

COPPER: AN ESSENTIAL ELEMENT IN SUNDRY ENVIRONMENTS

J.C. Hanekamp
G. Frapporti

HAN



Heidelberg Appeal Nederland

COPPER: AN ESSENTIAL ELEMENT IN SUNDRY ENVIRONMENTS

J. C. Hanekamp, PhD, CEO *HAN*

G. Frapporti, PhD

The *Vereniging van Afvalverwerkers (VVAV*; nowadays part of the *Vereniging Afvalbedrijven*) has asked *HAN* to scientifically analyse the copper-issue within the context of the *Bouwstoffenbesluit (BsB*; Dutch Environment Quality of Building Materials Act). The study presented is under the auspices of the *HAN* board of directors, and an independent scientific advisory board.

Science advisory board:

- Prof. Dr. A. Bast (human pharmacology and toxicology; Maastricht University)
- Prof. Emer. Dr. R.D. Schuiling (geochemistry; Utrecht University)

© *HAN*, 2004

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced and/or published by print, photo-print, microfilm or any other means without the previous written consent of the editor. Citing this report is authorised with explicit reference to this report.

In case this report is the result of a research program commissioned by a third party, the rights and obligations of the contracting parties are subject to the relevant agreement concluded between the contracting parties. This report remains the intellectual property of *HAN*.

© *HAN*, 2004

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. Citeren is toegestaan met uitdrukkelijke vermelding van het onderliggende rapport.

Indien dit rapport is voortgekomen uit een onderzoeksopdracht van derden, is het de opdrachtgever toegestaan gebruik te maken van de onderzoeksresultaten onder de voorwaarden zoals vastgelegd in de betreffende overeenkomst. Onderliggend rapport blijft het intellectueel eigendom van *HAN*.

ISBN 90-76548-17-X

NUR 600

HAN

jaapchan@euronet.nl +31(0)79 346 03 04/+31(0)79 346 06 43 (fax)

www.stichting-han.nl

Index

1 KOPER: EEN ESSENTIEEL ELEMENT IN VERSCHILLENDE MILIEUS	5
Algemeen	5
Uitgangspunten	6
<i>Achtergrondwaarden 2000 (AW2000)</i> en normstelling	7
Toxicologie	8
Koper in bodem en water in Nederland	8
Koper en het <i>Bouwstoffenbesluit</i>	11
Conclusies	12
Algemeen	12
Risicoperspectieven	13
2 COPPER: AN ESSENTIAL ELEMENT IN SUNDRY ENVIRONMENTS	15
Copper and the <i>Bouwstoffenbesluit</i>	15
Construction materials and copper	15
Immission and emission	15
Reactivity	16
General	16
Sorption	17
<i>Pyrite</i> formation	17
Plant uptake	17
Natural sources of copper	17
Rainwater	17
Soil and sediment	18
Copper in the aquatic environment	18
Surface waters	18
Groundwater	19
In conclusion	20
General	20
Copper and its risk perspectives	21
REFERENCES AND NOTES	23

1 KOPER: EEN ESSENTIEEL ELEMENT IN VERSCHILLENDE MILIEUS

Algemeen

Het *Bouwstoffenbesluit (BsB)* heeft tot doel de milieuhygiënische randvoorwaarden vanuit bodem- en oppervlaktewaterbescherming te geven voor het gebruik van secundaire en primaire bouwstoffen. Bij het stellen van deze randvoorwaarden is een afweging gemaakt tussen de verschillende milieuhygiënische doelstellingen:

- De bescherming van de kwaliteit van milieucompartimenten
- De vermindering van het gebruik van (eindige) primaire grondstoffen
- De vermindering van de hoeveelheid te storten afvalstoffen

Omdat het veelal onmogelijk is bouwstoffen toe te passen zonder enige belasting van de bodem, is bij het opstellen van het *BsB* gekozen voor een niet meer dan *marginale bodembelasting*. Op grond van het *marginale bodembelastingconcept* zijn de maximaal toelaatbare immissiewaarden voor anorganische stoffen opgesteld. Dit houdt in:

- Een zeer geringe verhoging van de gehalten van verontreinigde stoffen in de vaste fase van de bodem
- Bescherming van het grondwater op het niveau van de streefwaarden grondwater

Voor de meeste stoffen, waaronder metalen en organische microverontreinigingen, is dit als volgt numeriek ingevuld:

'Een belasting van de bodem ten gevolge van uitloging uit een bouwstof, die rekenkundig leidt tot een toename in de vaste fase van de bodem van ten hoogste 1% van de gehalten van verontreinigende stoffen ten opzichte van de streefwaarden grond in 100 jaar, gemiddeld over één meter als homogeen te beschouwen standaardbodem.'

In het *BsB* wordt de emissie van stoffen naar het milieu gemaximeerd door een emissienorm, die geoperationaliseerd is via het marginale bodembelastingconcept (de '1%-regel') beschreven in immissiewaarden. De emissies zijn gemaximeerd vanuit een brongericht milieubeleid; emissies dienen naar beste kunnen te worden voorkómen (*best available techniques*). In het begrip marginale bodembelasting is het brongerichte beleid expliciet gekoppeld aan het effectgerichte beleid: een emissienorm is gekoppeld aan een milieukwaliteitsnorm.

Tabel 1 Kopernormen

Grond/sediment (mg/kg ds)				
Achtergrondwaarde (Edelman-range) ¹	Streefwaarde	Interventiewaarde	Immissiewaarde (mg/m ²)	
36 (0.83 – 50)		36	190	540
Grond- en drinkwater (mg/l opgelost)				
Drinkwaternorm WHO ² en Wib ³	Streefwaarde ondiep	Streefwaarde diep	Interventiewaarde	
2 0.1 – 3 ⁴	0.015	0.0013	0.075	

Voor *koper* –het element dat in dit rapport aan de orde wordt gesteld- zijn bovenstaand de volgende waarden courant (voor zowel grond/sediment als grond- en drinkwater). In 2002 is het *BsB* geëvalueerd vier jaar na implementatie.⁵ Binnen de context van het *BsB* kan koper kritisch zijn bij

AVI-bodemas, hergebruiksgrond, recycling brekerzand en brekerzeefzand. Vooral voor AVI-bodemas bleek koper problematisch. Op het niveau van *categorie 1* bleek in 97% van de waarnemingen overschrijding plaats te vinden en op het niveau van *categorie 2* bleek dat 54% te zijn.⁶

Uitgangspunten

Zoals reeds opgemerkt is het *BsB* brongericht (een uitdrukkingsvorm van voorzorg). Het brongerichte spoor kent een aantal belangrijke stelregels:

- Het *stand-still* principe is het centrale grondbeginsel
- Onnodige verontreiniging dient te worden vermeden
- Brongerichte aanpak prevaleert boven opruimen

Het doel van de brongerichte aanpak is primair het reduceren van emissies uit bronnen, in dit geval bouwmaterialen. In essentie is het brongerichte beleid een emissiebeleid. Brongericht beleid vertaalt zich in de systematiek van het *BsB* in emissiestandaarden (normen) die niet overschreden mogen worden. Emissie en immissie zijn door middel van het marginale bodembelasting concept aan elkaar verbonden. Via uitloog- of percolatieproeven wordt een verwachting opgesteld van de emissie gedurende 100 jaar. In de huidige werkwijze van het *BsB* wordt deze emissie omgerekend naar concentraties in 1 meter bodem, waarbij aangenomen wordt dat er geen verliezen optreden door transport of afbraak, en waarbij de stof homogeen verdeeld is in het bodemcompartiment.

De afleidingssystematiek voor het *BsB* tot hoever een bepaalde stof mag uitlogen komt in het kort neer op het terugrekenen van een vastgelegde maximale immissie in de bodem op grond van de 1%-regel naar de emissie van de stof vanuit een bepaalde hoeveelheid opgebrachte bouwstof. Hierbij zijn een aantal uitgangspunten vastgelegd door *VROM/V&W*:⁷

- (A) De normstelling is niet afhankelijk van de landelijke variaties in concentraties, met uitzondering van zeewaterbeïnvloede gronden
- (B) In de normstelling worden de bijdragen van andere bronnen niet verdisconteerd
- (C) Er wordt geen onderscheid gemaakt tussen primaire en secundaire grondstoffen
- (D) De normstelling is gebaseerd op een gemiddelde vastgelegd concentratie/emissie verloop in de tijd
- (E) De emissie treedt op naar één compartiment (óf grondwater óf oppervlaktewater óf vaste bodem)
- (F) De multifunctionaliteit van de compartimenten grondwater en oppervlaktewater moet gewaarborgd blijven

Voor koper is uitgegaan van emissie naar het compartiment bodem (E), waarbij landelijke variaties niet worden meegenomen (A). De gemiddelde achtergrondwaarde voor koper is gesteld op 36 mg/kg ds die tevens de dubbelfunctie vervult van streefwaarde.⁸ De immissiewaarde van 540 mg/m² (zie tabel 1) is dan ook een rechtstreekse vertaling van het marginale bodembelastingconcept: in 100 jaar mag *per kubieke meter* (via de *vierkante meter* die blootstaat aan de uitloging van het betreffende werk) niet meer dan 1% koper ten opzichte van de streefwaarde, oftewel 540 mg, worden toegevoegd aan de bodem via uitloging en vastlegging in de bodem vanuit een werk (540mg/1500kg (bodemdichtheid) = 0.36 mg/kg). Met het marginale bodembelastingconcept wordt een landelijk gemiddelde achtergrondconcentratie vertaald in een lokaal functionerende immissienorm met nationale reikwijdte. Het meetbaarheidvraagstuk –en daarmee doelstelling, haalbaarheid en handhaafbaarheid- komt hiermee in beeld dat we verderop met behulp van recente gegevens aan de orde zullen stellen.

