

# Factsheet IJzersuppletie

Resultaten van een beknopt literatuuronderzoek

W.A.M. van Emmerik  
Sportvisserij Nederland  
maart 2012

## 1. Inleiding

In de plas Terra Nova (Amstel, Gooi en Vechtgebied) wordt een experiment gedaan door met behulp van ijzer de fosfaatconcentratie terug te dringen, het water helder en plantenrijk te maken en de KRW doelen te bereiken. Dit wordt hierna toegelicht.

Het doel van de voorliggende factsheet is om op basis van literatuuronderzoek in kaart te brengen:

- de chemische eigenschappen en reacties van ijzer in het aquatisch systeem (o.a. ten aanzien van nutriënten);
- effecten van ijzer op vis (toxiciteit bij vis, werkingsmechanisme, bekende gevallen vissterfte);
- effecten van ijzer op het voedsel van vis (waterplanten, macrofauna, zoöplankton).

## 2. Werkwijze en resultaten van de search

In ASFA (Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts) is een literatuursearch gedaan met behulp van combinaties van de trefwoorden IRON, FISH, GILL, TOX\*, PEAT\* en diverse name van vissoorten. Van de treffers werden de abstracts gescreend, waardoor een aantal relevante artikelen overbleven welke zijn gebruikt.

Daarnaast is m.b.v. ADLIB in de bibliotheek van Sportvisserij Nederland gezocht op het trefwoorden "ijzer". Dit leidde tot verschillende publicaties. Hieraan zijn direct en indirect data ontleend.

Twee belangrijke overzichtsartikelen waar veel informatie is uitgehaald zijn die van Bury *et al.* uit 2011 en Phippen *et al.* uit 2008.

## 3. Chemische eigenschappen van ijzer en reacties in het aquatisch ecosysteem

IJzer (Ferrum, afkorting Fe) is een metaal met een molecuulgewicht van 55,85 g. IJzer komt van nature voor in bodems en in (grond)water en vormt in lage concentraties geen probleem voor planten en dieren. Het is een essentiële voedingsstof voor levende organismen. IJzer is nodig voor de energiehuishouding, het is een bestanddeel van hemoglobine (bloed), en het is essentieel voor DNA-synthese en de immuunfunctie.

Opgelost ijzer (dit wordt gedefinieerd als de fractie die een 0,45 µm filter kan passeren) kan voorkomen in de tweewaardige en de driewaardige vorm en allerlei (complexe) chemische verbindingen vormen. In figuur 1 is in korte, vereenvoudigde uitleg van de chemische eigenschappen en reacties van ijzer in het zoete water weergegeven.

ijzervorm naam	Tweewaardig ijzer ( $Fe^{2+}$ ) of Fe (II) Ferro	Driewaardig ijzer ( $Fe^{3+}$ ) of Fe (III) Ferri
oxidatietoestand	Gereduceerd	Geoxideerd
oplosbaarheid	Goed oplosbaar	Slecht oplosbaar
voorbeeld	Fe(II)chloride	IJzer(III)hydroxide

De verhouding Fe(II) : Fe (III) in water hangt voornamelijk af van de pH (zuurgraad), de hoeveelheid zuurstof of redoxpotentiaal en de temperatuur. Tweewaardig ijzer lost beter op in water dan de Fe (III) vorm. IJzer(II)chloride en ijzer(II)sulfaat zijn heel goed oplosbaar, ijzer(II) bicarbonaat een stuk minder. IJzer(III)hydroxide en ijzer(III)fosfaat zijn slecht oplosbaar en slaan neer op de bodem. IJzer(III)hydroxide of ijzer-humus colloïddeeltjes kunnen neerslaan op de kieuwen van vissen (zichtbaar als bruine neerslag) en daarmee de zuurstofopname bemoeilijken.

In welke vormen ijzer in het water voorkomt is afhankelijk van bovengenoemde factoren en de verdere waterchemie. Bij een neutrale pH en voldoende opgelost zuurstof wordt het meeste Fe(II) omgezet in Fe(III).

*Fe(II) (bij hoge concentratie O<sub>2</sub> en neutrale pH) → Fe(III)*

Onder zure omstandigheden (lage pH) en zuurstofloosheid (lage redoxpotentiaal) gaat vooral de omgekeerde reactie plaatsvinden.

*Fe(III) (bij lage pH en lage concentratie O<sub>2</sub>) → Fe(II)*

In het zoete water is er in de onverstoorde situatie meestal minder dan 5 µg Fe/l (de detectiegrens) aanwezig. Een uitzondering daarop vormt de onderlaag van productieve meren, waar door zuurstofloosheid ijzer oplost uit de anaerobe bodem (Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>). Ook in effluenten met een lage O<sub>2</sub>-concentratie en een lage pH kan een hogere concentratie Fe<sup>2+</sup> voorkomen.

IJzer kan in het aquatisch systeem een rol spelen bij de binding van fosfaat en daarmee een dempende invloed hebben op eutrofiëring. Het ijzerfosfaat slaat dan namelijk neer op de bodem en het fosfaat is niet langer beschikbaar voor waterplanten of algen.

#### *IJzer en veenplassen*

Er wordt vaak beweerd dat veenplassen van oorsprong (van nature) gevoed werden met voedselarme en ijzerrijke kwel. Het gaat daarbij echter om een uitzonderlijke situatie, die in feite niet natuurlijk is, want:

- a) Het betrof alleen die veenplassen die vlakbij de grens van laag-Nederland met hoog-Nederland liggen (zoals bij de Utrechtse Heuvelrug), waar het kwelwater door het hoogteverschil uit de grond opwelt;
- b) het (verhoogd) opwellen van ijzerrijke kwel wordt mede veroorzaakt doordat er gegraven is om turf te winnen, waardoor de veenplassen ontstaan zijn, en is dus in feite niet natuurlijk.

