraties in Nederland gelijk tot 30 keer hoger en voor V en Be zijn concentraties in Nederland respectievelijk 1-250 en 10-350 keer hoger.

Als aangenomen wordt dat (met name voor essentiële elementen) een hogere accumulatie optreedt bij lagere omgevingsconcentratie, betekent dit dat een BAF bepaald bij een veel lagere concentratie dan in Nederland waarschijnlijk een overschatting is van de accumulatie voor Nederlandse situatie. Een BAF bepaald bij een omgevingsconcentratie die overeenkomt met concentraties in Nederland representeert een realistischer schatting van de concentratie in biota. Er wordt nogmaals benadrukt dat voor de hier onderzochte metalen weinig bioaccumulatiegegevens beschikbaar zijn en dat het verre van duidelijk is of en hoe accumulatie varieert, afhankelijk van (bijvoorbeeld) de omgevingsconcentratie (zie ook pagina 48) of het soort organisme dat beschouwd wordt.

4.4 BAF waarden voor de normafleiding

Om MTR waarden voor visconsumptie en doorvergiftiging te kunnen berekenen wordt van de beschikbare BAF waarden het geometrisch gemiddelde berekend. Waar mogelijk zijn gegevens voor mosselen en vissen samengenomen (voor de elementen V, Co en Mo). Voor Tl treedt biomagnificatie op en is de waarde van $906 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (inclusief biomagnificatie) gebruikt; voor uitleg, zie tekst onder Tabel 26). De resulterende BAFs zijn in Tabel 29 gegeven.

Tabel 29: Gemiddelde BAF waarden, gebaseerd op data voor vis en mossel.

Element	geomean BAF [$\text{L}\cdot\text{kg}_{\text{ww}}^{-1}$]	welke data zijn gebruikt voor de BAF berekening
Be	3312	alleen gegevens voor mosselen beschikbaar
V	171	geomean van BAF voor mosselen en vissen
Co	960	geomean van BAF voor mosselen en vissen
Se	421	alleen gegevens voor vissen beschikbaar
Mo	85	geomean van BAF voor mosselen en vissen
Sn	361	alleen gegevens voor vissen beschikbaar
Sb	8	alleen gegevens voor vissen beschikbaar
Ba	132	alleen gegevens voor vissen beschikbaar
Tl	906	op basis van gegevens Ikemoto <i>et al.</i> , zie tekst onder Tabel 26

- Omdat de BAF-waarden voor molybdeen en antimoon kleiner dan 100 zijn, wordt voor deze elementen de route doorvergiftiging niet doorgerekend (zie Hoofdstuk 6). De KRW-guidance stelt een BCF van $100 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ als ondergrens voor deze route.
- Voor thallium treedt biomagnificatie op. Omdat de BAF $< 2000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ is, wordt voor het mariene milieu een BMF_2 van 1 gehanteerd (volgens KRW-methodiek, zie Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007, tabel 12, pagina 63).
- Voor selenium treedt over de hele voedselketen bezien ook biomagnificatie op. Voor vissen is die biomagnificatie echter niet aanwezig. De BMF_1 is daarom op 1 gesteld. Voor de biomagnificatie van vis naar predator is het echter de vraag of hier geen verdere biomagnificatie plaatsvindt. In een uitgebreide studie in het Canadese noordpoolgebied bleken visetende en mosseletende vogels gemiddeld 4,5 tot 5 keer zo'n hoge concentratie selenium te bevatten als planten- en graseters (Braune *et al.*, 1999). Voor de BMF_2 van selenium is uiteindelijk een waarde van 5 gekozen.

5 Afleiding van $MTR_{hh \text{ food, water}}$ (visconsumptie)

Voor de berekening van het $MTR_{hh \text{ food, water}}$ en het $MTR_{hh \text{ food, marien}}$ d.i. het MTR op basis van visconsumptie door de mens, wordt de berekeningswijze gevolgd conform het Fraunhofer richtsnoer (d.i. volgens KRW methodiek), zoals vastgelegd voor het INS kader (Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007, pagina 84 e.v.). De methodiek en berekeningswijze wordt in deze rapportage niet herhaald.

5.1 Bioaccumulatie voor metalen

In de bovengenoemde methodiek wordt eerst een concentratie in vis uitgerekend, deze concentratie wordt $MTR_{hh \text{ food}}$ genoemd, d.i. de maximaal toegestane concentratie in vis, gebaseerd op de orale humane risicogrens. Met behulp van een bioaccumulatiefactor (BCF) en, indien nodig, een biomagnificatiefactor (BMF) wordt de concentratie in vis omgerekend naar een concentratie in water. Deze waterconcentratie wordt dan genoemd: het $MTR_{hh \text{ food, water}}$.

Voor berekening van de uiteindelijke concentratie metaal in water is naast het $MTR_{hh \text{ food}}$ een BCF (in $L \cdot kg^{-1}$) en een BMF (in $kg \cdot kg^{-1}$) nodig. Voor dit doeleinde worden de BAF waarden uit hoofdstuk 4 gebruikt.

5.2 Berekening van $MTR_{hh \text{ food}}$

In Tabel 30 worden de berekende waarden voor het $MTR_{hh \text{ food}}$ gepresenteerd, met daarbij de gebruikte humane risicogrens. De berekende waarden zijn gebaseerd op de Fraunhofer methodiek (KRW) en maken gebruik van een menselijk lichaamsgewicht van 70 kg, een visconsumptie van $0.115 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ en een fractie van 10% van de humaan toxicologische risicogrens die mag worden 'opgevuld' door visconsumptie. Omdat de bioaccumulatiefactoren bepaald zijn in zoet water (zie paragraaf 4.4), en er net als voor de aquatische toxiciteit ook voor bioaccumulatie vanuit water verschillen tussen zoet- en zoutwater kunnen bestaan, kunnen de BAF-waarden niet worden gebruikt om een $MTR_{hh \text{ food, marien}}$ te berekenen. Een MTR waarde in marien water voor de route visconsumptie kan pas worden afgeleid als er betrouwbare BAF-waarden voor het mariene milieu beschikbaar zijn.

Tabel 30. $MTR_{hh \text{ food}}$ voor negen metalen.

Element	MTR_{humaan} [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{bw}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]	$MTR_{\text{hh food}}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{fd}}^{-1}$]	$MTR_{\text{hh food, water}}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]
Be	0,5	30	0,0092
V	2	120	0,71
Co	1,4	85	0,089
Se	5	300	0,72
Mo	10	610	7,2
Sn	2000 ^a	120000 ^a	340 ^a
Sb	0,86	52	6,8
Ba	20	1200	9,3
Tl	0,2	12	0,013

Alle waarden voor $MTR_{hh\ food}$ zijn afgerond op twee significante cijfers.

^aWanneer het herziene $MTR_{humanaan}$ voor Sn van $200\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{bw}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ wordt gebruikt (zie Hoofdstuk 1), wordt het $MTR_{hh\ food}$ $12000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{fd}}^{-1}$ en het $MTR_{hh\ food, water}$ en $MTR_{hh\ food, marien}$ $34\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.3 Vergelijking $MTR_{hh\ food}$ met gemeten concentraties in vissen en mosselen

Tabel 31. Vergelijking $MTR_{hh, food}$ met concentraties in vis en mosselen voor negen elementen.

Element	$MTR_{hh\ food}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{fd}}^{-1}$]	geomean C_{vis} Ikemoto <i>et al.</i> [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{ww}}^{-1}$]	C_{mossel} Ravera <i>et al.</i> L. Maggiore [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{ww}}^{-1}$]	C_{mossel} Ravera <i>et al.</i> L. Candia [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{ww}}^{-1}$]	ratio C_{food} (maximum average)/ $MTR_{hh\ food}$
Be	30	–	2,2	0,92	0,07
V	120	107	67	24	0,9
Co	85	35	92	68	1
Se	300	235	–	–	0,8
Mo	610	21	55	31	0,04
Sn	120000 ^a	16	–	–	0,001
Sb	52	2,4	–	–	0,05
Ba	1200	3287	–	–	3
Tl	12	4,7	–	–	0,4

Alle waarden voor $MTR_{hh\ food}$ zijn afgerond op twee significante cijfers.

– betekent: geen waarde beschikbaar.

^aWanneer het herziene $MTR_{humanaan}$ voor Sn van $200\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{bw}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ wordt gebruikt (zie Hoofdstuk 1), wordt het $MTR_{hh\ food}$ $12000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{fd}}^{-1}$.

In Tabel 31 worden de in dit rapport berekende waarden voor $MTR_{hh\ food}$ vergeleken met gemeten gehalten van de elementen in vis en mosselen, zoals berekend uit de studies van Ikemoto *et al.* en Ravera *et al.* In beide studies worden gemeten gehalten in drooggewicht gerapporteerd, deze zijn omgerekend naar natgewicht met door de auteurs gegeven vochtgehalten. In de laatste kolom is de verhouding tussen het $MTR_{hh\ food}$ en de hoogst gemeten concentratie gegeven.

Voor vier van de negen elementen blijkt dat gemeten gehalten in vis en mosselen aanzienlijk lager liggen dan het $MTR_{hh\ food}$, dit wil zeggen meer dan een ordegrootte verschil. Voor de overige vier elementen liggen de concentraties in vis en mosselen in dezelfde ordegrootte. Voor vanadium, cobalt, selenium en barium zijn individuele gemeten gehalten gevonden die hoger liggen dan het $MTR_{hh\ food}$. Voor thallium liggen de hoogste concentraties net onder het $MTR_{hh\ food}$.

Uit deze vergelijking kan geconcludeerd worden dat voor een aantal elementen concentraties in vis en mosselen worden bereikt die hoger dan (Co, Ba) of dicht bij de volgens de Fraunhofer-methodiek afgeleide veilige waarde in vis liggen, op basis van de humaan-toxicologische grenswaarden. Gezien het feit dat de waterconcentraties uit de studies van Ikemoto en Ravera vergelijkbaar zijn met die in Nederland, worden de gepresenteerde concentraties in organismen als maatgevend gezien. Voor beryllium, vanadium en (in mindere mate) cobalt geldt dit mogelijk in mindere mate omdat de waterconcentraties in Nederland

aanzienlijk hoger zijn dan in de studies waarin de BAF-waarden bepaald zijn. De concentraties van deze elementen in vis en mosselen zullen in Nederlands dus mogelijk nog hoger zijn dan in deze twee studies, hoewel deze waarschijnlijk niet één-op-één toe zullen nemen, vanwege de dalende BAF met toenemende concentratie. Of het laatste effect optreedt en welke relatie daarbij hoort, is voor elk element verschillend en sterk afhankelijk van de wijze waarop fysiologisch met de metalen door organismen wordt omgegaan. Het zou aanbeveling verdienen om na te gaan op welke wijze (welke veiligheidsfactoren) de humane risicolimieten zijn afgeleid (TDI, MTR_{humanaan} of vergelijkbaar) die zijn gebruikt om het $MTR_{\text{hh food}}$ te berekenen.

6 Afleiding van $MTR_{sp, water}$ en $MTR_{sp, marien}$ (doorvergiftiging)

6.1 Werkwijze

Het $MTR_{sp, water}$, d.i. het MTR_{water} op basis van doorvergiftiging, wordt alleen afgeleid wanneer doorvergiftiging voor een gegeven stof relevant wordt geacht. Bij organische stoffen wordt de drempel gelegd bij $BCF > 100 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ of $BMF > 1 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Op basis van de in dit rapport gerapporteerde BAF waarden (zie paragraaf 4.4) wordt deze route voor molybdeen en antimoon niet *getriggerd*. Voor deze twee metalen wordt dus geen MTR_{water} op basis van doorvergiftiging berekend.

Hiervoor wordt de berekeningswijze gevolgd conform het Fraunhofer richtsnoer (d.i. volgens KRW methodiek), zoals vastgelegd voor het INS kader (Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007, pagina 84 e.v.). De methodiek en berekeningswijze wordt in deze rapportage niet herhaald. Een MTR op basis van doorvergiftiging moet ook voor het mariene milieu worden afgeleid. Het MTR heet in dat geval $MTR_{sp, marien}$. Echter, aangezien ook deze norm is gebaseerd op de bioaccumulatiefactoren en er geen specifieke BAFs voor het mariene milieu aanwezig zijn, wordt het $MTR_{sp, marien}$ hier niet afgeleid.

