

Beoordeling waterbodems

Beschouwing consequenties
onderzoekresultaten

AKWA-rapportnr. 00.005

*Waterbodems Advies en Uitvoering
Griffioenlaan 2
3526 LA Utrecht
Postbus 20000
3502 LA Utrecht*

*Telefoon: (030) 285 80 80
Telefax : (030) 251 31 93*

HOOFDKANTOOR RIJKSWATERSTAAT

ONDERZOEK WATERBODEMS EN DEPOTS

Beoordeling waterbodems

Beschouwing consequenties
onderzoeksresultaten

- * Normstelling
- * Biobeschikbaarheid en mobiliteit van stoffen
- * Actuele ecotoxicologische risico's en effecten
- * Verband chemie-ecotoxicologie
- * Verspreiding, sanering

WAU	Naam	Paraaf	Datum
Opgesteld door	G.E.Kamerling F.G.Bisschop		
Getoetst door	H.P. Laboyrie		
Geautoriseerd door	E. Schultz		
Status	Definitief		
Documentnr.	WAU.OWD-3-00128		
Opdrachtgever	Naam	Paraaf	Datum
Geaccepteerd door	H. Sterk		

*Waterbodems Advies en Uitvoering
Griffioenlaan 2
3526 LA Utrecht
Postbus 20000
3502 LA Utrecht*

*Telefoon: (030) 285 80 80
Telefax : (030) 251 31 93*

Inhoudsopgave

00.Voorwoord.....	7
0. Samenvatting	9
1. Inleiding.....	15
2. Beschouwing over de huidige normstelling.....	17
3. Nadere informatie over chemie en ecotoxicologie	21
3.1 Algemeen	21
3.2 Organische contaminanten.....	24
3.3 Zware metalen.....	25
4. Verband chemie-ecotoxicologie	30
5. Saneringsurgentie	34
6. Hoe verder met de klassen-indeling ?.....	39
7. Uit te voeren onderzoek.....	41
8. Literatuur.....	43
Tabel 1: MTR-waarden voor water	51
Tabel 2: Voorlopige ER-waarden voor water en sediment	52

[nnn]: Verwijzing naar hoofdstuk 8 Literatuur nr. nnn

00. Voorwoord

Bij het tot stand komen van dit rapport heeft de volgende "klankbord"-groep gefunctioneerd:

P.C.M. van Noort	(RIZA)
J.M. van Steenwijk	(RIZA)
L.M. van der Heijdt	(RIZA)
G.A. van den Berg	(RIZA)
J.P.M.Vink	(RIZA)
P.J. den Besten	(RIZA)
F.E.C. Sneller	(RIZA)
G. Cornelissen	(RIZA)
H.G. Evers	(RIKZ)
R.W.P.M. Laane	(RIKZ)
J.W. Dulfer	(RIKZ)
H.H.A.G. Wevers	(WAU)
C.J. Otten	(WAU)
J.K. Eenhoorn	(WAU)
N.M. de Rooij	(WL)
A.J.Wijdeveld	(WL)

De auteurs van dit rapport bedanken bovengenoemde leden van de "klankbord"-groep voor hun belangrijke inbreng bij het tot stand komen van het rapport. De inhoud van het rapport blijkt de instemming te hebben van alle leden van de "klankbord"-groep.

De auteurs
G.E. Kamerling
F.G. Bisschop

0. Samenvatting

Het primaire doel van dit rapport is te komen tot een realistische beoordeling van ecotoxicologische risico's en effecten bij waterbodems, met name in die gevallen waarbij sanering van waterbodems en/of verspreiding van verontreinigd sediment in het geding is. Dit is in overeenstemming met de 4^{de} Nota Waterhuishouding.

De "boodschap" van dit rapport is: zoek met name op projectbasis naar een zo goed mogelijke relatie tussen chemie en ecotoxicologie. Daarbij geldt in principe: biologen kunnen de ernst van de effecten weergeven; bodemchemici kunnen er mogelijk een verklaring voor geven. Die "verklaring" is essentieel voor het nemen van onderbouwde beslissingen (preventie, verspreiding, sanering).

Voor het zoeken naar een relatie tussen chemie en ecotoxicologie zou bij chemische analyses het accent moeten worden gelegd op bepaling van poriënwaterconcentraties in plaats van op bepaling van totaalgehalten in sediment. De ecotoxicologische risicogrenzen MTR en ER voor (oppervlakte)water zouden daarbij als generieke normen voor sedimenten (poriënwater) kunnen worden opgevat.

De huidige klassen-indeling (klasse 1 t/m 4) voor verontreinigde sedimenten, waarbij de grenzen tussen de klassen per stof worden weergegeven als totaalgehalten [mg/kg droog sediment], blijkt geen of nauwelijks relatie te vertonen met ecotoxicologische effecten. Dit gebrek aan relatie wordt ten dele veroorzaakt doordat bij de klassen-indeling zowel met ecotoxicologische als met humaan-toxicologische risico's rekening is gehouden. Zoals nader in dit rapport wordt aangegeven wordt dit gebrek aan relatie tevens veroorzaakt doordat de klassengrenzen zijn gerelateerd aan totaalgehalten aan verontreinigingen in het sediment [mg/kg droog sediment].

Inmiddels bestaan er voor aquatische systemen ecotoxicologische risicogrenzen voor sediment (VR=verwaarloosbaar risico; MTR= maximaal toelaatbaar risico, zie NW4; ER= ernstig risico); deze risicogrenzen zijn eveneens per stof weergegeven als totaalgehalten [mg/kg droog sediment]. Ook tussen deze (ecotoxicologische) grenzen en ecotoxicologische effecten bestaat echter slechts een gebrekkige relatie. In principe is dit verklaarbaar, daar bij de huidige inzichten (actuele) ecotoxicologische effecten primair zouden moeten worden gerelateerd aan concentraties vrij-opgeloste stof in water (poriënwater) in plaats van aan totaalgehalten.

Naast vrij-opgeloste stoffen (metaalionen, moleculen van organische verbindingen) komen in (poriën)water complexe verbindingen voor waarin of waaraan verontreinigingen gebonden zijn. Deze complexe verbindingen zijn niet of, vergeleken met vrij-opgeloste stoffen, in mindere mate biologisch beschikbaar. Voor organische contaminanten is bepaling van de concentratie vrij-in-oplossing in principe mogelijk. Voor zware metalen moet op dit punt nog (veel) onderzoek plaatsvinden; wel kunnen door middel van zogenaamde speciatie-berekeningen schattingen worden gemaakt van de concentraties vrij-opgeloste metaalionen.

Thans is een nadere beschouwing over de zojuist vermelde problematiek voor MTR- en ER-waarden van sedimenten op zijn plaats. In eerste instantie moet daarbij worden gemeld dat de

ecotoxicologische risicogrenzen voor sediment zijn ontwikkeld uit ecotoxicologische risicogrenzen geldend voor oppervlaktewater: VR (1/100 van de MTR-waarde voor organische contaminanten; voor zware metalen globaal gelijk aan de natuurlijke achtergrondwaarde), MTR (95% van de soorten wordt beschermd) en ER (50% van de soorten wordt beschermd). De MTR- en ER-waarden voor water worden bij een voldoende aantal toxiciteitsgegevens (voor tenminste 4 groepen organismen) bepaald met behulp van een statistische berekening. De toxiciteitsgegevens, voor zowel zware metalen als organische contaminanten per stof gekoppeld aan kritische waterconcentraties (in principe vrij-opgeloste stof; mg/l), worden verkregen met behulp van experimenten met organismen (ecotoxiciteitstesten; bio-assays). Het is daarbij van belang of bij het vaststellen van MTR- en ER-waarden voor water met doorvergiftiging naar hogere organismen (bijvoorbeeld vogels) rekening werd gehouden. Indien over onvoldoende toxiciteitsgegevens wordt beschikt, worden voor MTR-waarden voor water veiligheidsfactoren (10-1000) ingebouwd bij het vaststellen van de betreffende waarden (worden naar beneden bijgesteld); voor de waarden voor ER-water worden betrouwbaarheidsfactoren weergegeven. De betreffende waarden zijn daarom met onzekerheden omgeven, waarbij de mate van onzekerheid per stof varieert. Hoe groter de onzekerheden, hoe geringer de betekenis die men mag hechten aan de betreffende risicogrenzen in relatie tot actuele ecotoxicologische effecten. Op grond van voortschrijdende kennis zullen de betreffende risicogrenzen per stof echter nauwkeuriger kunnen worden vastgesteld.

Voor de beoordeling van verontreinigde sedimenten is er vervolgens van uitgegaan dat de concentratie vrij-opgeloste stof in het poriënwater bepalend is voor (actuele) ecotoxicologische effecten. Daarom werden voor poriënwater dezelfde ecotoxicologische risicogrenzen aangehouden als voor (oppervlakte)water (VR, MTR en ER voor water; [mg/l]). Zojuist genoemde waarden zouden daarom kunnen worden opgevat als generieke normen voor sedimenten (poriënwater).

Meting van concentraties vrij-opgeloste stof in het poriënwater leverde echter een probleem op (voor zware metalen nog steeds het geval). MTR en ER-waarden voor water (kritische ecotoxicologische grenzen in de waterfase; concentraties vrij-opgelost) werden daarom omgerekend met behulp van een per stof "vaste" verdelingscoëfficiënt (KOC voor organische contaminanten; Kd voor zware metalen) in MTR- en ER-waarden voor sediment. Laatstgenoemde waarden zijn dus afgeleide waarden waaraan kritische concentraties in de waterfase ten grondslag liggen. Totaalgehalten in sediment worden nu getoetst op VR-, MTR- en ER-waarden voor sediment.

Inmiddels heeft onderzoek echter uitgewezen dat lokaal, in het veld, de betreffende verdelingscoëfficiënten sterk kunnen afwijken van zojuist genoemde "vaste" verdelingscoëfficiënten, waarmee de VR-, MTR- en ER-waarden voor sedimenten werden berekend. Voor organische contaminanten blijkt dat, als gevolg van de toepassing van deze vaste verdelingscoëfficiënten (en VR-, MTR- en ER-waarden voor sediment), actuele risico's sterk zouden kunnen worden overschat (concentraties vrij-opgeloste stof in poriënwater veel lager dan verwacht); voor zware metalen zou zowel van onder- als van overschatting van actuele risico's sprake kunnen zijn. Voor het bepalen van actuele risico's zou daarom lokaal moeten worden gemeten, waarbij de concentraties vrij-opgeloste stof in het poriënwater voor zowel zware metalen als organische contaminanten zouden moeten worden bepaald. Voor

beoordeling van het sediment zouden deze analyseresultaten dan moeten worden getoetst op VR-, MTR- en ER-waarden voor water.

Met betrekking tot **organische contaminanten** kan in dit kader nog het volgende worden gemeld:

KOC-waarden kunnen onder veldomstandigheden - afhankelijk van de locatie - veel hoger zijn dan de lab.-KOC's, waarmee de MTR- en ER-waarden voor sedimenten werden berekend. Hoe hoger de KOC, hoe geringer de concentratie in oplossing en hoe minder toxisch het sediment (naar verwachting) is. Op grond hiervan kan worden gesteld dat MTR- en ER-waarden voor sediment potentiële risicogrenzen weergeven, of met andere woorden: huidige MTR- en ER-waarden voor sediment zijn schattingen van de ondergrens van MTR- en ER-waarden voor sediment.

Voor **zware metalen** kan daarbij het volgende worden opgemerkt:

Voor de huidige toplaag van (natte) waterbodems blijkt dat op grond van gemeten totaalgehalten en getoetst op de huidige normstelling (MTR-sediment, ER-sediment, signaleringswaarden) zware metalen veelal geen urgent probleem vormen (met name indien met doorvergiftiging geen rekening wordt gehouden). Een dergelijke conclusie is echter voorbarig daar waarden voor MTR en ER voor sediment werden berekend met vaste Kd-waarden, die lokaal veel hoger maar ook veel lager kunnen zijn. In dit kader moet worden opgemerkt dat een dergelijke omrekening met behulp van Kd-waarden in principe niet eens mag worden toegepast op gereduceerd sediment (in plaats van adsorptiereacties overheersen precipitatie-reacties), waar het grootste deel van de waterbodem uit bestaat. Toch zijn er andere aanwijzingen dat zware metalen in de huidige toplaag van sedimenten veelal geen urgent probleem vormen: bij speciatie-berekeningen uitgevoerd aan poriënwater van de bovenste 10 cm van sterk verontreinigde waterbodems, zijn relatief lage waarden gevonden voor de concentratie aan vrij-opgeloste metaal-ionen. Zojuist genoemde waarden kunnen ver beneden de waarde voor MTR-water liggen, zodat er dus slechts sprake zou zijn van een beperkt probleem.

Toch is nader onderzoek op zijn plaats omdat mogelijk anorganische metaalcomplexen en verbindingen van metalen met laag moleculair DOC (Dissolved Organic Carbon) een rol spelen bij de opname van metalen door organismen. Tevens blijkt uit zogenaamde SEM/AVS bepalingen dat een aantal sedimenten toxisch zouden kunnen zijn (zware metalen niet kwantitatief geprecipiteerd als sulfides). Het is dan ook noodzakelijk om met name een methodiek te ontwikkelen voor de bepaling van de concentraties vrij-opgeloste metaal-ionen; tevens moet aandacht worden geschonken aan mogelijke opname door organismen van metaalcomplexen met een laag molecuulgewicht. Verder moet worden opgemerkt dat bij (natte) waterbodems bodemorganismen in zowel de oxische als in de anoxische (zuurstofloos) zone voorkomen. Het is daarbij niet duidelijk in hoeverre de kwaliteit van het oppervlaktewater en/of de kwaliteit van het poriënwater in oxisch en anoxisch sediment bepalend is voor opname van zware metalen door bodemorganismen, terwijl (extra) accumulatie van zware metalen in sediment-etende organismen (opname via maag-darmkanaal) niet is uit te sluiten. Ook op deze punten is nader onderzoek noodzakelijk.

