

D410

Mededeling No.

000473

Centraal Laboratorium  
TNO

# Het belang van koper voor ons milieu

## Een nabeschuwing

Dr. H. J. HUECK

Hoofd afdeling Biologie, Centraal Laboratorium TNO

### The importance of copper to our environment - An after-consideration

#### 1. Inleiding

De artikelen in dit „kopernummer” zijn in hoofdzaak gericht op vier punten:

1. De jaarlijkse toevoeging van koper aan het Nederlandse milieu.
2. De koperconcentraties in de Nederlandse wateren.
3. Kopergehalten in planten en dieren.
4. Vergiftigingsverschijnselen die samenhangen met 2 en 3.

Ook de betrouwbaarheid van de metingen als zodanig en met name van de totale indruk die de toch beperkte meetseries leveren, is van groot belang en heeft zijn plaats gekregen in een aantal beschouwingen in deze artikelenreeks.

Alhoewel er nog veel werk gedaan moet worden, beginnen de contouren van het totale beeld zich nu af te tekenen. Hierdoor begint het mogelijk te worden om de kardinale vraag te beantwoorden welke gevaren ons van de kant van koper bedreigen.

Gelukkig hoeven wij ons bij de beantwoording van

deze laatste vraag voor de menselijke gezondheid wat minder zorgen te maken dan b.v. voor kwik. Zoals in de inleidende beschouwing (Hueck T) reeds is uiteengezet, bestaat er bij de mens geen vergelijkbare ziekte door koper als de Minamata ziekte in het geval van kwik. Mogelijkerwijs omdat koper een essentieel sporenelement is bestaat er blijkbaar een goed regulatiemechanisme, zodat ziekteverschijnselen tengevolge van chronische koperbelasting onbekend zijn. De betrekkelijk hoge norm voor de getolereerde hoeveelheid koper in drinkwater namelijk  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (Boorsma T, Lageveen-van Kuyk T) hangt hiermee samen, terwijl men zich in de menselijke voeding meer zorgen maakt over de katalyse van oxydatie van voedingsmiddelen dan over de humane toxiciteit (Lageveen-van Kuyk T). Ook acute vergiftigingen zijn niet mogelijk door accidenteel gebruik van water. Zelfs bij de hoogste met zekerheid waargenomen concentratie in het water namelijk die in het Kanaal door Walcheren (Brouwer T) van  $200 \mu\text{g l}^{-1}$  zou een zwemmer nog 5000 l (!) water moeten binnenkrijgen om de fatale dosis van 1 g te bereiken. We kunnen ons daarom beperken tot de bedreiging van de omgeving van de mens. De reeds



bekende gevoeligheid van schapen voor koper (*de Groot en Zschuppe* T en *Lageveen-van Kuyk* T) doet vermoeden dat hier de zaak wel eens anders zou kunnen liggen.

## 2. Hoeveel koper toegevoegd

In het artikel van *Lageveen-van Kuyk* kan men vinden dat jaarlijks tenminste ongeveer 1600 ton koper aan ons milieu wordt toegevoegd, dat via het grondwater weer uiteindelijk in het estuarium en in de zee terecht komt. Daarnaast is er nog een doorvoer — via de Rijn — van 2900 ton/jaar (in 1970), grotendeels aan slibdeeltjes gebonden.

Het artikel van *de Groot & Zschuppe* T laat er geen twijfel over dat de lotgevallen van dit koper niet eenvoudig te interpreteren zijn. Een groot deel wordt in het estuarium weer gemobiliseerd, en daarna, mogelijkerwijs organisch complex gebonden gaat het naar zee. Het slib sedimenteert geleidelijk. Rekening houdend met een reeds van oorsprong niet aan slib gebonden afvoer van koper in de Rijn, geschat op ongeveer 1100 ton, kunnen wij stellen (*de Groot & Fonds*, 1972) dat alleen al de Rijn aan opgelost en gecompliceerd koper ca. 2500 ton koper aan het zeewater toevoegt.