Voor de berekening van een MTR in water op basis van doorvergiftiging zijn nodig:

- chronische toxiciteitsgegevens voor vogels en zoogdieren, bij voorkeur bepaald in orale (dieet) studies, uitgedrukt als NOAEL.
- Uit de NOAELs wordt een $MTR_{oral, min}$ afgeleid. Hiervoor wordt (indien nodig) een conversiefactor gebruikt om een NOAEL in $\text{mg}\cdot\text{kg}_{bw}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ naar $\text{mg}\cdot\text{kg}_{fd}^{-1}$ om te rekenen. Er wordt een veiligheidsfactor toegepast om te extrapoleren van lab naar veld, interspecies variatie en van subacute effecten naar chronische effecten. De conversiefactoren en veiligheidsfactoren die zijn gebruikt, zijn gelijk aan die uit de Fraunhofer (KRW) methodiek, die weer gelijk is aan de EU-TGD (EC (JRC), 2003) in Tabel 22, p. 129 en Tabel 23, p. 130.

In het kader van deze notitie is niet gezocht naar chronische toxiciteitsgegevens van de negen metalen voor vogels en zoogdieren. Om toch een indicatie te kunnen geven is gebruik gemaakt van de NOAEL uit de studie waarop de humaan toxicologische risicogrens is gebaseerd. Dit is alleen mogelijk wanneer deze op een zoogdierstudie is gebaseerd, wat niet altijd het geval is (soms zijn humaan-toxicologische gegevens gebruikt). Op deze manier wordt toxiciteit voor vogels niet in beschouwing genomen.

De NOAEL werd vervolgens omgerekend naar een concentratie in $\text{mg}\cdot\text{kg}_{fd}^{-1}$ en vervolgens naar een $MTR_{oral, min}$ met de boven beschreven methodiek.

6.2 Afleiding $MTR_{\text{oral, min}}$, $MTR_{\text{sp, water}}$, $MTR_{\text{sp, marien}}$

Tabel 32 laat de afleiding van het $MTR_{\text{oral, min}}$ zien, inclusief de onderliggende NOAEL en gebruikte conversie- en assessmentfactoren.

Tabel 32. Afleiding van $MTR_{\text{oral, min}}$ op basis van de NOAEL uit het MTR_{humaan} .

Element	NOAEL [mg.kg _{bw} ⁻¹ .d ⁻¹]	Species	Testduur	Eindpunt	Conversie- factor (TGD)	Assessment- factor (TGD)	$MTR_{\text{oral, min}}$ [mg.kg _{fd} ⁻¹]
Be	0,54	rat	lifetime	geen effect ^a	20	30	0,360
V	2,1 ^b	rat	60 d	reproductie	20	90*10 ^b	0,0467
Co	n.a. ^c						n.a. ^c
Se	0,076	muis	n.g.	reproductie	8,3	30	0,021
Mo	–	–	–	–	–	–	–
Sn	32	rat	90 d	haematologie	20	90	7,11
Sb	–	–	–	–	–	–	–
Ba	5,1	rat	16 maand	groei	20	30*10 ^b	3,40
Tl	0,2	rat	90 d	geen effect ^d	20	90	0,0444

n.a. = niet afgeleid; – = route niet getriggerd: BCF < 100 L.kg⁻¹.

^aSlechts één testconcentratie waarbij geen effecten werden gezien.

^bDeze waarde is een LOAEL. Er is een extra veiligheidsfactor van 10 gebruikt om de LOAEL naar de NOAEL te extrapoleren (idem als bij afleiding MTR_{humaan}).

^cVoor cobalt zijn geen chronische orale studies met zoogdieren of vogels beschikbaar. Er kan geen MTR_{oral} worden afgeleid.

^dGeen effect bij hoogst geteste concentratie (drie concentraties+controle); slechts effect op enkele bloedparameters.

Tabel 33 laat de $MTR_{\text{oral, min}}$ waarden zien (nu uitgedrukt in $\mu\text{g.kg}_{\text{fd}}^{-1}$) en de berekende waarden voor $MTR_{\text{sp, water}}$. Hiervoor is gebruik gemaakt van de BAF waarden uit Hoofdstuk 4.

Tabel 33. Berekening van $MTR_{sp, water}$.

Element	$MTR_{oral, min}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}_{fd}^{-1}$]	$MTR_{sp, water}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
Be	360	0.11
V ^a	46,7	0.27
Co	n.a. ^b	n.a. ^b
Se	21,0	0.050
Mo	–	–
Sn	7111	20
Sb ^c	–	–
Ba	3400	26
Tl	44,4	0.049

n.a. = niet afgeleid; – = route niet getriggerd: $BCF < 100 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$.

^aVoor vanadium is geen $MTR_{eco, water}$ afgeleid omdat er te weinig ecotoxiciteitgegevens beschikbaar waren.

^bVoor cobalt is de humane norm niet afgeleid op basis van een zoogdierstudie.

^cVoor antimoon is geen $MTR_{eco, water}$ beschikbaar omdat gewacht wordt op afronding van de Europese risicobeoordeling (EU-RAR).

7 Normen voor KRW prioritaire metalen

Onder de 33 KRW-geprioriteerde stoffen bevinden zich ook een viertal metalen: cadmium, lood, kwik en nikkel. Normvoorstellen voor deze metalen zijn ook gedaan volgens de KRW (Fraunhofer) methodiek, waarvan de technisch-wetenschappelijke onderbouwing is gerapporteerd in *fact sheets*. In dit hoofdstuk zal eerst worden toegelicht hoe in de *fact sheets* voor deze vier metalen is omgegaan met de concentratie-afhankelijkheid van BCF. In de concept-dochterrichtlijn 'prioritaire stoffen'⁴ (EC, 2006) worden normen voor de KRW geprioriteerde stoffen gegeven. In het volgende zal kort worden toegelicht hoe met de normvoorstellen uit de *fact sheets* is omgegaan.

7.1 Metalen in KRW *fact sheets*

7.1.1 Cadmium, Cd (Anonymus, 2005a)

Visconsumptie. Er zijn veel bioaccumulatiegegevens verzameld en met behulp van een $BCF_{\text{fish, edible}}$ (BCF voor eetbare delen van de vis) is de $QS_{\text{hh food}}$ uit EC 466/2001 doorgerekend naar een waterconcentratie. Dit leidt tot een hogere concentratie in water dan de $PNEC_{\text{eco}}$. In de uiteindelijke tabel is bij de norm o.b.v. visconsumptie een gehalte in vis gepresenteerd in plaats van een gehalte in water. Voor de norm in biota is een wettelijk vastgelegd gehalte uit CR (EC) 466/2001 genomen.

De uiteindelijk gerapporteerde *overall* AA-QS (quality standard) is gebaseerd op directe (eco)toxiciteit en deze is, zoals gezegd, beschermend voor de route visconsumptie.

Doorvergiftiging. Gebruik van de maximaal gevonden BCF_{vis} , *in het veld bepaald* op de $PNEC_{\text{oral}}$ (= de concentratie in prooi die niet overschreden mag worden) leidt niet tot een lagere waterconcentratie dan de $PNEC_{\text{aquatic}}$, welke dus beschermend wordt geacht voor doorvergiftiging.

De uiteindelijk gerapporteerde QS (quality standard) voor doorvergiftiging is gerapporteerd in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vis (prooi), zoals ook in deze rapportage wordt voorgesteld. De concentratie in water wordt in de KRW rapportage tussen haakjes gegeven. Bij de afleiding van de *overall* AA-QS wordt aangegeven dat ter voorkoming van doorvergiftiging, de AA-QS de $0,26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ niet mag overschrijden.

7.1.2 Lood, Pb (Anonymus, 2005b)

Visconsumptie. Voor Pb is een gehalte in vis gepresenteerd in plaats van een $QS_{\text{hh food, water}}$. Hiervoor is een wettelijk vastgelegd gehalte uit CR (EC) 466/2001 genomen. De uiteindelijk gerapporteerde QS (quality standard) voor visconsumptie is gerapporteerd in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vis en niet doorgerekend in water. Reden hiervoor is de variatie in BCF in en tussen taxa en de mogelijkheid tot regulatie door organismen.

⁴ De dochterrichtlijn is recent (juni 2008) definitief geworden. De wetstekst was op het moment van rapporteren nog niet voorhanden, daarom is in dit rapport uitgegaan van de meest recente conceptversie.

Doorvergiftiging. Voor Pb is vastgesteld dat biomagnificatie niet relevant is. Er zijn veel bioaccumulatiegegevens beschikbaar. Gebruik van (geometrisch gemiddelde) BCFs voor verschillende taxa (i.e. vissen, mollusken, crustaceeën, insecten en een mengsel van deze vier) leidt tot concentraties in water die lager zijn dan de $PNEC_{aquatic}$, welke dus niet beschermend is voor doorvergiftiging. Echter, vanwege onzekerheid en variatie in BCF-waarden is de QS uitgedrukt in biota. De uiteindelijk gerapporteerde QS (quality standard) voor doorvergiftiging is gerapporteerd in $mg \cdot kg^{-1}$ vis (prooi) en niet doorgerekend naar water.

Een *overall* AA-QS (water) werd nog niet afgeleid ‘due to the ongoing voluntary risk assessment’ (d.w.z. het opstellen van de EU-RAR).

7.1.3 Kwik, Hg (Anonymus, 2005c)

Visconsumptie. Voor Hg is een gehalte in vis gepresenteerd in plaats van een $QS_{hh \text{ food, water}}$. Hiervoor is een wettelijk vastgelegd gehalte uit CR (EC) 466/2001 genomen. De uiteindelijk gerapporteerde QS (quality standard) voor visconsumptie is gerapporteerd in $mg \cdot kg^{-1}$ vis en niet doorgerekend in water.

Doorvergiftiging. Vanwege grote onzekerheid en hoge variatie in BCF-waarden is de QS voor Hg uitgedrukt in biota. Aangedragen wordt nog, dat ook de U.S. EPA een norm in vis heeft gesuggereerd.

De uiteindelijk gerapporteerde QS (quality standard) voor doorvergiftiging is gerapporteerd in $\mu g \cdot kg^{-1}$ vis (prooi).

Er is een *overall* waternorm (de AA-QS), die is gebaseerd op directe (eco)toxische effecten. Daarnaast wordt een tweede AA-QS gepresenteerd die beschermend is voor doorvergiftiging en deze AA-QS is uitgedrukt in $\mu g \cdot kg^{-1}$ prooi (niet als een concentratie in water).

7.1.4 Nikkel, Ni (Anonymus, 2005d)

Visconsumptie. De $QS_{sec \text{ pois water}}$ (concentratie in water op basis van doorvergiftiging) wordt beschermend geacht voor de route visconsumptie. Argumentatie: Voor Ni is een gehalte in vis berekend ($QS_{hh \text{ food}}$), dat net iets lager ligt dan het gehalte in prooi dat voor de route doorvergiftiging is berekend ($QS_{sec \text{ pois biota}}$). Omdat $QS_{sec \text{ pois biota}}$ berekend is op basis van doorvergiftiging via mosselen en deze meestal geen 100% van het humane visconsumptie-dieet uitmaken, wordt de $QS_{sec \text{ pois water}}$ ook beschermend geacht voor de mens. De uiteindelijk voorgestelde QS voor visconsumptie is gerapporteerd in $mg \cdot kg^{-1}$ vis.

Doorvergiftiging. Er is een review van literatuur omtrent bioconcentratie voorhanden. Er kon een *worst-case* en een *realistic worst-case* BCF worden geselecteerd. Hiermee worden twee concentraties in water berekend die, in het geval van Ni slechts weinig uiteen liggen 2.1-2.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Beide zijn echter lager dan de QSwater (op basis van ecotoxiciteit) van 3.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. De uiteindelijk gerapporteerde QS voor doorvergiftiging is gerapporteerd in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vis (prooi) en in water.

Een *overall* AA-QS werd nog niet afgeleid ‘due to the ongoing risk assessment’ (d.w.z. het opstellen van de EU-RAR).

7.2 Dochterrichtlijn prioritaire stoffen

7.2.1 Normen

Cadmium

Voor Cd is het AA-QS voorstel uit de factsheet overgenomen. Deze waarde (waterconcentratie) is beschermend voor de routes visconsumptie en doorvergiftiging. Voor Cd is geen norm in biota opgenomen in de dochterrichtlijn.

Kwik

Voor Hg is het AA-QS voorstel uit de factsheet overgenomen. Deze waarde (waterconcentratie) geldt voor opgelost Hg en is gebaseerd op directe ecotoxiciteit, niet op de routes visconsumptie en doorvergiftiging. Voor visconsumptie en doorvergiftiging is een norm in biota in de dochterrichtlijn opgenomen (20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ vis), die voor beide routes beschermend is. N.B. Deze norm geldt voor methyl-Hg.

Lood

Voor Pb is de hoogste van twee AA-QS-waarden uit de fact sheet overgenomen. Dit is een waterconcentratie, gebaseerd op totaalconcentraties Pb (niet de toegevoegd risico-benadering). Voor Pb is geen norm in biota opgenomen in de dochterrichtlijn. Er wordt het voorbehoud gemaakt dat de normen voor Pb mogelijk herzien moeten worden omdat de risicoanalyses nog niet zijn afgerond.