Indien voor organische contaminanten en/of zware metalen concentraties vrij-in-oplossing per stof worden getoetst op VR-,MTR- en ER-waarden voor water (ecotoxicologische risicogrenzen per stof) zou men kunnen veronderstellen dat voor de bepaling van actuele risico's (bijvoorbeeld voor bepaling van de saneringsurgentie en voor de bepaling van de toelaatbaarheid van verspreiding van verontreinigd slib in watersystemen) geen ecotoxicologische proeven (bio-assays) en veldwaarnemingen meer nodig zijn. Deze gedachte is echter onjuist, daar VR, MTR en ER per stof apart zijn vastgesteld, terwijl men in de praktijk te maken heeft met een combinatie van (veel) stoffen, die ook nog slechts ten dele in de normstelling zijn opgenomen (en waarvan er in de praktijk slechts een deel wordt bepaald). Inmiddels wordt het steeds meer gebruikelijk om beslissingen mede te onderbouwen op basis van ecotoxicologische effecten (totaalgehalten aan contaminanten in sediment, resultaten bio-assays en veldwaarnemingen: de zg. Triade-beoordeling). Bij zojuist vermelde Triade-beoordeling wordt echter uitgegaan van totaalgehalten in sediment en wordt ook niet expliciet een verband gelegd tussen chemie en ecotoxicologie (kan ook niet op basis van totaalgehalten). Daarom wordt nu voorgesteld relaties te zoeken tussen met name concentraties van stoffen vrij-in-oplossing en ecotoxicologische effecten. Gezien de al vele jaren durende discussies over de vraag of alleen concentraties vrij-in-oplossing biobeschikbaar zijn, wordt aanbevolen -waar mogelijk- ook de niet vrij-opgeloste fracties in het poriënwater te bepalen en die gegevens te betrekken bij het zoeken naar een relatie tussen chemie en ecotoxicologie. Hierbij moet worden opgemerkt dat voor het zoeken naar een dergelijke relatie nieuwe ontwikkelingen en meetmethoden bij het RIZA van groot belang zijn. [1136, 1142, 1152]

De op de hierboven beschreven wijze verkregen gegevens behoren te worden gerelateerd aan beschikbare toxiciteitsgegevens van de organismen, die bij het onderzoek zijn betrokken. Voor inschatting van actuele risico's behoren de resultaten tevens te worden getoetst op VR-, MTR- en ER-waarden voor water, daarbij rekening houdend met eerder vermelde onzekerheden (veiligheids- en betrouwbaarheidsfactoren) en risico's op doorvergiftiging naar hogere organismen. Zoals in het rapport wordt weergegeven, bestaan er in feite twee waarden voor MTR, n.l. één waarde die geldt voor aquatische organismen (zonder rekening te houden met een mogelijke doorvergiftiging naar hogere organismen) en één waarde, waarbij met een mogelijke doorvergiftiging rekening is gehouden. Ook voor ER bestaan er in principe twee waarden: één zonder en één met doorvergiftiging. Op basis van poriënwaterconcentraties kan tevens een eerste schatting worden gemaakt over het aantal beschermde soorten op de betreffende locatie. Bij voldoende toxiciteitsgegevens van een voldoende aantal organismen kan -in combinatie met poriënwatermetingen- het percentage beschermde soorten onder locatie-specifieke omstandigheden echter met een grotere betrouwbaarheid worden vastgesteld.

Op grond van de gegevens vermeld in dit rapport kan het volgende worden opgemerkt:

- De huidige interventiewaarden (totaalgehalten; bij overschrijding ervan is er formeel sprake van een geval van ernstige bodemverontreiniging) hebben weinig relatie met ecotoxicologische risico's en effecten. Indien geen humaan-toxicologische risico's in het geding zijn, zouden de huidige interventiewaarden beter kunnen worden vervangen door waarden die een (betere) relatie vertonen met (actuele) ecotoxicologische risico's en effecten. In die gevallen waarbij de huidige interventiewaarden worden overschreden, is in het kader van de problematiek van de waterbodemsanering een vervanging van de huidige interventiewaarden echter niet essentieel. Dit komt omdat de saneringsurgentie bepalend is voor het antwoord op de vraag of sanering in principe moet worden uitgevoerd. Het

aanhouden van de huidige interventiewaarden levert echter het bezwaar op dat in die gevallen waarin geen nader onderzoek wordt uitgevoerd omdat de huidige interventiewaarden niet worden overschreden, toch (grote) risico's niet zijn uit te sluiten. Zojuist genoemde bezwaren tegen de huidige interventiewaarden (en de gehele klassen-indeling en MTR- en ER-waarden voor sediment) zouden, indien humaan-toxicologische risico's geen rol van betekenis spelen, in belangrijke mate worden ondervangen door de risicogrenzen voor (oppervlakte)-water (VR-,MTR- en ER-water) aan te houden als generieke normen voor sedimenten (poriënwater). De huidige interventiewaarden (voor sediment) zouden dan kunnen worden vervangen door ER-waarden voor water, waardoor actuele risico's meer in beeld komen. Het introduceren van ER-waarden voor water als interventiewaarden kan echter niet voorkomen dat bij overschrijding van ER-waarden voor water ("klasse 3") door combinatiewerking van stoffen en door onbekende stoffen toch van een hoog risico sprake kan zijn. Introductie van ER-waarden voor water als interventiewaarden zou aan belang kunnen winnen, indien genoemde waarden worden gecombineerd met de resultaten van een ecotoxiciteitstest die uitwijst of onbekende (niet geanalyseerde) stoffen mogelijk van (grote) invloed zijn op de ecotoxiciteit van het sediment.

- De saneringsurgentie wordt bij het nader onderzoek vastgesteld. Het vaststellen van de saneringsurgentie dient te geschieden op basis van actuele risico's en op basis van locatie-specifieke omstandigheden, zoals weergegeven in dit rapport. Voor de bepaling van de verspreiding van stoffen (zowel diffusief als advectief) naar grond- en oppervlaktewater kan worden uitgegaan van de totale concentratie in oplossing. Bij verspreiding van stoffen naar oppervlaktewater kan sedimenttransport echter een overheersende rol spelen. De nieuwe inzichten met betrekking tot verdelingscoëfficiënten voor organische verontreinigingen (KOC) hebben consequenties voor de verspreidingsberekeningen van deze stoffen.
- Voor het al dan niet toestaan van verspreiding van verontreinigd slib in water is thans de klasse 2/3-grens bepalend. Dit speelt vooral een rol bij nautisch baggeren. De betreffende grens tussen klasse 2/3 is echter geen risicogrens en het lijkt verstandig de verspreiding wel aan een dergelijke grens te koppelen, bijvoorbeeld de MTR-waarde voor water (poriënwater sediment) indien humaan-toxicologische risico's geen rol van betekenis spelen. Een betere oplossing zou echter kunnen worden gevonden door toegestane verspreiding nog meer te koppelen aan actuele risico's (concentratie vrij-opgelost; ecotoxiciteitstesten; verband chemie - ecotoxicologie, zoals weergegeven in dit rapport) en rekening te houden met de kwaliteit van het sediment in het gebied, waarin het slib wordt verspreid. Bij het huidige verspreidingsbeleid (klassengrens 2/3 bepalend) bestaat in elk geval het gevaar dat een bepaalde klasse 2 specie ten onrechte verspreid wordt (te groot risico), terwijl verspreiding van een bepaalde klasse 3 specie mogelijk ten onrechte wordt verboden (gering risico). Indien het criterium voor verspreiding zou worden gewijzigd zoals hierboven is aangegeven, wijzigt tevens het criterium voor berging (verwerking) van verontreinigde specie in depots (thans klassen 3 en 4). De specie die niet mag worden verspreid in het aquatische systeem zou moeten worden verwerkt of in depots moeten worden geborgen (of op legale wijze op land moeten worden toegepast).

- Met betrekking tot uiterwaarden kan worden gemeld dat dit meer droge bodems zijn dan (natte) waterbodems. Noch de normstelling voor droge bodems, noch die voor (natte) waterbodems is echter toepasbaar in het kader van (actuele) ecotoxicologische risico's en effecten. Ook voor uiterwaarden geldt dat het zoeken naar een verband tussen de concentratie vrij-in-oplossing en ecotoxicologische effecten prioriteit zou moeten krijgen. Voor zware metalen (waarmee de uiterwaarden met name zijn verontreinigd) kan de concentratie aan vrije metaalionen in oplossing echter nog niet routinematig worden bepaald (evenals bij natte waterbodems). Voorlopig moet daarom worden aangestuurd op bepaling van totaalconcentraties in oplossing (poriënwater), speciatieberekeningen en toepassing van CaCl_2 -extracties enerzijds en ecotoxiciteitstesten en veldwaarnemingen anderzijds; toepassing van BIOCHEM (model; RIZA) is hierbij waardevol. Voor een praktische inschatting van actuele risico's kan echter al in belangrijke mate worden geput uit bestaande kennis (rapporten over effecten van zware metalen in uiterwaarden). Nieuwe inzichten zoals weergegeven in dit rapport zouden nader moeten worden uitgewerkt in het kader van Actief Bodembeheer.

Hoewel het onderzoek in recente jaren al veel waardevolle resultaten heeft opgeleverd, is verder onderzoek op met name de volgende punten noodzakelijk:

- Met betrekking tot de relatie chemie-ecotoxicologie moet met name voor zware metalen de vraag worden beantwoord of naast de concentratie vrij-opgeloste stof ook andere parameters van belang zijn.
- Hoewel er ten dele alternatieven in de praktijk toepasbaar zijn, is het meten van de concentratie vrij-opgeloste metalen (metaalionen) nog een probleem, dat dringend om oplossing vraagt.
- Met betrekking tot resultaten van bio-assays moet altijd de vraag worden gesteld in hoeverre dergelijke laboratoriumtesten de werkelijkheid (veldsituatie) benaderen. Naast deze algemene vraag bestaan er meer specifieke vragen ten aanzien van fysisch-chemische veranderingen, die mogelijk in het laboratorium in het sediment worden bewerkstelligd. Dit probleem speelt met name ten aanzien van zware metalen. Nader onderzoek op dit punt is gewenst, waarbij gestreefd zou moeten worden naar bio-assays in combinatie met ongestoorde sedimentkolommen, waarbij in bovenstaand water het zuurstofgehalte op peil wordt gehouden.
- Het "verzamelen" van voldoende toxiciteitsgegevens opdat MTR- en ER-waarden voor water met minder onzekerheden kunnen worden vastgesteld. Het verdient daarbij aanbeveling voor MTR- en ER-waarden de achtergrond-gegevens meer toegankelijk te maken (betrouwbaarheid van getallen, wijze waarop waarden tot stand zijn gekomen, inclusief vermelding of doorvergiftiging al dan niet is meegenomen bij vaststelling van de betreffende waarden). Indien MTR- en ER-waarden zijn vastgesteld op basis van een doorvergiftigingsrisico, behoren ook MTR- en ER-waarden te worden weergegeven die betrekking hebben op aquatische organismen (directe effecten).

1. Inleiding

Voor de mate waarin waterbodems en baggerspecie verontreinigd zijn, wordt tot op heden de klassen-indeling (kl. 0 t/m 4) gehanteerd. Hieraan worden beleidsmatige en praktische consequenties gekoppeld, met name met betrekking tot de verspreiding en verwerking van (verontreinigde) specie en de sanering van waterbodems.

In de 4^{de} Nota Waterhuishouding (NW4) [874] wordt aangekondigd dat dit (rigide) systeem op den duur zal worden vervangen; de aandacht zal daarbij meer moeten worden gericht op het vaststellen van (eco)toxicologische risico's. In dit kader wordt in NW4 gemeld dat resultaten van bio-assays en veldwaarnemingen bij de besluitvorming (kunnen) worden betrokken. Tevens worden voor verontreinigd sediment risicogrenzen vermeld (VR-, MTR-sed.).

Inmiddels wijzen nieuwe inzichten uit dat een nadere beschouwing over de "normstelling" en de praktische invulling ervan op zijn plaats is. Dit rapport, waarbij met name RIZA, RIKZ en BD zijn betrokken, geeft in grote lijnen "de stand van zaken" weer; voor nadere informatie wordt verwezen naar onderliggende rapporten. Hierbij moet worden opgemerkt dat bij een totaal risicobeoordeling humane risico's niet uit het zicht verdwijnen, maar in dit rapport in principe buiten beschouwing blijven.

Het primaire doel van dit rapport is te komen tot een meer realistische beoordeling van ecotoxicologische risico's en effecten bij waterbodems, met name in die gevallen waarbij sanering van waterbodems en/of verspreiding van verontreinigd sediment in het geding is. Dit rapport vormt tevens een verantwoording voor veel bodemchemisch onderzoek dat op dit gebied de laatste jaren werd verricht (WONS; Onderzoek Waterbodems en Depots). Specifieke uitvoeringsproblemen en juridische en bestuurlijke aspecten worden in dit rapport buiten beschouwing gelaten. De nieuwe inzichten, zoals weergegeven in dit rapport, zijn echter wel van belang en toepasbaar bij de uitvoering van werken.

2. Beschouwing over de huidige normstelling

De huidige klassen-indeling, waarbij de mate van verontreiniging toeneemt van klasse 1 naar klasse 4, kan als volgt worden weergegeven:

Klasse 0 (niet verontreinigd)	
-----	← streefwaarden
Klasse 1	
-----	← grenswaarden
Klasse 2	
-----	← toetsingswaarden
Klasse 3	
-----	← interventiewaarden
Klasse 4	
	← signaleringswaarden (voor zware metalen)

De grenzen tussen de klassen worden per stof weergegeven als totaalgehalten [mg/kg droog sediment]. Deze waarden gelden voor een standaardbodem met 10% organische stof en 25% lutum. Voor bepaling in welke klasse een sediment valt, moeten de analyseresultaten eerst worden omgerekend op een standaardbodem. Met in achtneming van een zekere tolerantie bij (beperkte) overschrijding van klassengrenzen voor een (beperkt) aantal stoffen, worden de verontreinigde sedimenten op grond van de op de standaardbodem omgerekende totaalgehalten dan in klassen ingedeeld. Voor klasse 4 geldt zojuist genoemde tolerantie echter niet: een verontreinigd sediment wordt tot klasse 4 bestempeld indien voor één of meer stoffen er sprake is van overschrijding van interventiewaarden.

