

Advies over de impact van recalcitrant chemisch zuurstofverbruik op het watersysteem van habitatype 3260

Adviesnummer:	<u>INBO.A.4491</u>
Auteurs:	Luc Denys & An Leysen
Contact:	Lieve Vriens (lieve.vriens@inbo.be)
Kenmerk aanvraag:	ANB-INBO-2022-38
Geadresseerden:	Agentschap Natuur en Bos T.a.v. Sara Monsieus VAC Herman Teirlinck Havenlaan 88, bus 75 1000 Brussel sara.monsieus@vlaanderen.be
Cc:	Agentschap Natuur en Bos Joris.janssens@vlaanderen.be

Dr. Maurice Hoffmann
Administrateur-generaal wnd.

Wijze van citeren: Denys L & Leyssen A. (2022). Advies over de impact van recalcitrant chemisch zuurstofverbruik op het watersysteem van habitattype 3260 (Adviezen van het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek; nr. INBO.A.4491). Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussel.

Aanleiding

De dienst Adviezen en Vergunningen van het Agentschap Natuur en Bos wordt steeds vaker geconfronteerd met bedrijven die hun bedrijfsafvalwater lozen in de openbare riolering en zo via een RWZI in het oppervlaktewater. In een aantal dossiers spreekt men over recalcitrante chemische zuurstofvraag (CZV) en beoordeelt men de mogelijke impact hiervan op het watersysteem als verwaarloosbaar. Men stelt dat een verhoogde lozingsconcentratie van deze parameter geen impact kan hebben op het waterleven aangezien dit geen bijkomende zuurstofvraag zou veroorzaken.

Een vergunningsaanvrager beargumenteert dat de recalcitrante CZV sterk vergelijkbaar is met het vrijkomen van humuszuren en tannine bij de uitloging van natuurlijk opgestapeld hout in bossen. De bijdrage van deze CZV zou daarom niet zorgen voor zuurstofloze omstandigheden in oppervlaktewateren. Uit de analyses van het afvalwater in een concreet dossier blijkt dat de verhouding BZV/CZV gemiddeld 9 % bedraagt. Dit zou betekenen dat 9 % van de aanwezige CZV binnen de 5 dagen door biologische processen kan worden afgebroken. Men verwacht bijgevolg geen relevante invloeden ten gevolge van de lozing van de CZV.

Vragen

1. Het abiotisch bereik voor habitattype 3260 is 2 mg/L voor BZV (mediaan) en 30 mg/L voor CZV (90-percentiel). Hoe verhouden deze twee zich ten opzichte van elkaar?
2. Is de grenswaarde voor habitat 3260 voor 'CZV' ook van toepassing voor 'recalcitrante CZV', indien neen, welke grenswaarde wordt daarvoor gehanteerd?
3. Is het correct dat we 'recalcitrante CZV' niet moeten beschouwen in onze impactbeoordeling?
4. Hoe kunnen wij uitsluiten of het CZV effectief recalcitrant is? Met andere woorden, kunnen alle stoffen van natuurlijke oorsprong beschouwd worden als recalcitrant?

Toelichting

Gezien de techniciteit van de vraag verduidelijken we hieronder eerst enkele begrippen en schetsen we daarbij de problematiek waarin de vragen gesitueerd zijn.

1 Chemische zuurstofvraag

De chemische zuurstofvraag, ook wel -verbruik, CZV of (Engels) COD, is een maat voor langs chemische weg tot CO₂ en H₂O oxideerbare bestanddelen en vindt zijn oorsprong in de snelle inschatting van de efficiëntie van afvalwaterzuivering in het verwijderen van organische verontreinigingen. Ze wordt – tenzij anders aangegeven – bepaald op niet-gefiltreerd water en altijd uitgedrukt in mg zuurstof per liter. Het tijdstip van bemonstering, de wijze van monsternamen (incl. diepte) en eventueel onvolledige homogenisatie na bezinking van stoffen hierna, beïnvloeden de hoeveelheid organische in het water zwevende deeltjes en bijgevolg de CZV. Ook (micro-)organismen en de organische stoffen die ze uitscheiden zijn dus inbegrepen, indien aanwezig. De verhouding CZV/organische koolstof verschilt uiteraard naargelang de chemische verbinding(en) in kwestie. Er zijn diverse methoden voor de bepaling van de CZV. In Vlaanderen is de kaliumdichromaatmethode voor oppervlakte- en afvalwater goedgekeurd (https://reflabos.vito.be/2021/WAC_III_D_020.pdf; CZV_{Cr}). Een alternatief voor

oppervlaktewater is de kaliumpermanganaatmethode ('oxideerbaarheid bij warmte', CZV_{Mn}; https://reflabos.vito.be/2021/WAC_III_D_022.pdf).

De CZV is een groepsparameter voor duizenden organische stoffen, evenals oxideerbare anorganische koolstofverbindingen (alkaliniteit speelt dus een rol) en andere oxideerbare anorganische verbindingen (Fe²⁺, nitriet,...). De zuurstofvraag van anorganische stoffen moet apart verrekend worden (het aandeel niet-organische verbindingen bedraagt normaliter hooguit enkele %). CZV omvat *niet alle organische stof*: zeer resistente verbindingen, zoals aromatische koolwaterstoffen (benzeen, ...), quaternaire ammoniumverbindingen en pyridine, worden niet of onvolledig geoxideerd.

Onder meer chloriden, sulfiden, enz., interfereren met de CZV-bepaling. Er wordt minimaal een standaardhoeveelheid complexvormende verbindingen toegevoegd om de hieruit resulterende overschatting zo goed mogelijk te elimineren. Ook worden indien nodig verdunningen gemaakt. CZV is dus een uitgesproken *operationele maat*. Er is een tendens om CZV als waterkwaliteitsindicator te vervangen door meer specifieke bepalingen, zoals totale organische koolstof (TOC)¹.

We kunnen hieruit besluiten dat **CZV een benaderende, vooral signalerende indicatie is voor de hoeveelheid organische stoffen** in het water en, bij uitbreiding, hun mogelijke impact op de stoffenhuishouding indien deze (al dan niet aeroob) zouden worden afgebroken, maar verder weinig of niets zegt over hun eventuele andere effecten op organismen (bv. toxiciteit) en het functioneren van het ecosysteem. Gezien de samenstelling van CZV (cf. door natuurlijke processen gevormde organische verbindingen en deze in effluent) zeer variabel is, dienen concentratie-afhankelijke effecten voor specifieke lozingen veeleer door middel van een BACI-opzet² voldoende lang te worden onderzocht alvorens hierover uitspraken te doen.

