



Risicoanalyse van 63 vaten met CCA- houtverduurzamer in zee

**milieugevaarlijkheid van 63 vaten CCA van het
vrachtschip Andinet**

mei 2004

auteurs: J.M. Suijlen, A.D. Vethaak en R.W.P.M. Laane

RIKZ-rapport: RIKZ/2004.016

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	3
1. Doel	5
2. Samenvatting en aanbevelingen	7
2.1. Samenvatting	7
2.2. Aanbevelingen	8
3. Inleiding	9
4. De aanwezigheid van arseen-, chroom- en koperverbindingen in de Nederlandse kustzone	11
5. Mogelijke effecten bij het vrijkomen van de stoffen uit de vaten	13
5.1. Ecologische betekenis en kwetsbaarheid van het gebied rond de Andinetroute	13
5.2. Plotseling vrijkomen van de stoffen	13
5.3. Geleidelijk vrijkomen van de stoffen	16
5.4. Schatting van additieve effecten van de CCA-verbindingen	17
6. Ecologische schade door het opvissen van de vaten met boomkorren	19
7. Aspecten van voedselveiligheid	21
8. Referenties	23
Appendix I	25
I.1 Samenstelling van de inhoud van de vaten	25
I.2 Arseen-, chroom- en koperverbindingen in CCA type C	27
I.3 Samenstelling volgens de laboratoria van TNO-MEP en RIKZ	27
Appendix II	29
II.1 Scenario voor het vrijkomen van de CCA van één losliggend vat	29
II.2 Scenario voor het gelijktijdig vrijkomen van de CCA uit 12 vaten op een plek	31
II.3 Scenario voor het gelijktijdig vrijkomen van de CCA uit 63 vaten op een plek	32
Appendix III	33
III.1 Ruimtelijke verdeling van de concentraties binnen een tracerwolk in zee	33
III.2 Ruimtelijke verdeling van de koper-ionconcentraties ten gevolge van lozing uit 1 vat	34
III.3 Ruimtelijke verdeling van de koper-ionconcentraties ten gevolge van gelijktijdige lozing uit 63 bij elkaar liggende vaten	37
Appendix IV	39
IV.1 Tijden van blootstelling aan letale concentraties	39
IV.2 Definities van snelle, gemiddelde en langzame dispersie	40
Appendix V	43
V.1 Paden van oplosbare stoffen in de Zuidelijke Noordzee	43
V.2 Paden van vislarven (passieve biota) in de Zuidelijke Noordzee	45

Appendix VI	47
VI.1 Milieugedrag van CCA-verbindingen	47
VI.2 Bioconcentratie, bioaccumulatie en biomagnificatie van CCA-verbindingen	47
VI.3 Toxiciteit van CCA-verbindingen voor mariene organismen	48
Appendix VII	51
VII.1 Ecologische effecten van het vrijkomen van CCA-verbindingen	51
VII.2 Piekbelastingen met de CCA-verbindingen	51
VII.2.1 1 vat scenario	53
VII.2.2 12 vaten scenario	53
VII.2.3 63 vaten scenario	54

1. Doel

Deze risicoanalyse van de 63 vermiste vaten van het vrachtschip Andinet is opgesteld op verzoek van directie Noordzee van de Rijkswaterstaat.

De kernvraag voor de risicoanalyse is:

wat zijn de risico's voor het mariene milieu als de vaten niet op korte termijn gevonden en geborgen kunnen worden?

De projectleider bij directie Noordzee is drs. C. Reuther.

COLOFON

De volgende personen hebben aan dit rapport bijgedragen:
Joop Bakker, Hans Hartholt, Martine van den Heuvel-Greve, Zwanette Jager, Chiel Simons, Jaap de Vlas, Paddy Walker, Ton van der Zande (allen van RIKZ), Marc Houtzager (TNO-MEP), Eric Jagtman (RIVO) en Michiel Kotterman (RIVO).

2. Samenvatting en aanbevelingen

2.1. Samenvatting

1. Het ongeluk met de 63 vaten en de containers is gebeurd in en in de omgeving van ecologisch belangrijk geclassificeerde gebieden, zoals het Friese Front, de Scholbox en de Waddenzee.
2. De vaten bevatten een zuur mengsel van arseen-, chroom- en koperbindingen (CCA-bindingen). In dit geval zijn de koperbindingen de meest giftige voor mariene organismen.
3. Het zure mengsel zit in ongecoate blikken en deze zullen waarschijnlijk snel doorroesten.
4. De maximale toelaatbare risicoconcentratie (MTR) wordt, afhankelijk van het aantal vaten, gedurende een aantal uren in een bepaald gebied (km²) overschreden. Gedurende een aantal uren binnen een bepaald gebied worden letale concentraties voor plankton en vislarven overschreden. Daarnaast is er kans op sterfte en schadelijke effecten bij jonge en volwassen bodemdieren en vissen. Met name in het voorjaar zal sprake kunnen zijn van grote sterfte.

Aantal vaten	Tijd en oppervlak boven MTR uur (km ²)	Tijd en oppervlak boven letale concentratie	
		plankton uur (km ²)	vislarven uur (km ²)
63	150 (21)	50 (8)	12 (0,9)
12	30 (3,9)	17 (1,8)	5 (0,2)
1	6 (0,3)	4 (0,1)	1,1 (0,01)

5. Ook al kan deze sterfte lokaal groot zijn, het gaat ten opzichte van het totale kustgebied om een zeer klein deel van de totale populaties. Daardoor zullen eventuele effecten op langere termijn van bovenvermeld worst case scenario mogelijk kunnen leiden tot een eenmalige kleine afname in de populatieaanwas van diverse vissoorten, die in het gebied aanwezig zijn. De omvang van dit effect zal waarschijnlijk niet meetbaar zijn. Bovendien heeft het gebied waar de vaten verloren zijn geen specifieke, cruciale betekenis in de levenscyclus van de betreffende soorten.

2.2. Aanbevelingen

1. Het boomkorren naar de vaten langs de 150 km lange route, ook met grote maaswijdte en zonder wekkers, wordt afgeraden¹. Een dergelijke actie zal op zowel korte- als lange termijn (aanvullende) ecologische schade geven aan de bodemfauna. De ecologische schade op de bodemfauna veroorzaakt door het systematisch boomkorren naar de vaten is groter dan die veroorzaakt door het al dan niet gelijktijdig vrijkomen van de CCA-stoffen uit alle vaten.
2. Wanneer door nieuwe informatie bekend is geworden dat de vaten zich in een beperkt gebied bevinden (10-20 km lengte) en de vaten niet door de Koninklijke Marine gevonden kunnen worden, dan is het boomkorren in dit beperkte deel alsnog een ecologisch verantwoorde optie als op goede gronden aangenomen kan worden dat de vaten op het sediment liggen en nog steeds intact zijn.
3. Het gevaar voor de consument is, wat consumptie² van vis en schelpdieren betreft, erg klein. Niettemin wordt aanbevolen³ om schelpdieren, die in het zoekgebied van de vaten worden gevist, te controleren op verhogingen van anorganische arseengehalten.

¹ deze aanbeveling is tegengesteld aan die in het concept van 12 februari 2004

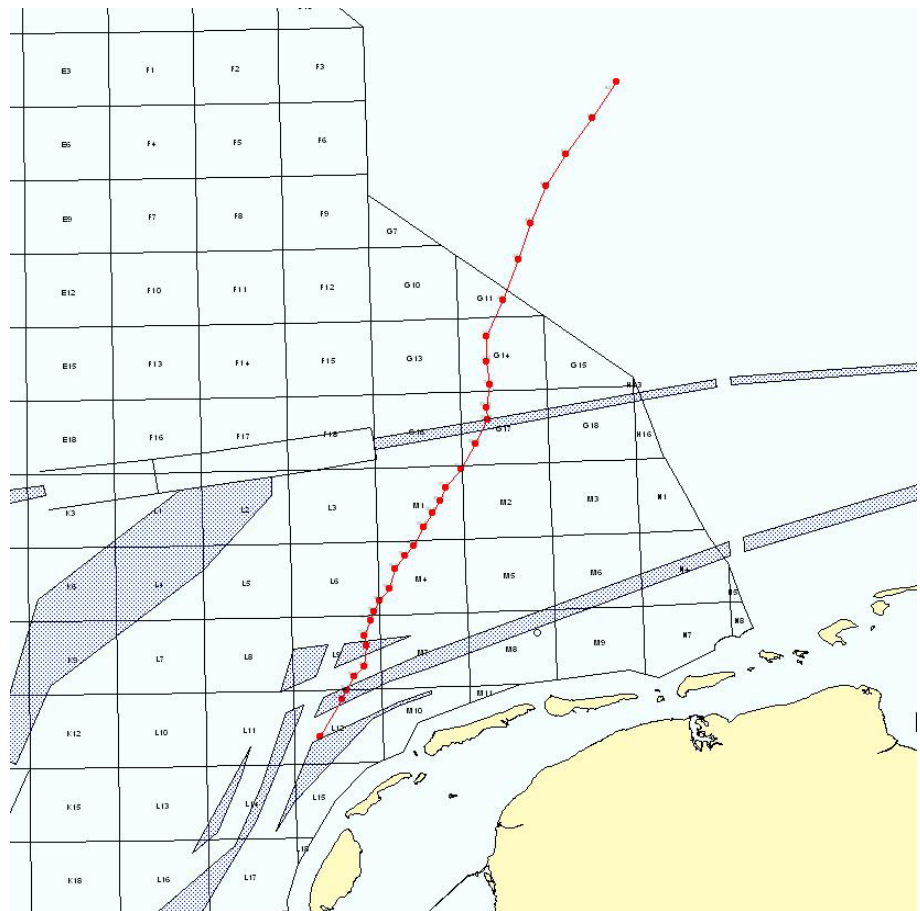
² persoonlijke mededeling van M. Kotterman, RIVO

³ advies van M. C. Th. Scholten, RIVO

3. Inleiding

Op 21 december 2003 zijn ter hoogte van Texel-Vlieland op circa 20 km uit de kust drie containers met het houtverduurzamer CELCURE CCA type C-72% van Osmose in zee terechtgekomen. Deze drie containers zijn inmiddels geborgen. Vanaf het moment dat de kapitein bemerkte dat er containers overboord waren geslagen, heeft hij zijn oorspronkelijke route van Antwerpen naar Bremerhaven wegens de hoge golven aangepast en is hij in noordoostelijke richting verder gevaren. De aangepaste vaarroute is de gestippelde lijn in Figuur 1. Behalve de containers heeft het schip ook nog 63 losse vaten met CELCURE verloren. Ieder vat bevat verbindingen van arseen, chroom en koper (uitgedrukt in hoeveelheden arseen, chroom en koper respectievelijk 16,1 kg arseen⁴, 19,6 kg chroom en 11,5 kg koper). De chemische inhoud van de vaten wordt in Appendix I beschreven. De vaten hebben een volume van 50 liter, met een hoogte van circa 50 cm. De dichtheid van het product ligt tussen de 2 en 2,4 en is bijna gelijk aan die van beton.

Figuur 1.
De lijn van zuid naar noord met de stippels is de vaarweg waarlangs de vaten kunnen liggen ('Andinetroute')



⁴ gemiddelde van de analyses van TNO-MEP en RIKZ-laboratorium Haren, Tabel 4

Tot nu toe is nog geen enkel vat gevonden. Voorlopig is aangenomen dat de vaten in een 1 km brede strook langs het weergegeven deel van het gevaren traject liggen, zie de lijn met stippels in Figuur 1. De Koninklijke Marine en de Duitse Marine hebben tot 20 februari 2004 gezocht in de 150 km lange en 1 km brede stroom en niets gevonden. Het is dus niet bekend of de vaten in groepjes bij elkaar liggen of helemaal los van elkaar.

Intussen is wel gebleken dat het CCA-materiaal⁵, met een pH<1, in ongecoate ijzeren blikken zit. Dit betekent dat de verpakking van binnenuit aan sterke corrosie onderhevig is, waarbij binnendringend zeewater het proces nog kan versnellen.

Tijdens de zoektochten⁶ van de Koninklijke Marine is inmiddels gebleken dat er wegens de stormachtige weersomstandigheden, zandtransporten zijn opgetreden bij diepten kleiner dan circa 35 meter. Dit is globaal het gebied ten zuiden van het vak G14. Dit betekent dat vaten in deze ondiepere delen gedeeltelijk onder het zand kunnen zitten.

In dit rapport wordt een risicoanalyse van de CCA-verbindingen gegeven wanneer deze in het mariene milieu terecht komen. De centrale vraag in dit rapport is of er belangrijke ecologische schade aan het zeemilieu wordt toegebracht als de vaten niet in een onbeschadigde toestand teruggevonden en geborgen worden.

⁵ in de handel wordt dit materiaal soms bij de groep Wolman-zouten ingedeeld ('Wolmanized® wood'), alhoewel het klassieke Wolman-zout dinitrofenol en natriumfluoride dient te bevatten

⁶ mededeling van dhr. Vasseur van de Kon. Marine op 5 februari '04 bij Dir. Noordzee

4. De aanwezigheid van arseen-, chroom- en koperverbindingen in de Nederlandse kustzone

Arseen-, chroom- en koperverbindingen komen van nature voor in de Nederlandse kustzone. In onderstaande tabel worden de concentraties voor enkele stations in de Nederlandse kustzone gegeven. De stations Noordwijk 2 en 70 liggen ter hoogte van Noordwijk op circa 2 en 70 km uit de kust. De gemiddelde waarden in de Rijn bij Lobith in Tabel 1 zijn verkregen vanaf 1995 tot en met 2002. De waarden bij Noordwijk 2 en 70 km zijn gemiddelden: voor arseen⁷ over 1990-1995, chroom 1985-1990 en koper 1990-1995. De gegevens komen uit de gegevensbank DONAR⁸ van Rijkswaterstaat. Tevens zijn de Ernstig Ecologisch Risicowaarden (ER⁹), Maximaal Toelaatbare Risicowaarden (MTR), Verwaarloosbare Risicowaarden (VR) en Achtergrond Concentraties (AC) vermeld [1], [17]. Alleen voor koper zijn normen voor het zoute water afgeleid. Voor arseen en chroom worden de normen voor zoetwater gebruikt, omdat er nog geen normen voor de zoute wateren zijn vastgesteld.

Tabel 1.

Het voorkomen van opgeloste arseen-, chroom- en koperverbindingen in de Nederlandse kustzone en de Rijn bij Lobith en de doelen (ER-, MTR-, VR- en AC-waarde)

	Rijn, Lobith (µg/l)	Noordwijk 2 (µg/l)	Noordwijk 70 (µg/l)	ER-waarde µg/l	MTR-waarde µg/l	VR-waarde µg/l	AC-waarde µg/l
arsen	1,6±0,5	1,6±0,6	1,0±0,1	283	25	1,0	0,77
chroom	2,9±2,5	1,9±2,3	<0,5 (dl ¹⁰)	68	8,7	0,26	0,17
koper	5,5±2,7	1,0±0,6	<0,5 (dl)	10,7	1,4	0,26	0,25

De in het vat aanwezige arseenverbinding gedraagt zich op zee als een redelijk goed oplosbare stof. Voor de chroom- en koperverbindingen is dat minder en raken deze voornamelijk aan opgelost en particulier organisch materiaal gebonden.

De huidige¹¹, gemeten concentraties in het gebied waar de vaten kunnen liggen, zijn in dezelfde orde zoals die voor Noordwijk 2 en 70 km staan vermeld. De concentraties van de metalen op zee (Noordwijk 2 en 70 km) liggen onder de MTR-waarden (Tabel 1).