De klassen-indeling is bepalend voor het al dan niet toelaten van verspreiding van specie in het watersysteem (vooral van belang bij nautische specie) en voor het vaststellen van een geval van ernstige bodemverontreiniging (voorheen tevens "saneringsnoodzaak" genoemd):

- **Verspreiding van baggerspecie:** klasse 0 (niet verontreinigd) mag worden verspreid; klasse 1 en 2 mogen onder voorwaarden worden verspreid; klasse 3 en 4 mogen niet worden verspreid, maar dienen te worden verwerkt of te worden gestort in een baggerspeciedepot. Het verbod op verspreiding van klasse 3 en 4 betekent niet -zoals hieronder wordt weergegeven- dat klasse 3 en 4 als waterbodem ook moet worden verwijderd (gesaneerd). Tevens wordt opgemerkt dat voor verspreiding van verontreinigde baggerspecie op land en in zee een apart beleid geldt (zie NW 4), dat in dit rapport buiten beschouwing wordt gelaten.
- **Geval van ernstige bodemverontreiniging:** de grens tussen klasse 3 en 4 wordt gevormd door de zogenaamde interventiewaarden (voor zware metalen en organische contaminanten per stof weergegeven). Bij overschrijding van interventiewaarden is er (formeel) sprake van een geval van ernstige bodemverontreiniging. Nader onderzoek moet dan echter aantonen of er ook sprake is van saneringsurgentie. Pas nadat vastgesteld is dat de sanering urgent is, zou er ook daadwerkelijk gesaneerd moeten worden. Hierop wordt nader ingegaan in hoofdstuk 5 van dit rapport. Op grond van het voorgaande wordt geconstateerd dat de term "saneringsnoodzaak" verwarrend is, daar in praktische zin een

saneringsnoodzaak in feite geen noodzaak voor sanering inhoudt, maar een noodzaak voor nader onderzoek om de urgentie van de sanering vast te stellen. Maar ook de term "geval van ernstige bodemverontreiniging" is in feite misleidend; "ernstig" verontreinigd zou beter kunnen worden vervangen door "sterk" verontreinigd.

Het bezwaar van de huidige klassen-indeling bestaat er met name uit dat er -ook in de praktijk- niet of nauwelijks sprake is van een relatie tussen de klassen-indeling (gebaseerd op totaalgehalten) enerzijds en (actuele) ecotoxicologische risico's en effecten anderzijds, hoewel een dergelijke relatie wel gesuggereerd wordt (klasse 4 = ernstig verontreinigd). Dit gebrek aan relatie tussen de huidige klassen-indeling en ecotoxicologische effecten wordt ondermeer veroorzaakt doordat:

- wordt uitgegaan van totaalgehalten;
- interventiewaarden slechts ten dele gebaseerd zijn op ecotoxicologische risico's van aquatische systemen. Interventiewaarden berusten op getalswaarden voor het ernstig risico-niveau (ER) voor waterbodems en terrestrische bodems en op het maximaal toelaatbaar risico voor de mens (MTR-humaan); de meest strenge waarde wordt hierbij als interventiewaarde aangehouden.

Bij de huidige inzichten [431, 432, 635, 637, 678, 679, 1143, 1175] worden (actuele) ecotoxicologische risico's en effecten tenminste in belangrijke mate bepaald door de concentraties aan vrij-opgeloste stof in het water (bij bodems en waterbodems het poriënwater van het sediment). De huidige klassen-indeling zou dus ook geen relatie kunnen hebben met actuele ecotoxicologische risico's en effecten, tenzij er een vaste relatie zou bestaan tussen totaalgehalten van een stof in een sediment en de concentratie vrij-opgelost. Resultaten van onderzoek tonen echter aan dat een dergelijke (algemeen geldende) relatie noch voor organische contaminanten, noch voor zware metalen, bestaat [629, 631, 635, 1132].

Op grond van het voorgaande kan dan ook de conclusie worden getrokken dat het huidige beleid ten aanzien van de verspreiding van baggerspecie en het vaststellen van een geval van ernstige bodemverontreiniging niet of in onvoldoende mate is gestoeld op ecotoxicologische risico's en effecten (deze constatering is in overeenstemming met NW4). Dit kan inhouden dat de verspreiding van klasse 2 baggerspecie in bepaalde gevallen grotere risico's inhoudt dan wordt verwacht en omgekeerd. Het is tevens mogelijk dat waterbodems, waarbij interventiewaarden niet worden overschreden en waar dus geen nader onderzoek met betrekking tot saneringsurgentie plaatsvindt, toch (te) grote risico's opleveren.

Dat er geen of nauwelijks verband bestaat tussen de klassen-indeling en ecotoxicologische risico's en effecten was reeds langer bekend. In verband hiermee is het RIZA al jaren geleden gestart met de ontwikkeling van een nieuw normensysteem voor aquatische systemen [252], waarbij voor zowel organische contaminanten als zware metalen wordt uitgegaan van bepaalde ecotoxicologische risicogrenzen in de waterfase: VR= verwaarloosbaar risico, MTR = maximaal toelaatbaar risico en ER = ernstig risico. Deze waarden worden aangeduid als VR-water (1/100 van de MTR-waarde voor organische contaminanten; voor zware metalen globaal gelijk aan de natuurlijke achtergrondwaarde), MTR-water (95% van de soorten wordt beschermd) en ER-water (50% van de soorten wordt beschermd). Opgemerkt kan worden dat het mogelijk juist is om te stellen dat bij MTR 5% van de soorten wordt bedreigd; bij ER wordt 50% van de soorten bedreigd. De MTR-waarden voor water worden voor een reeks

van stoffen in NW4 weergegeven als concentratie opgelost (zie voor MTR-waarden voor water tevens tabel 1 in dit rapport; voor ER-waarden tabel 2). De betreffende waarden voor MTR- en ER-water (in principe zijn dit concentraties vrij-in-oplossing) worden door ecotoxicologen vastgesteld door middel van experimenten met organismen in water (bio-assays), waarbij effecten en risico-concentratiegrenzen per stof worden vastgesteld. Zojuist vermelde risicogrenzen kunnen in principe worden gewijzigd op basis van (nieuwe) wetenschappelijke gegevens. Hierop wordt nog nader teruggekomen in hoofdstuk 3.

Om MTR- en ER-waarden voor waterbodems (sediment) vast te stellen, werden de MTR- en ER-waarden voor water met behulp van zg. verdelingscoëfficiënten (KOC's voor organische contaminanten; Kd-waarden voor zware metalen) omgerekend in totaalgehalten voor sediment (MTR-sediment; ER-sediment). Zojuist genoemde waarden zijn berekend voor een standaardbodem met 10% organische stof en 25% lutum, vermeerderd met de natuurlijke achtergrondwaarden. De waarden voor MTR-sediment (zie NW4) en ER-sediment zijn dus afgeleide waarden; de concentraties in de waterfase, die volgens de huidige inzichten in belangrijke mate bepalend zijn voor ecotoxicologische risico's en effecten, liggen ten grondslag aan de waarden voor VR, MTR en ER voor sediment.

In het kader van het voorgaande kan nu het volgende worden opgemerkt:

- De omrekening van kritische concentraties in de waterfase (bijv. MTR-water) naar totaalgehalten in het sediment (MTR-sediment) geschiedde in feite omdat meting van concentraties in poriënwater van de sedimenten een probleem opleverde (dit in tegenstelling tot bepaling van totaalgehalten in sediment). Door omrekening van concentraties in de waterfase naar totaalgehalten in het sediment zou men dus een meetprobleem omzeilen.
- Indien geconstateerd wordt dat er geen of nauwelijks verband bestaat tussen totaalgehalten (klassen-indeling) en ecotoxicologische risico's en effecten, mag evenmin een verband worden verwacht tussen VR-, MTR- en ER-waarden voor sediment enerzijds en ecotoxicologische effecten en risico's anderzijds. Hiervóór werd immers vermeld dat er noch voor organische contaminanten, noch voor zware metalen een algemeen geldende relatie (verdelingscoëfficiënt) bestaat tussen totaalgehalten en concentraties vrij-opgelost. De omrekening van concentraties (VR, MTR, ER) in de waterfase naar totaalconcentraties in het sediment met behulp van een vaste verdelingscoëfficiënt per stof is in zijn algemeenheid dan ook onjuist (met name indien men actuele risico's wenst vast te stellen).

Op grond van het voorgaande kan dan ook de conclusie worden getrokken dat primair de concentratie vrij-opgeloste stof in het poriënwater van het sediment zou moeten worden bepaald om daarmee een verband te leggen tussen de resultaten van chemische analyses enerzijds en ecotoxicologische risico's en effecten anderzijds. Deze gedachtegang stemt geheel overeen met het uitgangspunt voor het vaststellen van VR-, MTR- en ER-waarden, n.l. kritische concentraties vrij-opgeloste stof in de waterfase. Zojuist vermelde kritische concentraties in de waterfase (per stof: VR-, MTR-, ER-waarde voor water) zouden daarbij als generieke normen voor sedimenten (poriënwater) kunnen worden opgevat.

3. Nadere informatie over chemie en ecotoxicologie

3.1 Algemeen

Zoals vermeld in hoofdstuk 2 van dit rapport, zou voor bepaling van actuele ecotoxicologische risico's en effecten de concentratie vrij-opgeloste stof in het poriënwater van het sediment moeten worden gemeten. Bij poriënwateranalyses moet een onderscheid worden gemaakt tussen de vrij-opgeloste fractie en de aan DOC-gebonden fractie (DOC = Dissolved Organic Carbon), daar wordt aangenomen dat met name de vrij-opgeloste fractie biologisch beschikbaar is. Dit onderscheid tussen vrij-opgeloste fractie en DOC-gebonden fractie geldt voor zowel de organische contaminanten als de zware metalen.

Voor organische contaminanten bestaat de vrij-opgeloste fractie uit opgeloste moleculen van de betreffende stof. Voor zware metalen wordt de totaalconcentratie in oplossing echter niet uitsluitend bepaald door de concentratie vrij-in-oplossing en de concentratie DOC-gebonden, maar moet ook rekening worden gehouden met opgeloste complexen van zware metalen en (onder meer) chloride, sulfaat/sulfide en fosfaat (anorganische metaalcomplexen). Met name de vrij-opgeloste metaalionen worden aangemerkt als biologisch beschikbaar; over de bio-beschikbaarheid van metaalcomplexen zijn de meningen verdeeld. Op grond van de beschikbare kennis moet echter worden aangenomen dat anorganische metaalcomplexen en laag moleculaire organische metaalcomplexen in principe celmembranen kunnen passeren en ook via het maagdkanaal van organismen kunnen worden opgenomen. Het is echter onvoldoende bekend welk aandeel deze metaalcomplexen daadwerkelijk leveren bij de opname van metalen door organismen.

Het bovenstaande leidt tot de vraagstelling op welke wijze de eerder vermelde waarden voor MTR en ER in de waterfase per stof tot stand zijn gekomen. Uit de beschikbare informatie blijkt dat de betreffende toxiciteitstesten werden uitgevoerd in DOC-vrij water. Voor organische contaminanten houdt dit in dat de concentraties in de waterfase gelijk gesteld mogen worden aan de concentraties vrij-in-oplossing (opgeloste moleculen van een betreffende stof). Voor zware metalen bestaat de opgeloste concentratie echter uit metaalionen en anorganische metaalcomplexen; met speciatie werd bij de toxiciteitstesten over het algemeen geen rekening gehouden. Indien nu met name de vrije metaalionen in oplossing biologisch beschikbaar zijn (oorzaak van effecten), levert de "normstelling" (MTR- en ER- water; opgeloste concentraties in de waterfase) daardoor onzekerheden op (geen onderscheid tussen vrij metaalionen en anorganische metaalcomplexen). In dit hoofdstuk wordt hier nog nader op teruggekomen.

Met betrekking tot zojuist vermelde onzekerheden moet echter worden vermeld dat MTR- en ER- waarden voor de waterfase nog met andere "onzekerheden" zijn omgeven. Voor zowel zware metalen als organische contaminanten behoren de betreffende waarden 95% van de soorten (MTR-water) respectievelijk 50% van de soorten (ER-water) te beschermen. In feite worden deze MTR- en ER-waarden bepaald met behulp van een statistische berekening met een voldoende aantal toxiciteitsgegevens voor tenminste vier groepen organismen. Indien echter onvoldoende gegevens over de effecten van een stof bekend zijn, worden bij het vaststellen van MTR-waarden voor water "veiligheidsfactoren" (10-1000) ingevoerd (waarden worden naar beneden bijgesteld); voor ER-waarden voor water worden betrouwbaarheidsfactoren weergegeven (zie tabel 1 en 2).

Hieruit blijkt dat zowel MTR- als ER-waarden voor water met (grote) onzekerheden kunnen zijn omgeven. Hoe groter de onzekerheden, hoe geringer de betekenis, die men kan hechten aan de betreffende risicogrenzen in relatie met ecotoxicologische effecten. Meer en betere informatie kan daarom tot bijstelling leiden van MTR- en ER-waarden voor water.