Nikkel

Voor Ni is de AA-EQS gelijkgesteld aan de drinkwaternorm (dit is een wettelijk vastgelegde waarde uit 98/83/EC). De reden hiervoor is dat in de fact sheet voor Ni ook geen definitief voorstel voor een AA-QS is gedaan, omdat de EU-RAR nog niet was afgerond. Voor Ni is geen norm in biota opgenomen in de dochterrichtlijn. Er wordt het voorbehoud gemaakt dat de normen voor Ni mogelijk herzien moeten worden omdat de risicoanalyses nog niet zijn afgerond.

7.2.2 Normen in biota in de dochterrichtlijn

In de huidige versie van de concept-dochterrichtlijn ‘prioritaire stoffen’ (EC, 2006) zijn voor drie stoffen waarden in biota opgenomen, te weten voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en methyl-kwik (Artikel 2.3).

Artikel 2.3. “De lidstaten zorgen ervoor dat de volgende concentraties van hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en kwik in weefsel (nat gewicht) van vissen, weekdieren, schaaldieren en andere biota niet worden overschreden:

- a) 10 µg/kg voor hexachloorbenzeen,
- b) 55 µg/kg voor hexachloorbutadieen,
- c) 20 µg/kg voor methylkwik.

Voor de monitoring van de naleving van de milieukwaliteitsnormen voor de in de eerste alinea vermelde stoffen voeren de lidstaten een strengere norm voor water ter vervanging van de in deel A van bijlage I vermelde norm in of stellen zij een aanvullende norm voor biota vast.”

Hierbij wordt dus voor de lidstaten de mogelijkheid opengelaten om de norm voor doorvergiftiging en visconsumptie alsnog om te rekenen naar een norm in water.

Bovenstaande artikel uit de wetstekst geldt voor de drie met name genoemde stoffen. Over de mogelijkheid tot vaststelling van normen in biota voor de overige stoffen wordt in de concept-dochterrichtlijn het volgende gemeld.

In de Toelichting op de wetstekst:

“Een aantal MKN moet eventueel op korte termijn al worden herzien in het licht van de resultaten van lopende risicoanalyses op grond van andere communautaire regelgeving. Met name moet rekening worden gehouden met een herziening van de voorlopige MKN voor nikkel en lood, aangezien de desbetreffende resultaten van de nog aan de gang zijnde risicoanalyses niet door de Commissie kunnen worden voorspeld.”

In de Overwegingen van de hoofdtekst (2006/0129 (COD)) punt 10:

“Bij gebrek aan uitgebreide en betrouwbare informatie over concentraties van prioritaire stoffen in biota en sedimenten op communautair niveau en gezien het feit dat informatie over oppervlaktewater een afdoende basis lijkt te vormen om een verstrekkende bescherming en een effectieve beheersing van verontreiniging te waarborgen, dient de vaststelling van MKN-waarden in deze fase tot uitsluitend oppervlaktewateren beperkt te blijven. Voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en kwik kan de bescherming tegen indirecte effecten en secundaire vergiftiging echter niet alleen door MKN voor oppervlaktewateren op communautair niveau worden gewaarborgd. In die gevallen dienen derhalve MKN voor biota te worden vastgesteld” En:

“Bovendien is het aan de lidstaten om MKN voor sedimenten of biota vast te stellen wanneer dit als aanvulling op de op communautair niveau vastgestelde MKN nodig en terecht is.”

7.3 Conclusies

In de fact sheets wordt per metaal verschillend omgegaan met het gebruik van BCF waarden voor het afleiden van normen voor de routes doorvergiftiging en visconsumptie. Dit hangt af van het soort metaal (essentieel of niet), de beschikbare gegevens en de variatie in de BCF waarden. Zo zijn voor Cd wel waarden in water voorgesteld, maar voor Pb niet. De dochterrichtlijn spreekt een voorlopige voorkeur uit voor normen in water, maar staat ook toe dat lidstaten aanvullend normen in biota vaststellen.

Geconcludeerd kan worden, dat per metaal bekeken moet worden of doorberekening naar een norm water op grond van de gegevens en eigenschappen van het metaal onderbouwd kan plaatsvinden. Een norm in biota voorstellen is mogelijk, maar het zal een beleidskeuze moeten zijn of een norm in biota wenselijk is.

8 Selectie van het MTR_{water} en MTR_{marien}

Voor de negen elementen zijn vier MTR-waarden voor het zoetwatercompartiment afgeleid: $MTR_{\text{dw, water}}$, $MTR_{\text{eco, water}}$, $MTR_{\text{hh food, water}}$ en $MTR_{\text{sp, water}}$. Bij de selectie van het MTR_{water} wordt het $MTR_{\text{dw, water}}$ om beleidsmatige redenen buiten beschouwing gelaten (zie Hoofdstuk 2). Tabel 34 laat de drie overige MTR-waarden zien, die zijn afgeleid in Hoofdstuk 3, 5 en 6. In de tabel zijn ook de achtergrondconcentraties (C_b) opgenomen. Bij de afleiding van het $MTR_{\text{eco, water}}$ wordt C_b na de afleiding van het $MTT_{\text{eco, water}}$ opgeteld (gebruik toegevoegd-*risicobenadering*). Bij de afleiding van het $MTR_{\text{hh food, water}}$ en het $MTR_{\text{sp, water}}$ is de toegevoegd-*risicobenadering* niet van toepassing. Deze waarden kunnen dus lager uitkomen dan C_b .

Opgemerkt wordt nog dat het $MTR_{\text{hh food, water}}$ en het $MTR_{\text{sp, water}}$ voor S_b voorlopige waarden zijn. Informatie uit de EU-RAR voor S_b (nog in concept-stadium) voor wat betreft doorvergiftiging is bij de afleiding in dit rapport nog niet betrokken.

De laagste MTR-waarde per element is vetgedrukt weergegeven. MTR_{water} -waarden lager dan C_b zijn cursief weergegeven (laatste kolom).

Tabel 34. Selectie MTR_{water} .

Element	C_b [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTR_{\text{eco, water}}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTR_{\text{hh food, water}}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTR_{\text{sp, water}}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	MTR_{water} [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
Be	0,017	0,097	0,0092	0,11	<i>0,0092</i>
V	0,82	n.a. ^a	0,71	0,27	n.a. ^a
Co	0,19	0,69	0,089	n.a. ^b	<i>0,089</i>
Se	0,041	1,3	0,72	0,050	0,050
Mo	1,3	341	7,2	–	7,2
Sn	0,0082	0,61	340 ^c	20	0,61
Sb	0,29	n.a. ^d	6,8	–	n.a. ^d
Ba	73	102	9,3	26	9,3
Tl	0,038	0,20	0,013	0,049	<i>0,013</i>

n.a. = niet afgeleid; – = route niet getriggerd: $BCF < 100 \text{ L.kg}^{-1}$.

^aVoor vanadium is geen $MTR_{\text{eco, water}}$ afgeleid omdat er te weinig ecotoxiciteitgegevens beschikbaar waren.

^bVoor cobalt is de humane norm niet afgeleid op basis van een zoogdierstudie. Er kon geen $MTR_{\text{sp, water}}$ worden afgeleid.

^cWanneer het herziene MTR_{humanaan} voor tin van $200 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ wordt gebruikt (zie Hoofdstuk 1), wordt het $MTR_{\text{hh food}}$ $12000 \mu\text{g.kg}_{\text{fd}}^{-1}$ en het $MTR_{\text{hh food, water}}$ $34 \mu\text{g.L}^{-1}$.

^dVoor antimoon is geen $MTR_{\text{eco, water}}$ beschikbaar omdat gewacht wordt op afronding van de Europese risicobeoordeling (EU-RAR). Om dezelfde reden kunnen $MTR_{\text{hh food, water}}$ en $MTR_{\text{sp, water}}$ nog veranderen.

9 Afleiding $MAC_{eco, water}$ en $MAC_{eco, marien}$

9.1 Methode $MAC_{eco, water}$

Voor de afleiding van de $MAC_{eco, water}$ is de methodiek gevolgd conform het Fraunhofer richtsnoer (d.i. volgens KRW methodiek), zoals vastgelegd voor het INS kader (Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007). De $MAC_{eco, water}$ wordt afgeleid op basis van acute toxiciteitsgegevens. Hiervoor zijn de gegevens uit RIVM rapport 601501029 (Van Vlaardingen *et al.*, 2005) gebruikt, zoals weergegeven (toxiciteitsgegevens voor zoetwater- en zoutwaterorganismen) in Hoofdstuk 3. Omdat voor antimoon een EU-RAR wordt opgesteld (nog niet afgerond), wordt de afleiding van de $MAC_{eco, water}$ uitgesteld tot deze EU-RAR een definitieve status heeft.

Omdat bij metalen de toegevoegd-risico-benadering wordt gebruikt, moet een achtergrondconcentratie (C_b) worden opgeteld bij de waarde die wordt afgeleid op basis van toxiciteitsgegevens. Analoog aan de terminologie bij de toegevoegd-risico-benadering voor andere compartimenten wordt deze toelaatbare toevoeging hier de $MAA_{eco, water}$ genoemd: de ‘*maximal acceptable addition for the water ecosystem*’.

Er geldt dan: $MAC_{eco, water} = C_b + MAA_{eco, water}$

In het navolgende worden stapsgewijs de punten langsgelopen die voor de $MAC_{eco, water}$ van belang zijn.

1. Voor antimoon wordt geen $MAC_{eco, water}$ afgeleid omdat gewacht wordt op afronding van de EU-RAR.
2. De basisset (acute data voor drie taxa: algen, *Daphnia* (kreeftachtigen), vissen) moet compleet zijn. Voor vanadium is dit niet het geval (zie overzicht Tabel 35). Acute gegevens voor algen ontbreken, terwijl chronische toxiciteitsgegevens voor algen wel beschikbaar zijn. De chronische toxiciteitsgegevens voor vanadium laten zien dat algen mogelijk de gevoeligste groep van organismen zijn. Vanwege het ontbreken van gegevens voor algen kan een $MAC_{eco, water}$ voor vanadium niet worden afgeleid.

Welke veiligheidsfactor moet worden gebruikt om de $MAC_{eco, water}$ af te leiden?

3. Voor geen van de metalen kan de veiligheidsfactor verlaagd worden tot 10. Hiervoor moet gelden dat er: én geen potentie tot bioaccumulatie is én de interspecies variatie laag is of het werkingsmechanisme bekend is. In Tabel 35 is de ratio tussen het laagste en hoogste acute toxiciteitsgetal voor de onderzochte metalen gepresenteerd, als maat voor de interspecies-variantie. Hieruit blijkt voor alle metalen een hoge spreiding in acute toxiciteitsgegevens wordt gevonden. Het enige metaal waarvoor bioaccumulatie niet lijkt op te treden (op grond van de beperkte data die nu voorhanden waren; zie Appendix 2) is beryllium, maar ook voor beryllium is de interspecies-variantie niet laag en mag dus geen veiligheidsfactor van 10 worden toegepast.
4. Normaliter wordt een veiligheidsfactor van 100 op het laagste acute toxiciteitsgetal toegepast (*default*). De veiligheidsfactor kan worden verhoogd tot 1000 wanneer er: én potentie is tot bioaccumulatie én de interspecies-variantie hoog is. Echter, de gegevens omtrent bioaccumulatie die gevonden zijn kunnen -per metaal- sterk verschillen per taxon. Het lijkt niet zinnig om een verhoogde veiligheidsfactor toe te passen op een laagste toxiciteitsgetal voor planten wanneer bioaccumulatie voor vissen is gevonden. Er is besloten om een veiligheidsfactor van 100 toe te passen om de $MAC_{eco, water}$ te berekenen.

9.2 Methode $MAC_{eco, marien}$

Voor de $MAC_{eco, marien}$ is geen methodiek beschreven in de INS guidance (Van Vlaardingen and Verbruggen, 2007). De door het RIVM gehanteerde methodiek is identiek aan die voor de MAC_{eco} voor zoet water, echter de veiligheidsfactoren die voor de afleiding van de $MAC_{eco, marien}$ worden gebruikt zijn hoger dan die voor zoet water. De verhoging van de veiligheidsfactoren zoals gebruikt voor het afleiden van het MTR_{marien} (vastgelegd in INS en KRW guidance) wordt ook voor de $MTR_{eco, marien}$ toegepast.

Dat betekent in de praktijk een extra factor 10 wanneer geen toxiciteitsgegevens voor additionele mariene taxa aanwezig zijn. Wanneer deze gegevens wel beschikbaar zijn, wordt de extra veiligheidsfactor verlaagd.