⁷ korthedshalve worden vanaf hier de bedoelde verbindingen aangeduid met arseen, chroom en koper

⁸ www.waterbase.nl, waarin alleen metingen in de bovenste 4 meter zijn opgenomen

⁹ de ER- en MTR-concentraties zijn de concentraties waarbij respectievelijk 50% en 95% van de potentieel aanwezige soorten in theorie beschermd is

¹⁰ dl: detectielimiet

¹¹ voorafgaande aan de berging zijn gemeten 1,4-1,7 µg/l arseen, minder dan 0,5 µg/l chroom en minder dan 2 µg/l koper, TNO-MEP rapport R2004/151, april 2004

5. Mogelijke effecten bij het vrijkomen van de stoffen uit de vaten

5.1. Ecologische betekenis en kwetsbaarheid van het gebied rond de Andinetroute

Het gebied waar de vaten kunnen liggen heeft in meerdere opzichten een bijzondere ecologische betekenis. De route van de Andinet loopt door een deel van de Scholbox (Figuur 2) en passeert oostelijk op ongeveer 10 km het gebied van het Friese¹² Front. In de Scholbox is het vissen alleen aan kleine kotters toegestaan. Het Friese front wordt gekenmerkt door een rijke bodemfauna en een hoog productieniveau [12]. Het zuidelijke deel van Andinetroute ligt op ongeveer 20 km van Vlieland en Terschelling.

De volgende vissoorten komen afhankelijk van het seizoen in het gebied van de Andinetroute voor [5]:

aal (glasaal), bot, driedoornige stekelbaars, fint, grondels, haring, harnasmannetje, horsmakreel, kabeljauw, makreel, pitvis, rode poon, schar, schol, slakdolf, snotolf, sprout, tong, wijting, zeeforel en zeenaalden. In de Scholbox zijn jonge schol en tong aanwezig. Verder zijn er in het gebied bruinvissen, grijze en gewone zeehonden en een aantal soorten zeevogels aanwezig.

Behalve volwassen vissen komen ook vislarven voor in het Andinet-gebied. Larven van verschillende vissoorten (schol, schar, bot, tong, haring en paling), trekken namelijk langs vaste routes van de open Noordzee naar de Waddenzee en passeren onderweg m.n. het zuidelijk deel van de Andinetroute. De transporten van platvislarven en glasaal vinden plaats in de periode januari-juni.

Het gebied waar de vaten verloren zijn, heeft geen specifieke, cruciale betekenis in de levenscyclus van de genoemde soorten.

5.2. Plotseling vrijkomen van de stoffen

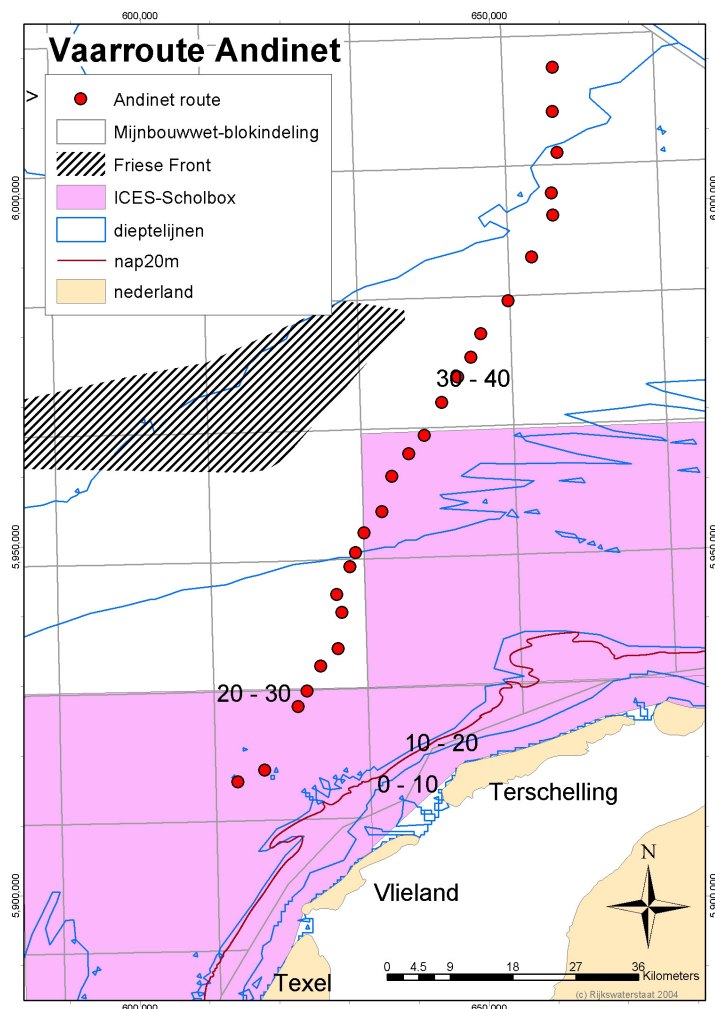
Gezien de vele onzekerheden in de aannames en de vele mogelijkheden tot defect raken van de vaten worden enkele scenario's geschetst. De scenario's lopen uiteen van het vrij komen van en geheel oplossen van de stoffen uit één vat (over een week verdeeld) tot 63 vaten, die vlak bij elkaar gelegen allemaal tegelijkertijd open gaan. Als ergste geval wordt die situatie genomen, waarbij de verdunning zeer traag verloopt. De methoden en berekeningswijzen staan beschreven in Appendix II, Appendix III, Appendix IV en Appendix VII.

Om te beoordelen of lozing vanuit lekke vaten een risico voor het milieu vormt, nemen we als leidraad de Maximaal Toelaatbare Risicowaarden (MTR-waarden), die door de Nederlandse Overheid [1] zijn opgesteld. Omdat bij het vrijkomen van de stoffen er een hele reeks aan concentraties in een vlek of

¹² het Friese Front is een sedimentatiegebied langs de 40-meter lijn [12]

wolk ontstaat, is het voor een vergelijking met de MTR-waarden nodig een representatieve concentratie uit de lozingswolk te kiezen. Daarvoor is hier de halve-topconcentratie gekozen. Het contour van de halve-topconcentratie omvat de helft van de opgeloste stof (Appendix III). Berekend is hoelang het duurt (in uren) voordat de halve-topconcentraties ($0,5 C_{top}$ in Figuur 4 van Appendix II) onder de MTR-waarden liggen. Behalve voor de MTR-waarden zijn deze berekeningen ook uitgevoerd voor de ER-, en VR-waarden.

Figuur 2.
Vaarroute van het vrachtschip Andinet door het ecologisch belangrijke gebied van de ICES-Scholbox [5]



Tabel 2.
Tijdspanne en het oppervlak waarin de halve-topconcentratie de MTR-waarde voor de stoffen wordt overschreden na plotseling vrijkomen van de stoffen uit 1, 12 (op één plek) en 63 (op één plek) vaten. Daarnaast worden de tijdsintervallen en oppervlakten gegeven waarbij de ER- en VR-waarde worden overschreden

		ER-tijd	ER-opp.	MTR-tijd	MTR-opp.	VR-tijd	VR-opp.
		uren na lozing	km ²	uren na lozing	km ²	uren na lozing	km ²
1 vat	arsen	0,1-0,5	0,0023	0,5-2	0,026	2-8	0,64
	chrom	0,3-0,9	0,012	0,6-4	0,090	5-30	3
	koper	0,5-2	0,043	1,5-6	0,33	3-15	1,8
12 vaten	arsen	0,5-2	0,027	1,5-6	0,31	8-100	7,7
	chrom	0,7-4	0,14	2,5-10	1,1	20-300	36
	koper	1,5-7	0,5	6-30	3,9	20-150	21
63 vaten	arsen	0,8-3	0,14	4-20	1,6	20-300	41
	chrom	3-10	0,73	7-100	5,7	60-800	190
	koper	5-40	2,7	15-150	21	40-700	111

Daarnaast wordt het oppervlak gegeven waarbinnen de MTR-waarde wordt overschreden. De resultaten zijn in Tabel 2 vermeld.

De tijdspanne waarin de concentraties boven risicowaarden liggen, is zeer variabel omdat de onderliggende tracerproeven een grote variabiliteit in dispersiesnelheid laten zien (Appendix II en Appendix IV), en kunnen de variaties in de tijd soms tot een factor 20 oplopen (Tabel 2).

Omdat de MTR-concentraties zijn vastgesteld voor een stationaire en continue belasting, d.w.z. een niet in de tijd veranderende situatie, gelden de genoemde tijdsintervallen als 'worst-case'-waarden. Bij het plotseling vrijkomen van de stoffen treedt snel verdunning op en is er sprake van een piekbelasting en geen continue belasting in de tijd.

Uit Tabel 2 blijkt dat koper de belangrijkste component is voor de tijd dat de concentraties boven de ER- en MTR-niveaus liggen. Daarnaast moet opgemerkt worden dat de tijdspanne om het VR-niveau te bereiken voor chroom en koper ongeveer hetzelfde is (gezien de natuurlijke variabiliteit) en globaal genomen een factor 2 tot 3 groter is dan die voor arseen.

In de allereerste fasen van het vrijkomen van de stoffen kunnen ook letale effecten optreden, zie Appendix VII. De resultaten van de scenario's met letale concentraties uit Appendix VII zijn in Tabel 3 samengevat. Deze tabel geeft een overzicht van enerzijds de omvang van het oppervlak waarin de MTR-waarden worden overschreden en anderzijds indicaties van het soort en omvang van de effecten die verwacht kunnen worden. Alhoewel de onzekerheid in allerlei parameters groot is (Appendix VI en Appendix VII), zal langdurige schade miniem zijn, terwijl kort durende schade tot een klein gebied beperkt blijft (circa 4 km² in het geval van het 12 vaten scenario). Het 63-vaten scenario is met betrekking tot een mogelijk MTR-oppervlak van circa 20 km² en de kortdurende schade daarin als uitzonderlijk te beschouwen.

Tabel 3.

De oppervlakken waarin de MTR-waarde voor de stoffen wordt overschreden, na het plotseling vrijkomen van de stoffen uit 1, 12 en 63 vaten en indicaties van de daarbij horende ecologische schade

		MTR-oppervlak km ²	Kortdurende schade	Langdurige schade
1 vat	arseen	0,026	Kleine kans op sterfte van plankton	
	chroom	0,09	en embryo's en larven van vissen en schelpdieren;	Niet waarschijnlijk
	koper	0,33	hinder voor volwassen vis en epifauna	
12 vaten	arseen	0,31	sterfte van plankton en embryo's	
	chroom	1,1	en larven van vissen en schelpdieren; Incidentele sterfte	Niet waarschijnlijk
	koper	3,9	en ernstige hinder voor volwassen vis en epifauna	
63 vaten	arseen	1,6	sterfte van plankton	
	chroom	5,7	en embryo's en larven van vissen en schelpdieren;	Zeep gering
	koper	21	lokale sterfte van volwassen vis en epifauna	

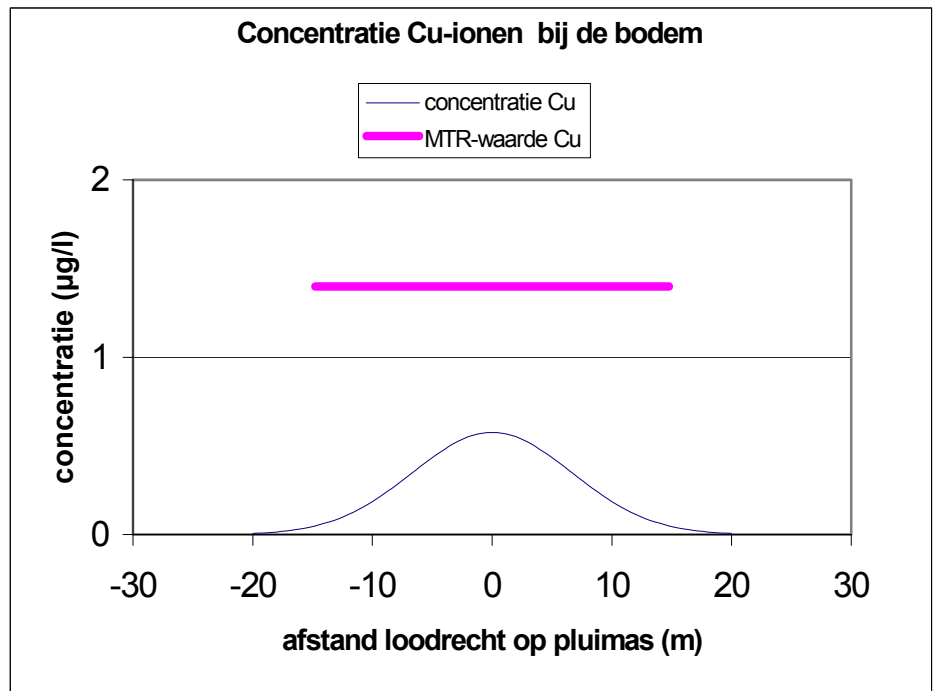
5.3. Geleidelijk vrijkomen van de stoffen

Behalve het plotseling vrijkomen van de stoffen, is een geleidelijke afgifte in zee ook mogelijk. Gesteld dat een vat min of meer onder het zand zit, en niet bijvoorbeeld door een visser plotseling wordt beschadigd, dan is het scenario mogelijk dat de inhoud gedurende één week vrijkomt (dit betekent een brondebiet $q=1,9 \cdot 10^{-5}$ kg/s koper). Hierbij wordt dan een pluim gevormd, die met het getij heen en weer beweegt. Bij een pluim neemt de breedte van de pluim toe vanaf het vat (enkele decimeters) tot enkele tientallen meters op een 1 km stroomafwaarts. Het visualiseren van het gebied waar de MTR-waarden boven een bepaald niveau liggen is niet zo eenvoudig als bij het plotseling vrijkomen van de stof (Appendix II). Figuur 3 geeft de concentratie in een pluim van koper stroomafwaarts op 200 meter op 2 meter van de bodem. In de figuur is het concentratieverloop (dunne lijn) te zien als een meetinstrument op 200 meter stroomafwaarts loodrecht op de pluimas door de pluim wordt gesleept.

De berekening is uitgevoerd voor een gemiddelde getijstroom van 0,3 m/s. In de top van de pluim op 200 meter ligt de koperconcentratie rond de 0,6 $\mu\text{g/l}$, dus onder de MTR-waarde.

Figuur 3.

De concentratie koper stroomafwaarts op 200 meter en op 2 meter van de bodem bij een gelijkmatige lozing gedurende een week van de 11,5 kg koper uit 1 vat



Bij een pluim kunnen concentraties kort bij de bron wel hoog zijn. Als een vis het vat tot op 10 meter is genaderd, dan krijgt hij in dit geval met concentraties koper-ionen van circa 50 $\mu\text{g/l}$ ¹³ te maken. Omdat de pluim daar zeer smal (minder dan 2 meter breed¹⁴ voor gemiddelde dispersie) is, kan hij

¹³ maximumconcentratie in de pluim = $q \sqrt{[(\epsilon c_0 v)/(\pi K_z x^3)]}$, waarin x de afstand tot de bron is, v de stroomsnelheid, q de bronsterkte is (kg/s), $K_z = 0,02$ (m^2/s) de verticale diffusiecoëfficiënt en $\epsilon=3$ de verhouding is van de lange as tot de korte as van de vlekken. Deze formule voor de maximumconcentratie bestaat alleen voor $b=2$, waarbij b de dispersieconstante is in formule 5 van Appendix IV. In dit voorbeeld is $c_0 = 400$ gekozen om de gemiddelde dispersie te simuleren

¹⁴ breedte waarbinnen 95% van de massa stroomt = $1.5 \sqrt{[(x/v)^b/(\epsilon c_0)]}$, waarin b en c_0 de dispersieconstanten zijn (Tabel 5)

wel snel uit de pluim weg komen. In dit geval zijn mogelijk letale effecten op plankton, embryo's, larven van vissen en bodemdieren beperkt tot de eerste 100 meter rond het vat. In het algemeen geldt dat naarmate de stoffen geleidelijker vrijkomen, ze een mindere verhoging ten opzichte van de natuurlijke achtergrond betekenen.