Ten aanzien van tabel 1 en 2 moet nog het volgende worden opgemerkt:

- De betreffende waarden zijn in een aantal gevallen “beleidsmatig” vastgesteld en kunnen daardoor afwijken van de ecotoxicologisch vastgestelde waarden. Het moge duidelijk zijn dat hierdoor de betrouwbaarheid van het toetsen van gemeten poriënwaterconcentraties op MTR- en ER-waarden voor water in gevaar komt.
- Uit de tabellen blijkt dat voor een aantal stoffen de MTR- en ER-waarden onder invloed van een mogelijke doorvergiftiging (bijvoorbeeld vogels, die vis eten) tot stand zijn gekomen. In feite zijn dergelijke waarden niet geschikt om te worden gebruikt bij toetsing van resultaten van bio-assays met aquatische organismen (directe effecten). Daarom werden in de tabellen ook een aantal waarden weergegeven, indien met doorvergiftiging geen rekening wordt gehouden. Hieruit blijkt dat de verschillen groot kunnen zijn, bijvoorbeeld:
 - * ER-water voor Cd zonder doorvergiftiging = 16µg/l; met doorvergiftiging = 0,08µg/l!
De MTR voor Cd (geen doorvergiftiging) ligt nu hoger dan de ER voor Cd met doorvergiftiging!
 - * MTR-water voor pentachloorbenzeen zonder doorvergiftiging = 7,5µg/l, met doorvergiftiging = 0,3µg/l

Afhankelijk van de situatie zal moeten worden gezien of bij het locatie-specifieke onderzoek wel, ten dele of niet met doorvergiftiging rekening moet worden gehouden. Dit onderwerp behoeft nadere discussie, met name voor die stoffen waarbij waarden voor directe en indirecte (doorvergiftiging) effecten grote verschillen vertonen (bijvoorbeeld ER-waarden voor Cd). Met name zal dan onder locatie-specifieke omstandigheden accumulatie van stoffen in aquatische organismen moeten worden vastgesteld en moeten worden bepaald in hoeverre het gevaar van doorvergiftiging een rol speelt. Daarbij zal de grootte van het verontreinigd gebied en de omvang van het foerageergebied van hogere organismen (met name vogels) mede in beschouwing moeten worden genomen.

- Beide tabellen hebben geen formele status; alleen de waarden voor MTR-water zijn afkomstig uit NW4 (MTR-opgelost). In NW4 zijn voor veel meer stoffen MTR-waarden weergegeven; in tabel 1 zijn alleen die stoffen opgenomen, die ook in tabel 2 zijn vermeld.
- Tot slot moet worden opgemerkt dat voor elke stof in feite twee MTR-en twee ER-waarden bekend zouden moeten zijn, n.l. één waarde, die betrekking heeft op directe effecten (aquatische organismen, geen doorvergiftiging) en één waarde, die gebaseerd is op doorvergiftiging (indirecte effecten). Indien de waarde voor indirecte effecten gelijk of hoger is dan de waarde voor directe effecten, speelt de waarde bij doorvergiftiging geen rol en zou deze waarde kunnen vervallen. Dit behoort dan wel te worden vermeld. Zojuist genoemde waarden voor directe en indirecte effecten, inclusief de onzekerheden, die met de betreffende waarden gepaard gaan, blijken echter moeilijk toegankelijk te zijn. In principe is van de twee waarden de laagste waarde tot MTR (of ER) bestempeld. Indien de laagste waarde op doorvergiftiging is gebaseerd, worden de waarden voor directe effecten niet verder vermeld (maar zijn voor toetsing wel van belang, zoals uit dit rapport blijkt). Het bovenstaande kan nog eens nader worden toegelicht aan de hand van de gegevens in tabel 2. In zojuist genoemde tabel zijn voor een aantal metalen per stof twee waarden weergegeven (met en zonder doorvergiftiging). Voor PAK's speelt doorvergiftiging geen

beslissende rol; waarden voor indirecte effecten worden daarom niet vermeld. De overige in tabel 2 vermelde ER-waarden voor organische contaminanten (cursief) zijn tot stand gekomen onder invloed van doorvergiftiging; voor deze stoffen zouden dus eveneens waarden voor directe effecten vermeld moeten worden (zouden hoger kunnen zijn).

Met betrekking tot de concentratie in het poriënwater kan worden vermeld dat zojuist genoemde concentraties veelal het gevolg zijn van adsorptie-evenwichten, die voor de meeste (hydrofobe) organische contaminanten niet en voor zware metalen (aërobe omstandigheden) in sterke mate worden beïnvloed door de pH en de redoxpotentiaal. Onder anaërobe omstandigheden vormen zware metalen veelal sulfide-precipitaten. De (lage) concentratie vrij-opgeloste stof (zware metaalionen) is dan praktisch constant en onafhankelijk van de totale concentratie in de vaste fase. Dit komt omdat voor de oplosbaarheidsproducten (constanten) van sulfiden van zware metalen lage waarden gelden. In een dergelijke situatie kan men in feite niet meer spreken van verdelingscoëfficiënten.

Ten aanzien van de term "biologisch beschikbaar" moet worden opgemerkt dat deze term op verschillende wijzen wordt geïnterpreteerd. Voor opname van stoffen in organismen (planten, dieren) moeten de betreffende stoffen celmembranen passeren. Er is betrekkelijk grote overeenstemming over het gegeven dat een dergelijk transport door celmembranen met name plaatsvindt in de vorm van vrij-opgeloste stof. Transport door celmembranen van anorganische metaalcomplexen en verbindingen van metalen met laag moleculair DOC is echter niet uit te sluiten. De bio-beschikbare fractie zou op grond hiervan gelijk gesteld kunnen worden aan de vrij-opgeloste fractie. In een sediment-water-systeem heeft men echter te maken met adsorptie en precipitatie van stoffen. Indien bij evenwicht stoffen uit de waterfase worden opgenomen, zullen weer stoffen vrij-in-oplossing gaan vanuit de vaste fase en de DOC-gebonden fractie. Hieruit blijkt dat de totale hoeveelheid bio-beschikbare stof (per volume-eenheid sediment), groter is dan de gemeten hoeveelheid vrij-in-oplossing in het poriënwater (van dezelfde volume-eenheid sediment). Tevens kan worden opgemerkt dat organismen, die gecontamineerd voedsel opnemen, dit voedsel in het maagdarmkanaal zodanig kunnen "voorbewerken", dat contaminanten als vrij-opgeloste stof kunnen worden opgenomen. Op grond van het voorgaande kan dan ook worden gesteld dat de term "bio-beschikbaar" voor meerdere uitleg vatbaar is. Dit verklaart ook, bijvoorbeeld bij bepaling van zware metalen, waarom verschillende "zachte" extractietechnieken worden toegepast (zie bijvoorbeeld CaCl_2 -extractie, paragraaf 3.3) om de "bio-beschikbare" fractie te bepalen in sediment. Dit in tegenstelling tot de sterke extracties die worden gebruikt voor de bepaling van totaalgehalten. Van essentieel belang is dat de resultaten van een dergelijke zachte extractie gerelateerd kunnen worden aan opname van stoffen en/of toxische effecten; de totaal-concentraties in het extract kunnen (zullen) afwijken van poriënwaterconcentraties, terwijl de grootte van de verschillende fracties (vrije metaalionen, anorganische metaalcomplexen, DOC-gebonden) niet bekend is. Desalniettemin zijn met CaCl_2 - extractie (0,01 mol CaCl_2 per liter) positieve resultaten geboekt; verder onderzoek naar de praktische toepassing ervan is echter noodzakelijk. [515 a/c, 637, 1129]

Op grond van het voorgaande blijkt dat aan de concentratie vrij-opgeloste stof een zeer belangrijke rol moet worden toegedacht (wordt ook in talloze studies bevestigd); dezelfde gedachte ligt ook ten grondslag aan het systeem van VR-, MTR- en ER-waarden. Vandaar dat de concentratie aan vrij-opgeloste stof in het poriënwater in dit rapport een vrij centrale plaats inneemt.

Achtereenvolgens wordt nu nader ingegaan op de problematiek van organische contaminanten en zware metalen.

3.2 Organische contaminanten

Met diverse analysemethoden werd direct en indirect de concentratie vrij-opgelost en de KOC onder veldcondities bepaald. De verdelingscoëfficiënt KOC [l/kg] is daarbij gelijk aan de concentratie verontreiniging geadsorbeerd aan organische koolstof in de vaste fase [mg/kg] gedeeld door de concentratie vrij-opgelost in het poriënwater [mg/l]. Het RIZA (tenax-extractie, gaspurge, directe meting poriënwaterconcentratie) heeft bij dit onderzoek het voortouw gehad; het RIKZ (co-solvent methode) en het RIVM (directe meting poriënwaterconcentratie) hebben daaraan (in opdracht van de BD) belangrijke bijdragen geleverd. Het onderzoek kan baanbrekend worden genoemd en de resultaten en conclusies zijn éénduidig [207, 283, 314, 806, 848, 977, 1002, 1077, zie voor overzicht 1132]. Op een aantal plaatsen (waaronder die van het Ketelmeer, waar het onderzoek van start ging) blijken véél hogere KOC's te worden gevonden dan in de literatuur vermeld staan (poriënwaterconcentraties zijn veel lager dan verwacht); op andere locaties wordt slechts een geringe verhoging van de KOC gevonden ten opzichte van literatuurwaarden. Veldstudies (accumulatie van stoffen in organismen) bevestigen dat op bepaalde locaties in de toplaag van sedimenten veld-KOC's niet veel hoger behoeven te zijn dan lab.-KOC's [323]. Het verschijnsel is dus locatie-specifiek en de conclusie is dat per locatie moet worden gemeten. De diverse analysemethoden, die bij dit onderzoek werden toegepast, zijn echter kostbaar en tijdrovend. Thans is men bezig methoden te ontwikkelen, die meer voor de praktijk geschikt zijn (RIZA). De resultaten wijzen uit dat dit lukt en dat op bescheiden schaal kan worden begonnen met een meer routinematige (indirecte) bepaling van de concentratie vrij-opgelost (één punts tenax-extractie). Tevens kan worden gemeld dat toepassing van SPMD (semi-permeabele membraantechniek; RIKZ, NIOZ) voor oppervlaktewater operationeel is; voor meting in sedimenten onder veldcondities moet deze in principe veelbelovende methode nog worden beproefd [1132].

Voor de normstelling voor sedimenten (totaalgehalten; VR-, MTR-, ER-sediment) zijn de consequenties groot, zoals uit het volgende blijkt.

Voor de omrekening van MTR-water naar MTR-sediment, evenals bij de omrekening van ER-water naar ER-sediment, werd per stof een vaste KOC-waarde gebruikt (literatuurwaarde, verkregen uit kortdurende schudproeven in het laboratorium = lab.KOC's). Uit het onderzoek (RIZA, RIKZ, RIVM) blijkt dat in werkelijkheid de veld-KOC (chloorbenzenen, PCB's, PAK's) veel hoger kan zijn dan de lab.-KOC, waarmee bij de normstelling werd gerekend (op veel plaatsen zijn veld-KOC's 3-10 x zo hoog als lab.-KOC's; op specifieke locaties, waaronder Ketelmeer, worden 100 tot 1000 x zo hoge waarden gemeten in het sterk verontreinigd sediment uit de zestiger jaren). In werkelijkheid kan de concentratie vrij-opgelost in het poriënwater dus veel lager zijn dan werd verwacht (op basis van een lab.-KOC en een gemeten totaalgehalte in het sediment). Indien ervan wordt uitgegaan dat de concentraties vrij-opgelost bepalend zijn voor effecten en risico's (ook bij berekening van MTR en ER voor sediment wordt daarvan uitgegaan), kan de toxiciteit van het sediment dus veel geringer zijn dan wordt verwacht op basis van totaalgehalten en eerder vermelde vaste verdelingscoëfficiënten, waarmee de waarden voor MTR en ER voor sediment werden berekend.

In verband met het voorgaande kan worden gesteld dat de thans gehanteerde MTR- en ER-waarden voor sediment **potentiële risicogrenzen** vormen, of met andere woorden: de huidige MTR- en ER-waarden voor sediment zijn schattingen van de ondergrens van MTR- en ER-waarden voor sediment. Voor bepaling van de saneringsurgentie behoren echter actuele risico's te worden bepaald. Dat kan in principe plaatsvinden door de concentraties vrij-opgelost in het poriënwater te meten, waarna deze concentraties worden getoetst op de waarden voor VR, MTR en ER voor water. Hoewel ook andere mogelijkheden tot hetzelfde resultaat leiden (zoals het vaststellen van lokale waarden voor MTR-sediment en ER-sediment), levert dit meten van waterconcentraties en toetsing op waterconcentraties het grote voordeel op dat geen nieuwe (lokale) normwaarden ontwikkeld behoeven te worden. Toetsing vindt plaats op landelijk geldende risicogrenzen ("normen"), n.l. VR, MTR en ER voor water.

Tot slot wordt opgemerkt dat tenminste sommige bodemorganismen een eigen "micro-omgeving" creëren en (zuurstofhoudend) water onttrekken aan het oppervlaktewater. De opname van organische contaminanten zou in een dergelijke situatie meer bepaald kunnen worden door de kwaliteit van het oppervlaktewater dan die van het poriënwater; zie tevens paragraaf 3.3

3.3 Zware metalen

Voor droge bodems is de normstelling voor zware metalen gebaseerd op totaalgehalten; zelfs de grote invloed van de pH en redoxpotentiaal op de concentratie aan metaalionen in oplossing is niet in de normstelling verdisconteerd [1175].

Voor droge bodems wordt nu een uitgebreid onderzoek (VROM, LUW, RIVM, AB-DLO, WL) afgerond [678, 679], waarbij mogelijk een doorbraak in de wetenschap werd gepleegd: voor circa 50 monsters werd de concentratie vrij-in-oplossing (activiteit vrije metaalionen) gemeten (methode HDMT; LUW). Ook deze methode is kostbaar en als routine-methode nog niet geschikt. Men tracht nu echter een verband vast te stellen tussen gemakkelijk te meten parameters (totaalgehalte, pH, organische stof, CEC, enz.) en de gemeten activiteit van metaalionen in oplossing. Op deze wijze zou op een relatief eenvoudige wijze de activiteit van het metaalion in oplossing kunnen worden berekend (geschat).