#### *Huidige situatie in betreffende veenplassen*

In de huidige situatie is er sprake van verdroging in veel veengebieden; het water lekt weg naar de diepere droogmakerijen. Om het waterniveau op peil te houden moet water worden ingelaten uit de boezem. Dit water is vaak anders van samenstelling: het bevat (o.a.) meer sulfaat. Dit sulfaat wordt onder zuurstofloze omstandigheden door zwavelbacteriën omgezet in het giftige sulfide. Het sulfide kan reageren met het in de plas aanwezige ijzer, daarbij ontstaat o.a. pyriet (FeS<sub>2</sub>).

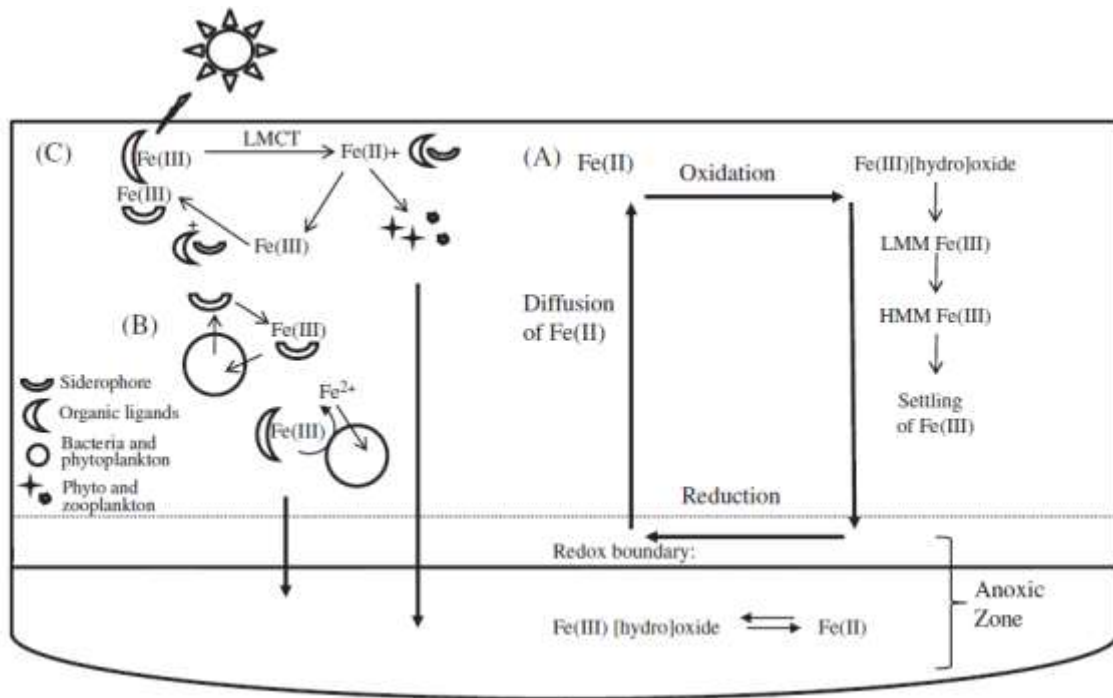
Het ijzer dat daarvoor gebruikt wordt is afkomstig uit ijzerfosfaat dat is neergeslagen op de bodem. Bij die reactie komt het fosfaat vrij (zogenaamde *nalevering*) en dat is vervolgens weer beschikbaar voor ondermeer algen.

Bij verdere verdroging kan het opgehoopte ijzersulfide worden omgezet in zwavelzuur en bijdragen tot verder *verzuring*.

Herstel van de voormalige kwelstromen is niet mogelijk (onder meer door de gewijzigde waterbeheersituatie en verdroging). IJzersuppletie wordt in deze situatie soms voorgesteld als 'herstelmaatregel' om te zorgen dat door ijzer het fosfaat wordt gebonden en neerslaat op de bodem, waardoor de beschikbaarheid van opgelost fosfaat in het water afneemt. Maar in feite gaat het hier niet om herstel van een natuurlijke situatie (zie boven).

#### *Experiment Terra Nova*

Terra Nova is een veenplas bij Loosdrecht die al lange tijd onderwerp van studie en herstelexperimenten is. Het is een plas met een oppervlak van 85 ha en een diepte van gemiddeld 2 meter. Van 1987 tot 2004 was er jaarrond blauwalgenbloei. In 2003/2004 is de aanwezige brasem afgevisd (ABB), verdween de blauwalgenbloei en werd de plas helder in de winter en het voorjaar. Door de aanwezigheid van legakkers is er weinig last van opwervend slib, daarom werd verwacht dat de waterplantenvegetatie snel zou herstellen. Sinds 2005 treedt echter in de zomer een sterke bloei op van een andere groep blauwalgen. Deze bloei wordt veroorzaakt doordat de fosfaatconcentraties nog te hoog zijn (0,09 mg/l). De grootste bijdrage aan de fosfaatbalans wordt geleverd door fosfaat uit de bodem (nalevering). Sinds 2009 wordt hier het KRW-innovatieproject IJzersuppletie in laagveenplassen uitgevoerd. Een van de redenen om voor deze methode te kiezen is dat het relatief goedkoop is. Er wordt dan ook over nagedacht om deze methode op grote schaal in veel meer plassen toe te passen.