1.1 De CZV-norm

De door CZV aangegeven organische stoffen kunnen zowel een (deels) natuurlijke als (deels) antropogene oorsprong hebben. De door Vlarem II voorziene waarden voor een goede ecologische toestand van oppervlaktewater moeten gezien worden in het kader van algemene typespecifieke natuurlijke achtergrondwaarden en hooguit beperkte afwijkingen van de biologische kwaliteitselementen ten opzichte van de typespecifieke verwachtingen die hieruit voortvloeien. De natuurlijke achtergrondwaarden voor CZV, evenals de samenstelling, zullen variëren van stroomop- naar stroomafwaarts en zijn afhankelijk van bodemgesteldheid, vegetatie, hydromorfologie, enz. Voor alle categorieën oppervlaktewater en watertypen voorziet Vlarem II echter slechts eenzelfde richtwaarde, nl. een 90-percentiel van 30 mg.L⁻¹ op jaarbasis (BVR 2010³). Deze algemene waarde moet beschouwd worden als een weinig stringente veiligheidsdrempel waarboven *in zijn algemeenheid* een problematische toestand waarschijnlijk wordt geacht. De door OECD voorgestelde CZV_{Mn}-standaarden zijn: voor gebruiksklasse I (nagenoeg pristien) <7 mg.L⁻¹ of achtergrond, klasse II (adequaat functioneren) 7 mg.L⁻¹, klasse III (drinkwatervoorziening met normale behandeling, nog geschikt voor karperachtigen) 15 mg.L⁻¹, klasse IV (drinkwatervoorziening met intensieve behandeling, mogelijk ongeschikt voor karperachtigen) 20 mg.L⁻¹ en klasse V (zonder kwaliteitsvereisten) >20 mg.L⁻¹ (<https://www.oecd.org/env/outreach/38205662.pdf>). **Er zijn momenteel voor het habitatype 3260 geen specifieke grenswaarden/normen bepaald voor CZV** in Vlaanderen.

¹ De verhouding COD/TOC kan sterk uiteenlopen, zo vonden Dubber & Gray (2010) voor RWZI influent de relatie $CZV = 49,2 + 3,00 \cdot TOC$ en voor effluent $CZV = 7,25 + 2,99 \cdot TOC$ en Tian et al. (2019) respectievelijk $CZV = 86,3 + 12,8 \cdot TOC$ en $CZV = 7,7 + 5,1 \cdot TOC$ (beide in mg.L⁻¹).

² BACI Before and After Control on Impact.

³ BVR (2010). Besluit van de Vlaamse Regering tot wijziging van het besluit van de Vlaamse Regering van 6 februari 1991 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de milieuvergunning en van het besluit van de Vlaamse Regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne, voor wat betreft de milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewateren, waterbodems en grondwater. Belgisch Staatsblad 09.07.2010: 45463-45497.

1.2 Recalcitrante en niet-recalcitrante CZV

Van de in (totale) CZV vertegenwoordigde organische stoffen zullen, gezien hun verscheidenheid, niet alle even snel en volledig door biologische en chemische processen of fotolyse worden afgebroken. Onder 'recalcitrant', ofwel 'refractorisch' (Engels: 'refractory'), verstaat men 'weerspanning': trager, moeilijk of bijna niet afbreekbaar. Dit begrip is niet strikt gedefinieerd, maar hangt uiteraard samen met de 'levensduur' of reactiviteit van een stof. In een mengsel van stoffen zal die voor elke stof verschillend zijn en dit afhankelijk van omstandigheden en concentratie (Baltar et al. 2021). Bovendien is het tijdsperspectief waarin men iets als 'refractorisch' beschouwt van belang (bv. als 'geologische' koolstofsink, dan wel de beschikbaarheid in een riviersysteem). Voor een verdere bespreking van het begrip 'recalcitrant/refractorisch' en de desbetreffende terminologie verwijzen we naar Hansell (2013) en Baltar et al. (2021).

Van belang is hier vooral dat recalcitrante organische verbindingen allerlei complexe, hydrofobe verbindingen met een hoogmoleculair gewicht en zwak tot sterk zure eigenschappen omvatten. Het kan gaan om verbindingen die in de natuur worden gevormd (lignine, tannines, terpenoïden, humine-achtige stoffen, fulvines, aromatische zuren, ...), maar evenzeer om heel diverse *polluënten*, zoals lignine-derivaten, tannines, chloorfenolen, PCB's, biociden, enz. (Lindholm-Lehto et al. 2015). *Ter indicatie* van de totale hoeveelheid recalcitrante organische verbindingen in water wordt vaak naar het verschil tussen CZV en BZV₅ (zie 2) verwezen. Er zijn evenwel ook meer gesofisticeerde methoden om de concentratie van snel of traag biodegradeerbare organische stoffen te bepalen (cf. Servais et al. 1987; Trulleyová & Rulík 2004; Baltar et al. 2021).

In waterlopen is veel van het organische materiaal in de waterkolom en ook van de recalcitrante fractie in 'opgeloste' vorm aanwezig ('dissolved organic matter', DOM, of uitgedrukt als koolstof 'dissolved organic carbon', DOC; Wetzel 2001). We zullen verder het voorvoegsel 'r' gebruiken om hetzij, recalcitrante/refractorische CZV (rCZV), opgeloste organische stof (rDOM), of opgeloste organische koolstof (rDOC) aan te duiden.

Autochtone organische stof wordt in de waterloop zelf geproduceerd (suikers, proteïnen, organische zuren, vetten, enz.) en is, in tegenstelling tot *allochtone* organische stof, veeleer hydrofiel en vlugger biologisch afbreekbaar. Niettemin levert ook de autochtone productie een bijdrage aan rDOC (en dus rCZV), vooral onder de vorm van humusstoffen.