Moelijker nog is het getal van 1600 ton afkomstig van landbouw en industrie te hanteren. Dit getal is zeker te laag omdat bepaalde bronnen nog niet verwerkt zijn wegens onvoldoende gegevens. Ook door het verbranden van steenkolen en olie worden er metalen aan het milieu toegevoegd. Tenslotte zijn er importen en gebruiksartikelen die onbekende (geringe) hoeveelheden koper als verontreiniging bevatten. Zo kan b.v. pyriet, een grondstof in de kunstmestindustrie, enkele promillen koper bevatten welke in de statistiek ontbreken, maar die bij verwerking toch aan het milieu worden toegevoegd. Hoeveel van het industriële en landbouwkoper uiteindelijk het water en daarna de zee bereikt is moeilijk te zeggen. Onderweg zal er wel veel aan grond gebonden worden. Gezien echter de grote mobiliteit van koper in slibhoudend water (*de Groot & Zschuppe* T) lijkt depot-vorming toch niet erg waarschijnlijk voor alle op deze manier aan grondwater, riolering en waterwegen toegevoerde koper. Een voorzichtige schatting van Rijn + verbruiskoper dat aan zee wordt toegevoerd lijkt wel minimaal op 3000 ton/jaar gesteld te moeten worden.

Men kan zich nu afvragen waar al dat koper blijft. Het Noordzeewater (ca. 54.000 km<sup>3</sup>) wordt ongeveer eenmaal in de loop van 2 jaar vervangen door oceaanwater. Indien menging met dit Noordzeewater homogeen zou plaats vinden, zou men dus een verdunning van ca. een jaar toevoer met deze hoeveelheid water moeten aannemen. Dit komt neer op een verhoging van de concentratie met minder dan 0,1 µg l<sup>-1</sup> wat geheel binnen de waarnemingsfout valt. Het is echter bekend dat van die

homogene verdeling in zee niet veel terecht komt. In feite bestaan er een aantal watermassa's die zeer langzaam met elkaar tot uitwisseling komen. Zo is de afvoer van de Rijn (70 km<sup>3</sup> per jaar) te vervolgen als een stroom langs onze kust waarvan de inhoud op ca. 600 km<sup>3</sup> gesteld kan worden. De afgevoerde hoeveelheid van 3000 ton koper zou afhankelijk van de uitwisselingstijden hier wel een meetbare verhoging moeten geven. Of dit het geval is, wordt gezien in het volgende hoofdstuk.

## 3. Koperconcentraties in het water

Het artikel van *Brouwer & Van Hooven* T geeft enige momentopnamen van het voorkomen van koper in onze waterwegen. Hieruit blijkt, dat de koperconcentraties plaatselijk nogal kunnen verschillen. Men krijgt de indruk dat een concentratie tussen 10 en 20 µg l<sup>-1</sup> in onze binnenwateren een veel voorkomende en wellicht „normale” toestand is. Deze concentraties vindt men tenminste ook op plaatsen waar men niet direct aan vervuiling denkt.

Enkele uitschieters zijn opmerkelijk. Deze zijn sterk plaatselijk en tijdelijk bepaald zoals de Waal in mei 1971 maar niet in december 1970 en de onderstreepte uitschieters (loc. cit.). Het Kanaal door Walcheren valt op. Hier lijkt een bepaalde bron van vervuiling wel erg waarschijnlijk.

De gegevens over zeewater zijn in dit kopernummer niet goed vertegenwoordigd. Uit het literatuuroverzicht van *Hueck-van der Plas* T blijkt dat oppervlaktewater uit onze oceanen gewoonlijk 1-3 µg l<sup>-1</sup> koper bevat. *Roskam* (1970) citeert een waarde van 3 µg l<sup>-1</sup>. Men neemt aan dat dit kopergehalte bepaald wordt door geochemische evenwichten. Ons laboratorium beschikt over enige nog niet gepubliceerde waarnemingsreeksen van *Adema* bij Wemeldinge en tussen Haringvliet en Hoek van Holland en van *Stam* op het Balgzand bij Den Helder. Het gaat hier over kustwater. Enkele gegevens zijn samengebracht in tabel 1.