**Figuur 1** Overzicht van de verschillende chemische vormen waar ijzer in voorkomt in water en de verschillende reacties die plaats vinden. (A) In zuurstofrijk pH-neutraal water wordt Fe(II) geoxideerd tot Fe(III), waaruit weer klein moleculaire Fe(III)hydroxiden (LMM=low molecular weight) worden gevormd. Deze worden na verloop van tijd omgezet in grote moleculen (HMM=high molecular weight) met Fe(III)hydroxide die neerslaan op de bodem. Door een lage zuurstofconcentratie op de bodem wordt Fe(III) weer in Fe(II) omgezet. Dit Fe(II) is oplosbaar en diffundeert in de waterkolom. (B) Omdat de Fe-concentraties in het water vaak laag zijn, scheiden sommige fytoplanktonsoorten en bacteriën speciale stoffen uit, zgn. siderophoren, die een hoge affiniteit hebben voor Fe(III) en die de oplosbaarheid van Fe(III) verhogen. Daardoor kunnen de organismen het voor hun essentiële ijzer toch opnemen, nl. als Fe(III)siderophoorcomplex. Andere fytoplanktonsoorten binden ijzer door het membraanewit Fe(III)chelaatreductase, wat Fe(III) reduceert tot Fe(II), dat opgenomen kan worden. (C) Zonlicht kan de omzetting van Fe(III) naar Fe(II) induceren (d.m.v. LMCT = ligand naar metaal ladingsoverdracht). Het Fe(II) dat daarbij ontstaat kan óf weer oxideren óf worden opgenomen door micro-organismen (bron: Bury *et al.*, 2011).

#### *Uitvoering ijzersuppletie methode*

Het ijzer wordt toegevoegd in de vorm van een ijzer(II)chloride oplossing. Dit wordt geleidelijk toegevoegd door een doseringsinstallatie op een (te verplaatsen) ponton op de plas, welke wordt aangedreven met een windmolen. In totaal wordt 615-1230 ton 40%-ijzerchlorideoplossing toegevoegd in een periode van anderhalf jaar. Door geleidelijke toevoeging wil men negatieve pH-effecten voorkomen. Er wordt naar schatting 100-200 gram Fe/m<sup>2</sup> toegevoegd. Bij een gemiddelde diepte van 2 meter komt dit neer op 50-100 mg Fe/l. Men gaat er van uit dat ijzer toxisch kan zijn boven 6 mg/l en dat men daar 'ruim' onder blijft (Waternet, 2008). Hoe dit is berekend, is niet duidelijk.

#### *Vragen die nog beantwoord moeten worden*

- Hoe komt men erbij dat de concentratie onder de 6 mg/l blijft? Hoe komt men erbij dat de bereikte concentratie niet toxisch is?
- Verspreidt het Fe gelijk over het hele water; of is er ophoping van Fe op bepaalde plaatsen? Is er geen overmaat aan ijzer gebruikt? (Meer dan om het vrije fosfaat te binden, waardoor toxische effecten kunnen optreden).
- Gebonden ijzerfosfaat komt op de bodem terecht, komen ijzer en fosfaat niet weer in oplossing bij anaërobie?

- Via waterplanten die fosfaat uit de bodem opnemen kan fosfaat ook weer in het water terecht komen. In hoeverre maakt dit de ijzersuppletie inefficiënt?

#### *Defosfateren met ijzer*

Het gebruik van ijzer om fosfaat te binden is niet nieuw. Bij het defosfateren van inlaatwater wordt en is ook vaak ijzerchloride toegepast (bijvoorbeeld in de Vinkeveense Plassen, Nieuwkoopse Plassen, Groot Vogelenzang). Het gaat dan om het tegengaan van de externe belasting met fosfaat. Er wordt dan ijzerchloride toegevoegd aan water dat in een plas wordt ingelaten, ijzerfosfaat vlokt uit en slaat neer in een bezinkbassin. Dit materiaal wordt afgevoerd zodat de totale ijzerconcentratie in de plas niet toeneemt.

#### *Chloride-effecten bij toevoeging van ijzerchloride*

Uitgaande van een toevoeging van 50-100 mg FeCl<sub>2</sub> (Terra Nova), betekent dit dat er 56 mg Cl/l wordt toegevoegd aan het water. De natuurlijke concentratie Cl op de Loosdrechtse Plassen is rond de 50 mg/l. Met de toevoeging van 56 mg Cl/l blijft de chlorideconcentratie onder de KRW-norm van 200 mg/l voor zoete plassen.

## **4. Effecten ijzer op vis**

#### *Werkingsmechanismen*

IJzer is een essentiële bouwstof voor organismen, dus ook voor vissen. In hoge concentraties kan echter ijzer toxische effecten hebben op vis. Gevallen van schade door ijzer treden vaak op in water met weinig zuurstof, waar ijzer voornamelijk in opgeloste vorm aanwezig is. Op de kieuwen van de vis vindt (bij een hoge pH) omzetting plaats in onoplosbaar Fe(III), dat neerslaat op de kieuwlamellen waarbij bruine afzettingen gevormd worden. Bij een lage temperatuur wordt dit bevorderd door ijzerbacteriën. De ijzerafzettingen en de bacteriekolonies zorgen ervoor dat het kieuwoppervlak dat beschikbaar is voor ademhaling afneemt en beschadigen het epitheel, waardoor de vis uiteindelijk kan stikken. IJzerverbindingen kunnen ook op viseitjes worden afgezet, welke dan kunnen afsterven door zuurstofgebrek (o.a. Phippen *et al.*, 2008).