Humusstoffen zijn de belangrijkste stoffen in rDOC van natuurlijke oorsprong en zijn dan hoofdzakelijk afkomstig uit het terrestrische compartiment, dus grotendeels allochtoon. Ze worden omschreven als 'ecosystem modifiers' (Hessen & Tranvik 1998; zie verder 4). Factoren die het natuurlijk gehalte opgeloste organische stof van allochtone oorsprong in oppervlaktewater beïnvloeden zijn: klimaat, het aandeel wetlands in het bekken, de bodem (bv. hoger bij veen, podzolen), de vegetatie (bv. hoger bij heide of naaldbos), de weg die het water naar de waterloop aflegt, retentie en hydrologische factoren, de hellingsgraad, de grootte van het bekken (zie bv. Mulholland 1997; Stanley et al. 2012; Health Canada 2019). Hoge concentraties humusstoffen, merkbaar door bruinkleuring van het water, kan men bv. van nature aantreffen in de plassen van heide- en veengebieden (cf. habitatype 3160). Ook de kleine, ± zure afwateringsloopjes van dergelijke gebieden kunnen dergelijk bruingekleurd water voeren. Het habitatype 3260 kan hierin vertegenwoordigd zijn door, onder meer, duizendknoopfonteinkruid *Potamogeton polygonifolius*. De natuurlijke achtergrond van rDOC voor Vlaamse watertypen is niet gekend. Ter situering van concentraties kunnen enkele Zuid- en Noord-Amerikaanse voorbeelden van zgn. 'black waters' nuttig zijn: rivieren en een bron in het Rio Negro bekken 8,2-34,6 mg.L⁻¹ DOC, Suwannee River 30,2 mg.L⁻¹ DOC, waarbij het hydrofobe (≈ recalcitrante) aandeel 46 tot 58 % bedroeg in het pH-bereik 3,8-5,2 (Leenheer 1980). In ('niet-gekleurde') waterlopen zijn veeleer concentraties van 2 tot 10 mg.L⁻¹ te verwachten (Thurman 1985).

Antropogene verhoging van allochtone humusstoffen gebeurt o.i.v. landgebruik (landbouw, vegetatiewijziging, ontwatering,...), verontreiniging en klimaatverandering, zowel temperatuurverhoging als neerslagpatroon (Xenopoulos et al. 2021). De afbraak van humusstoffen in het water wordt dan weer versneld door sterkere fotolyse (cf. hogere UV-instraling; Wetzel et al. 1995) en hogere temperatuur (Ylla et al. 2012) en ook coprecipitatie met metalen kan de concentratie verlagen; 'zure regen' heeft zodoende door verhoogde oplossing van aluminium in de vorige decennia veeleer geleid tot afname van rDOC in sommige bovenlopen. De combinatie van afnemende verzurende depositie en klimaatverandering leidt nu echter eerder tot een toename van rDOC, die soms reeds dermate uitgesproken is dat zgn. 'brownification' (bruinkleuring) optreedt (Sucker & Krause 2010; Pagano et al. 2014).

2 Biochemische zuurstofvraag

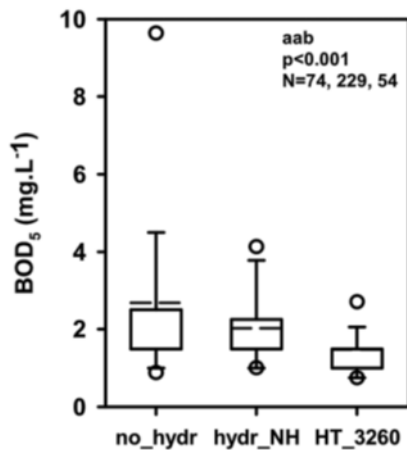
De biochemische zuurstofvraag (BZV, Engels BOD) is een maat voor de aerob biodegradeerbare (door micro-organismen) organische stoffen in het water bij een vastgestelde temperatuur (klassiek 20 °C) en tijdsduur, net als CZV uitgedrukt op basis van moleculaire zuurstof. BZV₅ verwijst naar een periode van 5 dagen, maar om tragere of snellere afbraakprocessen te illustreren kan een andere tijdsduur worden gekozen (bv. BZV₂₈). De analysemethode wordt beschreven door https://reflabos.vito.be/2021/WAC_III_D_010.pdf. Voor gevoeligheden m.b.t. de matrix waarop de bepaling gebeurt (in principe gehomogeniseerd, niet-gefilterd) wordt verwezen naar 1.

De BZV-bepaling is *sowieso* al niet bijster goed reproduceerbaar (Jouanneau et al. 2014). BZV₅ zal meestal ook enkel de omzetting naar anorganische verbindingen, maar niet de verdere nitrificatie omvatten (Fresenius et al. 1988). In bepaalde gevallen kan het zuurstofverbruik door nitrificatie echter wel relatief belangrijk zijn. De mate van nitrificatie in de natuur en bij de bepaling verschilt echter, zodat men ervoor kiest om de nitrificerende bacteriën kunstmatig te remmen. De bijkomende zuurstofvraag zou dan op basis van nitriet en ammonium moeten worden berekend (zie bv. Klapwijk 1970). Het staal wordt ook geënt met een commerciële bacteriëncultuur. Deze wijkt af van de (meer diverse) microbiële gemeenschap in een waterloop, wat wellicht een verschil met zich mee zal brengen. Verder kunnen verschillen in, onder meer, temperatuur en licht tussen de gecontroleerde labo-omstandigheden en deze in de natuur ertoe leiden dat BOD₅ de effectieve afbraak in natuurlijke omstandigheden niet correct weergeeft. Interferentie kan bovendien optreden door aanwezigheid van stoffen die de bacteriële activiteit remmen. De precieze manier van werken dient dus niet alleen goed gedocumenteerd te zijn, **ook hier moet men er zich van bewust zijn dat BZV een louter indicatieve maat is.**

2.1 De BZV₅-normen

De BZV₅-richtwaarde bedraagt voor alle riviertypen 6 mg.L⁻¹ als 90-percentiel op jaarbasis (BVR 2010⁴). Dit beantwoordt aan richtlijn 1978/659/EEG - Kwaliteit van zoet water dat bescherming of verbetering behoeft ten einde geschikt te zijn voor het leven van vissen voor de norm betreffende viswater met karperachtigen (<https://www.parlementairemonitor.nl/9353000/1/j9vvij5epmj1ey0/vitgbggt16yp>) en (als 95-percentiel) het OECD-voorstel voor gebruiksklasse III (drinkwatervoorziening met normale behandeling; <https://www.oecd.org/env/outreach/38205662.pdf>). Louter voor het optreden van HT 3260 is een aanzienlijk lagere waarde (ca. 2 mg.L⁻¹ als mediaan en in de meeste gevallen zelfs minder, Figuur 2) in Vlaanderen echter relevant gebleken (Leyssen et al. 2014; Van Calster et al. 2020). Dit is ongeacht de soortensamenstelling en de staat van instandhouding. Dat een gunstige staat in zijn algemeenheid gepaard gaat met een nog lagere grenswaarde kan niet worden uitgesloten.