Het extreemste geval van het voorgaande scenario is dat een vat tijdens een storm zo diep begraven wordt, dat het de eerste jaren niet meer aan het oppervlak komt. Nemen we aan dat de inhoud in een jaar geleidelijk in de bodem terechtkomt en daar ook voorlopig blijft. Dat kan alleen als het met minstens 0,5 meter dikke geconsolideerde bodem bedekt blijft. We hebben dan een situatie die analoog lijkt aan een bodem op het land, waarin met CCA-behandelde palen staan. Referentie [15] beschrijft een CCA-verdeling rond CCA-behandeld hout. In de loop van 22 jaar bleken de CCA-verbindingen in de bodem zelden een horizontale afstand van meer dan 15 cm af te leggen. De verwachting is dat, als de golven en getij niet in staat zijn een dergelijk stuk bodem om te woelen, de CCA-verbindingen in de bodem op maximaal 1 meter afstand van het vat tientallen jaren aanwezig zullen blijven. In deze stabiele toestand vormen de CCA-verbindingen geen bedreiging voor het mariene milieu.

5.4. Schatting van additieve effecten van de CCA-verbindingen

Wegens de relatief lage MTR-waarden van koper is in dit hoofdstuk gebleken dat de koperverbindingen het meest problematisch zijn. Daarom is de risicoanalyse hoofdzakelijk op de effecten van de koperverbindingen gebaseerd. De vraag rijst nu of de twee andere CCA-verbindingen nog een wezenlijke bijdrage leveren aan het totale risico.

Om een schatting van het extra-effect t.g.v. de arseen- en chroomverbindingen ten opzichte van de risico's ten opzichte van de koperverbindingen te geven, wordt addiviteit¹⁵ verondersteld. Als doelvariabele waarvoor de addiviteit geldt, worden de MTR-waarden gekozen.

In een CELCURE-vat komt op 1 kg koper 1,4 kg arseen voor. De verhouding tussen de MTR-waarden (Tabel 1) voor koper en arseen is 0,056. Als de MTR-waarden als doelvariabele wordt gekozen, dan is 1,4 kg arseen equivalent met $0,056 \cdot 1,4 = 0,078$ kg koper. Op 1 kg koper is ook 1,7 kg chroom aanwezig. Met dezelfde redenering vindt men dat 1,7 kg chroom equivalent is met 0,27 kg koper. Bij een additief effect moet aan 1 kg koper nog $0,078 + 0,27 \approx 0,35$ kg toegevoegd worden. Het gaat dus om toename van ongeveer 35% ten opzichte van een lozing met alleen koperverbindingen.

In het licht van de enorme variabiliteit van de dispersieprocessen en de hier toegepaste 'worst case' benaderingen, wordt de risicoanalyse niet wezenlijk anders door rekening te houden met deze extra 35%.

¹⁵ additief betekent in dit kader dat het effect van 1 kg stof X en 1 kg stof Y gelijk is aan 2 kg stof X, waarbij de letale effectconcentraties voor beide stoffen dezelfde zijn

6. Ecologische schade door het opvissen van de vaten met boomkorren

In het vorige hoofdstuk is al besproken dat de Andinetroute door ecologische kwetsbare gebieden loopt. In dit hoofdstuk komt de mogelijke ecologische schade van het gericht laten opvissen van de vaten aan de orde. Hierbij wordt uitgegaan van het opvissen met boomkorren.

Huidige visserij-inspanning: in het gebied van de vaarroute van de Andinet zijn over een periode van 10 jaar voor de grote kotters (>300 pk 50-100 vistrekken geregistreerd en voor de kleine Eurokotters (<300 pk) ongeveer 15-30 trekken. Een deel van de Andinetroute ligt in de Scholbox, waar alleen aan kleine kotters visserij is toegestaan (Figuur 2). Verder ligt de Andinetroute in de buurt van het gebied van de Texelse stenen, een grindrijk gedeelte waar de intensiteit van bevissing door boomkorren lager is.

Gericht vissen van de vaten: zolang er geen extra informatie over de ligging van de vaten ter beschikking komt, moet voor het opvissen van de vaten worden uitgegaan van een gebied van 150 km bij 1 km, dus 150 km². Het gebruik van zogenaamde 'wekkers' wordt afgeraden, zodat aanvullende schade aan de bodem beperkt blijft. Er dient echter wel een zware "bodempees" gebruikt te worden om de trefkans op ingegraven vaten te vergroten. Nadeel van het gebruik van de bodempees is echter dat de kans op het stuk trekken of openschuren van de vaten aanzienlijk vergroot wordt. Om de vangst van vis te beperken zou een grote maaswijdte van circa 30 cm gebruikt moeten worden. De 150 km² kan bij een boomkorbreedte van 2*6 meter=12 meter en een geremde vaarsnelheid van 4 knopen (om beschadiging van de vaten te voorkomen) in circa 1500 uren bevestig worden. Als met 10 schepen naast elkaar wordt gevist, zou dit in 7-10 dagen uitgevoerd kunnen worden.

Om een afweging te kunnen maken over het wel of niet inzetten van een boomkor-actie zijn de volgende argumenten gehanteerd:

- Bij het boomkorren varieert de sterfte voor slakken, zeesterren, schaaldieren en wormen per normale bevissing van 10 tot 40%, voor zee-eegels en bepaalde krabben van 10 tot 50 % en voor tweekleppigen van 30 tot 80%. Dit is voornamelijk sterfte in het trawlspeer [4]. Dit is een ecologische schade die zwaar weegt in een beslissing om gericht op de vaten te gaan boomkorren.
- Een deel van de Andinetroute ligt in de Scholbox [5], met een minder intensieve bevissing en een ander deel ligt in het gebied van de Texelse stenen (waar vissen met een boomkor technisch niet haalbaar is). Een deel van de Andinetroute loopt op circa 10 km oostelijk van het Friese Front (Figuur 2), een gebied met een hoge productiviteit. Deze delen zijn gevoelig voor verstoring door boomkorren.
- Hier staat tegenover dat in een deel van de Andinetroute (niet het deel van de Scholbox en de Texelse stenen) al intensieve boomkorvisserij plaats

vindt. Dit maakt dat de ecologische schade van het boomkorren voor de Andinet vaten langs dit deel van de Andinetroute minder zwaar weegt in een beslissing om te gaan boomkorren.

- De huidige visserij-inspanning in het gebied is hoog en er moet rekening worden gehouden met het toekomstige opvissen van de vaten door beroepsvissers. Dit zou tot het verlies van vangsten en inkomsten kunnen leiden. Verder dient rekening gehouden te worden met de risico's voor de vissers zolang de inhoud van de corrosiegevoelige vaten nog niet naar zee is weggelekt.

De ecologische voor- en nadelen afwegend wordt geconcludeerd dat het systematisch boomkorren over de hele lengte van 150 km naar de vaten is af te raden, omdat dit zowel op de korte als lange termijn extra ecologische schade veroorzaakt. Zodra enkele vaten zijn gevonden, waarmee het zoekgebied sterk ingekort (bijv. tot 20 km) kan worden, kan het systematisch boomkorren alsnog een ecologisch verantwoorde optie worden. Voorwaarde is wel dat de vaten op het sediment moeten liggen en niet half of geheel eronder.

7. Aspecten van voedselveiligheid

Voedselveiligheid is een aspect dat ook meegewogen dient te worden in de risicoanalyse van CCA-verbindingen uit de Andinet-vaten. Immers, het is niet uitgesloten dat vissen en schaal- en schelpdieren uit het Andinet-gebied door mensen worden geconsumeerd. De vraag is dan vervolgens of dit betekent dat de mens verhoogde gehalten koper, arseen of chroom binnenkrijgt. Omdat voedselveiligheid onder de verantwoordelijkheid van het Ministerie van Landbouw en Visserij valt, zal op dit aspect slechts kort worden ingegaan.

Uit de bioaccumulatie-eigenschappen van de CCA-verbindingen (zie Appendix VI) kan worden afgeleid dat vooral koper zich in sterke mate kan ophopen in schelpdieren en algen. Een toxische belasting zal optreden bij het scheuren van een CCA-vat maar zal door verdunning (Tabel 10 en Tabel 11 in Appendix VII), absorptie aan organisch materiaal en omzetting naar organische verbindingen (Appendix VI) van korte duur zijn. De hoogste belasting is voor de schaal- en schelpdieren in de directe omgeving van het vat (Tabel 10).

Het gevaar voor de consument is wat de consumptie van vis betreft erg klein. De consumptie¹⁶ van schaal- en schelpdieren lijkt meer risico te kunnen bevatten omdat hierin van nature grotere hoeveelheden anorganisch arseen kunnen voor komen. Om toch iedere onzekerheid omtrent de kwaliteit van deze schelpdieren weg te nemen wordt aanbevolen om schelpdieren die in het zoekgebied van de vaten worden gevist, te controleren op verhogingen van anorganische arseengehalten.

¹⁶ persoonlijke mededeling van M. Kotterman, RIVO

8. Referenties

- [1] Normen voor het waterbeheer. Achtergronddocument NW4, CIW, 2000
- [2] Laane R.W.P.M. Background concentrations of natural compounds, in rivers, sea water, atmosphere and mussels. Report DGW-92.033, 1992
- [3] Van Dam G.C., R.V. Ozmidov, K.A. Korotenko en J.M. Suijlen. Spectral structure of horizontal water movement in shallow seas with special reference to the North Sea, as related to the dispersion of dissolved matter. *J. Mar. Syst.* 21, 1999
- [4] Lindeboom H.J. en S.J. de Groot (eds) IMPACT-II. The effects of different types of fisheries on the North Sea and Irish Sea benthic ecosystems. NIOZ-rapport 1998-1, RIVO-DLO report C003/98, 1998
- [5] Knijn R.J., T.W. Boon, H.J.L. Heessen en J.R.G. Hislop. Cooperative Research Atlas of North Sea fishes. ICES Report 194, 1993
- [6] Anonymus. Harmonisatie Noordzeebeleid. Waterkwaliteitsplan Noordzee. Achtergronddocument 2a, Rijkswaterstaat, 1985
- [7] Brooks K.M. Assessment of the environmental effects associated with wooden bridges preserved with creosote, pentachlorophenol or chromated copper arsenate. Res. Pap. FPL-RP-587, Madison, WIU: US. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2000
- [8] European Substance Information. EaSi-View version 11.0 Royal Haskoning, 2004
- [9] Kaag N.H.B.M., H.P.M. Schobben, R.G. Jak en M.C.Th. Scholten. Ecotoxicologische profielen van amoëbe-soorten. TNO rapport R 92/115, Delft, 1992
- [10] Dinnel P.A., J.M. Link, Q.J. Stober, M.W. Letourneau en W.E. Roberts. Comparative sensitivity of sea urchin sperm bioassays to metals and pesticides. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 18 (5), 1989
- [11] Besluit voor toelating Superwolmanzout onder nr. 8228 N, Minister van Volksgezondheid, Welzijn en sport, 16 juli 1999
- [12] De Gee A., M.A. Baars en H.W. van der Veer. De ecologie van het Friese Front. NIOZ-rapport 1991-2, 1991

-
- [13] De Ruijter W.P.M., L. Postma en J.M. de Kok. Transport atlas of the Southern North Sea. Rijkswaterstaat, Tidal Waters Division en Delft Hydraulics, 1987
- [14] Rijnsdorp A.D. Maturation of male and female North Sea plaice. *J. Cons. int. Explor. mer*, 46, 1989
- [15] Lebow S., K. Brooks en J. Simonsen. Environmental Impact of Treated Wood in Service, 2002, <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2002/lebow02a.pdf>
- [17] Saward D., A. Stirling en G. Topping. Experimental studies on the effects of copper on a marine foodchain. *Mar. Biol.* 29, 1975
- [18] Kramer K.L.M., R.G. Jak, B. van Hattum en R.N. Hooftman. Koper in Nederlandse oppervlaktewateren. STOWA rapport 2001/06, 2001
- [19] Beek M., De risico's van normen. Een overzicht van de methodiek en afgeleide (eco)toxicologische risicogrenzen ter onderbouwing van Streef-, Grens en Interventiewaarden. RIZA Werkdocument 95.097X, 1995
- [20] Upstill-Goddard R.C., J.M. Suijlen, G. Malin en P.D. Nightingale. The use of photolytic rhodamines WT and sulpho G as conservative tracers of dispersion in surface waters. *Limnol. Oceanogr.* 46, 2001
- [21] De Veen J.F. On selective tidal transport in the migration of North Sea plaice and other flatfish species. *Neth. J. Sea Res.*, 12, 1978
- [22] ATSDR. Toxicological profile for Chromium, 2000, www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles
- [23] ATSDR. Toxicological profile for Copper (draft for public comment), 2002 www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles
- [24] ATSDR. Toxicological profile for Arsenic, 2000, www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles
- [25] Van der Veer H.W., P. Ruardij, A.J. Van den Berg en H. Ridderinkhof. Impact of interannual variability in hydrodynamic circulation on egg and larval transport of plaice in the southern North Sea. *J. of Sea Res.*, 39, 1998
- [26] Bartsch J. Zur Simulation der Verdriftung von Heringslarven in der Nordsee. *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg, Reihe B, Nr. 1*, 1992
- [27] Suijlen J.M. Determination of the dispersal of Rhine water in the North Sea and the N.E. Atlantic by measurement of fluorescent xenobiotic river substances (XTRANS). Final report, 1995

Appendix I

I.1 Samenstelling van de inhoud van de vaten

De vaten bevatten volgens de fabrikant Osmose CELCURE CCA type C-72%. Uit een nota van Osmose aan de EU in Brussel volgt dat het arseenzuur de basis is voor CCA-producten, zie onderstaande illustratie.

Illustratie 1.

Uittreksel uit een document van Osmose aan de EU over de eventuele gevolgen van het stoppen met de CCA-toepassing. Uit par. 17 volgt dat de CCA-producten op technisch arseenzuur zijn gebaseerd en niet op het arseenpentoxide

Response to the Restrictions on CCA

Proposed in the

Draft Working Document (ENTR PE 2001/144/E3 Arsenic)
adapting to technical progress for the eighth time Annex I to Council Directive 1976/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (arsenic)

and the document :

Consultation on suggested European Community legislation on the use of arsenic in the preservation of wood

and discussed at a meeting on 28 January 2002:

with representatives of the European Commission (A. Peace, C. Olazabal, K. Berend, T. Daskaleros, C. Dargnies-Peirce) and representatives of WEI (F. de Jaeger, M. Connell, E. Baines, T. Cashman) on 28 January 2002.

17. Comments on non-identified impacts

17.1 Cessation of CCA and Arsenic acid supply in Europe, and effect on exports

The effect of the proposed Directive on the CCA supply industry could be significant. The three remaining end uses would be unlikely to support the commercial continuation of the CCA supply business. Thus CCA would no longer be manufactured in Europe and the pole businesses in the EU particularly in Portugal and Spain, which treat poles for export from the EU, will lose their market. CCA product exports from Europe to Asia and Africa for the treatment of poles for telecommunication and electricity supply would cease with the potential loss of this market to less cost effective, non-wood products.

An effect of the cessation of CCA could be the cessation of the production of arsenic acid in Europe. There could be an effect on the glass making industry in Europe, particularly on the manufacture of high-technology glass, with potential loss of the home market and export markets.

General Response 3

Page 7 of 9

Prepared by E F Baines, Osmose, Marlow, UK
on behalf of the Wood Preservation Task Force and
the WEI (Western European Institute)
5 February 2002.