9.3 Afleiding $MAC_{eco, water}$

Tabel 35. INDICATIEVE berekening van de $MAC_{eco, water}$ voor negen metalen.

Element	Base set complete?	lowest L(E)C50 [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	species	Ratio highest/ lowest L(E)C50	BCF>100?	gebruikte AF ^a	C_b [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MAA_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	indicatief $MAC_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MTR_{eco, water}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
Be	Y	81,3	pisces	123	Nee	100	0,017	0.813	0,83	0,097
V	N	370	pisces	n.a.	Ja	n.a.	0,82	n.a.	n.a.	n.a.
Co	Y	136	macrophyta	9391	Ja	100	0,19	1,36	1,6	0,69
Se	Y	246 (=HC ₅) ^b	n.v.t. ^c	1549	Ja	10 ^b	0,041	24,6	25	1,3
Mo	Y	11600	algae	649	Ja	100	1,3	116	120	341
Sn	Y	3600	insecta	82	Ja	100	0,0082	36,0	36	0,60
Sb	n.a. ^c	n.a. ^c	n.a. ^c	n.a. ^c	Ja	100	0,29	n.a. ^c	n.a. ^c	n.a. ^c
Ba	Y	14800	platyhelminthes	39	Ja	100	73	148	220	102
Tl	Y	76	crustacea	2034	Ja	100	0,038	0,762	0,80	0,20

Noten

n.a. = niet afgeleid.

Indicatieve $MAC_{eco, water}$ waarden lager dan het $MTR_{eco, water}$ zijn vetgedrukt weergegeven.

^aAF = veiligheidsfactor. Ter verkenning is gerekend met een factor 100, omdat 10 niet ondersteund werd door de gegevens (zie paragraaf 9.1).

^bVoor Se zijn dermate veel acute toxiciteitsgegevens aanwezig dat een SSD kon worden afgeleid (zie paragraaf 9.1, punt 5). Op de HC₅ is een veiligheidsfactor van 10 toegepast.

^cVoor antimoon bestaat een draft EU-RAR. Met afleiden van milieurisicogrenzen wordt gewacht tot de EU-RAR is afgerond.

9.3.1 Selenium

Voor selenium zijn genoeg acute toxiciteitsgegevens beschikbaar om een soortgevoeligheidsverdeling (SSD) te berekenen. Uit de tabel met geaggregeerde acute toxiciteitsgegevens volgen 49 waarden voor de volgende taxonomische groepen: bacteriën, cyanobacteriën, protozoën, algen, macrofyten, rotiferen, crustaceën, insecten, anneliden, vissen en amfibieën. Hiermee wordt voldaan aan de criteria die in de KRW methodiek worden gesteld. Er wordt een lognormale soortgevoeligheidsverdeling door deze toxiciteitsgegevens berekend, waarvan de vijfde percentiel (HC_5) wordt berekend. De *default* veiligheidsfactor die op de HC_5 wordt toegepast is een factor 10. Zie verder paragraaf 9.6.1.

9.3.2 Molybdeen

Voor molybdeen zijn nieuwe toxiciteitsgegevens aangeleverd, zie paragraaf 3.7.1. Acute toxiciteitsgegevens voor molybdeen zijn niet in de rapportage van Van Sprang en Heijerick verwerkt; in genoemd rapport is alleen een herziening van de chronische ecotoxiciteitsgegevens gegeven. In een aantal van de door EURAS aangeleverde studies zijn wel acute toxiciteitsgegevens gerapporteerd, namelijk voor algen, platwormen, kreeftachtigen, insecten en vissen (Rodríguez, 2007a; Rodríguez, 2007b; Canton *et al.*, In prep.). Deze gegevens zijn aan de toxiciteitsgegevens uit RIVM rapport 601501029 toegevoegd, aangepaste toxiciteitstabellen bevinden zich in Appendix 1. Op basis van de verzamelde toxiciteitsgegevens lijken algen de meest gevoelige groep van organismen te zijn. In Van Sprang en Heijerick wordt een recent uitgevoerde toxiciteitsstudie met molybdeen en een groenalg gerapporteerd (Rodríguez, 2007b). Deze studie is door het RIVM geëvalueerd en bruikbaar bevonden. Rodríguez *et al.* (2007b) rapporteren dat de toxiciteitstest met de groenalg *Pseudokirchneriella subcapitata* tweemaal is uitgevoerd volgens dezelfde methode, maar met twee verschillende media: US EPA- en OECD201-medium. Dit leverde EC_{50} -waarden op van $129,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (US EPA) en $11,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (OECD). EC_{50} -waarden zijn gebaseerd op groeisnelheid van de algen, op gemeten, opgelost Mo en niet gecorrigeerd voor achtergrondgehalte. Beide algen-media bevatten molybdeen als sporenelement, maar de achtergrondconcentratie molybdeen is in beide media gelijk en bedraagt $2,8 \text{ } \mu\text{g Mo.L}^{-1}$, hetgeen verwaarloosbaar is ten opzichte van de hoogte van de EC_{50} . Vanwege het grote verschil in EC_{50} worden de twee EC_{50} waarden niet gemiddeld.

Met het toevoegen van deze twee EC_{50} s voor algen is de basisset (acute data voor algen, crustaceën en vissen) compleet. De EC_{50} van $11,6 \text{ mg.L}^{-1}$ voor *P. subcapitata* is de laagste waarde en zal worden gebruikt om de $MAC_{\text{eco, water}}$ af te leiden.

9.4 Afleiding $MAC_{\text{eco, marien}}$

9.4.1 Beryllium

Voor beryllium is geen complete basisset beschikbaar (geen L(E) EC_{50} voor vis, crustaceën en algen). Er kan geen $MAC_{\text{eco, marien}}$ worden afgeleid.

9.4.2 Vanadium

Voor vanadium is geen complete basisset beschikbaar (geen EC_{50} voor algen). Er kan geen $MAC_{\text{eco, marien}}$ worden afgeleid.

9.4.3 Cobalt

Voor cobalt is een complete basisset beschikbaar. Behalve de basisset zijn er gegevens beschikbaar voor twee additonen taxonomische groepen met een specifiek mariene levenswijze. Daarom wordt op de laagste L(E)C50 ($21 \mu\text{g.L}^{-1}$ voor *Vibrio harveyi*) een veiligheidsfactor van 100 toegepast. De $\text{MAC}_{\text{eco, marien}}$ is $21/100 = 0.21 \mu\text{g.L}^{-1}$.

9.4.4 Selenium

Voor selenium is geen complete basisset beschikbaar, omdat een L(E)C50 waarde voor algen ontbreekt. De chronische waarden voor algen die wel beschikbaar zijn, kunnen ter vervanging van de acute L(E)C50 waarden dienen. Behalve voor de aangevulde basisset zijn er gegevens beschikbaar voor twee additionele taxonomische groepen met een specifiek mariene levenswijze. Daarom wordt op de laagste L(E)C50 ($260 \mu\text{g.L}^{-1}$ voor een *mollusk*) een veiligheidsfactor van 100 toegepast. De $\text{MAC}_{\text{eco, marien}}$ is $260/100 = 2.6 \mu\text{g.L}^{-1}$.

9.4.5 Molybdeen

Voor molybdeen is geen complete basisset beschikbaar (geen EC50 voor algen). Er kan geen $\text{MAC}_{\text{eco, marien}}$ worden afgeleid.

9.4.6 Tin

Voor tin is geen complete basisset beschikbaar (geen LC50 voor vis). Er kan geen $\text{MAC}_{\text{eco, marien}}$ worden afgeleid.

9.4.7 Antimoon

Voor antimoon is de afleiding van milieurisicogrenzen uitgesteld tot er een *final draft* van de EU-RAR voor antimoon (diantimoon-trioxide) beschikbaar is.

9.4.8 Barium

Voor barium is geen complete basisset beschikbaar (geen L(E)C50 voor algen en vis). Er kan geen $\text{MAC}_{\text{eco, marien}}$ worden afgeleid.

9.4.9 Thallium

Voor thallium is een complete basisset beschikbaar. Daarom wordt op de laagste EC50 ($340 \mu\text{g.L}^{-1}$ voor *D. brightwelli*) een veiligheidsfactor van 1000 toegepast. De $\text{MAC}_{\text{eco, marien}}$ is $340/1000 = 0.34 \mu\text{g.L}^{-1}$.

9.5 Resultaten

Tabel 36. Voorgestelde $MAC_{eco, water}$ - en $MAC_{eco, marien}$ -waarden voor negen elementen.

Element	$MAC_{eco, water}$ [$\mu g \cdot L^{-1}$]	$MAC_{eco, marien}$ [$\mu g \cdot L^{-1}$]
Be	0,83	n.a. ^a
V	n.a. ^a	n.a. ^d
Co	1,6	0.21
Se	25	2.6
Mo	341 ^b	n.a. ^d
Sn	36	n.a. ^d
Sb	n.a. ^c	n.a. ^d
Ba	220	n.a. ^d
Tl	0,80	0.34

Noten

n.a. = niet afgeleid.

^aBasisset acute toxiciteitsgegevens niet volledig.

^bOmdat de $MAC_{eco, water}$ lager was dan het $MTR_{eco, water}$ wordt de MAC gelijkgesteld aan het $MTR_{eco, water}$.

^cVoor antimoon bestaat een draft EU-RAR. Met afleiden van milieurisicogrenzen wordt gewacht op de afronding van de EU-RAR.

9.5.1 $MAC_{eco, water}$ voor beryllium, cobalt, molybdeen, tin, barium en thallium

9.6 In Afleiding $MAC_{eco, water}$

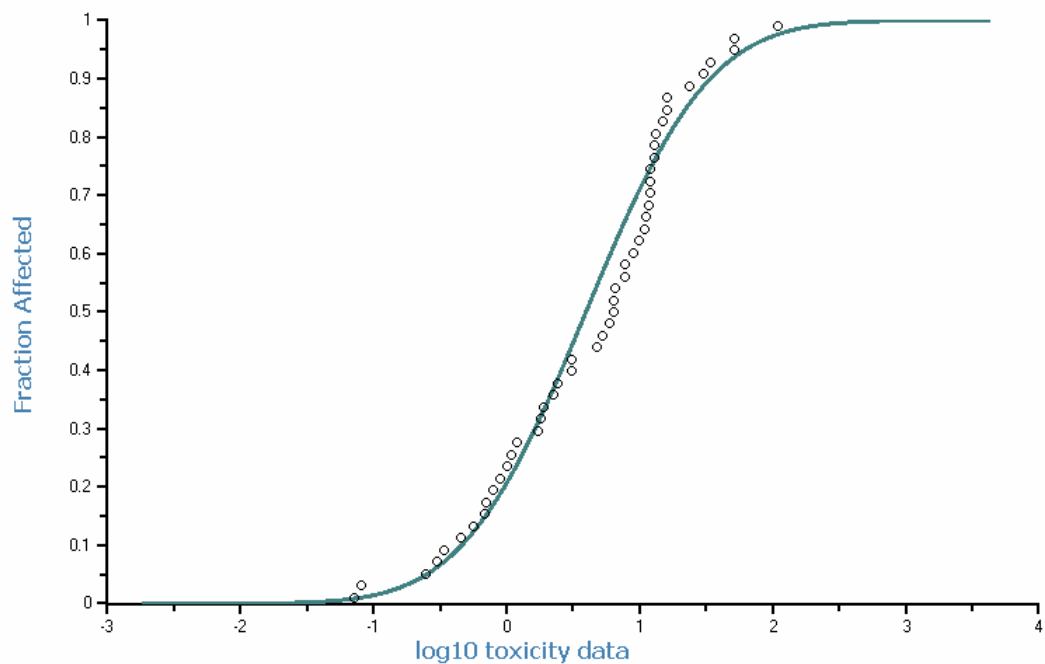
Tabel 35 zijn de gegevens samengebracht die gebruikt zijn bij de afleiding van de $MAC_{eco, water}$. Tabel 36 laat de uiteindelijk voorgestelde $MAC_{eco, water}$ waarden zien. Voor vanadium (basisset niet compleet) en antimoon (concept EU-RAR) kon geen waarde worden afgeleid.

Indien de afgeleide $MAC_{eco, water}$ lager uitkomt dan het $MTR_{eco, water}$ wordt de $MAC_{eco, water}$ gelijkgesteld aan het $MTR_{eco, water}$. Het is immers niet aannemelijk dat een norm voor langdurige blootstelling niet beschermend zou zijn voor kortdurende blootstelling. Dit geldt alleen voor molybdeen.

Voor de overige metalen (beryllium, cobalt, tin, barium en thallium) is de $MAC_{eco, water}$ hoger dan het $MTR_{eco, water}$. Voor deze metalen geldt dat een hogere veiligheidsfactor (1000) tot hetzelfde resultaat had geleid ($MAC_{eco, water} < MTR_{eco, water}$).