Met zojuist vermelde methode moet het mogelijk zijn een relatie te leggen tussen chemie (concentratie vrij-in-oplossing; activiteit) en ecotoxicologie bij droge bodems; het in ontwikkeling zijnde BIOCHEM-model (RIZA) is hierbij belangrijk [565, 869]. Daarnaast zou de CaCl₂-extractie (een serieuze poging voor het bepalen van een relevante biobeschikbare fractie) bij deze problematiek kunnen worden toegepast [1129].

Op grond van het voorgaande is het logisch om voor waterbodems aansluiting te zoeken bij het hierboven vermelde onderzoek. Waterbodems wijken echter sterk af van droge bodems. Bij (natte organische stofrijke) waterbodems is veelal slechts het bovenste laagje (één of hooguit een paar mm dik) geaëreerd (oxisch). Onder deze oxische omstandigheden zijn in principe relatief hoge concentraties aan zware metalen in het poriënwater te verwachten (pH afhankelijke adsorptie). Onder deze dunne oxische laag is het sediment in feite gereduceerd (zuurstofloos/anoxisch); door precipitatie van metaalsulfiden zijn de concentraties van zware metalen vrij-in-oplossing in het poriënwater naar verwachting laag. Sommige onderzoekers

[629, 631, 1166] onderscheiden een (gereduceerde) overgangslaag van een paar cm dikte tussen het oxisch en anoxisch sediment (suboxische laag).

Bodemorganismen, die in meer of mindere mate zuurstof nodig hebben, dringen tot ca. 10 cm diepte door in het anoxisch sediment; het merendeel van de bodemdieren bevindt zich tussen 0-3cm diepte. Hoe organismen in het gereduceerde sediment over zuurstof beschikken en aan welke concentraties zware metalen deze organismen in het overwegend anoxisch sediment worden blootgesteld roept nog veel vragen op, waar nu nader op wordt ingegaan.

In de bovenste centimeters van de waterbodem (toplaag) vindt afbraak plaats van verse organische stof, waardoor de aan organische stof gebonden zware metalen (gedeeltelijk) vrijkomen. Met name in de oxische zone vindt adsorptie van zware metalen plaats aan onder meer amorfe (hydr)oxiden (pH-afhankelijk; waterbodems hebben veelal een relatief hoge pH als gevolg van de aanwezigheid van CaCO_3). Door genoemde adsorptie-reacties en door de geringe dikte van de oxische laag (relatief hoge fluxen naar oppervlaktewater en gereduceerde ondergrond) zal het ontstaan van hoge concentraties zware metalen vrij-in-oplossing (metaalionen) in de oxische laag op zijn minst sterk worden afgeremd. Naar verwachting zal een niet onbelangrijk deel van de totale hoeveelheid metalen in oplossing voorkomen als anorganische en organische complexen. Door de geringe dikte van de oxische laag zijn poriënwaterconcentraties in deze laag echter niet gemeten [629, 631, 1166].

In het gereduceerde sediment (anoxisch) wordt- bij aanwezigheid van voldoende sulfide- de concentratie van vrije metaalionen (activiteit) in het poriënwater sterk verlaagd als gevolg van sulfide-precipitatie. Ook in het gereduceerde sediment speelt een DOC-gebonden fractie en de aanwezigheid van anorganische metaalcomplexen echter een belangrijke rol. Speciale aandacht met betrekking tot het poriënwater van de eerder genoemde suboxische laag is op zijn plaats: in deze laag worden soms relatief hoge totaal-concentraties in oplossing gemeten, terwijl bodemorganismen met name met deze laag in contact komen. Deze toplaag van enkele centimeters dikte is tevens de laag, die het meest aan veranderingen onderhevig is (bioturbatie, sedimentatie, resuspensie, seizoensinvloeden [629]).

Op een aantal sterk verontreinigde locaties (Biesbosch, Ketelmeer) werden totaal-poriënwaterconcentraties laagsgewijs over de bovenste 10 cm van de waterbodem bepaald [629, 631, 1165, 1166]. De totaalconcentraties in oplossing kunnen op korte afstanden sterk verschillen; de hoogste totaal-poriënwaterconcentraties, die worden gevonden, liggen voor veel zware metalen daarbij boven de MTR-waarden voor water, maar ver beneden de ER-waarden voor water (geen rekening houdend met mogelijke doorvergiftiging; zie tabel 2). Zoals echter eerder gemeld, mogen totaal-concentraties (vrij opgeloste metaalionen, DOC-gebonden metalen, anorganische metaalcomplexen) niet worden vergeleken met MTR-waarden voor water, daar DOC-gebonden fracties hierbij geen rol spelen. Uit speciatie-berekeningen, uitgevoerd voor locaties in de Biesbosch [629] blijkt dat een niet te verwaarlozen deel van de metalen in oplossing aan DOC kan zijn gebonden. Naar verwachting is de concentratie aan zware metalen vrij-in-oplossing laag en is het niet onwaarschijnlijk dat MTR-waarden voor water in (de suboxische en) de anoxische waterbodem niet of nauwelijks worden overschreden. Ernstige ecotoxicologische effecten (mogelijke doorvergiftiging buiten beschouwing latend) ten gevolge van zware metalen worden op grond van deze gegevens dan ook niet verwacht, indien wordt aangenomen dat poriënwaterconcentraties en met name de concentraties zware metalen vrij-in-oplossing

bepalend zijn voor ecotoxicologische effecten bij bodemorganismen. Zoals eerder gemeld zouden echter anorganische metaalcomplexen en verbindingen van laag molecuair DOC en metalen ook aan opname van metalen door organismen een bijdrage kunnen leveren. Daarom is nader onderzoek op zijn plaats, te meer omdat uit SEM/AVS-bepalingen blijkt dat de betreffende sedimenten (Biesbosch, Ketelmeer) toxisch zouden kunnen zijn (zware metalen niet kwantitatief geprecipiteerd door sulfiden) [629, 631, 1049, 1166, 1167].

Bij bovenstaande beschouwingen wordt er in feite van uitgegaan dat poriënwaterconcentraties (en met name concentraties vrij-in-oplossing) bepalend zijn voor ecotoxicologische effecten bij bodemorganismen. Uit literatuurgegevens [1119] blijkt echter dat een deel van de bodemdieren (zuurstofhoudend) water rechtstreeks aan het oppervlaktewater onttrekken en in de bodem hun eigen "micro-omgeving" creëren. Een dergelijke situatie zou kunnen leiden tot de conclusie dat in dergelijke gevallen de kwaliteit van het oppervlaktewater bepalend is voor de opname van zware metalen door bodemorganismen. Door het zuurstofhoudende (oppervlakte)water zou het anoxisch sediment in de directe omgeving van het bodemorganisme echter ook oxisch kunnen worden. Zware metalen zouden hierdoor kunnen oplossen, waardoor de organismen aan een verhoogde concentratie van zware metalen zouden kunnen worden blootgesteld. Voor zover er sprake is van een verhoogde opname van zware metalen door bodemorganismen in anoxisch sediment, zijn echter ook andere oorzaken niet uit te sluiten: bepaalde metaalcomplexen worden toch uit de waterfase opgenomen en /of er vindt een accumulatie van zware metalen in het organisme plaats door het eten van verontreinigd sediment.

Op grond van het voorgaande kan de conclusie worden getrokken dat verder onderzoek nodig is met betrekking tot de mogelijke opname van zware metalen door bodemorganismen in voornamelijk anoxisch sediment. In dit complexe systeem zouden met name concentraties vrij-in-oplossing op verschillende diepten moeten worden gemeten. Gezien de vele discussies (zie ook hfdst. 4) verdient het aanbeveling om niet alleen de concentratie aan vrije metaalionen, maar ook de (met name laag moleculaire) DOC-gebonden concentratie en de concentratie anorganische metaalcomplexen elk apart te bepalen. Zojuist genoemde bepalingen hebben slechts zin, indien ze gepaard gaan met ecotoxiciteitsmetingen, waarbij tevens accumulatie van zware metalen in het bodemorganisme wordt bepaald. Om dit doel te bereiken zijn zowel een nieuwe bemonsteringstechniek als nieuwe meetmethoden in ontwikkeling, maar het zal nog veel tijd en geld vergen om deze analysemethoden operationeel te krijgen [1136, 1152]. Voorlopig kunnen wel speciatie-berekeningen worden uitgevoerd waarbij de resultaten in feite schattingen zijn voor de concentraties vrij-opgeloste metalen, anorganische metaalcomplexen en DOC-gebonden metalen. Daarnaast behoren voor het gereduceerde sediment SEM/AVS-bepalingen te worden uitgevoerd; bij onvoldoende precipitatie van zware metalen moet rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat het sediment toxisch is.

Op grond van gemeten totaalgehalten aan zware metalen in het poriënwater en de geschatte concentraties aan vrij-opgeloste zware metaalionen (speciatie-berekeningen) zou, omgeven door een aantal onzekerheden, de conclusie kunnen worden getrokken dat zware metalen in de huidige toplagen van (natte) waterbodems veelal geen urgent probleem vormen, met name indien met doorvergiftiging geen rekening wordt gehouden. Een soortgelijke conclusie zou men kunnen trekken op grond van toetsing van totaalgehalten aan zware metalen in de huidige toplagen van waterbodems op waarden voor MTR-sediment (NW4), ER-sediment,

interventiewaarden (NW4) en signaleringswaarden (zolang signaleringswaarden niet worden overschreden, zou sanering niet urgent zijn; zie schema hoofdstuk 2 en NW4). In het kader van dit rapport moet hier echter het volgende over worden opgemerkt:

- De MTR- en ER-waarden voor sediment werden berekend uit waarden voor MTR-water en ER-water met behulp van verdelingscoëfficiënten (K_d). Zoals uit het voorgaande blijkt, is de waterbodem vrijwel geheel anoxisch, waarbij precipitatie-reacties overheersen. Toepassing van verdelingscoëfficiënten is in feite alleen toegestaan voor systemen, waarbij adsorptie-reacties overheersen; voor waterbodems betreft dit met name de oxische toplaag van één of hooguit enkele millimeters dikte.
- De MTR- en ER-waarden voor sediment werden berekend uit waarden voor MTR-water en ER-water met behulp van verdelingscoëfficiënten (K_d), afgeleid uit metingen in oppervlaktewater. In het oppervlaktewater werd de verdelingscoëfficiënt bepaald tussen het metaalgehalte gebonden (geadsorbeerd) aan de zwevende stof en de concentratie in water. Hierbij werd de concentratie in water bepaald na filtratie door een 0,45 μm filter. In dergelijk gefiltreerd oppervlaktewater meet men een totaalconcentratie in oplossing, die in feite bestaat uit meerdere fracties, n.l. de fracties vrij opgeloste metaalionen, metalen aan DOC gebonden en anorganische complexen van zware metalen. In feite is de hier gebruikte K_d een schijnbare verdelingscoëfficiënt: $K'd = \frac{\text{de concentratie van een zwaar metaal in de vaste fase [mg/kg]}}{\text{de totaalconcentratie in oplossing [mg/l]}}$. Daar MTR- en ER-waarden voor water echter betrekking hebben op de concentratie opgelost = concentratie vrij-opgeloste metaalionen + anorganische metaalcomplexen, zouden de MTR- en ER-waarden van water moeten worden omgerekend naar MTR- en ER-waarden voor sediment met behulp van de volgende K_d -waarden: $K_d = \frac{\text{de concentratie van een zwaar metaal in de vaste fase [mg/kg]}}{\text{de concentratie vrije metaalionen en anorganische metaalcomplexen in oplossing [mg/l]}}$. Berekening van MTR- en ER-waarden voor sedimenten met behulp van laatst genoemde verdelingscoëfficiënt (K_d) zou hogere waarden opleveren voor MTR en ER voor sediment. Een dergelijke beschouwing zou tot de conclusie leiden dat met name het oxische laagje van de waterbodem door hogere K_d -waarden zou zijn gekenmerkt dan werd aangenomen, waardoor het beeld versterkt zou worden dat zware metalen in de huidige toplagen veelal geen urgent probleem vormen. Maar een dergelijke conclusie is voorbarig, omdat verdelingscoëfficiënten bepaald voor oppervlaktewater op deze wijze niet omgezet mogen worden naar verdelingscoëfficiënten voor (oxische) toplagen van waterbodems daar onder meer:
 - * de pH van waterbodems veelal lager is dan die van oppervlaktewater (K_d voor waterbodem zou hierdoor worden verlaagd);
 - * in met name de oxische toplaag sterke adsorptie kan plaatsvinden, b.v. door reactief ijzer, waardoor de K_d -waarde juist wordt verhoogd.
 - * de kinetiek van het systeem hier een overheersende rol kan spelen (speelt)

Uit het bovenstaande blijkt dat K_d -waarden voor met name de oxische toplaag van waterbodems in feite (veel) lager, maar ook (veel) hoger kunnen zijn dan werd aangenomen.

- Zojuist vermelde conclusie wordt nog versterkt door het feit dat de verdelingscoëfficiënten, bepaald in oppervlaktewater, een betrekkelijke grote spreiding blijken te vertonen. In het kader van de normstelling (omrekening MTR-water naar MTR-sediment) heeft men gebruik gemaakt van mediaanwaarden voor de verdelingscoëfficiënt. Lokaal kan de verdelingscoëfficiënt 10x zo hoog of 10x zo laag zijn als de gebruikte mediaanwaarde

[1011]. Dit houdt in dat MTR-waarden voor sediment (en VR- en ER-waarden) lokaal 10x zo hoog of 10x zo laag gesteld zouden moeten worden. Als voorbeeld moge het volgende dienen: voor Cd ligt de MTR-waarde voor sediment op 12 mg/kg (deze waarde ligt in feite hoger, maar werd beleidsmatig gelijk gesteld aan de interventiewaarde). In feite ligt de MTR-waarde voor sediment dus tussen 1,2 en 120 mg/kg! Hieruit blijkt dat de relatief hoge waarden voor zware metalen (MTR-sediment, ER-sediment, maar in feite ook interventie- en signaleringswaarden) mogelijk een vertekend beeld geven. Indien de hier vermelde waarden lokaal 10x zo laag zouden zijn, zouden zware metalen (lokaal) wel degelijk een probleem kunnen zijn, uitgaande van het huidige normstelsel (het omgekeerde geldt, afhankelijk van de lokatie, uiteraard ook).

