



WAGENINGEN UR

For quality of life

Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A

Een literatuurstudie naar processen

H.J. De Lange
C.C.F. De Wit
J. Harmsen
A.A. Koelmans

Alterra-rapport 1404, ISSN 1566-7197



Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A

Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A

Een literatuurstudie naar processen

H.J. De Lange¹

C.C.F. De Wit¹

J. Harmsen^{1,2}

A.A. Koelmans²

¹ Alterra

² Leerstoelgroep Aquatische Ecologie en Waterkwaliteitsbeheer, Wageningen Universiteit

Alterra-rapport 1404

Alterra en Wageningen Universiteit, Wageningen, 2006

REFERAAT

De Lange H.J., C.C.F. De Wit, J. Harmsen, A.A. Koelmans 2006. *Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A. Een literatuurstudie naar processen*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1404. 56 blz. ; 5 fig.; 7 tab.; 94 ref.

In het project 'Nalevering waterbodems' is het proces van nalevering van verontreinigingen vanuit sediment naar oppervlaktewater onderzocht. In dit rapport wordt het literatuuronderzoek naar processen beschreven, waarmee een 'state-of-the-art' overzicht gegeven wordt van de huidige kennis.

Nalevering wordt door meerdere processen bepaald, met ieder een karakteristieke transportsnelheid. Actieve sediment transportprocessen, waarbij een verontreiniging door de bulk beweging van sediment of poriewater verplaatst wordt, leveren de grootste bijdrage aan nalevering. Dit zijn resuspensie, andere vormen van sedimentverplaatsing en bioturbatie. Voor transport in de opgeloste fase is turbulente dispersie een belangrijk proces.

Nalevering kan versterkt optreden door plots optredende sterke resuspensie (bijvoorbeeld bij piekafvoer), in windgevoelige locaties, en bij aanwezigheid van (veel) brasem.

Trefwoorden: bioturbatie, diffusie, KRW, metalen, nalevering, nutriënten, PAKs, PCBs, resuspensie, sediment, sorptie, verontreinigde waterbodem

ISSN 1566-7197

Dit rapport is digitaal beschikbaar via www.alterra.wur.nl. Een gedrukte versie van dit rapport, evenals van alle andere Alterra-rapporten, kunt u verkrijgen bij Uitgeverij Cereales te Wageningen (0317 46 66 66). Voor informatie over voorwaarden, prijzen en snelste bestelwijze zie www.boomblad.nl/rapportenservice.

© 2006 Alterra

Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland

Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
1.1 Probleemstelling	11
1.2 Doelstelling onderzoek	12
1.3 Leeswijzer rapport	13
2 Processen van nalevering	15
2.1 Sediment	15
2.1.1 Inleiding	15
2.1.2 Processen	16
2.1.3 Transportsnelheden	22
2.2 Eigenschappen van de verontreiniging	23
2.2.1 Metalen	24
2.2.2 Organische verontreinigingen met $\log K_{ow} < 4$	26
2.2.3 Organische verontreinigingen met $\log K_{ow} \geq 4$	27
2.2.4 Nutriënten	29
2.3 Belangrijke omgevingsfactoren	31
2.3.1 Type watersysteem	31
2.3.2 Samenstelling sediment	32
2.3.3 Veranderingen in redox/zuurstof	32
2.3.4 Veranderingen in pH	33
2.3.5 Veranderingen in saliniteit	33
2.3.6 Veranderingen in temperatuur	34
2.3.7 Dynamiek: wind, golven en stroming	34
2.4 Interactie met biota	36
3 Voorbeelden van fluxen	39
3.1 Veldstudies	39
3.2 Modelstudies	39
4 Synthese	45
Literatuur	49

Woord vooraf

Voorliggend rapport is het resultaat van een literatuurstudie naar de processen van nalevering van verontreinigende stoffen vanuit de waterbodem. Dit rapport vormt samen met Alterra-rapport 1405, waarin een beoordelingsstrategie wordt gegeven om nalevering te meten, het resultaat van een initiërend onderzoek naar nalevering uit waterbodems.

Het onderzoek is uitgevoerd door Alterra in samenwerking met Wageningen Universiteit. De Alterra bijdrage is geleverd vanuit het team Ecotoxicologie (Marieke de Lange en Christian de Wit) en het team Integraal Waterbeheer (Joop Harmsen). De bijdrage vanuit Wageningen Universiteit is geleverd door de leerstoelgroep Aquatische Ecologie en Waterkwaliteitsbeheer (Joop Harmsen en Bart Koelmans).

Opdrachtgever van het onderzoek is het RIKZ, onze dank gaat uit naar de leden van het projectteam, Cor Schipper (RIKZ), Leonard Osté (RIZA), Hannie Maas (RIZA), Saa Kabuta (RIKZ) en John Hin (RIKZ) voor hun stimulerende bijdrage gedurende het project.

Verschillende personen vanuit Rijkswaterstaat hebben commentaren geleverd op de conceptversie, waarvoor onze dank: Dick Vethaak (RIKZ), Martine van den Heuvel-Greve (RIKZ), Saa Kabuta (RIKZ), Remi Laane (RIKZ), Cor Schipper (RIKZ), John Hin (RIKZ), Hannie Maas (RIZA), Kees-Jan Meeuse (Rijkswaterstaat Zeeland) en Paul van Noort (RIZA).

Tenslotte gaat onze dank uit naar Marcel Klinge (Witteveen & Bos) en Rob Portielje (RIZA) voor het leveren van specifieke informatie.

Samenvatting

De Nederlandse waterbodem is op veel locaties vervuild. Er is sprake van een grauwsluier van verontreiniging, met lokale hotspots. Nalevering van verontreinigingen vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater kan optreden en resulteren in verminderde waterkwaliteit. Dit proces van nalevering van verontreinigingen vanuit de waterbodem is nog onvoldoende gekwantificeerd. Vanuit de beheersoptiek bestaat er behoefte aan meer inzicht in de nalevering van stoffen en het effect op het wel of niet halen van de chemische of ecologische doelstellingen van de Kaderrichtlijn Water voor het waterlichaam.

Het proces van nalevering van verontreinigingen is onderzocht in het project 'Nalevering waterbodems'. Hoofddoel van dit project is het opstellen van een strategie waarmee beoordeeld kan worden of nalevering van stoffen vanuit de waterbodem een belangrijke verontreinigingsbron vormt die (mede) leidt tot normoverschrijding in het oppervlaktewater (chemische doelstelling KRW) of tot het niet bereiken van een goede ecologische toestand (ecologische doelstelling KRW). De beschikbare kennis hierover is beschreven in 2 rapporten. In (onderhavig) deelrapport A wordt het literatuuronderzoek naar processen beschreven, waarmee een 'state-of-the-art' overzicht gegeven wordt van de huidige kennis. Deelrapport B (Alterra-rapport 1405) beschrijft het voortschrijdend inzicht en geeft een handreiking hoe de wetenschappelijke- en praktijkkennis te vertalen is naar een strategie die in de praktijk toepasbaar is.

Processen

De belangrijkste processen waarmee verontreinigingen vanuit het sediment naar het sediment/water grensvlak worden getransporteerd zijn de volgende:

1. adsorptie/desorptie processen tussen sediment deeltjes en poriewater
2. moleculaire diffusie in microporiën en in het interstitieel poriewater
3. advectief transport door grondwaterstroming
4. turbulente dispersie aan het grensvlak
5. gefaciliteerd transport door natuurlijke colloïdale deeltjes in het poriewater
6. sedimentatie en resuspensie
7. bioturbatie en bio-irrigatie processen

Deze processen hebben ieder een karakteristieke transportsnelheid. In het algemeen leveren actieve sediment transportprocessen, waarbij een verontreiniging door de bulk beweging van sediment of poriewater verplaatst wordt, de grootste bijdrage aan nalevering.

Omgevingsvariabelen

Metalen binden onder aërobe condities aan de lutum fractie, Fe- en Mn-oxides en aan organisch materiaal (OM). Onder anaërobe (gereduceerde) condities overheersen bij metalen de precipitatiereacties, met name met sulfiden. Voorts zullen metalen zich aan opgelost OM in poriewater binden en aan andere complexvormers (chloride,

sulfaat, carbonaten). De beschikbaarheid van metalen wordt door fysisch-chemische en biologisch-chemische condities van het sediment bepaald. Drie belangrijke variabelen hierin zijn de pH, de redox potentiaal en de aan-/afwezigheid van ligandes.

De binding van hydrofobe verontreinigingen is met name aan het OM in sediment en poriewater. Sorptie en desorptie verlopen in twee of drie kinetische fasen. Voor de sorptieprocessen is het type OM van belang, met name het roetgehalte (BC), het oliegehalte en het kerogeen gehalte.

Naleveringsfluxen

Het daadwerkelijk *in situ* meten van fluxen van individuele stoffen is technisch lastig. Er wordt veel gebruik gemaakt van modelbenaderingen om een inschatting van de nalevering te kunnen maken. Een vergelijk van literatuurgegevens laat zien dat er in veldstudies veel gebruikt wordt gemaakt van een sedimentklok ('benthic chamber'). Er zijn veel voorbeelden van studies naar nalevering van metalen en nutriënten, vooral in mariene systemen. Er is slechts een enkele studie gevonden waarin *in situ* meting van hydrofobe verontreinigingen wordt gerapporteerd. De range aan gemeten flux is groot. In de meeste studies wordt een naleveringsflux waargenomen, voor metalen worden ook vastleggingsfluxen gerapporteerd.

Modelstudies zijn vooral gericht op het beschrijven van hydrofobe verontreinigingen en nutriënten en zijn vooral gericht op zoetwater systemen. De meeste studies combineren modelberekeningen met laboratorium metingen aan een core uit het veld. Een andere veelgebruikte benadering is een systeemgericht model, waarmee een massabalans met vrachten voor een compleet systeem verkregen kan worden.

Concluderende opmerkingen

De belangrijkste processen die voor nalevering kunnen zorgen zijn resuspensie en andere vormen van sedimentverplaatsing, en bioturbatie. Voor transport in de opgeloste fase is turbulente dispersie een belangrijk proces.

Nalevering kan versterkt optreden door plots optredende sterke resuspensie (bijvoorbeeld bij piekafvoer), in windgevoelige locaties, en bij aanwezigheid van (veel) brasem.

1 Inleiding

1.1 Probleemstelling

Vervuiling van de waterbodem is een wijdverspreid probleem in Nederland. Er is sprake van een grauwsluier van verontreiniging, met lokale hotspots. Binding aan waterbodemdeeltjes zorgt ervoor dat niet alle verontreinigingen¹ beschikbaar komen in het oppervlaktewater. Nalevering van verontreinigingen vanuit de waterbodem kan onder bepaalde omstandigheden optreden en resulteren in verminderde waterkwaliteit.

In de Kaderrichtlijn Water (KRW) wordt per waterlichaam de milieudoelstelling vastgelegd en moet worden aangegeven welke maatregelen genomen worden om de KRW-doelstellingen te bereiken. Het proces van nalevering van verontreinigingen vanuit de waterbodem is nog onvoldoende gekwantificeerd. Vanuit de beheersoptiek bestaat er behoefte aan meer inzicht in de nalevering van stoffen vanuit de waterbodem, en het effect op het wel of niet halen van de chemische of ecologische doelstellingen voor het waterlichaam.

De nalevering van verontreiniging vanuit de waterbodem is een fysisch proces. De effecten die optreden kunnen vanuit een chemische en/of biologische invalshoek bestudeerd worden. Belangrijke aspecten in de biologische invalshoek zijn bioturbatie, vorming biofilm, microbiële processen, en hun effect op aërobie/anaërobie en redoxcondities. Aangenomen wordt dat voor hydrofobe organische verontreinigingen (HOCs) de (trage) desorptie snelheidsbepalend zal zijn. Nalevering van metalen gebeurt met name door het oplossen van mineralen, of het decomplexeren van organische of anorganische oppervlakken. Samen met biologische processen (bijvoorbeeld voedselinname) en toxicokinetische processen (transport naar een receptor site) bepaalt de naleveringsflux de biobeschikbaarheid van een stof voor een organisme. Omgekeerd kan de biobeschikbaarheid van een stof beschouwd worden als een maat voor de (potentiële) nalevering. Ecologische risico's van stoffen berusten op blootstelling aan biologisch beschikbare fracties van sedimentgebonden verontreinigingen. Bij die beschikbaarheid speelt de flux van waterbodem naar de waterkolom een belangrijke rol.

De kinetiek van nalevering wordt door chemische en biologische processen beïnvloed. De processen bepalen samen de hoeveelheid van een stof die kan diffunderen vanuit het sediment in de waterfase, dit is de flux (hoeveelheid per tijdseenheid per oppervlakte-eenheid). Deze flux is locatiespecifiek. Methoden om de nalevering te bepalen moeten dus locatiespecifiek toegepast kunnen worden.

¹ Met 'verontreiniging' of 'contaminant' wordt een stof bedoeld waarvan de concentratie verhoogd is ten opzichte van de natuurlijke achtergrondconcentratie. In dit rapport wordt de term 'verontreiniging' gebruikt.

1.2 Doelstelling onderzoek

Doel van het project ‘Nalevering waterbodems’ is het opstellen van een strategie waarmee beoordeeld kan worden of nalevering van stoffen vanuit de waterbodem een belangrijke verontreinigingsbron vormt die (mede) leidt tot normoverschrijding in het oppervlaktewater (chemische doelstelling KRW) of tot het niet bereiken van een goede ecologische toestand (ecologische doelstelling KRW). De beschikbare kennis hierover is beschreven in 2 rapporten: voorliggend deelrapport A en deelrapport B.

In dit rapport wordt het literatuuronderzoek naar processen beschreven, waarmee een ‘state-of-the-art’ overzicht gegeven wordt van de huidige kennis. Deelrapport B beschrijft het voortschrijdend inzicht en geeft een handreiking hoe de wetenschappelijke- en praktijkkennis te vertalen is naar een strategie die in de praktijk toepasbaar is.

Deze literatuurstudie richt zich op de chemische en fysische processen van nalevering vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater. De mogelijke nalevering via bioaccumulatie in de voedselketen wordt wel benoemd maar is niet verder bestudeerd. De nalevering van verontreinigingen die gebonden blijven aan geresuspendeerde sedimentdeeltjes wordt buiten beschouwing gelaten.

In de literatuurstudie wordt een aantal verontreinigingen besproken. De selectie is gebaseerd op prioritaire verontreinigingen en overige relevante stoffen in KRW-kader, die sterk aan sediment binden. Dit omvat de ‘conventionele’ verontreinigingen PAKs, PCBs, metalen en nutriënten. Daarnaast wordt een aantal ‘nieuwe’ verontreinigingen besproken: perfluor verbindingen, organotinverbindingen, ftalaten, alkylfenolen, gebromeerde verbindingen en chlooralkanen.

De processen worden beschreven vanuit een systeem gerichte benadering. Verschillen tussen zoet/zout spelen een beperkte rol hierin.

De volgende onderzoeksvragen hebben als leidraad gefungeerd in het literatuur onderzoek:

- Wat zijn de processen die voor nalevering van stoffen vanuit de waterbodem aan het oppervlaktewater kunnen zorgen?
- Op welke ruimtelijke schaal en tijdschaal manifesteren deze processen zich in de rijkswateren?
- Op welke ruimtelijke schaal (inclusief diepte) en tijdschaal moet nalevering worden beoordeeld, rekening houdend met de eisen vanuit de Kaderrichtlijn Water?
- Wat zijn de situaties qua type rijkswater die – met het oog op de kwantificering van nalevering – onderscheiden dienen te worden?
- Welke clustering van KRW-watertypen kunnen we met het oog op de kwantificering hanteren?

1.3 Leeswijzer rapport

Hoofdstuk 2 geeft een beschrijving van de processen die van invloed zijn op naleveringsfluxen, en de specifieke invloed van verontreinigingen en omgevingsvariabelen hierop.