⁴ BVR (2010). *Besluit van de Vlaamse Regering tot wijziging van het besluit van de Vlaamse Regering van 6 februari 1991 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de milieuvergunning en van het besluit van de Vlaamse Regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne, voor wat betreft de milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewateren, waterbodems en grondwater. Belgisch Staatsblad 09.07.2010: 45463-45497.*

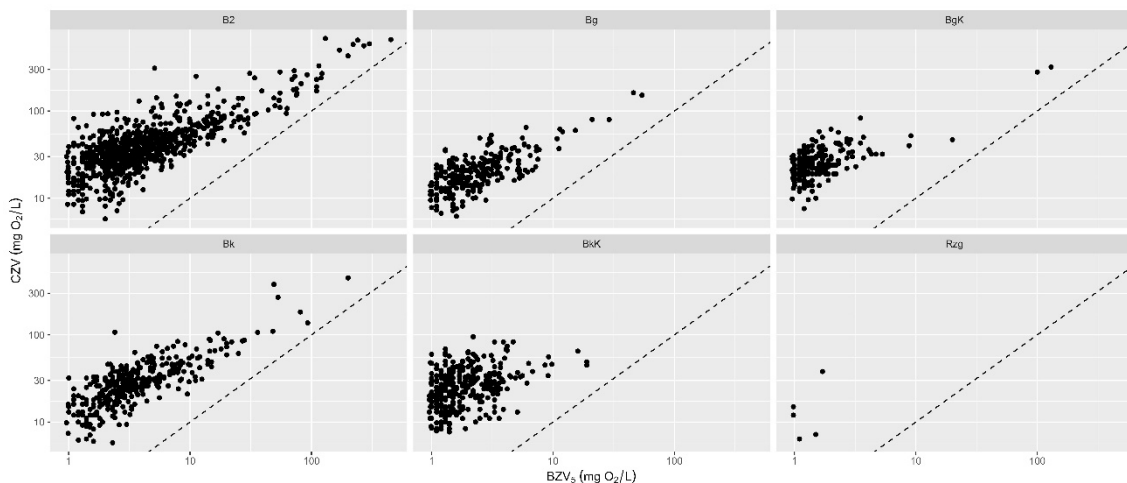


Figuur 2. Het voorkomen van hydrofyten in Vlaanderen volgens BZV₅. no_hydr: hydrofyten afwezig, hydr_NH hydrofyten aanwezig maar geen HT 3260, HT_3260 habitattype 3260 aanwezig (uit Leyssen et al. 2014).

3 De verhouding BZV₅/CZV

De verhouding BZV₅/CZV, te berekenen op individuele metingen, zal uiteraard door de bepaling van beide componenten worden beïnvloed (cf. 1 en 2), maar kan nooit groter zijn dan 1. In een RWZI-context spreekt men van een slechte afbreekbaarheid indien BZV₅/CZV <40 % (Desmet 2016). De BZV₅/CZV-verhouding zal zich in toxiciteitstesten anders gedragen naargelang herkomst van het effluent en testorganisme (Al-Rosyid et al. 2021).

Figuur 3 toont de in Vlaanderen waargenomen relaties voor waterlooptypen waarin HT 3260 kan worden aangetroffen (deze zijn enigszins logaritmisch bij niet-getransformeerde waarden). Vooral in de waterlopen van 2^e orde en type kleine beek lopen de CZV- en BZV₅-waarden erg hoog op. Er is aanzienlijke ruis op de relaties, die wel afneemt bij hogere waarden (lees sterkere verontreiniging). In Kempische typen blijft BZV₅ relatief laag (gemiddeld 2,2 mg.L⁻¹ voor BkK en 2,8 mg.L⁻¹ voor BgK; Tabel 1); bij meer dan de helft van de bepalingen bedraagt BZV₅ zelfs niet meer dan 1,6 mg.L⁻¹. In Kempische beken is de aeratie doorgaans beter, wat BZV₅ drukt, maar is er ook (deels) van nature een hoger aandeel rDOC (en rCZV) door de aanwezigheid van zuurdere en venige bodems met bijhorende vegetatie. CZV-waarden zijn in 50 % van de gevallen in Kempische beken niet hoger dan 22 mg.L⁻¹.



Figuur 3. Relatie tussen BZV₅ en CZV (beide log₁₀; excl. uitbijters) in Vlaamse waterlooptypen waarin HT 3260 kan voorkomen voor het jaar 2020. B2 waterlopen 2e orde zonder typering. De streepjeslijn geeft de 1:1-verhouding. Data: Vlaamse Milieumaatschappij (VMM).

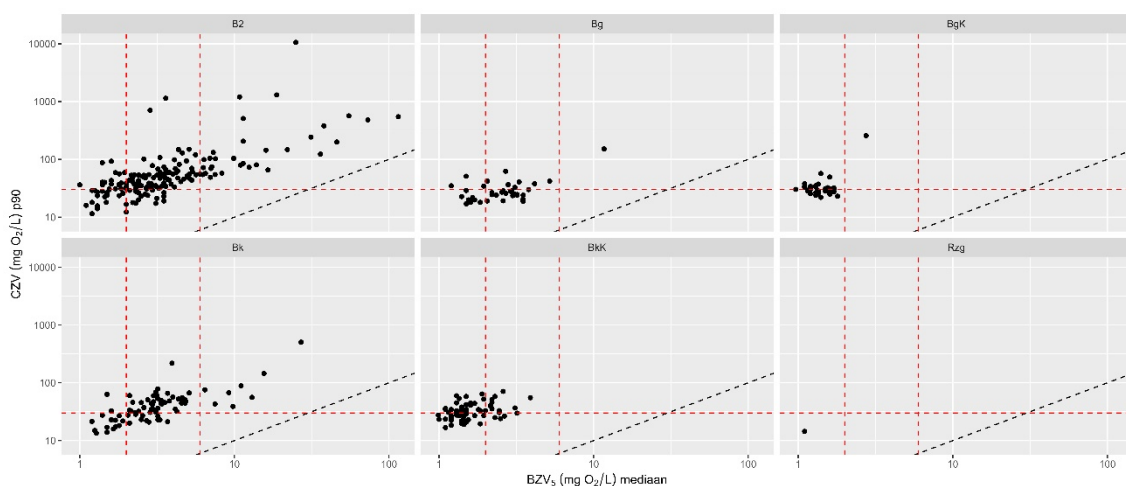
De verhouding CZV₅/CZV is in Kempische beektypen lager dan in de andere waterlooptypen met HT 3260-potentie (Tabel 1; Bijlage 1). De laagste mediaanwaarde vindt men in grote beek

Kempen (0,06), de hoogste in kleine beek (0,12). **De lage ratio weerspiegelt het hogere aandeel allochtone organische stof (rDOC) in Kempische waterlopen.** Zowel de concentraties als de verhouding worden door verontreiniging beïnvloed. RWZI-effluent zal meestal de verhouding verhogen. We kunnen daarom veronderstellen dat de natuurlijke verhoudingen eerder lager zullen zijn dan de bepalingen weergeven.