Naast het marginale bodembelastingconcept –een beleidsmatige keuze op grond van achtergrondwaarden en het voorzorgprincipe- bestaan er een tweetal risicoperspectieven van waaruit grenzen worden gesteld aan de belasting van het de beschermen milieucompartimenten:

- Humane toxicologie (drinkwaternormen)
- Ecotoxicologie

Op grond van deze perspectieven kunnen in principe grenswaarden worden afgeleid voor milieu-compartimenten die gelden voor toe te passen bouwmaterialen. Deze twee risicoperspectieven zullen in de conclusie van dit document kort worden besproken in relatie tot koperemissie uit bouwmaterialen.

Achtergrondwaarden 2000 (AW2000) en normstelling

Teneinde de huidige normen in het *BsB* nader te onderbouwen en consistent in te kunnen vullen is het *Achtergrondwaarden 2000* project (*AW 2000*) in gang gezet. In de onderzoeksopzet van deze studie wordt daarover het volgende opgemerkt:⁹

'Tijdens de technische invulling en definitie van (de Uitvoeringsregeling van) het Bouwstoffenbesluit is vanaf 1995 een discussie gevoerd met het (bouw)bedrijfsleven over de toetsing van schone grond. Door het (bouw)bedrijfsleven werd terecht geconstateerd dat bij de toetsing van schone grond de kans op het vinden van een overschrijding van de streefwaarde toeneemt naarmate er op meer stoffen moet worden getoetst. ... De gebruikelijke wijze van toetsen aan de streefwaarde was om bij het vinden van een overschrijding voor één stof, te concluderen dat er sprake is van bodemverontreiniging. De lijst van stoffen die in het kader van het Bouwstoffenbesluit potentieel zouden moeten kunnen worden getoetst was bovendien groot.

... op basis van bestaande meetgegevens [is] getracht een landelijk gegevensbestand van achtergrondgehalten vast te stellen (project evaluatie Hantering Streefwaarden. Kortweg HANS). Dit bleek slechts ten dele mogelijk. Voor de acht (zware) metalen en PAK zijn er wel (ruim) voldoende meetgegevens beschikbaar, maar voor andere stoffen ontbreekt vrijwel alle informatie. ... Dit vormde voor de begeleidingscommissie aanleiding om te concluderen dat de op basis van dit gegevensbestand gedefinieerde toetsingsregel wel acceptabel was voor een interim-periode, maar dat moet worden gewerkt aan het verkrijgen van een consistent gegevensbestand voor alle stoffen. Op basis van dit gegevensbestand zou dan een definitieve afleiding van toetsingsregels kunnen plaatsvinden.

Het onderzoek in het kader van AW2000 is er op gericht om vast te stellen wat de gehalten zijn aan stoffen in natuur- en landbouwgronden in Nederland.'

Met deze studieopzet lijkt de oorspronkelijke risicobenadering -zoals in 1989 in *Omgaan met risico's* is gedefinieerd¹⁰ te worden verlaten aangezien met het *AW2000* project de nog te bepalen actuele achtergrondwaarden in natuur- en landbouwgronden als uitgangspunt voor de toetsingsregels in het *BsB* worden gekozen. (Beleidsmatig behoeft overigens met dit onderzoeksproject het marginale bodembelastingconcept niet te worden verlaten. Immers, de '1%-regel' is een beleidsmatig uitgangspunt dat verder geen wetenschappelijke onderbouwing behoeft.) Het *AW2000* document stelt het volgende ten aanzien van achtergrondwaarden:¹¹

'De term 'achtergrondgehalte' wordt hierbij nadrukkelijk losgelaten in verband met de complexiteit van het probleem wat onder 'achtergrondgehalte' wordt bedoeld en hoe deze op grond van een te kiezen definitie zouden moeten worden vastgelegd. Gaat het immers om de gehalten zoals die ten gevolge van bodemvormende processen van nature kunnen voorkomen, of mag een zekere -beperkte- mate van diffuse belasting van al of niet humane oorsprong in dit achtergrondgehalte meetellen? In het licht van die discussie is vastgesteld dat AW2000 zich richt op de gehalten zoals die op dit moment voorkomen in de bodem van natuur- en landbouw gronden waarvoor geldt dat er geen verwachting bestaat van een meer dan normale diffuse achtergrondbelasting.'

Met andere woorden, er wordt niet meer uitgegaan van 'relatief onbelaste bodems' zoals bij het zogenaamde 'Edelmanonderzoek' maar van actuele waarden zoals gevonden in genoemde bodems. Het is echter niet duidelijk wat exact bedoeld wordt met de conditionele formulering waarmee de laatste zin van bovenstaand citaat afsluit. Er wordt uitgegaan van een niet 'meer dan normale diffuse achtergrondbelasting' zonder dat deze nader wordt omschreven in termen van 'normaal', 'natuurlijk' en 'antropogeen'.

Toxicologie

Zoals bovenstaand blijkt, worden de normatief-toxicologische vragen die op koper van toepassing zijn, in toenemende mate gerelateerd aan aanwezige concentraties koper in de verschillende milieuc compartimenten. Koper is een micronutriënt dat voor alle organismen essentieel is en in alle milieuc compartimenten van nature aanwezig is. In zoogdieren (waaronder de mens) is koper betrokken bij tal van fysiologische processen.¹² Het adagium *the dose makes the poison* geldt uiteraard ook voor koper. Veilige en *noodzakelijke* blootstelling aan koper bevindt zich tussen het deficiëntie en toxisch gebied, dat voor elk organismen zijn eigen grenzen kent.¹³

Volwassenen behoeven ongeveer een intake van 1 – 5 mg Cu/dag (20 – 80 µg/kg bw).¹⁴ De letale orale dosis ligt tussen de 50 en 500 mg koper (II) zouten per kg lichaamsgewicht. Bij overmatige blootstelling aan koper leiden slachtoffers aan misselijkheid, diarree, en dergelijke. Indien waterconcentraties zich rond of boven de 30 mg/l bevinden kunnen dergelijke symptomen optreden, hoewel dit nogal variabel kan zijn aangezien koper aan organisch materiaal gebonden kan zijn en de chemische vorm waarin koper zich bevindt kan variëren.¹⁵ De *NOAEL* (*No-observed-adverse-effect level*) voor koper is gesteld op 5 mg/kg bw. Gezien het feit dat koper een essentieel micronutriënt is heeft het *JECFA* (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) een *PMT-DI* (*provisional maximum tolerable daily intake*; voorlopige maximaal acceptabele dagelijkse intake) van 0.5 mg/kg bw vastgesteld vanuit alle bronnen.¹⁶ (De geschatte dagelijkse inname via voeding is geschat op 2 – 3 mg koper per dag.)

Met de nieuwe invulling van de *BsB*-normen via het *AW2000* onderzoek is het (eco)toxiciteitvraagstuk rondom koper van secundair belang (geworden). In de huidige uitvoeringspraktijk van het *BsB* speelt ecotoxicologie voor metalen –als een van de twee risicoperspectieven bovenstaand genoemd- overigens geen rol aangezien immissie en emissie is gerelateerd aan een gemiddelde achtergrondwaarde. Om toch enig inzicht te geven in de ecotoxicologische standaarden voor koper geven we onderstaand de waarden voor de vaste fase op basis van *NOEC* waarden (*No-observed-Effect Level*) voor bodeminvertebraten bij een beschermingsniveau van 95%, 80% en 50%:¹⁷

Tabel 2 Ecotoxicologische grenswaarden voor koper

Grondsoort <i>Beschermingsniveau</i>	Totaal gehalte (mg/kg)		
	95%	80%	50%
Zand	8.2	18	36
Klei	22	48	95
Veen	41	90	180
Standaard	30	180	133

Voor zandgronden zijn de ecotoxicologische grenswaarden lager dan de streefwaarde (36 mg/kg ds) die rechtstreeks gerelateerd aan de achtergrondwaarde volgens Edelman.¹⁸ De standaard van 30 mg/kg totaal gehalte ligt wel in de orde van grootte van de huidige streefwaarde.