De US-staat Montana heeft een lijst met pesticides die onder voorwaarden mogen worden gebruikt (restricted use), zie de illustratie hieronder. Deze lijst is gebaseerd op een lijst van de EPA (www.epa.gov/opprd001/rup/).

Illustratie 2. Uittreksel van een document van de US-staat Montana.

RESTRICTED USE WOOD PRESERVATIVES				
Note: This is a listing of Federally Restricted Pesticides. Some of these products may not be registered for use in Montana. A Complete listing of wood preservative products will be available October 1, 2002				
Active Ingredient	Trade Names	Pesticide Type	Formulation Restriction	Use Patterns
Arsenic acid	Chemonite Part A, Hy-Yield H-10, Desiccant L-10, Poly Brand Desiccant, CCA Type C, CSI Arsenic Acid, Koppers Arsenic Acid	Herbicide, wood preservative	All formulations except brush-on	All desiccant uses, all wood preservative uses
Chromic acid	CCA (Chromated Copper Arsenate), Osmose K-33, Chromic Acid, others	Wood preservative	All formulations except brush-on	All wood preservative uses

<http://scarab.msu.montana.edu/extension/MTWoodPres.htm>

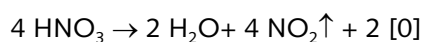
De conclusie die uit beide voorgaande illustraties getrokken kan worden is dat de basis voor CCA-verbindingen in CELCURE CCA type C-72%, die de fabrikant Osmose Protim Solignum aanbiedt, arseenzuur is en niet het arseenpentoxide. Het gebruik om arseenpentoxide als grondstof voor CCA-stoffen te noemen (bijv. in de Material Safety Data sheet van Protim Solignum) is ingegeven door de wens naar standaardisatie, zie ook de volgende paragraaf.

I.2 Arseen-, chroom- en koperverbindingen in CCA type C

Uit de geraadpleegde literatuur over de relatie tussen CCA-houtverduurzamer en arseen, blijkt dat voor de bereiding op fabrieksschaal van CCA-houtverduurzamer naast de chroom- en koperoxides, de grondstoffen arseentrioxide en arseenzuur worden genoemd. Het arseentrioxide is een goedkoop (afval)product dat bij de koper- en loodwinning vrijkomt. Om het geschikt te maken voor houtverduurzamer wordt het omgezet in arseenzuur. Het meest genoemde proces om arseenzuur te maken berust op de oxidatie van arseentrioxide met geconcentreerd salpeterzuur.

Vorming arseenzuur

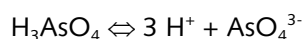
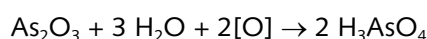
De volgende reactievergelijkingen voor de productie van arseenzuur kunnen worden opgesteld. Het geconcentreerd salpeterzuur levert de zuurstof volgens de volgende vergelijking



Deze zuurstof oxideert het arseentrioxide tot het arseenpentoxide,

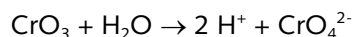


Het arseenpentoxide wordt met water in arseenzuur omgezet.



Vorming chroomzuur

In water wordt het chroomtrioxide in chroomzuur omgezet.



Het chroom komt dus als chromaat CrO_4^{2-} in het mariene milieu terecht.

Oplossing koperoxide

Het koperoxide (cuprioxide CuO) is een basevormend oxide ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) en lost in de zure omgeving volledig op. In zee daarentegen is het in een evenwichttoestand met zwevende stoffen in de opgeloste fase als Cu^{2+} -ion aanwezig.

I.3 Samenstelling volgens de laboratoria van TNO-MEP en RIKZ

Binnen Nederland is afgesproken arseenpentoxide, chroomtrioxide en cuprioxide als referentiestoffen voor CCA-houtverduurzamers te nemen. Deze stoffen worden genoemd in de Material Safety Data Sheet van CELCURE CCA TYPE C-72%, d.d. december 2002 van Protim Solignum. In de literatuur ziet men overigens alle varianten van arseenzuur (met en zonder kristalwater), chroomtrioxide en chroomzuur, cuprioxide en de koperbase. Wanneer men gebruik maakt van moderne multi-elementenanalyse¹⁷ zijn

¹⁷ inductief gekoppeld plasma - massa spectrometrie (icp-ms)

referentieverbindingen niet nodig, om eenduidig het totaal aan As, Cr en Cu vast te stellen.

Om een vergelijking met de resultaten van TNO-MEP en RIKZ mogelijk te maken, zijn de metingen vertaald naar de percentages, die de fabrikant heeft opgegeven. De metingen zijn in Tabel 4 bij elkaar gebracht.

In het onderste deel van Tabel 4 zijn als referentiestoffen het arseen- en chroomzuur genomen. De getalwaarden verschillen fors met die voor de respectievelijke oxides.

Geconcludeerd kan worden dat binnen de te verwachten meetnauwkeurigheid en heterogeniteit van het monster (een niet homogene stroperige rode slurry) er geen significante verschillen zijn tussen de RIKZ-, TNO-analyses en de opgegeven waarden volgens de fabrikant. Voor de risicoberekeningen zijn de gemiddelde waarden van de TNO-MEP en RIKZ analyses onder de kolom 'als element' genomen.

Tabel 4.

Analyseresultaten van een monster uit een Andinetvat genomen in Bremerhaven

Instituut	als element (% w/w)	als verbinding (% w/w)	Referentie-verbinding	MSD-sheet fabrikant (% w/w)
TNO-MEP Apeldoorn	As 15,4	23,6	As ₂ O ₅	24,0%
	Cr 19,9	38,2	CrO ₃	34,3%
	Cu 11,9	14,9	CuO	13,7%
				72,0%
RIKZ-laboratorium				
Haren				
	As 16,8	25,8	As ₂ O ₅	
	Cr 19,3	37,1	CrO ₃	
	Cu 11,1	14,0	CuO	
RIKZ-laboratorium				
Haren				
	As 16,8	33,9	H ₃ AsO ₄ ·(H ₂ O) _{1/2}	
	Cr 19,3	43,8	H ₂ CrO ₄	
	Cu 11,1	14,0	CuO	

Naast de CCA-verbindingen heeft het RIKZ-laboratorium Haren circa 0,2 g cadmium en circa 2 g lood per vat van 100 kg gevonden. Volgens een worst-case scenario van het gelijktijdig stuk gaan van 63 vaten op één plek is het loodgehalte binnen 5 minuten en het cadmiumgehalte binnen 20 minuten beneden de MTR-waarde [1] voor lood (11 µg/l) respectievelijk cadmium (0,4 µg/l). Daarmee is de impact van deze hoeveelheid van cadmium- en loodverbindingen op het zeeleven volledig verwaarloosbaar in vergelijking met de effecten van de CCA-verbindingen.

Appendix II

Scenario's in het geval dat de vaten niet worden opgespoord

II.1 Scenario voor het vrijkomen van de CCA van één losliggend vat

De scenario's worden gebaseerd op het volledig vrijkomen van de stoffen en het volledig in oplossing gaan. Dit betekent een 'worst case'-scenario voor de effecten van koper, omdat het koper in zeewater snel aan de zwevende stoffen zal koppelen, en daarmee grotendeels niet meer voor biota beschikbaar zijn.

Om de tijd- en ruimteschalen van de verspreiding van de stoffen te beschrijven, maken we gebruik van experimentele gegevens, die met tracerproeven [3] zijn verkregen. Omdat de tracer onder verschillende condities (direct voor een storm, of tijdens maximale ebstroom) zijn geloosd, geven deze experimenten in een inzicht in de variabiliteit van de verdunning. In tegenstelling tot men wellicht verwacht wordt de grootste dispersiesnelheid niet altijd gevonden tijdens of na stormachtig weer. De grootste snelheden worden ook gevonden tijdens rustig weer [3]. Voor een snelle verdunning zijn grote snelheidsverschillen in de waterkolom nodig. Die kunnen bij rustig weer groter zijn dan tijdens een stormachtige periode. Om structuur in de punten te verkrijgen is een lijn van een 'gemiddeld experiment' toegevoegd (zie ook Appendix IV). Als representatieve concentratie in de wolk, wordt hier de halve-topconcentratie genomen. De topconcentratie is de hoogste concentratie in de wolk, en omvat per definitie een gebied met het oppervlak gelijk aan nul. De contour van de halve-topconcentratie omvat een gebied waarbinnen 50% van de massa ligt. Dat betekent ook dat 50% van de massa zich in een bevindt in een gebied met concentraties, die lager zijn dan de halve-topconcentratie, zie ook Appendix III.

In Tabel 2 staan de ER-, MTR- en VR-waarden en de daarbij behorende oppervlakken genoemd. Deze Risico-oppervlakken zijn met formule 1 gedefinieerd.

$$\text{Risico-oppervlak} = \text{Massa}/(\text{diepte} * \text{Risico-waarde}) \quad (1)$$

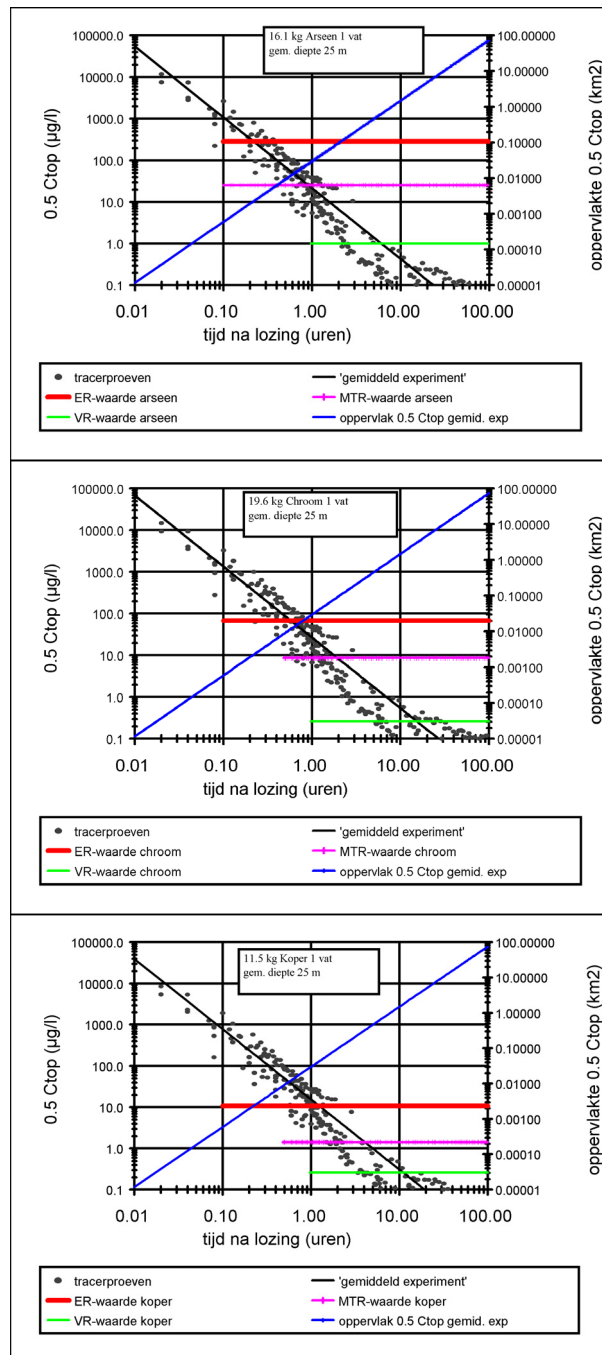
Een Risico-oppervlak is de oppervlakte waar de concentraties gelijk of hoger zijn dan de Risico-waarde.

Uit onderstaande figuren zijn de ER, MTR- en VR-tijden van Tabel 2 afgeleid. Behalve de halve-topconcentratie is ook de groei van het oppervlak van de contour van de halve-topconcentratie in de figuren opgenomen. Deze groei voor het ingesloten oppervlak van de halve-topconcentratie is onafhankelijk van de massa (Appendix III), derhalve is deze lijn in alle figuren in Appendix II dezelfde. Om de figuur overzichtelijk te houden is alleen het oppervlak van de halve topconcentratie van een 'gemiddeld' experiment uitgezet (Appendix III). In werkelijkheid is de groei van het oppervlak even variabel als de afname van

de halve-topconcentratie. In deze scenario's zijn de ER-, MTR- en VR-waarden, en de daaruit afgeleide oppervlakken getallen zonder onzekerheid. De onzekerheden zitten alleen in de tijden na lozing dat een bepaalde waarde van een grootheid wordt onder- of overschreden.

Figuur 4.

De halve-topconcentratie van de wolk van 1 vat CCA als functie van de tijd na lozing. Per component is een grafiek gegeven. De 'gemiddelde' groei van het oppervlak van de contour van de halve topconcentratie is langs de rechter y-as afgezet

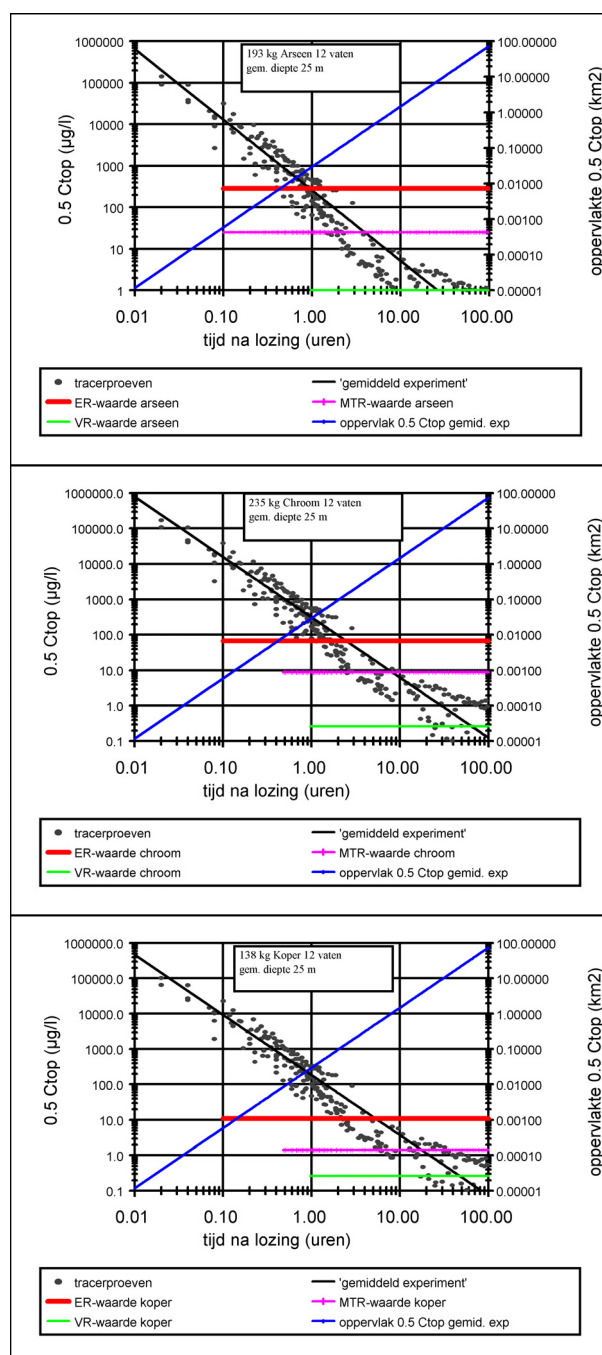


II.2 Scenario voor het gelijktijdig vrijkomen van de CCA uit 12 vaten op een plek

Omdat volgens informatie van dir. Noordzee de vaten in groepen van 12 op een pallet waren bevestigd, is de kans niet verwaarloosbaar dat er enkele groepjes van 12 vaten bij elkaar liggen. Zodra de vaten op meer dan 5 km uit elkaar liggen is er nog nauwelijks sprake meer van een groep, en gelden alleen nog de figuren voor 1 vat, uit de vorige paragraaf.