Andere manieren waarop ijzer toxische effecten kan hebben, zijn:

- Opname van ijzer via het voedsel en ophoping in de organen (lever, nieren) kan leiden tot groeiremming en sterfte (ref. in Bury *et al.*, 2011);
- productie van reactieve vrije radicalen die allerlei beschadigende reacties in de cellen kunnen veroorzaken (Bury *et al.*, 2011);
- een verstoring van de natriumhuishoudingen (Gonzalez *et al.*, 1990 in Phippen *et al.*, 2008);
- op de celmembranen en het DNA (in Phippen *et al.* 2008);
- hogere ijzerconcentraties leiden tot een afname van het doorzicht waardoor het zoeken van voedsel bemoeilijkt wordt (Phippen *et al.*, 2008).

#### *Schadelijke concentraties ijzer voor vissen*

De letale concentratie van ijzer voor vis(soorten) is niet eenvoudig te bepalen omdat de toxiciteit afhankelijk is van de fysisch-chemische eigenschappen van het water.

Daarnaast is de vorm waarin het ijzer aanwezig is bepalend.

Het effect is afhankelijk van ondermeer de pH van het water, maar de toevoeging van ijzer aan water zelf doet ook de pH veranderen (dalen).

De aanwezigheid van humuszuren kan het toxisch effect van ijzer verlagen (Peuranen *et al.*, 1994). Organisch materiaal zorgt voor een verminderde ophoping van ijzer op de kieuwen, waardoor zuurstof opgenomen kan blijven worden.

Er zijn aanzienlijke verschillen in gevoeligheid van verschillende vissoorten. Verberk *et al.* (2004) laten bijvoorbeeld de verschillen in gevoeligheid zien van de tiendoornige stekelbaars (resistent), bermpjes (redelijk resistent, in volwassen stadium) en driedoornige stekelbaars (gevoelig) in de Limburgse beken. De vroege levensstadia zijn vaak gevoeliger dan de volwassen vissen (refs. *in* Phippen *et al.*, 2008).

In enkele onderzoeken bleken toxische effecten van ijzer sluipender en pas op langere termijn zichtbaar: in eerste instantie was er geen effect op het uitkomen van de eitjes van cohozalm, maar later bleek een groeiremming op te treden en een verhoogde gevoeligheid voor infecties en ziektes (*in* Phippen *et al.*, 2008).

Er zijn ook enkele gevallen van gewenning onderzocht, waarbij vissen nadat zij enkele weken aan hogere concentraties ijzer waren blootgesteld, het ijzerrijke water beter konden verdragen dan aanvankelijk (refs. *in* Phippen *et al.*, 2008).

#### *Verwachte effecten*

Naast de direct toxische effecten van ijzer kan men door de drastische daling van fosfaat ook verwachten dat er een groot effect optreedt. Directe vissterfte als gevolg van een daling van de fosfaatconcentratie wordt niet verwacht, maar een verminderde fosfaatbeschikbaarheid zal doorwerken in de hele voedselketen. Er zal minder voedsel beschikbaar zijn voor de aanwezige vis met als gevolg: slechte groei, slechte conditie en op den duur een grote afname van de visbiomassa (een kwantitatieve inschatting is niet goed mogelijk).

Phippen *et al.* (2008) geven een overzicht van de acute en chronische LC50-waarden (concentratie die bij 50% van de geteste organismen letaal is). Dit overzicht is opgenomen in de bijlagen met nog enkele aanvullende data. Kanttekening daarbij is wel dat bij veel (met name) oudere data gegevens van pH-waarden en andere specificaties ontbreken.

#### *IJzer en vis in Nederlandse situatie*

Uit diverse OVB-onderzoeken kwam naar voren dat ijzerrijke kwel in visvijvers werd waargenomen in de vorm van bruine neerslag op de bodem en op onderwaterplanten. In een aantal van deze visvijvers werden ook vissterftes geconstateerd (o.a. Gerlach & Van der Spiegel, 1992). Het is goed mogelijk dat deze verschijnselen verband houden met elkaar, maar onderzocht is dat niet.

Sinds 1988/1989 worden de Nieuwkoopse Plassen gedefosfateerd met ijzerchloride. In 1998 trad een karpsterfte op in het gebied. Er is toen gesuggereerd dat dit werd veroorzaakt door een verhoging van het ijzergehalte van het water. Bij defosfatering wordt het ijzerfosfaat dat neerslaat weer afgevoerd. Het ijzergehalte in de plassen ging daarom niet omhoog. Verband tussen de sterfte en ijzer kon in deze situatie niet worden aangetoond (Schouten, 1997).

In Terra Nova zijn, voorafgaand aan de ijzersuppletie, ook de effecten van ijzer op vis onderzocht. Er werd daarbij gekeken naar de conditie van vis (lengte-gewicht relatie). In Terra Nova zijn echter in de voorgaande jaren al verschillende ingrepen gepleegd, waaronder ABB waardoor er mogelijk nog steeds sprake is van een visstand met een zeer lage biomassa. Er werden dan ook maar slechts enkele, vooral kleine vissen gevangen en gemeten. De conclusie luidde dat de conditie van deze vissen voldoende was, dus dat

ijzer in de gegeven concentratie geen probleem vormt voor de visgemeenschap (Immers *et al.*, 2010 presentatie).

*Vragen die nog beantwoord moeten worden*

- Er zijn slechts enkele vissen gevangen en gemeten: is de steekproef wel groot genoeg om een goede uitspraak te kunnen doen? Is de concentratie gelijk aan die bij de daadwerkelijke ijzersuppletie? Wat zijn de effecten van ijzer als de visstand niet is uitgedund?
- Is gekeken naar het effect op langere termijn? Eventuele effecten op voortplantings-succes, groei en conditie van de vissen en ook op soortdiversiteit zullen mogelijk pas op langere termijn zichtbaar worden.