- Bij vaststelling van MTR-waarden (NW4) zijn landelijk gehanteerde achtergrondwaarden opgeteld bij ecotoxicologisch bepaalde risicogrenzen (hierbij wordt er impliciet van uitgegaan dat bij de achtergrondwaarden de stof niet beschikbaar is voor opname door organismen). Afgezien van het feit dat betwist kan worden of dit optellen van achtergrondwaarden bij ecotoxicologische risicowaarden wel correct is (is niet correct), blijkt tevens dat de gehanteerde achtergrondwaarden voor zware metalen hoger zijn dan die voor het stroomgebied van de Rijn [1131]. MTR-waarden (NW4) zouden om deze reden (lokaal) naar beneden moeten worden bijgesteld.

Voor natte waterbodems zou men het voorgaande met betrekking tot zware metalen als volgt kunnen samenvatten:

- Toetsing van totaalgehalten in sediment op MTR- en ER-waarden voor sediment levert grote onzekerheden op; MTR- en ER-waarden voor sediment kunnen vooralsnog niet als potentiële risicogrenzen worden opgevat (dit in tegenstelling tot de betreffende waarden voor organische contaminanten)
- Bepaling van totaal-poriënwaterconcentraties levert een aanzienlijke verbetering op, maar er moet naar worden gestreefd (onderzoek!) concentraties aan vrij-opgeloste metaal-ionen, anorganische metaalcomplexen en organische metaalcomplexen (DOC-gebonden metalen; met name gebonden aan laag moleculair DOC) apart te bepalen. Speciatie-berekeningen kunnen behulpzaam zijn bij het maken van schattingen van zojuist genoemde concentraties. Toets daarbij de poriënwaterconcentraties, met name de (geschatte) concentratie vrij-in-oplossing op MTR- en ER-waarden voor water.
- Meet met name de accumulatie van zware metalen in bodemorganismen en tracht een verband te vinden tussen accumulatie en poriënwaterconcentraties (of voor bepaalde organismen concentraties in oppervlaktewater). Ook SEM/AVS-bepalingen zijn in dit kader van belang.
- Bij locatie-specifiek onderzoek is het van essentieel belang om vast te stellen in welke mate een mogelijke doorvergiftiging naar hogere organismen (bijvoorbeeld vogels) moet worden betrokken bij de ecotoxicologische risico-beoordeling (zie bijvoorbeeld het grote verschil in ER-waarden voor cadmium met en zonder doorvergiftiging).

Dit hoofdstuk over zware metalen kan niet worden afgesloten zonder vermelding van de specifieke problematiek van de uiterwaarden. Uiterwaarden worden in formele zin tot de waterbodems gerekend, maar in werkelijkheid zijn het meer droge dan natte (water)bodems. Voor bepaling van actuele risico's van uiterwaarden is noch de normstelling voor droge bodems (waarbij geen rekening wordt gehouden met factoren als pH en redoxpotentiaal, die van grote invloed zijn op de concentratie vrij-opgeloste metaal-ionen), noch de normstelling voor waterbodems toepasbaar. In belangrijke mate zou voor de uiterwaarden moeten worden

aangesloten bij eerder vermeld VROM-onderzoek met betrekking tot zware metalen in droge bodems. In feite vindt dat al plaats (model BIOCHEM; RIZA).

In het kader van rivierverbeteringsprojecten, zoals de Maaswerken, bestaan (grote) problemen met betrekking tot het omgaan met verontreinigde bodems. De oorzaak van de problematiek is er met name in gelegen dat noch de toegepaste "normstelling" (klassen-indeling), noch de regelgeving en beleidsinterpretaties (zoals de "ladder van Lansink") gerelateerd zijn of kunnen worden aan (actuele) risico's. Deze problematiek moet worden opgelost in het kader van het Actief Bodembeheer [657]. Wel past hierbij de opmerking dat veel inzichten en conclusies, zoals vermeld in dit rapport, ook gelden voor de uiterwaarden.

Voor de uiterwaarden komt het er allereerst op neer dat bestaande kennis moet worden toegepast [442, 566, 1128]. Bij het huidige landbouwkundige gebruik dat zijn beperkingen kent (bij bepaalde gewassen kunnen bijvoorbeeld productnormen worden overschreden; in dergelijke situaties worden die gewassen dan ook niet verbouwd) blijken de landbouwkundige risico's, mede als gevolg van de veelal hoge pH van de bodem, zeer beperkt te zijn. Wel blijkt dat bepaalde ecotoxicologische risico's aantoonbaar zijn [949].

Regenwormen, die in de uiterwaarden zware metalen accumuleren en als voedselbron dienen voor diverse diersoorten, kunnen bijvoorbeeld verderop in de voedselketen ecotoxicologische risico's opleveren. Voor het verkrijgen van meer inzicht in de bodemchemie van de uiterwaarden is het meten van poriënwaterconcentraties en inschakeling van het BIOCHEM-model een stap in de goede richting. Ook CaCl_2 -extractie behoort daarbij tot de mogelijkheden. Slechts een deel van het probleem ligt hier echter in de chemische hoek: hoewel er relatief veel kennis bestaat over het effect van de verontreinigingen bij het huidige landbouwkundige gebruik van de uiterwaarden, is er relatief weinig bekend over het effect van de verontreinigingen bij verandering van de huidige uiterwaarden in bijvoorbeeld natuurgebieden (gebrek aan kennis op het gebied van ecotoxicologische effecten). Men mag verwachten dat verandering van het gebruik van uiterwaarden, evenals het huidige landbouwkundige gebruik, aan beperkingen onderhevig zal zijn. Bij de aanleg van (natte) natuurgebieden moet rekening worden gehouden met tenminste een verschuiving in soortensamenstelling van flora en fauna, waardoor het ecotoxicologische risico ten opzichte van de huidige situatie kan veranderen. Dientengevolge moet er bij wijziging van het huidige gebruik naar gestreefd worden -op basis van kennis- het ecotoxicologisch risico zoveel mogelijk te beperken.

4. Verband chemie-ecotoxicologie

Zoals in voorgaande hoofdstukken werd beschreven, zouden bij de huidige inzichten de vrij-opgeloste concentraties in het poriënwater (organische contaminanten, zware metalen) moeten worden getoetst aan kritische waterconcentraties (bijv. MTR-water). Een dergelijke toetsing zou geheel in overeenstemming zijn met de in de NW4 gehanteerde uitgangspunten met betrekking tot de "normstelling" voor sedimenten (VR, MTR, ER).

Omdat op deze wijze getoetst wordt op ecotoxicologische risicogrenzen, zou men kunnen veronderstellen dat voor de bepaling van actuele risico's (bijvoorbeeld voor bepaling van saneringsurgentie) geen ecotoxicologische proeven (bio-assays) en veldwaarnemingen meer nodig zijn. Deze gedachte is echter geheel onjuist, daar VR, MTR en ER voor water per stof apart zijn vastgesteld, terwijl men in de praktijk te maken heeft met een combinatie van (veel) stoffen, die ook nog slechts ten dele in de normstelling zijn opgenomen (en waarvan in de praktijk slechts een deel wordt bepaald). Het ecotoxicologische effect ten gevolge van het totaal aan verontreinigingen behoort daarom zo goed mogelijk te worden vastgesteld. Bij de huidige gang van zaken vindt dit in veel gevallen reeds plaats in de zogenaamde Triade-bepaling waarbij effecten door middel van veldwaarnemingen en bio-assays worden vastgesteld. Bij de huidige Triade-beoordeling worden veldwaarnemingen en bio-assays gecombineerd met meting van totaalgehalten aan contaminanten in sediment. Zoals blijkt uit dit rapport mag echter geen of nauwelijks verband worden verwacht tussen totaalconcentraties en effecten. Daarom wordt voorgesteld om naast totaalgehalten nu ook poriënwaterconcentraties (met name concentratie vrij-opgelost, maar ook concentraties anorganische complexen en DOC-gebonden concentraties) te bepalen. Op deze wijze kan met name worden gezocht naar relaties tussen concentraties vrij-in-oplossing (poriënwater) van individuele stoffen (eventueel somparameters) en ecotoxicologische effecten, waarbij de verkregen gegevens worden gerelateerd aan de beschikbare toxiciteitsgegevens van de organismen, die bij het onderzoek zijn betrokken.

Voor inschatting van actuele risico's behoren de resultaten tevens te worden getoetst op VR-, MTR- en ER-waarden voor water, daarbij rekening houdend met eerder vermelde onzekerheden en hetgeen reeds gemeld werd ten aanzien van de problematiek van doorvergiftiging (paragraaf 3.1). Schatting van het percentage beschermde soorten kan plaatsvinden door per stof een (min of meer theoretische) berekening uit te voeren, gebruik makend van de gemeten poriënwaterconcentraties. Deze benadering geeft tevens de mogelijkheid om de toxiciteit van individuele contaminanten (waar dit volgens de rekenregels mag) bij elkaar op te tellen.

Indien echter voor een project voldoende effectmetingen met behulp van bio-assays (sedimentmonsters met een cocktail aan verontreinigingen) zijn verzameld, kan ook hiermee voor de betreffende locatie het percentage beschermde soorten worden afgeleid. De op deze wijze geschatte risico's voor het ecosysteem geven een betrouwbaarder beeld dan alleen op basis van berekening met poriënwaterconcentraties van individuele stoffen wordt verkregen, omdat nu de combinatie-toxiciteit wordt gemeten in plaats van berekend. De relatie chemie - ecotoxicologische effecten blijft echter van (groot) belang om te begrijpen waardoor eventuele effecten worden veroorzaakt.

Het leggen van een relatie tussen ecotoxicologische effecten - waarbij voor zover mogelijk ook accumulatie van stoffen in organismen wordt gemeten - en gemeten concentraties vrij-in-oplossing behoeft niet bij voorbaat succesvol te zijn, omdat zoals gemeld slechts een beperkt

aantal stoffen van het totaal wordt gemeten en men te maken heeft met een "mix" van stoffen; over het effect van een dergelijke "mix" is nog minder bekend dan over het effect van individuele stoffen. Anderzijds moet worden opgemerkt dat bij het vinden van hoge KOC's voor bepaalde stoffen op een bepaalde locatie ook andere hydrofobe stoffen sterk zullen worden geadsorbeerd. Om deze reden is de hoop gerechtvaardigd dat bij vergelijkbare bronnen van verontreiniging er een relatie zal bestaan tussen ecotoxiciteit (veroorzaakt door een combinatie van een groot aantal stoffen) en de concentratie vrij-in-oplossing (van een beperkt aantal gemeten stoffen).

Mocht desondanks na onderzoek blijken dat er geen of onvoldoende relatie bestaat tussen ecotoxiciteit en concentratie vrij-in-oplossing (voor een beperkt aantal gemeten stoffen), dan zou dit aanleiding moeten zijn voor verder onderzoek, waarbij onder meer de volgende vragen en opmerkingen aan de orde zijn:

- Moeten meer stoffen bij het onderzoek worden betrokken? Hoewel de lijst met stoffen, waarvoor "normwaarden" bestaan, vrij uitgebreid is (in de praktijk wordt veelal slechts een deel ervan bepaald), bevat deze lijst slechts een deel van de stoffen, die werkelijk aanwezig zijn. Men moet zich afvragen of bepaling van meer stoffen (en zo ja, welke) zinvol is.
- Bij het zoeken naar een relatie tussen chemie en ecotoxicologie moet worden opgemerkt dat in de USA door EPA een methode is ontwikkeld om inzicht te verkrijgen tussen biologisch gemeten effect en chemisch gemeten concentratie van stoffen in een effluentmonster. Deze methode heet Toxicity Identification Evaluation (TIE). Deze methode bestaat uit drie stappen waarin stap voor stap de oorzaak van de gemeten toxiciteit in een effluent achterhaald kan worden. In TIE-fase I wordt het monster gefractioneerd door een aantal relatief simpele bewerkingen uit te voeren. Elke bewerking verwijdert (of vermindert de biologische beschikbaarheid van) een bepaalde groep toxicanten uit het monster. Alle fracties van het monster worden vervolgens op toxiciteit getest. Uit de veranderingen in de toxiciteit als gevolg van de fractionering valt op te maken welke groep toxicanten verantwoordelijk is voor de oorspronkelijke toxiciteit van het monster. In TIE-fase II wordt geprobeerd de identiteit van de toxicant(en) in het monster te bepalen. Fractioneringen in combinatie met fysisch-chemische analyses van het monster of monsterfracties zijn in deze TIE-fase noodzakelijk. De derde TIE-fase dient om te bewijzen dat de juiste toxicant(en) zijn geïdentificeerd. Deze methodiek is ook toepasbaar bij waterbodems [1142].
- In hoeverre speelt het feit dat vrije metaalionen in oplossing nog niet (routinematig) kunnen worden bepaald (op basis van berekeningen kan wel een schatting worden gemaakt) een rol van betekenis?
- Moet ook met de aan DOC gebonden concentraties (met name metalen gebonden aan laag moleculair DOC) en/of met concentraties anorganische complexen van zware metalen rekening worden gehouden? Zoals reeds gemeld in hoofdstuk 2 en 3 wordt, op grond van de huidige inzichten, aangenomen dat met name de vrij-opgeloste fractie (voor zware metalen met name de metaalionen) biologisch beschikbaar is. Op dit punt bestaat echter geen zekerheid, zodat de biobeschikbare fractie mogelijk mede bepaald zou kunnen worden door de opgeloste complexe verbindingen, terwijl bij sediment-etende organismen mogelijk opname van stoffen plaatsvindt vanuit de vaste fase [1174]. In werkelijkheid kan

de situatie echter nog aanzienlijk ingewikkelder zijn en zou mogelijk de kinetiek van het gehele systeem in beschouwing moeten worden genomen.