9.6.1 $MAC_{eco, water}$ voor selenium

Figuur 2 toont de SSD van acute toxiciteitsgegevens voor selenium.



Figuur 2. Soortsgoedigheidsverdeling van acute aquatische toxiciteitsgegevens voor selenium. $n = 49$; $HC_5 = 0,25$ (0,12-0,43) $mg.L^{-1}$.

De HC_5 van de (log)normale verdeling door de toxiciteitsgegevens is $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, met een 90% betrouwbaarheidsinterval van $0,12 - 0,43 \text{ mg.L}^{-1}$. De *goodness-of-fit* van de SSD wordt verworpen op het significantieniveau van 0,1, maar geaccepteerd op de niveaus 0,05, 0,025 en 0,01 (Anderson-Darling test). Twee EC_{50} waarden liggen onder de HC_5 (0,071 en $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$). Het toepassen van een veiligheidsfactor van 10 op de HC_5 lijkt gerechtvaardigd, de $MAC_{\text{eco, water}}$ wordt dan $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$ ($25 \mu\text{g.L}^{-1}$). Deze waarde is beschermend (op het niveau $L(E)C_{50}$) voor de organismen waarvan hier toxiciteitsgegevens zijn verzameld, hetgeen een relatief brede selectie van taxa is.

10 Overzicht afgeleide milieurisicogrenzen

In dit hoofdstuk worden milieurisicogrenzen voorgesteld die in de voorgaande hoofdstukken zijn afgeleid.

- Er zijn geen milieurisicogrenzen voor het mariene milieu (water en sediment) afgeleid omdat waarden voor C_b , ecotoxiciteitsgegevens (vaak) en BAFs voor het mariene milieu ontbreken.
- Er zijn geen verwaarloosbaar risiconiveaus afgeleid omdat enkele MTR-waarden lager zijn dan de achtergrondconcentratie. Het is op dit moment niet bekend hoe hiermee omgegaan moet worden. In Tabel 37 zijn deze MTRs cursief weergegeven.

Tabel 37. Achtergrondconcentraties en milieurisicogrenzen voor zoet oppervlaktewater (opgeloste fractie).

Element	Symbool	C_b [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	MTR_{water} [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$ER_{\text{eco, water}}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	$MAC_{\text{eco, water}}$ [$\mu\text{g.L}^{-1}$]
beryllium	Be	0,017	<i>0,0092</i>	49	0,83
vanadium	V	0,82	n.a. ^a	n.a. ^a	n.a. ^a
cobalt	Co	0,19	<i>0,089</i>	240	1,6
selenium	Se	0,041	0,050	130	25
molybdeen	Mo	1,3	7,2	47000	340 ^c
tin	Sn	0,0082	0,61	400	36
antimoon	Sb	0,29	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b
barium	Ba	73	9,3	17000	220
thallium	Tl	0,038	<i>0,013</i>	6,5	0,80

Noten

Alle waarden zijn afgerond op twee significante getallen.

n.a. = niet afgeleid.

Cursieve MTR-waarden zijn lager dan de achtergrondconcentratie.

^aEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^bEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

^cOmdat de $MAC_{\text{eco, water}}$ lager was dan het $MTR_{\text{eco, water}}$ wordt de MAC gelijkgesteld aan het $MTR_{\text{eco, water}}$.

Tabel 38. Achtergrondconcentraties en milieurisicogrenzen voor zoetwatersediment.

Element	Symbool	C_b [mg.kg ⁻¹]	MTR_{sediment} [mg.kg ⁻¹]	$ER_{\text{eco, sediment}}$ [mg.kg ⁻¹]
beryllium	Be	1,1	n.a. ^a	n.a. ^a
vanadium	V	42	n.a. ^b	n.a. ^b
cobalt	Co	9	12	1400
selenium	Se	0,7	n.a. ^a	n.a. ^a
molybdeen	Mo	0,5	440	61000
tin	Sn	19	242	149000
antimoon	Sb	3	n.a. ^c	n.a. ^c
barium	Ba	155	199	25000
thallium	Tl	1,0	1,2	11

Noten

Alle waarden (behalve C_b) zijn afgerond op twee significante getallen.

n.a. = niet afgeleid.

De waarden in deze tabel zijn uitgedrukt in mg.kg⁻¹ sediment (niet standaard-sediment).

^aEr zijn geen milieurisicogrenzen afgeleid voor sediment omdat $\log K_{p, \text{susp-water}} < 3$.

^bEr zijn te weinig toxiciteitsgegevens beschikbaar om een milieurisicogrens af te leiden.

^cEr zijn voor antimoon geen milieurisicogrenzen afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

Tabel 39. Achtergrondconcentraties en milieurisicogrenzen voor grondwater (opgeloste fractie).

Element	Symbool	C_b [µg.L ⁻¹]	MTR_{gw} [µg.L ⁻¹]	$ER_{\text{eco, gw}}$ [µg.L ⁻¹]
beryllium	Be	0,05	0,13	49
vanadium	V	1,2	n.a. ^a	n.a. ^a
cobalt	Co	0,63	1,1	240
selenium	Se	0,024	1,3	130
molybdeen	Mo	0,69	70	47000
tin	Sn	< 2 ^b	n.a.	400 ^c
antimoon	Sb	0,091	n.a. ^d	n.a. ^d
barium	Ba	197	100 ^e	17000
thallium	Tl	< 2 ^b	n.a.	n.a.

Noten

Alle waarden (behalve C_b) zijn afgerond op twee significante getallen.

n.a. = niet afgeleid.

Cursive MTR-waarden zijn lager dan de achtergrondconcentratie (alleen Ba).

^aHet MTR_{gw} en $ER_{\text{eco, gw}}$ wordt niet afgeleid omdat een $MTT_{\text{eco, gw}}$ ontbreekt (te weinig gegevens om een milieurisicogrens af te leiden).

^b2 µg.L⁻¹ is de detectielimiet zoals overgenomen uit De Bruijn en Denneman (1992).

^c $ER_{\text{eco, gw}}$ wordt wel vastgesteld omdat de invloed van C_b op het ER zeer gering is.

^dHet MTR_{gw} voor Sb wordt nog niet afgeleid omdat er een EU-RAR wordt voorbereid.

^eHet MTR_{gw} is lager dan de achtergrondconcentratie; MTR_{gw} is bepaald door $MTR_{\text{human, gw}} (=MTR_{\text{dw, water}})$.

11 Referenties

- Anonymous. 2005a. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority substance No. 6. Cadmium and its compounds. CAS-No. 7440-43-9. Brussels, Belgium: Report no. Final. 35 pp.
- Anonymous. 2005b. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority substance No. 6. Lead and its compounds. CAS-No. 7439-92-1. Brussels, Belgium: Report no. Final. 38 pp.
- Anonymous. 2005c. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority substance No. 21. Mercury and its compounds. CAS-No. 7439-97-6. Brussels, Belgium: Report no. Final. 19 pp.
- Anonymous. 2005d. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority substance No. 23. Nickel and its compounds. CAS-No. 7440-02-0. Brussels, Belgium: Report no. Final. 44 pp.
- Baars AJ, Theelen RMC, Janssen PJCM, Hesse JM, Van Apeldoorn ME, Meijerink MCM, Verdam L, Zeilmaker MJ. 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environmental. Report no. 711701025. 297 pp.
- Barceloux DG. 1999. Cobalt. *Clinical Toxicology* 37: 210-216.
- Birge WJ. 1978. Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. In: Thorp JH, Gibbons JW, eds. *Energy and environmental stress in aquatic systems*. Washington D.C., U.S.A.: Government Printing Office. p. 219-240.
- Birge WJ, Black JA, Westerman AG. 1979. Evaluation of aquatic pollutants using fish and amphibian eggs as bioassay organisms.
- Braune B, Muir D, DeMarch B, Gamberg M, Poole K, Currie R, Dodd M, Duschenko W, Eamer J, Elkin B, Evans M, Grundy S, Hebert C, Johnstone R, Kidd K, Koenig B, Lockhart L, Marshall H, Reimer K, Sanderson J, Shutt L. 1999. Spatial and temporal trends of contaminants in Canadian Arctic freshwater and terrestrial ecosystems: a review. *Sci Total Environ* 230: 145-207.
- Brown TA, Shrift A. 1982. Selenium: toxicity and tolerance in higher plants. *Biol Rev* 57: 59-84.
- Canton SP, Wall LG, Chadwick JW. In prep. Acute and chronic molybdenum toxicity to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna*, *Chironomus tentans*, *Girardia Dorotocephala* and *Pimephales promelas*. Draft publication
- CCME. 1999a. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Molybdenum. Winnipeg, Canada: Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 4 pp.
- CCME. 1999b. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Thallium. Winnipeg, Canada: Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 3 pp.
- Crane M, Flower T, Holmes D, Watson S. 1992. The toxicity of selenium in experimental freshwater ponds. *Arch Environ Contam Toxicol* 23: 440-452.
- Crommentuijn T, Polder MD, Van de Plassche EJ. 1997. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. Report no. 601501001. 260 pp.
- Davies TD, Pickard J, Hall KJ. 2005. Acute molybdenum toxicity to rainbow trout and other fish. *J Environ Eng Sci* 4: 481-485.

- De Bruijn JHM, Denneman CAJ. 1992. Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van Nederland. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Report no. 1992/1 (in Dutch). 39 pp.
- Diamantino TC, Guilhermino L, Almeida E, Soares AMVM. 2000. Toxicity of sodium molybdate and sodium dichromate to *Daphnia magna* Straus evaluated in acute, chronic and acetylcholinesterase inhibition tests. *Ecotoxicol Environ Saf* 45: 253-259.
- EC. 1975. Council Directive of 16 June 1975 concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States (75/440/EEC). Brussels, Belgium: EC. L 194. p. 26-31.
- EC. 2000. Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Molybdenum. Brussels, Belgium: European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Scientific Committee on Food. Report no. SCF/CS/NUT/UPPLEV/22 Final. 15 pp.
- EC. 2006. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. Brussels: European Commission. COM(2006) 397 final en 2006/0129 (COD).
- EC (JRC). 2003. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/9/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II. Ispra, Italy: European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection. Rapport nr. EUR 20418 EN/2.
- ECB. Sept. 8, 2005. European Chemicals Bureau. *ESIS - European chemical Substances Information System* [Web Page] (Available at <http://ecb.jrc.it/>)
- Fraters B, Boumans LJM, Prins HP. 2001. Achtergrondconcentraties van 17 sporenmetalen in het grondwater van Nederland. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. Report no. 711701017. 136 pp.
- IARC. 1989. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Some Organic Solvents, Resin Monomers and Related Compounds, Pigments and Occupational Exposures in Paint Manufacture and Painting. Lyon, France : WHO. Report no. Volume 47. 535 pp.
- IARC. 1991. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Chlorinated Drinking-water; Chlorination By-products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds. Lyon, France : WHO. Report no. Volume 52. 544 pp.
- IARC. 2006. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. Lyon, France : WHO. Report no. Volume 86. 330 pp.
- Ikemoto T, Phuc Cam Tu N, Okuda N, Iwata A, Omori K, Tanabe S, Cach Tuyen B, Takeuchi I. 2008. Biomagnification of trace elements in the aquatic food web in the Mekong delta, South Vietnam using stable carbon and nitrogen isotope analysis. *Arch Environ Contam Toxicol* 54: 504-515.
- Janssen PJCM, Van Apeldoorn ME, Van Engelen JGM, Schielen PCJI, Wouters MFA. 1998. Maximum Permissible Risk Levels for Human Intake of Soil Contaminants: Fourth Series of Compounds. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. Report no. 711701004. 118 pp.
- Janssen PJCM, Van Apeldoorn ME, Van Koten-Vermeulen JEM, Mennes WC. 1995. Human-Toxicological Criteria for Serious Soil Contamination: Compounds evaluated in 1993 & 1994. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. Report no. 715810009. 103 pp.