## **5. Effecten van ijzer op voedsel van de vis**

Hogere concentraties ijzer in het water kunnen ook de structuur en de kwaliteit van het bentische (bodem) habitat veranderen en leiden tot een afname van de abundantie en de soortdiversiteit van het perifyton (algen, cyanobacteriën, bacteriën en detritus, gehecht aan onderwateroppervlakken) en ongewervelden (refs. *in Phippen et al.*, 2008).

Bij macrofauna kan ook ijzer op de kieuwen neerslaan. Toxiciteitsdata voor macrofauna zijn weergegeven in de bijlagen. Vooral haften zijn erg gevoelig (*in Phippen et al.*, 2008).

Waterplanten zijn ook gevoelig voor ijzer. De respons van submerse waterplanten op ijzeradditie is soortspecifiek, ijzer kan leiden tot groeiremming van gevoelige soorten (bijvoorbeeld *Potamogeton pectinatus*, *Chara globularis*) en dominantie van ijzertolerante soorten (bijvoorbeeld *Elodea nuttallii*, *Chara virgata*). Groeiremming van alle soorten trad op bij toediening van 40 g Fe/m<sup>2</sup> (concentratie in mg/liter wordt niet vermeld). Het probleem wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een snelle toediening, in samenhang met een pH daling (Immers *et al.*, 2011, presentatie).

Voor *Lemna minor* (klein kroos) werd een 50% effectconcentratie (EC50; 96 uur) gevonden van 3,7 mg/l. Bij riet (*Phragmites australis*) werd groeiremming gevonden bij een concentratie van meer dan 1 mg/ Fe/l (*in Phippen et al.*, 2008).

Teveel ijzer kan dus leiden tot een afname van de abundantie en van de soortdiversiteit van waterplanten.

## **6. Normen voor ijzer**

De gevoeligheid voor ijzer verschilt aanzienlijk tussen soorten en ook binnen een soort onder verschillende fysisch-chemische omstandigheden (zo speelt bijvoorbeeld ook de hardheid van het water een rol). Een overzicht van acute en chronische toxiciteitsdata wordt weergegeven in de bijlagen. Gezien de grote verschillen in gevoeligheid is het de vraag waar je de norm moet stellen.

In Nederland bestaat geen wettelijke norm voor ijzer in het oppervlaktewater. In de Verenigde Staten en Canada bestaan wel dergelijke normen (zie bijlage III). Het is lastig een mogelijke norm te destilleren uit de verschillende gevoeligheden van organismen. Linton *et al.* (2007) hebben in de VS veldonderzoek gedaan aan ijzer om een richtlijn voor totaal ijzer te ontwikkelen. Zij kwamen uit op twee ijkpunten nl. 0,21 mg Fe/l voor nauwelijks of geen effect op het aquatische ecosysteem en 1,74 mg Fe/l voor lichte tot matige veranderingen. Ook door anderen is getracht normen op te stellen, deze zijn meestal in dezelfde orde van grootte (Phippen *et al.*, 2008).

Door Phippen *et al.* (2008) wordt beschreven hoe men in Canada tot normstelling is gekomen. Er werden (laboratorium)experimenten gedaan met vissen, macrofauna, watervlooien en algen. Op basis van deze experimenten en literatuuronderzoek zijn zij

tot een advies gekomen voor een norm voor ijzer die het aquatische waterleven niet aantast. Daarbij zijn behalve de directe toxische effecten van ijzer (meestal opgelost Fe(II)) op aquatische organismen, ook de indirecte effecten op habitat meegenomen (meestal zijn deze gerelateerd aan concentraties van de Fe(III)vorm die neerslaat). Een indirecte effect is bijvoorbeeld verdringing van soorten. Er zijn daarom twee normen voor opgelost en totaal ijzer voorgesteld, nl. 0,35 mg/l voor opgelost Fe en 1,0 mg/l voor totaal Fe, met als doel aquatische systemen te behouden tegen schadelijke effecten van ijzer.

## Conclusies en aanbevelingen

### Conclusies

- Er is een aanzienlijk verschil tussen de bovengenoemde norm van 1 mg (totaal) Fe per liter en de bij het project Terra Nova gemaakte vooronderstelling dat men ruim onder de toxische concentratie van 6 mg Fe per liter blijft\* (opgelost ijzer wordt niet apart genoemd).
- Er liggen nog vragen die beantwoord dienen te worden (zie bovenstaande tekst).
- Vooral nog is er geen zekerheid dat de gebruikte hoeveelheid ijzer in Terra Nova en de eindconcentraties die dat oplevert geen schade kunnen toebrengen aan het aquatische leven waaronder vis.

### Aanbevelingen

- Gezien de grote verschillen in gevoeligheid voor toxische effecten van ijzer van de verschillende soorten en levensstadia, afhankelijk van de vorm waarin het ijzer aanwezig is en de fysische-chemische omstandigheden (o.a. pH en temperatuur) is het van belang de toe te passen ijzerconcentraties onder veldomstandigheden te testen. Dit is in Terra Nova wel middels een visstandbemonstering gedaan, maar gezien de kleine steekproef lijkt dit niet afdoende. Ook dient gekeken te worden naar de effecten op lange termijn. Eventuele effecten op de groei en conditie van de vissen zullen pas op langere termijn zichtbaar worden. Dit geldt ook voor effecten op het voortplantingssucces en soortdiversiteit, maar dit zal moeilijker te onderzoeken zijn.
- Een alternatief is ervoor te kiezen geen verder onderzoek doen, maar dan wel uit voorzorg de normen aan te houden zoals beschreven door Phippen *et al.* (2008).