Tabel 1. Koperconcentraties in kustwater (µg l<sup>-1</sup>)  
Copper concentrations in coastal water (µg l<sup>-1</sup>)

Plaats	Periode	Gem.	Uiterste waarden
Wemeldinge (Oosterschelde)	aug. 1971-jan. 1972	6	2 - 12
Kop van Voorne	dec. 1970	12	10 - 14
Balgzand (Den Helder)	juni-aug. 1971	9	3 - 15

Een variantie-analyse leerde dat de werkelijke waarden met 95% waarschijnlijkheid binnen ± 2 µg l<sup>-1</sup> van het gemiddelde liggen. Het bleek tevens dat verschillende monsterplaatsen en tijden significante verschillen vertoonden. Op grond van deze gegevens krijgt men de indruk dat ons kustwater inderdaad, vergeleken met oceaanwater, een enig-



zins verhoogd kopergehalte heeft dat echter geenszins constant aanwezig is. Er doen zich flinke fluctuaties voor in plaats en tijd. Of dit uitsluitend op grond van de Rijnafoer verklaard moet worden, valt met behulp van deze gegevens niet uit te maken. Wel lijkt het dat de totale afvoer van koper van het land af de verhoogde koperconcentratie in ons kustwater in stand houdt. Over lange perioden gerekend, moet er dus toch een overmaat koper aan de wereldzee zijn toegevoerd, omdat de Rijn ook zonder vervuiling koper zou aanvoeren. Het is in dit verband misschien niet zonder betekenis dat enkele literatuurplaatsen (*Hueck-van der Plas* T) er op duiden dat de diepere waterlagen in zee naar verhouding meer koper bevatten. Men kan hier denken aan bezinking van koper gebonden aan dierlijke resten en aan slib.

Het verschil in koperconcentratie tussen zoet water en zeewater is aannemelijk na kennisneming van de artikelen van *Van Duin* T en *De Groot & Zschuppe* T. De totaal andere samenstelling van deze watersoorten maakt het hoogst onwaarschijnlijk dat de evenwichtsconcentraties zo deze al aanwezig zijn, hier gelijk zouden zijn.

Indien het kustwater een lichtelijk verhoogde concentratie aan koper bevat, kan men zich afvragen of dit terug te vinden is in de kopergehalten van daarin levende dieren. Hierover gaat de volgende paragraaf.

#### 4. Kopergehalten in organismen

Door het niet tijdig gereed komen van de gegevens voor koper uit ons meetnet beschikken we hier slechts over incidentele bepalingen. Daar zij echter met de schaarse gegevens uit de literatuur overeenstemmen, worden ze hier toch vermeld. Tevens bleek uit het experimentele onderzoek (*Adema* T, *Vink* T, *De Wolf* T) welke gehalten correleren met verhoogde koperconcentraties in het water. In tabel 2 worden deze gegevens samengevat.

De grote onzekerheden in dit soort bepalingen (variëaties te wijten aan monsternamen en analysemethode) laten momenteel niet toe te constateren of op dit ogenblik in het buitenwater verhoogde gehalten aan koper in waterdieren optreden. Uit het werk van *Adema* T, *De Wolf* T en *Vink* T blijkt echter wel dat er een redelijk lineair verband bestaat tussen de koperconcentratie in het water en het kopergehalte in de enkele onderzochte waterdieren. Van belang is hierbij dat de marge tussen enerzijds het „normale” gehalte, dat wil zeggen, het gehalte waarbij de onderzoekers geen toxische verschijnselen opmerkten, en anderzijds het gehalte dat gepaard gaat met sterfte, zeer gering is. Van belang is dan tevens bij welke concentratie in het water die mortaliteit optreedt. Hoewel de gehalten in het lichaam van de organismen waarbij mortaliteit optreedt (het letale niveau) merkwaardig gelijk zijn bij de onderzochte organismen treedt dit geenszins op bij dezelfde concentratie in het water. Hierover gaat de volgende paragraaf.