Tabel 1. Samenvatting van BZV₅- en CZV-bepalingen in 2020 per waterlooptype waarin HT 3260 kan voorkomen. B2 waterlopen 2e orde zonder typering. Data: VMM.

waterlooptype	variabele	mediaan	gemiddelde
B2	BZV ₅	3,4	15,6
	CZV	27,0	51,7
	BZV ₅ /CZV	0,108	0,135
Bg grote beek	BZV ₅	2,1	3,2
	CZV	21,0	24,0
	BZV ₅ /CZV	0,114	0,131
BgK grote beek Kempen	BZV ₅	1,4	2,8
	CZV	20,0	23,6
	BZV ₅ /CZV	0,061	0,071
Bk kleine beek	BZV ₅	3,0	6,7
	CZV	25,0	30,0
	BZV ₅ /CZV	0,122	0,144
BkK kleine beek Kempen	BZV ₅	1,6	2,2
	CZV	22,0	26,3
	BZV ₅ /CZV	0,069	0,088
Rzg Grensmaas	BZV ₅	1,1	1,3
	CZV	8,1	11,5
	BZV ₅ /CZV	0,082	0,114

De bepalingen in 2020 zijn in figuur 4 samengevat op jaarbasis, rekening houdend met de berekeningswijze voor toetsing aan de respectievelijke richt- of grenswaarde voor water- en habitattypen (zie 1.1 en 2.1). Ook hier is de spreiding kleiner in de Kempische beektypen, dan in de overige waterlooptypen. **Opvallend is dat in Kempische beken nog vrij veel datapunten eerder dicht bij de CZV-richtwaarde van 30 mg.L⁻¹ liggen.** Het aandeel dat aan beide criteria voldoet is hier ook het grootst (Tabel 2). Het zwaartepunt van HT 3260 in Vlaanderen bevindt zich in deze beektypen (Leyssen et al. 2020).



Figuur 4. Relatie tussen BZV₅ en CZV (beide log₁₀) op jaarbasis in Vlaamse waterlooptypen waarin HT 3260 kan voorkomen. B2 waterlopen 2e orde zonder typering. De zwarte streepjeslijn geeft de 1:1-verhouding. De rode streepjeslijnen tonen 2 en 6 mg.L⁻¹ voor BZV₅ (verticaal) en 30 mg.L⁻¹ voor CZV (horizontaal). Data: VMM 2020.

Tabel 2. Aantal en aandeel meetpunten per waterlooptype met zowel 90-percentiel CZV ≤ 30 mg.L⁻¹ als mediane BZV₅ ≤ 2 mg.L⁻¹ in 2020. B2 waterlopen 2e orde zonder typering. Data: VMM.

waterlooptype	aantal conform	aandeel conform (%)
B2	17	5,5
Bg	13	6,6
BgK	11	12,2
Bk	24	18,8
BkK	15	26,3
Rzg	1	100

4 Mogelijke effecten van recalcitrante organische stof

Hoewel de vraagstelling vertrekt vanuit de mogelijke gevolgen van een verhoogde concentratie rCZV op de zuurstofhuishouding, blijven de potentiële effecten op het aquatisch milieu hier niet toe beperkt. In de volgende paragrafen geven we een beknopt literatuuroverzicht van mogelijke aandachtspunten, evenwel zonder op concentratiespecifieke relaties in te gaan.

4.1 pH

rCZV kan, naargelang de samenstelling, in minder goed gebufferd water zowel een pH-verlagend als pH-verhogend effect hebben. Humusstoffen bufferen in het pH-bereik 4-5 (Kullberg et al. 1993).

4.2 Lichtklimaat

Recalcitrant organisch materiaal (rDOM) in de waterkolom vermindert de beschikbaarheid van licht voor de fotosynthese door foto-autotrofe organismen (Ask et al. 2009). De diepte tot waarop fotosynthese mogelijk zal zijn en de fotosynthese-activiteit (primaire productie) staan niet los van de concentratie rCZV (Hanson et al. 2003). De verhoogde absorptie van UV beschermt organismen dan weer tegen deze straling.

De sterkere UV-absorptie door een hogere concentratie humusstoffen vermindert de fotolyse van andere stoffen ('scherm-effect'), waaronder (micro)polluenten, zodat deze langer in het milieu actief kunnen blijven (o.a. Garbin et al. 2007; Chen et al. 2017). Afhankelijk van de samenstelling en de absorptie van bepaalde golflengten, verhoogt (foto-oxidatie) of verlaagt (attenuatie) rDOM de schade die door zonlicht aan bacteriën veroorzaakt kan worden (Curtis et al. 1992).

4.3 Sorptie en flocculatie

Recalcitrante opgeloste organische koolstof (rDOC) heeft een sterke neiging om metalen, pesticiden en milieuvreemde organische stoffen, zoals PAH's te binden (zie bv. Stumm & Morgan 1981 en referenties in Sharma & Anthal 2016). Dit verlaagt in eerste instantie de biobeschikbaarheid, maar dit is geen vaste regel. Stuijzand et al. (1999) rapporteren, bij voorbeeld, hogere Cd-toxiciteit (en verminderde filtratie-efficiëntie) bij blootstelling aan humusstoffen bij driehoeksmossel *Dreissena*, maar een ongewijzigde respons op Cd bij dansmug *Chironomus*. Door flocculatie en opname van de complexen door filtrerende organismen kan mogelijk ook bioaccumulatie naar hogere consumenten versterkt worden (Karjalainen et al. 2020), of plaatselijke accumulatie in de waterbodem optreden, waar de afbraakomstandigheden anders zijn en mogelijke effecten op termijn moeilijker te voorzien zijn.

Als colloïdale vlokken, die bv. met ijzer gevormd kunnen worden, zich nestelen in de aangroei op ondergedoken planten zullen ook deze de doordringing van licht naar het bladoppervlak verminderen.