### Slotopmerking

Men kan zich afvragen of het verantwoord is een stof als ijzer waarvoor toxiciteitsnormen bestaan (in concentraties die niet of niet ver afwijken van effectconcentraties) te gebruiken voor 'ecologisch herstel'.

## Literatuur

- Bury, N.R., Boyle, D. & Cooper, C.A. 2011. Iron. *Fish Physiology*, Suppl. 131: 201-251.
- Dalzell, D.J. & Macfarlane, N.A. 1999. The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulphate. *Journal of Fish Biology* 55 (2) : 301-315.
- Gerhardt, A. 1994. Short term toxicity of iron (Fe) and lead (Pb) to the mayfly *Leptophlebia marginata* (L.) (Insecta) in relation to freshwater acidification. *Hydrobiologia* 284(2): 157-168
- Gerlach, G. & A. van der Spiegel. 1992. Rapport visserijkundig onderzoek Roversheideplas te Reuver. Uitgevoerd in opdracht van Hengelsportvereniging De Forel. OVB, Nieuwegein. OVB-Beheersvoorlichtingsrapport VO 1662-01.

---

\* Bijkomend probleem is dat de natuurlijke concentratie in Nederland soms al hoger is dan 1,0 mg Fe/ml (zo meldt waterschap Zuiderzeeland bijvoorbeeld op zijn website dat het gemiddelde ijzergehalte in de Flevolandse wateren 4,3 mg/l bedraagt!)



- Gonzalez, R. J., Grippo, R. S. & Dunson, W.A. 1990. The disruption of sodium balance in brook charr, *Salvelinus fontinalis* (Mitchill), by manganese and iron. *Journal of Fish Biology* 37(5): 765-774.
- Gregorovic, G., Kralj-Klobucar, N., & Kopjar, N. 2008. A histological and morphometric study on the tissue and cellular distribution of iron in carp *Cyprinus carpio* L. during chronic waterborne exposure. *Journal of Fish Biology* 72(7): 1841-1846.
- Immers, A., L. Bakker, B. Ibelings, E. van Donk, G. ter Heerdt & J. Geurts. 2011. IJzersuppletie in Terra Nova. Implicaties voor de biota.  
[http://www.watermozaiek.nl/images/7/7d/Lezing A. Immers biota symposium ijzersuppletie 12-2011.pdf](http://www.watermozaiek.nl/images/7/7d/Lezing_A.Immers_biota_symposium_ijzersuppletie_12-2011.pdf)
- Lamers, L.P.L. 2001. Tackling biogeochemical questions in peatlands. Proefschrift Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Linton, T.K., M.A.W. Pacheco, D.O. McIntyre, W. H. Clement & J. Goodrich-Mahoney. 2007. Development of bioassessment-based benchmarks for iron. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(6): 1291-1298.
- Phippen, B.W., Horvath, C., Nordin, R. & Nagpal, N. 2008. Ambient water quality guidelines for iron. Ministry of Environment Province of British Columbia. Canada.  
[http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/iron/iron\\_overview.pdf](http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/iron/iron_overview.pdf)
- Schouten, W.J. 1999. Visserijbeheerplan Nieuwkoopse Plassen 2000 – 2010. OVB, Vissersvereniging Nieuwkoop en Noorden. Nieuwegein Visstandbeheerplan 2016-04/1997.
- Svobodová, Z., B. Vykusová & J. Máchová. 1991. Intoxications of Fish. *In: Diagnostics, prevention and therapy of fish diseases and intoxications. Manual.* Z. Svobodová, B. Vykusová (eds.)  
<http://www.fao.org/docrep/field/003/AC160E/AC160E05.htm>
- Verberk, W.C.E.P., B.J.A. Pollux, P.J.J. van den Munckhof. 2004. Veranderingen in het beekdal-landschap van de Peelregio. *Natuurhistorisch Maandblad* 93 (12): 328-333.
- Waternet. 2008. IJzersuppletie in laagveenplassen (KRW08079) Projectvoorstel. Een mitigerende maatregel ter vervanging verdwenen ijzerrijke kwel.  
[http://www.stowa.nl/upload/agenda/Projectplan IJzeradditie%20Innovatieprogramma Kaderrichtlijn Water 2008%205.pdf](http://www.stowa.nl/upload/agenda/Projectplan_IJzeradditie%20Innovatieprogramma_Kaderrichtlijn_Water_2008%205.pdf)
- Van der Molen, D., Boers, P. & Evers, N. 2006. KRW-normen voor algemene fysisch-chemische kwaliteitselementen in natuurlijke wateren. *H2O* 25/26:31-33.