Figuur 5.

De halve-topconcentratie van de wolk van 12 vaten CCA als functie van de tijd na lozing. Per component is een grafiek gegeven. De 'gemiddelde' groei van het oppervlak van de contour van de halve topconcentratie is langs de rechter y-as afgezet

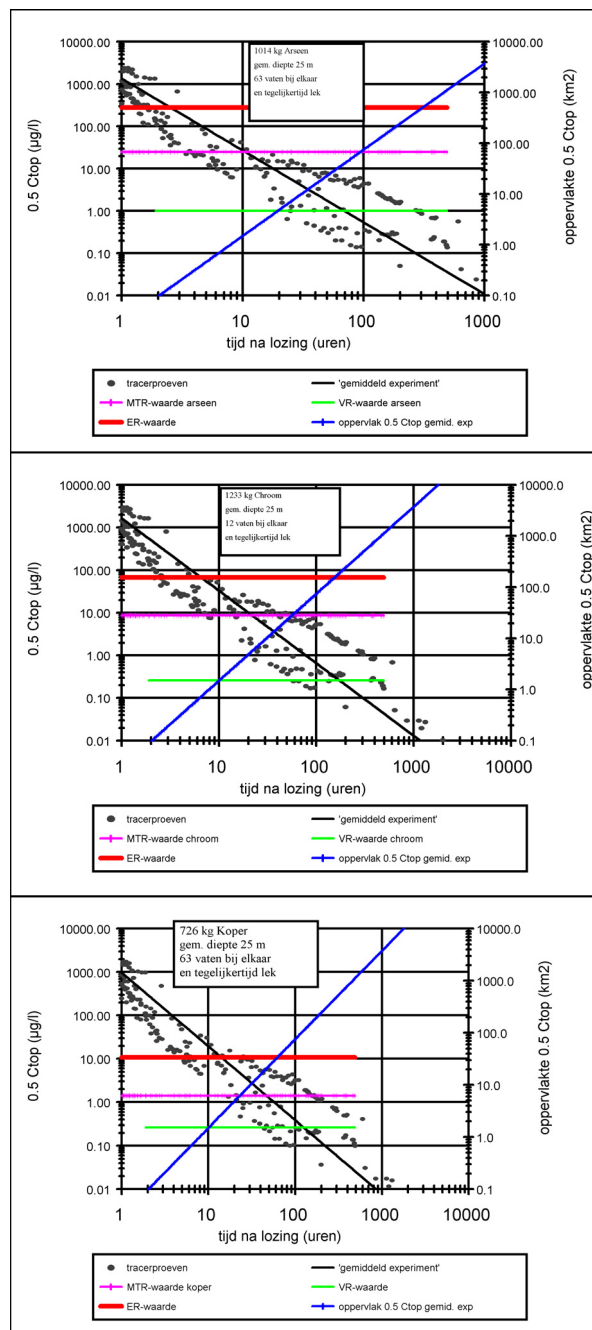


II.3 Scenario voor het gelijktijdig vrijkomen van de CCA uit 63 vaten op een plek

Alhoewel de kans op het bij elkaar liggen (binnen een straal van 1000 meter) van 63 vaten niet zo groot lijkt, worden hier toch de dispersiegrafieken gepresenteerd.

Figuur 6.

De halve-topconcentratie van de wolk van 63 vaten CCA als functie van de tijd na lozing. Per component is een grafiek gegeven. De 'gemiddelde' groei van het oppervlak van de contour van de halve topconcentratie is langs de rechter y-as afgezet



Appendix III

III.1 Ruimtelijke verdeling van de concentraties binnen een tracerwolk in zee

Wanneer een oplosbare stof via een ogenblikkelijke puntlozing in zee is gebracht, ontstaat er een soort wolk waarin de concentraties op een bepaalde manier verdeeld zijn. Zodra de stof homogeen over de waterkolom is verdeeld, dan kan de concentratieverdeling in de wolk op een eenvoudige manier als functie van het ingesloten oppervlak beschreven worden. Gebaseerd op vele tracerproeven [27] van Rijkswaterstaat blijkt het volgende experimentele verband tussen de concentratiecontouren C en het ingesloten oppervlak A goed te voldoen:

$$C(A) = p \exp(-q A) \quad (2)$$

$$p = (M/h) G(t) = C_{top} \quad (3)$$

en $q = G(t)$

waarin

C(A)	concentratiecontour dat het oppervlak A insluit	[kg m ⁻³] ¹⁸
M	massa stof	[kg]
h	gemiddelde diepte	[m]
G(t)	dispersieparameter ¹⁹	[m ⁻²]

Het verband tussen de oppervlakte binnen de contour van de halve topconcentratie $A_{0.5C_{top}}$ en de tijd na lozing volgt uit formules 1 en 3.

$$A_{0.5C_{top}} = 2/G(t) \quad (4)$$

Formule 4 voor de groei van het oppervlak laat direct zien dat deze groei onafhankelijk is van de geloosde massa, omdat de dimensies van G(t) geen massa-eenheid bevatten.

Het verband volgens (2) houdt in dat de massa ingesloten door de contour $f \cdot C_{top}$ gelijk is aan de massafractie (1-f), waarin $f \leq 1$. De contour van de halve topconcentratie omvat dus 50% van de massa, terwijl 50% een lagere concentratie dan de halve topconcentratie. Binnen de $0,05 \cdot C_{top}$ bevindt zich 95% van de massa.

Uit de tracerproeven blijkt de G(t) variabel te zijn. Deze variabiliteit is in Appendix II te zien via de halve topconcentratie = $1/2 (M/h) G(t)$.

¹⁸ de dimensies zijn hier in S.I.-eenheden gegeven

¹⁹ in [3] is deze parameter C_{max} (2D) genoemd

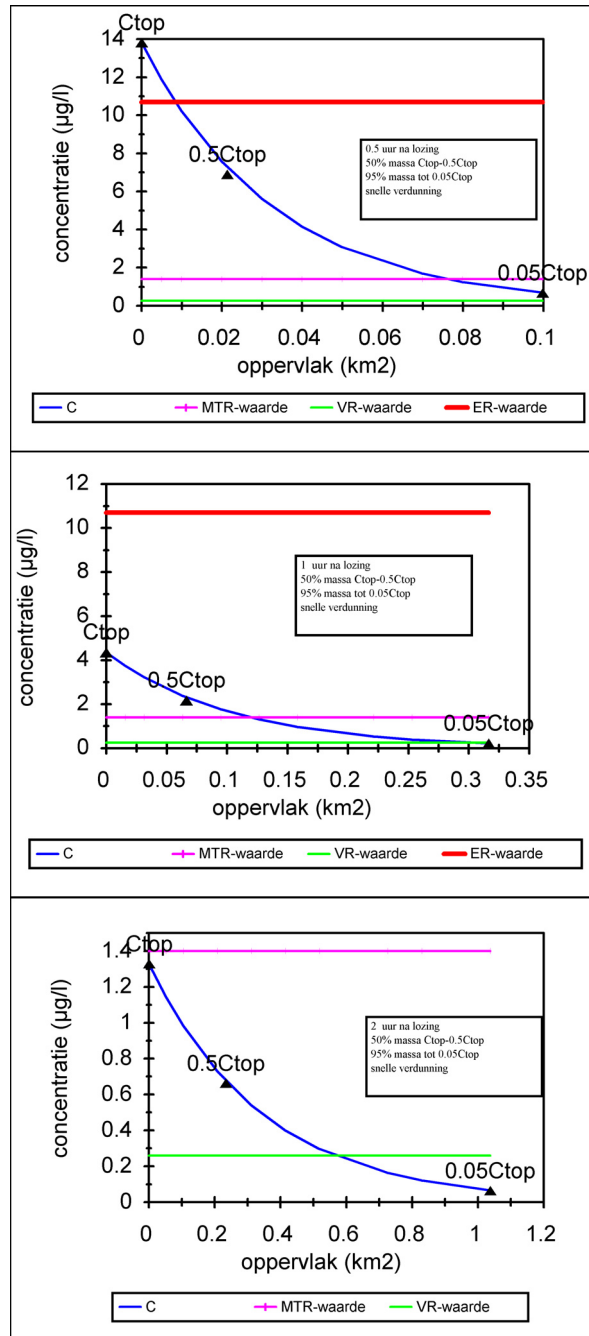
III.2 Ruimtelijke verdeling van de koper-ionconcentraties ten gevolge van lozing uit 1 vat

De volgende figuren (Figuur 7 en Figuur 8) laten de ruimtelijke concentratieverdeling van de koper-ionen uit één vat zien voor het scenario van snelle en langzame dispersie volgens de definities in Tabel 5. In de figuren staan naast de topconcentratie, ook de halve topconcentratie en de zogenaamde randconcentratie. Figuur 7 laat zien wat er gebeurt als de verdunning snel verloopt. Op een half uur na lozing liggen de concentraties in de 'koperwolk' nog allemaal boven de MTR-waarde voor koper, terwijl een deel nog boven de ER-waarde ligt. Na 1 uur ligt de halve topconcentratie nog maar net boven de MTR-waarde, terwijl na 2 uur alle concentraties onder de MTR-waarde liggen.

Figuur 8 geeft de situatie voor een langzame dispersie. Een vergelijking tussen Figuur 7 en Figuur 8 leert dat de eerder genoemde verdunningsfasen in Figuur 8 een factor 4 langzamer in de tijd verlopen, zodat pas na 8 uur een belangrijk deel van de concentraties onder de MTR-waarde liggen. Het MTR-oppervlak 0,33 km² voor koper uit Tabel 2 omvat nog alle massa op 1 en 4 uur na lozing (middelste grafiek uit Figuur 7 respectievelijk Figuur 8).

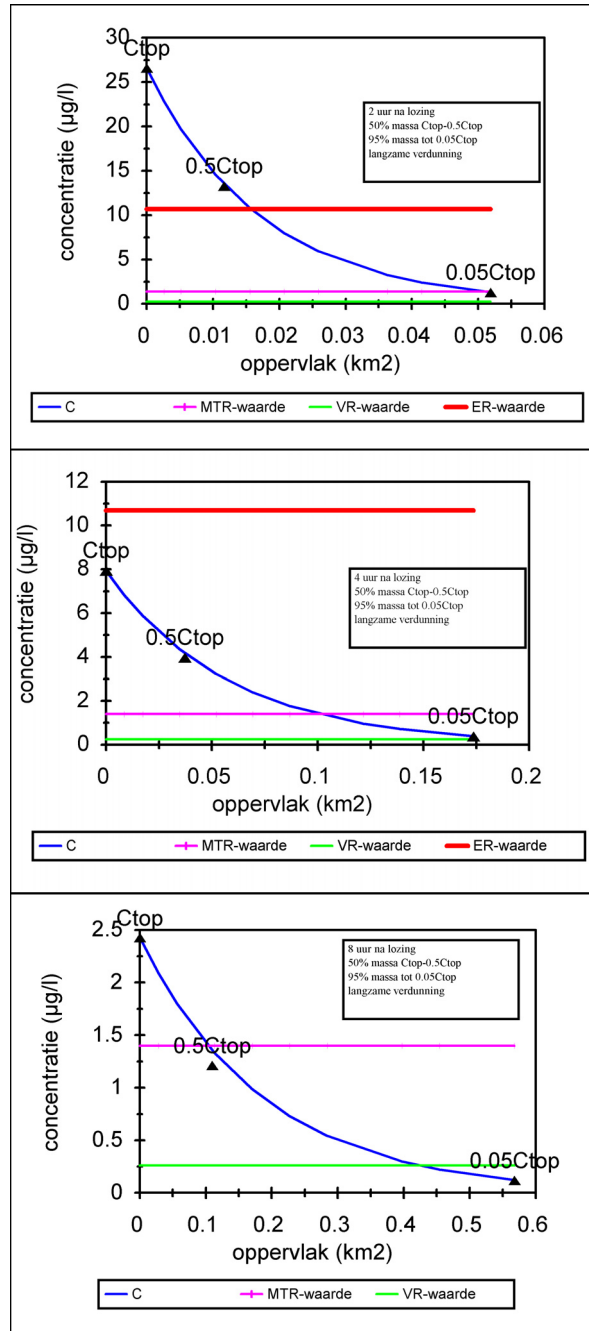
Figuur 7.

Ruimtelijke verdeling van de koper-ionen concentraties tijdens snelle dispersie van 11,5 kg koper afkomstig uit 1 vat in relatie tot de doelconcentraties (MTR- en VR-waarden)



Figuur 8.

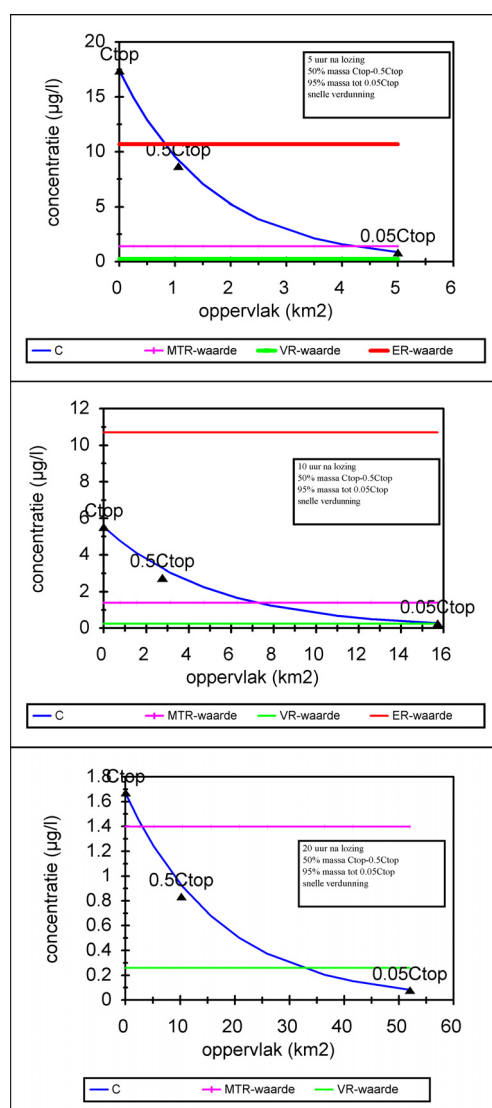
Ruimtelijke verdeling van de koper-ionen concentraties tijdens langzame dispersie van 11,5 kg koper afkomstig uit 1 vat in relatie tot de doelconcentraties (MTR- en VR-waarden)



III.3 Ruimtelijke verdeling van de koper-ionconcentraties ten gevolge van gelijktijdige lozing uit 63 bij elkaar liggende vaten