- Karlsson S, Meili M, Bergström U. 2002. Bioaccumulation factors in aquatic ecosystems. A critical review. Stockholm, Sweden: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (Svensk Kärnbränslehantering AB). Report no. SKB R-02-36. 72 pp.
- Kraak MHS. 1992. Ecotoxicity of metals to the freshwater mussel *Dreissena polymorpha*. Thesis. University of Amsterdam, pp. 138.
- Lemly AD. 1993. Teratogenic effects of selenium in natural populations of freshwater fish. *Ecotoxicol Environ Saf* 26: 181-204.
- Lemly AD. 2002. Symptoms and implications of selenium toxicity in fish: the Belews Lake case example. *Aquat Toxicol* 57: 39-49.
- Lepper P. 2005. Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC). Schmalleberg, Germany: Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Biology. 47 pp.
- Maier KJ, Knight AW. 1994. Ecotoxicology of selenium in freshwater systems. *Rev Environ Contam Toxicol* 134: 31-48.
- McConnel RP. 1977. Toxicity of molybdenum to rainbow trout under laboratory conditions. In: Chappel WR, Peterson KK, eds. *The geochemistry, cycling and industrial uses of molybdenum*. New York, NY, U.S.A.: Marcel Dekker, Inc. p. 725-730.
- McGeer JC, Brix KV, Skeaff JM, DeForest DK, Brigham SI, Adams WJ, Green A. 2003. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environ Toxicol Chem* 22: 1017-1037.
- Mertz W. 1974. The newer essential trace elements, chromium, tin, vanadium, nickel and silicon. *Proc Nutr Soc* 33: 307-313.
- Naddy RB, La Point TW, Klaine SJ. 1995. Toxicity of arsenic, molybdenum and selenium combinations to *Ceriodaphnia dubia*. *Environ Toxicol Chem* 14: 329-336.
- Nielsen FH, Sandstead HH. 1974. Are nickel, vanadium, silicon, fluorine, and tin essential for man? A review. *Am J Clin Nutr* 27: 515-520.
- Pratt JR, Bowers NJ. 1990. Effect of selenium on microbial communities in laboratory microcosms and outdoor streams. *Toxic Assess Internat J* 5: 293-307.
- Ravera O, Beone GM, Trincherini PR, Riccardi N. 2007. Seasonal variations in metal content of two *Unio pictorum mancus* (Mollusca, Unionidae) populations from two lakes of different trophic state. *J Limnol* 66: 28-39.
- RIWA. 2007. Jaarrapport 2006. De Rijn. Nieuwegein: RIWA-Rijn, Vereniging van Rivierwaterbedrijven. 180 pp.
- Rodríguez PH. 2007a. Sodium molybdate: acute and chronic toxicity to *Daphnia magna*. Santiago, Chili: Chilean Mining and Metallurgy Research Center. 13 pp.
- Rodríguez PH. 2007b. Sodium molybdate: toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*. Santiago, Chili: Chilean Mining and Metallurgy Research Center. 12 pp.
- Sadiq M, Zaidi TH, Al MH. 1990. Barium bioaccumulation in clams collected from different salinity regimes along the Saudi coast of the Arabian [Persian] Gulf. *Bull Environ Contam Toxicol* 45: 329-335.
- Schlekat CE, McGeer JC, Blust R, Borgmann U, Brix KV, Bury N, Couillard Y, Dwyer RL, Luoma SN, Robertson S, Sappington KG, Schoeters I, Sijm DTHM. 2007. Bioaccumulation: hazard identification of metals and inorganic metal substances. In: Adams WJ, Chapman PM, eds. *Assessing the hazard of metals and inorganic metal substances in aquatic and terrestrial systems*. Boca Raton, FL, U.S.A.: CRC Press. p. 55-88.
- Smolders E, McGrath S, Fairbrother A, Hale BA, Lombi E, McLaughlin M, Rutgers M, Van der Vliet L. 2007. Hazard assessment of inorganic metals and metal substances in terrestrial systems. In: Adams WJ, Chapman PM, eds. *Assessing the hazard of metals and inorganic metal substances in aquatic and terrestrial systems*. Boca Raton, FL, U.S.A.:

- CRC Press. p. 113-133.
- Stewart AR, Luoma SN, Schlekat CE, Doblin MA, Hieb KA. 2004. Food web pathway determines how selenium affects aquatic ecosystems: A San Francisco Bay case study. *Environ Sci Technol* 38: 4519-4526.
- Svadlenkova M, Konecny J, Obdrzalek M, Simanov L. 1990. Distribution and transport kinetics of radionuclides molybdenum-99 and iodine-131 in a simulated aquatic ecosystem. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44: 535-541.
- Trefry JH, Naito KL, Trocine RP, Metz S. 1995. Distribution and bioaccumulation of heavy metals from produced water discharges to the Gulf of Mexico. *Water Sci Technol* 32: 31-36.
- Van de Plassche EJ, De Bruijn JHM. 1992. Towards integrated environmental quality objectives for surface water, groundwater, sediment and soil for nine trace metals. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. Report no. 679101005. 33 pp.
- Van Sprang P, Heijerick D. 2007. Derivation of environmental quality standards (EQS) for surface and groundwater. Gent, Belgium: EURAS. Report no. none (version dated april 2007). 24 pp.
- Van Vlaardingen PLA, Posthumus, R, Posthuma-Doodeman, CJAM. 2005. Environmental risk limits for nine trace elements. Bilthoven: National Institute for Public Health and the Environment. Rapport nr. 601501029. 247 pp.
- Van Vlaardingen PLA, Verbruggen EMJ. 2007. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of the project 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS). Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. Report no. 601782001. 142 pp.
- WHO. 1990a. Barium. *Environmental Health Criteria* 107. 148 pp.
- WHO. 1990b. Beryllium. *Environmental Health Criteria* 106. 181 pp.
- WHO. 2003. Molybdenum in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland: World Health Organisation. Report no. WHO/SDE/WSH/03.04/11.
- WHO, JECFA. 2001. WHO Food additive series 46: tin (addendum). Geneva, Switzerland: World Health Organisation. Report no. http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v46je12.htm#_46121000.

Appendix 1 Aquatische toxiciteitsdata voor molybdeen

Op de volgende pagina's worden tabellen met toxiciteitsgegevens van molybdeen voor aquatische organismen gepresenteerd. Er wordt onderscheid gemaakt tussen acute en chronische toxiciteitsgegevens en tussen zoet- en zoutwaterorganismen. Er zijn geen chronische toxiciteitsgegevens van molybdeen voor zoutwaterorganismen beschikbaar.

De tabellen zijn gebaseerd op de tabellen uit RIVM rapport 601501029 (Van Vlaardingen *et al.*, 2005). De reeds gerapporteerde getallen zijn aangevuld met de relevante toxiciteitsgegevens uit Van Sprang en Heijerick (2007), die door EURAS ter beschikking zijn gesteld.

Toegevoegd zijn resultaten uit studies van:

- Naddy *et al.* (1995). De studie was wel opgenomen in RIVM rapport 601501029, alleen is het resultaat voor molybdeen destijds –onterecht– niet in het rapport opgenomen, terwijl een waarde voor selenium uit dezelfde studie wel was meegenomen. Deze omissie wordt hier rechtgezet.
- Birge *et al.* (1979) [bevat geen relevante gegevens]; Birge (1978), Canton (In prep.) [is een publicatie die nog de status *draft* heeft], Davies (2005), McConnel (1977) [was al opgenomen in RIVM rapport 601501029], Diamantino *et al.* (2000) [niet aanwezig in RIVM rapport 601501029, maar heeft een Validity 3 gekregen], Rodríguez (2007b), Rodríguez (2007a).

Tabel A1. 1. Acute toxiciteit van molybdeen voor zoetwaterorganismen.

Species	Species properties	A	Test type	Purity [%]	Test compound	Test water	pH	T [°C]	Hardness [mg CaCO ₃ .L ⁻¹]	Exp. time	Criterion	Test endpoint	Value [mg.L ⁻¹]	Validity	Notes	Reference
Algae																
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	10000 cells/mL	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	7.1-7.8	21.5±1.5	14.9	72 h	EC50	growth rate	129.7	1	1	Rodríguez, 2007b
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	10000 cells/mL	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	8.0-8.1	21.8±1.5	24.3	72 h	EC50	growth rate	11.6	1	2	Rodríguez, 2007b
Platyhelminthes																
<i>Girardia dorocephala</i>		Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw	8.1		88	96 h	LC50	mortality	1334.2	1	3	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Girardia dorocephala</i>		Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw	8.1		88	96 h	LC50	mortality	1125.8	1	3	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
Annelida																
<i>Tubifex tubifex</i>		N	S		Na ₂ MoO ₄	nw	7.6		245	96 h	EC50	immobility	29	2		Khengarot, 1991
<i>Tubifex tubifex</i>	field collected mature worms, 20 mm	N	S	ag	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	tw	7.8	20	311	96 h	LC50	mortality	4.6	3	4	Fargašová, 1999b
Crustacea																
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	< 24h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1	20±1	88	48 h	LC50	mortality	1005.5	1	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	< 24h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1	20±1	88	48 h	LC50	mortality	1024.6	1	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Crangonyx pseudogracilis</i>		N	S		Na ₂ MoO ₄	tw	6.7-6.8		45-55	96 h	LC50	mortality	2700	1		Martin and Holdich, 1986
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	N	S		Na ₂ MoO ₄	am		20±1		48 h	LC50	mortality	2848	3	6	Diamantino <i>et al.</i> , 2000
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1	20±1	88	48 h	LC50	mortality	1776.6	1	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1	20±1	88	48 h	LC50	mortality	1680.4	1	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	8.5	20±1	168	48 h	LC50	mortality	2729	1	7	Rodríguez, 2007a
Insecta																
<i>Chironomus tentans</i>	2nd instar	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1	22±1	88	48 h	LC50	mortality	7532	2	8	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Chironomus tentans</i>	2nd instar	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1	22±1	88	48 h	LC50	mortality	7534.7	2	8	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Chironomus plumosus</i>	25 mm	N	S		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	tw	7.7	20		96 h	LC50	mortality	0.36	3	9	Fargašová, 1997
<i>Chironomus plumosus</i>	larvae 25 mm	N	S		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	tw	7.8	20	80	96 h	LC50	mortality	0.46	3	10	Fargašová, 1998a
Pisces																
<i>Catostomus latipinnis</i>	larvae; 12-13 d	N	S	rg	Na ₂ MoO ₄	rw	7.9	25	144	96 h	LC50	mortality	1940	2		Hamilton and Buhl, 1997

Species	Species properties	A	Test type	Purity [%]	Test compound	Test water	pH	T [°C]	Hardness [mg CaCO ₃ .L ⁻¹]	Exp. time	Criterion	Test endpoint	Value [mg.L ⁻¹]	Validity	Notes	Reference
<i>Nemacheilus botia</i>	3.5 g, 5.8 cm	N	S		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄		8.0-8.5	20	36-60	96 h	LC50	mortality	211	2	11	Pundir, 1989
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	fish, 55 mm	Y	S	tg	Na ₂ MoO ₄	tw	6.9-7.2	12	14-32	96 h	LC50	mortality	1320	1		McConnell, 1977
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	fish, 20 mm	Y	S	tg	Na ₂ MoO ₄	tw	6.9-7.2	8	14-32	96 h	LC50	mortality	800	1		McConnell, 1977
<i>Oncorhynchus nerka</i>	20-70 g	N	S	R	Na ₂ MoO ₄	tw	7.4-7.6	15-18	107	96 h	LC50	mortality	>2000	2		Reid, 2002
<i>Pimephales promelas</i>		Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1		88	96 h	LC50	mortality	609.1	2	12	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Pimephales promelas</i>		Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		8.1		88	96 h	LC50	mortality	681.4	2	12	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Puntius ticto</i>	field collected	N	S		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄		8.0	16	53	96 h	LC50	mortality	550	2		Pundir and Saxena, 1990

Notes

- 1 US EPA medium; five concentrations+control; three replicates per concentration; results based on measured concentrations.
- 2 OECD medium; five concentrations+control; three replicates per concentration; results based on measured concentrations.
- 3 Four replicates+control; organims not fed; result based on actual concentrations; control survival 90-100%; test water is reconstituted laboratory water.
- 4 Validity = 3, because results for Mo and Cu published in this study were extremely deviant compared to the species sensitivity distribution.
- 5 Two replicates+control; organims not fed; result based on actual concentrations; control survival 90-100%; test water is reconstituted laboratory water.
- 6 Purity of test compound not given, water characteristics not reported (pH, hardness), test concentrations not measured
- 7 Result based on measured concentrations.
- 8 Four replicates+control; organims not fed; result based on actual concentrations; control survival 90-100%; temperature was not reported; test water is reconstituted laboratory water.
- 9 Validity = 3, because results for Mo and Cu published in this study were extremely deviant compared to the species sensitivity distribution; 3. Same study result also reported in Fargasova 1998 with a hardness of 80 mg CaCO₃/l.
- 10 Validity = 3, because results for Mo and Cu published in this study were extremely deviant compared to the species sensitivity distribution.
- 11 Hardness was 36 mg CaCO₃/l at the start and 60 mg.L⁻¹ at the end of the test.
- 12 Four replicates+control; organims fed at 48 h after test initiation; result based on actual concentrations; control survival 90-100%; temperature was not reported; test water is reconstituted laboratory water.

Tabel A1. 2. Acute toxiciteit van molybdeen voor zoutwaterorganismen.