Koper in bodem en water in Nederland

In de bodem komt koper in verschillende valentie toestanden (0, I (+1) en II (+2)) voor gerelateerd aan pH en oxidatiestaat van bodem en grondwater. Oplosbaarheid, sorptie en toxiciteit zijn daarvan afhankelijk. Onder zure en neutrale condities (pH < 7) en oxische en suboxische omstandigheden wordt koper in de oplosbare vorm gevonden (Cu²⁺). Koper kan ook binden aan opgelost of gesuspendeerd organisch materiaal waarbij de oplosbaarheid en mobiliteit van koper via water toeneemt. Bij hogere pH-waarden en (sub)oxische omstandigheden precipiteert CuO; in een anoxisch milieu slaat Cu₂O neer. In de aanwezigheid van kooldioxide/bicarbonaat slaat koper neer als kopercarbonaat (malachiet; Cu₂CO₃(OH)₂) bij pH's boven de 6.5. Als sulfiden aanwezig zijn

(bij een lage oxidatiestaat) is koper niet oplosbaar onder zure condities, omdat CuS en *pyriet* dan (co-)precipiteren.

Koper complexeert sterk met organisch materiaal in de bodem, dat feitelijk als één van de *sinks* voor koper fungeert.¹⁹ Daarnaast kunnen koperkationen complexeren met negatief geladen kleideeltjes. In landbouwgebieden bijvoorbeeld zal vrijwel geen koper uitloggen vanwege de complexering met organisch materiaal in mest.²⁰

Pyriet-vorming is een andere belangrijke *sink* voor vastlegging van koper in de diepere bodem. Onder anoxische sedimentaire omstandigheden wordt koper in het kristalrooster van FeS (*pyriet*) geïncorporeerd.²¹ Sedimentair *pyriet* komt overal voor in Nederland, maar concentraties in de bodem zijn onbekend.

Het natuurlijk voorkomen van koper in de aardkorst varieert van enkele milligrammen tot enkele honderden milligrammen per kg.²² In de haalbaarheidsstudie van het AW2000 project²³ werden onder andere overzichtsdatta van koper voor Nederland in bodem en sedimentwaarden verzameld:²⁴

- in 10% van de verzamelde landbodemmonsters bevond koper zich onder de detectielimiet (5 mg/kg ds)
- de mediaan bevond zich op 11 mg/kg ds
- de 90 percentiel waarde lag op 22 mg/kg ds
- de maximumwaarde lag op 165 mg/kg ds

Kopergehalten in zoetwater sedimenten liggen hoger dan gemiddeld. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de formatie van zwavelmineralen onder anoxische omstandigheden in aanwezigheid van veel organisch materiaal waardoor koper wordt ingesloten:

- in minder dan 3% van de 1477 zoetwatersedimentmonsters bevond de koperconcentratie zich beneden de detectiegrens
- de mediaan bevond zich op 19 mg/kg ds
- de 90 percentiel waarde lag op 81 mg/kg ds²⁵

In landbouwgronden ligt het kopergehalte nog een fractie hoger. In de bovenste laag (*topsoil*) varieert de koperconcentratie van 0 – 20 mg/kg ds.²⁶ Kopergehalten in overstromgebieden liggen tussen de 20 – 200 mg/kg ds.²⁷ In onderstaande tabel staan de verschillende gegevens van koperconcentraties in de bodem samengevat:

Tabel 3 Koper in bodem en sediment in Nederland

Copper in ...	Dutch soil concentration (mg/kg dw)
Sand	1 – 10 (topsoil has the highest concentrations)
Clay	18 – 30
Peat	5 – 50
Young fluvatile deposits (< 100 years)	10 – 22
Old fluvatile deposits (> 100 years)	17 – 67

Koperconcentraties in het *aquatish milieu* zijn niet bijzonder hoog gezien het feit dat koper goed bindt aan organisch materiaal. De mobiliteit van koper is dan ook laag te noemen. Regenwater bijvoorbeeld bevat gemiddeld maar 3 – 16 µg/l koper.²⁸ In de Rijn en de Maas worden koper regelmatig gemeten door het RIWA. Onderstaand de gevonden waarden in beide rivieren:

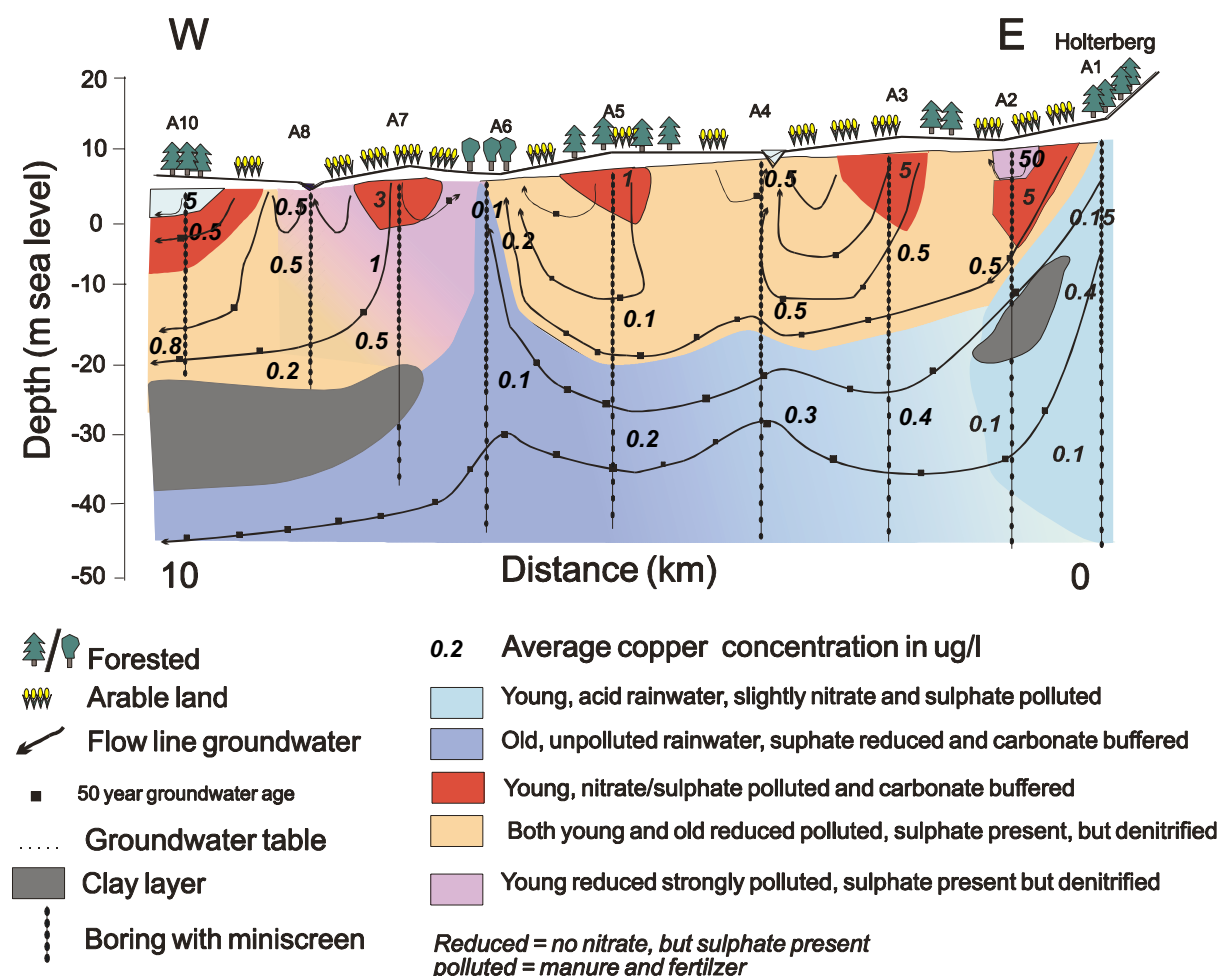
Tabel 4 Koper in Rijn en Maas

Rivers	Rhine (Lobith, 1997; $\mu\text{g/l}$) (12 samples min – average – max)	Meuse (Keizersveer, 1998; $\mu\text{g/l}$) (41 samples min – average – max)
Copper	3.4 – 5.0 – 8.3	2.1 – 4.1 – 13

In regionaal oppervlaktewater wordt koper eveneens regelmatig gemonitord. Echter, koperconcentraties zijn over het algemeen hoger aangezien de monsters niet worden gefilterd waardoor organisch materiaal dat koper bevat eveneens mee wordt gemeten. In een gedetailleerde evaluatie van het *Waterschap Zeeuwse Eilanden (WZE)* werden koperconcentraties van beneden de $5 \mu\text{g/l}$ gevonden (zomer en winter). In brak water lag de concentratie hoger: $10 \mu\text{g/l}$.

Oplossing van bodemmineralen en desorptie van gecomplexiseerd koper aan de bodemmatrix en organisch materiaal zijn beiden bronnen van koper. Hierdoor nemen de concentraties door natuurlijke uitloging of verwerking naar grondwater iets toe.