- In hoeverre zijn "zachte" extracties bruikbaar in relatie met ecotoxicologische effecten?
- Zijn de resultaten van de ecotoxiciteitstesten correct? In het kader van deze problematiek moet in zijn algemeenheid altijd de vraag worden gesteld in hoeverre laboratoriumtesten de werkelijkheid (veldsituatie) benaderen [861]. Maar naast deze algemene vraag, bestaan er meer specifieke vragen ten aanzien van de fysisch-chemische veranderingen, die mogelijk in het laboratorium bij het sediment worden bewerkstelligd. Dit probleem speelt met name ten aanzien van zware metalen (adsorptie van hydrofobe organische contaminanten is redox- en pH-ongevoelig). Het is in feite gewenst dat bio-assays worden beproefd in combinatie met ongestoorde sedimentkolommen, waarbij in het bovenstaande water het zuurstofgehalte op peil wordt gehouden. Bemonstering van het poriënwater zou daarbij laagsgewijs moeten plaatsvinden. De voorbereiding van een dergelijke methodiek vindt thans plaats op het RIZA [1136, 1152]; in [1152] wordt in principe een methode weergegeven, die toepasbaar is in het veld. Het RIKZ meldt [1168] hierbij dat ecotoxiciteitstesten reeds met ongestoorde sedimentkolommen plaatsvinden.

Hoewel er ongetwijfeld nog veel problemen moeten worden overwonnen, is het leggen van een relatie tussen chemie en ecotoxicologie, ook in het kader van grote projecten, essentieel. Inmiddels is hiermee een start gemaakt (Ketelmeer).

5. Saneringsurgentie

De saneringsurgentie wordt door veel factoren bepaald, waaronder:

- a. actuele humane en ecotoxicologische risico's, die de verontreinigde waterbodem oplevert, inclusief risico's door verspreiding van stoffen naar grond- en oppervlaktewater;
- b. kwaliteit nieuw gevormd sediment (autonome ontwikkeling).

ad a.

Over de onder a. vermelde risico's kan het volgende worden gemeld:

- Humane toxicologische risico's spelen met name een rol bij recreatieve situaties en consumptie van vis uit een verontreinigd gebied. Over de wijze waarop deze risico's worden bepaald, wordt in deze notitie echter niet nader ingegaan.
- Over het vaststellen van ecotoxicologische risico's is in deze notitie reeds het nodige gemeld. Hierbij kan worden opgemerkt dat in het verleden het accent teveel heeft gelegen op chemische analyses (klassen-indeling op basis van totaalgehalten). Inmiddels wordt het steeds meer gebruikelijk om beslissingen mede te onderbouwen op basis van ecotoxicologische effecten (totaalgehalten aan contaminanten in sediment, resultaten bio-assays en veldwaarnemingen: de zogenaamde Triade-beoordeling). Bij deze Triade-beoordeling wordt dus uitgegaan van totaalgehalten in het sediment en wordt niet expliciet een verband gelegd tussen chemie en ecotoxicologie (kan ook niet). Daarom wordt nu voorgesteld de volgende stappen te zetten:
 - * primair bepaling van concentraties vrij-in-oplossing naast andere parameters, zoals totaalgehalten in sediment, DOC-gebonden concentraties in poriënwater, anorganische complexen in poriënwater, macrochemie, SEM/AVS;
 - * integratie van chemie en ecotoxicologie zoals weergegeven in dit rapport; TIE kan, zoals is weergegeven in hoofdstuk 4, daar een belangrijke bijdrage aan leveren; zie voor nieuwe ontwikkelingen tevens [1136, 1152].

Het opsporen van oorzaken van effecten is in feite een voorwaarde voor een goed onderbouwde saneringsbeslissing (en een effectieve preventie). Saneringsbeslissingen kunnen slechts goed worden onderbouwd als de relatie tussen chemie en ecotoxicologie bekend is. Dan is er ook een redelijke voorspelling mogelijk over het effect van sanering en de wijze waarop de sanering het best kan worden uitgevoerd. In dit kader moet nog worden opgemerkt dat daarbij niet alleen een relatie moet worden gelegd tussen chemie en ecotoxicologie voor de toplaag, maar ook voor het onderliggend (verontreinigd) sediment. Dit onderliggend verontreinigd sediment speelt bij saneringsbeslissingen een belangrijke rol: de (achtergebleven) ondergrond zal na sanering de toplaag van de waterbodem vormen. De vraag is dus tot welke diepte het verontreinigd sediment moet worden verwijderd, waarbij tevens rekening moet worden gehouden met de sedimentatiesnelheid en de kwaliteit van nieuw gevormd sediment (zie onder ad b). Zelfs indien men overweegt te saneren tot op de "schone" ondergrond, blijft de relatie chemie - ecotoxicologie van belang, daar er altijd restanten van de verontreinigde waterbodem achterblijven, die samen met een morslaag, de toplaag van de waterbodem na sanering vormen.

- Met betrekking tot verspreiding van stoffen naar grond- en oppervlaktewater geldt het volgende:
 - * Diffusief transport vanuit de verontreinigde waterbodem naar grond- en oppervlaktewater vindt plaats onder invloed van concentratieverschillen in de waterfase.
 - * Advectief transport van stoffen vanuit de waterbodem naar het grondwater vindt plaats bij infiltratie; bij kwel vindt advectief transport plaats naar het oppervlaktewater.
 - * Hoewel diffusief transport van DOC-gebonden stof in principe kleiner is dan dat van vrij-opgeloste stof [195, 324, 448, 451] kan in de praktijk zowel bij diffusief als advectief transport van organische contaminanten veelal worden uitgegaan van de totale concentratie in oplossing (DOC-gebonden + vrij-opgelost). Bij verspreidingsberekeningen kan dan ook worden gewerkt met een schijnbare verdelingscoëfficiënt K'_{OC} = de concentratie verontreiniging geadsorbeerd aan organische koolstof in de vaste fase [mg/kg] gedeeld door totaalconcentratie in het poriënwater [mg/l].
 - * Het transport van zware metalen naar het grondwater door middel van diffusie en advectie zal veelal gering (nihil) zijn (precipitatie van metaalsulfiden; chroom en arseen vormen hier een uitzondering op).
 - * Voor de verspreiding van organische contaminanten naar en in het grondwater moet worden opgemerkt dat niet alleen de verdelingscoëfficiënten in het verontreinigd sediment van belang zijn, maar ook (juist) die in het watervoerend pakket (WVP). Alvorens verspreidingsberekeningen worden uitgevoerd, behoren KOC-waarden (en op meerdere plaatsen het organische koolstofgehalte) in het WVP te worden bepaald [264, 337, 342, 451]. Mocht het WVP door veel hogere KOC's zijn gekenmerkt dan thans wordt aangenomen (zie ondermeer paragraaf 3.2), dan zal het transport van organische contaminanten aanzienlijk worden vertraagd (ook bij de veelal lage organische stofgehalten in het WVP).
 - * Bij verspreiding van stoffen naar het oppervlaktewater kan sedimenttransport een belangrijke rol spelen (erosie, resuspensie), waarbij contaminanten, gebonden aan het sediment, met het sediment worden getransporteerd. Bij zout-zoet overgangen wordt met name de mobiliteit van zware metalen beïnvloed [1165, 1168].

ad b.

Grote actuele risico's (zie ad. a.) behoeven niet automatisch te leiden tot een hoge saneringsurgentie, omdat:

- nieuw afgezet sediment na sanering nog steeds sterk verontreinigd en toxisch kan zijn (dweilen met de kraan open);
- bij autonome ontwikkeling er zich, als gevolg van de aanvoer van schonere zwevende stof, snel een schone en minder toxische toplaag zou kunnen ontwikkelen.

Zojuist genoemde punten spelen een overwegende rol bij het vaststellen van de saneringsurgentie in het Beneden-rivierengebied, waar het risico met betrekking tot ernstige effecten ten gevolge van verspreiding van stoffen naar het grondwater gering wordt geacht [917].

Met betrekking tot de vorming van een nieuw minder toxisch sediment moet worden opgemerkt dat niet alleen de sedimentatiesnelheid van belang is, maar ook de mate waarin het pas afgezette sediment zich mengt met het eronder liggende sterk verontreinigde sediment. Hoe groter deze menging, hoe minder snel zich een "schone" toplaag zal ontwikkelen. In dit kader moet echter worden opgemerkt dat het "schonere" sediment (minder verontreinigd) niet persé minder toxisch hoeft te zijn dan het onderliggende, meer verontreinigde, sediment. De nieuwe toplaag dient daarom, rekening houdend met de biobeschikbaarheid van stoffen (zoals aangegeven in dit rapport) te worden beoordeeld.

Tot slot van dit hoofdstuk wordt opgemerkt dat sanering van de waterbodem ook tot stand zou moeten kunnen komen in het kader van de eutrofiëringsproblematiek (terugdringing fosfaatnalevering).

6. Hoe verder met de klassen-indeling ?

Op basis van de voorgaande hoofdstukken zou de conclusie kunnen worden getrokken dat - wil men overgaan tot vervanging van het gehele klassen-systeem (klassen 1 t/m 4)- dit systeem in principe vervangen zou kunnen worden door VR-, MTR- en ER-waarden voor water, die als generieke normen voor sediment (poriënwater) zouden kunnen worden opgevat. Een dergelijke vervanging is echter alleen toegestaan indien humaan-toxicologische risico's geen rol van betekenis spelen. Een verdere beschouwing op onderdelen en toepassing van het huidige klassen-systeem levert nog het volgende op.

In hoofdstuk 2 wordt aangegeven dat bij overschrijding van interventiewaarden (klasse 3/4 grens) er sprake is van een geval van ernstige bodemverontreiniging ("sanerings-noodzaak"), terwijl er tevens wordt vermeld dat er geen of nauwelijks verband is tussen de klassen-indeling en ecotoxicologische effecten. Uit het voorgaande blijkt echter dat zojuist vermelde feiten in het kader van de saneringsproblematiek niet tot een echt probleem behoeven te leiden. Na de vaststelling dat het gaat om een geval van ernstige bodemverontreiniging behoort immers de saneringsurgentie te worden vastgesteld (bepalend voor de vraag of sanering daadwerkelijk zou moeten plaatsvinden). De saneringsurgentie wordt daarbij bepaald op basis van actuele risico's en locatie-specifieke omstandigheden, zoals in dit rapport is weergegeven. De huidige klassen-indeling staat het vaststellen van een goed onderbouwde beslissing ten aanzien van de saneringsurgentie dus niet in de weg. Het bezwaar is in feite dat gebieden, waar interventiewaarden niet zouden worden overschreden (en daarom niet nader worden onderzocht), in principe toch grote risico's kunnen inhouden. Daarom zou het verstandig kunnen zijn interventiewaarden te vervangen door een bepaalde potentiële risicogrens. Voor organische contaminanten zouden hiervoor bijvoorbeeld ER-waarden voor sediment kunnen worden ingevoerd. Indien de klassen-indeling echter zou worden vervangen door VR-, MTR- en ER-waarden voor water (poriënwater sediment), zouden interventiewaarden in feite worden vervangen door ER-waarden voor water (indien humaan-toxicologische risico's geen rol spelen). Dit heeft het voordeel dat actuele risico's meer worden benaderd. Deze benadering van het actuele risico zou voor een bepaalde locatie nog kunnen worden versterkt door de ER-waarden voor water te combineren met een ecotoxiciteitstest (bio-assay), die uitwijst of onbekende (niet bepaalde) stoffen mogelijk van (grote) invloed zijn op de ecotoxiciteit van het sediment. In dit kader moet echter worden opgemerkt dat door introductie van ER-waarden voor water als nieuwe interventie-waarden niet geheel kan worden voorkomen dat bij onderschrijding van ER-waarden voor water ("klasse 3"), door combinatiewerking van stoffen en het voorkomen van onbekende (niet geanalyseerde) stoffen, toch van een (te) hoog risico sprake kan zijn.

Voor het al dan niet toestaan van verspreiding van verontreinigd slib in het watersysteem, is vooralsnog de klasse 2/3 grens bepalend. De betreffende grens tussen klasse 2/3 is echter geen risicogrens en het lijkt verstandig de verspreiding wel aan een dergelijke grens te koppelen, bijvoorbeeld de MTR-waarde voor water (poriënwater sediment) indien humaan-toxicologische risico's geen rol van betekenis spelen.

Een betere oplossing zou echter kunnen worden gevonden door toegestane verspreiding nog meer te koppelen aan actuele risico's (concentratie vrij-opgelost; ecotoxiciteitstesten, verband chemie-ecotoxicologie, zoals eerder in dit rapport werd weergegeven). In dit kader wordt door het RIKZ opgemerkt dat hierbij voldoende zekerheid moet worden ingebouwd dat stoffen met een wellicht (ogenschijnlijk) laag actueel risico geen hoog "chronisch" risico

mogen hebben (effect op langere termijn na opstapeling in voedselketens). Bij het huidige verspreidingsbeleid (klassengrens 2/3 bepalend) bestaat in elk geval het gevaar dat een bepaalde klasse 2 specie ten onrechte verspreid wordt (te groot risico), terwijl verspreiding van een bepaalde klasse 3 specie mogelijk ten onrechte wordt verboden (gering risico).