In Hoofdstuk 3 worden voorbeelden van fluxen gegeven, verkregen uit veldstudies en uit modelstudies.

Tenslotte wordt in Hoofdstuk 4 een synthese van de onderzoeksresultaten gegeven aan de hand van de onderzoeksvragen.

2 Processen van nalevering

2.1 Sediment

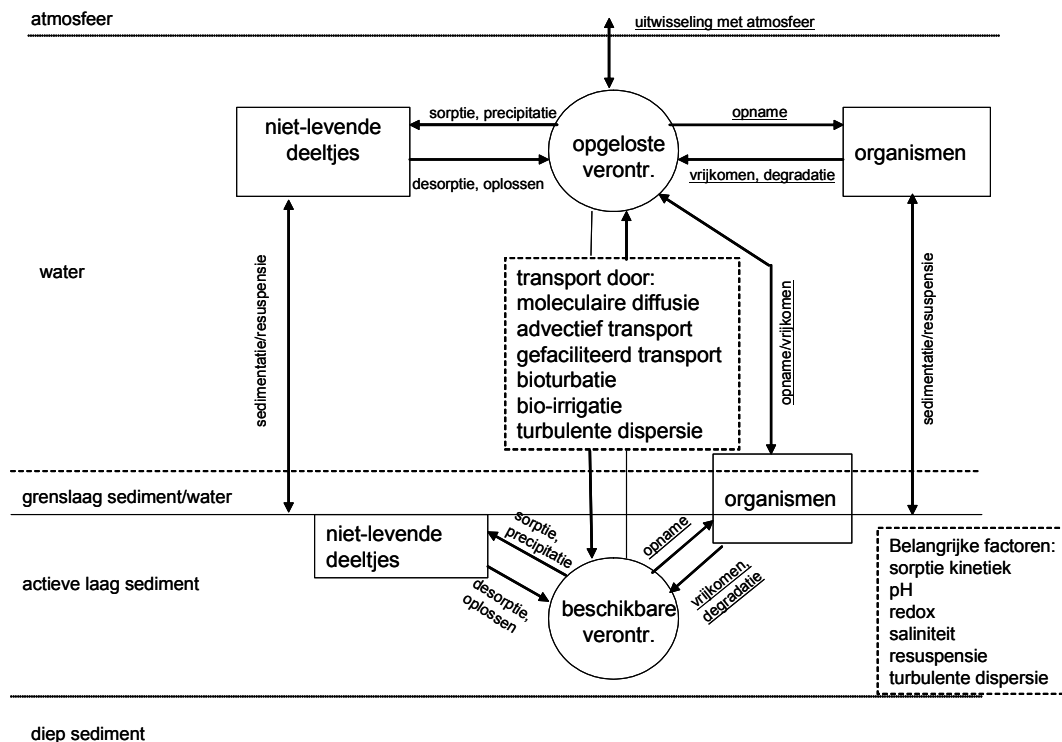
2.1.1 Inleiding

Sediment bestaat uit een verzameling deeltjes en fasen. De belangrijkste zijn kleimineralen, ijzer- en mangaanoxiden, carbonaten, organisch stof (zoals humus), en biotische bestanddelen (schimmels, bacteriën, algen en zoöbenthos). Sediment is volledig verzadigd met water. In het algemeen fungeert sediment als een 'bezinkput' voor hydrofobe organische verontreinigingen, zware metalen en fosfaat. De verschillende bestanddelen van het sediment hebben elk een specifieke affiniteit voor verontreinigingen en nutriënten.

De lotgevallen van verontreinigingen en nutriënten in het sediment worden door drie categorieën processen bepaald: sorptie, transport, en afbraak. Deze studie zal niet ingaan op afbraakprocessen waarmee verontreinigingen kunnen verdwijnen uit het systeem.

In het sediment worden verontreinigingen door middel van verschillende processen getransporteerd naar het sediment-water grensvlak, en van daaruit naar het water (Figuur 1). Deze processen worden in de volgende paragraaf verder besproken:

1. adsorptie/desorptie processen tussen sediment deeltjes en poriewater
2. moleculaire diffusie microporiën en in het interstitieel poriewater
3. advectioneel transport door grondwaterstroming
4. turbulente dispersie aan het grensvlak
5. gefaciliteerd transport door natuurlijke colloïdale deeltjes in het poriewater
6. sedimentatie en resuspensie
7. bioturbatie en bio-irrigatie processen.



Figuur 1: Processchema; processen die onderstreept zijn, worden niet nader behandeld in dit rapport.

2.1.2 Processen

Sorptie

Sorptie is het proces waarbij een stof zich bindt aan een vaste fase. Met adsorptie wordt de binding op een twee-dimensionaal vlak bedoeld (aan een deeltje), met absorptie de opname in een drie-dimensionale matrix (in een deeltje).

Hydrofobe organische verontreinigingen (HOC = hydrophobic organic contaminant) zullen zich in een sediment-water systeem vooral binden aan de organische fractie van het sediment. Voor sedimenten met meer dan 1% organisch materiaal is sorptie aan de minerale fase verwaarloosbaar (Schwarzenbach *et al.*, 1993). Het adsorptie-evenwicht aan de organische fractie kan beschreven worden met een 'dual-mode' adsorptie model (Cornelissen *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006). Dit model combineert lineaire partitie aan amorphe koolstof fracties in het sediment, met niet-lineaire adsorptie aan 'black carbon' (BC: roet, houtskool) of kerokeen in het sediment. In de meeste sedimenten domineert de binding aan BC het sorptieproces. Het dual mode model geeft de concentratie die zich in de waterfase kan bevinden bij evenwicht.

Het transport door moleculaire diffusie wordt vertraagd doordat de verontreiniging adsorbeert aan het sediment. Transport in sediment is zeer langzaam, waardoor de afgelegde weg per tijdseenheid klein is. Bosma *et al.* (1997) geven aan dat micro-organismen alleen die PAK moleculen afbreken die zich binnen een afstand van 100

μm bevinden. Harmsen (2004) laat zien dat PAKs in deeltjes vanaf 1 mm als immobiel moeten worden beschouwd. Deze 1 mm kan als maximaal af te leggen weg per jaar gezien worden voor sterk hydrofobe verontreinigingen. In evenwichtssituatie kan dan alleen de bovenste 1 mm naleveren aan het oppervlaktewater.

De binding van metalen aan het sediment verloopt via oppervlakte complexering aan de minerale en organische fractie en via precipitatie-reacties. Het resulterende sorptie evenwicht voor metalen wordt meestal beschreven met de vrije of totaal-opgeloste metaalconcentratie in het poriewater of met een conditionele distributiecoëfficiënt, die uit te drukken is als functie van thermodynamische evenwichtsconstanten. Waterbodems zijn echter vaak niet in evenwicht.

Diffusie

Moleculaire diffusie is het bewegen van moleculen van een hoge concentratie naar een lage concentratie, als gevolg van de Brownse beweging. De flux als gevolg van moleculaire diffusie kan beschreven worden met Fick's 1^e wet². Concentratieverschillen zijn de drijvende kracht hierachter.

Het adsorptie-desorptie evenwicht van verontreinigingen zal de beweging/flux van de moleculen als gevolg van diffusie vertragen, dit heet dan ook vertraagde diffusie ('retarded molecular diffusion'). In het sorptie/diffusie proces van hydrofobe verontreinigingen zijn verschillende kinetische fasen te onderscheiden. Recente inzichten laten zien dat de aard van het organisch materiaal de binding sterk kan beïnvloeden. Roetdeeltjes (black carbon, BC) in het sediment hebben een zeer sterke affiniteit voor platte HOC moleculen, zoals PAKs en platte PCBs (Allen-King *et al.*, 2002; Cornelissen *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006). In de desorptie kunnen verschillende kinetische fasen onderscheiden worden: een snelle fractie, langzame fractie en zeer langzame fractie (Figuur 2).

Diffusie van metalen en andere niet-hydrofobe stoffen verloopt grotendeels hetzelfde. Bijkomende processen voor metalen zijn naast oppervlakte adsorptie (surface complexation), de participatie in complexerings- en precipitatie-evenwichten.

Advectie

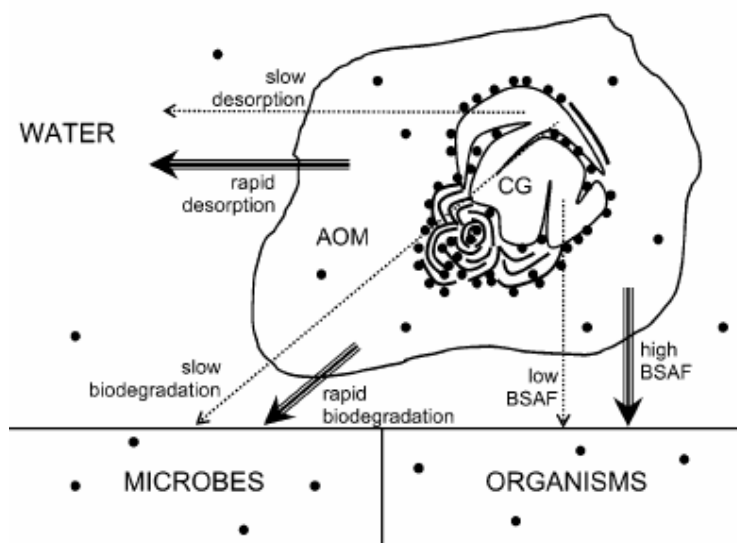
Advectie is het proces waarbij stoffen worden getransporteerd door de bulk stroming van een vloeistof of gas. In het sediment kunnen een aantal typen advectief transport worden onderscheiden:

- advectie als gevolg van grondwaterstroming (kwel of inzijging);
- advectie als gevolg van turbulente dispersie waardoor lokale drukverschillen op het sediment ontstaan. Dit speelt vooral een rol in ondiepe systemen waar wind- of stromingsgolven de bodem raken.

Advectief transport is in veel gevallen de grootste bijdrage aan de totale flux.

Door de getijdenbeweging kan er in wadplaten en ribbels een 'tidal pump' optreden: stromend water stuwt interstitieel water uit het sediment in het oppervlaktewater.

² $F = -D \delta C / \delta x$; waarin F = massa flux ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), C = concentratie (mol m^{-3}), D = moleculaire diffusie coëfficiënt ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).



Figuur 2: Schematisch overzicht van een sediment deeltje met de verschillende sorptieprocessen, opname in organisme en microbiële afbraak, de stippen geven organische moleculen weer (overgenomen uit Cornelissen *et al.*, 2005). CG = carbonaceous geosorbent, AOM = amorf organisch materiaal.

Gefaciliteerd transport door DOM

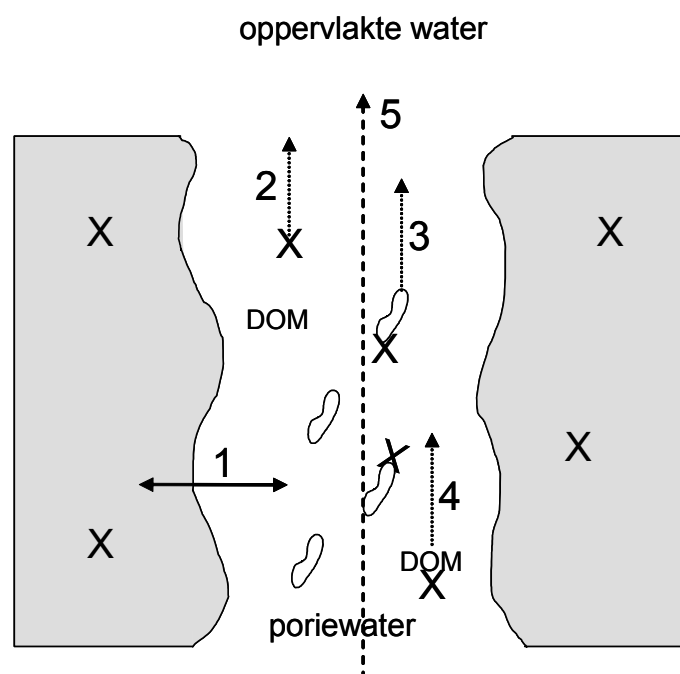
Verontreinigingen die zich aan de organische fractie van het sediment binden, zullen zich ook binden aan opgelost of colloïdaal organisch materiaal in het poriewater (DOM = dissolved organic matter). Dit wordt doorgaans gemeten als de concentratie opgelost organisch koolstof (DOC = dissolved organic carbon). Als het DOM minder mobiel of immobiel is, zal dit resulteren in een vertraagd transport door het poriewater. Binding aan de mobiele DOM fase geeft echter een extra transport route. Het molecuulgewicht van een DOM-molecuul is doorgaans veel groter dan van HOC-moleculen of metaal-moleculen, het transport zal daarom niet sneller zijn. De totale flux zal wel groter zijn omdat de totaal opgeloste concentratie (som van vrij opgelost en gebonden aan DOM) enorm toeneemt.

Het 'opgeloste' organisch materiaal is voornamelijk afkomstig van afbraakproducten van plant en dier, en bestaat uit grotere colloïde deeltjes en kleinere fulvo- en humuszuren. Het is nuttig om DOM onder te verdelen op grootte, aangezien de snelheid van transport afhangt van de grootte van het deeltje en er aanzienlijke verschillen zijn tussen diffusiesnelheden van kleine humuszuren en grote colloïde deeltjes. De operationele definitie van colloïden is 'niet-sedimenterende deeltjes tussen 0.002 en 0.45 μm ' (zie Valsaraj *et al.*, 1993; Reible *et al.*, 1991).

Gefaciliteerd transport is vooral van belang voor hydrofobe verontreinigingen, maar ook voor Cu. Voor organische verontreinigingen met $\log K_{ow} < 3$ wordt de flux nauwelijks vergroot door gefaciliteerd transport. Voor organische verontreinigingen met een $\log K_{ow}$ van 4 wordt de flux met 40% vergroot, voor $\log K_{ow} > 6$ wordt de flux vertienvoudigd (Næs *et al.*, 2001). De mate van toename hangt ook af van de DOC concentratie. Modelberekeningen laten zien dat bij toenemende DOC

concentratie in het poriewater, de verschillen in diffusiesnelheden afnemen. Bij een DOC concentratie van 100 mg l⁻¹ wordt de mogelijke flux van individuele PAKs (log K_{ow} tussen 4 en 7) van gelijke grootte (Harmsen, 2004). Het type organisch koolstof is ook van invloed. Sorptie en desorptie van PAKs en PCBs aan natuurlijk water met hoge concentratie DOM verloopt in tenminste twee fasen, wat suggereert dat er ook in opgelost organisch materiaal specifieke bindingsplekken zijn (Akkanen *et al.*, 2005). De K_{oc} van DOC is veelal (veel) lager dan van particulier OC (Krop *et al.*, 2001; Koelmans & Lijklema, 1992; Koelmans, 1995).

Het mechanisme van gefaciliteerd transport wordt geïllustreerd in Figuur 3. Diffusief transport in het poriewater van verontreinigingen wordt gedreven door de concentratiegradiënt van de opgeloste deeltjes. De verontreinigingdeeltjes die gebonden zijn aan colloïden, onttrekken zich aan deze gradiënt. De colloïden bewegen zich zowel met Brownse diffusie en met advectiestroming, en nemen zo de gebonden verontreiniging deeltjes mee over het sediment-water grensvlak (zie ook Valsaraj *et al.*, 1993).



Figuur 3: Illustratie transport in poriewater (naar Valsaraj *et al.*, 1993); X = verontreiniging; cijfers bij pijlen geven verschillende transportprocessen weer, zie tekst. Pijlen niet op schaal.

In Figuur 3 worden 5 pijlen weergegeven:

1. sorptie evenwicht tussen niet-mobiele sediment deeltjes en poriewater;
2. moleculaire diffusie van verontreiniging;
3. gefaciliteerd transport verontreiniging met colloïde;
4. gefaciliteerd transport verontreiniging met DOM;
5. advectief transport met waterstroming.