#### 5. Welke concentratie koper in het water is toxisch?

Uit het literatuuroverzicht van *Hueck-van der Plas* T blijkt welke variaties in resultaten in de loop der tijden geboekt zijn. Dit is het gevolg van verschillende gevoeligheid van de organismen en vooral van verschillende toetsmethoden. Reeds in het inleidende artikel is betoogd dat voor milieutoxicologische doeleinden eigenlijk niet kan worden volstaan met kortdurende proeven, dat wil zeggen een proefduur die kort is vergeleken met de generatieduur van het proeforganisme. De proeven met mosselen van *Adema* T en *De Wolf* T laten er geen enkele twijfel aan bestaan dat een proefduur van enige dagen hier zinloos zou zijn. In het bijzonder bij de lagere getoetste concentraties treedt sterfte pas na enkele weken op. Het is zelfs de vraag of onze standaardproefduur van een maand

Tabel 2. Kopergehalte (mg kg<sup>-1</sup> drooggewicht) in enkele organismen  
Copper content (mg kg<sup>-1</sup> dry weight) of some organisms

Organisme	In buitenwater	Experimenteel	
		bij „normale” koperconcentratie in water <sup>1)</sup>	bij letale koperconcentratie in water
Watervlo (Daphnia magna)	ca. 30	45	80-100
Mossel (Mytilus edulis)	7-15	20-25	50-90
Vis (Lebistes reticulatus)	—	ca. 30	ca. 110
Vis (Pleuronectus platessa)	1,3-6,7	—	—

<sup>1)</sup> Zoals in het artikel van *Adema* T is opgemerkt, bevat in ons laboratorium het leidingwater maar ook het normale aqua dest reeds een vrij hoog gehalte koper.



Tabel 3. Toxiciteit van koper ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) voor verschillende organismengroepen  
 Toxicity of copper ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) towards different groups of organisms

Organismen	Ondergrens toxische verschijnselen	Verhoogde mortaliteit	Opmerkingen
groene algen	ca. 100	300 (100-600)	Literatuur algistase of 100% groeiremming
Daphnia	10	17	Adema T
Mosselen	10	20	Adema T, de Wolf T
Vissen (verschillende soorten)	15-600	30-800	Literatuur, Vink T voornamelijk doorstroomproeven van lange duur

Tussen haakjes is de „range” gegeven.

in het laboratorium wel voldoende is. Het veldonderzoek duurt 3-4 maanden. Een Amerikaans onderzoek over meerdere maanden (*Hueck-van der Plas* T) lijkt dan ook betrouwbaarder voor b.v. vissen. In het geval van algen en copepoden met hun korte generatieduur lijken kortere tijden b.v. één of enkele weken nog wel te verantwoorden.

