



WAGENINGEN UR

For quality of life

Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport B

Beoordelingsstrategie om nalevering te meten

H.J. De Lange
J. Harmsen
A.A. Koelmans

Alterra-rapport 1405, ISSN 1566-7197



Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport B

Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems deelrapport B

Beoordelingsstrategie om nalevering te meten

H.J. De Lange¹

J. Harmsen^{1,2}

A.A. Koelmans²

¹ Alterra

² Leerstoelgroep Aquatische Ecologie en Waterkwaliteitsbeheer, Wageningen Universiteit

Alterra-rapport 1405

Alterra en Wageningen Universiteit, Wageningen, 2006

REFERAAT

De Lange H.J., J. Harmsen, A.A. Koelmans, 2006. *Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport B. Beoordelingsstrategie om nalevering te meten*. Wageningen, Alterra en Wageningen Universiteit, Alterra-rapport 1405. 54 blz.; 3 fig.; 1 tab.; 42 ref.

In het project 'Nalevering waterbodems' is het proces van nalevering van verontreinigingen vanuit sediment naar oppervlaktewater onderzocht. In dit rapport wordt een beoordelingsstrategie om nalevering te meten gepresenteerd.

Het optreden van nalevering kan met de volgende strategie worden beoordeeld:

- 1 vaststellen of waterbodem verontreinigd is door middel van meting van beschikbare fractie en gradiënt totaal concentraties sediment;
- 2 *in situ* poriewatergradiënt in combinatie met oppervlaktewater meting;
- 3 flux meting in sedimentklok.

De verschillende methoden kunnen gezien worden als puzzelstukjes die samen een beoordeling vormen van de naleveringsflux. Dit kan nog niet voor alle stoffen en ook nog niet voor alle situaties. De volgende kennisleemtes zijn gesignaleerd: meetmethodes voor vrij opgeloste poriewaterconcentraties, meetmethodes voor 'nieuwe' verontreinigingen, complexering/ decomplexering metalen, relatie biobeschikbaarheid-aging van hydrofobe organische verontreinigingen, kwantificeren flux via voedselketen.

Trefwoorden: beoordeling, KRW, nalevering, poriewaterconcentratie, sediment, verontreinigde waterbodem, verontreinigingen

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 verveelvoudigd 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	11
1.3 Leeswijzer rapport	12
2 Het meten van naleveringsfluxen	13
2.1 Theoretische achtergrond	13
2.2 Insteek onderhavig onderzoek	15
3 Beschikbare concentraties	17
3.1 Meetmethoden metalen	17
3.1.1 Partiële extracties	17
3.1.2 Diffusie technieken	19
3.1.3 Metingen van vrije ionen	21
3.2 Meetmethoden beschikbaarheid organische verontreinigingen	23
3.2.1 Vaste fase extractie	24
3.2.2 Infinite sink extractie	26
3.3 Meetmethoden nutriënten	26
4 <i>In situ</i> methoden	29
4.1 Sedimentklok	29
4.2 <i>In situ</i> sensoren	30
4.3 'Probes' en 'sticks'	31
4.4 Bemonsteren van zwevend materiaal	32
5 Samenvatting beschikbare meetmethoden	33
5.1 Beschikbare methoden en toepasbaarheid	33
5.2 Hiaten en hoe die op te vullen	33
6 Beoordelingsstrategie voor nalevering	35
6.1 Is nalevering belangrijk?	35
6.2 Hoe kan nalevering gemeten worden?	36
6.2.1 Beschikbare fractie en gradiënt totaal concentratie	36
6.2.2 Poriewater gradiënt	37
6.2.3 Sedimentklok	37
6.2.4 Aanvullende metingen	37
6.2.5 Toepasbaarheid aanpak voor specifieke systemen	38
6.3 Wanneer moet er gemeten worden?	38
6.4 Meten of modelleren?	39
6.5 Kennisleemtes in beoordeling nalevering	39
7 Synthese en aanbevelingen	41
7.1 Synthese	41

7.2 Aanbevelingen voor meetcampagne	43
7.3 Hiaten in kennis	44
Literatuur	45
 <i>Bijlagen</i>	
1 Beschikbare protocollen nieuwe verontreinigingen	49
2 Vuistregels voor optreden locatie-specifieke processen	51
3 KRW watertypen	53

Woord vooraf

Voorliggend rapport is het resultaat van het opstellen van een beoordelingsstrategie om nalevering van verontreinigende stoffen vanuit waterbodems te meten. Dit rapport vormt samen met Alterra-rapport 1404, een literatuurstudie naar de processen van nalevering, het resultaat van een initiërend onderzoek naar nalevering van verontreinigende stoffen 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 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 RIKZ en RIZA 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) en Paul van Noort (RIZA).

Tenslotte gaat onze dank uit naar Jos Vink (RIZA), Erwin Temminghoff (Wageningen Universiteit), Harm van der Geest (Universiteit van Amsterdam), Martine Leermakers (Vrije Universiteit Brussel), Foppe Smedes (RIKZ), Chiel Jonker (IRAS), Marcel Kotte (RIZA) en Dorien ten Hulscher (RIZA) voor het leveren van specifieke informatie.

Samenvatting

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 deelrapport A (Alterra-rapport 1404) wordt het literatuuronderzoek naar processen beschreven, waarmee een state-of-the-art overzicht gegeven wordt van de huidige kennis. Onderhavig 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. Van belang is om te bepalen of nalevering een probleem kan zijn voor de oppervlaktewaterkwaliteit en met welke methode dit gemeten kan worden.

Beschikbare methoden

De methoden om beschikbare en/of vrij-opgeloste metaalconcentraties te meten kunnen verdeeld worden in zwakke of partiële extracties, bepaling op basis van diffusie of het meten van (een benadering van) de vrij-ion concentratie. Voor hydrofobe organische verontreinigingen kan het beschikbare gehalte gemeten worden en de poriewaterconcentratie berekend worden met behulp van vaste fase extractie of 'infinite sink' extractie.

Naast laboratoriummetingen kunnen de volgende *in situ* metingen toegepast worden: metingen binnen een sedimentklok, poriewatergradiënten meten met een microsensor of met behulp van probes of sticks.

Beoordelingsstrategie

Om te beoordelen of nalevering kan optreden, en hoe dat gemeten kan worden, wordt de volgende strategie voorgesteld:

1. Vaststellen of waterbodem verontreinigd is door middel van meting van beschikbare fractie en gradiënt totaal concentraties sediment.
2. *In situ* poriewater gradiënt, in combinatie met oppervlaktewater meting.
3. flux meting in sedimentklok.

Ad 1) De beschikbare fractie van een verontreiniging kan met de volgende methoden gemeten worden:

- metalen → AVS/SEM meting
- PAKs en PCBs → Tenax meting
- overige organische verontreinigingen → Tenax meting
- nutriënten → sequentiële extractie volgens SMT voor fosfaat, voor stikstof een meting voor organisch en anorganisch N.

Ad 2) De poriewatergradiënt kan met de volgende methoden gemeten worden:

- metalen → DET probe, in pilots valideren met lab meting SOFIE
- PAKs en PCBs → POM-SPE (in overweging SPME)
- overige organische verontreinigingen → POM-SPE is in principe bruikbaar, water-POM distributiecoëfficiënten moeten nog vastgesteld worden.
- nutriënten → DET probe

Ad 3) De sedimentklok is de enige methode waarmee direct de flux gemeten kan worden. Voor elke verontreiniging of nutriënt kan gebruik gemaakt worden van de beste meetmethode. De klok moet uitgerust worden met een roerder, om stromingsactie te simuleren. Als de klok groot genoeg is zal de activiteit van benthische organismen niet verstoord worden en is de flux inclusief bioturbatie invloed. Het gebruik van een sedimentklok meting kan niet in elk type systeem toegepast worden. Het is wel geschikt om wetenschappelijke vragen te beantwoorden.

Kennisleemtes

Er is een scala aan meetmethoden beschikbaar die deelprocessen kunnen meten. Iedere methode heeft tekortkomingen, *c.q.* restricties aan toepassingsmogelijkheden. Elke methode kan gezien worden als een puzzelstukje, en alle puzzelstukjes samen vormen een beoordeling van de naleveringsflux. Dit kan nog niet voor alle stoffen en ook nog niet voor alle situaties. De kennisleemtes liggen op de volgende gebieden:

- meetmethodes voor vrij opgeloste poriewaterconcentraties;
- meetmethodes voor 'nieuwe' verontreinigingen;
- complexering/decomplexering metalen;
- relatie biobeschikbaarheid – aging van hydrofobe organische verontreinigingen;
- kwantificeren flux via voedselketen.

1 Inleiding

1.1 Probleemstelling

Vervuiling van de waterbodem is een wijdverspreid probleem in Nederland. Er is sprake van een grauwsluier van verontreiniging¹, met lokale hotspots. Binding aan waterbodemdeeltjes zorgt ervoor dat niet alle verontreinigingen 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 wordt 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.

Er zijn meerdere processen die de naleveringsflux bepalen, biologisch en fysisch/chemisch. 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.

Van belang voor het beheer is om te bepalen of nalevering een probleem kan zijn voor de oppervlaktewaterkwaliteit en met welke methode dit gemeten kan worden.

- Welke routinematige tools zijn momenteel beschikbaar om onderdelen van het naleveringsproces te monitoren?
- Welke typen tools moeten ontwikkeld worden om nalevering beter te leren begrijpen?

1.2 Doelstelling onderzoek

Doel van het project 'Nalevering waterbodems' is 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 (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: deelrapport A en onderhavig deelrapport B.

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.

In deelrapport A zijn aan de hand van literatuuronderzoek de processen beschreven die de naleveringsflux bepalen. Dit deelrapport B richt zich erop de wetenschappelijke- en praktijkkennis te vertalen naar een strategie die in de praktijk toepasbaar is. Hiermee wordt gebruik gemaakt van voortschrijdend inzicht.

De beoordelingsstrategie moet antwoord geven op de volgende onderzoeksvragen:

- In welke situaties qua type rijkswater is meten zinvol?
- Welke parameters dienen daarbij te worden gemeten?
- In welke media dient te worden gemeten?
- Welke meetstrategie dient te worden gevolgd?
- Welke meet- of bemonsteringsapparatuur kan worden gebruikt?
- Welke methoden voor laboratoriumanalyses kunnen worden gebruikt?

1.3 Leeswijzer rapport

Hoofdstuk 2 geeft een theoretische achtergrond over het meten van fluxen.

In Hoofdstuk 3 worden (laboratorium) methoden beschreven om beschikbare concentraties in poriewater en sediment te meten.

Hoofdstuk 4 richt zich op meetmethoden die in het veld toepasbaar zijn.

Hoofdstuk 5 geeft een overzicht van de meest geschikte methoden.

Hoofdstuk 6 beschrijft de voorgestelde beoordelingsstrategie voor nalevering.

Tenslotte wordt in Hoofdstuk 7 een synthese gegeven en aanbevelingen voor een meetcampagne.

2 Het meten van naleveringsfluxen

2.1 Theoretische achtergrond

Het sediment zal verontreinigingen naleveren als de concentratie in het poriewater groter is dan in het bovenstaand water. Om te kunnen voorspellen of nalevering zal optreden, moet de vrij-opgeloste concentratie in het poriewater en de vrij-opgeloste concentratie in het bovenstaande oppervlaktewater dus bekend zijn. Dit kan direct gemeten worden of berekend worden uit sedimentconcentratie (de beschikbare fractie) en partiticoëfficiënten. De grootte van de flux is vervolgens weer afhankelijk van de snelheid waarmee de verontreinigingen uit het sediment kunnen desorberen en zich verplaatsen naar het poriewater. Omgekeerd zal er opslag in het sediment plaatsvinden als de concentratie in het oppervlaktewater hoger is dan in het poriewater.

De concentratie in het poriewater wordt bepaald door het sorptie-evenwicht tussen sediment en poriewater, waarbij desorptie de snelheidsbepalende stap is. Voor de meeste organische verontreinigingen geldt dat desorptie in meerdere kinetische fasen gebeurt. Het beschikbaar komen van metalen is vooral gereguleerd door omgevingsvariabelen (pH, redox) (zie deelrapport A). Bij reaëratie, bijvoorbeeld door turbulentie, wordt de anoxische laag (deels) oxisch. Metaalsulfiden kunnen dan oplossen vanuit die laag op, wat bijdraagt aan de flux.

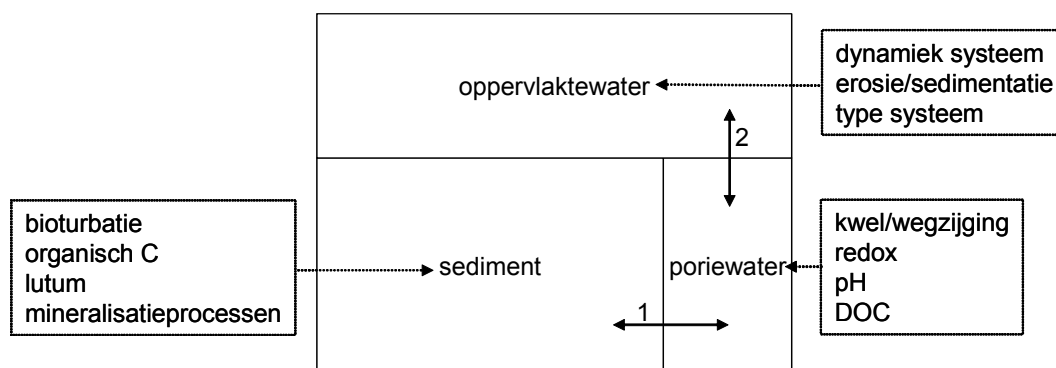
Het transport tussen poriewater en oppervlaktewater wordt bepaald door de transportprocessen diffusie en advectie. Diffusie wordt gereguleerd door de concentratiegradiënt (potentiaalverschil).

Om te kunnen bepalen of sedimentverontreinigingen kunnen naleveren aan het oppervlaktewater (flux), spelen de volgende aspecten een rol:

- de beschikbare concentratie verontreiniging;
- desorptie kinetiek (afhankelijk van fractie beschikbaar);
- vrij-opgeloste concentratie in poriewater (of beschikbare concentratie);
- concentratie in oppervlaktewater.

Hierop zijn meerdere omgevingsvariabelen van invloed:

- kwel/wegzijging;
- omwoeling van het sediment (door bioturbatie, of door fysische invloed van golven);
- (veranderingen in) pH;
- (veranderingen in) redox;
- DOC in poriewater;
- mineralisatie organisch materiaal (temperatuurs- en dus seizoensafhankelijk);
- resuspensie sedimentdeeltjes.



Figuur 1: Uitwisselingsprocessen in het sediment-poriewater-oppervlaktewater systeem, met per box aangegeven welke processen en variabelen er vooral invloed op hebben. 1 = uitwisseling tussen sediment deeltje en poriewater (sorptie, precipitatie, oplossen, co-precipitatie); 2 = uitwisseling tussen poriewater en oppervlaktewater (diffusie en advectie). Voor hydrofobe stoffen is de oplosbaarheid in water laag, de desorptie uit het sediment kan de snelheidsbeperkende stap zijn.

Huidige toegepaste meetmethoden en beoordelingsmethoden richten zich doorgaans op de totaalgehalten in het sediment. Zoals het bovenstaande aangeeft is dat alleen niet voldoende om de naleveringsflux te voorspellen. Het kennen van de vrij-opgeloste concentratie in het poriewater is een belangrijk aspect in het voorspellen van de naleveringsflux. Om de flux te kunnen voorspellen moet ook het concentratieverschil bekend zijn, dus de concentratie in het oppervlaktewater. Dit kan ter plekke gemeten worden of uit al bestaande meetgegevens afgeleid worden. Metingen aan oppervlaktewaterconcentraties kennen wel een grote onzekerheid en een grote temporele variatie.

Een onderzoeksgebied waar veel ontwikkeling heeft plaatsgevonden is het bepalen van de biobeschikbare concentratie. Er is een verband tussen de naleveringsflux en de biobeschikbare concentratie. Voor beide is de vrij opgeloste concentratie van belang. Er zijn veel methoden beschikbaar of in ontwikkeling waarmee de poriewater concentratie en/of de biobeschikbare concentratie van metalen en organische verontreinigingen gemeten kan worden (zie Sijm *et al.*, 2002; Cornelissen & Kamerling, 2003; ISO/DIS, 2006).

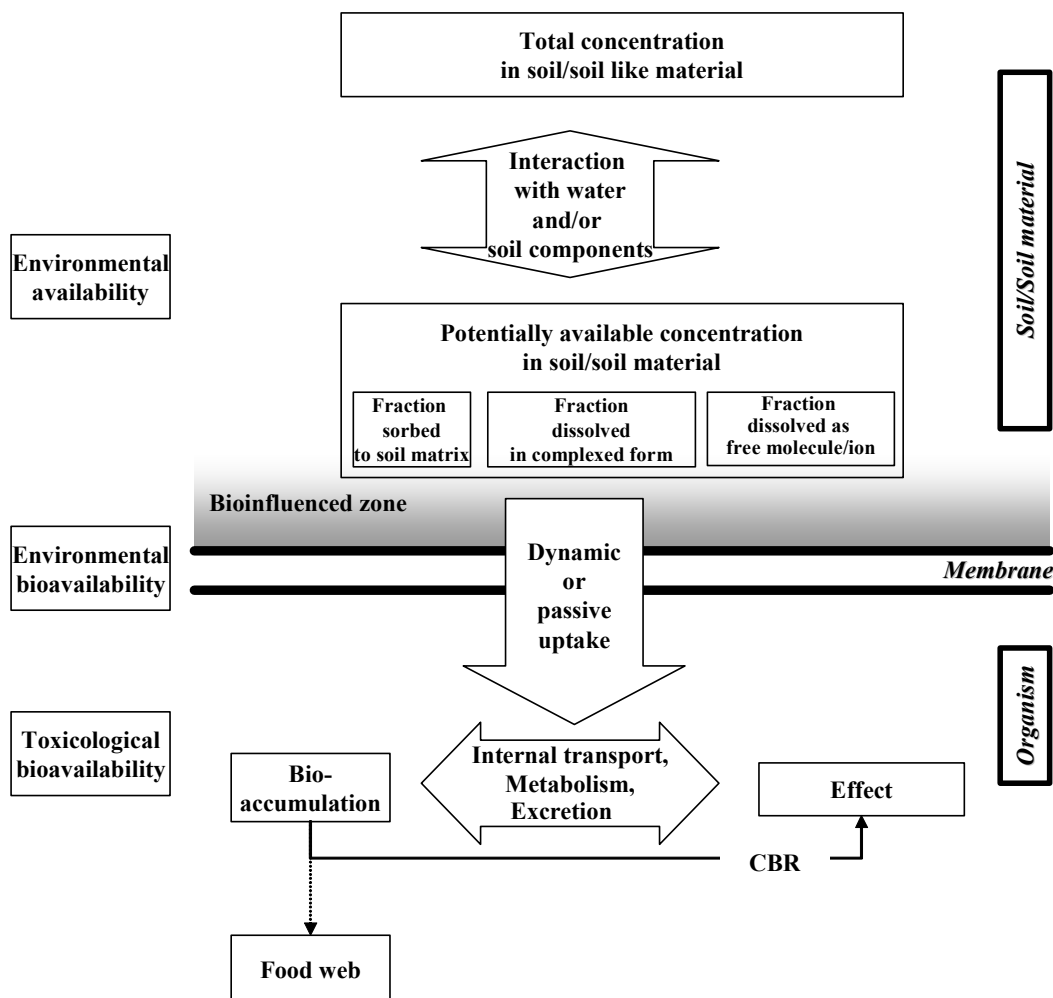
De term 'biobeschikbaarheid' kan op meerdere manieren gedefinieerd worden. In dit rapport wordt de definitie uit de ISO/DIS richtlijn (2006) gevolgd, en worden de volgende (dynamische) aspecten onderscheiden:

- beschikbaarheid van de verontreiniging in sediment/poriewater (= environmental availability);
- opname van verontreiniging door organisme (= environmental bioavailability);
- binnen het organisme, accumulatie en/of effect van de verontreiniging (= toxicological bioavailability). Hiertoe behoort wel de toxicokinetiek in een organisme, maar niet het effect op het organisme.

Biobeschikbaarheid kan op twee (aanvullende) manieren worden gemeten (Figuur 2):

- Chemische methoden, zoals extractie methoden, waarmee de (geochemisch) beschikbare fractie voor een gedefinieerde verontreiniging wordt bepaald.
- Biologische methoden, waarin organismen worden blootgesteld aan sediment en water en de effecten (bijv. opname, groei, sterfte) worden gemonitord.

In dit rapport zal de focus liggen op chemische methoden, de processen/aspecten die weergegeven zijn in de bovenste helft van Figuur 2.



Figuur 2: Van totaal concentratie in sediment naar effect (overgenomen uit ISO/DIS, 2006)

2.2 Insteek onderhavig onderzoek

In dit onderzoek zijn de methoden geïnventariseerd waarmee de processen en/of concentraties uit Figuur 1 gemeten kunnen worden. Om hiermee methoden te ontwikkelen om nalevering te kunnen meten, is de volgende aanpak gevolgd:

- Hoe kunnen de verschillende processen gemeten worden?
- Hoe kan de beschikbare fractie gemeten worden?

- Kan deze fractie daadwerkelijk transporteren naar de waterfase? Dit hangt af van het optreden en intensiteit van de processen uit Figuur 1.

Dit rapport zal zich met name richten op methoden waarvan de meetnauwkeurigheid en reproduceerbaarheid al bewezen zijn in ringtesten en die gevalideerd zijn ten aanzien van geclaimde respons en/of meetvariabele. Sommige methoden zijn al uitontwikkeld en gevalideerd, andere methoden zijn nog (lang) niet uitontwikkeld en gevalideerd. In die gevallen waar geen methode beschikbaar is, zal teruggevallen moeten worden op wetenschappelijke kennis om methoden te ontwikkelen.

3 Beschikbare concentraties

Er zijn veel methoden beschikbaar of in ontwikkeling waarmee de biobeschikbare concentratie en/of de poriewater concentratie van metalen en organische verontreinigingen gemeten kan worden. Voor het hiervolgende overzicht is gebruik gemaakt van de overzichten gegeven in Sijm *et al.* (2002), Cornelissen & Kamerling (2003) en de ISO/DIS richtlijn biobeschikbaarheid (ISO/DIS, 2006). Van elke methode wordt de geschiktheid om nalevering te meten besproken en de betrouwbaarheid van de methode op basis van ringtesten en validatie.

3.1 Meetmethoden metalen

Metalen kunnen in verschillende verschijningsvormen aanwezig zijn: als vrij ion, complex met liganden, gebonden aan minerale deeltjes, gebonden aan (levende en dode) organische deeltjes, en in minerale vorm. Milieuvariabelen zoals pH en redox hebben een sterke invloed hierop.

De methoden om beschikbare en/of vrij-opgeloste concentraties te meten kunnen in de volgende categorieën verdeeld worden:

- zwakke of partiële extracties, zoals CaCl_2 en zwak zuur;
- diffusie;
- vrij-ion (of benadering hiervan): ion-specifieke electrodes, Chelex kolom in combinatie met SOFIE meetcel, AVS/SEM methode.

3.1.1 Partiële extracties

CaCl_2 extractie

Dit is een laboratorium methode voor terrestrische bodems waarbij de zwak gebonden metalen geëxtraheerd worden. In feite wordt de poriewatersamenstelling van de bodem gesimuleerd door de extractievloeistof. Deze moet dezelfde ionsterkte hebben als het poriewater. CaCl_2 extractie is een eenvoudige methode die door elk laboratorium uitgevoerd kan worden. In terrestrische bodems geeft deze methode vaak een betere correlatie met effecten op biota dan totaalconcentraties, echter de correlatie is soortspecifiek. Voor waterbodems is nog geen validatie gerapporteerd. Dit is een belangrijk nadeel van deze methode.

Deze methode is niet geschikt voor zoute sedimenten met significant hogere zoutconcentraties, vanwege de veel hogere ionsterkte. De methode is niet geschikt voor anaërobe waterbodems, tenzij extra maatregelen genomen zijn om de redox-condities in stand te houden. De methode heeft geen mechanistische of fysiologische basis, en kan niet gebruikt worden voor een omrekening naar poriewaterconcentratie.

Toepassing voor flux metingen

Vanwege deze zwaarwegende nadelen is het geen geschikte methode om nalevering uit waterbodems te meten. Wel kan de methode een inschatting geven van de zwak gebonden metalen die onder aërobe condities (bijv. resuspensie toplaag sediment) in oplossing kunnen komen. Er is nog een aanzienlijke onderzoeksinspanning nodig om de validatie met opname vast te stellen

Sequentiële extracties

De verschillende verschijningsvormen van metalen kunnen op verschillende manieren geëxtraheerd worden. Hiervoor worden twee sequentiële extractiemethoden veel gebruikt. Ten eerste de sequentiële extractie volgens Tessier *et al.*, 1979. Hierin worden de volgende fracties geëxtraheerd:

- 1) uitwisselbaar; extractie met MgCl of Na-acetaat.
- 2) gebonden aan carbonaten; extractie met Na-acetaat.
- 3) gebonden aan Fe- en Mn-oxides; extractie met Na₂S₂O₄ of NH₂OH·HCl met azijnzuur
- 4) gebonden aan organisch materiaal; extractie met HNO₃ + H₂O₂ gevolgd door NH₄-acetaat.
- 5) resterende fractie; extractie met HF + HClO₄.

Ten tweede de sequentiële extractie volgens BCR (Bureau Commun de Reference, Commission of the European Communities; zie Rauret *et al.*, 1999). Dit is een gestandaardiseerde extractie in 3 stappen, waarmee drie operationeel gedefinieerde fracties worden bepaald.

- 1) uitwisselbare fractie: dit zijn de zwak gebonden metalen, die vrijkomen bij ion-uitwisselprocessen, en de metalen gebonden aan carbonaten. Extractie met azijnzuur.
- 2) metalen gebonden aan Fe- en Mn-oxides: dit is de reduceerbare fractie, komt vrij bij het reduceren van het sediment. Extractie met NH₂OH-HCl.
- 3) metalen gebonden aan organisch materiaal: dit is de oxideerbare fractie, komt vrij bij het oxideren van het sediment. Extractie met achtereenvolgens H₂O₂ en NH₄-acetaat.

Een vierde stap zou het bepalen van de resterende fractie zijn, maar dit behoort niet tot de BCR procedure.

Toepassing voor flux metingen

Beide sequentiële extracties zijn getest in ringtesten en hebben een goede technische kwaliteit. De relatie tussen de verschillende fracties metalen en (potentiële) nalevering zou nog nader moeten worden vastgesteld.

Extractie met zwak zure oplossingen

Een partiële extractie met een zwak zuur is relatief eenvoudig uit te voeren, en meet de labiele fasen en reservoirs van metalen (zie ook Sutherland, 2002). Deze geven in het algemeen een betere correlatie met gehalten of effecten in aquatische organismen dan totaal extracties. Bijvoorbeeld de extractie met 1M HCl oplossing geeft een correlatie met effecten op bentische fauna (Snape *et al.*, 2004; Van Griethuysen *et al.*, 2004). De methode is zowel in mariene als zoetwater systemen toepasbaar.

Toepassing voor flux metingen

Aangezien deze methode geen informatie geeft over de poriewater concentratie, kan hiermee geen flux bepaald worden. De extractie met 1M HCl geeft wel een betere inschatting van biologisch relevante metaal concentraties in het sediment dan de CaCl_2 extractie.

3.1.2 Diffusie technieken

Donnan Membraan Techniek (DMT)

Deze techniek maakt gebruik van scheiding van metalen door verschillen in diffusie. Bij DMT wordt gebruik gemaakt van een meetcel met een doorstroomprofiel waarbij scheiding op basis van lading plaatsvindt. De methode is ontwikkeld in terrestrische (bodem)onderzoek. Het is een zeer nauwkeurige methode waarmee de vrij ion concentratie in aanwezigheid van complexen gemeten kan worden (Temminghoff *et al.*, 2000; Osté *et al.*, 2002). Meerdere elementen kunnen simultaan gemeten worden.

De methode kan alleen in geoxideerd milieu uitgevoerd worden. De toepassing voor anoxische waterbodems lijkt daardoor beperkt. Een vergelijkend onderzoek hiernaar moet nog uitgevoerd worden (J. Vink, pers. med.). Een andere beperking is dat voor de meting ca. 50 tot 500 ml poriewater nodig is.

In principe kan de DMT voor een grote range aan zoutsterktes gebruikt worden. De techniek wordt vooral in poriewater en in mest gebruikt, dit representeert een range in zoutsterkte. De zoutsterkte heeft echter effect op de snelheid waarmee evenwicht wordt bereikt in de DMT. Hiermee moet dus rekening worden gehouden, maar dit is eenvoudig vast te stellen. Daarnaast is er echter ook een kinetiek mogelijkheid van de DMT waarmee de evenwichtsconcentratie berekend kan worden, zodat niet op evenwicht hoeft te worden gewacht (E. Temminghoff, pers. med.). Recent is de DMT ook *in situ* gebruikt om de vrij-ion concentratie in verschillende typen oppervlaktewater te meten (Kalis *et al.*, 2006).

Toepassing voor flux metingen

De methode is in principe toepasbaar op waterbodems, maar er moet nog wel een implementatietraject gevolgd worden.

Diffuse Gradient in Thin films (DGT)

De DGT techniek maakt gebruik van een sterk adsorbens (Chelex) dat gescheiden is van het poriewater door middel van een ion-doorlatende membraangel. Na een vastgestelde tijd wordt de door de Chelex opgenomen hoeveelheid metalen bepaald, dit is een maat voor de gemiddelde flux van beschikbare metaal species. Hiermee kan de 'DGT-labiele' metaalconcentratie in het poriewater worden berekend m.b.v. aannames over de diffusie-grenslaag en diffusieconstanten van de complexen (Davison & Zhang, 1994). Deze 'DGT-labiele' concentratie is niet gelijk aan de vrij-ion concentratie in het poriewater. Met de gel kan ook een gradiënt gemeten worden, door de gel in delen te elueren en analyseren. Een andere applicatie is het neerleggen van een DGT disc bovenop het sediment.

Profielmetingen van beschikbare metalen met DGT in sediment komen goed overeen met redox metingen (H. Van der Geest, pers. med.), en met AVS metingen (Naylor *et al.*, 2006).

Afhankelijk van de samenstelling van de membraangel worden zowel vrije ionen als DOC-gebonden of andere anorganische ionen doorgelaten en op de Chelex gel geabsorbeerd. Door verschillende typen en diktes membraangel te gebruiken, kunnen inorganische metaal species onafhankelijk van organische metaal species gemeten worden. Tussen met DGT bepaalde effectieve concentraties en opname in planten is al een goede correlatie aangetoond (Davison *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2001). Andere onderzoeken geven geen correlatie aan (Feasy onderzoek, in Cornelissen & Kamerling, 2003). De validatie met bio-accumulatie in benthische organismen is nog beperkt (H. Van der Geest, pers. med.).

Als DGT wordt toegepast om poriewaterconcentraties te bepalen, zijn temperatuursafhankelijke diffusiecoëfficiënten nodig om de gemeten flux om te rekenen in een effectieve poriewater concentratie. Deze diffusiecoëfficiënten zijn beschikbaar, bij toepassing in het veld moet de omgevingstemperatuur wel geregistreerd worden. Probleem is dat niet bekend is welk deel van de metaal-hoeveelheid op welk moment de gel binnenkwam (dus bij welke temperatuur en bij welke coëfficiënt).

Met de DGT techniek kunnen niet alleen metalen gemeten worden, maar ook fosfaat en sulfide, door het adsorbens aan te passen. In een recente studie is de meting van metalen tegelijkertijd uitgevoerd met een meting van sulfide, door 2 probes rug tegen rug in het sediment te incuberen (Naylor *et al.*, 2006).

In ondiepe sedimenten kan het *in situ* met de hand toegepast worden. Voor diepere systemen kan de DGT toegepast worden in bemonsterde sediment cores, of m.b.v. een duiker of een lander geplaatst worden (Fones *et al.*, 2001). De benodigde incubatietijd is 1 dag voor sediment incubaties. Voor oppervlaktewater is de benodigde incubatietijd 1 uur. Ongeacht de insteltijd zegt de verkregen gradiënt wel iets over de verschillen in beschikbaarheid. DGT kan in zowel zoetwater als mariene systemen toegepast worden, in de pH range 4.5 – 11.

Toepassing voor flux metingen

Met DGT kan *in situ* de gemiddelde flux van mobiele metaal species gemeten worden. Het is een operationeel gedefinieerde methode, die in wetenschappelijk onderzoek al veel wordt gebruikt. Onzekerheid kan optreden in de mate waarin DOC gebonden metalen worden bepaald. Er is nog een aanzienlijke onderzoeksinspanning nodig om de validatie met opname vast te stellen.

Diffuse Equilibrium in Thin films (DET)

Deze techniek is gelijk aan dialyse, met als verschil dat het opname medium een hydrogel is in plaats van een oplossing achter een dialyse membraan. De meetoplossing komt in evenwicht met de oplossing in de hydrogel (meestal 95% water). Welke elementen in de hydrogel komen hangt af van de poriegrootte van het

membraan en de samenstelling van de hydrogel. Vooral Fe, Mn en macronutriënten kunnen goed gemeten worden (Davison *et al.*, 2000). In een recente studie is ook Co, As, Pb, Cu, Cd, Ni en Zn gemeten (Leermakers *et al.*, 2005). Een nadeel van de DET methode is nog dat de detectielimiet voor spore-elementen nog redelijk hoog ligt door hoge blanco waarden (Leermakers *et al.*, 2005). Dit wordt momenteel verbeterd en voor gecontamineerde sedimenten kunnen de sporemetalen inmiddels goed gemeten worden (M. Leermakers, pers. med.).

De methode geeft een maat voor de opgeloste vrij-ion concentratie. De gel kan in delen geanalyseerd worden, zodat een concentratiegradiënt verkregen wordt. De DET probe kan *in situ* geplaatst worden, of in het lab in een sediment core. Ook kan de DET probe, eventueel gecombineerd met een DGT probe, geplaatst worden met behulp van een lander in diepere systemen (Fones *et al.*, 2001).

Toepassing voor flux metingen

Met DET kan *in situ* een concentratiegradiënt van vrij opgeloste ionen gemeten worden. Deze concentraties kunnen gebruikt worden om de naleveringsflux te berekenen. Als het probleem van de detectielimieten kan worden opgelost, is DET een zeer goed instrument om nalevering van vrij-opgeloste ionen te meten.

3.1.3 Metingen van vrije ionen

Ion selectieve elektroden (ISE)

Zoals de naam impliceert meet een ISE de vrije ion-activiteit van een specifiek element. De ISE voor koper wordt het meest toegepast. ISE's voor andere metalen werden altijd belemmerd door lage selectiviteit. De laatste jaren zijn de ISE's voor Pb en Cd verbeterd (Zhang & Young, 2006). Voor Zn is er geen ion-specifieke elektrode beschikbaar. Deze elektroden kunnen worden gestoord door sulfiden, zeker die typen die sulfiden bevatten.

Toepassing wordt vergroot als er microsensoren beschikbaar komen, waarmee verticale profielen in het sediment doorgemeten kunnen worden (zie ook Buffle & Horvai, 2000).

Toepassing voor flux metingen

Eventueel in combinatie met een meetcel waarin ongestoorde redox gradiënten gemeten kunnen worden, zoals SOFIE.

Chelexkolom

Chelex bestaat uit kleine bolletjes die zeer snel vrij opgeloste metaalionen bindt. Het is een soort “infinite sink” voor zware metaal ionen.

Porie- of oppervlaktewater wordt over de Chelexkolom geleid, de zware metalen binden zich aan het Chelex en kunnen na afloop geëluëerd worden, waarna standaard methoden toegepast kunnen worden om de concentratie te meten (bijv. ICP-MS).

De tijdsduur van extractie bepaalt welke fracties gebonden worden. De vrij opgeloste fractie bindt zich binnen twee seconden aan de Chelex. Dit volgt uit thermodynamische berekeningen (J. Vink, pers. med.) en is gestaafd met laboratorium experimenten (Vink, 2002). Bij langere contacttijden zullen ook metalen die gebonden zijn aan DOC en anorganische complexen geëxtraheerd worden.

Aangezien de vrij opgeloste gehalten redox afhankelijk zijn, dienen de poriewater monsters onder de heersende redox condities te worden geanalyseerd. Dit kan in combinatie met de meetcel SOFIE, zie beschrijving hieronder.

Toepassing voor flux metingen

Met de Chelexkolom kan het vrij opgeloste gehalte van metalen gemeten worden. In combinatie met gradiënt metingen zoals die uitgevoerd kunnen worden met de meetcel SOFIE, is het een goede stap in de ontwikkeling van een methode om de naleveringsflux te bepalen.

SOFIE

SOFIE® staat voor Sediment Or Fauna Incubation Experiment (Vink, 2002). SOFIE is een meetcel waarin van een ongeroerd sediment monster met bovenstaand water gradiënten van de chemische karakteristieken van het poriewater gemeten kunnen worden, zonder de redoxcondities van het monster te verstoren. Metalen en macro- en micronutriënten kunnen gelijktijdig gemeten worden. De meetcel heeft meerdere monsteropeningen, en gradiënten kunnen tot 5 mm nauwkeurig gemeten worden. Het poriewater wordt steriel bemonsterd dmv een semi-permeabele probe gemaakt van een polymeer met behulp van een lichte onderdruk. In het poriewatermonster kunnen vervolgens met gebruik van beschikbare technieken de totaalgehalten metalen (en andere elementen) bepaald worden. Als gebruik wordt gemaakt van een Chelex kolom, kan de vrij-ion concentratie gemeten worden. Eventueel zou de concentratie van een bepaald metaal ook met een ion-specifieke electrode gemeten kunnen worden.

De meetcel is ontwikkeld om gelijktijdig met deze chemische metingen biologische tests uit te kunnen voeren, bijvoorbeeld bioaccumulatie van metalen in wormen of muggenlarven.

Toepassing voor flux metingen

Met SOFIE kan er een profiel gemeten worden van vrij opgeloste metaal ionen. Uit deze gradiënt zou een diffusie snelheid naar het oppervlaktewater berekend kunnen worden en daarmee een flux. Dit is nog niet zo toegepast. SOFIE kan niet *in situ* worden gebruikt.

AVS/SEM methode

In gereduceerd sediment worden metalen grotendeels vastgelegd door sulfiden. De sulfides kunnen worden gemeten als acid volatile sulfides (AVS), de gebonden metalen als simultaneously extracted metals (SEM). Het principe van deze methode is dat als er meer sulfides zijn dan metalen, de poriewaterconcentratie extreem laag is. Nalevering zal dan verwaarloosbaar zijn. Dit is een zeer snelle screening methode om

de afwezigheid van metaal naleveringsfluxen te voorspellen. Daarbij komt ook nog dat de vrije metaalionen uit de oxische bovenste mm niet alleen naar het bovenstaande water kunnen diffunderen, maar vaak ook naar beneden zullen diffunderen, omdat de anoxische laag als ‘metal sink’ werkt.

Als het SEM gehalte groter is dan AVS, kunnen metalen potentieel beschikbaar zijn, afhankelijk van andere bindingsmogelijkheden in het sediment. De vrije metaal ion concentraties kunnen berekend worden met een complementair BLM model (zie Di Toro *et al.*, 2005).

De AVS/SEM methode is al vrij uitgebreid gevalideerd in lab en veld (DiToro *et al.*, 1990), ook in Nederland (Van den Berg, 1999; Van Griethuysen, 2006). De meting is routinematig toe te passen in elk standaard lab.

Ook los van AVS geeft SEM een goede inschatting van biologisch relevante metaal concentraties in het sediment, zie § 3.1.1.

Toepassing voor flux metingen

Met AVS/SEM methode kan de poriewaterconcentratie van vrij-opgeloste metalen voorspeld worden en daarmee de aan- of afwezigheid van naleveringsfluxen.

3.2 Meetmethoden beschikbaarheid organische verontreinigingen

Voor niet-hydrofobe organische verontreinigingen ($\log K_{ow} < 4$) is het bepalen van de concentratie in het poriewater relatief eenvoudig. Na het scheiden van poriewater en sediment volgt een totaal extractie (schudden met een organisch oplosmiddel) en analyse. Van hydrofobe verontreinigingen is de concentratie opgelost in water meestal zo laag dat het niet direct te meten is. Er zijn wel verschillende typen methodes beschikbaar waarmee het beschikbare gehalte gemeten kan worden en de poriewaterconcentratie berekend kan worden:

- Nabootsen opname uit de waterfase door organismen met behulp van een vaste fase extractie (solid phase extraction, SPE), onder meer polyoxymethylene (POM-SPE), semi-permeabele membrane device (SPMD's), solid-phase microextraction fibers (SPME's), of dialyse methoden (polyethylene tube dialysis, PTD).
- Het gebruik van ‘infinite sink’ absorptie middelen zoals Tenax, cyclodextrine, XAD, C-18, waarmee na een voorafbepaalde tijd (het grootste deel van) de gebonden fractie bepaald kan worden.
- Het gebruik van milde (selectieve) extractie methoden, zoals met azijnzuur of persulfaat. Deze methoden zijn sterk empirisch en hebben geen directe relatie met de opgeloste fractie (geen mechanistische basis) In lijn met ISO 17402 wordt dit type extractie hier niet verder behandeld, voor meer informatie wordt verwezen naar Cornelissen & Kamerling (2003).

3.2.1 Vaste fase extractie

Een kunststof stick met hoge affiniteit voor hydrofobe stoffen wordt in het sediment-water systeem gebracht. Na verloop van tijd (enige weken) heeft zich een evenwicht ingesteld tussen concentratie in sediment, in poriewater en op de stick. Door het meten van gehalten op de stick, en m.b.v. vaste verdelingscoëfficiënten tussen stick en water, kan het vrij-opgeloste gehalte in het water berekend worden. De vaste verdelingscoëfficiënten tussen stick en water dienen eenmalig bepaald worden.

Om een inschatting te kunnen maken van de nalevering, moeten de berekende poriewaterconcentraties gecombineerd worden met de vrij-ion concentratie in het oppervlaktewater en diffusie- en advectionnelheden van poriewater naar oppervlaktewater.

Het rapport van Cornelissen & Kamerling (2003) geeft een gedetailleerde beschrijving van verschillende typen materialen die gebruikt kunnen worden:

- POM (polyoxymethyleen);
- siliconenrubbers;
- silicadisk;
- Empore-disk;
- C-18 membraandisk;
- SPME (Solid-Phase Micro-Extraction);
- SPMD (Semi-Permeable Membrane Device);
- SBSE (Stirr-Bar Sorptive Extraction).

De materialen zijn niet gelijkwaardig. Afhankelijk van het type toepassing is het ene materiaal meer geschikt dan het andere materiaal. Voor metingen in het veld is het belangrijk om de fouling door black carbon (BC) te voorkomen. Alle sedimenten hebben BC, met een mediaan van 9% van TOC (Koelmans *et al.*, 2006). Van al de hierboven genoemde materialen is alleen POM (onder de microscoop) gebleken bestand te zijn tegen black carbon fouling (Jonker & Koelmans, 2002). De andere materialen/polymeren zijn te zacht.

In dit rapport worden siliconenrubbers, POM en SPME kort toegelicht, voor de andere materialen en hun toepassingsmogelijkheden wordt verwezen naar Cornelissen & Kamerling (2003).

Siliconen

Bij het RIKZ wordt de bepaling van hydrofobe stoffen in oppervlaktewater en sediment uitgevoerd m.b.v. siliconenrubbers. Siliconen zijn een zeer sterk adsorbens voor hydrofobe verontreinigingen, detectielimieten zijn hierdoor lager dan met POM en veel lager dan met SPME. Doordat siliconen een zacht polymeer is, is het gevoelig voor fouling. Dit kan een probleem zijn in veldincubaties.

De methode wordt al in het veld toegepast om oppervlaktewater concentraties te bepalen. Voor bepaling aan sediment wordt sediment geschud in een siliconen

gecoate fles, waarna extractie aan de siliconen plaatsvindt. Een ringonderzoek naar de toepassing van siliconen is gepland (F. Smedes, pers. med.).

Door de hoge siliconen-water verdelingscoëfficiënt moeten grote hoeveelheden sediment gebruikt worden bij de extractie, om te voorkomen dat de sediment- en waterfase uitgeput raakt. Hierdoor worden de effecten van monsterheterogeniteit uitgemiddeld (Cornelissen & Kamerling, 2003), maar dat houdt ook in dat er niet op kleine ruimtelijke schaal gemeten kan worden.

Toepassing voor flux metingen

Siliconenrubbers kunnen in principe gebruikt worden voor *in situ* metingen. De toepassing voor het meten van gradiënten is beperkt, vanwege het uitputtingsgevaar.

POM-SPE

Het gebruik van polyoxymethyleen (POM, polyacetaat) als adsorbens voor organische verontreinigingen is door Jonker en Koelmans (2001) ontwikkeld. De methode is inmiddels geïmplementeerd door meerdere universiteiten en instituten (Stockholm University, Zweden; Norwegian Geotechnical Institute, Noorwegen, North Carolina State University, Verenigde Staten).

POM is een hard en glad materiaal wat goed schoongemaakt kan worden. Verstoring door roet en andere deeltjes kan dus vermeden worden. Sorptie aan POM is sterk genoeg om lage detectielimieten te hebben, maar niet zo sterk dat uitputting van het sediment-water systeem optreedt. Detectielimieten hangen af van de grootte van de strip, en zijn ruwweg een factor 10 lager dan voor SPME, maar een factor 5 – 10 hoger dan voor siliconenrubbers (Cornelissen & Kamerling, 2003). POM kan zowel in het laboratorium als in veldincubaties worden toegepast.

Toepassing voor flux metingen

POM kan zowel in laboratorium- als in veldmetingen goed toegepast worden.

SPME

De Solid-Phase Micro-Extraction (SPME) methode is geïntroduceerd door Berlardi & Pawliszyn (1989). De vaste fase van SPME is een gecoate glasfiber. Meestal is de coating polydimethylsiloxaan (PDMS) maar ook andere coatings kunnen gebruikt worden. De fiber is zeer klein, en kan direct in een GC worden gebracht voor analyse. Door het kleine formaat wordt uitputting van sediment- en waterfase voorkomen. Evenwichtsinstelling verloopt een stuk sneller dan bij POM, maar de detectielimiet is weer hoger.

SPME is een veel gebruikte methode in wetenschappelijk onderzoek. In Nederland heeft het IRAS veel werk verricht naar de toepassingsmogelijkheden (Cornelissen & Kamerling, 2003).

Incubatie *in situ* in sediment is gezien het kleine formaat van de SPME fiber lastig. Bij het IRAS wordt hieraan onderzoek verricht (C. Jonker, pers. med.).

Toepassing voor flux metingen

In het lab is SPME goed toepasbaar. Voor veldmetingen is de detectielimiet te hoog. Daarom is de toepassing voor *in situ* fluxmetingen beperkt.

3.2.2 Infinite sink extractie

Tenax

Tenax is een wit poeder van een zeer sterk absorberende polymeer. De Tenax-methode is een infinite-sink methode. Tenax bindt zo sterk hydrofobe verbindingen, dat de waterfase volledig vrij kan worden gehouden. Om dit te bereiken moet de verhouding Tenax, water, en sediment wel goed ontworpen zijn. Het proces van afgifte van organische verontreinigingen vanuit het sediment (direct gevolgd door opname door Tenax) verloopt vaak in twee of drie stappen: snel (uren), traag (dagen tot weken), en zeer traag (maanden). Het snel vrijkomende deel is beschikbaar voor opname door biota, bepaalt de evenwichtsconcentratie in biota en bepaalt de vrij-opgeloste fractie door middel van evenwichtspartitie (Cornelissen, 1999).

Deze snelle fractie is wat potentieel nageleverd kan worden door het sediment. Als de snelle nalevering wordt weggenomen (door afbraak, diffusie) wordt er weer een nieuwe snelle fractie gevormd uit de trage fractie, dit proces kan gemeten worden (Harmsen, 2004). De snelle fractie bepaalt de concentratie in het poriewater. Dit is de fractie die op het moment van de meting in evenwicht is. Of nalevering daadwerkelijk zal gebeuren hangt af van de concentratie in het oppervlaktewater en de richting van de concentratiegradiënt.

Toepassing voor flux metingen

Tenax meting kan een goede inschatting geven van de potentieel na te leveren flux.

3.3 Meetmethoden nutriënten

Fosfaat

Voor fosfaat is door het EU Standards, Measurements and Testing programma (SMT, voormalig BCR) een ringtest uitgevoerd naar verschillende sequentiële extractie methoden. De beste methode is verder geoptimaliseerd als SMT extractie schema (Ruban *et al.*, 1999, 2001).

Het extractie schema in het kort is als volgt:

- 1) NaOH- en HCl-extraheerbaar P
- 2) geconcentreerd HCl-extraheerbaar P
- 3) anorganisch P en organisch P

Van deze verschillende fracties representeert de NaOH-fractie de biobeschikbare fractie. Dit is ook aangetoond in labexperimenten, waar de NaOH-extraheerbare fractie zeer goed correleerde met algengroei in een biotest (Koelmans *et al.*, in prep.).

Stikstof

De verschillende vormen waarin stikstof kan voorkomen kunnen gemeten worden. Concentraties anorganisch stikstof, NH_4^+ , NO_3^- en NO_2^- , kunnen direct gemeten worden met conventionele chemische analyse methoden of met een auto-analyser.

Organisch gebonden stikstof kan gemeten worden met de Kjeldahl destructie methode, hiermee wordt de som van ammonium- en organisch gebonden stikstof bepaald.

Van belang voor de stikstofhuishouding zijn de omzettingsprocessen van stikstof, en de invloed van afwisselen aërobe en anaërobe condities hierop. De afbraak van organische stof is hierbij vaak een belangrijke factor (*e.g.* Van Luijn *et al.*, 1999).

4 *In situ* methoden

De naleveringsflux wordt niet alleen door diffusie bepaald, wat goed in het lab te meten is, maar ook door omgevingsfactoren zoals bioturbatie, advectieve stroming, resuspensie en sediment verplaatsing. Een *in situ* meting waarbij deze omgevingsfactoren niet uitgesloten worden is nastrevenswaardig.

De beschikbare methoden om *in situ* te meten kunnen in de volgende categorieën ingedeeld worden:

- Continu meting *in situ* met een electrode of optrode.
- In plaats van continu kunnen ook discrete monsters gemeten worden, bijv. met geautomatiseerde monsternamen gekoppeld aan directe meting of uitgestelde meting.
- *In situ* fractioneren van het monster, met een uitgestelde analyse in het lab, bijv. door probes of sticks.

Een speciale methode is het toepassen van een sedimentklok, waarbij een deel van het sediment wordt afgesloten. In de sedimentklok kan dan één of meerdere van bovenstaande metingen toegepast worden. Het *in situ* bemonsteren van zwevend materiaal en metingen daaraan geeft informatie over de totaalconcentraties van verontreiniging in het oppervlaktewater.

4.1 Sedimentklok

Sedimentklokken worden al sinds de jaren 60 van de vorige eeuw gebruikt om *in situ* uitwisseling tussen sediment en water te meten. Engelse benamingen zijn benthic chamber, box, bell jar, microcosm, of mesocosm.

Een sedimentklok omsluit een bekend oppervlak sediment en een bekend volume bovenstaand water. Monsters uit de sedimentklok kunnen per keer worden genomen. Continue metingen kunnen plaatsvinden door het gebruik van sensoren (zoals zuurstofelectroden). Meestal wordt er in de sedimentklok een roerder aangebracht, om natuurlijke menging van het water te simuleren.