# Bijlage I: Acute ijzer LC50 waarden

Bron: Phippen *et al.*(2008)

Species	Iron conc. (mg/L)	Form of iron used	Test Duration	Other variables	Reference *	CCME reference score
Various fish spp.	0.1	Ferric sulphate	24 hours		Clark & Adams 1913 cited in Doudoroff and Katz 1953	2°
Various fish spp.	0.2	FeCl <sub>3</sub>		pH 7.2-7.4	Minkina 1946 cited in Doudoroff and Katz 1953	2°
Cyprinus carpio (3.5 cm long)	0.56-1.36	Not mentioned	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 7.1, D.O. 6.4	Alam and Maughan 1995	2°
Various fish spp.	0.9	Dissolved		pH 6.5-7.5, well aerated	Bandt 1938 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Cyprinus carpio (6.0 cm long)	1.22-2.25	Not mentioned	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 7.1, D.O. 6.4	Alam and Maughan 1995	2°
Various fish spp.	1.28	Ferrous sulphate	24 hours		Clark & Adams 1913 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Eels	4.9	FeCl <sub>3</sub>	50 hours	T=20°C-22°C	Oshima 1931 cited in Doudoroff and Katz 1953	
<i>Tilapia mossambica</i>	6.5	Dissolved	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Daphnia magna</i>	9.6	Fe (III)	48 hr LC <sub>50</sub>		Biesinger and Christensen 1972	2°
<i>Cyclops viridis</i>	11.8	Dissolved	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Daphnia</i>	11.5	Fe sulphate	96 hour LC <sub>50</sub>		Randall <i>et al</i> 1999	2°
Eels	12.7	FeCl <sub>2</sub>	50 hours	T=20°C-22°C	Oshima 1931 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Eels	14.3	KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25 hours	T=20°C-22°C	Oshima 1931 cited in Doudoroff and Katz 1953	
<i>Cyclops viridis</i>	15.6	Dissolved	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Cyclops viridis</i>	17.4	Dissolved	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 8.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Bufo boreas</i>	20-30		Lethal limit		Porter and Hakanson 1976; cited in Freda 1991	
<i>Salmo trutta</i>	28	Total	96 hr LC <sub>50</sub>		Dalzell and Macfarlane 1999	2°
<i>Cyclops viridis</i>	33.2	Dissolved	96 hr LC <sub>50</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Cyclops viridis</i>	35.2	Dissolved	96 hr LC <sub>50</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Cyclops viridis</i>	36.0	Dissolved	96 hr LC <sub>50</sub>	pH 8.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Cyclops viridis</i>	50.6	Dissolved	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Cyclops viridis</i>	54.0	Dissolved	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Branchiura</i>	55	Dissolved	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 8.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Cyclops viridis</i>	63.4	Dissolved	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 8.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Tilapia mossambica</i>	73.6	Dissolved Fe	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	81.1	Fe <sup>3+</sup>	48 hr LC <sub>50</sub>		Furmanska cited in Martin and Holdich 1986	
<i>Tilapia</i>	83.2	Dissolved	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Tilapia</i>	92.8	Dissolved	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	95	Fe <sup>2+</sup>	96 hr LC <sub>50</sub>	pH 6.75, hardn 50 mg/L	Martin and Holdich 1986	2°
<i>Tilapia mossambica</i>	99.4	Dissolved Fe	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 8.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Leptophlebia</i> (mayfly)	106.3	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 7	Gerhardt 1994	2°
<i>Tilapia mossambica</i>	118	Dissolved Fe	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 8.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Tilapia mossambica</i>	119.6	Dissolved Fe	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°

Vervolg bijlage I

Species	Iron conc. (mg/L)	Form of iron used	Test Duration	Other variables	Reference *	CCME reference score
<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	120	Fe <sup>3+</sup>	96 hr LC <sub>50</sub>	pH 6.75, hardness 50 mg/L	Martin and Holdich 1986	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	124	Fe <sup>3+</sup>	96 hr LC <sub>50</sub>		Martin and Holdich 1986	2°
<i>Tilapia mossambica</i>	128.5	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
Brook trout	133	Ferrous sulphate	24 hours		Belding 1927 cited in Doudoroff and Katz 1953	
<i>Tilapia mossambica</i>	136.8	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 8.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	143	Fe <sup>3+</sup>	48 hr LC <sub>50</sub>	pH 6.75, hardness 50 mg/L	Martin and Holdich 1986	2°
<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	160	Fe <sup>3+</sup>	48 hr LC <sub>50</sub>	pH 6.75, hardness 50 mg/L	Martin and Holdich 1986	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	183	Fe <sup>3+</sup>	48 hr LC <sub>50</sub>	pH 6.75, hardness 50 mg/L	Martin and Holdich 1986	2°
<i>Branchiura soerbyi</i>	250	Fe <sup>3+</sup>	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	255.9	Fe <sup>2+</sup>	50 hour LC <sub>50</sub>	pH 4.5, organisms from non-polluted site	Maltby <i>et al.</i> 1987	2°
<i>Branchiura soerbyi</i>	290	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>5</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	383.2	Fe <sup>3+</sup>	50 hour LC <sub>50</sub>	pH 4.5, from polluted site	Maltby <i>et al.</i> (1987)	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	430.5	Fe <sup>3+</sup>	50 hour LC <sub>50</sub>	pH 6.0, from non-polluted site	Maltby <i>et al.</i> (1987)	2°
<i>Branchiura</i>	446	Fe <sup>3+</sup>	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 8.5	Mukhopadhyay and Konar	2°
<i>Asellus aquaticus</i>	466.9	Fe <sup>2+</sup>	50 hour LC <sub>50</sub>	pH 6.0, from polluted site	Maltby <i>et al.</i> 1987	2°
<i>Branchiura</i>	560	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar	2°
<i>Branchiura soerbyi</i>	580	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>50</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Branchiura soerbyi</i>	830	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 7.0	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Branchiura soerbyi</i>	835	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 8.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
<i>Branchiura soerbyi</i>	920	Fe <sup>2+</sup>	96 hour LC <sub>95</sub>	pH 6.5	Mukhopadhyay and Konar 1984	2°
Goldfish	1000	Ferrous sulphate	2-10 hours	pH 6.4, hard H <sub>2</sub> O	Ellis 1937 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Very young carp	1000	Ferrous sulphate	48 hours		Dyk 1942 cited in Doudoroff and Katz 1953	