Zowel uit de hier verzamelde gegevens als uit de literatuur blijkt dat groei en reproductie gevoeliger criteria zijn dan mortaliteit. Dit laatste criterium ontleent zijn populariteit vooral aan het feit dat het zo gemakkelijk in getallen is vast te leggen. Ecologisch zijn groei en reproductie echter weinig minder belangrijke uitingen van de delen van een ecosysteem. Merkwaardige verschijnselen als het „gapan” van mosselen en de onthechting van byssusdraden zijn van groot belang, maar moeilijk te kwantificeren (*De Wolf* T). Vervolgens zal men moeten beseffen dat toxiciteitsgrenzen nooit exacte waarden zijn. Het zijn in principe „stochastische” grootheden omdat ze aan populaties bepaald worden (en aan andere populaties opgelegd worden) die noodzakelijkerwijze een eigen variabiliteit vertonen. Tevens, zoals zo duidelijk blijkt uit het artikel van *Meijer* T, zijn deze toxiciteitsgrenzen sterk afhankelijk van secundaire factoren zoals aanwezigheid van voedingszouten, voedsel, complexvormers met koperionen etc. Tenslotte blijkt uit het artikel van *Van Duin* T en de biologische waarnemingen van *Adema* T dat het onjuist is alle „koper” als gelijkwaardig te beschouwen. De experimentele gegevens in deze artikelenreeks gaan grotendeels over het effect van vers toegediend (= geloosd) koper in ionaire vorm. Deze ionaire vorm gaat allengs in oplosbare en onoplosbare complexen over. Dit is echter geen vlotte reactie. „Verouderd” water heeft hierdoor een kleine koper-toxiciteit dan vers toebereid water. Het geheel is niet zonder consequenties voor de beoordeling van koper als milieuvergift. De gevonden gegevens zal men vooral toepasbaar moeten denken op zogenaamde puntlozingen waar b.v. vanwege een fabricageproces steeds vers koperhoudend water wordt geloosd. Dit in tegenstelling tot de permanent ho-

ge koperconcentraties zoals b.v. in drinkwater en in de Waddenzee.

Onder al dit voorbehoud zijn in tabel 3 enkele toxiciteitsindicaties verzameld.

Autoriteiten op dit gebied als *Steeman Nielsen* en *Sprague* leggen de ondergrens van toxiciteit van vers toegediend koper bij resp. 1 en 2  $\mu\text{g/l}$ . Zoals uit de analytisch chemische artikelen kan blijken (*Brouwer* T, *Pries* T, *Houpt* T) liggen in dit gebied grote moeilijkheden van analytische aard. Het nauwkeurig vaststellen van deze lage concentraties is geen sinecure. In onze laboratoriumpraktijk bleek dat wij pas na driemaal destilleren in een kwartsapparaat koperconcentraties onder 2  $\mu\text{g/l}$  kunnen bereiken. Een tolerantiegrens lager dan 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  is dus misschien wel mogelijk maar moet met enige voorzichtigheid gehanteerd worden. Men dient wel te beseffen dat hier door de analytische chemie reeds een „tour de force” wordt geleverd indien men, zoals dit bij de autoanalyzer het geval is, honderden bepalingen per dag in monsters ter grootte van 4 ml op het niveau van enkele  $\mu\text{g l}^{-1}$  kan doen<sup>1)</sup>.

Opvallend in tabel 3 is dat groene algen de minst gevoelige zijn van de organismengroepen die onderzocht zijn. Dit is in tegenspraak met het gebruik van koperzouten als algicide. Men doet hiermee duidelijk veel schade aan andere waterdieren indien men het in buitenwater gebruikt. In drinkwaterbassins en zwembaden ligt de zaak natuurlijk wel iets anders.

Het is wel duidelijk dat de nieuwere gegevens de tolerantiegrens voor koper een aanzienlijk stuk naar beneden hebben gebracht. Het handboek van *Liebmann* (1960) geeft als toxiciteitsgrens nog voor zoetwatervis 80-800  $\mu\text{g l}^{-1}$  en voor de overige waterdieren 80-10.000  $\mu\text{g l}^{-1}$ . *Zijlstra* (1966) legt de grens op grond van literatuurgegevens bij 80-800

<sup>1)</sup>  $\mu\text{g/l} = 1 \text{ gram}/10^6 \text{ l} = 1 \text{ gram per } 1000 \text{ ton water}$   
 d.w.z. dit is 1 gram koper opgelost in het ruim van een flinke kustvaarder of een fiks zwembad ( $2 \times 20 \times 25 \text{ m}$ ).