Figuur 1 Koper in de Salland Sectie



De Salland Sectie –hierboven afgebeeld– is eind jaren tachtig door *TNO* in opdracht van *RIZA* opgezet en vanaf 1989 bemonsterd en geanalyseerd voor diverse moleculen waaronder koper. De sectie loopt vanaf de *Holterberg* ongeveer 10 kilometer westwaarts en omvat een tiental boringen met minifilters (van circa 15 cm) op iedere meter tot zo'n 50 meter diepte (vanaf 20 meter is om de 2 meter diepte een minifilter geplaatst). In 1996 en 2002 is deze sectie herbemonsterd om een beeld van de dynamiek van de watersamenstelling in de ondergrond te krijgen.²⁹

De koperconcentraties (meetronde 1996) lopen uiteen van 50 $\mu\text{g/l}$ bovenin het profiel tot onder de detectiegrens onderin het profiel. De hoogste concentraties zijn meestal afkomstig van mesttoepassing en worden hoofdzakelijk gevonden in zuur ondiep grondwater. Het valt op dat ondanks relatief hoge concentraties bovenin, de koperconcentraties al na enkele infiltratiemeters sterk dalen ondanks het feit dat grondwaterbeïnvloeding door menselijk handelen –bepaald op basis van andere parameters- aanzienlijk dieper reikt.³⁰ Dit kan worden verklaard door de neutrale pH van de kalkhoudende aquifersedimenten. In diepere regionen neemt de koperconcentratie verder af als gevolg van vastlegging door sulfidemineralen (*pyriet*).

Koperconcentraties in grondwater verschillen aanzienlijk gezien de variërende geohydrologie in Nederland. In de onderstaande tabel worden de resultaten van verschillende onderzoeken samengevat (*RIVM*):

Tabel 5 Koper in grondwater in Nederland

	Groundwater ($\mu\text{g/l}$) (1 m; manure monitoring network, LMM)	Groundwater ($\mu\text{g/l}$; 10 – 30 m; National groundwater quality monitoring network) ³¹	Rainwater ($\mu\text{g/l}$) ³²	Soil moisture ($\mu\text{g/l}$; soil monitoring network)
Cu	0 – 30	< 0.6 – 450	3 – 16	3 – 130

De hoogste koperconcentraties worden gevonden in zuur grondwater, dat infiltreert in de hoge zandgronden in Nederland. Andere pH neutrale grondwateren bevatten nauwelijks koper, dat zich meestal onder de detectielimiet bevindt.

Koper en het *Bouwstoffenbesluit*

Koper is mobiel en oplosbaar als Cu^{2+} onder zure tot neutrale condities. Zuur grondwater kan tot 450 $\mu\text{g/l}$ koper bevatten als gevolg van de oplossing van bodemmineralen door zuur. Complexering (en sorptie) met opgelost en/of gesuspendeerd organisch materiaal verhogen die mobiliteit. Echter, organisch materiaal en klei in de bodem binden toegevoegd koper. Onder sterk reducerende condities (veengronden, diep grondwater en sediment) is koper onoplosbaar en wordt onder andere geïncorporeerd in sulfide mineralen zoals *pyriet*.

Daarom geldt onder normale omstandigheden dat de door menselijke activiteiten geïntroduceerd koper in het milieu een voorkeur zal hebben voor de vaste fase (vaste bodem en sediment). De natuurlijke achtergrondwaarden in Nederland zijn relatief laag ten opzichte van wereldgemiddelden, en variëren van enkele milligrammen tot meer dan 50 mg/kg ds. Dit is een indicatie voor natuurlijke uitloging van bodems door regenwater. Koper dat via mest in de bodem terechtkomt zal ophopen in de bovenste lagen van het bodemprofiel dat rijk is aan organisch materiaal. Dit resulteerde echter niet in hoge koperconcentraties, noch in de bodem, noch in het grondwater.

Uitgaand van de 1%-regel hebben we gekeken naar de koperuitloging richting grondwater aangezien de toxicologische crux van koper niet zozeer in bodemconcentraties ligt (die onder relatief onbelaste toestand veelvuldig boven de gehanteerde 36 mg/kg ds streefwaarde ligt), maar meer in drinkwaterbescherming zit. Immers, met het AW2000 onderzoek heeft er een feitelijke verschuiving plaats gevonden naar actuele achtergrondwaarden in het milieucompartiment bodem.

Het *BsB* gaat overigens uit van bodembescherming op het niveau van de achtergrondwaarde en laat grondwaterbescherming verder buiten beschouwing. In indirecte zin zou volgens de 1%-systematiek grondwater per definitie beschermd zijn. Echter de 1%-regel is een beleidsmatige

afweging zonder wetenschappelijke onderbouwing waarbij bodembelasting als generiek wordt beschouwd, hoewel immissie per definitie gelokaliseerd is.

Indien we grondwater beschouwen als het belangrijkste te beschermen milieucompartiment –een meer dan redelijke aanname gezien het bestaan van een drinkwaternorm en het gebruik in Nederland van dit milieucompartiment voor drinkwaterproductie, uitgaand van een lineaire uitloging uit werken over en periode van 100 jaar bij conservatief gedrag van koper en uitgaand van een causaal verband tussen emissie en immissie ziet het plaatje er als volgt uit:

Tabel 6 Uitloging van koper uit werken naar grondwater

	I_w^{33} mg/ m ²	Theoretical water concentration emission per year ($\mu\text{g/l}$; assuming linear leaching and net rainfall of 300 mm/yr)	Measured concentration range in Dutch water ($\mu\text{g/l}$)	WHO Wib ³⁴ ($\mu\text{g/l}$)
Cu	540	18	Surfacewater: 2 – 13 Groundwater: 0 – 450	2000 100 – 3000

Over een periode van honderd jaar blijkt –onder de *worst-case* premissen zoals hierboven genoemd- dat grondwaterbelasting als gevolg van koperuitloging uit werken zich bevindt aan de laagste kant van de achtergrondconcentratie bandbreedte. Het voegt zoals verwacht niet meetbaar toe aan de achtergrond.

In verhouding tot de drinkwaternorm is de immissie van koper uit bouwwerken irrelevant, temeer daar de berekende grondwaterconcentratie in bovenstaande tabel een generieke landelijke vertaling is van een lokale immissie. Dergelijke concentraties in grondwater als gevolg van immissie uit bouwwerken zullen met andere woorden nooit worden bereikt. Koper zal bovendien onder normale omstandigheden een sterke interactie met de bodemmatrix vertonen en is daarmee weinig bewegelijk in de ondergrond zoals evident naar voren komt in de Salland Sectie.

Conclusies

Algemeen

De immissiewaarde voor koper is gebaseerd op een achtergrondwaarde gevonden in relatief onbelaste gebieden; de zogenaamde Edelman gronden.³⁵ Het *BsB* staat maximaal 1% accumulatie toe uit werken ten opzichte van die achtergrondwaarde in een periode van 100 jaar. De gebruikte 'content' waarde slaat terug op 90% van de 'natuurlijke onvervulde' gronden in Nederland en lijkt niet onredelijk, hoewel de Edelmangronden de armste gronden van Nederland zijn. Echter, koperconcentraties in bodem variëren tientallen milligrammen binnen een bodemsoort en variëren in grootteorde tussen bodemsoorten, wat een sterke relativisering van het marginale bodembelastingconcept op basis van één achtergrondwaarde (in geval voor koper 36 mg/kg ds) met zich meebrengt.

Brongericht beleid vertaalt zich in de systematiek van het *BsB* in emissiestandaarden (normen) die niet overschreden mogen worden; emissie en immissie zijn via het marginale bodembelastingconcept aan elkaar verbonden. Emissiestandaarden zijn dus een vertaling van immissiewaarden die gebaseerd zijn op een gemiddelde achtergrondwaarde gevonden in relatief onbelaste gebieden. De generieke benadering van het *BsB* –vanuit juridisch oogpunt een begrijpelijke keus- resulteert als gevolg van de strikte normstelling op basis van één achtergrondwaarde in een onhandhaafbare maatregel. Het doel –maximering van emissie op basis van één achtergrondwaarde- verdwijnt in de ruis van de variatie van achtergrondwaarden in bodem, sediment, grond- en oppervlaktewater.

De geobserveerde concentratievariëaties in de diverse milieucompartimenten blijkt dus een eerste struikelblok voor het marginale bodembelastingconcept. Hoewel koper een duidelijke voorkeur heeft om na emissie vastgelegd te worden in de vaste bodemfase, heeft antropogene koperaanvoer (bijvoorbeeld via mest) niet tot relevante verhogingen van de bodemconcentraties geleid, zeker niet ten opzicht van natuurlijke voorkomende variëaties. Indien we de koperemissie vanuit de optiek van grondwaterbescherming bekijken, leidt overschrijding van de immissienorm niet tot een meetbare verandering in grondwaterconcentraties.

Geschetste problematiek is terug te voeren op de inconsistente afleiding van emissie- en immissiegrenzen. *Emissie en immissie zijn empirisch ongerelateerde grootheden die strikt kunstmatig (rekenkundig) uit elkaar voortvloeien.* De per definitie lokaal functionerende immissiewaarde is immers direct afgeleid uit een landelijk geldende gemiddelde achtergrondwaarde, waarbij een overschrijding van die immissiewaarde meetbaar zou bijdragen aan de reeds aanwezige hoeveelheid koper in het betreffende milieucompartiment. Kortom: een 'landelijke achtergrondwaarde' vertaald in een lokale immissiewaarde heeft bij overschrijding van emissiebepalingen van bouwmaterialen een landelijke betekenis. De systematiek van de immissiewaarde genereert een beeld van een landelijk 'vervuilende koperdeken' die ontstaat als gevolg van een lokaal bouwwerk: een *contradictio in terminis*.