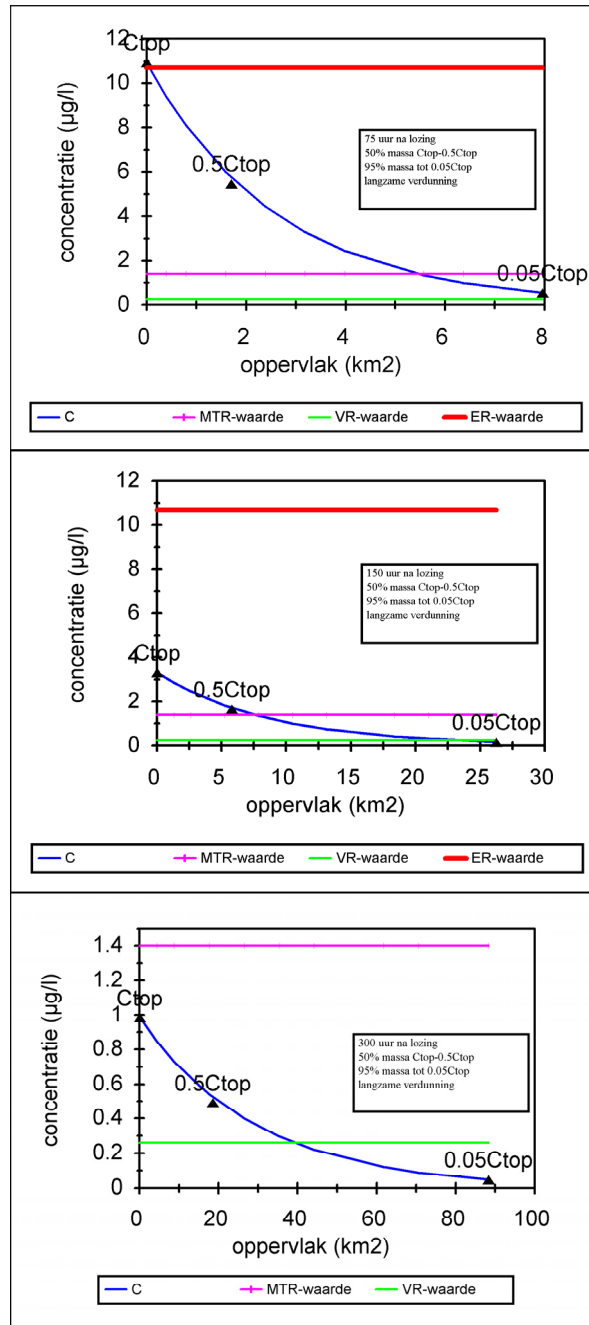
De Figuur 9 en Figuur 10 geven de ruimtelijke verdeling voor het gelijktijdig vrijkomen van het 726 kg koper van 63 bij elkaar liggende vaten. De blootstellingstijd aan koper-ionen uit één vat is op zijn kortst ongeveer 2 uur (Figuur 7). Deze is bij de langzaamste verdunning van koper uit 63 vaten meer dan 150 uur, zie middelste en onderste grafieken van Figuur 10. Het MTR-oppervlak van circa 20 km² voor 63 vaten met koper uit Tabel 2 omvat nog alle massa na 10 uur en bijna alle massa op 150 uur na lozing (middelste grafiek uit Figuur 9 respectievelijk Figuur 10). De ER-waarden worden bij de snelle diffusie al tussen de 5 en 10 uur onderschreden (Figuur 9) en bij de langzame vanaf 75 uur (Figuur 10).

Figuur 9.
Ruimtelijke verdeling van de koper-ionen concentraties tijdens snelle dispersie van 726 kg koper afkomstig uit 63 vaten in relatie tot de doelconcentraties (MTR- en VR-waarden)



Figuur 10.

Ruimtelijke verdeling van de koper-ionen concentraties tijdens langzame dispersie van 726 kg koper afkomstig uit 63 vaten in relatie tot de doelconcentraties (MTR- en VR-waarden)



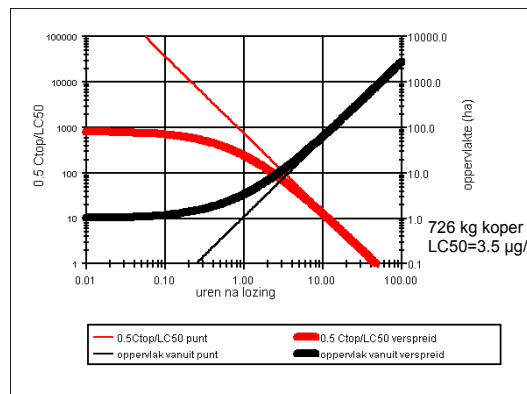
Appendix IV

IV.1 Tijden van blootstelling aan letale concentraties

De tijden van blootstelling aan letale concentraties, de LC50-waarden²⁰, zijn geschat met een type grafieken zoals er in Figuur 11 en Figuur 12 staat afgebeeld. Deze figuren zijn berekend voor een gelijktijdige lozing van 63 vaten op een plek (puntlozing) en voor 63 verspreid liggende vaten. De methode is beschreven in [20]. De parameters voor de langzame dispersie zijn in gegeven. De ratio's van de halve topconcentraties en de LC50 waarden zijn voor twee LC50 waarden van koper berekend. De LC50 van 3,5 en 34 µg/l zijn van toepassing op fytoplankton resp. vislarven. De verdunning van de verspreid liggende vaten loopt volgens onderstaande figuren na ongeveer 10 uur in de pas met die van een puntlozing, waarbij gedurende de eerste 10 uur de concentraties uit de puntlozing hoger zijn.

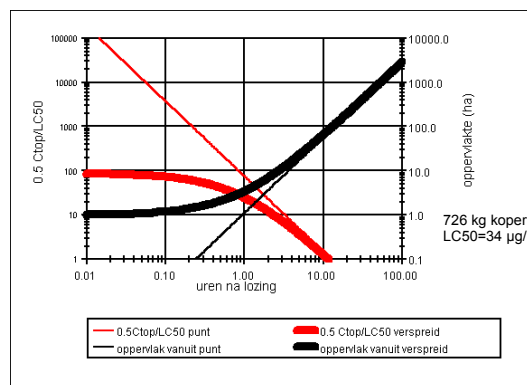
Figuur 11.

De ratio van de halve topconcentratie (koper) en letale concentratie LC50=3,5 µg/l versus de tijd na lozing voor langzame dispersie. Daarnaast zijn de gecontamineerde oppervlakken tegen de tijd gegeven. De halve topconcentratie is gegeven voor de lozing uit één punt en een lozing die met 1 hectare oppervlak begint



Figuur 12.

De ratio van de halve topconcentratie (koper) en letale concentratie LC50=34 µg/l versus de tijd na lozing voor langzame dispersie. Daarnaast zijn de gecontamineerde oppervlakken tegen de tijd gegeven. De halve topconcentratie is gegeven voor de lozing uit één punt en een lozing die met 1 hectare oppervlak begint



²⁰ de berekende concentratie waarbij 50% van de toetsorganismen sterft

IV.2 Definities van snelle, gemiddelde en langzame dispersie

Omdat de dispersie of diffusie van tracerwolken in zee variabel is, moet voor de scenario's soms een keuze gemaakt worden met betrekking tot de mengingssnelheden. In de Appendix III is de dispersieparameter $G(t)$ ingevoerd. Uit tracerproeven is met vergelijkingen (2) en (3) de $G(t)$ bepaald. De resultaten van de RWS-proeven [3] in de zuidelijke Noordzee zijn in Figuur 13 en Tabel 6²¹ opgenomen. De puntenwolk in Figuur 13 kan met vergelijking (5) benaderd worden.

$$G(t) = c_0 t^{-b} \quad (5)$$

met de t als tijd na lozing en c_0 en b als dispersieconstanten²².

Toepassing van de kleinste-kwadratenmethode op de tracerproeven levert $c_0=12,5$ en $b=1.52$ op (de regressielijn in Figuur 13), waarbij de tijd in seconden is uitgedrukt.

De waarden van de constanten c_0 en b in definiëren de begrippen als snel of langzaam van de dispersiesnelheden. Voor de hellingshoek b is de waarde 1,7 i.p.v. 1,52 gekozen omdat lijnen met $b=1,7$ raaklijnen aan de waarnemingen gedurende de eerste uren opleveren. De lijn met $b=1.52$ voldoet in dit opzicht veel minder goed, zie Figuur 13²³.

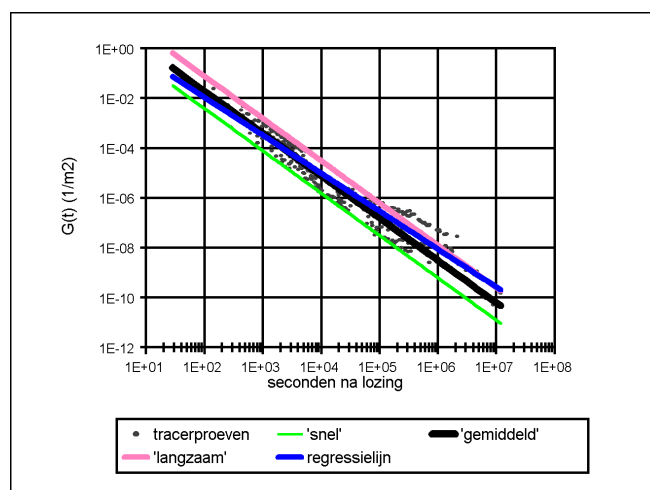
Tabel 5.

Dispersieconstanten voor snelle, gemiddelde en langzame dispersie

	dispersieconstante c_0 [s ^b m ⁻²]	dispersieconstante b dimensieloos
snelle dispersie	10	1,7
gemiddelde dispersie	50	1,7
langzame dispersie	200	1,7

Figuur 13.

De dispersieparameter $G(t)$ tegen de tijd [s] afgeleid uit de tracerproeven. De getrokken lijnen zijn berekend voor de constanten uit Tabel 5. Naarmate de lijnen lager liggen en de hellingshoek groter is, gaat de menging sneller.



²¹ omdat voorzien wordt dat bij toekomstige incidenten met chemicaliën op zee o.a. dit rapport geraadpleegd zal worden, zijn vele dispersiemetingen met tracers in deze tabel gebracht (digitaal beschikbaar in de on-line versie), zodat geen tijd verloren gaat met het verzamelen ervan

²² deze dispersieconstanten moeten niet verward worden met de zogenaamde turbulente diffusieconstanten die meestal de dimensie [m²/s] hebben

²³ de tijd is hier in seconde gegeven om directe vergelijking met [3] en Tabel 6 mogelijk te maken

Appendix V

V.1 Paden van oplosbare stoffen in de Zuidelijke Noordzee

Voor de risicoanalyses en de mogelijke lange termijn verspreiding van de CCA-verbindingen is gebruik gemaakt van kennis over de reststromen²⁴ in de Noordzee. Een stof die ergens in de Noordzee in oplossing wordt gebracht, zal zich niet gelijkmatig over de Noordzee verspreiden.

In Figuur 14 is het reststromingspatroon in de Zuidelijke Noordzee te zien dat voor de meest voorkomende windrichting (zuidwesten) is berekend. Wanneer een stof (puntlozing) in de zee terechtkomt, dan zal het zwaartepunt van de wolk zich binnen twee contourlijnen blijven bewegen. Na verloop van tijd zal door verdunning de wolk zich over meerdere contourlijnen (dwars op de hoofdbeweging) uitstrekken, maar het zwaartepunt zal in eerste benadering binnen een pad binnen steeds dezelfde contourlijnen volgen.

Voorbeelden:

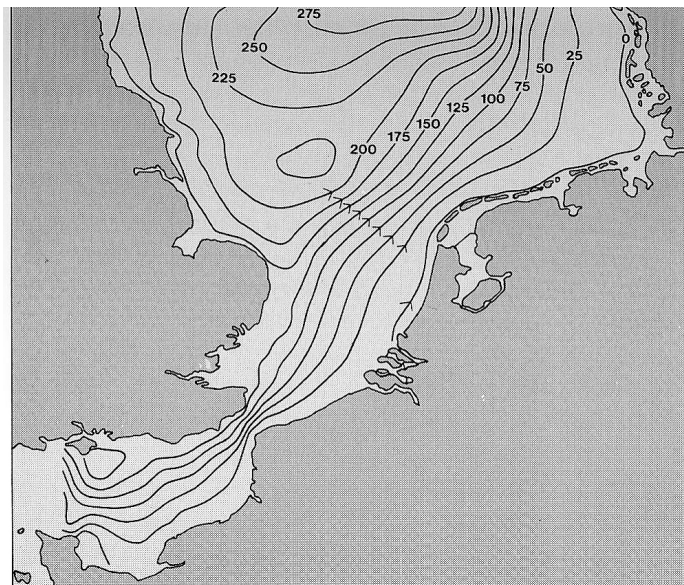
- als een stof op 100 km ten westen van Walcheren wordt geloosd (tussen de 25- en 50-lijnen²⁵), dan zal het zwaartepunt op circa 30-50 km Terschelling passeren. Wegens de intussen opgetreden dispersie zal de rand van de wolk, en daarmee een klein deel van de massa, de Waddenzee kunnen binnendringen.
- als een stof ter hoogte van Den Haag vlak bij het strand in zee wordt gebracht, dan zal de bulk van de stof de Waddenzee via het Marsdiep en Vliestroom bereiken, en zal maar een klein deel van de massa ten westen van de 25-lijn terechtkomen.
- als de stof uit een vat tussen de 25- en 50-lijn ten noordwesten van Terschelling in zee vrij komt, dan zal het zwaartepunt zich naar de Duitse Bocht bewegen, waarbij nauwelijks iets van de massa in de Nederlandse Waddenzee terechtkomt.

²⁴ stroming bedoeld waaruit de getijbeweging is gefilterd, via bijvoorbeeld een middeling over 2-getijperioden.

²⁵ tussen de lijnen stroomt 25000 m³/s water

Figuur 14.

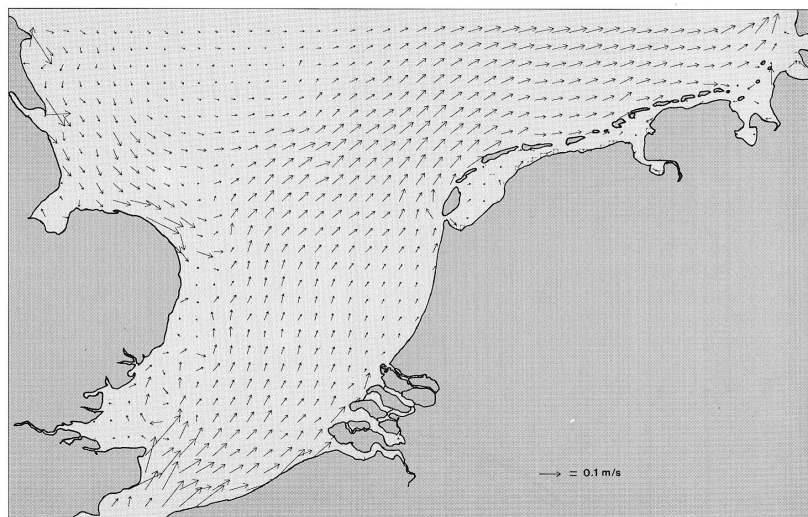
Berekend gemiddeld stromingspatroon op de Noordzee bij de meest voorkomende zuidwesten wind met contouren van 25000 m³/s of 25 milliSverdrup [13]



Figuur 15 laat het berekende gemiddelde restssnelheidsveld zien. Duidelijk is te zien dat de stromingspijltjes (stroomsnelheid) in het gebied ten noorden van Terschelling naar het noordoosten gericht staan. Ook is te zien dat de pijltjes ten noorden van Terschelling en in het Nauw van Calais groter zijn dan die op 20 km uit de kust bij Den Haag, of op 100 km ten oosten van de Humber. De gebieden met de grote stroomsnelheden komen in Figuur 14 overeen met vernauwingen tussen de contourlijnen. Naarmate de contourlijnen korter bij elkaar liggen, des te sneller zal een stof zich door dat zeegebied verplaatsen. Onder de geschetste gemiddelde omstandigheden zijn de reistijden van Rijnwater tussen Hoek van Holland en de westelijke Waddenzee ongeveer 1 maand. De reistijden tussen Hoek van Holland en het Skagerrak liggen in de orde van 6 maanden.

Figuur 15.