Sedimentatie en resuspensie

Als sedimentdeeltjes worden opgewerveld, kunnen gebonden verontreinigingen desorberen, mits de concentratie in de waterkolom lager is dan de evenwichtsconcentratie of de in het sediment heersende concentratie. De desorptiesnelheid hangt af van de grootte van de opgewervelde deeltjes en de vertraagde diffusiecoëfficiënt. Afhankelijk van de verblijftijd van opgewervelde deeltjes in het water, adsorptie aan planten en oppervlak sediment, en in hoeverre het desorptie evenwicht wordt bereikt in deze tijd, kan de desorptie vanaf geresuspendeerde deeltjes een belangrijke bijdrage leveren aan de naleveringsflux.

Als vuistregel kan de volgende benadering gehanteerd worden: sediment deeltjes hebben een ‘snelle’ fractie van *ca.* 20% die met een halfwaardetijd van uren desorbeert, en een trage fractie die in weken of maanden desorbeert.

De KRW toetst voor organische verontreiniging de totaal gehalten in het oppervlaktewater aan de norm, dus inclusief het deel wat aan het zwevend materiaal gebonden is. Voor het voldoen aan normen is de mate van desorptie van organische verontreinigingen dus niet relevant. De toetsing voor metalen gebeurt aan gefilterd water, dit omvat de vrij-opgeloste metalen maar ook de metalen gebonden aan anionen en colloïden. Desorptie vanaf vaste deeltjes speelt dan deels een rol in het al wel of niet voldoen aan de norm.

In de meeste Nederlandse watersystemen overheerst de sedimentatie ten opzichte van resuspensie. Hierdoor groeit de toplaag aan en als de actieve sediment laag gelijk blijft, verdwijnt de zelfde hoeveelheid als de aangroei (met inhoud) aan de onderkant van de actieve laag naar het diepere sediment. In extreme hoogwater situaties kan verontreinigd sediment geresuspendeerd worden en over grote afstanden getransporteerd worden (zie Ten Hulscher, 2005).

Resuspensie wordt verder behandeld in § 2.3.7.

Bioturbatie en bio-irrigatie

Het sediment herbergt een grote variëteit aan dierlijke en plantaardige organismen. De bovenste laag van het sediment wordt meestal continu gemengd door activiteit van benthische fauna, zoals schelpen en wormen. Deze activiteiten omvatten (in)graven, opname van sediment, defaecatie, constructie van buizen, en bio-depositie. De term ‘*bioturbatie*’ vat al deze activiteiten samen. Figuur 4 geeft een illustratie van de verschillende voedselopname- en verblijfsvormen van benthische fauna. Deze illustratie geeft ook aan dat de diepte tot waar organismen voorkomen verschilt per soort.

Door bioturbatie wordt het sediment en poriewater random gemengd, dit proces kan mathematisch beschreven worden op dezelfde wijze als moleculaire diffusie. In modeller studies wordt meestal een diepte van 10 cm gebruikt (*e.g.* Reible *et al.*, 1991), of een exponentieel afnemende activiteit (*e.g.* Koelmans *et al.*, 2000). Afhankelijk van de structuur van het sediment komen sommige wormen en muggenlarven soorten wel tot 50 cm diep voor. Modelberekeningen aan

transportsnelheden laten zien dat in laag dynamische systemen (zoals rivieren en estuaria) bioturbatie de grootste bijdrage levert aan de naleveringsflux (Reible *et al.*, 1991). Labexperimenten met drie PAK congenen waar het effect van bioturbatie door tubificidae werd bestudeerd, lieten een toename van de naleveringsflux zien met een factor 4 tot 6 (Reible *et al.*, 1996). Labexperimenten met verschillende PCBs en bioturbatie door tubificidae laten een maximale toename van flux zien door bioturbatie van 1.5 tot 2 keer (Koelmans *et al.*, in prep.).

Bio-irrigatie is het non-random transport van opgeloste stoffen als gevolg van het ventileren van gangen en holtes door organismen. (Tessier *et al.*, 1994). In mariene sedimenten gebeurt dit met name door polychaete wormen, crustacea en mollusken, in zoetwater sedimenten door oligochaete wormen, chironomiden larven en haften. De gangen en tunnels vergroten het sediment-poriewateroppervlak, en vergroten dus het oppervlak waar processen plaatsvinden. Het pompen van vers zuurstofrijk water door de gangen en tunnels dient de volgende doelen voor het organisme:

- zuurstof voor respiratie;
- het creëren van een geoxideerde zone, die bescherming biedt tegen gereduceerd sulfide.

Daarnaast treden de volgende effecten op:

- vergroten grensvlak geoxideerd milieu;
- transporteren van opgeloste stoffen uit de tunnels naar bovenstaand water;
- het dieper transporteren van zuurstof, sulfaat en nitraat (oxidanten);
- toename aërobe microbiële activiteit resulterend in toename nutriënten flux..

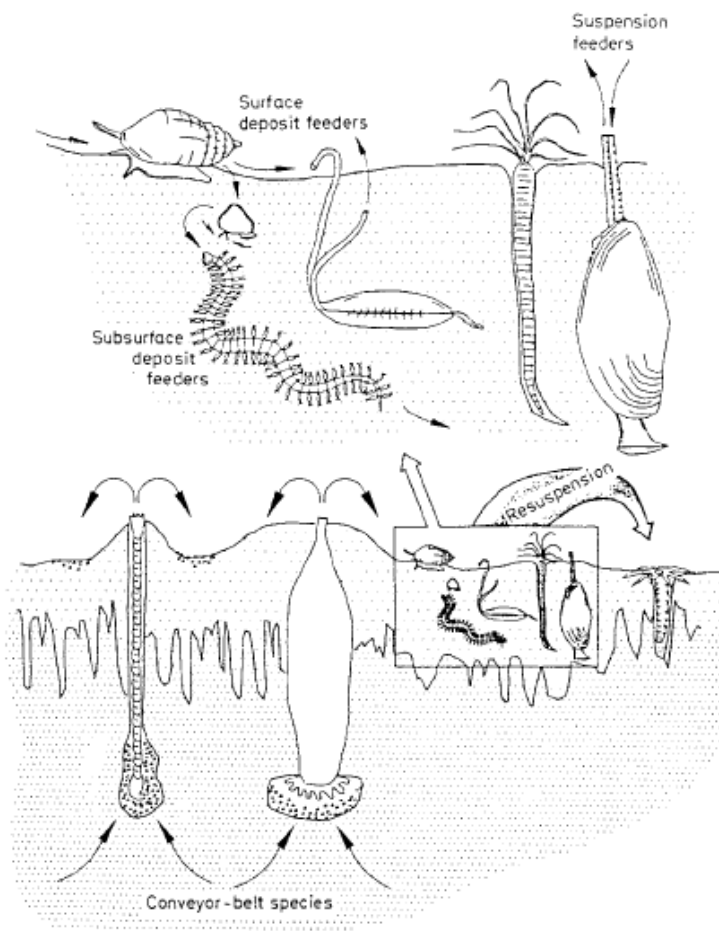
Doordat bio-irrigatie een non-random proces is en niet een diffuus proces, kan het niet met de wet van Fick beschreven worden, zoals bioturbatie. Het non-random karakter is moeilijk te modelleren. In de studie van Hamer & Karius (2005) wordt bio-irrigatie beschreven als een niet-lokale uitwisselingsfunctie, met afnemende intensiteit in de diepte. In hun modelberekeningen voor tributyltin neemt de flux van sediment naar water toe met een factor 10 als bio-irrigatie mee wordt gerekend (orde grootte toename van 10^{-6} naar 10^{-5} mol m⁻² jaar⁻¹).

Bio-irrigatie kan *in situ* of in het lab gemeten worden, door de hoeveelheid water die rondgepompt wordt te meten. Dit kan op verschillende manieren, bijvoorbeeld via overdruk metingen, meting van verstoring elektromagnetisch veld en deeltjes analyse (Riisgard & Larsen, 2005).

Foeragerende benthivore vis, zoals brasem en karper, kan meerdere effecten op het sediment hebben. Ten eerste woelt benthivore vis het sediment om bij het zoeken naar voedsel. Dit is een vorm van bioturbatie. Tevens wordt hiermee het consolidatie proces van het sediment verstoord, waardoor het gevoeliger is voor wind resuspensie (zie ook § 2.3.7).

Ten tweede neemt brasem grote happen sediment en neemt deze op in de darm, de darm is gemiddeld voor 80% gevuld met sediment (M. Klinge, pers. med.). Vervolgens wordt het sediment in het water gedefaeceerd, dit is een belangrijke transportroute van sediment. Brasem en karper kunnen per dag tot maximaal vijf

keer hun lichaamsgewicht aan sediment verplaatsen. Gedurende het verblijf in de darm kunnen verontreinigingen en nutriënten die aan het sediment gebonden zijn, via de darmwand in het lichaam opgenomen worden. Dit is ondermeer aangetoond voor PCBs (Moermond *et al.*, 2004).



Figuur 4: Voedselopname en verblijf strategieën van benthische fauna (uit Reible *et al.*, 1991).

2.1.3 Transportsnelheden

De verschillende processen die het transport van stoffen (verontreinigingen, nutriënten) beïnvloeden hebben ieder een karakteristieke transportsnelheid. De processen kunnen hierop gerangschikt worden, waarbij wel rekening gehouden moet worden met verschillen tussen locaties. Tabel 1 geeft karakteristieke transportsnelheden, waarmee het belang van de verschillende processen vergeleken kan worden.

In het algemeen leveren actieve sediment transportprocessen, waarbij een verontreiniging door de bulk beweging van sediment of poriewater verplaatst wordt, de grootste bijdrage aan nalevering. Voor hydrofobe verontreinigingen zijn processen waarbij sediment wordt verplaatst belangrijker dan poriewaterprocessen. In

dynamische (rivier) omgeving zijn sediment transport processen belangrijk. In estuaria met een lagere dynamiek zal bioturbatie een belangrijke rol spelen (Reible *et al.*, 1991).

Tabel 1: Transportsnelheden (overgenomen uit Reible et al., 1991). De weergegeven tijdschaal is de orde van grootte benodigde tijd waarmee een PCB (met $\log K_{ow} = 5.5$) zich beweegt door een 10 cm dikke sedimentlaag. Voor de advectief transport processen is de complete verwijderingstijd weergegeven.

Proces	Halfwaarde tijd
moleculaire diffusie	0.5 jaar
vertraagde diffusie	1900 jaar
diffusie met gefaciliteerd transport	1500 jaar
erosie	10 jaar
sediment transport	42 uur
advectief transport (grondwaterstroming)	4000 jaar (complete verwijderingstijd)
advectie over interface	69000 jaar (complete verwijderingstijd)
bioturbatie	10 jaar

Voortschrijdend inzicht laat zien dat sorptieprocessen doorgaans niet in evenwicht zijn en dit beïnvloedt de diffusie (Lick, 2006). Tabel 2 geeft een overzicht van transportsnelheden van de drie belangrijkste componenten van de diffusieve flux, moleculaire diffusie, bioturbatie en grondwaterstroming, gebaseerd op veldwaarnemingen, experimenten en modelberekeningen met HOCs. Een aantal conclusies is hieruit te trekken (Lick, 2006):

- de concentratie HOC ondergaat alleen in de bovenste mm van het sediment significante veranderingen;
- de gemeten poriewaterconcentraties zijn doorgaans lager dan de berekende evenwichtsconcentraties;
- diffusie flux hangt af van de partiticoëfficiënt;
- bioturbatie flux hangt af van soort organisme, dichtheid, HOC, en sediment;
- voor sterk hydrofobe HOCs bestaat er doorgaans geen actieve (gemengde) sediment laag, of deze wordt zeer langzaam gevormd;
- de dikte van de actieve sediment laag is voor lange termijn voorspellingen niet van belang.

Tabel 2: Transportsnelheden en afbraaktijden (overgenomen uit Lick, 2006). De transportsnelheden zijn een range van meest voorkomende waarden, en tussen haakjes extreme waarden. De afbraaktijd t^ is de tijd waarin de flux afneemt tot $1/e$ (0.368) van de initiële flux, berekend voor een sedimentlaag van 10 cm, een transportsnelheid van 1 cm d^{-1} , en een organische verontreiniging met $K_p = 10^5 \text{ (L/kg)}$.*

Proces	Transportsnelheden (cm d^{-1})	Afbraaktijd (jaar)
moleculaire diffusie	1.24	45
vertraagde diffusie	1 – 10 (0.1 – 40)	3560
bioturbatie	4 – 10 (0 – 30)	100
grondwaterstroming	1 – 10	3560

2.2 Eigenschappen van de verontreiniging

De eigenschappen van een verontreinigende stof (of nutriënt) zijn van invloed op het verloop van de hierboven genoemde processen. In deze paragraaf worden de belangrijkste stofgroepen behandeld, onderverdeeld in organische verontreinigingen,

metalen en nutriënten. Wat betreft organische verontreinigingen zijn met name de hydrofobe verontreinigingen van belang.

Voor organische verontreinigingen is de hydrofobiciteit (waarvoor $\log K_{ow}$ een maat is) en planariteit in belangrijke mate bepalend voor de sorptie. Tabel 3 geeft een overzicht van ranges van $\log K_{ow}$ waarden voor de verschillende organische stofgroepen. Het onderscheid wordt gemaakt tussen niet tot licht hydrofobe organische verontreinigingen ($\log K_{ow} < 4$), en sterk hydrofobe organische verontreinigingen ($\log K_{ow} \geq 4$).

Naast $\log K_{ow}$ wordt de $\log K_{oc}$ veel gebruikt, de partiticoëfficiënt voor organisch koolstof. Deze partiticoëfficiënt hangt af van de samenstelling van het organisch koolstof en vertoont daarom een grote variatie (tot 2 ordes van grootte). Het verdient daarom de voorkeur om $\log K_{ow}$ te gebruiken om organische verontreinigingen te ordenen. Tussen $\log K_{oc}$ en $\log K_{ow}$ (gemeten in het lab) bestaan wel empirische relaties, zoals:

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21 \text{ (Karickhoff } et al., 1979)$$

Naast deze zijn nog vele andere relaties beschreven voor specifieke groepen organische verontreinigingen (zie proefschriften Jonker, 2004 en Ten Hulscher, 2005).

Tabel 3: Overzicht $\log K_{ow}$ ranges (deels gebaseerd op tabel 8.1 uit Harmsen & Frintrop, 2003); keuze verbindingen gebaseerd op prioritaire stoffen, gerangschikt op laagste waarde $\log K_{ow}$.

Groep	Oplosbaarheid in water	$\log K_{ow}$
perfluor verbindingen	550 mg/l	niet beschikbaar
fenolen	6.35 – 81800 mg/l	1.46 – 5.99
organotin verbindingen	0.02 – 1.6 mg/l	1.49 – 4.2
ftalaten	0.24 – 4000 mg/l	1.6 – 7.6
PAHs	0.0005 – 31 mg/l	3.37 – 7.66
alkylfenolen	3.38 – 24.50 mg/l	3.90 – 5.76
gebromeerde verbindingen	11 – 610 µg/l	4.5 – 10
PCBs	0.00027 – 0.27 mg/l	5.62 – 8.68
chlooralkanen	1.7 – 236 µg/l	5.85 – 7.14
dioxines	0.07 – 550 ng/l	6.60 – 8.20

2.2.1 Metalen

Hoe metalen gebonden zijn aan sedimentdeeltjes (type binding en stabiliteit binding) bepaalt in grote mate de potentiële mobiliteit en biobeschikbaarheid. Metalen komen in verschillende chemische vormen voor, die sterk kunnen verschillen in beschikbaarheid. Opgeloste of zwak gebonden metalen zijn makkelijk beschikbaar voor biota, terwijl metalen gebonden aan mineraal-complexen of opgeloste complexen nauwelijks beschikbaar zijn voor biota, tenzij de complexen geochemisch worden afgebroken (*cf.* Calmano *et al.*, 1993).

Tussen deze twee extremen bestaan verschillende amorfe sediment structuren. Fysisch-chemische en biologisch-chemische condities van het sediment bepalen de mobiliteit en beschikbaarheid van deze metalen. Drie belangrijke variabelen hierin zijn de pH, de redox potentiaal en de aan-/afwezigheid van ligandes.

De belangrijkste processen bij binding van metalen aan sediment zijn (*cf.* Calmano *et al.*, 1993):

- sorptie en desorptie;
- vorming en oplossing van carbonaatgebonden metalen;
- vorming en afbraak van organische complexen;
- vorming en oplossing van hydroxiden en oxyhydraten;
- sorptie en co-precipitatie van metalen met Fe/Mn oxiden, vooral in aëroob milieu bij neutrale pH;
- precipitatie van metaal sulfides in sterk gereduceerde milieus en vrijkomen als sulfaten onder aërobe condities.

Onder aërobe condities (bovenste mm sediment) overheersen de adsorptiereacties, die pH-afhankelijk zijn. Hoe lager de pH, hoe hoger de concentratie vrij opgelost metaal. Hogere gehalten aan klei en organische stof in het sediment zorgen voor een sterkere affiniteit voor het sediment en daardoor een lagere poriewaterconcentratie. Fe- en Mn-oxides zijn ook belangrijke binders van metalen. Fe- en Mn-oxides ondergaan redoxcycli, wat van invloed is op het vrijkomen van die metalen die sterk aan Mn- en Fe-oxides gebonden zijn. Dit is vergelijkbaar met de wijze waarop het vrij opgelost metaal in landbodems wordt beschreven (Römkens *et al.*, 2004). De pH van de toplaag is vaak lager dan de pH in het oppervlaktewater, wat inhoudt dat de concentratie vrij metaal in het poriewater hoger kan zijn dan in het oppervlaktewater. Door fluxen naar zowel dieper gelegen sediment lagen als naar bovenstaande oppervlaktewater zal de gerealiseerde concentratie niet veel hoger zijn.

Onder anaërobe (gereduceerde) condities overheersen bij metalen de precipitatie-reacties, met name met sulfiden. Als er te weinig sulfiden aanwezig zijn om metalen te binden, zullen de resterende metalen precipitaties en adsorptie/complexerings-reacties vertonen. Voorts zullen metalen zich aan DOC in poriewater binden en aan andere complexvormers (chloride, sulfaat, carbonaten). De DOC concentratie in het poriewater kan 10 keer hoger zijn dan in oppervlaktewater (Cornelissen & Kamerling, 2003). Veranderende milieumomstandigheden in het sediment kunnen ook zorgen voor een verhoogd DOC-gehalte (Vink *et al.*, in prep.). Ook in oxisch milieu zijn ligandes en milieucondities belangrijk in het bepalen van de K_d (Koelmans & Radovanovic, 1998; Radovanovic & Koelmans, 1998).

Een veel gebruikt model om effecten van metalen op organismen te beschrijven is het Biotic Ligand Model (BLM). Uitgangspunt van dit model is dat de toxiciteit van een metaal bepaald wordt door zowel metaal-ligande complexering en metaal competitie met kationen aan de bindingsplaats van een organisme (biotische ligande). Een effect in een organisme treedt op wanneer de metaalconcentratie gebonden aan het organisme een drempelwaarde overschrijdt. Het model gaat uit van de vrij-ion activiteit, wat beschreven kan worden in een speciatiemodel. De binding aan een

organisme wordt op dezelfde wijze beschreven als de binding aan een ligande, ofwel een organisme is een bepaald type ligande. Vandaar de naam Biotic Ligand Model. BLM is ontwikkeld voor vis, ook voor de watervlo *Daphnia* en andere organismen zijn BLMs ontwikkeld (*e.g.* Di Toro *et al.*, 2001).

2.2.2 Organische verontreinigingen met $\log K_{ow} < 4$

Organotin verbindingen

De sorptie van organotin verbindingen is een snel en omkeerbaar proces (als gevolg van lage $\log K_{ow}$ waarde). De belangrijkste sorbent is organisch materiaal, voor sedimenten met meer dan 1% organisch materiaal is sorptie aan de minerale fase verwaarloosbaar (Berg *et al.*, 2001). De $\log K_{ow}$ is zodanig hoog (tot 4.2) dat vertraagde diffusie optreedt. Hierdoor zal de diffusie vanuit diepere lagen van het sediment naar het sedimentoppervlak langzaam verlopen en geen belangrijke bijdrage aan de nalevering geven. Echter, de $\log K_{ow}$ is laag genoeg om bij verstoring en resuspensie van het sediment (door baggeren, stroming, getijdebeweging, storm) wel te leiden tot nalevering (Berg *et al.*, 2001).

In laboratorium experimenten is de invloed van pH en saliniteit op adsorptie onderzocht (Hoch *et al.*, 2002). Uit deze studie bleek dat adsorptie een maximum vertoont in de pH range 6-7. Adsorptie is ook afhankelijk van de saliniteit, en is maximaal bij 0 ‰ saliniteit, en neemt sterk af bij toenemende saliniteit (Hoch *et al.*, 2002; Hoch & Schwedig, 2004). Deze resultaten van het saliniteitseffect op adsorptie zijn ten dele tegenstrijdig met resultaten uit andere studies (Randall & Weber, 1986, in Hoch & Schwedig, 2004; Harris *et al.*, 1996, in Hoch *et al.*, 2002). Een mogelijke oorzaak hiervan zijn de verschillen in de experimentele condities.

Geperfluoreerde verbindingen

Geperfluoreerde verbindingen zijn verbindingen met een volledig gefluoreerde koolstofketen (apolair deel) en een niet gefluoreerder 'kop' (polair deel). De meest gebruikte geperfluoreerde verbindingen zijn perfluoralkylsulfonaten en perfluoralkylethylaten. De twee belangrijkste afbraakproducten van perfluoralkylsulfonaten zijn perfluorooctylsulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA), deze twee verbindingen zijn het meest bestudeerd (Hekster *et al.*, 2003).

Perfluor verbindingen worden onder meer gebruikt als surfactant en als water-, vuil- en olieerend polymeer. Het zijn zeer persistente en sterk bioaccumulerende verbindingen. Ze zijn tegelijkertijd hydrofoob en oleofoob. Hierdoor is het niet mogelijk om een $\log K_{ow}$ te gebruiken om de sorptie aan sediment te voorspellen. Binding zal voornamelijk plaatsvinden als gevolg van electrostatische interacties, zowel met biota als met sediment. Er is een beperkt aantal studies beschikbaar waarin sorptie aan sediment wordt weergegeven (zie Hekster *et al.*, 2002). Hieruit kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- de meeste perfluor verbindingen vertonen een sterke sorptie aan het sediment;
- eenmaal geadsorbeerd desorberen ze niet makkelijk;

- het primaire adsorptie proces is waarschijnlijk het vormen van een chemische binding.

2.2.3 Organische verontreinigingen met $\log K_{ow} \geq 4$

Alkylfenolen

Alkylfenol ethoxylaten (APE) zijn wereldwijd één van de meest gebruikte anionische surfactanten. Octylfenol ethoxylaten (OPE) en nonylfenol ethoxylaten zijn de twee belangrijkste commercieel verkrijgbare productgroepen. Afbraakproducten van APE zijn in het algemeen meer persistent, en bestaan uit APE's met kortere ketenlengte en de alkylfenolen nonylfenol (NP), octylfenol (OP) en mono- tot triethoxylaate (NPE1, NPE2, NPE3) (Ying *et al.*, 2002). De afbraakproducten zijn meer toxisch, de toxische werking is hormoonverstoring. Alkylfenolen vertonen een zeer sterke adsorptie door combinatie polaire kop en apolaire staart. De $\log K_{ow}$ ligt in de range 3.90 – 4.48 (Ying *et al.*, 2002).

PAKs en PCBs

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) ontstaan bij verbrandingsprocessen (pyrogene PAKs), deze kunnen zowel natuurlijk (bosbranden, vulkaaneruptions) als antropogeen zijn (industrie, verkeer). Een andere groep zijn petrogene PAKs, deze zijn afkomstig uit olie. Het grootste deel van de PAKs die in het geïndustrialiseerde milieu worden aangetroffen zijn afkomstig van antropogene bronnen. In afgelegen gebieden overheersen de PAKs afkomstig van branden en vulkaaneruptions.

Polychloorbifenylen (PCBs) zijn industrieel geproduceerde verbindingen, die werden gebruikt als koelvloeistof, smeermiddel, plasticizer en transformer vloeistof. Er is een verbod op productie en gebruik sinds 1970'er jaren.

Beide stofgroepen zijn hydrofoob en gekenmerkt door een sterke binding aan sediment, hoge mate van persistentie en een sterk bioaccumulatie potentieel. Sorptie van hydrofobe organische verontreinigingen zoals PAKs en PCBs werd traditioneel beschreven als een lineair evenwicht partitie proces tussen water en organisch materiaal, volgens de Equilibrium Partition Theory (Karickhoff *et al.*, 1979). Recente inzichten laten zien dat de aard van het organisch materiaal de binding sterk kan beïnvloeden. Roetdeeltjes (black carbon, BC) in het sediment hebben een zeer sterke affiniteit voor platte HOC moleculen, zoals PAKs en platte PCBs (Allen-King *et al.*, 2002; Cornelissen *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006).

In de desorptie kunnen in ieder geval twee en soms drie kinetische stappen onderscheiden worden: een snelle fractie, langzame fractie en zeer langzame fractie (Cornelissen, 1999; Ten Hulscher, 2005).

Dioxines

Dioxines zijn gehalogeneerde aromatische koolwaterstoffen, afkomstig van onvolledige verbrandingsprocessen. Ze komen in het milieu altijd voor als een

mengsel van congenere en isomeren met sterk overeenkomstige toxische eigenschappen.

Dioxines zijn sterk hydrofoob en daardoor sterk gebonden aan complexen, organisch materiaal en sediment. Ze zijn persistent in het milieu en accumuleren in de voedselketen. Vanwege de hydrofobiciteit is gefaciliteerd transport belangrijk. De platte structuur van dioxines maakt dat deze groep, net als PAKs en platte PCBs, sterk bindt aan roetdeeltjes.

C10-C13 chlooralkanen

Dit zijn gechloreerde paraffines, die onder meer gebruikt werden voor het vetten van leer (schoeisel). Chlooralkanen zijn moeilijk oxideerbaar, ondervinden geen natuurlijke afbraak, en zijn daardoor persistent en sterk bioaccumulerend. Log K_{ow} s liggen in de range van 4.39 tot 8.69.

De analyse van chlooralkanen is extreem complex, vanwege de verschillen in koolstofketen lengte, de verschillen in mate van gechloreerd zijn, en het bestaan van duizenden isomeren en homologen (Hüttig & Oehme, 2005).

Ondanks deze analytische problemen zijn er wel metingen verricht aan sedimenten. Concentraties van C10-C13 chlooralkanen in sedimenten van de Noordzee en de Baltische zee liggen in de range 21 – 128 ng/g sediment (Hüttig & Oehme, 2005). Voor Spaans riviersediment zijn concentraties gerapporteerd die oplopen tot 3260 ng/g (zie Hüttig & Oehme, 2005 voor een overzicht, en Parera *et al.*, 2004).

Ftalaten

Ftalaten worden wereldwijd veel gebruikt als weekmakers. Een veel toegepaste ftalaat (Bauer & Hermann, 1997), en de meest onderzochte stof is di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP). Dit is een hydrofobe stof, log K_{ow} = 7.60, met een snelle adsorptie aan de organische fractie van het sediment. Sorptie neemt toe bij toenemende saliniteit (salting out effect) (Zhou & Liu, 2000; Zhao *et al.*, 2004). De binding aan colloïden is ook belangrijk. De partitie coëfficiënt van DEHP gecorrigeerd voor binding aan colloïden en genormaliseerd op organisch koolstof, log $K_{oc,eff}$ = 5.9 (Zhou & Liu, 2000).

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)

Tot deze groep behoren onder meer polybroomdifenylethers (PBDE's), hexabroomcyclododecaan (HBCD), tetrabroombisfenol-A (TBBPA) en polybroombifenylyls (PBB). Het zijn moeilijk afbreekbare verbindingen, lipofiel en bioaccumulerend. Metingen in het Schelde estuarium tonen concentraties in het sediment aan van BDE-209, de belangrijkste polybroomdifenylether, in de range 240 – 1650 ng/g sediment (Verslycke *et al.*, 2005).

Uit een modelstudie met veldwaarnemingen blijkt dat bioaccumulatie processen van BFRs vergelijkbaar zijn met andere HOCs (Van Beusekom *et al.*, 2006). De mate van hydrofobiciteit is de belangrijkste factor hierin. Uit de modelberekeningen van Van Beusekom *et al.* (2006) blijkt ook dat de snel-desorbeerbare fractie van BFRs

vergelijkbaar is met die van PCBs, en dat roetdeeltjes een overeenkomstige rol spelen in de sorptie van BFRs.

2.2.4 Nutriënten

Fosfor

Fosfor komt in de natuur maar in één vorm voor: fosfaat (PO_4^{3-}). Algen en waterplanten nemen fosfaat op en incorporeren het in organisch materiaal. Dit wordt via predatie doorgegeven in de voedselketen. Als organismen afsterven ontstaat particulier en opgelost detritus wat door micro-organismen weer wordt omgezet in fosfaat. Bij verhoogde concentraties spreekt men van eutrofiëring. In zoet water is vooral fosfaat in verhoogde concentraties aanwezig.

Fosfaat bindt sterk aan sedimentdeeltjes, vooral aan kleimineralen. Met metalen vormt fosfaat onoplosbare zouten, precipitatie treedt vooral op met calcium, ijzer en aluminium. De interactie tussen fosfaat en sediment is een belangrijk proces in de fosfaatcyclus, met name in systemen waar de ratio tussen waterbodem oppervlak en water volume relatief hoog is, bijv. in ondiepe meren en rivieren (House & Denison, 2002; Søndergaard *et al.*, 2003). Fosfaat wordt in de waterbodem opgeslagen (vastgelegd), en kan op een gegeven moment weer aan het oppervlaktewater worden nageleverd.

De volgende omgevingsvariabelen zijn van invloed op de binding van fosfaat aan sediment:

- Resuspensie vergroot het contact tussen sediment en water. Dit kan leiden tot een toename van nalevering van fosfor, maar dit gebeurt niet altijd.
- Temperatuur kan een effect hebben op de nalevering, vooral in systemen waar veel fosfor is gebonden aan ijzer.
- Zuurstof en redox condities spelen een belangrijke rol op de oplosbaarheid van fosfaat, via ijzer. Onder geoxideerde condities is P gebonden aan Fe(III), terwijl in anoxische omstandigheden Fe is gereduceerd tot Fe(II) waarbij Fe(II) en fosfaat in oplossing komen. In ondiepe systemen is de gehele waterkolom en sediment-water interface geoxideerd, en is fosfaat neergeslagen met Fe(III). Als anoxia optreedt, kan Fe in grote flux vrijkomen en daarmee komt ook fosfaat weer in oplossing.
- Een hogere pH verlaagt de P-bindende capaciteit van weinig kalkhoudend sediment, doordat hydroxyl ionen in competitie zijn met fosfaat ionen (Lijklema, 1980).
- In kalkhoudend sediment kan een hogere pH zorgen voor opname in het sediment van P, via co-precipitatie met CaCO_3 (Olila & Reddy, 1995).

De mineralisatie van organisch materiaal in de waterbodem is een belangrijke bron van P. In veel systemen neemt de P-nalevering in de zomer toe, vanwege hogere temperaturen en daardoor hogere mineralisatiesnelheid. Omwoelende vissen kunnen ook de mineralisatiesnelheid bevorderen en daarmee de P-nalevering. Het foerageergedrag van brasem kan een belangrijke route zijn waarmee sediment in het

water komt. Brasem foerageert door een hap sediment te nemen, daaruit worden de organismen gezeefd, maar veel sediment wordt ook opgenomen. De maaginhoud van brasem bestaat voor ca. 80 % uit sediment. Dit wordt in het water weer gedefaeceerd. Een ruwe schatting is dat brasem een flux van P uit het sediment kan veroorzaken die tussen 2 en 4 mg P m⁻² d⁻¹ ligt, vergelijkbaar met een riooloverstort (M. Klinge, pers. med.).

De dikte van de aërobe laag, in combinatie met aanwezigheid van Fe, bepaalt de beschikbaarheid van P. Een hoge Fe-beschikbaarheid in een dikke laag aëroob sediment geeft een lage P nalevering. De kans op nalevering van P kan bepaald worden met de verhouding tussen Fe en P. Zolang de Fe:P verhouding (massa) boven de drempelwaarde van 15 is, zal het sediment fosfaat binden. Komt de ratio hieronder, dan kan er nalevering optreden (Søndergaard *et al.*, 2003). In Nederland wordt een waterbodem als eutroof geclassificeerd als de P concentratie groter is dan 1.36 g kg⁻¹ en de P:Fe verhouding tenminste 0.055 (kg/kg) is (= Fe:P van 18) (Tonkes, 2006).

Er is voor wat betreft P-nalevering een groot verschil tussen mariene en zoetwater systemen. Onder oxische condities is in de meeste zoete wateren het fosfaat geïmmobiliseerd in het sediment. In mariene (anaërobe) wateren komt fosfaat vrij uit het sediment, en kan zelfs dienen als tracer voor benthische decompositie (Caraco *et al.*, 1990).

Nalevering van fosfaat treedt in de meeste Nederlandse zoete oppervlaktewateren op, afhankelijk van de historie van de vervuiling en de verblijftijd van het water. In systemen met een langere verblijftijd kan nalevering een grote rol spelen. Bij een kortere verblijftijd wordt het water al weer weggevoerd voordat het evenwicht bereikt is (R. Portielje, pers. med.).

Stikstof

De kringloop van stikstof verloopt via diverse biologische omzettingen. Stikstof ingebouwd in organisch materiaal komt voor als aminostikstof, NH_x. Als organisch materiaal wordt afgebroken door bacteriën, komt stikstof vrij in de vorm van ammonium, dat in dezelfde redoxtoestand is als organisch stikstof. Ammonium kan geoxideerd worden tot nitraat door nitrificerende bacteriën. Nitraat is geschikt als stikstofbron voor algen, bacteriën en waterplanten. In de aërobe waterfase is inbouw in organisch materiaal de belangrijkste verwijderingsroute. In anaërobe sedimenten vindt een ander verwijderingsproces plaats wat zeer belangrijk is, denitrificatie. Bacteriën kunnen de zuurstof uit nitraat gebruiken en zetten nitraat om in N₂O en N₂. Dit zijn beide gasen die uit het water ecosysteem verdwijnen. Dat N door omzettingsprocessen uit het systeem kan verdwijnen is een belangrijk verschil met P, wat als fosfaat door het systeem gaat, maar niet verdwijnt.

Nalevering van stikstof vanuit het sediment is door de omzettingsprocessen moeilijker te voorspellen. Studies in mariene systemen laten zien dat er afhankelijk van type sediment, locatie en seizoen er een N-flux het sediment in is, of een naleveringsflux (*e.g.* Van Raaphorst *et al.*, 1992). Een andere mariene studie stelt dat in

het algemeen autotrofe (ondiepere) benthische systemen fungeren als N-sink, en heterotrofe (diepere) benthische systemen als N-source (zie Sundbäck *et al.*, 2004).

2.3 Belangrijke omgevingsfactoren

2.3.1 Type watersysteem

Watersysteem

Het type watersysteem bepaalt de mate waarin processen plaatsvinden die nalevering beïnvloeden. Een watersysteem kan getypeerd worden met fysische kenmerken, chemische kenmerken en biologische kenmerken. Tussen deze kenmerken liggen diverse relaties, een systeemgerichte benadering tracht al deze aspecten te integreren.

Bepalende fysische kenmerken zijn dimensies van het systeem (diepte, oppervlak), verblijftijd in het systeem, en waterbodem type. Stroming, menging, windgeïnduceerde resuspensie en optreden turbulentie worden hier (deels) door bepaald. Temperatuur (en fluctuaties daarvan) bepaalt de snelheid van biologische processen.

Chemische kenmerken zijn onder meer saliniteit, pH, buffercapaciteit, nutriënten, zuurstof en redoxcondities.

Biologische kenmerken zijn onder meer het voorkomen van waterplanten of algendominantie, benthivore vis, benthische organismen en of een systeem heterotroof of autotroof functioneert.

Voor hydrofobe organische verontreinigingen en sommige metalen is accumulatie in de voedselketen een belangrijke transportroute. Door bioaccumulatie wordt een concentratiegradiënt voor nalevering in stand gehouden. Recente studies hebben laten zien dat waterplanten een significante accumulatie vertoonden van hydrofobe organische verontreinigingen (HOCs) die in het sediment werden gespiked. De snelheid waarmee de accumulatie optrad doet vermoeden dat opname via de wortels een belangrijke route was (Roessink *et al.*, in prep.). Als de waterplanten afsterven, kunnen de HOCs weer vrijkomen in het water. Foeragerende vis heeft een tweeledig effect: ten eerste het veroorzaken van resuspensie en sediment verplaatsing. Ten tweede het accumuleren van verontreinigingen.

KRW typologie

In de KRW worden de volgende categorieën wateren onderscheiden, per categorie worden de wateren verder ingedeeld in watertypen (Elbersen *et al.*, 2003):

- 18 typen stromende wateren;
- 32 typen meren;
- 3 typen kustwateren;
- 2 typen overgangswateren.

De indeling in deze typen is niet gericht op het wel of niet optreden van nalevering. Om nalevering te kwantificeren kunnen KRW-watertypen geclusterd worden, zie verder hoofdstuk 4. De koppeling tussen KRW watertype en kans op optreden nalevering wordt in deelrapport B verder beschreven.

2.3.2 Samenstelling sediment

Meerdere sediment karakteristieken zijn belangrijk in de binding van verontreinigingen aan sediment. Van oudsher worden de volgende karakteristieken beschouwd: het gehalte organisch materiaal (OM) en het lutumgehalte (fractie <2 µm). Nieuwe inzichten, beschreven in de voorgaande paragrafen, laten zien dat niet alleen het gehalte OM belangrijk is, maar ook het type OM, met name het roetgehalte (BC). Verder zijn oliegehalte, kerogeen gehalte, interparticle porositeit en intraparticle porositeit belangrijke karakteristieken die de binding aan sediment beïnvloeden (Pignatello & Xing, 1996; Cornelissen *et al.*, 2005).

Hydrofobe stoffen binden sterk aan OM in sediment, en dan vooral aan BC, en aan DOM in poriewater. Het poriewater bevat grotere concentraties DOM dan het bovenstaande oppervlaktewater. Het bestaat voornamelijk uit humus- en fulvazuren. Maar de binding aan BC in het sediment verloopt weer veel sterker dan de binding aan DOM in water. Binding aan DOM kan ook in meerdere fasen verlopen. Om distributie van hydrofobe stoffen in sediment correct te beschrijven is dus een multi-fase model nodig:

opgeloste fase – gebonden aan DOM – gebonden aan sediment OM –
gebonden aan BC – gebonden aan kerogeen – gebonden aan olie

Metalen binden onder aërobe condities aan de lutum fractie, Fe- en Mn-oxides en aan OM. Onder anaërobe (gereduceerde) condities overheersen bij metalen de precipitatiereacties, met name met sulfiden indien voldoende S²⁻ aanwezig. Voorts zullen metalen zich aan DOC in poriewater binden en aan andere complexvormers (chloride, sulfaat, carbonaten) (zie ook § 2.2.1).

2.3.3 Veranderingen in redox/zuurstof

Zuurstof in het poriewater wordt geconsumeerd door micro-organismen in de eerste millimeters. In diepere, anoxische sediment lagen verbruiken micro-organismen zuurstof van andere bronnen, zoals sulfaat wat wordt omgezet in sulfide. Bij deze processen wordt de redoxpotentiaal verlaagd.

Deze anoxische en gereduceerde omstandigheden hebben met name een effect op de beschikbaarheid van metalen. Deze komen dan in stabiele vormen voor, met name de sulfide-gebonden metalen zijn zeer stabiel gebonden en daardoor niet beschikbaar (zie Calmano *et al.*, 1993).

Oxidatie van sediment kan leiden tot een daling van de pH, door oxidatie van sulfiden. Hoe groot de daling is hangt af van de buffercapaciteit van het sediment.

Een ander voorbeeld is de Waddenzee. In de herfst wordt de bovenste laag van het sediment zuurstofloos, door de grote aanvoer van particulier organisch materiaal afkomstig uit de Noordzee en lokale productie die sedimenteert. De diffusie van fosfaat en DOM wordt hierdoor vergroot, en daardoor is het waarschijnlijk dat de diffusie van organische verontreinigingen ook groter is dan in de zomer (R. Laane, pers. med.).

2.3.4 Veranderingen in pH

Het effect van veranderingen in pH op verontreinigingen is vooral beschreven voor metalen. Adsorptie van metalen aan klei en organische stof is pH-afhankelijk. De binding van metalen neemt af en de oplosbaarheid neemt dus toe bij afnemende pH.

De pH speelt ook een rol in de binding van bepaalde organische verbindingen, te weten amfotere microverontreinigingen, zoals fenolen. Dit zijn verbindingen die zowel als zuur (proton afgeven) en als base (een proton accepteren) kunnen optreden. De sorptie van dit soort verbindingen is ook afhankelijk van de pH, met een toenemende sorptie bij afnemende pH (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

2.3.5 Veranderingen in saliniteit

Opgeloste zouten (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) hebben een effect op de oplosbaarheid van organische stoffen en metalen. Voor natuurlijke apolaire verbindingen wordt de oplosbaarheid verlaagd door opgeloste zouten. Dit wordt het 'salting out' effect genoemd, wat beschreven wordt met de Setschenow constante (Schwarzenbach *et al.*, 1993). De toename van $\log K_{oc}$ in zeewater t.o.v. puur water is slechts een paar procent voor kleine, apolaire organische verbindingen, de toename kan een factor 2 zijn voor grote, sterk apolaire organische verbindingen (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

Voor metalen is het gecompliceerder. Voor de meeste metalen neemt de vrij ion concentratie af bij toenemende saliniteit. Een verklarend mechanisme hiervoor is dat complexvorming makkelijker verloopt bij hogere saliniteit, hieraan kunnen metalen zich binden (Bryan & Langston, 1992). Er zijn ook studies die een toename vinden in de vrij ion concentratie bij toenemende saliniteit. Bijvoorbeeld voor Cd en Cr (Gambrell *et al.*, 1991), en voor Cd, Cu, Ni, Pb en Zn (Radovanovic & Koelmans, 1998).

De interactie tussen chloride en cadmium is als volgt. Chloride vormt opgeloste Cd-chloride complexen die concurreren met complexen op de vaste fase. M.a.w. meer Cl^- betekent minder Cd op de vaste fase en meer Cd in waterfase. Deze mobilisatie van Cd vanuit het sediment naar oppervlaktewater is belangrijk voor het bepalen van flux en transport. Schattingen geven aan dat in estuaria/marien water meer dan 95% van

Cd gebonden is als chloride complex. De mate waarin de opgeloste complexen biobeschikbaar zijn hangt van het organisme af. Voor de meeste organismen is het vrije ion het meest beschikbaar.

Een ander effect van hogere saliniteit is het effect van zouten op de structuur van het organisch materiaal. Dit zwelt op als er veel Na^+ is t.o.v. Ca^{2+} . Door het opzwellen worden ook de poriën vergroot, wat een versnellend effect op de diffusie geeft.

2.3.6 Veranderingen in temperatuur

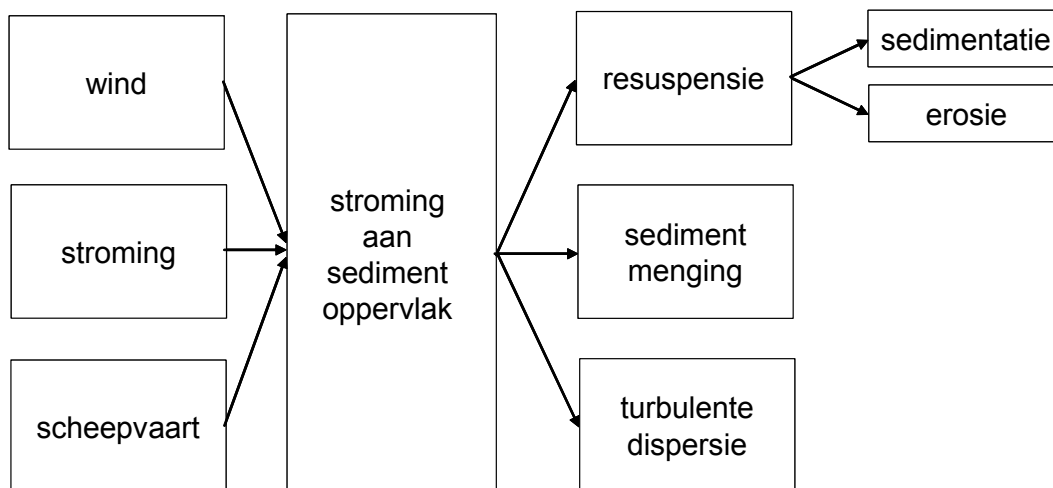
Temperatuur is van invloed op de partitie, bij een hogere temperatuur zullen covalente bindingen makkelijker verbreken, met als gevolg een kleinere partitiecoëfficiënt. Dit effect is niet heel groot en treedt vooral op bij grotere moleculen (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

Ten Hulscher *et al.* (2004) hebben in lab experimenten aangetoond dat desorptie van chloorbenzenen sneller verloopt bij hogere temperatuur. Desorptie van de langzame fractie van PCBs, PAHs en chloorbenzenen verloopt veel sneller bij hogere temperatuur (Cornelissen *et al.*, 1997).

De temperatuursverschillen tussen zomer (bijv. 20 °C) en winter (bijv. 5 °C) spelen ook een rol in het verloop van biologische processen, bijvoorbeeld de afbraak van organisch materiaal. Dit verloopt zomers veel sneller dan 's winters, waardoor de potentiële nalevering in de zomer veel groter is. Voor fosfaat zijn deze variaties bekend (zie §2.2.4). Berekende nalevering in de zomer voor metalen was veel groter dan in de winter (Van den Berg *et al.*, 1999).

2.3.7 Dynamiek: wind, golven en stroming

De waterbodem staat voortdurend onder invloed van bewegingen in het bovenstaande water. Deze dynamiek zorgt ervoor dat de waterbodem sterk kan veranderen in korte tijd. Er zijn drie belangrijke oorzaken aan te wijzen: wind, stroming, scheepvaart, en drie effecten: resuspensie, sedimentmenging en turbulente dispersie. Veranderingen in stroomsnelheid aan het sedimentoppervlak is de centrale factor hierin (zie Figuur 5).



Figuur 5: Illustratie dynamiek waterbodem. Wind, stroming of scheepvaart veroorzaken een bepaalde stroming aan sediment oppervlak. Dit kan resulteren in resuspensie, sedimentmenging en turbulente dispersie. Geresuspendeerd materiaal kan ter plekke weer sedimenteren, of over grote afstanden getransporteerd worden = erosie.

Oorzaken

Wind, scheepvaart en stroming kunnen resuspensie van het sediment veroorzaken doordat ze een bepaalde stroomsnelheid aan het sedimentoppervlak genereren. Stroming heeft het grootste effect op resuspensie. Bij hoge stroomsnelheden wervelt veel materiaal op wat over grote afstanden getransporteerd kan worden (=erosie).

Wind veroorzaakt golven in het water die het sediment op kan doen wervelen. Resuspensie door scheepvaart gebeurt vooral bij schepen met geringe kielspeling en treedt vooral op in havens, bij sluizen en in sommige (ondiepere) vaarwegen. In de ondiepe kustzone van de Noordzee treedt ook veel resuspensie door scheepvaart op. Door wind of scheepvaart opgewerveld materiaal verplaatst zich in het algemeen niet ver. Opeenvolgende resuspensie en sedimentatie op dezelfde locatie kan leiden tot menging van de toplaag van het sediment.

Effecten

De mate waarin sediment opgewerveld kan worden volgt uit hoe hoog de watersnelheid aan het sediment oppervlak is ('shear velocity'), dit hangt af van de windsnelheid, diepte van het systeem en de afstand waarover de wind over het water waait ('fetch' = strijklengte) (Wetzel, 2001). Als de shear velocity boven een kritieke snelheid uitkomt, wordt het sediment opgewerveld. De kritieke snelheid hangt af van het type sediment, fijn slib wervelt makkelijker op dan zand. De kritieke snelheid neemt ook toe naarmate het sediment langer onverstoorde is gebleven. Twee processen zijn hiervoor verantwoordelijk: de fysieke consolidatie van het sediment, en de groei van een microbiële gemeenschap van algen en bacteriën die het sediment stabiliseren. Ook mosselbanken en waterplanten hebben een stabiliserend effect op de waterbodem. Een maat voor de fysieke consolidatie van het sediment is de K_s , die wordt berekend met behulp van het vochtgehalte van het sediment (Aquasense, 1993).

De resuspensie flux in grotere meren ligt in de orde van grootte van $10 \text{ g m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$. (Wetzel, 2001). In ondiepe meren kan de wind geïnduceerde resuspensie oplopen tot $300 \text{ g m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$ (Kristensen *et al.*, 1992 in Scheffer *et al.*, 2003).

Het voedselzoekgedrag van benthivore vis kan ook veel resuspensie veroorzaken. Karper en brasem kunnen per dag tot 5 keer hun lichaamsgewicht opwervelen (Breukelaar *et al.*, 1994 in Scheffer *et al.*, 2003).

De twee andere effecten zijn sediment menging door opstuwing en turbulente dispersie. Golven (wind of stroming) kunnen in kleine systemen opstuwing van de watermassa veroorzaken, waardoor drukverschillen op het sediment optreden. Hierdoor kan het sediment verplaatsen en mengen, wat een route van nalevering kan zijn. Een laatste effect van golven is het optreden van turbulente dispersie als gevolg van drukverschillen op het sediment. Dit speelt een belangrijke rol in advectief transport in het poriewater (zie § 2.1.2).

2.4 Interactie met biota

Sedimentverontreiniging heeft een direct effect op benthische organismen. Dit uit zich onder meer in effecten op soortensamenstelling (door soortverschillen in gevoeligheid), gedrag, vervullen ecosysteemfuncties en bioaccumulatie.

Over het effect van sedimentverontreiniging op de structuur en het functioneren van de benthische gemeenschap zijn al veel studies verschenen (ondermeer Peeters, 2001). Daarnaast zijn voor Nederland (zoetwater) vermeldenswaardig het NWO programma SSEO (looptijd 1999 - 2005), en het RIZA project Draagkracht (looptijd 2000-2004). Uit deze en soortgelijke studies blijkt dat de grauwsluier van sedimentverontreiniging een significant effect heeft op de samenstelling van de macrofauna levensgemeenschap. Tussen de 10 en 30% van de variatie in soortensamenstelling kan verklaard worden door verontreinigingen. Dit kan beschouwd worden als een minimum schatting, aangezien niet alle verontreinigingen zijn gemeten (alleen metalen, PAKs en PCBs). De grauwsluier van sedimentverontreiniging leidt in het algemeen tot een lagere diversiteit aan benthische fauna (*cf.* Peeters *et al.*, 2000, 2001; Van Griethuysen *et al.*, 2004, De Lange *et al.*, 2004, 2005). De gemeenschap wordt dan gedomineerd door wormen en muggenlarven. Dichtheden nemen pas af bij zwaar vervuilde sedimenten.

Deze verstoring van de soortensamenstelling kan leiden tot een verstoring in het functioneren van de benthische gemeenschap, wat een effect kan hebben op processen en kwaliteit van het oppervlaktewater. Dit is nader uitgewerkt in De Lange (2005).

Een directe link tussen toxische stoffen en nalevering loopt via het effect op individuen, en is als a) toxiciteit bioturbator dichtheden doet afnemen, en/of b) bioturbatie verstoord wordt zodanig dat de dispersie van die stoffen wegvalt. Dit is een directe link tussen toxiciteit en fate. 'Normaal' bioturberen de organismen hun

stressfactor weg, maar als die te hoog wordt neem bioturbatie af en blootstelling toe, zoals is aangetoond in Koelmans *et al.* (2000).

Een andere directe link is bioaccumulatie van verontreinigingen in de voedselketen. Via benthische (micro)organismen kunnen lipofiele verontreinigingen doorgegeven worden naar hogere trofische niveau's. De opname van verontreinigingen door benthische organismen (is 'environmental bioavailability', zie deelrapport B) hangt af van de binding van de stoffen aan het sediment aan de verschillende koolstof fracties in het sediment (zie ook McLeod *et al.*, 2004). Een andere accumulatie route is opslag van verontreinigingen in waterplanten. Bij het afsterven van waterplanten komen de verontreinigingen weer in het oppervlaktewater terecht.

Er zijn dus duidelijke negatieve relaties tussen sedimentverontreiniging en benthische organismen. Deze biologische naleveringsroutes zijn niet nader bestudeerd in dit literatuuronderzoek, maar kunnen wel significante bijdragen leveren aan de uitwisseling tussen sediment en oppervlaktewater.

3 Voorbeelden van fluxen

Flux wordt gedefinieerd als massa van een stof die per tijdseenheid door een gedefinieerd oppervlak getransporteerd wordt (typisch $\text{kg m}^{-2}\text{uur}^{-1}$). In het geval van nalevering van een verontreiniging van het sediment naar de waterkolom, is er een flux van het sediment naar het sediment-water interface, en een flux van het sediment-water interface naar de waterkolom.

Het daadwerkelijk *in situ* meten van fluxen van individuele stoffen is technisch lastig. Om toch een inschatting van de nalevering te kunnen maken, wordt veel gebruik gemaakt van modelbenaderingen. Hierin wordt met behulp van de eigenschappen van het waterlichaam, de daarin voorkomende verontreiniging concentraties in tijd en ruimte, tezamen met de thermodynamische stofeigenschappen van de verontreiniging, de (potentiële) nalevering berekend (Valsaraj, 1997; Viollier *et al.*, 2003).

3.1 Veldstudies

In veldstudies wordt veel gebruikt gemaakt van een sedimentklok ('benthic chamber'). In de literatuur kunnen veel voorbeelden gevonden worden van studies naar nalevering van metalen en nutriënten, vooral in mariene systemen. Er is slechts een enkele studie gevonden waarin *in situ* meting van hydrofobe verontreinigingen wordt gerapporteerd (Tabel 4).

Als de verschillende waarden worden vergeleken (Tabel 4), blijkt dat de range aan gemeten flux groot is. In de meeste studies wordt een naleveringsflux waargenomen. Vastleggingsfluxen worden met name voor metalen gerapporteerd (Ciceri *et al.*, 1992; Van den Berg *et al.*, 1999).

3.2 Modelstudies

Modelstudies zijn vooral gericht op het beschrijven van HOCs en nutriënten, en zijn vooral gericht op zoetwater systemen (Tabel 5). Ze zijn vaak gecombineerd met laboratorium metingen aan een core uit het veld gemonsters.

Een andere gebruikte benadering is een systeemgerichte modelbenadering, waarmee een massabalans met vrachten voor een compleet systeem verkregen kan worden. Bijvoorbeeld voor de Saguenay fjord (Canada) (Lun *et al.*, 1998) en de Hudson rivier (VS) (Connolly *et al.*, 2000).

Tabel 4: Gemeten fluxen of berekende fluxen op basis van veldmetingen, alle fluxen zijn weergegeven (indien nodig omgerekend) in $g\ m^{-2}\ d^{-1}$.

Type systeem	Verontreiniging	Gemeten	Berekend	Flux	Referentie
<i>Metalen</i>					
Gullmarsfjorden, Zweden	Cd	gemeten in sediment klok, 6 m diep		$1.46 * 10^{-6}$	Westerlund <i>et al.</i> , 1986
	Cu			$7.49 * 10^{-6}$	
	Ni			$1.23 * 10^{-5}$	
	Zn			$9.16 * 10^{-5}$	
Tyrreense zee, Italië	Cr	gemeten in sediment klok		$-7.92 - -7.20 * 10^{-6}$	Ciceri <i>et al.</i> , 1992
	Fe			$-24.0 - -7.44 * 10^{-4}$	
	Mn			$6.24 - 7.44 * 10^{-3}$	
	Pb			$-15.4 - -0.6 * 10^{-3}$	
	Zn			$1.92 - 12.0 * 10^{-4}$	
	Cd		diffuse flux mbv Fick	$4.80 * 10^{-7}$	
	Cr			$-1.22 * 10^{-7}$	
	Cu			$-1.30 * 10^{-6}$	
	Fe			$2.64 - 3.36 * 10^{-4}$	
	Mn			$1.87 - 3.84 * 10^{-2}$	
	Ni			$2.64 * 10^{-5}$	
	Pb			$-2.35 - -2.11 * 10^{-5}$	
	Zn			$9.84 - 45.6 * 10^{-5}$	
Biesbosch	Zn (november)	poriewater en opp. water	diffuse flux, mbv Fick	$2.07 * 10^{-4}$	Van den Berg <i>et al.</i> , 1999
	Zn (juni)			$3.17 * 10^{-4}$	
	Cd (november)			$9.24 * 10^{-7}$	
	Cd (juni)			$1.54 * 10^{-6}$	
	Ni (november)			$1.72 * 10^{-5}$	
	Ni (juni)			$1.52 * 10^{-4}$	
	Cu (november)			$-8.70 * 10^{-7}$	
	Cu (juni)			$-1.91 * 10^{-6}$	
	Pb (november)			$2.27 * 10^{-6}$	
	Pb (juni)			$5.62 * 10^{-5}$	

Vervolg tabel 4

Type systeem	Verontreiniging	Gemeten	Berekend	Flux	Referentie
Po monding, Adriatische zee	Pb	gemeten in sediment klok		niet mogelijk te meten	Zago <i>et al.</i> , 2000
	Cd			$1.83 * 10^{-5}$	
	Cu			$1.05 * 10^{-4}$	
	NH ₄			$3.53 * 10^{-2}$	
	NO ₃			$1.92 * 10^{-2}$	
estuarium, Galveston Bay, Texas	Mn	poriewater en opp. water	diffuse flux, mbv Fick	$1.05 * 10^{-2}$	Warnken <i>et al.</i> , 2001
	Fe			$2.96 * 10^{-3}$	
	Zn			$3.73 * 10^{-5}$	
	Mn	gemeten in sediment klok		$6.63 * 10^{-2}$	
	Fe			$9.77 * 10^{-4}$	
	Zn			$1.50 * 10^{-4}$	
	Ni			$9.39 * 10^{-5}$	
Coeur d'Alene Lake, Idaho	Zn	gemeten in sediment klok		$7.67 - 9.59 * 10^{-3}$	Kuwabara <i>et al.</i> , 2003
<i>Hydrofobe organische verontreinigingen</i>					
riversediment	PCBs	naleveringsflux		$2.74 - 54.8 * 10^{-6}$	Ortiz <i>et al.</i> , 2004
<i>Nutriënten</i>					
Donau delta, Zwarte Zee	fosfaat	gemeten in sediment klok		$1.55 * 10^{-2}$	Friedl <i>et al.</i> , 1998
estuarium, Galveston Bay, Texas	fosfaat	poriewater en opp. water	diffuse flux, mbv Fick	$3.10 * 10^{-4}$	Warnken <i>et al.</i> , 2000
	ammonium			$3.92 * 10^{-3}$	
	fosfaat	gemeten in sediment klok		$6.51 * 10^{-3}$	
	ammonium			$2.42 * 10^{-2}$	
Coeur d'Alene Lake, Idaho	fosfaat	gemeten in sediment klok		$1.92 - 5.48 * 10^{-4}$	Kuwabara <i>et al.</i> , 2003
lab meting met marien sediment	fosfaat	gemeten in verschillende typen sediment klok		$3.1 - 15.5 * 10^{-4}$	Tengberg <i>et al.</i> , 2004
	ammonium			$8.40 - 16.80 * 10^{-3}$	
	ammonium			$3.64 - 6.16 * 10^{-2}$	

Tabel 5: Lab metingen en model flux berekeningen. Negatieve waarden is flux richting het sediment; alle fluxen zijn weergegeven (indien nodig omgerekend) in $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, tenzij anders aangegeven.

Type systeem	Verontreiniging	Model	Berekend	Flux	Referentie
<i>Metalen</i>					
sediment cores van getijde wadplaat, Elbe, Duitsland	Cd	labmeting	flux	$1.24 * 10^{-5}$	Petersen <i>et al.</i> , 1995
		moleculaire diffusie		$1.07 * 10^{-3}$	
	Cu	labmeting		$7.62 * 10^{-5}$	
		moleculaire diffusie		$4.83 * 10^{-4}$	
	Zn	labmeting		$1.83 * 10^{-3}$	
		moleculaire diffusie		$9.81 * 10^{-3}$	
sediment uit San Diego bay	Ni	labmeting	flux	$9.98 * 10^{-5}$	Anderson <i>et al.</i> , 2001
		moleculaire diffusie		$5.81 * 10^{-4}$	
	Cu	labmeting, intacte core of gemengde core		intact: $1.52 - 2.67 * 10^{-4}$ gemengd: $1.02 - 1.52 * 10^{-4}$	
	Zn			intact: $8.70 - 20.3 * 10^{-4}$ gemengd: $4.19 - 6.02 * 10^{-4}$	
	Cd			intact: $6.74 - 12.4 * 10^{-6}$ gemengd: $0.000 - 3.37 * 10^{-6}$	
<i>Hydrofobe organische verontreinigingen</i>					
sediment uit Bayou Manchac, USA	dibenzofuran	lab experiment, bioturbatie effect	flux	$2.20 - 5.20 * 10^{-3}$	Reible <i>et al.</i> , 1996
	fenanthreen			$9.0 - 34.8 * 10^{-4}$	
	pyreen			$6.2 - 30.8 * 10^{-4}$	
Saguenay Fjord, Canada	naftaleen	massa balans gehele fjord	flux door begraving	-0.151 g d^{-1}	Lun <i>et al.</i> , 1998
	fenanthreen			-18 g d^{-1}	
	benzo(a)pyreen			-110 g d^{-1}	
Upper Hudson River	PCBs	massabalans	flux uit sediment naar water, voor gehele rivier	$301 - 1730 \text{ g d}^{-1}$	Connolly <i>et al.</i> , 2000
Lac Saint Louis, Canada	7 PAKs	QWASI model met drie segmenten	flux berekend voor drie compartimenten samen	-230 g d^{-1}	Mackay & Hickie, 2000
estuarium sediment	benzo(a)pyreen	labmeting	desorptiesnelheid snelle fractie	$9.60 * 10^{-7} \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$	Bowman <i>et al.</i> , 2002

Vervolg tabel 5

Type systeem	Verontreiniging	Model	Berekend	Flux	Referentie
representatief voor sediment kustzone	pyreen	1-D numeriek model, met invloed resuspensie op flux	opgelost pyreen flux	$1 - 5 \cdot 10^{-10}$	Chang & Sanford, 2005
			particulair pyreen flux	$-3.35 \cdot 10^{-7}$	
			totaal pyreen flux	$-3.34 - -3.35 \cdot 10^{-7}$	
Upper Hudson River	12 PCB congeners	mechanistisch model	sediment-water exchange coëfficiënt, K_{f0}	$0.76 - 12.09 \text{ cm d}^{-1}$	Erickson <i>et al.</i> , 2005
zoutwater haven sediment	TBT			$8.41 \cdot 10^{-6}$	Hamer & Karius, 2005
sediment uit Grasse River, US	PCB BZ1	lab microcosm experiment, temperatuur en biota effect	effectieve diffusie coëfficiënt D^*	$14 - 180 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	McDonough & Dzombak, 2005
	PCB BZ9			$6.7 - 73 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	
	PCB BZ29			$5.5 - 38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	
sediment uit Wezelse plas	8 PCBs	lab experiment, gespiked sediment, roet en biota effect	flux	PCB 18: $1.5 - 3 \cdot 10^{-6}$ PCB 28: $2 \cdot 10^{-6}$	Koelmans <i>et al.</i> , in prep.
<i>Nutriënten</i>					
Veluwemeer	fosfaat	massa balans voor toplaag	vastlegging in sediment	$4.11 - 5.48 \cdot 10^{-3}$	Van der Molen <i>et al.</i> , 1998
			uitspoeling naar diepere lagen	$-4.11 - -5.48 \cdot 10^{-3}$	
			begraven sediment	$0 - -1.37 \cdot 10^{-3}$	
Veluwemeer	fosfaat	poriewatermetingen, modelberekening	diffusieve flux	$-1.28 - 4.04 \cdot 10^{-2}$	Portielje & Lijklema, 1999
			advectieve flux	$0.0 - 1 \cdot 10^{-4}$	
sediment uit Nuldernauw	N ₂	labmeting, oxische condities	flux	$6.72 - 11.8 \cdot 10^{-2}$	Van Luijn <i>et al.</i> , 1999
	NO _x			$8.40 - 16.80 \cdot 10^{-3}$	
	NH ₄			$0 - 3.36 \cdot 10^{-3}$	
	NH ₄	lab, anox. condities		$3.36 - 48.0 \cdot 10^{-3}$ (afh. T)	
engelse rivieren	fosfaat	Parabolic equation en Diffuse Boundary Layer model	release rate	$2.68 - 26.8 \cdot 10^{-3}$	House & Denison, 2002
sediment cores uit Gullmar Fjord, Zweden	DIN	lab flux metingen, cores van 4 dieptes, april en november	flux	$-3.5 - 2.10 \cdot 10^{-2}$	Sundbäck <i>et al.</i> , 2004
	DON			$-2.8 - 2.10 \cdot 10^{-2}$	
	TDN			$-2.8 - 2.8 \cdot 10^{-2}$	

4 Synthese

In de Kaderrichtlijn Water (KRW) wordt per waterlichaam de milieudoelstelling vastgelegd en moet worden aangegeven welke maatregelen genomen worden om de KRW-doelstellingen te bereiken. Het proces van nalevering van verontreinigingen vanuit de waterbodem is nog onvoldoende gekwantificeerd. Hiertoe is het project 'Nalevering waterbodems' opgestart met als doel het opstellen van een strategie waarmee beoordeeld kan worden of nalevering vanuit de waterbodem een belangrijke verontreinigingsbron vormt, die (mede) leidt tot normoverschrijding in het oppervlaktewater of tot het niet bereiken van een goede ecologische toestand. De beschikbare kennis hierover is beschreven in 2 rapporten. Dit deelrapport A waarin een 'state-of-the-art' overzicht gegeven wordt van de huidige kennis en deelrapport B dat zich meer richt op de vertaling van de wetenschappelijke- en praktijkkennis naar een strategie die toepasbaar is in de praktijk.

In dit onderzoek is uitgegaan van een systeembenadering en zijn de mogelijke naleveringsroutes in kaart gebracht. Desorptie en diffusie van het waterbodemdeeltje naar het oppervlaktewater is het basisproces. De diffusieafstand tussen de adsorptieplaats en het water is bepalend voor de hoeveelheid die werkelijk kan worden nageleverd aan de waterfase. Zodra deze afstand groter wordt dan enkele mm wordt de hoeveelheid van de verontreinigingen die nageleverd kan worden door diffusie aan het water zeer klein.

Als er contact is tussen bodemdeeltje en waterfase bepaalt de verdeling tussen de vaste fase en de waterfase, samen met de totale hoeveelheid, de hoeveelheid die werkelijk kan desorberen via moleculaire diffusie. Dit is afhankelijk van:

- eigenschappen van de verontreiniging;
- karakteristieken van de waterbodem die de adsorptie bepalen (OM, lutum, pH, black carbon, porositeit);
- eigenschappen van de waterfase die van invloed zijn op de oplosbaarheid (DOC, pH).

Verontreinigingen in de waterbodem zijn in de regel sterk geadsorbeerd aan de vaste fase, diffusie bijdragen zijn daarom doorgaans verwaarloosbaar. Processen die zorgen voor transport van de vaste waterbodemdeeltjes en die deze deeltjes in direct contact brengen met het oppervlaktewater zijn belangrijker. Deze processen zijn turbulente dispersie (als gevolg van stroming of wind), resuspensie, andere vormen van sedimentverplaatsing zoals bioturbatie in het sediment en omwoeling en verplaatsing van sediment door foeragerende benthivore vis.

Deze tweedeling, desorptie uit sedimentdeeltjes en transport van sediment, zal ook de basis moeten zijn bij de meting van de nalevering. Het eerste proces, de desorptie wordt goed begrepen en is ook meetbaar, zoals in deelrapport B wordt weergegeven. Temperatuur is hierop van invloed, zodat rekening moet worden gehouden met de verschillende seizoenen. Er vindt geen nalevering plaats als de concentratiegradiënt in

de richting van het sediment is, met andere woorden als het water meer verontreinigingen bevat dan het poriewater in het sediment.

Het transport van sediment is in deze studie buiten beschouwing gelaten. Over slibtransport en daarmee gerelateerde verspreiding van stoffen is al veel bekend. Dit is sterk afhankelijk van het type water. Scheepvaart kan een belangrijke actor zijn in het resuspenderen van sediment.

KRW-watertypen

In Tabel 6 is een overzicht gegeven van de processen die in verschillende typen water kunnen voorkomen. De indeling in typen is gekozen om de verschillende naleveringsprocessen te onderscheiden.

Tabel 6: Type water en belang van de beschreven verschillende processen; 0 = neutraal, - = niet belangrijk, + = versterkt

type water	moleculaire diffusie	turbulente dispersie	resuspensie	bioturbatie
ondiep stilstaand	+	+	+	+
diep stilstaand	+	-	-	0
ondiep stromend	-	+	+	0
diep stromend	-	0	+	0
ondiep overgangswater	-	+	+	0
diep overgangswater	-	0	0	-

De gegevens uit Tabel 6 zijn gebruikt om voor alle KRW-typen het belang van de verschillende processen aan te geven (Tabel 7). In een KRW-type kunnen verschillende watertypen uit Tabel 6 voorkomen (oeverzone, stroomdraad rivier, dode arm). In Tabel 7 zijn de KRW-typen die van belang zijn voor Rijkswaterstaat vetgedrukt.

Uit Tabel 7 kan de volgende clustering van KRW-typen gemaakt worden:

1. Cluster langzaam stromende midden- en benedenloop: type R2, R5, R10, R12
2. Cluster stromend: type R3, R6, R7, R8, R9, R11, R13, R14, R16, R17, R18
3. Cluster sloten, kleine kanalen en ondiepe meren: M1, M2, M3, M4, M8, M9, M10, M11, M12, M13, M14, M22, M23, M25, M26 en M27.
4. Cluster groot, diep, stilstaand: M7, M16, M17, M18, M20, M21, M24, M28 en M29.
5. O1, K1 en K3 komen overeen met cluster stromend.
6. Specifieke gevallen: R1, R4, R15, M5, M6, M19, O2 en K2.

Met Tabel 7 is het ook mogelijk een indruk te krijgen van de schaal. Als alleen moleculaire diffusie en bioturbatie een rol spelen, dan is de nalevering beperkt tot dat deel van de waterbodem waarin de gradiënt gericht is in de richting van de waterfase. De ruimtelijke schaal van nalevering is dan gelijk aan de ruimtelijke schaal van verontreiniging. Resuspensie hoeft nog niet te zorgen voor een vergroting van de schaal. Zolang de waterbodemdeeltjes weer op dezelfde plek bezinken, blijft de nalevering lokaal. Zodra het water echter stroomt of als er turbulente dispersie op treedt, kunnen de waterbodemdeeltjes worden getransporteerd over een grotere afstand en wordt de ruimtelijke schaal van nalevering groter.

Uit het literatuuronderzoek is gebleken dat er temporele fluctuatie zal zijn; temperatuur, activiteit organismen, wind, *etc.* De nalevering kan dus verschillen. Er kan nu echter nog geen uitspraak worden gedaan over de frequentie van meting. Eerst zal er een meetstrategie beschikbaar moeten zijn. Pas als deze strategie er is en er voldoende ervaring is opgebouwd kan op basis van verkregen meetdata worden aangegeven wat een goede frequentie zal zijn.

Tabel 7: Type water en belang van de beschreven verschillende processen; 0 = neutraal, - = niet belangrijk, + = versterkt, * niet in te vullen zonder nadere informatie over diepte systeem.

KRW type	moleculaire diffusie	turbulente dispersie	resuspensie	bioturbatie
<i>Meren</i>				
M1. Gebufferde sloten (overgangssloten, sloten in rivierengebied)	+	+	+	+
M2. Zwak gebufferde sloten (poldersloten)	+	+	+	+
M3. Gebufferde (regionale) kanalen	+	+	+	+
M4. Zwak gebufferde (regionale) kanalen	+	+	+	+
M5. Ondiep lijnvormig water, open verbinding met rivier/ geïnunderd	0	+	+	0
M6. Grote ondiepe kanalen	0	+	+	0
M7. Grote diepe kanalen	+	-	-	0
M8. Gebufferde laagveensloten	+	+	+	+
M9. Zwak gebufferde hoogveen sloten	+	+	+	+
M10. Laagveen vaarten en kanalen	+	+	+	+
M11. Kleine ondiepe gebufferde plassen	+	+	+	+
M12. Kleine ondiepe zwak gebufferde plassen (vennen)	+	+	+	+
M13. Kleine ondiepe zure plassen (vennen)	+	+	+	+
M14. Grote ondiepe gebufferde plassen	+	+	+	+
(M15. Ondiepe gebufferde meren) van nature niet in Nederland voorkomend				
M16. Diepe gebufferde meren	+	-	-	0
M17. Diepe zwakgebufferde meren	+	-	-	0
M18. Diepe zure meren	+	-	-	0
M19 (k). Diepe meren in open verbinding met rivier (Kunstmatig type)	+	-	+	0
M20. Matig grote diepe gebufferde meren	+	-	-	0
M21. Grote diepe gebufferde meren	+	-	-	0
M22. Kleine ondiepe kalkrijke plassen	+	+	+	+
M23. Grote ondiepe kalkrijke plassen	+	+	+	+
M24. Diepe kalkrijke meren	+	-	-	0
M25. Ondiepe laagveenplassen	+	+	+	+
M26. Ondiepe zwak gebufferde hoogveenplassen/vennen	+	+	+	+
M27. Matig grote ondiepe laagveenplassen	+	+	+	+
M28. Diepe laagveenmeren	+	-	-	0
M29 = M27(s.v.) Matig grote diepe laagveenmeren (= sterk veranderde variant van M27)	+	-	-	0
M30. Zwak brakke wateren	+	*	*	*
M31. Kleine brakke-zoute wateren	+	*	*	*
M32. Grote zoute meren	+	*	*	*

Vervolg Tabel 7

KRW type	moleculaire diffusie	turbulente dispersie	resuspensie	bioturbatie
<i>Rivieren</i>				
R1. Droogvallende bron	-	0	0	-
R2. Permanente bron	-	0	+	0
R3. Droogvallende langzaam stromende bovenloop op zand	-	+	+	0
R4. Permanente langzaam stromende bovenloop op zand	-	+	0	0
R5. Langzaam stromende middenloop/benedenloop op zand	-	0	+	0
R6. Langzaam stromend riviertje op zand/klei	-	+	+	0
R7. Langzaam stromende rivier/nevengeul op zand/klei	-	+	+	0
R8. Zoet getijdenwater (uitlopers rivier) op zand/klei	-	+	+	0
R9. Langzaam stromende bovenloop op kalkhoudende bodem	-	+	+	0
R10. Langzaam stromende middenloop op kalkhoudende bodem	-	0	+	0
R11. Langzaam stromende bovenloop op veenbodem	-	+	+	0
R12. Langzaam stromende middenloop/benedenloop op veenbodem	-	0	+	0
R13. Snelstromende bovenloop op zand	-	+	+	0
R14. Snelstromende middenloop/benedenloop op zand	-	+	+	0
R15. Snelstromend riviertje op kiezelhoudende bodem	-	0	0	0
R16. Snelstromende rivier/nevengeul op zandbodem of grind	-	+	+	0
R17. Snelstromende bovenloop op kalkhoudende bodem	-	+	+	0
R18. Snelstromende middenloop/benedenloop op kalkhoudende bodem	-	+	+	0
<i>Overgangswateren</i>				
O1 (s.v.). estuarium met beperkt getijverschil (=sterk veranderde variant van O2)	-	+	+	0
O2. estuarium met matig getijverschil	-	0	0	-
<i>Kustwateren</i>				
Kust 1. Polyhalien kustwater	-	+	+	0
Kust 2. Beschut polyhalien kustwater	+	0	0	+
Kust 3. Euhalien kustwater	-	+	+	0

Literatuur

Akkanen, J., A. Tuikka, & J.V.K. Kukkonen, 2005. Comparative sorption and desorption of Benzo[a]pyrene and 3,4,3',4'-Tetrachlorobiphenyl in natural lake water containing Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 39, 7529-7534.

Allen-King, R.M., P. Grathwohl, & W.P. Ball, 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25, 985-1016.

Anderson, B.S., J.W. Hunt, B.M. Phillips, R. Fairey, H.M. Puckett, M. Stephenson, K. Taberski, J. Newman, & R.S. Tjeerdema, 2001. Influence of sample manipulation on contaminant flux and toxicity at the sediment-water interface. *Marine Environmental Research*, 51, 191-211.

Aquasense, 1993. *Biologische Typologie Zoete Waterbodems. Normaalwaarden voor biologische parameters*. In opdracht van: RIZA, Dienst Getijdewateren en regionale directies van Rijkswaterstaat, Rapport 92.0241.

Bauer, M.J. & R. Herrmann, 1997. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Science of The Total Environment*, 208, 49-57.

Berg, M., C.G. Arnold, S.R. Müller, J. Mühlemann, & R.P. Schwarzenbach, 2001. Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environmental Science & Technology*, 35, 3151-3157.

Bosma, T.N.P., P.J.M. Middelorp, G. Schraa, & A.J.B. Zehnder, 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 31, 248-252.

Bowman, J.C., J.L. Zhou, & J.W. Readman, 2002. Sorption and desorption of benzo(a)pyrene in aquatic systems. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 761-766.

Breukelaar, A.W., E.H.R.R. Lammens, J.G.P.K. Breteler, & I. Tatrai, 1994. Effects of benthivorous bream (*Abramis brama*) and carp (*Cyprinus carpio*) on sediment resuspension and concentrations of nutrients and chlorophyll a. *Freshwater Biology*, 32, 113-121.

Bryan, G.W. & W.J. Langston, 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76, 89-131.

Calmano W., J. Hong, & U. Förstner, 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science & Technology*, 28, 223-235.

Caraco, N., J. Cole, & G.E. Likens, 1990. A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochemistry*, 9, 277-290.

Chang, M.-L. & L. Sanford, 2005. Modeling the effects of tidal resuspension and deposition on early diagenesis of contaminants. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 8, 41-51.

Ciceri, G., S. Maran, W. Martinotti, & G. Queirazza, 1992. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. *Hydrobiologia*, 235-236, 501-517.

Connolly, J.P., H.A. Zahakos, J. Benaman, C.K. Ziegler, J.R. Rhea, & K. Russell, 2000. A model of PCB fate in the Upper Hudson River. *Environmental Science & Technology*, 34, 4076-4087.

Cornelissen, G., 1999. *Mechanism and consequences of slow desorption of organic compounds from sediments*. Proefschrift Universiteit van Amsterdam.

Cornelissen, G., O. Gustafsson, T.D. Bucheli, M.T.O. Jonker, A.A. Koelmans, & P.C.M. vanNoort, 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 39, 6881-6895.

Cornelissen, G., & G.E. Kamerling, 2003. Ecotoxicologische risico's en waterbodemnormen: Wat Anders?! Deel I en II. AKWA rapport 03.006.

Cornelissen, G., P.C.M. Van Noort, J.R. Parsons, & H.A.J. Govers, 1997. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environmental Science & Technology*, 31, 454-460.

De Lange, H.J., 2005. Ecologische waarde van waterbodems. Notitie in opdracht van RIZA, 45 pp.

De Lange, H.J., J. De Jonge, P.J. Den Besten, J. Oosterbaan, & E.T.H.M. Peeters, 2004. Sediment pollution and predation affect structure and production of benthic macroinvertebrate communities in the Rhine-Meuse delta, The Netherlands. *Journal of the North American Benthological Society*, 23, 557-579.

De Lange, H.J., J. De Jonge, & E.T.H.M. Peeters, 2005. Draagkracht in het rivierengebied voor vogels en vissen: Productie van macrofauna in relatie tot

sedimentverontreiniging en voedsel. RIZA rapport 2005-002, AKWA rapport 05.004. RIZA, Lelystad, Nederland, 120 pp.

Di Toro, D.M., H.E. Allen, H.L. Bergman, J.S. Meyer, P.R. Paquin, & R.C. Santore, 2001. Biotic Ligand Model of the acute toxicity of metals 1. Technical basis. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 20, 2382-2396.

Elbersen, J.W.H., P.F.M. Verdonschot, B. Roels & J.G. Hartholt, 2003. Definitiestudie KaderRichtlijn Water (KRW); I. Typologie Nederlandse Oppervlaktewateren. Alterra-rapport 669, 70 pp.

Erickson, M.J., C.L. Turner, & L.J. Thibodeaux, 2005. Field observation and modeling of dissolved fraction sediment-water exchange coefficients for PCBs in the Hudson River. *Environmental Science & Technology*, 39, 549-556.

Friedl, G., C. Dinkel, & B. Wehrli, 1998. Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea. *Marine Chemistry*, 62, 77-88.

Gambrell, R.P., J.B. Wiesepepe, W.H. Patrick, & M.C. Duff, 1991. The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 57-58, 359-367.

Hamer, K. & V. Karius, 2005. Tributyltin release from harbour sediments--Modelling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 980-992.

Harmsen, J., 2004. *Landfarming of polycyclic aromatic hydrocarbons and mineral oil contaminated sediments*. Proefschrift Wageningen Universiteit, 343 pp.

Harmsen, J., & P. Frintrop, 2003. Non-halogenated organic compounds including semi-volatile organic compounds (SVOCs). In: Thompson, K.C., & C.P. Nathanail (Eds.), *Chemical analysis of contaminated land*. Blackwell Publishing, Oxford, 290 pp.

Hekster, F.M., P. De Voogt, A.M.C.M. Pijnenburg, & R.W.P.M. Laane, 2002. Perfluoroalkylated substances. Aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043, 99 pp.

Hekster, F.M., R.W.P.M. Laane, & P. De Voogt, 2003. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 179, 99-121.

Hoch, M., J. Alonso-Azcarate, & M. Lischick, 2002. Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 21, 1390-1397.

Hoch, M. & D. Schwesig, 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry*, 19, 323-334.

- House, W.A. & F.H. Denison, 2002. Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed-sediments. *Environmental Science & Technology*, 36, 4295-4301.
- Hüttig, J. & M. Oehme, 2005. Presence of chlorinated paraffins in sediments from the North and Baltic Seas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49, 449-456.
- Jonker, M.T.O., 2004. *Black magic in the aquatic environment*. Proefschrift Wageningen Universiteit, 254 pp.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown, & T.A. Scott, 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, 241-248.
- Koelmans, A.A., 1995. Correction of experimental sorption coefficients using DOC measurements and apparent solubility enhancements. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 14, 2015-2016.
- Koelmans, A.A., E. Hubert, H.W. Koopman, R. Portielje, & S.J.H. Crum, 2000. Modeling the vertical distribution of carbendazim in sediments. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 19, 793-800.
- Koelmans, A.A., M.T.O. Jonker, G. Cornelissen, T.D. Bucheli, P.C.M. Van Noort, & O. Gustafsson, 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63, 365-377.
- Koelmans, A.A., & L. Lijklema, 1992. Sorption of 1,2,3,4-tetrachlorobenzene to sediments: the application of a simple three phase model. *Chemosphere*, 25, 313-325.
- Koelmans, A.A., R.T. Oosterhoff, & M.T.O. Jonker, in prep. Impact of bioturbation and black carbon on sediment-water fluxes of polychlorinated biphenyls.
- Koelmans, A.A., & H. Radovanovic, 1998. Prediction of trace metal K_D 's for aerobic sediments. *Water Science & Technology*, 37, 71-78.
- Kuwabara, J.S., P.F. Woods, W.M. Berelson, L.S. Balistrieri, J.L. Carter, B.R. Topping, & S.V. Fend, 2003. Importance of sediment-water interactions in Coeur d'Alene Lake, Idaho, USA: management implications. *Environmental Management*, 32, 348-359.
- Krop, H.B., P.C.M. Van Noort, & H.A.J. Govers, 2001. Determination and theoretical aspects of the equilibrium between dissolved organic matter and hydrophobic organic micropollutants in water (K_{DOC}). *Reviews in Environmental Contamination & Toxicology*, 169, 1-122.

Lick, W., 2006. The sediment-water flux of HOCs due to "diffusion" or is there a well-mixed layer? If there is, does it matter? *Environmental Science & Technology*, 40, 5610-5617.

Lun, R., K. Lee, L. De Marco, C. Nalewajko, & D. Mackay, 1998. A model of the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Saguenay fjord, Canada. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 17, 333-341.

Mackay, D. & B. Hickie, 2000. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec. *Chemosphere*, 41, 681-692.

McDonough, K.M. & D.A. Dzombak, 2005. Microcosm experiments to assess the effects of temperature and microbial activity on polychlorinated biphenyl transport in anaerobic sediment. *Environmental Science & Technology*, 39, 9517-9522.

McLeod, P.B., M.J. vandenHeuvel-Greve, R.M. Allen-King, S.N. Luoma, & R.G. Luthy, 2004. Effects of particulate carbonaceous matter on the bioavailability of Benzo[a]pyrene and 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl to the clam, *Macoma balthica*. *Environmental Science & Technology*, 38, 4549-4556.

Moermond, C.T.A., F.C.J.M. Roozen, J.J.G. Zwolsman, & A.A. Koelmans, 2004. Uptake of sediment-bound bioavailable polychlorobiphenyls by benthivorous carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Science & Technology*, 38, 4503-4509.

Næs, K., T. Bakke, J. Sternbeck, & M. Verta, 2001. *Organochlorines in marine sediments – mobility and bioavailability*. Report to the Nordic Council of Ministers. 66 pp.

Olila, O.G., & K.R. Reddy, 1995. Influence of pH on phosphorus retention in oxidized lake sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 59, 946-959.

Parera, J., F.J. Santos, & M.T. Galceran, 2004. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1046, 19-26.

Peeters, E.T.H.M., J.J.P. Gardeniers, A.A. Koelmans, 2000. Contribution of trace metals in structuring in situ macroinvertebrate community composition along a salinity gradient. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 19, 1002-1010.

Peeters, E.T.H.M., A. Dewitte, A.A. Koelmans, J.A. Van der Velden, P.J. Den Besten, 2001. Evaluation of bioassays versus contaminant concentrations in explaining the macroinvertebrate community structure in the Rhine-Meuse delta, the Netherlands. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 20, 2883-2891.

Peeters, E.T.H.M., 2001. *Benthic macroinvertebrates and multiple stressors. Quantification of the effects of multiple stressors in field, laboratory and model settings*. Proefschrift Wageningen Universiteit, 168 pp.

- Petersen, W., K. Wallman, L. Pinglin, F. Schroeder, & H.D. Knauth, 1995. Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes. *Marine & Freshwater Research*, 46, 19-26.
- Pignatello, J.J. & B. Xing, 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30, 1-11.
- Portielje, R. & L. Lijklema, 1999. Estimation of sediment-water exchange of solutes in Lake Veluwe, The Netherlands. *Water Research*, 33, 279-285.
- Radovanovic, H., & A.A. Koelmans, 1998. Prediction of *in situ* trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. *Environmental Science & Technology*, 32, 753-759.
- Reible, D.D., V. Popov, K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux, F. Lin, M. Dikshit, M.A. Todaro, & J.W. Fleeger, 1996. Contaminant fluxes from sediment due to tubificid oligochaete bioturbation. *Water Research*, 30, 704-714.
- Reible, D.D., K.T. Valsaraj, & L.J. Thibodeaux, 1991. Chemodynamic models for transport of contaminants from sediment beds. In: Hutzinger, O. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2 Part F*. Springer-Verlag, Berlin, 255 pp.
- Riisgard, H.U. & P.S. Larsen, 2005. Water pumping and analysis of flow in burrowing zoobenthos: an overview. *Aquatic Ecology*, 39, 237-258.
- Römkens, P.F.A.M., J.E. Groenenberg, L.T.C. Bonten, W. de Vries, & J. Bril, 2004. Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solution samples. Alterra report 305, Alterra, Wageningen, the Netherlands.
- Scheffer, M., R. Portielje, & L. Zambrano, 2003. Fish facilitate wave resuspension of sediment. *Limnology & Oceanography*, 48, 1920-1926.
- Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend, & D.M. Imboden, 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 681 pp.
- Sondergaard, M., J.P. Jensen, & E. Jeppesen, 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 506-509, 135-145.
- Sundbäck, K., F. Linares, F. Larson, A. Wulff, & A. Engelsen, 2004. Benthic nitrogen fluxes along a depth gradient in a microtidal fjord: The role of denitrification and microphytobenthos. *Limnology & Oceanography*, 49, 1095-1107.
- Tengberg, A., H. Stahl, G. Gust, V. Muller, U. Arning, H. Andersson, & P.O.J. Hall, 2004. Intercalibration of benthic flux chambers I. Accuracy of flux measurements and influence of chamber hydrodynamics. *Progress in Oceanography*, 60, 1-28.

Ten Hulscher, T.E.M., 2005. *Availability of organic contaminants in lake Ketelmeer sediments*. Proefschrift Universiteit van Amsterdam, 200 pp.

Ten Hulscher, T.E.M., B.A. Vrind, P.C.M. van Noort, & H.A.J. Govers, 2004. Temperature effects on very slow desorption of native chlorobenzenes from sediment to water. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 23, 1634-1639.

Tessier, A., R. Carignan, & N. Belzile, 1994. Processes occurring at the sediment-water interface: Emphasis on trace elements. In: Buffle J., & R.R. De Vitre (Eds.), *Chemical and biological regulation of aquatic systems*. Lewis Publishers, Boca Raton, 385 pp.

Tonkes, M., 2006. *Handleiding sanering waterbodems*. AKWA rapport 05.006. 63 pp.

Valsaraj, K.T., L.J. Thibodeaux, & D.D. Reible, 1997. A quasi-steady-state pollutant flux methodology for determining sediment quality criteria. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 16, 391-396.

Valsaraj, K.T., G.J. Thoma, C.L. Porter, D.D. Reible, & L.J. Thibodeaux, 1993. Transport of dissolved organic carbon-derived natural colloids from bed sediments to overlying water: laboratory simulations. *Water Science & Technology*, 28, 139-147.

Van Beusekom, O.C., E. Eljarrat, D. Barcelo, & A.A. Koelmans, 2006. Dynamic modeling of food-chain accumulation of brominated flame retardants in fish from the Ebro river basin, Spain. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 25, 2553-2560.

Van den Berg, G.A., J.P.G. Loch, L.M. Van Der Heijdt, & J.J.G. Zwolsman, 1999. Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the River Meuse, The Netherlands. *Water, Air, & Soil Pollution*, 116, 567-586.

Van der Molen, D.T., R. Portielje, P.C.M. Boers, & L. Lijklema, 1998. Changes in sediment phosphorus as a result of eutrophication and oligotrophication in Lake Veluwe, The Netherlands. *Water Research*, 32, 3281-3288.

Van Griethuysen, C., 2006. *Trace metals in floodplain lake sediments. SEM/AVS as indicator of bioavailability and ecological effects*. Proefschrift Wageningen Universiteit, 223 pp.

Van Griethuysen, C., J. Van Baren, E.T.H.M. Peeters, & A.A. Koelmans, 2004. Trace metal availability and effects on benthic community structure in floodplain lakes. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 23, 668-681.

Van Luijn, F., P.C.M. Boers, L. Lijklema, & J.P.R.A. Sweerts, 1999. Nitrogen fluxes and processes in sandy and muddy sediments from a shallow eutrophic lake. *Water Research*, 33, 33-42.

- Van Raaphorst, W., H.T. Kloosterhuis, E.M. Berghuis, A.J.M. Gieles, J.F.P. Malschaert, & G.J. Van Noort, 1992. Nitrogen cycling in two types of sediments of the Southern North sea (Frisian front, broad fourteens): field data and mesocosm results. *Netherlands Journal of Sea Research*, 28, 293-316.
- Verslycke, T.A., A.D. Vethaak, K. Arijs, & C.R. Janssen, 2005. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environmental Pollution*, 136, 19-31.
- Vink, J., J. Harmsen, & H. Rijnaarts, in prep. Immobilization of heavy metals in soils and sediments under anaerobic conditions: Kinetic Constraints.
- Viollier, E., C. Rabouille, S.E. Apitz, E. Breuer, G. Chaillou, K. Dedieu, Y. Furukawa, C. Grenz, P. Hall, & F. Janssen, 2003. Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 285-286, 5-31.
- Warnken, K.W., G.A. Gill, P.H. Santschi, & L.L. Griffin, 2000. Benthic Exchange of Nutrients in Galveston Bay, Texas. *Estuaries*, 23, 647-661.
- Warnken, K.W., G.A. Gill, L.L. Griffin, & P.H. Santschi, 2001. Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas. *Marine Chemistry*, 73, 215-231.
- Westerlund, S.F.G., L.G. Anderson, P.O.J. Hall, A. Iverfeldt, M.M. Rutgers van der Loeff, & B. Sundby, 1986. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1289-1296.
- Ying, G.-G., B. Williams, & R. Kookana, 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review. *Environment International*, 28, 215-226.
- Zago, C., G. Capodaglio, S. Ceradini, G. Ciceri, L. Abelson, F. Soggia, P. Cescon, & G. Scarponi, 2000. Benthic fluxes of cadmium, lead, copper and nitrogen species in the northern Adriatic Sea in front of the River Po outflow, Italy. *The Science of The Total Environment*, 246, 121-137.
- Zhao, X.-K., G.-P. Yang, & Y.-J. Wang, 2004. Adsorption of Dimethyl Phthalate on Marine Sediments. *Water, Air, & Soil Pollution*, 157, 179-192.
- Zhou, J.L. & Y.P. Liu, 2000. Kinetics and equilibria of the interactions between diethylhexyl phthalate and sediment particles in simulated estuarine systems. *Marine Chemistry*, 71, 165-176.