4.4 Toxiciteit

rCZV heeft de potentie om zeer diverse toxische stoffen te omvatten (harsen, sterolen, fenolen, PAHs, ...; Guiraud et al. 1995; Boyd et al. 2008; Libralato et al. 2011; Lindholm-Lehto et al. 2015; Lofrano & Meriç 2019; Jiang et al. 2022). Humusstoffen kunnen mogelijk ook een rol spelen bij de methylering van kwik (Herrero Ortega et al. 2017).

4.5 Functionele gevolgen

Biofilms spelen een belangrijke rol in het metabolisme van waterlopen (Romaní et al. 2004). Er zijn aanwijzingen dat recalcitrant organisch materiaal de bacteriële activiteit in biofilms vermindert (Claret 1998; Freeman & Lock 1992). Ook de bacteriële gemeenschap wijzigt naargelang de aard van het beschikbare organisch materiaal (Findlay et al. 2003).

Höss et al. (2001) vonden, naargelang de oorsprong, zowel positieve als negatieve effecten van recalcitrant opgelost organisch materiaal (rDOM) op de reproductie van een nematode en wijzen erop dat dit een bijkomende koolstofbron voor invertebraten kan vormen. Ook de resultaten van, onder meer, Ciborowski et al. (1997) wijzen op dit laatste. Verhoogde rCZV concentraties kunnen via deze weg de voedsel- en stoffenkringloop beïnvloeden (zie ook Steinberg et al. 2006).

Ook kan recalcitrant opgelost organisch koolstof (rDOC) een koolstofbron zijn voor bacteriën (Bano et al. 1997) en wordt bv. ook door fotolyse tot kleinere moleculen afgebroken -in verhouding zelfs sterker dan meer labiel DOC (Tranvik et al. 1999) - die metabolisch bruikbaar worden (Wetzel et al. 1995; Anesio et al. 2005). Dit aspect wordt niet goed door het biochemisch zuurstofverbruik weergegeven.

Steinberg et al. (2006, 2008) vermelden als potentiële gevolgen van opname en verwerking van humus-achtige stoffen verder: verlaagde fotosynthese en respiratie bij sommige organismen, onderdrukking van fungi, gewijzigde enzyme-activiteit, oxidatieve stress en productie van 'heat shock proteins', hormoonachtige werking. Door complexvorming, onder meer met Ca en P, kan ook de beschikbaarheid van essentiële stoffen worden beïnvloed (Kullberg et al. 1993).

4.6 Drinkwaterproductie

Hogere rCZV-waarden kunnen, naargelang de samenstelling en de aanwezigheid van reactieve anorganische stoffen, aanleiding geven tot vorming van meer bijproducten bij de ontsmettingsprocedures die gebruikt worden bij de productie van drinkwater ('disinfection by-products', DPBs; Bond et al. 2014). Van DPBs wordt aangenomen dat ze endocrinologische effecten kunnen hebben (Cooksey et al. 1985; Gonsioroski et al. 2020). Voor de productie van drinkwater wordt naar aanleiding hiervan bv. een norm voor oxideerbaarheid van 5 mg.L⁻¹ aangehouden (EU 2020). Een hogere concentratie rCZV kan ook bijkomende eisen stellen aan de zuiveringscapaciteit of -technieken.

4.7 Zuurstof

Dat er, verwijzend wellicht naar de verhouding BZV₅/CZV, geen bijkomende zuurstofvraag zal zijn bij verhoogde lozingsconcentratie van recalcitrante CZV, gaat enigszins voorbij aan de processen die in waterlopen kunnen optreden en die de zuurstofhuishouding beïnvloeden (zie 4.2, 4.3, 4.5). De mate waarin dit gebeurt zal afhangen van de aard en de concentratie van rCZV en van de abiotische en biotische kenmerken van het ontvangende water. Meer recalcitrante fracties worden over grote afstanden getransporteerd vooraleer ze worden vastgehouden of gemineraliseerd door biologische of fysische processen (Stanley et al. 2011). Bijgevolg zijn meer stroomafwaarts grotere effecten mogelijk. Uiteindelijk wordt ook meer organische stof afgebroken in de waterloop dan door BZV₅ wordt aangegeven en dit in toenemende mate naargelang de verblijftijd in het systeem langer wordt.

Conclusies

1. Het abiotisch bereik voor habitatype 3260 is 2 mg/L voor BZV₅ (mediaan) en 30 mg/L voor CZV (90-percentiel). Hoe verhouden deze twee zich ten opzichte van elkaar?

Er is een ruw verband tussen BZV₅-mediaan en CZV als 90-percentiel op Jaarbasis in alle Vlaamse waterlooptypen, zij het met aanzienlijke ruis, bijzonder bij lagere concentraties. Dit verband verschilt enigszins naargelang het waterlooptype. Zowel de concentraties als de verhouding worden door verontreiniging beïnvloed. BZV₅ en CZV zijn groepsparameters, met componenten van zowel natuurlijke als antropogene oorsprong, die vooral zinvol zijn om de toestand op een locatie doorheen de tijd op te volgen. Dit geldt bij uitbreiding voor de verhouding BZV₅/CZV.

2. Is de grenswaarde voor habitatype 3260 voor 'CZV' ook van toepassing voor 'recalcitrante CZV', indien neen, welke grenswaarde wordt daarvoor gehanteerd?

Er is geen specifieke grenswaarde voor recalcitrante CZV voor het habitatype 3260. Voor de eventuele afleiding hiervan is verder onderzoek nodig. De grenswaarde voor CZV omvat zowel meer als minder snel biodegradeerbare stoffen.

3. Is het correct dat we 'recalcitrante CZV' niet moeten beschouwen in onze impactbeoordeling?

Neen, dit is niet correct. De mogelijke effecten van recalcitrante CZV zijn divers en blijven niet beperkt tot de zuurstofhuishouding. Gezien de zeer variabele samenstelling van recalcitrant CZV en de mogelijkheid tot uiteenlopende interacties, die ook afhangen van systeemkenmerken, incl. andere stressoren, zijn de daadwerkelijke effecten zeer moeilijk in te schatten, zij het mogelijk vooral negatief voor het normale functioneren van het watersysteem. Dit geldt niet enkel voor rCZV met een xenobiotische samenstelling. HT 3260-specifieke effecten kunnen evenwel niet worden aangegeven. We adviseren om vanuit het voorzorgsprincipe niet van het huidige normenkader af te wijken.

4. Hoe kunnen wij uitsluiten of de CZV effectief recalcitrant is? Met andere woorden, kunnen alle stoffen van natuurlijke oorsprong beschouwd worden als recalcitrant?