Berekende reststroomsnelheden bij de meest voorkomende zuidwesten wind [13]



Voorgaande beschouwingen gelden voor een gemiddelde situatie. In werkelijkheid zijn er voortdurend afwijkingen. In dit kader zijn stormen uit het Noorden en Noordwesten van belang. Deze doorbreken het geschetste stromingspatroon, zodat de wolk die zich bij de start ten Noorden van Terschelling bevindt, toch naar de Waddenzee drijft. Overigens wordt deze

stroming richting Waddenzee na 1 tot 2 dagen afgeremd omdat de waterstandverhoging in de Waddenzee er voor zorgt dat langs de bodem in de Westelijke Waddenzee een sterke naar buiten gerichte reststroming gaat ontstaan.

Geschat wordt dat de CCA-verbindingen uit vaten die op meer dan 50 km uit de kust liggen doorgaans niet de Nederlandse kustzone kunnen bereiken. De koper-ionen van een groepje van 12 Andinetvaten bij elkaar dat op circa 25 km van de Waddenzee ligt, zal bij een Noordwesterstorm (15 m/s) binnen één dag²⁶ de kust kunnen bereiken, terwijl de halve-topconcentratie rond de 20 uur meestal onder de MTR-waarde zal liggen, zie Figuur 5 in Appendix II. Een twee etmalen durende continue lozing van 12 vaten met 138 kg koper op circa 25 km uit de kust levert tijdens een noordwesterstorm bij de Waddeneilanden maximale concentraties van minder dan 0,05 µg/l koper op, dus ver onder de VR-waarde van 1,5 µg/l.

V.2 Paden van vislarven (passieve biota) in de Zuidelijke Noordzee

Uit onderzoek naar de leefwijzen van schol [14] en [21] is bekend dat er in de zuidelijke Noordzee belangrijke paaiplaatsen voor de schol zijn. In de maanden januari tot en met april met een piek in februari worden de eieren (met een omvang vanaf circa 1000 tot circa 10000 km²) geproduceerd ([14] en [21]). De paaiplaatsen liggen voor een belangrijk deel tussen de continentale kust en de 50-lijn (Figuur 14). Onder gemiddelde omstandigheden komt een deel van die eieren in de Westelijke Waddenzee terecht, waarbij van nature een hoge mortaliteit (orde 90%) optreedt. Deze eieren zullen waarschijnlijk niet in aanraking kunnen komen met de stoffen uit de eventueel lekkende vaten. Gedeelten van de eierenwolken die ten westen van de 25-lijn terechtkomen en de Andinetroute passeren, zouden last van de CCA-verbindingen kunnen hebben. Gemiddeld genomen zullen deze eieren de Nederlandse Waddenzee niet meer kunnen bereiken, omdat onder gemiddelde omstandigheden geen grote transporten loodrecht op de contourlijnen van Figuur 14 mogelijk zijn. Het uitkomstpercentage van de uit het zuiden komende eieren en in de Nederlandse Waddenzee opgroeiende vissen, zal nauwelijks beïnvloed kunnen worden door de uitschakeling van eieren door de vrij gekomen CCA-verbindingen.

Er zijn vissoorten waarvan de eieren en larven starten langs de oostkust van Engeland en via de gemiddelde circulatie (tegen de wijzers van de klok in) het zuidelijkste deel van de Andinetroute kunnen bereiken. Bij het bereiken van de Andinetroute (na een reistijd van minimaal een maand) is de wolk door dispersie verspreid over oppervlakken van minimaal 10.000 km² [3]. Het uitschakelen van 1 km² (Tabel 10 met LC50= 34 µg/l) aan larven is niet meer te detecteren. Effecten op populatieniveau van de betreffende soorten zijn derhalve niet aannemelijk.

²⁶ gebaseerd op gemiddelde watersnelheid van 2 % van de windsnelheid (afgeleid uit RWS-tracerproeven)

Appendix VI

VI.1 Milieugedrag van CCA-verbindingen

Arseen

De speciatie van arseen in water wordt door veel factoren bepaald. Allereerst is er de speciatie van arseen in As^{3+} en As^{5+} . As^{5+} komt het meest voor in mariene milieus en is het minst toxisch van de twee. Schattingen voor de aanwezigheid in het mariene milieu van het toxischer As^{3+} variëren van gewoonlijk 1% tot niet meer dan 10 a 20% van de totale aanwezigheid van arseen. Behalve As^{3+} en As^{5+} kan arseen door bacteriën, fytoplankton en mariene vertebraten ook worden omgezet naar minder giftige organische arseenverbindingen. Door de relatieve lage giftigheid kunnen organismen relatief veel van deze verbindingen opslaan. Na sterfte van de organismen komen de verbindingen deels in het sediment terecht, deels weer terug in de waterfase als As^{5+} . Uiteindelijk komt As echter in het sediment terecht. Tenslotte is belangrijk op te merken dat de vorm waarin As in het milieu terechtkomt onbelangrijk is, omdat omzettingen zeer snel plaatsvinden naar As^{5+} .

Chroom

Chroom komt in het aquatische milieu voor als Cr^{6+} en het minder giftige Cr^{3+} . Cr^{6+} kan binden met organische verbindingen waardoor de giftigheid gereduceerd wordt. In het mariene milieu is het ongebonden giftige Cr^{6+} de meest algemene vorm. Uiteindelijk komt Cr^{6+} in het sediment terecht. Cr^{3+} en Cr^{6+} vormen stabiele complexen met slib en organisch materiaal en zijn zelden in ion-vorm te vinden. De complexen worden vervolgens opgeslagen in het mariene sediment.

Koper

Koper komt in het mariene milieu voor als vrij ion of gecomplexeerd met andere organische of anorganische componenten. Koper is een essentieel element voor alle planten en dieren, wat betekent dat opname en eliminatie tot op zekere hoogte wordt gereguleerd. De uiteindelijke 'sink' van koper is het sediment, vooral fijn anaëroob sediment.

VI.2 Bioconcentratie, bioaccumulatie en biomagnificatie van CCA-verbindingen

Bioconcentratie is de opname van chemische stoffen via huid of kieuwen en de opslag hiervan in het weefsel in concentraties die hoger zijn dan het omringende milieu. Bioaccumulatie is het verschijnsel dat trofische niveaus in een voedselketen hogere concentraties van stoffen bevatten dan de trofische niveaus waarop ze foerageren. Bij biomagnificatie hopen stoffen zich nog verder op zodat de concentraties zelfs boven het evenwicht van absorptie uit het voedsel uitstijgt.

Arseen

Bioconcentratie van arseen vindt plaats in m.n. phytoplankton en evertrebraten (ongewervelde dieren). Evertrebraten met een hoog arseengehalte krijgen dit m.n. door ingestie van sedimentdeeltjes. Organismen kunnen zowel As als vrij ion opnemen als organisch gecomplexeerd As. Opname van het As-ion is relatief gering en bovendien wordt de verbinding intern snel omgezet naar een minder giftige organisch verbinding. Organisch arseen wordt door de meeste organismen relatief snel uitgescheiden. Kortom, ook al kunnen significante hoeveelheden arseen uit het omringende water worden opgenomen, dit wordt door het organisme omgezet in organisch arseen en niet doorgegeven naar hogere trofische niveaus. Het arseen gedraagt zich als het fosfaat-ion PO_4^{3-} . Biomagnificatie van arseen in voedselketens treedt niet op.

Chroom

Chroom bioconcentreert in vertebraten en vooral in algen. Er zijn echter geen aanwijzingen dat chroom biomagnificeert in de voedselketen. Vissen nemen ook chroom op vanuit het water, maar de stof bioconcentreert niet. Directe opname van chroom uit water is een belangrijkere opnameroute dan via voedsel. Zie ook Tabel 7.

Koper

Koper heeft potentie tot bioconcentratie in benthische algen en vissen, en vertoont een hoge bioconcentratie in phytoplankton en schelpdieren. Directe opname van koper uit water is een belangrijkere opnameroute dan via het voedsel. Er zijn geen duidelijke aanwijzingen dat de stof biomagnificeert door de voedselketen.

Tabel 7.

Bioconcentratiefactoren in mariene organismen [7], [22], [23] en [24]

	Algen	Schelpdieren	Vissen
Arseen		350	
Chroom	< 86.000	100 – 200	1
Koper	100 – 30.000	1.000 – 50.000	10 – 100

De bio-accumulatie wordt afgeleid uit de waargenomen gehalten in de mariene biota. Een stof noemt men bio-accumulerend als de bioconcentratiefactor groter dan 2000 is.

VI.3 Toxiciteit van CCA-verbindingen voor mariene organismen

Arseen

Effecten van arseen toxiciteit betreffen remming van cellulaire ademhaling, mutagene effecten en haemolyse. De toxiciteit van arseen is afhankelijk van de speciatie van de stof (As^{3+} is giftiger dan As^{5+}) en de wijze waarop de stof het organisme binnenkomt. Een overzicht van bekende toxiciteitsdata is opgenomen in Tabel 8. Uit die tabel blijkt dat de gevoeligheid voor As afneemt bij hogere organismen. Alhoewel de vaten alleen het As^{5+} bevatten en omzetting van As in zeewater naar As^{5+} zeer snel verloopt (zie ook p.47) zijn ook de waarden voor As^{3+} in genoemd. Deze zijn gebruikt voor de 'worst-case'-scenario's omdat voor As^{5+} onvoldoende organismen getest zijn om met zekerheid lagere LC50-waarden dan 2000 $\mu\text{g/l}$ () te kunnen uitsluiten.

Chroom

De toxiciteit van chroom voor mariene organismen varieert extreem. Tot nu toe zijn twee soorten vertebraten, te weten polychaeten en krab larven,

geïdentificeerd als de meest gevoelige voor chroomintoxicatie. Toxische effecten van chroom treden op bij lagere trofische niveaus en zijn m.n. subleetaal. In benthische vertebraten zijn de volgende effecten o.a. geobserveerd: verminderde vruchtbaarheid en overleving, groei-inhibitie en abnormale bewegingspatronen. Kaag en anderen [9] vermelden voor chroom een range van EC50-waarden²⁷ voor de groei of fotosynthese van marien plankton van 200-2000 µg/l.

Tabel 8.
Overzicht van letale effectconcentraties (LC50 in µg/l) voor arseen- en chroomverbindingen in mariene soorten [7] en [9]

	As ³⁺	As ⁵⁺	Cr-ionen
Algen	300*	niet bekend	250-1000
Schelpdieren	7500 – 16000*	niet bekend	295-100000
Andere ongewervelden	230 – 510	2000 – 3000	200-340000
Vissen	3800	niet bekend	>19500

□ LC100-concentratie (µg/l) waarbij 100% van de toets-organismen sterft

Koper

Koper is een essentieel metaal voor alle levende organismen. Dit betekent dat organismen koper nodig hebben en hun interne kopergehalte regelen tot op het gewenste niveau. Bij een te groot koperaanbod wordt dit mechanisme ontregeld, stijgt het interne kopergehalte en treedt kopervergiftiging op. Gameten, embryonale en larvale stadia van mariene organismen zijn extreem gevoelig voor kopervergiftiging, wat waarschijnlijk komt doordat zij nog geen mechanisme tot koperregulatie hebben. Zo wordt in testsystemen 2,5 µg/l aan koper-ionen gehanteerd als optimaal kopergehalte. Echter, al bij 6 µg/l treedt bij de paarse zee-egel en de oester embryotoxiciteit op. Een uitgebreide studie met mariene larvale stadia toonde 48 uren LC50 variërend tussen 10 (oester) en 2000 µg/l (haring). Bij juveniele vis (schol) werd na 100 dagen blootstelling een licht verhoogde mortaliteit en remming van de groei gevonden bij 10 µg/l [17]. In Tabel 9 is de toxiciteit van koper voor verschillende stadia van mariene organismen opgenomen.

Behalve toxiciteitsexperimenten die in laboratoria onder gecontroleerde omstandigheden zijn uitgevoerd zijn er ook resultaten bekend van experimenten waarbij koper onder veldcondities aan zooplankton werd toegevoegd [9]. Hieruit bleek dat in september de toevoeging van 5 µg/l koper-ionen leidde tot een verhoogde dichtheidsafname van het zooplankton na 20 dagen. In april werd al na 9 dagen een sterk geremde ontwikkeling waargenomen bij 20 µg/l. In het algemeen zijn voor zooplankton de concentraties waarbij de eerste effecten werden waargenomen dus een factor 10 lager dan de LC50 waarden.

In een mesokosmosstudie [9] met mosselen werd na 16 dagen blootstelling aan 42 µg/l als uitgesteld effect na 5 weken een verhoogde sterfte onder volwassen dieren aangetroffen en was de groei van jonge dieren geremd. Na 6 maanden was zelfs de gehele populatie overleden.

Kaag en anderen [9] vermelden voor koper een range van EC50 waarden voor de groei of fotosynthese van marien plankton van 3,45 – 237 µg/l. Tenslotte is een 50% groeiremming voor algen (fytoplankton) al geconstateerd bij kopergehalten van 0,03 tot 0,16 µg/l. Honderd procent remming zou optreden bij gehalten boven de 0,3 tot 0,6 µg/l (samengevat in [6]). De betrouwbaarheid van deze gehalten kan echter in twijfel worden getrokken want ze liggen rondom of zelfs lager dan de natuurlijke achtergrondgehalten

²⁷ een concentratie waarbij de fotosynthese nog maar 50% bedraagt

van koper-ionen in zeewater van 0,25 µg/l. Uit en Tabel 9 blijkt dat van de CCA-verbindingen, koper de meeste risico's voor het mariene milieu heeft.

Tabel 9.

Overzicht van letale effectconcentraties (LC50 in µg/l) voor opgelost Cu²⁺ in verschillende stadia van mariene soorten [9] en [10]

	Gameten	Embryo	Larve	Volwassen
Algen	n.b.	n.b.	n.b.	3,45 - 237
Zooplankton	n.b.	n.b.	n.b.	10 - 1090
Schelpdieren	12	6,1- 35	60	23 - 400
Andere ongewervelden	34	6,3-503	48-580	890 - 30000
Vissen	44	35-2000	35-750	417 - 600

* n.b. = niet bekend

Appendix VII

VII.1 Ecologische effecten van het vrijkomen van CCA-verbindingen

Uit de Tabel 7, 8, en Tabel 9 in Appendix VI blijkt dat koper van de CCA-verbindingen de meeste risico's voor het mariene milieu geeft. Vooral fytoplankton, maar ook zooplankton en embryonale en larvale stadia van schelpdieren en vissen zijn extreem gevoelig voor koperverbindingen.

In de hierna volgende paragrafen worden de gevolgen voor het ecosysteem van het vrijkomen van de CCA-verbindingen onder verschillende scenario's besproken.

Hierbij gelden een aantal algemene opmerkingen:

- Acute en chronische effecten van een kortdurende piekbelasting zoals deze gedurende de eerste paar minuten tot enkele uren na lozing voorkomt, kunnen niet goed worden ingeschat. Dit komt omdat ER- en MTR-waarden zijn gebaseerd op acute en/of chronische toxiciteitswaarden die meestal 48 uur of langer duren. Toetsen die piekbelastingen nabootsen van enkele minuten tot uren zijn niet voorhanden.
- In de modelberekeningen is er van uit gegaan dat de drie CCA-verbindingen volledig in oplossing²⁸ zijn en blijven. In werkelijkheid zullen chroom- en koper-ionen complexeren aan aanwezig organisch opgelost en particulier materiaal, inclusief fytoplankton, waardoor de biobeschikbaarheid van deze stoffen en daarmee de schadelijke effecten voor ecosystemen kleiner zijn (zie ook Appendix VI).
- in de modelberekeningen zijn voor arseen de LC50-waarden van As^{3+} genomen, alhoewel de omzetting van het As^{5+} in het giftiger As^{3+} in het zuurstofrijke zeewater niet zal optreden. De motivatie voor deze werkwijze is het geringe aantal soorten organismen waarop As^{5+} is getest. Het gebruiken van de LC50-waarden voor As^{3+} levert een 'worst-case'-benadering voor de effecten van As^{5+} op.