Hieruit blijkt dat in het *BsB* geen risicocontext is geformuleerd; in het *BsB* is het voorzorgprincipe voor bouwmaterialen geïnstitutionaliseerd. Emissie uit bouwmaterialen is gemaximeerd op grond van laboratoriumdata –op basis van de 1%-regel- waarbij feitelijke emissie naar de betreffende milieucompartimenten niet in beschouwing wordt genomen. Posthuma stelt dit als volgt:³⁶

'Risico's worden bepaald door dat deel van de daadwerkelijk voorkomende concentraties die beschikbaar zijn voor organismen, en slechts indirect door voorspelde emissies.'

Het marginale bodembelastingconcept heeft een sterk voorzorgkarakter, en heeft geen betrekking op feitelijke risico's van koperimmissie voor de diverse milieucompartimenten. Het draagt een *steady-state* perspectief uit op basis van een –toentertijd (1982)- zeer beperkt inzicht in de achtergrondconcentraties, die overigens ook niet werden meegenomen. Het voorzorgkarakter kent meerdere lagen:

- De achtergrondconcentraties zijn bepaald aan de hand van waarden gevonden in 'relatief onbelaste' –en geochemisch armste- gebieden in Nederland (de 'Edelmangronden')
- Een marginale toename is toegestaan van 1% over een periode van 100 jaar
- De '1%-regel' is direct vertaald in een immissiewaarde die rechtstreeks resulteert in een emissiewaarde voor bouwmaterialen die op laboratoriumniveau wordt getoetst
- Emissies uit bouwmaterialen, gemeten onder gecontroleerde omstandigheden, worden gevalideerd op grond van het marginale bodembelastingconcept: immissie en emissie zijn grootheden die rekenkundig uit elkaar voortvloeien

Risicoperspectieven

Het *BsB* formuleert geen toxicologische noodzaak of zelfs maar een risicocontext waarbinnen koperemissies gemaximeerd dienen te worden. Met het marginale bodembelastingconcept wordt een op voorzorg gefundeerd bronbeleid gevoerd. Dit betreft een beleidsmatige keus die wetenschappelijk noch kan worden onderbouwd noch bekritiseerd (dan alleen dat het getuigt van een sterk conservatieve kijk op menselijk handelen en de impact daarvan op –in dit geval- de geochemie van de ondergrond).³⁷

Echter gebruik makend van bovengenoemde risicoperspectieven -het humaan en ecotoxicologische risicoperspectief- kunnen we ons inziens een begin maken met een rationalisatie van een herstructurering van het *BsB* die elders uitvoerig aan de orde is gekomen en hier verder niet zal worden besproken.³⁸ Ons inziens verdient het humaan toxicologische risicoperspectief de voor-

keur boven de andere perspectieven. Immers, koper vertoont een sterke voorkeur voor de vaste fase zodat ecotoxicologische belasting vanuit bouwwerken als een tijdelijk fenomeen kan worden ingeschat. Immers, de biologische beschikbaarheid van geëmitteerd koper uit bouwwerken neemt in de tijd sterk af; de Salland Sectie laat zien dat al na enkele meters de koperconcentratie in het grondwater, hoewel initieel relatief hoog als gevolg van landbouwkundige activiteiten, sterk daalt. Indien we koperemissie naar het milieu bezien vanuit het humane risicoperspectief dan moge duidelijk zijn dat geëmitteerd koper uit bouwwerken geen meetbaar risico voor de mens vormt. Daarnaast kan worden geconstateerd dat bezien vanuit het ecotoxicologische risicoperspectief koper nauwelijks een risico van betekenis vormt, vooral mede gezien het feit dat achtergrondconcentraties in bodem en (grond)water van nature variëren en desorptie van gecomplexeerd koper en vertering van mineralen koperconcentraties in grondwater iets zal doen verhogen (zie de oostkant van de Salland Sectie).

2 COPPER: AN ESSENTIAL ELEMENT IN SUNDRY ENVIRONMENTS

Copper and the *Bouwstoffenbesluit*

Construction materials and copper

In 2002 the *Bouwstoffenbesluit* (*BsB*; *Dutch Environment Quality of Construction Materials Act*) was evaluated after four years of operation. It was concluded that copper frequently exceeded emission standards; relatively more frequent than other heavy metals such as cadmium, lead, nickel and zinc. The following construction materials showed copper emissions:

- Contaminated soil (7% of 327 investigated cases)
- Remediated soil (wet techniques; 15% of 55 investigated cases)
- AVI incinerator ashes: (97% of 398 investigated cases category 1 and 54% of 398 cases category 2)
- Sieving sand (25% of 4 investigated cases) and recycled sieving sand 24% of 33 cases

Especially AVI incinerator ashes have high copper emissions that are above *BsB* standards. Attempts to improve, i.e. lower, copper emissions (e.g. by artificial ageing) hitherto did not prove to be structurally successful. (We did not consider copper contents of the construction materials, as this content does not directly affect transport and toxicity.)

The standard for content of the construction material is based on the *streefwaarde*, the national natural average background value of 36 mg/kg dw. Based on content standard, copper exceeds concentration values in soils (sediment sludge, thermally and with wet techniques remediated contaminated soils); (recycled) construction materials do not exceed copper content standard. The following standards for copper are in place in the Netherlands:

Table 1 Copper standards

Soil/sediment (mg/kg ds)				
Background values (Edelman-range) ³⁹		<i>Streefwaarde</i>	Intervention standard	Immission standard (mg/m ²)
36 (0.83 – 50)		36	190	540
Grond- en drinkwater (mg/l)				
Drinkingwater standards WHO ⁴⁰ and Wlb ⁴¹		<i>Streefwaarde</i> shallow	<i>Streefwaarde</i> deep	Intervention standard
2	0.1 – 3 ⁴²	0.015	0.0013	0.075

Immission and emission

The immission standard of 540 mg/m² is derived from the background value of 36 mg/kg dw through the so-called '1%-rule' of the *BsB* (also known in a literal translation as the *marginal soil-exposure concept*). This means that over a period of 100 years the background value may not rise with more than 1%. Therefore, to a kg of soil, no more than 0.36 mg of copper might be added during before mentioned 100 years. As the immission standard is given in mg/m² some calculation needs to be done: 0.36 × 1500kg (density of one cubic metre of soil) = 540mg mg/m³. Note that the immission standard is given in m²; this has to do with the fact that copper is added to the soil from the construction work *through* the m² to the entire m³.

In the *BsB* the immission standard –as said based on a national background average- is mathematically correlated to an emission value for building materials. Normalised laboratory experiments have been devised to determine emission levels. Emission of copper from building materials is maximised through the immission standard that is an operationalisation of the marginal soil-exposure concept (the 1%-rule). The immission value is therefore directly matched with the maximised emission of copper. To précis, in the *BsB*, the following principals are expressed:

- The *stand-still* principle
- A *source* approach
- Unnecessary contamination needs to be avoided

The obvious goal of the source approach is reduction of emission from (point) sources. This approach translates within the *BsB* structure in emission restrictions (standards): emission and immission are linked through the marginal soil exposure concept. Data from experimental research projects emission over a 100-year period. This projected emission is mathematically converted into a homogenous (copper) concentration across the first metre of topsoil, not accounting for losses as a consequence of transport or natural attenuation.

Apart from the marginal soil exposure concept –which in effect is a policy choice based on an average background concentration and the precautionary principle- two risk perspectives exist from which standards can be derived in order to protect the environmental compartments:

- Human toxicology (drinking water standards)
- Ecotoxicology

Based on these two perspectives maximisation of building material emissions can be determined. These perspectives will concisely be discussed in the conclusion of this report.

Intermezzo: Cation Exchange Capacity

The cation adsorption capacity is referred to as the *Cation Exchange Capacity* –CEC- in meq/100g (milliequivalents of cations than can be sorbed on 100 g of dry soil material). In soils in the Netherlands, this CEC is mainly provided for by clay minerals and organic matter. An empirical formula for the calculation of CEC is:

$$\text{CEC (in meq/100 g)} = 0.7 * \% \text{ clay} + 3.5 * \% \text{ organic matter}$$

The CEC depends on the pH, and on the type of clay minerals. However, most importantly for heavy metal adsorption is that they adsorb preferentially, i.e. with stronger bonding, in comparison with macrocations such as calcium and sodium. In sequence the bonding preference of metals is: $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} = \text{Cd} > \text{Ni}$.⁴³ The CEC is much higher than the *Anion Exchange Capacity* (AEC) ranging from 3 in sandy to 100 in peat soils. The AEC is much lower, ranging from 0 to 2 meq/100 g.

Reactivity

General

Copper has three different valence states: 0, I (+1) and II (+2). Solubility and sorption, as well as toxicity depend on this speciation that is dependent on pH and the redox-state in soil and water. Under acid to neutral pH conditions ($\text{pH} < 7$) and oxic to suboxic redox states ($\text{Eh} > 0 \text{ V}$) copper is soluble as Cu^{2+} . At higher pH values copper is insoluble and forms oxide-minerals *tenorite* (CuO under (sub)oxic conditions) or *cuprite* (Cu_2O , under anoxic conditions). In the presence of carbondioxide/bicarbonate, copper precipitates as coppercarbonate or *malachite*, ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) at a pH value above 6.5. In the presence of sulphide (low redox state), copper is not soluble under acid conditions and an anoxic redox state, because of CuS and *pyrite* precipitation.