Niet alle stoffen van natuurlijke oorsprong zijn recalcitrant. CZV omvat meer en minder snel oxideer- en biodegradeerbare stoffen. Het recalcitrante aandeel van de totale opgeloste organische stof is in natuurlijke omstandigheden meestal wel groter dan het snel biodegradeerbare aandeel. Dit hangt samen met de grotere bijdrage van organisch materiaal uit het terrestrisch milieu. Wat precies 'recalcitrant' genoemd kan worden hangt af van de definitie die men hanteert, de omstandigheden in de waterloop en de samenstellende componenten.

Referenties

Al-Rosyid L.M., Sulistiyaning Titah H., Bagyo Santoso I. & Mangkoedihardjo S. (2021). Review on BOD/COD ratio toxicity to *Daphnia magna*, *Artemia salina* and *Brachydanio rerio*. *Nature Environment and Pollution Technology* 20: 1741-1748.

Anesio A.M., Granéli W., Aiken G.R., Kieber D.J. & K. Mopper (2005). Effect of humic substance photodegradation on bacterial growth and respiration in lake water. *Applied and Environmental Microbiology* 71: 6267-6275.

Ask J., Karlsson J., Persson L., Ask P., Byström P. & Jansson M. (2009) Terrestrial organic matter and light penetration: effects on bacterial and primary production in lakes. *Limnology and Oceanography* 54: 2034-2040.

Baltar F., Alvarez-Salgado X.A., Aristegui J., Benner R., Hansell D.A., Herndl G.J. & Lønborg C. (2021). What is refractory organic matter in the ocean? *Frontiers in Marine Science* 8: 642637.

Bano N., Moran M.A. & Hodson R.E. (1997). Bacterial utilization of dissolved humic substances from a freshwater swamp. *Aquatic Microbial Ecology* 12: 2-238.

Bond T., Huang J., Graham N.J.D. & Templeton M.R. (2014). Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water. A case study. *Science of the Total Environment* 470-471: 469-479.

Boyd T.J., Smith D.C., Apple J.K., Hamdan L.J., Osburn C.L. & Montgomery M.T. (2008). Evaluating PAH biodegradation relative to total bacterial carbon demand in coastal ecosystems: are PAHs truly recalcitrant? In: Van Dijk T. (ed.), *Microbial ecology research trends*, Nova Science Publishers, p. 1-38.

Chen Y., Liu L., Su J., Liang J., Wu B., Zuo J., Zuo Y. (2017). Role of humic substances in the photodegradation of naproxen under simulated sunlight. *Chemosphere* 187: 261-267.

Ciborowski J.J.H., Craig D.A. & Fry K.M. (1997). Dissolved organic matter as food for black fly larvae (Diptera: Simuliidae). *Journal of the North American Benthological Society* 16: 771-780.

Claret C. (1998). Hyporheic biofilm development on artificial substrata, as a tool for assessing trophic status of aquatic systems: first results. *Annales de Limnologie* 34: 119-128.

Cooksey R.C., Gaitan E., Lindsay R.H., Hill J.B. & K. Kelly (1985). Humic substances, a possible source of environmental goitrogens. *Organic Geochemistry* 8: 77-80.

Curtis T.P., Mara D.D. & Silva S.A. (1992). Influence of pH, oxygen, and humic substances on ability of sunlight to damage fecal coliforms in waste stabilization pond water. *Applied and Environmental Microbiology* 58: 1335-1343.

- Desmet H. (2016) Beoordelen van milieu-informatie over producten/afvalwaters. Biodegradeerbaarheid. https://www.vmm.be/evenementen/presentaties/infosessie-ecotoxicologie-20-09-2016/deel_2-milieu-informatie_producten-biodegradeerbaarheid_tw.pdf
- Dubber D. & Gray N.F. (2010). Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 45: 1595-1600.
- EU (2014). Richtlijn (EU) 2020/2184 van 16 december 2020 van het Europees Parlement en de Raad betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water (herschikking). <https://navigator.emis.vito.be/mijn-navigator?wold=85033>
- Findlay S., Sinsabaugh R.L., Sobczak W.V. & Hoostal M. (2003). Metabolic and structural response of hyporheic microbial communities to variations in supply of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 48: 1608-1617.
- Freeman C. & Lock M.A. (1992). Recalcitrant high-molecular-weight material, an inhibitor of microbial metabolism in river biofilms. *Applied And Environmental Microbiology* 58: 2030-2033.
- Fresenius W., Quentin K.E. & Schneider W., eds (1988). *Water analysis*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Garbin J.R., Milori D.M B.P., Simões M.L., da Silva W.T.L., Neto L.M. (2005). Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. *Chemosphere* 66: 1692-1698.
- Gonsioroski A., Mourikes V.E. & Flaws J.A. (2020). Endocrine disruptors in water and their effects on the reproductive system. *International Journal of Molecular Sciences* 21: 1929.
- Guiraud P., Steiman R., Seigle-Murandi F. & Benoit-Guyod J.L. (1995). Comparison of the toxicity of various lignin-related phenolic compounds toward selected fungi perfecti and fungi imperfecti. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 32: 29-33.
- Health Canada (2019). *Guidance on natural organic matter in drinking water*.
- Hansell D.A. (2013). Recalcitrant dissolved organic carbon fractions. *Annual Review of Marine Sciences* 5: 421-445.
- Hanson P.C., Bade D.L. & Carpenter S.R. (2003). Lake metabolism: relationships with dissolved organic carbon and phosphorus. *Limnology and Oceanography* 48: 1112-1119.
- Herrero Ortega S., Catalán N., E. Björn, H. Gröntoft, Hilmarsson T.G, Bertilsson S., Wu P., Bishop K., Levanoni O. & Bravo A.G. (2017). High methylmercury formation in ponds fueled by fresh humic and algal derived organic matter. *Limnology and Oceanography* 63: 44-53.
- Hessen D.O. & Tranvik L.J. (1998). Humic substances as ecosystem modifiers – introduction. In: Hessen D.O. & Tranvik L.J., eds, *Aquatic humic substances*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 1-8.
- Höss S., Bergtold M., Haitzer M., Traunspurger W. & Steinberg C.E. (2001). Refractory dissolved organic matter can influence the reproduction of *Caenorhabditis elegans* (Nematoda). *Freshwater Biology* 46: 1-10. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2001.00639.x>
- Jiang X., Zhai R., Leng Y., Deng Q. & Jin M. (2022). Understanding the toxicity of lignin-derived phenolics towards enzymatic saccharification of lignocellulose for rationally developing effective in-situ mitigation strategies to maximize sugar production from lignocellulosic biorefinery. *Bioresource Technology* 349: 126813.