VII.2 Piekbelastingen met de CCA-verbindingen

Als 'worst case'- situaties wordt de toestand met de langzaamste dispersie genomen, omdat dan de concentraties het langste hoog blijven, terwijl het gecontamineerde oppervlak klein blijft (Appendix IV). Als tweede ongunstig effect is aangenomen dat alle drie verbindingen volledig in oplossing blijven, in ieder geval tot één week na het vrijkomen. Daarnaast zijn uit de literatuur laagst bekende waarden van de letale effectconcentraties (LC50) genomen (Appendix VI).

²⁸ uit de zeer goede correlatie tussen de saliniteit en arseenconcentraties (DONAR) kan geconcludeerd worden dat de arseenverbindingen goed in oplossing blijven. Een dergelijk verband is niet voor koper- en chroomverbindingen gevonden

In Tabel 10 zijn de resultaten samengevat voor het zojuist geschetste meest ongunstige scenario's en de laagste LC50-waarden (LC50-minimum in de tabel). Omdat de kans op puntlozingen ten gevolge van het gelijktijdig open scheuren van tientallen vaten die binnen enkele meters van elkaar liggen zoals in de scenario's van Appendix II is aangenomen, klein lijkt, zijn ook scenario's bekeken waarbij vaten die over 0,25 en 1 ha verspreid liggen, gelijktijdig open gaan (12 resp. 63 vaten, Tabel 11). Bij verspreid liggende vaten is er in het begin meteen sprake van een relatief groot oppervlak, zodat de halve-topconcentraties in het begin veel kleiner zijn in vergelijking met die na een puntlozing, zie Figuur 11 in Appendix IV.

Tabel 10.

Tijdspannes (uren) en oppervlakken (ha) waarin de letale-effectconcentraties en het honderdvoudige van de letale-effectconcentraties worden overschreden. Sommige organismen zijn voor de metalen veel gevoeliger dan andere, vandaar dat de laagst bekende LC50-waarden (min. LC50) voor verschillende meest gevoelige (stadia van) organismen zijn gegeven (Appendix VI)

	LC50-minimum µg/l	soorten/stadia	>100*LC50-minimum tijd		> LC50-minimum tijd	
			vaten in een punt uren na lozing	100*LC50-opp. ha	vaten in een punt uren na lozing	LC50-opp. ha
1 vat						
arseen	230	plankton	0,025	0,002	0,4	0,2
chromium	200	plankton	0,033	0,004	0,5	0,4
koper	3,5	plankton	0,27	0,12	4	10
koper	34	vislarven	0,083	0,01	1,1	1
koper	417	vissen	0,017	0,001	0,25	0,1
12 vaten						
arseen	230	plankton	0,10	0,02	1,5	3,5
chromium	200	plankton	0,15	0,05	2,5	5
koper	3,5	plankton	1,2	1,5	17	180
koper	34	vislarven	0,33	0,2	5	20
koper	417	vissen	0,083	0,015	1,2	2
63 vaten						
arseen	230	plankton	0,33	0,2	4	10
chromium	200	plankton	0,42	0,3	6	20
koper	3,5	plankton	3,3	8	50	800
koper	34	vislarven	0,83	1	12	90
koper	417	vissen	0,20	0,1	3	7

Tabel 11.

Tijdspannes (uren) en oppervlakken (ha) waarin de letale-effectconcentraties en het honderdvoudige van de letale-effectconcentraties worden overschreden voor het groepen vaten die niet in één punt liggen

	LC50-minimum µg/l	soorten/stadia	>100*LC50-minimum tijd		> LC50-minimum tijd	
			verspreide vaten uren na lozing	100*LC50-opp. ha	verspreide vaten uren na lozing	LC50-opp. ha
12 vaten						
			12 vaten over 0,25 ha		12 vaten over 0,25 ha	
arseen	230	plankton	n.v.t.	n.v.t.	1,5	3,5
chromium	200	plankton	n.v.t.	n.v.t.	2	5
koper	3,5	plankton	1	2	20	200
koper	34	vislarven	n.v.t.	n.v.t.	4	20
koper	417	vissen	n.v.t.	n.v.t.	0,7	1,5
63 vaten						
			63 vaten over 1 ha		63 vaten over 1 ha	
arseen	230	plankton	n.v.t.	n.v.t.	4	20
chromium	200	plankton	n.v.t.	n.v.t.	5	25
koper	3,5	plankton	1,5	8	50	800
koper	34	vislarven	n.v.t.	n.v.t.	12	90
koper	417	vissen	n.v.t.	n.v.t.	2	7

VII.2.1 1 vat scenario

Uit de Tabel 10 blijkt dat de koperverbindingen van de CCA-verbindingen uit 1 vat gedurende de eerste 0,27 uur (16 min.) concentraties kunnen hebben die een factor 100 hoger zijn, dan de concentraties (3,5 µg/l) waarbij al letale effecten op fyto- en zooplankton bij proeven optreden. Het oppervlak waarin deze effectconcentraties optreden is kleiner dan 1200 m². Vergelijkbare getallen voor honderdvoudige overschrijding van de minimum LC50-koperwaarden (34 µg/l) voor vislarven zijn 0,083 uur (5 min.) en 100 m². De laagst bekende letale effectconcentraties voor plankton worden maximaal binnen 4 uur bereikt, waarbij koper met de laagste LC50-voor plankton van 3,5 µg/l de bepalende stof is. Het oppervlak bij deze letale-effectconcentraties is maximaal 0,1 km² of 10 hectare, Tabel 10. De andere twee stoffen bereiken dit stadium binnen een half uur, waarbij voor arseen opgemerkt moet worden, dat voor LC50=2000 µg/l van As⁵⁺ de honderdvoudige LC50 in het geheel niet wordt overschreden en de fase van letale concentraties maar 5 minuten duurt.

Korte-termijneffecten

Op grond van het voorgaande is er een kleine kans op sterfte en nadelige effecten bij de meest gevoelige organismen die zich op dat moment in de nabijheid van het vat bevinden, zoals fyto- en zooplankton, embryo's en vislarven en schaal- en schelpdieren. Embryo's en larven bewegen zich veelal passief met de stromingen en zijn daardoor niet in staat om weg te zwemmen. Jonge en volwassen vissen en op de bodemlevende dieren (epifauna) die zich op dat moment in de buurt bevinden, zullen hiervan hinder kunnen ondervinden. Het maximale oppervlak waarin deze piekbelastingeffecten kunnen plaatsvinden is echter gering van omvang (< 1 hectare voor 34 µg/l en 10 hectare voor 3,5 µg/l).

Lange-termijneffecten

Langdurige ecologische schade is niet waarschijnlijk. Verwacht wordt dat de situatie zich weer snel (na enkele uren) zal herstellen.

VII.2.2 12 vaten scenario

12 vaten puntlozing

Het gelijktijdig vrijkomen van de stoffen uit een groep van circa 12 vaten op dezelfde locatie zal voor koper betekenen dat na maximaal 1,2 uur (circa 70 min.) de concentraties onder de honderdvoudige LC50-waarde (3,5 µg/l) voor plankton zullen liggen. Het oppervlak waarin deze effectconcentraties optreden is kleiner dan 1,5 ha (Tabel 10). Vergelijkbare getallen voor honderdvoudige overschrijding van de minimum LC50-koperwaarden (34 µg/l) voor vislarven zijn 0,33 uur (20 min.) en 0,2 ha (Tabel 10). De andere CCA-verbindingen zullen zich veel korter in de fase van de letale-effectconcentraties bevinden (Tabel 10). Met een LC50=2000 µg/l voor As⁵⁺ worden de genoemde waarden een factor 5 kleiner.

12 vaten gelijktijdig en verspreid

Omdat 10 tot 12 vaten redelijk dicht bij elkaar zouden kunnen liggen, is hier ook de situatie in ogenschouw genomen dat de vaten in een oppervlak van 0,25 ha liggen (50X50 m²). De halve-topconcentratie komt dan voor stoffen met relatief hoge LC50 waarden in het geheel niet meer boven de honderdvoudige LC50-waarde uit (aangegeven met n.v.t. in Tabel 11). Alleen

per kapot getrokken vat kunnen deze hoge concentraties optreden, maar dan zeer kort, zie het scenario voor 1 vat.

De koperverbindingen blijven voor de gevoelige organismen met $LC_{50}=3,5$ $\mu\text{g/l}$ maximaal een uur lang problematisch (> 100 LC_{50} -minimum), waarbij het oppervlak binnen de 2 ha blijft (Tabel 11). De tijd waarbij de laagste LC_{50} -waarde voor koper wordt gepasseerd blijft ongeveer 20 uur (Tabel 11 en de 17 uur in Tabel 10). Met een $LC_{50}=2000$ $\mu\text{g/l}$ voor As^{5+} worden de letale concentraties nog maar enkele minuten overschreden. Het bereiken van de MTR-waarden duurt vanzelfsprekend langer en ligt in het ergste geval rond de 6, 10 en 30 uur voor respectievelijk arseen, chroom koper (Tabel 2). De MTR-oppervlakken zijn dan circa 31, 110 en 390 hectare voor respectievelijk arseen, chroom en koper. Met een $LC_{50}=2000$ $\mu\text{g/l}$ voor As^{5+} wordt is het MTR-oppervlak beperkt tot circa 3 ha.

Korte-termijneffecten

Bij het 12-vaten scenario zullen het fyto- en zooplankton inclusief de embryo's en larven van vissen, schaal- en schelpdieren die zich op dat moment in het verontreinigde gebied bevinden door de hoge CCA-concentraties sterven. Verder is er kans op incidentele sterfte bij jonge en volwassen vissen en op de bodemlevende dieren (epifauna). Bij de meeste in de omgeving van de vaten aanwezige pelagische en benthische organismen zullen subletale effecten (inhibitie van fotosynthese, groeivertraging, ontwikkelings- en gedragstoornissen, etc.) gedurende een week kunnen optreden.

Lange-termijneffecten

Bij vissen kunnen op recruitment -en populatieniveau kleine effecten optreden, maar deze zijn waarschijnlijk niet meetbaar door de grote natuurlijke variatie in jaarklassesterkte (Appendix V). Dit geldt waarschijnlijk evenzo voor de subletale effecten op populatieniveau bij blootgestelde pelagische en benthische organismen. Verwacht wordt dat de situatie zich weer snel (na enkele dagen) zal herstellen.

VII.2.3 63 vaten scenario

63 vaten puntlozing

Het meest ongunstige scenario is het gelijktijdig vrijkomen van de CCA-verbindingen in het mariene milieu uit alle 63 vaten, binnen een tiental meter van elkaar gelegen. Voor koper betekent dit dat na maximaal 3,3 uur de concentraties onder de honderdvoudige LC_{50} -waarde (3,5 $\mu\text{g/l}$) voor plankton zullen liggen (Tabel 10). Het oppervlak waarin deze concentraties optreden is kleiner dan 8 ha (Tabel 10). Vergelijkbare getallen voor honderdvoudige overschrijding van de minimum LC_{50} -koperwaarden (34 $\mu\text{g/l}$) voor vislarven zijn 0,83 uur (50 minuten) en 1 ha. De andere CCA-verbindingen zullen zich veel korter in de fase van de letale effectconcentraties bevinden, waarbij deze concentraties binnen een half uur onderschreden zullen worden (Tabel 10). Met een $LC_{50}=2000$ $\mu\text{g/l}$ voor As^{5+} worden de genoemde waarden weer een factor 5 kleiner.

63 vaten gelijktijdig en verspreid

Omdat het nog minder waarschijnlijk lijkt dat alle vaten vlak bij elkaar zullen liggen dan in geval een groepje van twaalf vaten, wordt hier ook de situatie bekeken waarbij de 63 vaten verspreid liggen. Hier is een oppervlak van 1 ha genomen, dus een vier maal zo groot oppervlak als dat voor de variant van 12 vaten. De halve-topconcentratie van de koperverbindingen met $LC_{50}=3,5$ $\mu\text{g/l}$

kunnen nog 1,5 uren boven de honderdvoudige LC50 waarde blijven, waarbij het oppervlak tot circa 8 ha begrensd blijft. De halve-topconcentratie komt voor de andere stoffen in het geheel niet meer boven de honderdvoudige LC50-waarde uit (aangegeven met n.v.t. in Tabel 11). Alleen per kapot getrokken vat kunnen deze hoge concentraties nog zeer kort optreden, zie het 1-vatscenario.

In dit geval blijven ook hier de koperverbindingen het langst problematisch. Voor de LC50= 3,5 µg/l en 34 µg/l, wordt het LC50 niveau van de koperverbindingen bereikt na 50 resp. 12 uur, waarbij het niet uitmaakt of alle vaten op een punt liggen of verspreid over 1 ha (Tabel 10 en Tabel 11). De bij deze tijden genoemde oppervlakken blijven binnen de respectievelijk 800 en 90 hectare. De andere stoffen (arseen en chroom) bereiken deze fases binnen de 6 uur bij een maximaal oppervlak van 20 ha (Tabel 10 en Tabel 11). Met een LC50=2000 µg/l voor As⁵⁺ wordt fase van letale concentratie beperkt tot half uur. Het bereiken van de MTR-waarden duurt vanzelfsprekend langer en ligt in het ergste geval rond de 20, 100 en 150 uur voor respectievelijk arseen, chroom en koper (Tabel 2). De MTR-oppervlakken zijn dan circa 160, 570 en 21000 hectare (arseen, chroom en koper). Met een LC50=2000 µg/l voor As⁵⁺ wordt is het MTR-oppervlak beperkt tot circa 16 ha.

Korte-termijneffecten

De korte-termijneffecten voor 63 vaten zijn ernstiger en omvangrijker dan het scenario voor 12 vaten, waarbij de gecontamineerde oppervlakken systematisch een factor 4 tot 6 groter zijn dan die voor 12 vaten. Onder deze omstandigheden is er een reële kans op sterfte en nadelige effecten bij jonge en volwassen vissen en op de bodemlevende dieren (epifauna), die zich op dat moment in het verontreinigde gebied bevinden. Het zijn echter vooral het fyto- en zooplankton inclusief de embryo's en larven van vissen, schaal- en schelpdieren die door de hoge CCA-concentraties zullen sterven.

Lange-termijneffecten

Effecten op populatieniveau voor de genoemde vissoorten op de lange termijn zijn niet aannemelijk, gegeven de relatief hoge reguliere sterfte- en rekruteringscoëfficiënten bij deze soorten (Appendix V). Dit geldt waarschijnlijk evenzo voor andere aan de CCA-stoffen blootgestelde organismen. Bij de meeste in de omgeving van de vaten aanwezige organismen zullen subletale effecten (inhibitie van fotosynthese, groeivertraging, immunosuppressie, ontwikkelings- en gedragstoornissen, et cetera) optreden. Na enkele weken is de toestand weer normaal.

Andere langdurige gevolgen van blootstelling aan de betreffende stoffen voor het mariene milieu zijn moeilijk in te schatten, maar zullen naar verwachting gering of verwaarloosbaar zijn. De verbindingen bioaccumuleren niet of nauwelijks (Appendix VI) in pelagische en bentische voedselketens, alleen in de laagste trofische niveau's. Het vrijkomen van de CCA-verbindingen zal op langere termijn een geringe extra²⁹ belasting voor de Noordzee betekenen, maar hier naar verwachting geen meetbare schadelijke gevolgen hebben voor bodemdieren en vissen (zie Appendix VI).

²⁹ alle 63 vaten samen bevatten 1.0 ton arseenverbindingen, 1,2 ton chroomverbindingen en 0,7 ton koperverbindingen, terwijl de Rijn bij Lobith jaarlijks circa 150 ton arseen, circa 300 ton chroom en circa 500 ton koper aanvoert in de vorm van in water opgeloste verbindingen.