Copper shows strong complexation with dissolved organic matter, such as humic or fulvic compounds. In lacustrine and estuarine conditions nearly 100% of dissolved copper is usually complexed with organic matter.⁴⁴ Therefore, total copper in solution can be higher if dissolved organic matter is present.

Sorption

The positively charged copper ions will sorb on negatively charged surfaces of clay minerals and organic matter. Copper shows a great affinity for adsorption to organic matter. In arable land almost no copper from manure leaches from the soil because it is sorbed to the organic matter. Therefore, much of the copper addition by manure is still in the topsoil.⁴⁵ Therefore clay minerals and organic matter form a natural sink for copper.

Pyrite formation

Another important sink occurs in the groundwater system at the lower, very anoxic, redox-states. In anoxic sedimentary conditions copper is incorporated in the iron-sulphide mineral *pyrite*.⁴⁶ Sedimentary *pyrite* is formed after rivers and the sea deposit sediments; this is the common situation in the whole of the Netherlands. Sedimentary *pyrites* do occur all over the Netherlands but the exact soil concentrations are not known. It will vary between 0 in oxic, leached soils to a few % dry matter. Generally *pyrite* is found in deeper parts (tens of metres below the surface), especially in peat and clay layers. Sometimes it occurs near the topsoil in peat or clay marine sediments in the West of the Netherlands, e.g. *Katteklei* (acid sulphate soils). In copper ores -mostly formed by hydrothermal deposits and not present in the Netherlands- copper is present as *chalcocite* (Cu_2S), *covellite* (CuS) and *chalcopyrite* (CuFeS_2). In sediments and sludges the formation of sulphide minerals is common, and these materials may contain 0.1 – 0.5 % sulphide minerals (as acid volatile sulphides (AVS)) and are relatively high in copper-content.⁴⁷

Plant uptake

Some forage and agronomic plants are capable of accumulating copper. However, the net concentrations in tissue, roots and foliage are generally less than 20%. If the soil contains 20 mg/kg dw of copper the vegetation contains up to 4 mg/kg.⁴⁸ Generally vegetation has a copper concentration between 5 and 10 mg/kg dry substance. Therefore plant uptake cannot be regarded as an important sink for copper. Toxicity levels in soils are hundreds of mg/kg dw copper.⁴⁹

Natural sources of copper

Rainwater

Natural sources of copper are rainwater and dissolution of copper from soil material. On average rainwater in the Netherlands contains 3 – 16 $\mu\text{g/l}$.⁵⁰ The concentrations of copper in soil-water are usually higher due to evapotranspiration (see intermezzo).

Intermezzo: evapotranspiration

Evapotranspiration is the evaporation of water by heat and consumption of water by vegetation. The amount of water evaporated depends on land use and vegetation. Evapotranspiration is described by a factor denoting the relative amount of water evaporated. The concentration factor depends on the soil conditions and vegetation and ranges from 1 (no evapotranspiration) to over 5 (pine forest).

In the Netherlands rainfall approximates 700 – 850 mm per year, of which around 300 mm net infiltrates the soils. The average evapotranspiration factor for the Netherlands is around 2.5. This may result in copper concentrations of several tens of $\mu\text{g/l}$ in shallow groundwater.

Soil and sediments

The second natural source of copper in the environment is soils and sediments. Through dissolution of soil minerals or desorption from soil adsorption complexes copper is dissolved.

Natural copper abundance in the earth crust ranges from 40 (carbonate and basaltic rocks) to 100 mg/kg (basaltic rocks). In the Netherlands the feasibility study for the ongoing AW2000 project soil sampling survey, soil and sediment concentrations of copper were compiled:⁵¹ 10% of the samples had copper concentrations below the detection limit (5 mg/kg dry weight); the median was 11 mg/kg dw, the 90 percentile was 22 mg/kg, and the maximum was 165 mg/kg Cu. On average copper contents in the soils in the world are around 30 mg/kg. The figures in Dutch soils are lower than in the earth crust, indicating general leaching conditions.

In agricultural soils copper contents are slightly higher though, as a result of nutrient-application (manure). In the topsoil, copper contents range from 0 – 20 mg/kg.⁵² Copper contents are highest on floodplains, generally above 20 mg/kg dw, up to 200 mg/kg dw.⁵³

The copper contents in freshwater sediments are higher still: less than 3% of 1477 samples were below detection limit. The median was 19 mg/kg dw and the 90 percentile value is 81 mg/kg dw. These values are probably caused by the formation of sulphide minerals incorporating copper, in the organic rich, anoxic sediments. In the table below data on the copper content of soil and sediment are compiled:

Table 2 Copper in soil and sediment

Copper in ...	Dutch soil concentration (mg/kg dw)
Sand	1 – 10 (topsoil has the highest concentrations)
Clay	18 – 30
Peat	5 – 50
Young fluviatile deposits (< 100 years)	10 – 22
Old fluviatile deposits (> 100 years)	17 – 67

Copper in the aquatic environment

Measured concentration levels in Dutch water are derived from several monitoring networks and case studies. Since copper has a tendency to sorb to organic matter, its mobility is quite low and low concentration levels are expected in the aquatic environment.

Surface waters

Copper is measured regularly in the large rivers *Meuse* and *Rhine* by RIWA (cooperation of *Rhine* and *Meuse* related drinkingwater companies). Total copper concentrations may be higher than dissolved copper concentration due to the tendency of copper to sorb to particulate organic matter.

Table 3 Copper in the *Rhine* and the *Meuse*

Rivers	<i>Rhine</i> (Lobith, 1997; µg/l) (12 samples min – average – max)	<i>Meuse</i> (Keizersveer, 1998; µg/l) (41 samples min – average – max)
Copper	3.4 – 5.0 – 8.3	2.1 – 4.1 – 13

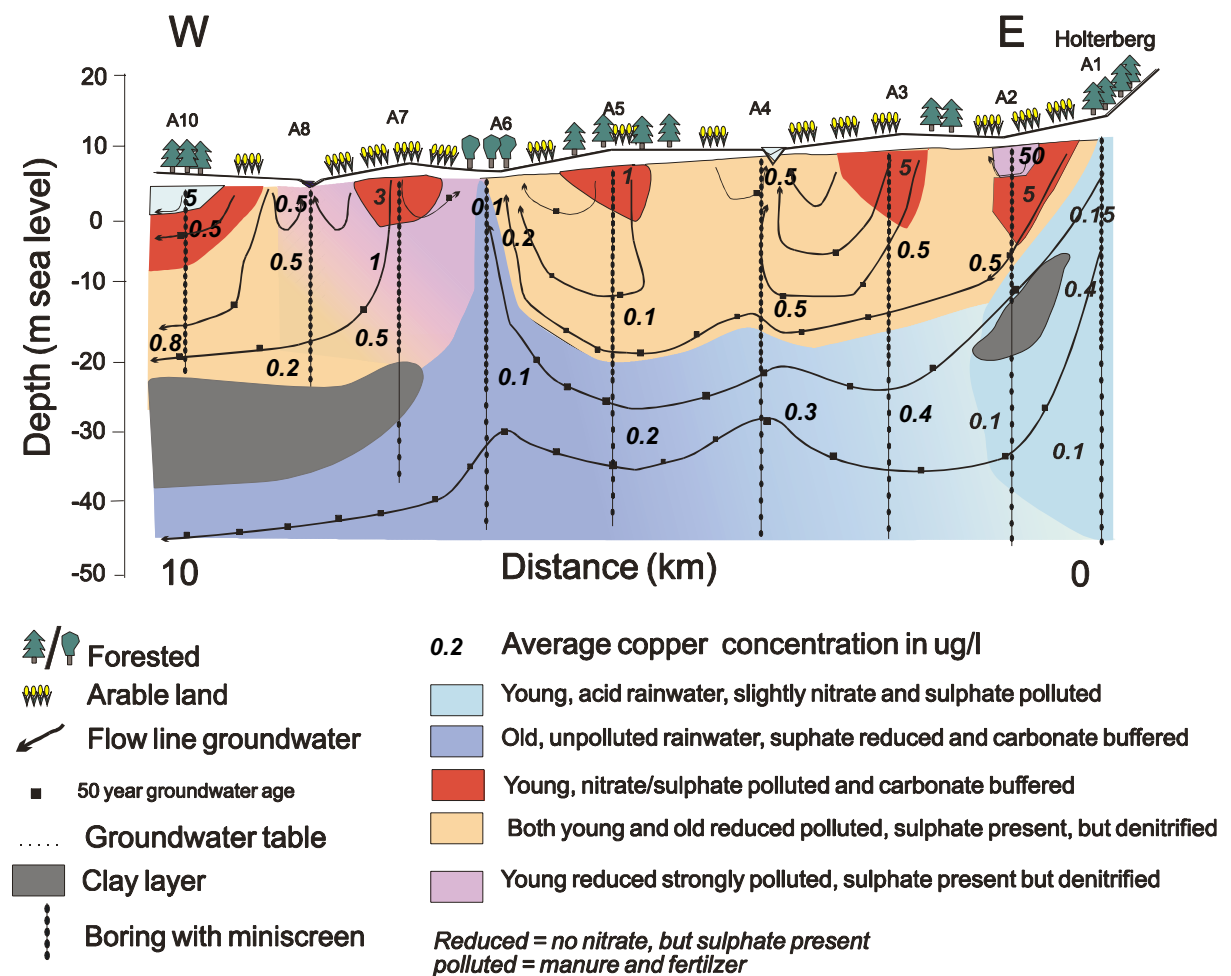
Copper is also regularly measured in regional surface water monitoring networks. However, copper concentration may be systematically higher because in these networks the samples are usually not filtered and particulate organic matter (and other suspended solids) on which much of the

copper is sorbed is included in the samples and analysed as such. This may reflect the total copper transport in the surface water, but not the actually dissolved copper in the water. In a detailed evaluation of the monitoring data of the *Waterboard WZE (Waterschap Zeeuwse Eilanden)* it was shown that copper has concentration values below 5 µg/l, both in summer and winter. Brackish surface water had slightly higher values up to 10 µg/l.