2° - secondary by the CCME definition

## Bijlage II: Chronische ijzer LC50 waarden

Bron: Phippen *et al.* (2008)

Species	Iron conc. (mg/L)	Form of iron used	Test Duration	Other variables	Reference *	CCME reference score
Rainbow trout spermatozoa	0.005	Fe <sup>3+</sup>	40 minutes – reduced fertility		Billard and Roubaud 1985	1°
<i>Ephemera subvaria</i> (a mayfly)	0.32	Fe <sup>3+</sup>	Mean tolerance limit	temp 18.5 °C; D.O. 8.0 mg/L; pH ~7.25; alkalinity ~50.0 mg/L; acidity ~6.0-12.0 mg/L; hardness 53.0 mg/L	Warnick and Bell 1969	2°
Brook char	1.0	Fe <sup>3+</sup>	48-hrs - decrease in body [Na]	14°C	Gonzalez <i>et al.</i> 1990	1°
Fathead minnows	1.5	Fe <sup>3+</sup>	Reduced hatchability of eggs		Smith <i>et al.</i> 1973	1°
Common shiners	1.54	Fe <sup>3+</sup>	4-6 weeks – reduced blood sugar		Brenner <i>et al.</i> 1976	1°
Pike & tench	1.9	Dissolved iron	“Harmful”	pH 6.7	Schaeperclaus 1941 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Brown trout	2.0	Fe <sup>3+</sup>	72-hours: gill damage	pH 5.0-6.0	Peuranen <i>et al.</i> 1994	1°
<i>Daphnia magna</i>	4.38	Fe (III)	16% reproductive impairment		Biesinger and Christensen 1972	2°
<i>Daphnia</i>	4.5	Fe (III)			Randall <i>et al.</i> 1999	
<i>Daphnia magna</i>	5.2	Fe (III)	50% reproductive impairment		Biesinger and Christensen 1972	2°
<i>Daphnia magna</i>	5.9	Fe (III)	3 week LC <sub>50</sub>		Biesinger and Christensen 1972	2°
Goldfish	10	FeCl <sub>3</sub>	4 days did not kill	pH 5.0, soft H <sub>2</sub> O	Ellis 1937 cited in Doudoroff and Katz 1953	
<i>Acroneuria lycorias</i> (a stonefly)	16.0	Fe <sup>3+</sup>	9-day LC <sub>50</sub>	temp 18.5 °C; D.O. 8.0 mg/L; pH ~7.25; alkalinity ~50.0 mg/L; acidity ~6.0-12.0 mg/L; hardness 53.0 mg/L	Warnick and Bell 1969	2°
<i>Hydropsyche betteni</i> (a caddisfly)	16.0	Fe <sup>3+</sup>	7-day LC <sub>50</sub>	temp 18.5 °C; D.O. 8.0 mg/L; pH ~7.25; alkalinity ~50.0 mg/L; acidity ~6.0-12.0 mg/L; hardness 53.0 mg/L	Warnick and Bell 1969	2°
Black bass & bluegill sunfish	50	Ferrous sulphate	7 days = no kill	pH 6.6	Sanborn 1945 cited in Doudoroff and Katz 1953	
<i>Leptophlebia</i> (mayfly)	70	Fe <sup>3+</sup>	Lost escape behaviour	pH 7	Gerhardt 1994	
Goldfish	100	FeCl <sub>3</sub>	4 days did not kill	pH 5.5, hard H <sub>2</sub> O	Ellis 1937 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Black bass & bluegill sunfish	100	Ferrous sulphate	2.5-7 days	Tap water, pH 6.4	Sanborn 1945 cited in Doudoroff and Katz 1953	
Goldfish	100	Ferrous sulphate	7 days = no kill	pH 6.7-6.4	Sanborn 1945 cited in Doudoroff and Katz 1953	

Aanvullende data (acuut en chronisch)

soort	concentratie	type toxiciteit	auteur(s)
Forel ( <i>Salmo trutta</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>0,05 mg opgelost Fe/l (bij commerciële Fe(III)sulfaat)</li> <li>0,24 mg opgeloste Fe/l bij analytisch zuivere Fe(III)sulfaat</li> </ul>	LC50 (96 uur)	Dalzell & Macfarlane (1999)
Bronforel	1,75 mg/l bij pH 7,0 0,48 mg/l bij pH 6,0 0,41 mg/l bij pH 5,5.	LC50	Decker & Menendez, 194 in Gonzalez <i>et al.</i> , 1990
Karper	1 mg Fe-dextran/l (= ijzersulfaat)	Significante accumulatie in de lever en histologische veranderingen na 77 dagen	Gregorovic <i>et al.</i> 2008

## Bijlage III: Toegepaste normen

**Waterkwaliteitsnormen voor ijzer – ter bescherming tegen chronische toxiciteit (bron: Bury *et al.*, 2011)**

Land	concentratie
Groot Brittannië	1 mg Fe/l (opgelost)
USA	1 mg Fe/l (totaal)
Canada	0,3 mg Fe/l (totaal)

Toegepaste norm	soort	concentratie	auteur(s)
kweeknorm	Karperachtigen Zalmachtigen	<0,2 mg opgelost Fe/l <0,1 mg opgelost Fe/l	Svobodová <i>et al.</i> , 1991
'kritisch' 'gevaarlijk' 'dodelijk'	inschatting normen vissen algemeen	0,1-0,2 mg/l 0,5 mg/l >1,0 mg/l	Berten (1990 <i>in</i> Verberk <i>et al.</i> 2004)