Species	Species properties	A	Test type	Purity [%]	Test compound	Test water	pH	T [°C]	Salinity [‰]	Exp. time	Criterion	Test endpoint	Value [mg.L ⁻¹]	Validity	Notes	Reference	
Mollusca																	
<i>Mytilus edulis</i>	larvae	Y	S		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	nw	8.4		26	48 h	EC50	reproduction	150	2		Morgan et al., 1986	
<i>Crassostrea virginica</i>		Y	SS		NaMoO ₄	am			20	96 h	EC50	growth	1900	2		Knothe et al., 1988	
Crustacea																	
<i>Allorchestes compressa</i>		Y	CF		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	nw	5.0-5.4	16	34.8	96 h	LC50	mortality	247	2		Ahsannulah, 1982	
<i>Carcinus maenas</i>					MoO ₄ ²⁻		5	14	33.2	48 h	LC50	mortality	1018	3	1	Abbott, 1977	
<i>Mysidopsis bahia</i>		Y	S		NaMoO ₄	nw			27	96 h	LC50	mortality	1100	2		Knothe et al., 1988	
<i>Penaeus duorarum</i>		Y	S		NaMoO ₄	am			25	96 h	LC50	mortality	1900	2		Knothe et al., 1988	
Pisces																	
<i>Cyprinodon variegatus</i>		Y	S	AR	NaMoO ₄	am				25	96 h	LC50	mortality	2600	2		Knothe et al., 1988
<i>Fundulus heteroclitus</i>		N			MoO ₃	nw		20	7.9	96 h	LC50	mortality	230	3	2	Dorfman, 1977	
<i>Fundulus heteroclitus</i>		N			MoO ₃	nw		20	18.8	96 h	LC50	mortality	315	3	2	Dorfman, 1977	
<i>Morone saxatilis</i>	appr. 0.6 g	Y	S		Na ₂ MoO ₄	am	8.27	20	21‰	96 h	LC50	mortality	>79.8	2	3	Dwyer et al., 1992	

Notes

- 1 Test described very poorly; endpoint is reported as TLm (median tolerance limit).
- 2 Author states that pH was probable cause of mortality; pH was <4 at the end of test.
- 3 Exposure conc. 80% of nominal.

Tabel A1. 3. Chronische toxiciteit van molybdeen voor zoetwaterorganismen.

Species	Species properties	A	Test type	Purity [%]	Test compound	Test water	pH	T [°C]	Hardness [mg CaCO ₃ .L ⁻¹]	Exp. time	Criterion	Test endpoint	Value [mg.L ⁻¹]	Validity	Notes	Reference
Algae																
<i>Scenedesmus</i> sp.		N	S		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	am		24		96 h	NOEC	growth	54	2	1	Bringmann and Kühn, 1959
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	10000 cells/mL	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	7.1-7.8	21.5±1.5		14.9 72 h	NOEC	growth rate	8.0	1	2	Rodríguez, 2007b
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	10000 cells/mL	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	7.1-7.8	21.5±1.5		14.9 72 h	EC10	growth rate	28.7	1	2	Rodríguez, 2007b
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	10000 cells/mL	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	8.0-8.1	21.8±1.5		24.3 72 h	NOEC	growth rate	3.4	1	3	Rodríguez, 2007b
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	10000 cells/mL	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am	8.0-8.1	21.8±1.5		24.3 72 h	EC10	growth rate	5.3	1	3	Rodríguez, 2007b
Crustacea																
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h	Y	R		Na ₂ MoO ₄	rec	7.9	25.8		119.4 8 d	EC10	reproduction	29.7	1	4	Naddy <i>et al.</i> , 1995
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h old	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 7 d	NOEC	survival	156.6	2	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h old	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 7 d	NOEC	reproduction	<78	2	6	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h old	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 7 d	EC20	reproduction	74	2	6	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h old	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 7 d	NOEC	survival	161.5	2	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h old	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 7 d	NOEC	reproduction	<87	2	7	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<24 h old	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 7 d	EC20	reproduction	79.9	2	7	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	N	R		Na ₂ MoO ₄	am		20±1		21 d	NOEC	growth	50	3	8	Diamantino <i>et al.</i> , 2000
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	N	R		Na ₂ MoO ₄	am		20±1		21 d	NOEC	reproduction	50	3	8	Diamantino <i>et al.</i> , 2000
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	N	R		Na ₂ MoO ₄	am		20±1		21 d	NOEC	mortality	75	3	8	Diamantino <i>et al.</i> , 2000
<i>Daphnia magna</i>	<24 h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		20±1		88 21 d	NOEC	survival	377	2	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	<24 h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		20±1		88 21 d	NOEC	reproduction	192.3	2	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	<24 h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		20±1		88 21 d	NOEC	survival	368.3	2	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	<24 h old	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		20±1		88 21 d	NOEC	reproduction	96.3	2	5	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Daphnia magna</i>	< 24h old	Y	S	99.9	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	am		20±1		168 21 d	NOEC	reproduction	49.9	1	9	Rodríguez, 2007a
Pisces																
<i>Carassius auratus</i>	eggs	Y	R		Na ₂ MoO ₄		7.4±0.1	22±1.0		195 7 d	LC50	mortality	60	2	10	Birge, 1978
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	eggs	Y	R		Na ₂ MoO ₄		7.4±0.1	13±0.5		104 28 d	LC50	mortality	0.73	2	11	Birge, 1978
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	fry	Y	F	tg	Na ₂ MoO ₄	tw	6.9-7.2	5.5-17.5		14-32 365 d	NOEC	mortality, growth	≥ 17	1	12	McConnell, 1977
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	fertilised eggs	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rec	7.4-8.0	12-13		93-113 32 d	NOEC	mortality	200	1	13	Davies <i>et al.</i> 2005

Species	Species properties	A	Test type	Purity [%]	Test compound	Test water	pH	T [°C]	Hardness [mg CaCO ₃ .L ⁻¹]	Exp. time	Criterion	Test endpoint	Value [mg.L ⁻¹]	Validity	Notes	Reference
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	fertilised eggs	Y	R		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		7.7-8.0	14		42 32 d	NOEC	mortality	750	1	14	Davies <i>et al.</i> 2005
<i>Pimephales promelas</i>	eggs (ELS)	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 32 d	NOEC	survival	462.8	2	15	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Pimephales promelas</i>	eggs (ELS)	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 32 d	NOEC	reproduction	143.8	2	16	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Pimephales promelas</i>	eggs (ELS)	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 32 d	NOEC	survival	≥ 714.6	2	15	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)
<i>Pimephales promelas</i>	eggs (ELS)	Y			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	rw		25±1		88 32 d	NOEC	reproduction	143.8	2	17	Canton <i>et al.</i> , 2007 (draft)

Amphibians

<i>Gastrophyme carolinensis</i>	eggs	Y	R		Na ₂ MoO ₄		7.4±0.1	22±1.0		195 7 d	LC50	mortality	0.96	2	18	Birge, 1978
---------------------------------	------	---	---	--	----------------------------------	--	---------	--------	--	---------	------	-----------	------	---	----	-------------

Notes

- NOEC set equal to TGK (Toxische Grenzkonzentration or toxicity threshold).
- US EPA medium; five concentrations+control; three replicates per concentration; results based on measured concentrations; both EC10 and NOEC reported by author.
- OECD medium; five concentrations+control; three replicates per concentration; results based on measured concentrations; both EC10 and NOEC reported by author.
- EC10 was calculated after fitting a logistic model through the reported EC12.5, EC25 and EC50 with measured concentrations.
- Test water is reconstituted laboratory water; organisms fed; control survival 90-100%; pH was not reported.
- Test water is reconstituted laboratory water; organisms fed; control survival 90-100%; LOEC = 76.5 mg.L⁻¹; pH was not reported.
- Test water is reconstituted laboratory water; organisms fed; control survival 90-100%; LOEC = 76.2 mg.L⁻¹; pH was not reported.
- Purity of test compound not given, water characteristics not reported (pH, hardness), test concentrations not measured
- Result based on measured concentrations.
- LC50 based on dose response relationship with 10-14 datapoints (which were not reported individually); 95% confidence limits of EC50 are 7.94-92.2 mg.L⁻¹; no information on test water and purity of test compound; although LC1 was also reported, interpolation to LC10 was considered too uncertain based on LC1 and LC50 and the fact that dose-response relationship was not steep.
- LC50 based on dose response relationship with 10-14 datapoints (which were not all reported); 95% confidence limits of EC50 are 0.30-1.40 mg.L⁻¹; no information on test water and purity of test compound; although LC1 was also reported, interpolation to LC10 was considered too uncertain based on LC1 and LC50 and the fact that dose-response relationship was not steep.
- No effect on growth, mortality and hematocrits were observed at the highest tested concentration; five concentrations tested: 0.05, 0.3, 1, 4 and 17 mg Mo.L⁻¹.
- Authors reported concentration range and LOEC; next lower concentration is reported here as NOEC; measured concentrations within 10% of nominal; test water is reconstituted de-ionised water.
- Authors reported concentration range and LOEC; next lower concentration is reported here as NOEC; measured concentrations within 10% of nominal; test water is according to a standard method published by Environment Canada (EPS 1/RM/28).
- Test water is reconstituted laboratory water; organisms fed; control survival 95%; pH was not reported.
- Test water is reconstituted laboratory water; organisms fed; control survival 87.5%. EC20 = 162.0 mg.L⁻¹; pH was not reported.
- Test water is reconstituted laboratory water; organisms fed; control survival 87.5%. EC20 = 163.5 mg.L⁻¹; pH was not reported.
- LC50 based on dose response relationship with 10-14 datapoints (which were not all reported); 95% confidence limits of EC50 are 0.58-1.60 mg.L⁻¹; no information on test water and purity of test compound; although LC1 was also reported, interpolation to LC10 was considered too uncertain based on LC1 and LC50 and the fact that dose-response relationship was not steep.

Appendix 2 Notitie september 2007

In deze appendix wordt de in september 2007 opgestelde notitie voor de werkgroep INS in zijn geheel weergegeven. Deze notitie geeft een tentatief antwoord op de vraag voor welke metalen het MTR op basis van ecotoxiciteit beschermend is voor visconsumptie door de mens.

Notitie

Voor de metalen uit RIVM-rapport 601501029 zijn geen humaan-toxicologische normen afgeleid. Daarnaast zijn geen normen voor doorvergiftiging afgeleid. Waarschijnlijk zal vanwege de lage TDI waarden de route visconsumptie voor de mens ook beschermend zijn voor doorvergiftiging voor ecotoxiciteit. In deze notitie is een analyse gemaakt of de route directe ecotoxiciteit voor deze metalen ook beschermend is voor de mens. Voor dit doel zijn ADI, TDI of vergelijkbare waarden gezocht en verder is een analyse gemaakt van de mogelijke bioaccumulatie van deze stoffen. Omdat de grootste onzekerheid zich in de bioaccumulatie bevindt, is op basis van de humaan-toxicologische grenswaarden (TDI) en de MTR voor directe ecotoxiciteit of drinkwater consumptie een schatting gemaakt, hoe hoog de bioaccumulatie zou moeten zijn, voordat de humaan-toxicologische route visconsumptie de meest kritische route zou worden. Deze gegevens zijn in onderstaande tabel weergegeven.

Stof	Afgeleide norm ecotoxiciteit [$\mu\text{g/l}$]	TDI [$\mu\text{g/kg}_{\text{bw}}/\text{d}$]	Schatting van norm voor drinkwater [$\mu\text{g/l}$]	Minimale kritische BCF*BMF [l/kg]
Be	0.097	0.5	1.75	314
V	4.9	2	7	25
Co	0.69	1.4	4.9	124
Se	2.1	5	17.5	145
Mo	30	10	35	20
Sn	3	2000	7000	40580
Sb		0.5 ⁵	1.75	10
Ba	130	20	70	9
Tl	0.2	0.2	0.7	61

Per metaal is een analyse gemaakt van de bioaccumulatie, waarna een conclusie wordt getrokken of de norm afgeleid in rapport 601501029 ook beschermend is voor de mens. Omdat blijkt dat dit in 6 van de 9 gevallen niet zo is, zou er voordat voor deze stoffen een norm wordt vastgesteld een uitgebreider onderzoek naar de bioaccumulatiepotentiaal moeten worden uitgevoerd. Waarschijnlijk blijft de onzekerheid in bioaccumulatie en biomagnificatie echter aanzienlijk. In dat geval zou er overwogen kunnen worden om voor deze 6 metalen normen af te leiden op basis van biota (vis geschikt voor consumptie), zoals voor enkele prioritaire en Rijnrelevante stoffen onder de KRW is gebeurd.