Groundwater

Copper, and other trace elements were measured on a local scale in the 'Salland Section' (see below).⁵⁴ This section in the Province of Overijssel, starting from the *Holterberg* consists of 9 bore holes at 1 km distance with each containing a mini well screen for groundwater sampling at every 1 – 2 metres:

Figure 1 Copper in the 'Salland Section'



The copper concentration is given as an average of distinct groundwater types. The concentration ranges from over 50 µg/l down to 0.1 µg/l (detection limit). The highest concentrations are found in the shallowest groundwater, polluted by manure and fertiliser, and are often measured in acidified groundwater. However, the copper concentrations become very low, less than 0.5 µg/l, after only a few metres of groundwater flow, despite the fact that the groundwater has signs of pollution, based on other parameters, down to 30 m below surface (orange, reduced polluted water type).⁵⁵ The natural groundwater -in blue- has slightly higher copper concentrations up to 0.4 µg/l in infiltration areas (the *Holterberg*, on the right hand side), but the concentrations become low in the deeper part of the groundwater.

In groundwater a wide variety of hydrochemical conditions occurs in the Netherlands, and therefore concentration levels show a considerable variety. Table 4 below summarises the concentration levels measured in groundwater monitoring networks (*RIVM*).

Table 4 Copper in groundwater

	Groundwater ($\mu\text{g/l}$; 1 m; manure monitoring network; LMM)	Groundwater ($\mu\text{g/l}$; 10 – 30 m; National groundwater quality monitoring network) ⁵⁶	Rain-water ($\mu\text{g/l}$) ⁵⁷	Soil moisture ($\mu\text{g/l}$; soil monitoring network)
Cu	0 – 30	< 0.6 – 450	3 – 16	3 – 130

The highest copper concentrations are found in acid groundwater, which infiltrates in the high sandy areas of the Netherlands (maximum 450 $\mu\text{g/l}$, but normally around 3 $\mu\text{g/l}$). Other, neutral pH and anoxic groundwaters rarely contain copper above limit of detection. Frapporti argued persuasively that the source of the copper was dissolution from soil minerals rather than pollution.⁵⁸

In conclusion

General

The immission standard for copper is based on the average natural background value of 36 mg/kg dw. The *BsB* allows a 1% accumulation over a period of 100 years (1%-rule). The background value for copper –36 mg/kg dw- does not seem to be unreasonable. However, copper concentrations both in soil and water vary between a few milligrams to tens of milligrams. Thereby the *BsB* 1%-rule is substantially compromised. The usefulness of such a steady-state approach proves to be obsolete.

The observed concentration range in the soil is a major catch of the viability of the marginal soil exposure concept. This problem is what's more enhanced by the logical inconsistencies in the emission and immission derivations and standards themselves. The source approach of the *BsB* translates into emission standards not to be exceeded; emission and immission are connected through the marginal soil exposure concept. *Emission and immission are however empirically unrelated units that are only associated through computation.* The by definition locally functioning immission standard –immission of copper is solely related to a localised construction- is directly computed from an average national background concentration. Exceeding immission has therefore by implication a (regulatory) national impact; 1% of the national average is hypothetically 'surpassed' as a result of 'too much' emission ascertained under lab conditions.

It is clear that the *BsB* does not define a risk context in which emission from construction works is maximised. On the contrary, the *BsB* specifically for building materials institutionalises the precautionary principle. This precautionary approach is multi-layered:

- Background concentrations are determined in 'relatively' unpolluted areas (geochemically the poorest areas in the Netherlands)
- A marginal addition (from leaching) of 1% in relation to the average background in a period of 100 years is allowed (steady-state principle)
- This marginal soil exposure is directly translated into an immission standard resulting in an emission value for building materials experimentally sampled
- Emissions from building materials determined under controlled circumstances are regarded as a confirmation of the marginal soil exposure concept: immission and emission are mathematically correlated

The immission standard can only function on a local scale –immission is a localised event- and yet is directly related to a national average. Exceeding the immission standard therefore is regarded as exceeding the 1%-rule, whereby a localised immission event is seen as having a national and measurable impact. This generates an image of a polluting blanket on a national scale as a result of a local event; a contradiction in terms. As said: emission and immission indeed prove to be wholly unrelated.

Copper and its risk perspectives

Under general conditions copper, introduced to the environment by anthropogenic activity, will have a strong preference for the solid phase (soils and sediments). The natural background values are rather low in the Netherlands, but may range from several mg/kg dw to more than 50 mg/kg dw. This indicates gradual natural leaching from soils by rainwater weathering. The soil concentrations are well within the range of copper contents in the earth crust. Copper additions, i.e. by agriculture manure, will accumulate in the organic rich top layer of the soil. However, in the Netherlands these additions did not result in high copper concentrations.

The *BsB* does not formulate a toxicological or even a risk context from which the necessity of the maximisation of the emission of copper from construction works arises. With the marginal soil exposure concept a precautionary source policy is implemented through the *BsB*. This however is a political choice that can neither be scientifically validated nor criticised (other than it expounds a clear notion of the presumed fragility of the soil in relation to human intervention).⁵⁹

However, based on the two risk perspectives presented above we can make a start with the rationalisation of the *BsB*, which is discussed elsewhere.⁶⁰ In our view the human toxicological risk perspective is the preferred outlook. Emitted copper from construction works has a strong preference for the solid phase of the soil whereby any ecological impact will be temporal. (Moreover, copper is naturally occurring metal with a complex impact on terrestrial organisms both as a micro-nutrient and a potential toxicant when certain thresholds are exceeded.) The biological availability of emitted copper is reduced with time because of soil-matrix interactions and precipitation reactions; the Salland Section is a case in point of those phenomena. When ecotoxicological thresholds are exceeded as a result of anthropogenic activities (see table 1, chapter 1) this will be limited both in space and time.

When groundwater is considered, copper concentrations after a hundred years of leaching at the immission standard level of 540 mg/m² –disregarding matrix interactions, averaging with a net rainfall volume of 300 mm, and directly relating immission and emission- the following worst-case concentration in groundwater is calculated:

Table 5 Leaching of copper to groundwater

	Iw ⁶¹ mg/ m ²	Theoretical water concentration emission per year (µg/l; assuming linear leaching and net rainfall of 300 mm/yr)	Measured concentration range in Dutch water (µg/l)	WHO Wib ⁶² (µg/l)
Cu	540	18	Surfacewater: 2 – 13 Groundwater: 0 – 450	2000 100 – 3000

Considering a period of a hundred years, leaching of copper to groundwater results in a calculated concentration in the lowest part of the observed natural range. Anthropogenic copper from construction works do not add measurably to already present copper in groundwater. In relation to the drinking water standard, immission of copper clearly seems irrelevant, more so as the localised immission is regulatory translated into a national event, which is an incongruous procedure. The added copper from a leaching construction –in other words- will most probably prove to be

Copper

immeasurable on the scale of the national background concentrations. It is not expected that copper concentrations in water will be high, and toxicologically relevant copper emissions to groundwater will occur. Leaching of copper from construction works seems therefore quite a limited environmental issue and will not pose any measurable human health risk.

REFERENCES AND NOTES

¹ The 'Edelmanvalues' are between brackets.

Edelman, Th. *Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland; een eerste verkenning*, RIN-rapport 83/8, **1983**, Rijksinstituut voor Natuurbeheer, Arnhem. [*Background-concentrations of a number of inorganic and organic compounds in Dutch soil; a first survey.*]

The 'Edelmanvalues' were assembled from analyses from the geochemical poorest soils in the Netherlands so that observed concentrations were at the lower end of the geochemical scale. Certain arbitrariness arises as to the actual meaning of these values in terms of risk. See Posthuma, L. *Vernieuwing Bouwstoffenbesluit. De relatie met ecotoxicologische risico's*, **2003**, RIVM. [*Revision of the Bouwstoffenbesluit. The correlation with ecotoxicological risks.*]

² WHO: World Health Organisation.