$\mu\text{g l}^{-1}$  voor zoetwatervis en voor diverse waterdieren bij 100-8000  $\mu\text{g l}^{-1}$ . De criteria gesteld door een „Commissie, ingesteld door de met afvalwaterzuivering belaste waterschappen” adviseert op grond van schade aan rioolwaterzuiveringsinstallaties een maximum concentratie van 1000  $\mu\text{g l}^{-1}$  aan te houden voor afvalwaterzuivering. Deze concentraties moeten als dodelijk voor enkele zoöplanktonten en benthonische organismen beschouwd worden. De structuur van het gehele ecosysteem zal hierdoor beïnvloed worden, zodat een aanzienlijk lagere tolerantiegrens gewenst lijkt.

Men kan zich nog afvragen hoe groot de toxiciteit van koper wel is vergeleken met die van kwik, waarover zoveel besproken is de laatste tijd. Men komt dan tot de conclusie dat koper, op gewichtsbasis berekend, voor sommige koudbloedige organismen ca 3-5 maal minder giftig is dan kwik. Dit is een zelfde verhouding als die voor de acute giftigheid bij ratten (zie inleidend artikel) wordt gevonden. Uit ongepubliceerde gegevens van *Adema* en *De Wolf* kunnen de volgende vergelijkende gegevens, bepaald met identieke methodiek, gegeven worden (tabel 4).

Tabel 4. Vergelijkende toxiciteit van koper en kwik ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )

Organisme	Kwik	Koper	$\frac{\text{Koper}}{\text{Kwik}}$
Gammariden	20	90	ca. 4,5
Daphnia	3-5	10-17	ca. 3,5
Mosselen	3	10	ca. 3,5

Deze vergelijking is echter op gewichtsbasis. Het atoomgewicht van kwik is evenwel 201 en van koper 63, zodat men de verhoudingscijfers met een factor  $201/63 = 3,2$  moet vermenigvuldigen. Per

atoom is dus koper 10-15 maal minder giftig dan kwik. Het grote verschil is echter dat koper tevens een essentieel element is. Een (hypothetisch) totaal verbod van koper zoals voor kwik wordt voorgestaan zou dan ook voor landbouw en veeteelt funeste gevolgen hebben, terwijl ook te bezien valt of niet nog meer organismen een onderste grens vergen om koperdeficiëntie te voorkomen. De moeilijkheden van koper als milieuprobleem liggen klaarblijkelijk in de geringe marge die er bestaat tussen de noodzakelijke aanwezigheid van koper en de geringe tolerantie voor vers geloosd koper. Een controle op geloosd koper lijkt dus wel nodig. Daar het koper in verouderd water minder giftig is dan in vers geloosd zou de remedie kunnen liggen in het verouderen van het geloosde water in spaarbekkens.

Het effluent van het spaarbekken zou onder biologisch-analytische controle moeten staan (b.v. met de gemakkelijke en gevoelige *Daphnia magna*) daar vooralsnog een eenvoudige chemische controle (die onderscheid maakt tussen biologisch-wel en biologisch-minder-actief koper) voorlopig niet voorhanden lijkt.

#### Literatuur

De aangehaalde literatuur, behalve de twee hieronder geciteerde artikelen, is te vinden in de literatuurlijsten van de voorafgaande artikelen van Hueck en mevr. Hueck-van der Plas.

De literatuurverwijzingen aangeduid met T hebben betrekking op de desbetreffende artikelen in het kopernummer van TNO-Nieuws, waarvan het onderhavige artikel de slotbeschouwing is.

Anonymus (1972): Metaalinstituut TNO stelt normen voor afvalwaterzuivering.

De Ingenieur 84 (9), A 187.

De Groot, A. J. & A. W. Fonds (1972): Gedrag van zware metalen en insecticiden in het oppervlaktewater.

1. Voorkomen en gedrag van zware metalen in de Nederlandse delta.

De Ingenieur 84 (11) G19-G23