⁵ NB Deze TDI ($\text{MTR}_{\text{humaan}}$) voor Sb is foutief gerapporteerd als $0.5 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. In Hoofdstuk 1 van dit rapport is de juiste waarde gegeven ($0.86 \mu\text{g.kg}_{\text{bw}}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

Beryllium

De bioconcentratiefactor (BCF) voor Be is 19 L/kg, er treedt geen significante biomagnificatie op. De kritische waarde voor BCF*BMF is 314. De MTR uit rapport 601501029 is dus ook beschermend voor de mens.

Cobalt

Voor Co worden hoge bioaccumulatiefactoren (BAF) gerapporteerd: 40-1000 voor zoetwater, 100-4000 voor zoutwater vissen. De kritische waarde is 124. De conclusie is dus dat de MTR uit rapport 601501029 niet beschermend is voor de route visconsumptie.

Molybdeen

Mo lijkt niet te accumuleren in hoge mate. BAF varieert van 8-45. Kritische waarde is 20. De conclusie is dat directe ecotoxiciteit op hetzelfde niveau ligt als visconsumptie en dus min of meer beschermend is.

Barium

Gegevens over accumulatie van Ba in aquatische organismen zijn zeer tegenstrijdig. Dit loopt van laag tot zeer hoog. De kritische waarde is echter maar 9. Dit betekent dat de afgeleide MTR voor directe ecotoxiciteit geen bescherming biedt voor de route visconsumptie. Daarnaast is de afgeleide waarde voor drinkwater ook lager dan de ecotoxiciteit.

Thallium

De BCF waarden voor vis lopen uiteen van 27 tot 1430 met individuele waarden van 34 en 116. De BCF waarden voor mosselen liggen lager: 11-18. Daarnaast blijken andere soorten dan vis en mosselen sterke accumulatie te vertonen. De kritische waarde is thallium is 61. Dit betekent dat er te veel onzekerheden zijn om te kunnen stellen dat de MTR voor directe ecotoxiciteit beschermend is voor de route visconsumptie.

Vanadium

De BCF waarden voor V in vis liggen tussen 365 en 630. Andere bronnen spreken enerzijds van weinig accumulatie maar tevens ook van een hogere accumulatie in mosselen dan in vis. De kritische waarde voor V is echter maar 25. Geconcludeerd kan dus worden dat voor vanadium de MTR voor ecotoxiciteit niet dekkend is voor de route visconsumptie door de mens.

Antimoon

In de RAR wordt een waarde van 40 gebruikt voor de BCF van Sb. De kritische waarde voor antimoon zou 10 zijn. Echter, bij antimoon is de aanbeveling om te wachten tot de EU RAR af is.

Tin

Er zijn geen gegevens voor de BCF van Sn. Echter, de kritische waarde is zo hoog (45000) dat met redelijke zekerheid gesteld mag worden dat de MTR voor directe toxiciteit afdoende is.

Selenium

De BAF in vis varieert voor Se van 985 tot 13000. De kritische waarde is 145. Er mag dus geconcludeerd worden dat de MTR voor ecotoxiciteit niet beschermend is voor de route visconsumptie.

Appendix 3 Resultaten literatuur screening

Voor het opstellen van de notitie die in Appendix 1 is weergegeven is de wetenschappelijke literatuur en het internet doorzocht. De wetenschappelijke literatuur is in doorzocht met behulp van de zoekmachines TOXLINE (1985-2001) EN CURRENT CONTENTS (1997-2007) in mei 2007.

Ten overvloede wordt opgemerkt dat, daar het om een verkennende notitie ging, geen studies zijn geëvalueerd, maar is er gescreend op BCF en BAF (bioaccumulation factor, bepaald onder veldcondities) waarden. In deze paragraaf wordt het resultaat per metaal besproken.

Beryllium

- An estimated weighted average BCF of 19 for beryllium in the edible portion of fish and shellfish suggests that beryllium will not bioaccumulate significantly in aquatic organisms (U.S. EPA, 1980a).
Citaat uit Health effects assessment for Beryllium and compounds. Environmental Protection Agency; EPA/600/8-88/020; 1987; 69 p. Abstract gevonden m.b.v. TOXLINE. Referentie niet op internet te vinden.
- Beryllium is believed not to biomagnify to any extent within food chains. Most plants take up beryllium from the soil in small amounts, and very little is translocated from the roots to other plant parts. Uit: WHO (1990b; abstract).
- Duits *Draft Stoffdatenblatt Beryllium* (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: geen data om risico voor visconsumptie in te schatten.
- Geen publicaties met bioconcentratiefactoren of schattingen gevonden.

Vanadium

- Eén artikel (fargasova & Beinrohr, 1998) waarin V in bovengrondse plantendelen meer concentreert dan in de worteldelen. Test in waterig medium, niet in bodem.
- Vanadium from water can be taken up and accumulated by fish. BCFs of 365-630 were observed in different fish (Sadiq and Zaidi, 1985; Heit et al., 1984; Tsui and McCart, 1981). Uit: EPA, working group. 87. Health effects assessment for Vanadium and compounds. Environmental Protection Agency; EPA/600/8-88/061; 1987; 47 p.
- Enkele artikelen waarin mate van V accumulatie in het (aquatisch) veld gemeten is (vis, mossel, etc) aangevraagd.

Zoeken: Miramand P and Fowler SW. 167-197. Bioaccumulation and transfer of vanadium in marine organisms. VANADIUM-IN-THE-ENVIRONMENT-PT-1 1998.

Google levert enkele aanwijzingen dat bioconcentratie niet/weinig relevant is voor V:

- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp58-c5.pdf>: bovengrondse delen van planten niet, wellicht wel in ondergrondse delen van specifieke plantensoorten.
- <http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/vanadium.pdf> : Preliminary data suggests the potential for bioaccumulation or bioconcentration of vanadium is low or limited for the following biota: mammals, birds, and fish. It appears to be high to very high for mollusks, crustacea, and lower animals and moderate for higher plants, mosses, lichens, and algae [83]. It has a much higher bioconcentration potential in mollusks than in fish [83]. The best potential mediums for biological monitoring (including gradient monitoring) appear to include higher plants, clams, mosses, and lichens [83]. Plants take up vanadium from soil, groundwater, surface water, and air pollution [83]. Animals take up vanadium from contaminated air, contaminated water, and contaminated food [83]. Presumably, man & animals do not store or accumulate vanadium in hazardous amount (National Research Council. Drinking Water & Health

Volume 1. Washington, DC: National Academy Press, 1977. 296)

Referenties in dit rapport ontbreken.

- Duits *Draft Stoffdatenblatt Vanadium* (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: geen data om risico voor doorvergiftiging in te schatten. Bij risico's a.g.v. visconsumptie rekening houden met mutageniteit en teratogeniteit van V_2O_5 .

Cobalt

- Little biomagnification of cobalt occurs in animals while the bioaccumulation factor for freshwater fish and for marine fish ranges from 40–1000 and 100–4000, respectively (Barceloux, 1999).
- Duits *Draft Stoffdatenblatt Kobalt* (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: Co is essentieel voor veel organismen, wordt niet geaccumuleerd. Let op carcinogeniteit $CoSO_4$ en $CoCl_2$ bij consumenten-risico.
- Snelle screening literatuur levert geen BCFs. Hoewel Co relatief vaak genoemd wordt in (aquatische) studies (waarin meestal nèt iets anders wordt beschreven dan bioaccumulatie, maar wel daaraan gerelateerd onderzoek). Met iets meer tijdsbesteding kan er voor Co wellicht wel wat gevonden worden.
- Er is vrij veel in de categorie: ^{60}Co (radionuclide) en 'distribution of', 'concentrations in', ook: bioaccumulation; en dat in allerlei species: gist, mos, zonnebloem, marine vis, oligocheet, seaweed, zoetwater planten, enz. Hier zou mogelijk relevante literatuur aanwezig kunnen zijn.

Selenium

- Search: heel veel aquatisch. Range tussen deficientie en tox ligt dicht bij elkaar. Veel vogeltox studies.
- Karlsson *et al.*, 2002: BAF in vis 985-13000 $L \cdot kg^{-1}$. Rapport met veel ref's en data.
- Duits *Draft Stoffdatenblatt Thallium* (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: geen data om risico voor visconsumptie in te schatten.
- Er zijn de nodige referenties (ca. 20) uit de literatuursearch die geëvalueerd zouden moeten worden.

Molybdeen

- Lack of bioaccumulation in fish (a short review is presented). In insecten en algen wordt wel bioaccumulatie geconstateerd. (CCME, 1999a).
- Duits *Draft Stoffdatenblatt Molybdeen* (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: geen data om risico voor visconsumptie in te schatten.
- Accumulatie van ^{99}Mo in vis: 'virtually nil' (Svadlenkova *et al.*, 1990).
- Geen verdere info uit lit search.
- Karlsson *et al.*, 2002: BAF of 8-45 for freshwater fish.

Tin

Gekeken naar Sn, niet naar organotin verbindingen.

Google.

- <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad65.htm>: bioconcentratie zou kunnen optreden, maar "limited data".
- <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc015.htm#SectionNumber:4.1>: "limited reliable data".
- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp55-c6.pdf>: ATSDR: "It was estimated that the BCFs of inorganic tin were 100, 1,000, and 3,000 for marine and freshwater plants, invertebrates, and fish, respectively (Thompson et al. 1972). Marine algae can bioconcentrate tin(IV) ion by a factor of 1,900 (Seidel et al. 1980)."

- Duits *Draft* Stoffdatenblatt Zinn (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: geen data om risico voor visconsumptie in te schatten.

Antimoon

- EU-RAR (draft feb 2007). Doorvergiftiging terrestrisch wordt uitgeschakeld (regenworm BCF = 1 gebruikt) o.b.v. enkele BSAF regenworm (circa 1 of lager), gemeten in omgeving smelter.
- EU-RAR (draft feb 2007) - aquatisch. Voor zoetwatervis: BCF 14 L·kg⁻¹, marine vis: 40-15000 L·kg⁻¹. Omdat BCF = 15000 L·kg⁻¹ onrealistisch hoge concentraties in vis geeft is met BCF = 40 gewerkt.
- Duits *Draft* Stoffdatenblatt Antimoon (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: crustaceen 200, vissen 80. Biomagnificatie treeds waarschijnlijk niet op. Bij risico's van visconsumptie rekening houden met carcinogeniteit van Sb₂O₃.

Barium

- Duits *Draft* Stoffdatenblatt Barium (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: marine Algen: 450 – 1800. marine Mollusken (Schalen): 650 – 3200. Korallen: 4400. Geen data om risico van visconsumptie in te schatten.
- Sadiq *et al.*, 1990 vinden op slechts 1 locatie (van 12) verhoogde Ba-concentratie in oesters, op andere locaties niet. Relatie wordt gelegd met sediment concentratie (niet water). Onduidelijke resultaten, maar geen duidelijk pleidooi voor sterke accum.
- Trefry *et al.*, 1995 vinden ook geen verhoogd Ba (en Cd, Hg, Ni, Pb or V) in mossels en oesters (in sedimenten in de buurt van lozingspijp van offshore olie/gaswinning).
- WHO (1990a; abstract). Marine plants, as well as invertebrates, may actively accumulate barium from sea water. (Shortened).

Thallium

- Bluegill BCF: 34. Fish (other study), 114-130 in muscle, 80-235 in liver and 27-1430 in gill (highest BCFs at lowest test concentration of 18 ng.L⁻¹). Molluscs: indication of BCF <1. Highly bioaccumulative in duckweed (BCF 5000-88000). (CCME, 1999b).
- Thallium may be bioconcentrated by organisms from water. A bioconcentration factor (BCF) relates the concentration of a chemical in the tissues of aquatic animals or plants to the concentration of the chemical in the water in which they live. Experimentally-measured BCF values have been reported: 18.2 for clams and 11.7 for mussels (Zitko and Carson 1975). Bioconcentration factors for the muscle tissue of juvenile Atlantic salmon have ranged from 27 to 1,430 (Zitko et al. 1975). The maximum BCF for bluegill sunfish was 34 in the study of Barrows et al. (1978). Thallium is absorbed by plants from soil and thereby enters the terrestrial food chain (Ewers 1988; Sharma et al. 1986). Cataldo and Wildung (1983) demonstrated that thallium could be absorbed by the roots of higher plants from the rhizosphere. (ATSDR: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp54-c5.pdf>).
- Duits *Draft* Stoffdatenblatt Thallium (ontvangen in 2003) waaruit niet geciteerd mag worden: geen data om risico voor visconsumptie in te schatten.
- Updated Water Qual Crit van EPA (2003) BCF= 116 (<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2003/December/Day-31/w32211.htm>)

RIVM

Rijksinstituut
voor Volksgezondheid
en Milieu

Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl