Bepaling van vrij-opgeloste stof doorbraak in milieuchemie

Nieuwe inzichten bij de beoordeling van oppervlaktewater (2)

In dit tweede artikel van een zesluik wordt ingegaan op bestaande onzekerheden bij de huidige waternormen en op de wijze waarop de beoordeling van oppervlaktewater door het meten van concentraties vrij-opgeloste stof zou kunnen worden verbeterd. Tenslotte wordt een aantal methoden besproken voor de bepaling van concentraties vrij-opgeloste stof in oppervlakte- en poriënwater.

In H_2O nr. 19 uit 2004 werd een rapport van het Advies- en Kenniscentrum Waterbodems (AKWA) van Rijkswaterstaat over normstelling op een aantal hoofdlijnen besproken. Het rapport was gebaseerd op een uitvoerige literatuurstudie en kwam tot stand met medewerking van deskundigen van RIZA, RIKZ, Bouwdienst Rijkswaterstaat, RIVM, WL/Delft Hydraulics, Vrije Universiteit en de universiteiten van Utrecht en Wageningen. In een zesluik gaan consultant G. Kamerling, bestuurslid N. de Rooij van het Hoogheemraadschap van Schieland en Krimpenerwaard en G. Cornelissen van de universiteit van Stockholm / het Noors Geotechnisch Instituut, op persoonlijke titel in op de consequenties van een aanpassing van de normen voor saneringsoperaties, werkzaamheden in uiterwaarden in het kader van 'Ruimte voor de Rivier' en de aanpak van bodemverontreinigingen.

Door middel van langdurige (chronische) toxiciteitstesten met waterorganismen wordt per stof en per organisme de totaalconcentratie in water vastgesteld, waarbij nog geen effecten optreden (NOEC = No Observed Effect Concentration). Bij concentraties hoger dan NOEC kunnen negatieve effecten optreden met betrekking tot groei, reproductie en sterfte. Hierbij wordt ook door het RIVM aangenomen dat de gemeten concentraties (en NOECs) betrekking hebben op concentraties biobeschikbare stof (vrij-opgeloste organische contaminanten en zware metaalionen). Bij deze aanname moeten de volgende kanttekeningen worden gemaakt. De testen starten met vrijwel DOC-vrij water (DOC = Dissolved Organic Carbon). Het RIVM bericht dat tijdens het testen door het voeren van organismen en door uitwerpselen wat DOC kan zijn gevormd. Het DOC-gehalte bij genoemde testen werd echter niet gemeten. Met name sterk hydrofobe stoffen en koper binden sterk aan DOC. Bij zware metalen wordt tevens geen rekening gehouden met de aanwezigheid van anorganische complexen die, evenals DOC-gebonden stof, niet of in mindere mate door organismen worden opgenomen. Daarom kunnen, afhankelijk van de stof, de vastgestelde NOEC's te hoog zijn. Tevens blijkt uit het voorgaande H_2O-artikel (in nummer 17) dat NOEC's afhankelijk zouden moeten zijn van de concentraties H^+ en Ca^{2+} in oplossing. Deze concentraties werden bij de toxiciteitstesten echter niet gemeten.Het lijkt zinvol om te trachten met behulp van een aantal testen na te gaan hoe groot de invloed van genoemde factoren is op de vastgestelde NOEC's, waarna de huidige NOEC's mogelijk kunnen worden gecorrigeerd.

Vaststelling waternormen en daarmee gepaard gaande onzekerheden

De per stof voor verschillende organismen vastgestelde NOEC's vertonen een grote variatie (gevoeligheid voor een bepaalde stof kan voor verschillende organismen sterk verschillen). Indien voor een bepaalde stof alle NOEC's voor de verschillende organismen bekend zouden zijn, zou het eenvoudig zijn om voor die stof de MTR- en ER-waarde voor water vast te stellen (MTR = concentratie waarbij 95% van de soorten geen effect ondergaat; bij ER is dat 50%). In principe berusten MTR- en ER-waarden dus op NOEC's (concentraties vrij-opgeloste stof). Het aantal per stof vastgestelde NOEC's is echter beperkt. Indien men beschikt over vier of meer NOEC's voor verschillende soorten organismen, kan bij bepaalde aannames een statistische berekening worden uitgevoerd, waarbij MTR- en ER-waarden worden vastgesteld. In feite zijn dit zo goed mogelijk geschatte waarden, die in werkelijkheid hoger of lager kunnen zijn. Lang niet in alle gevallen beschikt men echter over voldoende NOEC's om dergelijke statistische berekeningen te kunnen uitvoeren. Afhankelijk van het aantal en aard

Toxiciteitstesten met waterorganismen, zoals de watervlo (Daphnia magna).

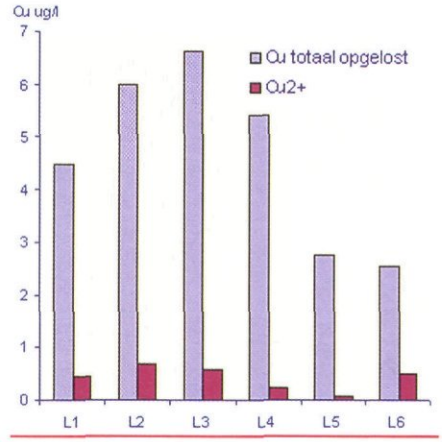


van de gegevens (vaak kan alleen gebruik worden gemaakt van acute toxiciteitsgegevens) worden 'omrekeningsfactoren' toegepast om MTR-en ER-waarden vast te stellen. Vanzelfsprekend zijn de op deze wijze vastgestelde MTR- en ER-waarden met nog grotere onzekerheden omgeven. Waarschijnlijk gaan de normwaarden waarbij het risico op doorvergiftiging werd verdisconteerd, gepaard met de grootste onzekerheden door gebrek aan betrouwbare toxiciteitsgegevens.

Uit het voorgaande blijkt dat de mate van onzekerheid per stof verschilt. Voor een praktische interpretatie van normoverschrijdingen is het daarom van belang dat voor de per stof vermelde normwaarden onzekerheidsmarges worden weergegeven. Bovendien wordt bij MTR-waarden niet vermeld of het risico van doorvergiftiging in de norm is verdisconteerd. Dat heeft voor de praktijk negatieve consequenties. Door allerlei onzekerheden in de normstelling bestaat, met name bij overschrijding van normen, behoefte om de kwaliteit van het oppervlaktewater tevens te beoordelen met bio-assays. Deze hebben echter vrijwel altijd betrekking op aquatische organismen. Resultaten van dergelijke bioassays moeten niet worden gerelateerd aan normen, die betrekking hebben op risico's van doorvergiftiging. In het geval van doorvergiftiging zouden daarom twee waarden moeten worden vermeld: één waarde die betrekking heeft op aquatische organismen (geen doorvergiftiging) en een lagere waarde waarin het risico van doorvergiftiging is verdisconteerd. In enkele gevallen worden beide waarden vermeld. Zo bedraagt de ER-water voor cadmium zonder doorvergiftiging 16 µg/l, met doorvergiftiging 0,08 µg/l.

De norm met doorvergiftiging is echter gelijk aan de landelijke achtergrondconcentratie (0,08 µg/l). De fout moet hierbij worden gezocht in een onjuiste vaststelling van de betreffende norm bij doorvergiftiging en/of een onjuiste vaststelling van de landelijke achtergrondconcentratie. Een identiek probleem doet zich voor bij zware metalen met betrekking tot MTR-waarden voor water, vastgesteld op basis van resultaten van toxiciteitstesten, die lager kunnen uitkomen dan landelijke achtergrondconcentraties.

Bij de toxiciteitstesten met waterorganismen is een mogelijke invloed van gecontamineerd voedsel buiten beschouwing gebleven. Voor organische contaminanten is dat geen probleem. Voor zware metalen mag die conclusie echter niet worden getrokken, daar de toxische werking van zware metalen opgenomen via de waterfase en via voedsel kan verschillen. Ook hierdoor bestaan onzekerheden in de normstelling met betrekking tot zware metalen.



Afb. 1: Concentraties totaal-opgelost koper en vrij-opgelost Cu^{2+} in oppervlaktewater op zes locaties.

Verbetering beoordeling kwaliteit oppervlaktewater

Voor de beoordeling van de kwaliteit van oppervlaktewater zouden gemeten concentraties vrij-opgeloste stof moeten worden getoetst op waternormen (concentraties vrij-opgeloste stof). Omdat concentraties vrij-opgeloste stof in het verleden niet goed waren te bepalen, werd getracht dit probleem op de volgende manieren te omzeilen:

- Het oppervlaktewater wordt gefiltreerd door een 0,45 µm filter; zwevende stof wordt hiermee afgefiltreerd. In het filtraat worden concentraties totaal-opgeloste stof gemeten (vrij-opgeloste stof + DOC-gebonden stof + anorganische complexen), waarna de resultaten vervolgens worden getoetst op waternormen. In feite is dit een onjuiste toetsing, omdat concentraties totaal-opgeloste stof worden getoetst op concentraties vrij-opgeloste stof. Voor sterk hydrofobe stoffen kan een dergelijke toetsing bij oppervlaktewater een factor 10 fout zijn; voor poriënwater met een veelal hoog DOC-gehalte kan de fout oplopen tot een factor 100. Voor een stof als koper kan de fout eveneens groot zijn (zie afbeelding 1). In werkelijkheid kunnen fouten nog groter zijn ten gevolge van sorptie van stoffen aan het filter en het mogelijk niet affiltreren van fijne roetdeeltjes met de daaraan gesorbeerde organische contaminanten.

- Veelal wordt niet afgefiltreerd, maar worden totaalgehalten in oppervlaktewater bepaald (vrij-opgeloste stof + DOC-gebonden stof + anorganische complexen + stof gebonden aan zwevende stof). Totaalgehalten worden als volgt getoetst: Waternormen werden omgerekend naar totaalgehalten voor standaard oppervlaktewater met behulp van generieke verdelingscoëfficiënten voor water/zwevende stof; standaard oppervlaktewater bevat een zwevend stofgehalte van 30 mg/l, waarbij de zwevende stof 20 procent organische stof en 40 procent lutum bevat. Op deze wijze werden normen (totaalgehalten) voor standaard oppervlaktewater verkregen. Vervolgens worden de gemeten totaalgehalten omgerekend naar totaalgehalten met betrekking tot standaard oppervlaktewater, waarna de resultaten worden getoetst op de normen voor standaard oppervlaktewater. De fout bij dergelijke toetsingen kan, afhankelijk van de stof, oplopen tot een factor 100. De oorzaak hiervan is gelegen in het omrekenen met generieke verdelingscoëfficiënten, het verwaarlozen van DOC-gebonden stof en anorganische complexen en het in de praktijk niet of in onvoldoende mate in rekening brengen van het werkelijk percentage zwevende stof en de samenstelling ervan.

Deze problemen en fouten kunnen worden vermeden door het toepassen van nieuwe meetmethoden ter bepaling van concentraties vrij-opgeloste stof in oppervlaktewater en poriënwater. De meetmethoden zijn in de praktijk goed toepasbaar, niet kostbaar en vormen een doorbraak in de milieuchemie. Hoewel meer methoden van belang zijn, zullen slechts enkele methoden worden besproken:

Bepaling concentraties vrij-opgeloste organische contaminanten

Extractie met vaste kunststoffen

Bij deze bepalingsmethode wordt de opname van organische contaminanten vanuit het sediment of oppervlaktewater in de vaste extractant (bijvoorbeeld een strip van kunststof) met behulp van kunststof-water verdelingscoëfficiënten teruggerekend naar de concentratie vrij-opgeloste stof. Voor de ijking van een dergelijke kunststofstrip wordt de strip geplaatst in water waarin een groot aantal organische contaminanten zijn opgelost (geen DOC aanwezig; stoffen zijn vrij-opgelost). De vrij-opgeloste organische contaminanten dringen de kunststof binnen (diffusie in vaste stof). Na verloop van tijd ontstaat voor elke stof een sorptie-evenwicht, waarbij per stof de verdelingscoëfficiënt K kan worden vastgesteld. Hierbij is K voor een bepaalde stof Cp/Cw, waarbij Cp staat voor de concentratie organische contaminant in de kunststofstrip en Cw voor de concentratie vrij-opgeloste organische contaminant in water. De waarde van Cp wordt

bepaald door middel van extractie van de strip met een oplosmiddel. Bij geschikte materialen is de per stof gevonden K onafhankelijk van de concentratie vrij-opgeloste stof in water, terwijl de verschillende organische contaminanten elkaars verdelingscoëfficiënt K niet beïnvloeden. De ijking van een bepaalde kunststof, waarbij voor een reeks van contaminanten per stof de waarde van K wordt bepaald, behoeft daarom slechts éénmalig plaats te vinden. Nadat op deze wijze een set van K-waarden is verkregen, kan een dergelijke strip worden geplaatst in oppervlaktewater of in sediment. Vrij-opgeloste organische contaminanten worden opgenomen door de kunststof; er vindt geen sorptie plaats van DOC-gebonden stof. Nadat sorptie-evenwicht voor alle stoffen is bereikt, wordt de concentratie van alle organische contaminanten in de strip in één keer bepaald. Daarna kan met de bekende waarde voor K voor elke stof de concentratie vrij-opgeloste stof in oppervlaktewater en poriënwater worden berekend.

Het is van praktisch belang om te streven naar een zo kort mogelijke periode waarbinnen het sorptie-evenwicht voor alle stoffen wordt bereikt. Inmiddels is het RIKZ erin geslaagd genoemde periode te reduceren tot circa vijf dagen. Het is tevens van essentieel belang ervoor te zorgen dat de extractie met de betreffende kunststof zodanig plaatsvindt dat de concentratie vrij-opgeloste stof in het (poriën)water niet of nauwelijks wordt beïnvloed (geen uitputting van de waterfase).

Extractie met Tenax

Aan een kleine hoeveelheid sediment wordt water met Tenaxpoeder (sterk sorberende polymeer) toegevoegd. Daarna wordt het mengsel geschud. Het proces van afgifte van organische contaminanten, direct gevolgd door opname van organische contaminanten door Tenax, blijkt in drie stappen te verlopen: snel (uren), traag (dagen, weken) en zeer traag (maanden, jaren). Het snel vrijkomende deel van de verontreiniging is de biobeschikbare fractie, die met behulp van verdelingscoëfficiënten kan worden omgerekend naar concentraties vrij-opgeloste stof. Het moet niet worden uitgesloten dat kleine biobeschikbare fracties worden overschat door insluiting van gecontamineerde roetdeeltjes in de Tenax. Deze methode voor het meten van biobeschikbare fracties in sediment is bij het RIZA ontwikkeld; de methode is niet geschikt voor metingen in oppervlaktewater.

Bepaling concentraties vrij-opgeloste zware metaalionen

Chelexkolommen

Chelex is in staat zeer snel en efficiënt zware metaalionen op te nemen. Zware metaalionen worden specifiek gebonden aan Chelex door uitwisseling met in het materiaal aanwezige kationen. Chelex is een soort 'infinite sink' voor zware metaalionen. Na microfiltratie wordt poriën- of oppervlaktewater gedurende twee seconden door een microkolom van Chelex geleid. Gedurende die twee seconden worden vrij-opgeloste zware metaalionen volledig door de Chelex opgenomen. Door deze korte contacttijd komen metaalionen niet vrij uit DOC- en anorganische complexen en derhalve passeren gecomplexeerde metaalionen de kolom. Deze methode werd ontwikkeld bij het RIZA en is geschikt voor bepaling van de concentratie vrij-opgeloste zware metaalionen in zowel poriën- als oppervlaktewater.

Speciatiemodellen

Goede speciatiemodellen zijn gebaseerd op de thermodynamica. Indien men beschikt over voldoende invoergegevens met betrekking tot de macrochemie, kan met een speciatiemodel van de concentratie vrij-opgeloste zware metaalionen worden berekend. Dergelijke speciatieberekeningen kunnen al vele jaren worden uitgevoerd voor zowel oppervlakte- als poriënwater, maar in het kader van de normstelling werd van deze mogelijkheid nauwelijks gebruik gemaakt. ¶

Het rapport 'Ecotoxicologische risico's en water-bodem-normen; Wat anders?!' is bij Rijkswaterstaat op te vragen (p.d.deboer@bwd.rws.minvenw.nl).

dr.ir. G. Kamerling
dr. G. Cornelissen
drs. N. de Rooij

Bepaling van de concentratie vrij-opgeloste zware metaalionen.