Het verloop van de concentratie in het oppervlaktewater wordt gebruikt om fluxen uit en in het sediment te berekenen. De berekening van de flux is gebaseerd op 4 aannames (*cf.* Viollier *et al.*, 2003):

- steady-state condities gedurende de incubatie periode (concentratiegradiënt in het sediment en tussen sediment en bovenstaand water);
- snelheden van biogeochemische processen in het bovenstaand water zijn verwaarloosbaar t.o.v. processen in het sediment;
- de hydrodynamica binnen de klok heeft geen effect op de uitwisseling tussen sediment en water, vergeleken met natuurlijke omstandigheden;
- het meetoppervlak is representatief voor een groter gebied.

Deze aannames en de mate waarin eraan voldaan wordt, moeten beschouwd worden bij data analyse en interpretatie van meetgegevens.

Met behulp van sedimentklokken zijn al vele studies verricht, met name in het mariene milieu, naar uitwisseling van zuurstof en nutriënten, natuurlijke en antropogene metalen, en organische verontreinigingen (zie review Viollier *et al.*, 2003; Tengberg *et al.*, 2005).

Toepassing voor flux metingen

Grote wetenschappelijke waarde, aangezien hiermee direct de flux wordt gemeten. Minder geschikt voor routinematige toepassing, omdat het niet in elk type systeem goed is toe te passen. Wind effecten (turbulente dispersie) en sedimentatie/resuspensie worden buitengesloten. Goed te gebruiken voor validatie van andere meetstrategieën.

4.2 In situ sensoren

Biogeochemische processen vinden vooral aan het sediment-water interface plaats, op een ruimtelijke schaal van enkele mm. Monstersname kan een groot verstoring effect hebben. Met behulp van microsensoren kunnen *in situ* metingen verricht worden, met minimale verstoring van de gradiënten. Bijkomend voordeel is dat data in real-time (of bijna real-time) verkregen worden. Microsensoren zijn alleen beschikbaar voor het meten van de vrij-opgeloste concentratie van sommige metalen. Organische verontreinigingen kunnen hiermee niet gemeten worden.

Omdat de metingen direct worden verricht, is er geen mogelijkheid tot het voorbehandelen van monsters, zoals dat wel in het lab kan gebeuren. De meting kan dus beïnvloed worden door interferentie met de meetmatrix, geen goede specificiteit of selectiviteit, fouling, en drift van het meetsignaal. De mate waarin deze aspecten invloed hebben op de meting, verschilt per type sensor. Deze aspecten dienen wel meegenomen te worden in de interpretatie (Viollier *et al.*, 2003).

Beschikbare sensoren zijn conductimetrie voor het meten van saliniteit, amperometrische en potentiometrische sensoren die een individueel element kunnen meten, en voltammetrische sensoren die meerdere elementen tegelijk kunnen meten.

Amperometrische electrodes meten een reductie stroom van een enkele potentiaal. Potentiometrische electrodes meten een potentiaalverschil tussen de oplossing en de electrode. Voltammetrische sensoren gebruiken een potentiaal scan en meten een reductie stroom voor meerdere elementen. Een uitgebreidere beschrijving van deze verschillende typen elektroden wordt gegeven in Viollier *et al.* (2003).

Toepassing voor flux metingen

Microsensoren kunnen goed toegepast worden in combinatie met een sedimentklok. De metalen die van belang zijn in verontreiniging kunnen (nog) niet goed gemeten

worden, de toepassing voor specifiek het meten van naleveringsfluxen lijkt daardoor beperkt.

4.3 ‘Probes’ en ‘sticks’

In Hoofdstuk 3 zijn verschillende technieken beschreven die *in situ* geïncubeerd kunnen worden. Voor metalen zijn dit gel probes zoals de DGT and DET methode. Voor organische verontreinigingen zijn dit POM strip en SPME fibers. Voor een specifieke beschrijving van deze methodes wordt verwezen naar Hoofdstuk 3. In deze paragraaf wordt een aantal aspecten beschreven waarmee rekening gehouden moet worden bij het uitvoeren van *in situ* incubaties.

Het voordeel van *in situ* een probe of stick gebruiken, is dat de meeste omgevingsfactoren hun rol kunnen spelen in de flux. Bijvoorbeeld kwel, turbulente dispersie, sedimentatie en resuspensie. Het kleine formaat van de probe/stick zal in beperkte mate verstoring in het poriewater-sediment evenwicht veroorzaken. Gemeten gradiënten komen (redelijk) goed overeen met de werkelijke situatie. De mate van overeenkomst hangt wel af van het type systeem, in hoeverre de hieronder geschetste nadelen een rol spelen.

Potentieel nadeel van het gebruik van probes/sticks is dat in dynamische systemen met veel sediment opwerveling en sedimentatie, de probe/stick bedolven kan worden of juist helemaal vrij gespoeld. Dit kan voorkomen worden door het gebruik van bepaalde incubatietechnieken. Bijvoorbeeld het gebruik van een kooi constructie (*sensu* De Lange *et al.*, 2005) of bevestiging aan een frame (*sensu* Booij *et al.*, 2003).

Het hangt ook deels af van de benodigde incubatieduur. Deze is voor het meten van organische verontreinigingen met POM of SPME veel langer (4 – 8 weken) dan voor het meten van metalen met DGT en DET (1 dag).

Omdat de probe/stick heel lokaal meet, moeten meerdere replica's worden toegepast, om rekening te houden met de ruimtelijke heterogeniteit.

Als de probe/stick routinematig wordt gebruikt om te monitoren, kunnen piekmomenten (bijvoorbeeld extreme rivierafvoer) in principe gemeten worden. Incubatie moet wel op zodanige wijze gebeuren, dat de probe/stick niet weggespoeld wordt.

Toepassing voor flux metingen

Probes en sticks kunnen een goede *in situ* meting geven van poriewater gradiënten en oppervlaktewater. De lange tijdsduur van incubatie kan een limitatie zijn bij piekmomenten.

4.4 Bemonsteren van zwevend materiaal

De kwaliteit van het zwevend materiaal draagt in een belangrijke mate bij aan de waterkwaliteitseisen zoals deze gesteld zijn in de KRW. Afhankelijk van de dynamiek van het systeem is het zwevend materiaal afkomstig van het sediment door resuspensie, aangevoerd van bovenstrooms, of lokaal gevormd door algenbloei.

Het kan zinvol zijn om naast het meten van sediment en poriewater concentraties ook de kwaliteit van het zwevend materiaal te meten. Van het zwevend materiaal kunnen bijvoorbeeld met Tenax extracties de naleverbare HOCs gemeten worden. Het is gebruikelijk om de herkomst van zwevend slib te berekenen aan de hand van fingerprinting technieken. Dit kan met behulp van (conservatieve) scandium ratio's of andere geochemische indices.

Er zijn twee mogelijke methoden om het zwevend materiaal te bemonsteren, met een sedimentval en met een doorstroomcentrifuge.

Een sedimentval wordt over een langere periode geplaatst en geeft daardoor een geïntegreerd beeld van de gemiddelde kwaliteit van het zwevend materiaal. Hiermee kan ook de flux van sedimenterend materiaal bepaald worden.

Met een doorstroomcentrifuge wordt uit een grote hoeveelheid water (1000 liter in 1 uur) het zwevend materiaal geconcentreerd. Dit geeft een momentopname van de kwaliteit. Door dit regelmatig te herhalen, kan een veel grotere temporele variatie gevolgd worden.

5 Samenvatting beschikbare meetmethoden

5.1 Beschikbare methoden en toepasbaarheid

Uit het overzicht in de voorgaande hoofdstukken blijkt dat er een heel scala aan methoden beschikbaar is om poriewater- en beschikbare sedimentconcentraties te meten. De methoden met de beste toepasbaarheid worden vergeleken in Tabel 1. Uit dit overzicht blijkt dat er voor de 'conventionele' verontreinigingen (HOCs en metalen) methoden beschikbaar zijn om zowel de poriewater concentratie te meten als de beschikbare sedimentfractie. De toepasbaarheid van deze methoden is goed.

5.2 Hiaten en hoe die op te vullen

Voor de 'nieuwe' verontreinigingen zijn geen methoden beschikbaar om de beschikbare sedimentconcentratie te meten, of om *in situ* de poriewater concentratie te meten. Er zijn wel protocollen beschikbaar om de totaalconcentratie te meten. In Bijlage 1 wordt een overzicht gegeven van de meetmethoden voor de verschillende stofgroepen. Voor alkylfenolen, ftalaten, en C10-C13 alkanen wordt de concentratie in het oppervlaktewater gemeten. Dit zou in principe ook toegepast kunnen worden om een poriewatergradiënt te meten, waarbij het poriewater op een conventionele manier bemonsterd wordt. Een mogelijk probleem is dat de gebruikte protocollen allen uitgaan van een ongefiltreerd monster, dus inclusief het zwevend materiaal. Of de meetmethode voldoende nauwkeurig is om ook alleen opgeloste concentraties te meten zou nog moeten worden uitgetest.

Voor perfluorverbindingen, gebromeerde brandvertragers en organotin verbindingen wordt de concentratie in het sediment en zwevend materiaal gemeten. Voor organotin zijn wel metingen aan oppervlaktewater verricht, maar dit protocol moet nog verder worden ontwikkeld. Probleem hierbij is dat voor organotinverbindingen de detectielimiet hoger is dan de norm.

Voor de hydrofobe stoffen ($\log K_{ow} > 4$) zijn hoogst waarschijnlijk de technieken toepasbaar als voor PAKs en PCBs, zoals de Tenax-extractie. Echter, bij de ftalaten en organotinverbindingen horen ook stoffen met een kleinere $\log K_{ow}$. Voor deze stoffen moet worden nagegaan of ze meetbaar zijn via de opgeloste fase.

De Tenax-extractie werkt goed voor PAKs, PCBs en chloorbenzenen. Verder is de methode al succesvol toegepast op organochloor bestrijdingsmiddelen en gehalogeneerde alifatische koolwaterstoffen (Ten Hulscher, 2006). Recent onderzoek bij Alterra (Zweers, 2006) laat zien dat de Tenax-methode goed toepasbaar is voor nonylfenol. Stoffen waar de Tenax-methode vermoedelijk niet goed voor zal werken zijn organometaal verbindingen, goed in water oplosbare verbindingen, en ioniseerbare verbindingen zoals fenolen, amines en carbonzuren (Ten Hulscher, 2006).

Tabel 1: Geschikte meetmethoden en toepasbaarheid

Methode	Verontreiniging	Meet	Voor- en nadelen	Toepasbaarheid
AVS/SEM	metalen	labmeting van makkelijk desorbeerbare fractie in combinatie met sulfide gehalte	+: goede wetenschappelijke basis +: wordt routinematig toegepast -: handhaven redox conditie vereist meten Eh en gebruik glovebox.	+
DET	metalen, nutriënten	poriewater <i>in situ</i>	+: alle processen tellen mee +: kan routinematig toegepast worden -: detectielimiet voor metalen ligt hoog	+
DGT	metalen, nutriënten	poriewater, plus DOC gebonden metalen, plus snel desorberende fractie <i>in situ</i>	+: fluxmeting +: lage detectielimieten +: wordt al routinematig toegepast -: wat er gemeten wordt hangt sterk af van dikte en samenstelling diffuse laag.	+/-
SOFIE	metalen, nutriënten	labmeting poriewater	+: precieze meting in poriewater +: niet verstoorde redoxgradiënt +: diffuse flux kan berekend worden -: alleen toepasbaar in lab	+ in lab, - in veld
Tenax extractie	HOC	labmeting snel desorbeerbare fractie sediment	+: wordt routinematig toegepast +: goede wetenschappelijke basis	+
POM-SPE	HOC	poriewater <i>in situ</i>	+: lage detectielimiet +: goede resultaten in lab -: langzamere evenwichtsinstelling dan SPME	+
SPME	HOC	poriewater <i>in situ</i>	+: snellere evenwichtsinstelling dan POM +: geen verdere extractie nodig -: hoge detectielimiet	+/-
sedimentklok	alle stoffen	veranderingen in waterfase boven afgesloten deel sediment	+: meet direct de flux +: in mariene systemen veel toegepast +: geschikt voor wetenschappelijke vragen -: kan niet in elk systeem toegepast worden -: randeffecten	+/-

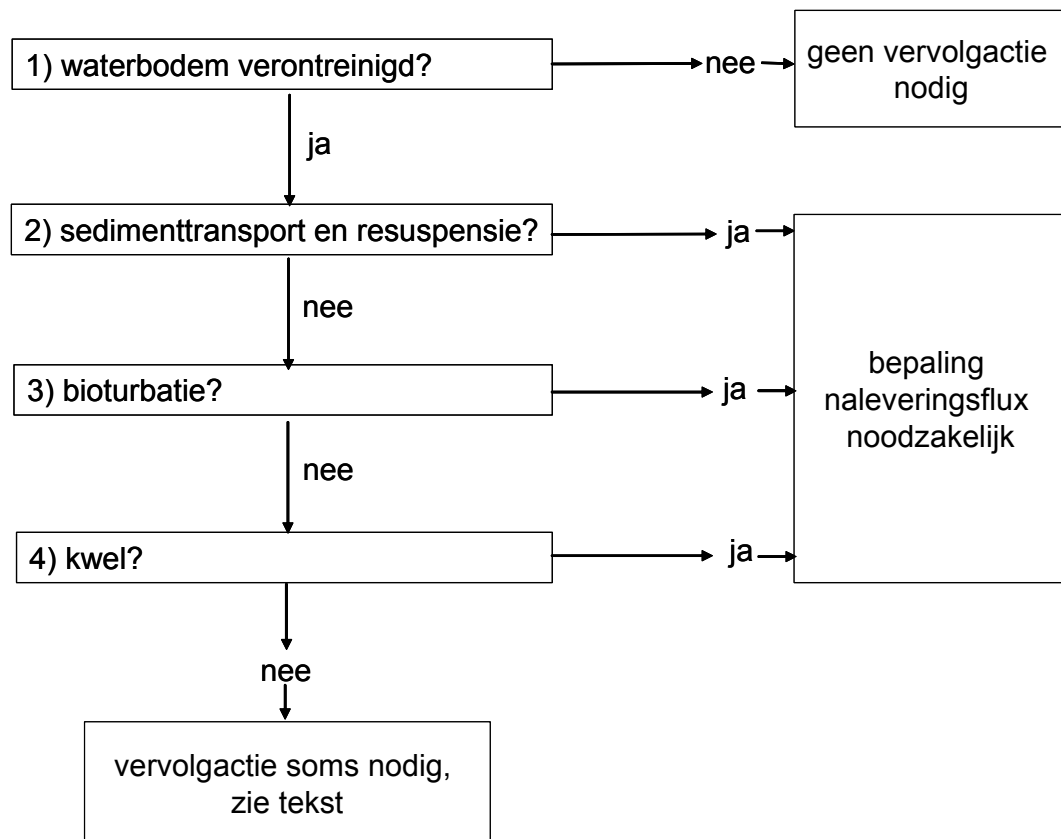
6 Beoordelingsstrategie voor nalevering

De beoordelingsstrategie bestaat uit 3 stappen:

1. is nalevering potentieel belangrijk?
2. hoe kan nalevering gemeten worden?
3. wanneer (en/of hoe vaak) moet gemeten worden?

6.1 Is nalevering belangrijk?

Dit kan beoordeeld worden volgens het schema in Figuur 3 (deels gebaseerd op Van der Heijdt *et al.*, 2000).



Figuur 3: Beoordelingsschema kans op optreden van nalevering.

De hoofdvraag in Figuur 3 is of alleen diffusie belangrijk is, of ook andere processen. In het algemeen kan gesteld worden dat nalevering wordt vergroot door (in volgorde van belangrijkheid) resuspensie, kwel en bioturbatie en bio-irrigatie. Nalevering wordt verminderd door sedimentatie en wegzijging. Een normatieve vraag die buiten het kader van de huidige studie valt is hoe groot het gebied mag zijn waaruit nalevering optreedt.

NB: onder sedimenttransport en resuspensie worden ook de effecten van benthivore vis, met name brasem, gerekend. Opwoeling van sediment, plus het eten en uitpoepen van sediment kan een grote bijdrage leveren aan het totaal sedimenttransport en resuspensie.

6.2 Hoe kan nalevering gemeten worden?

De centrale vraag van deze studie is: Hoe kan de naleveringsflux gemeten worden? Hierop is getracht een antwoord in delen te formuleren. Het eerste deelantwoord geeft een algemene aanpak weer, het tweede deelantwoord is verfijnd voor specifieke systemen.

Bij het opstellen van de algemene strategie is gestart vanuit de wetenschappelijke basis, waarbij de volgende trits is gevolgd:

1. wat is een wetenschappelijk verantwoorde methode;
2. kan het in een (eenvoudigere) praktijkmethode omgezet worden;
3. is er een snelle proxy beschikbaar om kans op nalevering te voorspellen.

Voor de praktijktoepassing kan deze trits indien gewenst omgedraaid worden:

1. volgt uit een snelle proxy of nalevering op kan treden;
2. met welke eenvoudige methode kan dit gemeten worden;
3. is het noodzakelijk om een verdiepende methode toe te passen.

Nalevering door diffusie kan goed bepaald worden met behulp van labmetingen aan sedimentcores. In combinatie met een meting aan de beschikbare (= snel desorberende) fractie geeft dit een beeld van de naleveringsflux door diffusie.

In het veld spelen locatiespecifieke elementen een grote rol: het evenwicht resuspensie/sedimentatie; of er kwel of wegzijging optreedt, de mate van bioturbatie. Deze aspecten moeten ook gemeten of bepaald worden om de totale naleveringsflux te bepalen.

Stappenplan

1. Vaststellen of waterbodem verontreinigd is door middel van meting van beschikbare fractie, en gradiënt totaal concentraties sediment.
2. *In situ* poriewater gradiënt, in combinatie met oppervlaktewater meting.
3. flux meting in sedimentklok.

6.2.1 Beschikbare fractie en gradiënt totaal concentratie

- metalen → AVS/SEM meting
- PAKs en PCBs → Tenax meting
- overige organische verontreinigingen → Tenax meting
- nutriënten → sequentiële extractie volgens SMT (Ruban *et al.*, 1999) voor fosfaat, voor stikstof een meting voor organisch en anorganisch N.

De meting van een concentratiegradiënt totaal sediment gehalten is beoogd als snelle proxy voor nalevering, dit moet nog getest worden. Is er sprake van een gradiënt van meer verontreiniging in diepere (oudere) lagen en schoner (jonger) sediment aan het sediment-water grensvlaak, dan zal er geen nalevering plaatsvinden vanuit het oude sediment. Wel vanuit de (schonere) toplaag, maar deze zal in evenwicht zijn met de waterfase. Is er geen gradiënt te onderscheiden, dan is er sprake van bioturbatie. Als de toplaag meer verontreinigd is dan nieuw afgezet sediment kan er in principe nalevering plaatsvinden.

6.2.2 Poriewater gradiënt

- metalen → DET probe, in pilots valideren met lab meting SOFIE
- PAKs en PCBs → POM-SPE (in overweging SPME)
- overige verontreinigingen → POM-SPE is in principe bruikbaar, water-POM distributiecoëfficiënten moeten nog vastgesteld worden.
- nutriënten → DET probe

6.2.3 Sedimentklok

De sedimentklok is de enige methode waarmee direct de flux gemeten kan worden. Voor elke verontreiniging of nutriënt gebruik maken van de beste meetmethode. De klok moet wel uitgerust worden met een roerder, om stromingsactie te simuleren. Als de klok groot genoeg is zal de activiteit van benthische organismen niet verstoord worden en is de flux inclusief bioturbatie invloed.

Het gebruik van een sedimentklok meting kan niet in elk type systeem toegepast worden. Het is wel geschikt om wetenschappelijke vragen te beantwoorden. De methode kan ook gebruikt worden om de poriewatergradiënt metingen te valideren. Dit kan door de klokmeting te combineren met de andere metingen:

- *in situ* gradiënt metingen met behulp van POM-stick en DET-probe.
- lab gradiënt meting met SOFIE en Chelex kolommen
- AVS/SEM en Tenax extractie voor beschikbare gehalten.

6.2.4 Aanvullende metingen

Sediment

Naast de hierboven genoemde methoden is het voor de interpretatie van de meetresultaten raadzaam om ook de volgende sedimentkarakteristieken te meten: pH, Eh, porositeit, stabiliteit sediment (K_s waarde), BC, DOC gehalte poriewater en oppervlaktewater. Deze lijst kan nog verder aangevuld worden als dat nodig is om specifieke situaties te beoordelen.

Belang processen

Het belang van resuspensie/sedimentatie kan op de volgende manieren bepaald worden:

- 1) Door het te *meten*, bijvoorbeeld met behulp van sedimentatievallen.
- 2) Door het te *berekenen* aan de hand van diverse factoren, zoals wind, strijklengte, stroomsnelheid, maar ook brasemdichtheid.
- 3) Door het te *interpreteren* uit concentratiegradiënten van verontreinigingen in het sediment. In een dynamisch systeem, waar veel menging plaatsvindt in de bovenste laag, zal de gradiënt minder scherp zijn. Een ander punt van overweging is dat de huidige toestand van verontreinigd sediment en schoner oppervlaktewater al een geruime tijd (> 10 jaar) bestaat. Het nieuwe evenwicht is zich aan het instellen of heeft zich al ingesteld. Dit kan ook afgeleid worden uit concentratieprofielen.

Bioturbatie en bio-irrigatie zijn twee processen waar kwantitatief nog maar weinig van bekend is. Wat vaststaat, is dat het belangrijk is.

Bioturbatie zal ook de concentratiegradiënt verstoren, het beoordelen van een concentratiegradiënt kan dus informatie geven over rol bioturbatie.

Kwel kan in sommige gebieden een rol spelen, naleveringsflux door kwel is in dezelfde orde van grootte als de diffusie flux.

6.2.5 Toepasbaarheid aanpak voor specifieke systemen

- De voorgestelde meetmethoden zijn allen toepasbaar in zoet en zout water.
- In diepe systemen en systemen met sterke stroming en/of getijdenwerking zijn *in situ* metingen moeilijker uit te voeren.
- Het plaatsen van sedimentklokken in slap sediment is lastig/niet uitvoerbaar.
- In systemen met sterke sedimentatie en resuspensie zijn langdurige sediment incubaties met een probe of stick niet goed uit te voeren, omdat de diepte waarop een POM-stick of DET-probe in het sediment geplaatst is dan varieert.
- In dynamische systemen zouden de snel-desorbeerbare fractie in combinatie met de concentratiegradiënt totaal gehalten uitsluitsel moeten kunnen geven over kans op nalevering.

6.3 Wanneer moet er gemeten worden?

Uit het literatuuronderzoek (deelrapport A) is gebleken dat er temporele fluctuatie zal zijn, door variaties in temperatuur, activiteit organismen, wind *etc.* De nalevering kan dus verschillen. Een eerste conclusie uit de literatuurstudie is dat naleveringsfluxen in de zomer (meestal) groter zijn dan in de winter. Locatie specifieke variatie in debiet is ook seizoensafhankelijk, dit moet ook meegenomen worden in de timing van meten.

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. Als start zou ervoor gekozen kunnen worden om vier keer per jaar te meten, met per locatie een meting in triplo. Voor onderzoeksdoeleinden is aan te raden om frequenter te meten, bijvoorbeeld tweewekelijks.

6.4 Meten of modelleren?

Het meten van de naleveringsflux verdient in principe de voorkeur, omdat met meten een actueel beeld verkregen kan worden. Een model kan uitkomst bieden voor locaties waar niet gemeten kan worden. Bijvoorbeeld diepe en/of turbulente systemen, waarin het praktisch zeer lastig of onmogelijk is om te meten. Ook systemen met veel plantengroei (bijvoorbeeld sloten, ondiepe meren) zullen praktisch zeer lastig zijn om in te meten.

Vanwege deze praktische limitaties worden modellen vaak gebruikt om de naleveringsflux te beschrijven, zie deelrapport A. De huidige gebruikte modellen hanteren een systeem-analytische benadering, waarin de flux vaak als restpost wordt gefit.

Meerwaarde van modellen ten opzichte van metingen is dat modellen gebruikt kunnen worden om scenario's door te rekenen om zo verschillende beheersalternatieven met elkaar te vergelijken. Een ander voordeel is dat modellen een hulpmiddel kunnen zijn om de verschillende naleveringsprocessen beter te begrijpen (zie ook Lick, 2006).

In het algemeen hebben modellen de volgende beperkingen: onzekerheid in uitkomsten, moeilijk te valideren. Een model moet gezien worden als een 'educated guess'.

6.5 Kennisleemtes in beoordeling nalevering

Zoals geschetst is er een scala aan meetmethoden beschikbaar die deelprocessen kunnen meten. Iedere methode heeft tekortkomingen, *c.q.* restricties aan toepassingsmogelijkheden. Elke methode kan gezien worden als een puzzelstukje, en alle puzzelstukjes samen vormen een beoordeling van de naleveringsflux. Dit kan nog niet voor alle stoffen en ook nog niet voor alle situaties. De volgende kennisleemtes kunnen geconstateerd worden:

- Meetmethodes voor vrij opgeloste poriewaterconcentraties zijn volop in ontwikkeling. Op dit moment loopt de ontwikkeling van methodes voor PAKs en PCBs voor op de ontwikkeling van methodes voor metalen. Aan de andere kant kan bij metalen al jaren direct in de waterfase worden gemeten, en zijn er voor metalen goede vrij-ion modellen beschikbaar.
- Meetmethoden voor de nieuwe verontreinigingen zijn gericht op totaal concentraties in sediment of oppervlaktewater. Een precieze meting aan alle

compartimenten is nog niet praktisch uitvoerbaar (zie ook Bijlage 1). Het voorspellen van nalevering aan de hand van een poriewatergradiënt en fractie beschikbaar, is nog niet mogelijk.

- Het is nog niet gelukt om de grootte van de verschillende bijdragen aan de totaal flux te beschrijven. Bijvoorbeeld hoe verhoudt de bijdrage van diffusie zich ten opzichte van de bijdrage van resuspensie aan de totale flux? Een modelbenadering kan hier uitkomst bieden.
- De focus van deze studie ligt op de vrij-opgeloste concentraties, maar voor metalen is complexvorming een belangrijk aspect. Hoe belangrijk is de flux van metaalcomplexen van poriewater naar oppervlaktewater? Treedt er in het oppervlaktewater decomplexering op, of juist verdergaande complexering?
- Biobeschikbaarheid is een belangrijke factor in het bepalen van de naleveringsflux. Kan de biobeschikbaarheid van organische verontreinigingen voorspeld worden, gezien de variatie in afname van biobeschikbaarheid gedurende aging processen?
- Deze studie heeft zich gericht op de fysisch-chemische aspecten van nalevering, via het water. Echter, de hydrofobe verontreinigingen zullen gebonden zijn aan deeltjes of organismen. Hoe groot is de flux van verontreinigingen in de voedselketen, door bioaccumulatie? Hoe verhoudt dit zich met de andere deelfluxen? Een modelbenadering kan hier uitkomst bieden.
- Er is nog geen goed overzicht van de temporele variatie in naleveringsflux. Deze kan voor elke verontreiniging weer anders zijn, afhankelijk van temperatuursinvloed op naleveringsflux.
- In de beschrijving van de nalevering is uitgegaan van een situatie waarbij de grens tussen aëroob en anaëroob in het sediment ligt. Maar in sommige systemen is de onderste waterlaag (een deel van het jaar) zuurstofloos. Verlopen de processen anders als het water boven het sediment zuurstofloos is?

7 Synthese en aanbevelingen

7.1 Synthese

In de Kaderrichtlijn Water (KRW) wordt per waterlichaam de milieudoelstelling vastgelegd en wordt 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. In deelrapport A wordt een 'state-of-the-art' overzicht gegeven van de huidige kennis. Dit deelrapport B richt zich op de vertaling van de wetenschappelijke- en praktijkkennis naar een strategie die toepasbaar is in de praktijk.

In deelrapport A is aangegeven dat bij nalevering onderscheid gemaakt moet worden tussen nalevering via diffusie en nalevering door transport van deeltjes. In de meeste systemen is nalevering door diffusie een langzaam proces en zal daardoor geen significante bron zijn. Alleen voor systemen waarbij de verontreinigde waterbodem direct op de scheiding waterbodem/water ligt en relatief schoon oppervlaktewater zorgt voor een sterke gradiënt, kan diffusie een bijdrage aan de oppervlaktewaterconcentratie geven. Sedimentverplaatsing en bioturbatie zijn in het algemeen de belangrijkste processen die de naleveringsflux vergroten.

Om de hoeveelheid die kan oplossen in het water te kunnen vaststellen, zijn zowel voor diffusie als voor sedimentverplaatsing dezelfde basistechnieken nodig. Dit zijn '(bio)-beschikbaarheidsmetingen'; technieken die van het vaste materiaal de hoeveelheid meten in evenwicht met het materiaal of de hoeveelheid die in een bepaalde tijd kan desorberen. De uitkomsten van deze methoden dienen gekoppeld te worden aan de resultaten van metingen met betrekking tot sedimentverplaatsing, hierbij kan modellering een hulpmiddel zijn.

De KRW gaat voor organische verontreinigingen uit van de totaal waterconcentraties, dus inclusief alle verontreinigingen die aan opgewervelde sedimentdeeltjes gebonden zijn. Voor metalen wordt de opgeloste fase getoetst, inclusief complexvorming aan DOM en colloïden. De in dit onderzoek behandelde verontreinigingen adsorberen goed aan de vaste fase. Indien er opgewervelde deeltjes aanwezig zijn, zal de hoeveelheid geadsorbeerd aan de deeltjes bepalend zijn voor de oppervlaktewaterconcentratie. Het moment van bemonstering en de diepte van bemonstering worden dan mede bepalend voor de gemeten hoeveelheid. De concentratie in de opgeloste fase zal worden gereguleerd door de evenwichtsinstelling en de mate waarin evenwicht bereikt wordt gedurende resuspensie. De binding van HOCs aan sediment en zwevend materiaal is relatief eenvoudiger dan de

binding van metalen. De laatste wordt gereguleerd door een variëteit aan complexerings-, precipitatie- en redoxreacties die onder invloed staan van meerdere omgevingscondities. Er bestaat dus voor metalen ook een variëteit aan mogelijke naleveringsroutes, als door verandering in condities (pH, redox door resuspensie, saliniteit) bindingsmechanismen anders optreden.

Voor de ‘nieuwe’ verontreinigingen is nog onvoldoende kennis beschikbaar om uitspraken over nalevering te doen. Deze zijn in het algemeen beter oplosbaar in water (lagere $\log K_{ow}$) en het is onduidelijk of deze stoffen zullen accumuleren in de waterbodem. Er zijn wel aanwijzingen dat met name verbindingen met een intermediaire $\log K_{ow}$ (range 3 – 4) risico's hebben voor nalevering, bijvoorbeeld organotin verbindingen. Dit soort verbindingen heeft enerzijds een redelijk sterke binding met het sediment, maar kan anderzijds makkelijk desorberen bij resuspensie. Voor nutriënten is de nalevering van fosfaat afhankelijk van pH en redox. De stikstofhuishouding wordt in belangrijke mate bepaald door microbiologische processen.

Beschikbaarheidmetingen kunnen worden toegepast in alle watersystemen. Ze kunnen worden uitgevoerd aan sediment en ook aan opgewerveld materiaal. Of resuspensie en bioturbatie optreden is afhankelijk van het watersysteem of de specifieke situatie, bijvoorbeeld systemen met veel scheepvaart (havens, rond sluizen, kustzone), maar ook systemen die onder normale omstandigheden sedimentatiegebieden zijn, maar waar tijdens piekafvoer resuspensie optreedt.

Om de totale naleveringsflux te bepalen moet daarom ook een aantal locatie-specifieke elementen bepaald worden, zoals evenwicht resuspensie/sedimentatie, kwel of wegzijging en mate van bioturbatie. Hiervoor worden in Tonkes (2006) en Van den Heijdt *et al.* (2000) al ten dele vuistregels gegeven, deze zijn weergegeven in Bijlage 2. In Bijlage 3 wordt een koppeling gemaakt tussen de KRW typen, inschatting gevoeligheid resuspensie en kans op nalevering.

In het onderzoek is vooral uitgegaan van verontreinigd sediment dat aan de waterfase kan naleveren, met andere woorden een veronderstelde flux vanuit het sediment naar de waterfase. We moeten ons realiseren dat sediment verontreinigd is geraakt omdat het verontreinigingen goed adsorbeert en er een flux van de waterfase naar het sediment heeft plaatsgevonden. Sediment is een ‘sink’ voor verontreinigingen. Het is mogelijk dat voor bepaalde verontreinigingen en in bepaalde situaties er nog steeds een flux richting sediment plaats vindt. Dit kan met name gelden voor ‘nieuwe’ verontreinigingen, maar ook voor pesticiden en PAHs. Deze komen via atmosferische depositie of runoff in het water, adsorberen aan opgewerveld sediment materiaal en planten en komen uiteindelijk op de waterbodem terecht en vormen daar een verontreinigde toplaag, die in de toekomst als er geen belasting meer plaats vindt kan gaan naleveren.

7.2 Aanbevelingen voor meetcampagne

Beschikbaarheidsmetingen aan sediment vervullen een sleutelrol in een onderzoek naar nalevering. De uitkomsten van deze metingen kunnen worden beschouwd als een maat voor de hoeveelheid die naar de waterkolom kan transporteren. Voor de ‘conventionele’ verontreinigingen zijn protocollen beschikbaar. Voor HOCs wordt de Tenax extractie aangeraden, voor metalen de AVS/SEM methode, en voor fosfaat het SMT extractie schema. Voor de overige verontreinigingen zijn protocollen deels beschikbaar.

In het geval van historische verontreiniging, kan door middel van een corebemonstering worden vastgesteld of er herverdeling door bioturbatie of resuspensie heeft plaatsgevonden. Indien de verontreiniging ‘begraven’ is, dan zal er weinig nalevering plaatsvinden. Diffusie is dan het bepalende proces en dit is een zeer traag proces. Als er geen gradiënt in de verontreiniging aanwezig is, dan vindt er herverdeling plaats, door bioturbatie of opeenvolgende resuspensie en sedimentatie, en is er verontreinigd sediment aan het oppervlak. Het is dan van belang met bovenstaande technieken de nalevering vast te stellen.

Of er werkelijk transport plaats vindt hangt af van andere factoren, zoals bioturbatie, kwel en resuspensie. Voor de situaties waarin resuspensie geen rol speelt kan met *in situ* metingen de werkelijke nalevering worden vastgesteld. Geschikte methoden hiervoor zijn:

- DET-probe;
- POM strip;
- sedimentklok.

Er wordt aanbevolen deze methoden in een pilot toe te passen in goed toegankelijke watersystemen, waarvan ook gegevens over herverdeling van sediment bekend zijn of kunnen worden ingeschat. Tevens wordt aanbevolen de resultaten te correleren (zodanig via modelsimulatie) aan resultaten van de beschikbaarheidsmetingen en coremetingen. Deze *in situ* metingen zijn ook van belang om het naleveringsproces beter te leren begrijpen.

Metingen in het water zijn zinvol om locatiegericht de oorzaak van nalevering te bepalen. De (beheers)vraag is dan of de oorzaak weggenomen kan worden en of dit een verbetering oplevert ten behoeve van de KRW doelstellingen.

Van groot belang is het kwantificeren van de resuspensie en van daaruit de nalevering aan de waterkolom. Het gaat hierbij niet alleen om de hoeveelheid geresuspendeerd materiaal, maar ook de tijd dat dit materiaal zich in de waterfase bevindt. In systemen waar resuspensie optreedt, kan dit gemeten worden met behulp van sedimentvallen en/of turbiditeitsmeters.

Deze studie heeft zich met name gericht op lokale processen. Het optreden van erosie en sedimentverplaatsing over grote afstanden is buiten beschouwing gelaten.

De kennis uit deze studie is eenvoudig te koppelen aan beschikbare kennis over sedimenttransporten.

7.3 Hiaten in kennis

In § 6.5 wordt een aantal kennisleemtes weergegeven. De belangrijkste hiervan zijn:

- Hoe groot is de flux van verontreinigingen in de voedselketen, door bioaccumulatie? Wat komt daar van vrij in het oppervlaktewater als organismen (bijvoorbeeld alg, vis of waterplant) afsterven? Hoe verhoudt dit zich met de andere deelfluxen?
- Biobeschikbaarheid is een belangrijke factor in het bepalen van de naleveringsflux. Met name voor organische verontreinigingen vermindert de biobeschikbaarheid in de tijd door aging processen. Kunnen deze aging processen beter beschreven worden, en kan de biobeschikbaarheid dan beter voorspeld worden?
- In de beschrijving van de nalevering is uitgegaan van een situatie waarbij de grens tussen aëroob en anaëroob in het sediment ligt. Maar in sommige systemen is de onderste waterlaag (een deel van het jaar) zuurstofloos. Verlopen de processen anders als het water boven het sediment zuurstofloos is?
- Voor metalen is complexvorming een belangrijk aspect. Hoe belangrijk is de flux van metaalcomplexen van poriewater naar oppervlaktewater? Treedt er in het oppervlaktewater decomplexering op, of juist verdergaande complexering?
- Meetmethoden voor de nieuwe verontreinigingen zijn gericht op totaal concentraties in sediment of oppervlaktewater. Nog niet voor alle verontreinigingen is een precieze meting aan alle compartimenten praktisch uitvoerbaar (zie ook Bijlage 1). Tevens moeten methoden om de biobeschikbare fractie in het sediment te meten nog uitontwikkeld worden.
- Er is een gering aantal studies beschreven in de literatuur waarin de grootte van de verschillende bijdragen aan de totaal flux vergeleken worden. In hoeverre deze studies gebruikt kunnen worden voor de Nederlandse situatie is niet onderzocht. Hoe groot zijn de verschillende bijdragen aan de totale naleveringsflux? Bijvoorbeeld hoe verhoudt de bijdrage van diffusie zich ten opzichte van de bijdrage van resuspensie aan de totale flux? En in welke mate varieert deze verhouding tussen de verschillende Nederlandse watertypen? Een modelbenadering kan hier uitkomst bieden.
- Er is nog geen goed overzicht van de temporele variatie in naleveringsflux. Deze kan voor elke verontreiniging weer anders zijn, afhankelijk van temperatuursinvloed en andere seizoenale invloeden op naleveringsflux.

Literatuur

Berlardi, R., & J.Pawliszyn, 1989. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns, *Water Pollution Research Journal of Canada*, 24, 179.

Booij, K., J.R. Hoedemaker, & J.F. Bakker, 2003. Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated harbor sediments. *Environmental Science & Technology*, 37, 4213-4220.

Buffle, J., & G. Horvai (Eds.), 2000. *In situ Monitoring of Aquatic Systems. Chemical Analysis and Speciation*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 623 pp.

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

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

Davison, W., G. Fones, M. Harper, P. Teasdale, & H. Zhang, 2000. Dialysis, DET and DGT: *In situ* diffusional techniques for studying water, sediments and soils. In: Buffle, J., & G. Horvai (Eds.), *In situ Monitoring of Aquatic Systems. Chemical Analysis and Speciation*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 623 pp.

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., J.D. Mahoney, D.J. Hansen, K.J. Scott, M.B. Hicks, S.M. Mayr, & M.S. Redmond, 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulphide. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 9, 1487-1502.

Di Toro, D.M., J.A. McGrath, D.J. Hansen, W.J. Berry, P.R. Paquin, R. Mathew, K.B. Wu, & R.C. Santore, 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: Methodology and initial application. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 24, 2410-2427.

Fones, G.R., W. Davison, O. Holby, B.B. Jorgensen, & B. Thamdrup, 2001. High-resolution metal gradients measured by in situ DGT/DET deployment in Black Sea sediments using an autonomous benthic lander. *Limnology & Oceanography*, 46, 982-988.

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

ISO/DIS, 2006. 17402 - Soil quality. *Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials.*

Jonker, M.T.O., & A.A. Koelmans, 2001. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environmental Science & Technology*, 35, 3742-3748.

Jonker, M.T.O., & A.A. Koelmans, 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations *Environmental Science & Technology*, 36, 3725- 3734.

Kalis, E.J.J., L.P. Weng, F. Dousma, E.J.M. Temminghoff, & W.H. VanRiemsdijk, 2006. Measuring Free Metal Ion Concentrations in Situ in Natural Waters Using the Donnan Membrane Technique. *Environmental Science & Technology*, 40, 955-961.

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., I. Roessink, R.R.M. Roijackers, & J.J.M. De Klein, in prep. Linking bioavailable phosphorus as determined by chemical extraction, algal bioassays and model analysis.

Leermakers, M., Y. Gao, C. Gabelle, S. Lojen, B. Ouddane, M. Wartel, & W. Baeyens, 2005. Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel river (Belgium) using DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) Techniques. *Water, Air, & Soil Pollution*, 166, 265-286.

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.

Naylor, C., W. Davison, M. Motelica-Heino, G.A. Van Den Berg, & L.M. Van Der Heijdt, 2006. Potential kinetic availability of metals in sulphidic freshwater sediments. *The Science of the Total Environment*, 357, 208-220.

Osté, L.A., E.J.M. Temminghoff, T.M. Lexmond, & W.H. Van Riemsdijk, 2002. Measuring and modeling Zinc and Cadmium binding by humic acid. *Analytical Chemistry*, 74, 856-862.

Rauret, G., J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C.M. Davidson, A.M. Ure, & P. Quevauviller, 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57-61.

Ruban, V., J.F. López-Sánchez, P. Pardo, G. Rauret, H. Muntau, & P. Quevauviller, 1999. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 51-56.

Ruban, V., J.F. López-Sánchez, P. Pardo, G. Rauret, H. Muntau, & P. Quevauviller, 2001. Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 121-125.

Sijm, D., J. Lijzen, W. Peijnenburg, E. Sneller, T. Traas, & E. Verbruggen, 2002. *Biobeschikbaarheid in beleid ...wat er aan vooraf ging en wat nog komt. Resultaten van een workshop en het beleidsvervolg*. RIVM report 607220006, RIZA Rapport 2002.003. 132 pp.

Snape, I., R.C. Scouller, S.C. Stark, J. Stark, M.J. Riddle, & D.B. Gore, 2004. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere*, 57, 491-504.

Sutherland, R.A., 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17, 353-365.

Temminghoff, E.J.M., A.C.C. Plette, R. Van Eck, & W.H. Van Riemsdijk, 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*, 417, 149-157.

Tengberg, A., P.O.J. Hall, U. Andersson, B. Linden, O. Styrenius, G. Boland, F. de Bovee, B. Carlsson, S. Ceradini, & A. Devol, 2005. Intercalibration of benthic flux chambers: II. Hydrodynamic characterization and flux comparisons of 14 different designs. *Marine Chemistry*, 94, 147-173.

Ten Hulscher, T.E.M., 2006. **Fout! Onbekende naam voor documenteigenschap..** Concept RIZA werkdocument.

Tessier, A., P.G.C. Campbell, & M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.

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

Van den Berg, G.A., 1998. *Geochemical behaviour of heavy metals in a sedimentation area of the rivers Rhine and Meuse*. Proefschrift Universiteit Utrecht.

Van der Heijdt, L.M., J.S. Sloot, B.P.C. Steenkamp, & M. Van Elswijk, 2000. Beoordeling van actuele risico's van verspreiding naar oppervlaktewater.

Achtergronddocument bij de Richtlijn Nader Onderzoek van verontreinigde waterbodems. RIZA Werkdocument 2000.100x, 27 pp.

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.

Vink, J.P.M., 2002. Measurement of Heavy Metal Speciation over Redox Gradients in Natural Water-Sediment Interfaces and Implications for Uptake by Benthic Organisms. *Environmental Science & Technology*, 36, 5130-5138.

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.

Zhang, H. & S.D. Young, 2006. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. II. The soil solution. *Soil Use and Management*, 21, 459-467.

Zhang, H., F.J. Zhao, B. Sun, W. Davison, & S.P. McGrath, 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science & Technology*, 35, 2602-2607.

Zweers, A.J., 2006. Adsorption of Nonylphenol. In: Harmsen, J., & M. Gluschke (Eds.), *Report of QUASIMEME workshop alkylphenols and alkylphenol ethoxylates*. Alterra, Wageningen.

Bijlage 1 Beschikbare protocollen nieuwe verontreinigingen

Overzicht van de beschikbare protocollen, met dank aan M. Kotte, RIZA.

stofgroep	protocol beschikbaar	fasen waarin gemeten wordt	detectielimiet	zoet/zout?
perfluor	bij uitbestedingslab	sediment en zwevende stof	0.4 µg/kg	beide
alkylfenolen	RIZA: nonylfenol en octylfenol	opp. water *	nonylfenol: 0.3 µg/l octylfenol: 0.01 µg/l	beide
ftalaten	RIZA: DEHP	opp. water *	DEHP: 1 µg/l	beide
C10-C13 chlooralkanen (SCCP)	RIZA: som SCCP	opp. water *	1 µg/l	beide
gebromeerde brandvertragers	RIZA: aantal PBDE's	sediment en zwevende stof	0.1 µg/kg	beide
organotin	bij uitbestedingslab	sediment en zwevende stof	3 µg/kg, of 10 ng/kg als water wordt opgewerkt	beide

* De oppervlaktewater monsters worden ongefiltreerd in behandeling genomen. Het zwevend materiaal wordt dus meegenomen tijdens de voorbewerking (M. Kotte, pers. med.).

Bijlage 2 Vuistregels voor optreden locatie-specifieke processen

Optreden erosie en resuspensie door stroming

Als uit langjarige gegevens blijkt dat in minstens 2% van de tijd (≥ 7 dagen) een dieptegemiddelde stroomsnelheid optreedt van $\geq 0.30 \text{ m s}^{-1}$ (Van der Heijdt *et al.*, 2000).

Optreden resuspensie door windgolven

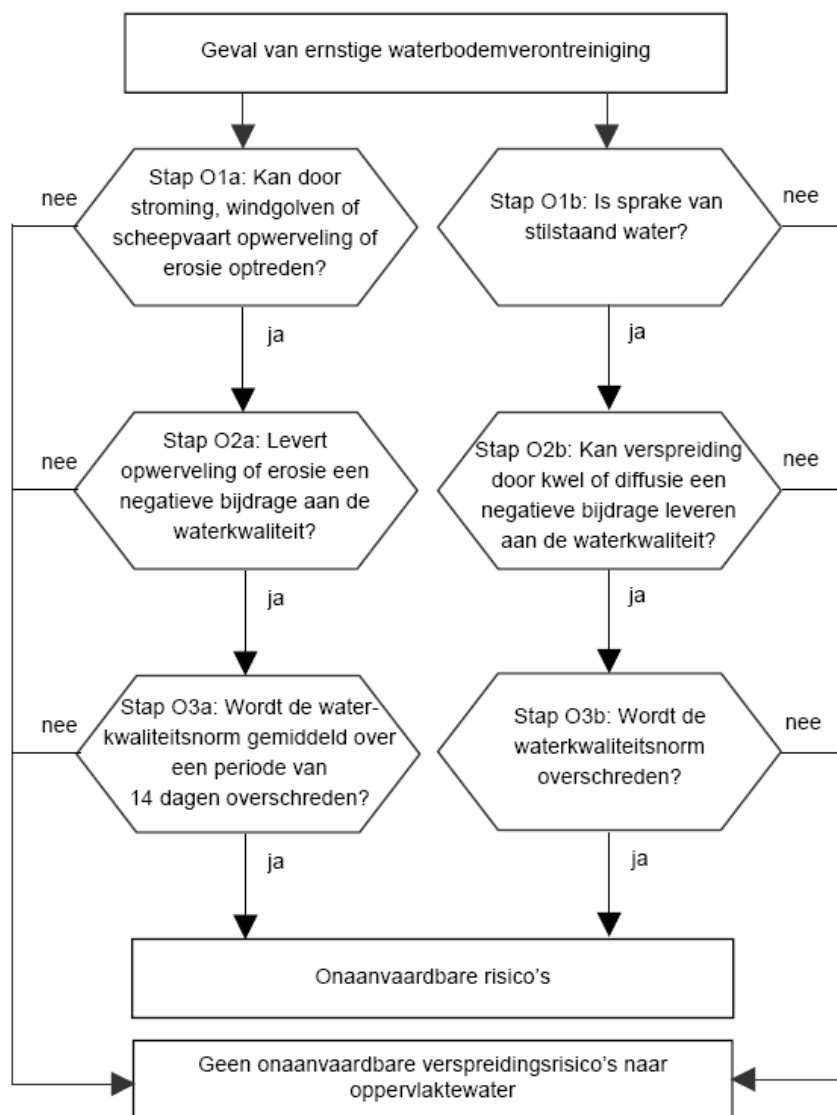
Risicotabel bij windkracht 7-8 Bf, windsnelheid 17 m s^{-1} ; + = risico op verspreiding door windgolven aanwezig, - = risico afwezig (Van der Heijdt *et al.*, 2000).

strijklengte (m)	gemiddelde diepte (m)		
	< 3	3-4	4-6
0 - 1000	+	-	-
1000 – 3000	+	+	-
> 3000	+	+	+

Beoordeling risico nalevering

Als er sprake is van verontreinigde waterbodem (overgenomen uit Tonkes (2006), wordt er beoordeeld of er sprake is van één van de volgende situaties (zie bijgaande figuur):

- optreden erosie;
- opwerveling van sediment als gevolg van stroomsnelheden $> 0.3 \text{ m s}^{-1}$ (geconsolideerde bodems $> 0.8 \text{ m s}^{-1}$);
- opwerveling door beroepsscheepvaart met een kielspeling $< 4 \text{ m}$, recreatievaart kielspeling $< 2 \text{ m}$;
- opwerveling door windgolven, zie vuistregel hierboven.



Bijlage 3 KRW watertypen

In onderstaande tabel is per KRW type aangegeven of het gevoelig is voor resuspensie en de kans op nalevering, gebaseerd op de scores in tabel 7, deelrapport A. Het daadwerkelijk optreden van nalevering hangt van meerdere factoren af, ondermeer de mate van sedimentverontreiniging en specifieke omgevingsvariabelen. In deze tabel is een eerste ruwe inschatting gepresenteerd.

Gebruikte tekens: 0 = neutraal, - = niet belangrijk, + = versterkt; * niet in te vullen zonder nadere informatie over diepte systeem; KRW-typen die van belang zijn voor Rijkswaterstaat zijn vetgedrukt.

KRW type	gevoeligheid resuspensie	kans op nalevering
<i>Meren</i>		
M1. Gebufferde sloten (overgangssloten, sloten in rivierengebied)	+	0/+
M2. Zwak gebufferde sloten (poldersloten)	+	0/+
M3. Gebufferde (regionale) kanalen	+	+
M4. Zwak gebufferde (regionale) kanalen	+	+
M5. Ondiep lijnvormig water, open verbinding met rivier/ geïnnundeerd	+	+
M6. Grote ondiepe kanalen	+	+
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)	+	0/+
M13. Kleine ondiepe zure plassen (vennen)	+	0/+
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)	+	+
M20. Matig grote diepe gebufferde meren	-	0
M21. Grote diepe gebufferde meren	-	0
M22. Kleine ondiepe kalkrijke plassen	+	0/+
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	*	*

KRW type	gevoeligheid resuspensie	kans op nalevering
<i>Rivieren</i>		
R1. Droogvallende bron	0	-
R2. Permanente bron	+	-
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
R6. Langzaam stromend riviervtje 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
R11. Langzaam stromende bovenloop op veenbodem	+	0/+
R12. Langzaam stromende middenloop/benedenloop op veenbodem	+	0
R13. Snelstromende bovenloop op zand	+	0
R14. Snelstromende middenloop/benedenloop op zand	+	0
R15. Snelstromend riviervtje op kiezelhoudende bodem	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)	+	+
O2. estuarium met matig getijverschil	0	0
<i>Kustwateren</i>		
Kust 1. Polyhalien kustwater	+	+
Kust 2. Beschut polyhalien kustwater	0	0/+
Kust 3. Euhalien kustwater	+	+