- Jouanneau S., Recoules L., Durand M.J., Boukabache A., Picot V., Primault Y., Lakel A., Sengelin M., Barillon B. & Thouand G. (2014). Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): a review. *Water Research* 49: 62-82.
- Karjalainen A.K., Salmelin J., Dimock B. & H. Hintelmann (2020). Blackfly larvae (*Simulium* spp.) can intensify methylmercury biomagnification in boreal food webs. *Water Air and Soil Pollution* 231: 379.
- Kullberg A., Bishop K.H., Hargeby A., Jansson M. & Petersen R.C. Jr (1993). The ecological significance of dissolved organic carbon in acidified waters. *Ambio* 22: 331-337.
- Klapwijk (1970). Remming van de nitrificatie bij de BZV-bepaling. *H₂O* 18: 443-447.
- Leenheer J.A. (1980). Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. *Acta Amazonica* 10: 513-526.
- Leyssen A., Denys L., Schneiders A., Mouton A.M. (2014) Distribution and environmental requirements of stream habitat with *Ranunculon fluitantis* and *Callitricho-Batrachion* vegetation in lower Belgium (Flanders). *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 24: 601-622.
- Leyssen A., Smeekens V. & Denys L. (2020). Indicatieve situering van het Natura 2000 habitattypen 3260 Submontane - en laaglandrivieren met vegetaties behorende tot het *Ranunculon fluitantis* en het *Callitricho-Batrachion*. Uitgave 2018 (versie 1.6). Rapporten Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek INBO.R.2020.34, Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussel.
- Libralato G., Avezzi F. & Volpi Ghirardini A. (2011). Lignin and tannin toxicity to *Phaeodactylum tricornutum* (Bohlin). *Journal of Hazardous Materials* 194: 435-439.
- Lindholm-Lehto P.C., Knuutinen J.S., Ahkola H.S.J & Herve S.H. (2015). Organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 6473-6499.
- Lofrano G. & Meriç S. (2019). A review on occurrence, measurement, toxicity and tannin removal processes from wastewaters. *Environmental Engineering and Management Journal* 18: 109-123.
- Mulholland P.J. (1997). Dissolved organic matter concentration and flux in streams. *Journal of the North American Benthological Society* 16: 131-141.
- Pagano T., Bida M. & Kenny J.E. (2014). Trends in levels of allochthonous dissolved organic carbon in natural water: a review of potential mechanisms under a changing climate. *Water* 6: 2862-2897.
- Romaní A.M., Guasch H., Muñoz I., Ruana J., Vilalta E., Schwartz T., Emtiazi F. & Sabater S. (2004) Biofilm structure and function and possible implications for riverine DOC dynamics. *Microbial Ecology* 47: 316-328.
- Servais P., Billen G., Hascoet M.C. (1987). Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research* 21: 445-50.
- Sharma A. & Anthal R. (2016). Humic substances in aquatic ecosystems: a review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 5: 185462-18470.
- Stanley E.H., Powers S.M., Lottig N.R., Buffam I. & Crawford J.T. (2012). Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: is there a role for DOC management? *Freshwater Biology* 57 (Suppl. 1): 26-42.

- Steinberg C.E.W., Kamara S., Prokhotskaya V.U., Manusadžianas L., Karasyova T.A., Timofeyev M.A., Jie Z, Paul A., Meinelt T., Farjalla T.A., Matsuo A.Y.O., Burnison B.K. & Menzel R. (2006) Dissolved humic substances - ecological driving forces from the individual to the ecosystem level. *Freshwater Biology* 51: 1189-1210.
- Steinberg C.E.W., Meinelt T., Timofeyev M.A., Bittner M. & R. Menzel (2008). Humic substances. Part 2: interactions with organisms. *Environmental Science and Pollution Research* 15: 128-135.
- Stuijzand S.C., Jonker M.J., van Ammelrooy E. & Admiraal W. (1999). Species specific responses to metals in organically enriched river water, with emphasis on effects of humic acids. *Environmental Pollution* 106: 115-121.
- Stumm W. & Morgan J.J. (1981). *Aquatic chemistry*. John Wiley & sons, New York.
- Sucker C. & Krause K. (2010). Increasing dissolved organic carbon concentrations in freshwaters: what is the actual driver? *iForest* 3: 106-108.
- Thurman E.M. (1985). Amount of organic carbon in natural Waters. In: Thurman E.M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, p. 7-65.
- Tian X., Zhao C., Ji X., Feng T., Liu Y. & Bian D. (2019). The correlation analysis of TOC and COD_{cr} in urban sewage treatment. *E3S Web of Conferences* 136: 06010.
- Tranvik L.J., Olofsson H. & Bertilsson S. (1999). Photochemical effects on bacterial degradation of dissolved organic matter in lake water. In: Bell C.R., Brylinsky M. & Johnson-Green P. (eds), *Proceedings of the 8th International Symposium on Microbial Ecology*, Atlantic Canada Society for Microbial Ecology, Halifax.
- Trulleyová S. & Rulík M. (2004). Determination of biodegradable dissolved organic carbon in waters: comparison of batch methods. *Science of the Total Environment* 332: 253-260.
- Van Calster H., Cools N., De Keersmaecker L., Denys L., Herr C., Leyssen A., Provoost S., Vanderhaeghe F., Vandevoorde B., Wouters J., Raman M. (2020). Gunstige abiotische bereiken voor vegetatietypes in Vlaanderen. *Rapporten Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek INBO.R.2020.44*, Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussel.
- Wetzel R.G. (2001). *Limnology. Lake and river ecosystems*. Academic Press, San Diego.
- Wetzel R.G., Hatcher P.G. & Bianchi T.W. (1995). Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography* 40: 1369-1380.
- Xenopoulos M.A., Barnes R.T., Boodoo K.S., Butman D., Catalán N., D'Amario S.C., Fasching C., Kothawala D.N., Pisani O., Solomon C.T., Spencer R.G.M., Williams C.J. & Wilson H.F. (2021). How humans alter dissolved organic matter composition in freshwater: relevance for the Earth's biogeochemistry. *Biogeochemistry* 154: 323-348.
- Ylla I., Romaní A.M., & Sabater S. (2012). Labile and recalcitrant organic matter utilization by river biofilm under increasing water temperature. *Microbial Ecology* 64: 593-604.

Bijlage 1: Boxplots van de verhouding BZV5/CZV gemeten in waterlooptypen met HT 3260-potentie in 2020 (bron: VMM)