³ Wlb: Waterleidingbesluit. [*Drinkingwater regulation.*]

⁴ Volgens het Waterleidingbesluit behoort drinkwater bij het verlaten van het pompstation niet meer dan 0.1 mg/l koper te bevatten. Drinkwater mag na 16 uur stilstand in het drinkwaterleidingnet maximaal 3.0 mg/l koper bevatten. [*According to Dutch legislation drinkingwater should contain no more than 0.1 mg/l Cu when it is produced. Stagnant drinkingwater may contain up to 3.0 mg/l Cu.*]

⁵ De Wilde, P.G.M.; A.F. Peekel, A.F.; Buykx, S.E.J. *Monitoring milieuhygiënische kwaliteit van bouwstoffen*. **2002**, RIVM rapport 771402028/2002. [*Monitoring environmental hygiene quality of building materials.*]

⁶ See note 5.

Een categorie 1-bouwstof is een bouwstof die:

geen van de samenstellingswaarden voor organische stoffen en, in geval het grond betreft, tevens geen van de samenstellingswaarden voor anorganische stoffen, zoals aangegeven in bijlage 2 van het BsB, overschrijdt op zodanige wijze wordt gebruikt dat, ook indien geen isolatiemaatregelen worden genomen, geen van de immissiewaarden voor anorganische stoffen, zoals aangegeven in bijlage 2 van het BsB, wordt overschreden

Een categorie 2-bouwstof is een bouwstof die:

geen van de samenstellingswaarden voor organische stoffen en, in geval het grond betreft, tevens geen van de samenstellingswaarden voor anorganische stoffen, zoals aangegeven in bijlage 2 van het BsB, overschrijdt op zodanige wijze wordt gebruikt dat, slechts indien isolatiemaatregelen worden genomen, geen van de immissiewaarden voor anorganische stoffen, zoals aangegeven in bijlage 2 van het BsB, wordt overschreden

⁷ Aalbers, Th.G.; de Wilde, P.G.M.; Rood, G.A.; Vermij, P.H.M.; Saft, R.J.; van de Beek, A.I.M.; Broekman, P.; Masereeuw, P.; Kamphuis, Ch.; Dekker, P.M.; Valentijn, E.A. *Milieuhygiënische kwaliteit van primaire en secundaire bouwmaterialen in relatie tot hergebruik en bodem- en oppervlaktewaterenbescherming*. **1993**, RIVM rapport 771402006, RIZA rapport 93.042. [*Environmental hygiene quality of primary and secondary building-materials in relation to soil and surface-water protection.*]

⁸ See note 1.

⁹ Lamé, F.P.J.; Leenaers, H.; Satijn, H.M.C.; Van Lienen, F. *Onderzoeksopzet AW2000. Nadere definitie van de werkzaamheden, specifiek ingevuld voor fase 1*. **2001**, TNO. [*Research contours of AW2000. Research definitions for phase 1.*]

¹⁰ *Omgaan met Risico's*. Ministerie van VROM, 21 137, nr. 5, Tweede Kamer der Staten-Generaal, vergaderjaar 1988-1989. [*Dealing with risk*]

¹¹ See note 9.

¹² Brady, N.C.; Weil, R.R. *The Nature and Properties of Soils. Thirteenth Edition*. **2002**, Prentice Hall.

¹³ Sloof, W.; Cleven, R.F.M.J.; Janus, J.A.; Ros, J.P.M. *Integrated Criteria Document Copper*. **1989**, RIVM report no. 758474009, De Bilt, The Netherlands.

¹⁴ Kg bw: kilogram bodyweight.

¹⁵ *Guidelines for drinking-water quality. Volume 2. Health criteria and other supporting information. Second edition*. **1996**, World Health Organization, Geneva, p. 219 – 226.

- ¹⁶ Zie <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v17je31.htm> (last visited on 15-03-2004). The total exposure based on the *PMTDI* recalculated for a person weighing 70 kg will be 35 mg.
- ¹⁷ Van Wezel, A.P.; De Vries, W.; Beek, M.; Otte, P.F.M.; Lijzen, J.P.A.; Mesman, M.; Van Vlaardingen, P.L.A.; Tuinstra, J.; Van Elswijk, M.; Römkens, P.F.A.M.; Bonten, L. *Bodemgebruikswaarden voor landbouw, natuur en waterbodem. Technisch wetenschappelijke afleiding van getalswaarden*, **2003**, RIVM rapport 711701031/2003, De Bilt, The Netherlands. [Soil application values for agriculture, nature and sediment. Scientific evaluations of standards.]
- ¹⁸ See note 1.
- ¹⁹ Mantoura, R.F.C.; Dickson, A.; Riley J.P. *The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuarine and Coastal Marine Science*, **1978**, 6, 387-408.
- ²⁰ See note 13.
- ²¹ See www.pyriet.org/hoofdrapport (last visited on 15-03-2004).
- ²² See <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm#SubSectionNumber:5.1.3> (last visited on 15-03-2004).
- ²³ See note 9.
- ²⁴ Lamé, F.P.J.; Frapporti, G.; Leenaers, H.; Satijn, H.M.C. *De kwaliteit van de vaste bodem in Nederland*. **1996**, IWACO/TNO report 1060990/27234. [The quality of soil and sediments in the Netherlands.]
- ²⁵ See note 24.
- ²⁶ See note 13.
- ²⁷ See note 13.
- ²⁸ Stuyfzand, P.J. *Verzuring van grondwater in kalkarme duinen bij Schoorl met gevolgen voor sporenelementen. H₂O*, **1992**, (23, 2), 24-29. [Acidification of groundwater in calcium-deficient dunes near Schoorl and its effect on trace element.]
- ²⁹ Vissers, M. **2003**. Marc Vissers kindly provided trace elements measurements from the Salland Section. Trace elements were analysed for his Ph.D research, Department of Physical Geography, Utrecht University.
- ³⁰ Hanekamp, J.C. *Nitrate: from Farm to Faucet? A Commentary on the Cultural Ecological Critique of 'Industrial Agriculture'*. *HAN*, **2003**, Zoetermeer. Frapporti, G.; Hanekamp, J.C.; Vriend, S.P.; Mol, G.; Veldhuis, J. *Nitraat op Maat: Peilstok in de Akker*. **2003**, Royal Haskoning the Netherlands. [Nitrate and Agriculture: the Yardstick Approach.]
- ³¹ *RIVM*; data compiled by Frapporti: Frapporti, G.; Hoogendoorn, J.H.; Vriend, S.P. *Detailed hydrochemical studies as a useful extension of national groundwater monitoring networks. Groundwater*, **1995**, 33-5, 817-828.
- ³² See note 28.
- ³³ Based on 1% additional accumulation of metal in top metre of soil over 100 years.
- ³⁴ See note 3.
- ³⁵ See note 1.
- ³⁶ See Posthuma, note 1.
- ³⁷ Het marginale bodembelastingconcept doet denken aan de 'ecologische inpasbaarheid' zoals geformuleerd in *Omgaan met risico's*. [The marginal soil exposure concept reminds of the idea of 'ecological harmonising' as defined in 'Dealing with risk' of the Dutch government.]; see note 10.
- ³⁸ See Hanekamp, J.C.; Frapporti, G. *Regulated Substances in the CPD: the Load Concept*. **2003**, HAN, Zoetermeer, The Netherlands.
- ³⁹ See note 1.
- ⁴⁰ See note 2.
- ⁴¹ See note 3.
- ⁴² See note 4.
- ⁴³ Bruggenwert, A.; Kamphorst, M.G.M. *Survey of experimental information on cation exchange in soil systems*. In: *Soil Chemistry Part B, Physico-chemical models (development in soil science 5b)*. Bolt, G.H. (ed.), **1980**, Elsevier, Amsterdam.
- ⁴⁴ See note 19.
- ⁴⁵ See note 13.
- ⁴⁶ See note 21.
- ⁴⁷ Van den Berg, G. *Geochemical behaviour of heavy metals in a sedimentation area of the Rhine and Meuse*. Ph.D thesis Utrecht University, **1998**, Geologica Ultraiectina 163.
- ⁴⁸ See www.epa.gov/epaswer/hazwaste/recycle/fertiliz/risk/app_g-at (last visited on 15-03-2004).
- ⁴⁹ Irwin, R.J.; Van Mouwerik, M.; Stevens, L.; Seese, M.D.; Basham, W. *Environment Contaminants Encyclopedia*. **1997**, National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado.

⁵⁰ See note 28.

⁵¹ See note 24.

⁵² See note 13.

⁵³ See note 13.

⁵⁴ See note 29.

⁵⁵ See note 30.

⁵⁶ See note 31.

⁵⁷ See note 28.

⁵⁸ Frapporti, G. *Geochemical and statistical interpretation of the Dutch national ground water quality monitoring network*. 1994, thesis, Geologica Ultraiectina, Utrecht, the Netherlands.

⁵⁹ See note 37.

⁶⁰ See note 38.

⁶¹ Based on 1% additional accumulation of metal in top metre of soil over 100 years.

⁶² See note 3.