Indien het criterium voor verspreiding zou worden gewijzigd zoals hierboven is aangegeven, wijzigt tevens het criterium voor berging (verwerking) van verontreinigde specie in depots (thans klassen 3 en 4). De specie die niet mag worden verspreid in het aquatische systeem zou moeten worden verwerkt of in depots moeten worden geborgen (of op legale wijze op land moeten worden toegepast). Tot slot kan worden opgemerkt dat berging in open putten steeds meer in de belangstelling komt te staan; bij deze berging in open putten wordt reeds getracht nieuwe inzichten, zoals weergegeven in dit rapport, toe te passen [1108].

7. Uit te voeren onderzoek

Uit deze notitie blijkt dat het accent bij het onderzoek met name zou moeten liggen bij de volgende punten:

- Voltooiing van onderzoek naar methoden ter bepaling van vrij-opgeloste en aan DOC gebonden organische contaminanten.
- Onderzoek naar bepalingsmethoden voor zware metalen in oplossing, waarbij een onderscheid wordt gemaakt in vrij-opgeloste metalen (metaal-ionen), DOC-gebonden metalen (met name laag moleculaire verbindingen) en anorganische metaalcomplexen. Voor zware metalen is het daarbij van belang te onderzoeken of ecotoxiciteitstesten (bio-assays) beter kunnen worden uitgevoerd in combinatie met ongestoorde sedimentkolommen.
- Verband tussen chemie en ecotoxicologie, waarbij primair aandacht moet worden geschonken aan de veronderstelde relatie tussen de concentratie vrij-opgeloste stof en ecotoxische effecten. Daarnaast moet echter worden nagegaan in hoeverre ook andere parameters, al dan niet in combinatie met elkaar, hierbij van belang zijn, zoals: totaalconcentratie vaste fase; DOC-gebonden concentraties, concentraties anorganische metaalcomplexen en totaalconcentratie poriënwater, macro-chemie, resultaten van SEM/AVS en CaCl₂-extractie.
- Het “verzamelen” van voldoende toxiciteitsgegevens opdat MTR- en ER-waarden voor water met minder onzekerheden kunnen worden vastgesteld. Het verdient daarbij aanbeveling om met name voor bestaande waarden van MTR- en ER-waarden meer achtergrondgegevens te publiceren (betrouwbaarheid van getallen; wijze waarop waarden tot stand zijn gekomen, inclusief vermelding of doorvergiftiging al dan niet is meegenomen bij vaststelling van de betreffende waarden). Indien MTR- en ER-waarden zijn vastgesteld op basis van een doorvergiftigingsrisico, behoren ook MTR- en ER-waarden te worden weergegeven die betrekking hebben op aquatische organismen (directe effecten).

8. Literatuur

195. *J. Japenga, J. Dolfing en P.F.A.M. Römken.*
Contaminant mobilisations as influenced by dissolved organic carbon in the soil solution. Annual report 1995, Research Institute for Agrobiolgy and Soil Fertility, Wageningen, Haren.
207. *L.E. v.d. Velde.*
Chloorbenzenen in poriewater en sediment, RIZA, werkdocument 95.144x, 1995.
209. *G.A. v.d. Berg en J.P.G. Loch.*
De chemie van verontreinigd baggerslib in depot: een kennisinventarisatie; RWS, Flevobericht 342, 1993.
223. *M. Alexander.*
How toxic are toxic chemicals in soil? Environmental Science and Technology, vol 29, no 11, 1995.
251. *A. Belfroid en D. Sijm.*
Bepalende parameters voor biologische beschikbaarheid van persistente organische contaminanten bij sediment-bewonende organismen. RITOX, Universiteit Utrecht, 1995.
252. *M.A. Beek.*
De risico's van normen. RIZA, werkdocument 95.097 x, 1995.
264. *H.J. Gerrits.*
Aanpassing organisch stofgehalte WVP en KOC, WL-rap. T 1503, 1996.
283. *P.L. Aarnoutse, A.P.J.M. de Jong en J.E.M. Beurskens.*
Onderzoek naar de invloed sediment/contaminant contacttijd op de partitie-coëfficiënt van 1,4 dichloorbenzeen in Ketelmeersediment. Briefrapport RIVM, 1996.
- 284a. *H.G. Evers en F. Smedes.*
Partitiecoëfficiënten sediment-water voor PCB's en PAK's, werkdocument RIKZ, 1995.
- 284b. *H.G. Evers en F. Smedes.*
Sorptiegedrag van extreem hydrofobe verbindingen: PCB's. PAK's en dioxines. Symposium de Reehorst, Ede, 1993.

314. *P.J. Aarnoutse, A.P.J.M. de Jong en J.E.M. Beurskens.*
Onderzoek naar in situ 1,4 dichloorbenzenen gehalten in sediment en poriewater van het Ketelmeer, RIVM rapport 502501041, 1996.
323. *P.J. den Besten.*
Biologische beschikbaarheid van contaminanten in verouderd sediment.
RIZA, werkdocument 95.176 x, 1996.
324. *J.M. van Steenwijk.*
Literatuuronderzoek naar diffusiecoëfficiënten van microverontreinigingen en macromoleculen van DOC, RIZA, werkdocument 96.093 x, 1996.
337. *H.J. Gerrits.*
Literatuuronderzoek mobiliteit stoffen in het watervoerend pakket.
WL-rap. T 2036, 1996.
342. *A.J. Wijdeveld, H.J. Gerrits en N.M. de Rooij.*
Literatuurstudie naar processen rondom de vorming, afbraak en het transport van DOC.
WL-rap. T 2031, 1996.
343. *J.E.M. Beurskens.*
Invloed van beweging op de sediment/water verdeling van 1,4-DCB; briefrap. RIVM, 1996.
428. *G.E. Kamerling.*
Zware metalen in door de mens geconsumeerde gewassen uit volks- en/of moestuinen, RIMH-Zeeland, 1989.
429. *G.E. Kamerling.*
Opname van organische contaminanten door gewassen, RIMH-Zeeland 1989.
431. *G.E. Kamerling.*
Inspectierichtlijn Bodemsanering; Blootstellingsrisico's via gewassen/voedselroute, RIMH-Zeeland, 1989.
432. Voorlopige Inspectierichtlijn blootstellingsrisico's bij bodemverontreiniging; VROM, HIMH, 1989.

442. Zware metalen in oevergronden en daarop verbouwde gewassen in het stroomgebied van Maas, Geul en Roer in de provincie Limburg.
Rapport van de projectgroep zware metalen in oevergronden van Maas en zijrivieren, 1987.
448. *J. Dolfing, D. Wiersma, A. Veltman en P. del Castillo.*
Molecuulgrootteverdeling van DOC in het poriënwater van Ketelmeersediment, AB-DLO, Haren, 1996.
451. *H.J. Gerrits.*
Gevoeligheidsanalyse transportparameters speciedepot Ketelmeer, WL-rapport T 2036, 1996.
514. *J.M. Brils & P.J. den Besten.*
Bioassays: het orakel van de ecotoxicologie ?, Aqua Sense rap. 94.0681, 1995.
- 515a. *I. Novozamsky, Th.M. Lexmond and V.J.G. Houba.*
A single extraction procedure of soil for evacuation of uptake of some heavy metals bij plants, Intern. J. Environ. Anal.chem, vol 51, p.p. 47-58, 1992.
- 515b. *V.J.G.Houba, Th.M.Lexmond, I.Novozamsky en J.J.v.d. Lee.*
Toekomst van grondonderzoek in Nederland; Bodem, nr. 2, 1994.
- 515c. *V.J.G. Houba, Th.M. Lexmond, I. Novozamsky and J.J. v.d. Lee.*
State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment.
The Science of the Total Environment 178, p. 21-28, 1996.
518. *C. v.d. Guchte, H. Eysackers, P.J. den Besten, C.A.M. van Gestel, T. Aldenberg, T.P. Traas en P.C. de Ruiter.*
Ecotoxicologische risicobeoordeling van verontreinigde waterbodems; Hoe verder ?
Rapporten programma geïntegreerd bodemonderzoek, Deel 2, 1996.
565. *A.J. Wijdeveld, J.G.C. Smits (J.P.M. Vink red.).*
Biochem; rapport mobiliteit van verontreinigingen: systeemanalyse voor herinrichtingen, fase 1. WL/RIZA, 1997.
566. *D.S. Beerda.*
Mobiliteit van verontreinigingen in de Maasoever; onderzoek naar het terugplaatsen van winterbedmateriaal.

- Stage verslag Bouwdienst, RWS, 1997.
629. *G.A. v.d. Berg, J.J.G. Zwolsman, L.M. v.d. Heydt, J.P.G. Loch.*
Vastlegging en mobilisatie van zware metalen in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch: de rol van sulfide (AVS) en implicaties voor de normstelling, H₂O, 16 oktober 1997.
631. *G.A. v.d. Berg en J.J.P. Loch.*
Vastlegging en mobilisatie van zware metalen in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch.
Universiteit Utrecht, Vakgroep Geochemie, 1996.
635. *W.J.G.M. Peijnenburg en N.M. de Rooij.*
Beoordeling bodemkwaliteit kan beter. Bodem, feb. 1998.
636. *H.A. v.d. Slaat, R.N.J. Comans en C. Zevenbergen.*
Beoordeling van bodems en verontreinigde grond met uitloogproeven.
Bodem, feb. 1998.
637. *Th.M. Lexmond en P. del Castillo.*
De "beschikbaarheid" van zware metalen voor planten. Bodem, feb. 1998.
657. Actief Bodembeheer Rivierbed, beleidsnotitie Min. V & W; Min. VROM; Min. LNV en IPO.
661. Ecologisch Onderzoek T0- bepaling Monitoring Baggerbestek 2, Aquasense 1998.
678. *N.M. de Rooij en J.G.C. Smits.*
Methodology for determination of heavy metal standards for soil, phase 1: Definitie on study. WL rap. T 2004, AB-DLO, LUW, 1998.
679. *N.M. de Rooij, R.A.J. Smallegange, J.G.C. Smits, A.C.C. Plette, J. Bril.*
Methodology for determination of heavy metal standards for soil; phase 2: development of models and measuring techniques. WL-rap. T 2117, AB-DLO, RIVM, LUW, 1998.
682. *C.A.J. Denneman.*
Aanpassing van bodemnormen ?.
Bodem, febr. 1998.

684. *G.H. Crommentuijn, E.J. v.d. Plassche and J.H. Canton.*
Guidance document on the derivation of ecotoxicological criteria for serious soil contamination in view of the intervention value for soil clean-up RIVM, rap. 950011003, 1994.
685. *R. v.d. Berg, G.J.M. Bockting, G.H. Crommentuijn and P.J.C.M. Jansen.*
Proposals for intervention values for soil clean-up. RIVM rap. 715810004, 1994.
686. *G.H. Crommentuijn, R. Posthumus and D.F. Kalf.*
Derivation of the ecotoxicological serious soil contamination concentration. RIVM. rap. 715810008, 1995.
693. TO-bepaling baggerbestek 2; Bodemchemie, ecotoxicologie en ecologie. Aquasense, 1998 (projectbureau Maaswerken).
806. *M.T.O. Jonker, F. Smedes, H.G. Evers.*
Puzzelen met sorptie aan Ketelmeersediment; Bepaling van KOC en KDOC van chloorbenzenen, PCB's en PAK's met de co-solvent methode. RIKZ 98.021, 1998.
848. *Gerard Cornelissen.*
Mechanism and consequences of slow desorption of organic compounds from sediments. Proefschrift, Universiteit Amsterdam, 1999.
861. *S.N. Luoma.*
Prediction of metal toxicity in nature from bioassays: Limitations and Research Needs; Hoofdstuk 11 in metal speciation and bioavailability in aquatic system. IUPAC, 1995.
869. *A.J. Wijdeveld, J.G.C. Smits, N.M. de Rooij, J.P.M. Vink (red).*
Mobiliteit van zware metalen in uiterwaardebodems; aanpassing bodemchemisch model fase 2, (BIOCHEM). RIZA, WL, 1999.
874. Ministerie van V&W, 4^{de} Nota Waterhuishouding, 1998 .
917. Nader onderzoek waterbodems Hollandsch Diep en Dortsche Biesbosch. RWS, RIZA, Dir. ZH, 1997.
929. Monitoring Sanering Ketelmeer-Oost; T-0 situatie toplaag: ecologie, chemie, ecotoxicologie. Aqua Sense, rap, nr. 99.1223, 1999.
932. Monitoring proefsanering Spijkerboor en kribvak Nieuwe Merwede.

- RWS Dir. ZH, RIZA, 1999.
933. Proefsanering Spijkerboor en Kribvak Nieuwe Merwede, resultaten van abiotisch monitoringsonderzoek. RIZA werkdocument 98.152 x, 1998.
949. Vergroting leereffecten bij de sanering Ketelmeer-Oost, WL rap. T 2295, 1999.
1002. *P.J. Aernoutse, K. Beurskens, A.P.J.M. de Jong (RIVM).*
In situ contaminant partitioning between sediment and porewater, Int. conference on contaminated sediments, 1997.
1005. *G.A. v.d. Berg, J.P.G. Loch, J.J.G. Zwolsman, L.M. v.d. Heijdt.*
Non steady state behaviour of heavy metals in contaminated freshwater sediments. Int. conference on contaminated sediments, 1997.
1011. Spreiding Kd-waarden van metalen.
Memo RIZA, 1999.
1049. *D.M. di Toro e.a.*
Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environ. Sci. Technol., 96-101, 1992.
1077. *F. Smedes, P. Zuidema en L. Villerius.*
Het zwarte gat; sorptie-onderzoek aan compost-kool mengsels. RIKZ, 1999.
1108. *L.M. v.d. Heijdt, E.J. Houwing, A.K.J. v.d. Laan, B.P.C. Steenkamp.*
Het storten van baggerspecie in open putten; een kennisinventarisatie.
RWS, AKWA rap. 99.011, 1999.
1109. Storten van baggerspecie in open putdepots; deelrapport 2: Risicogrenzen voor aquatisch ecosysteem bij open putdepots. AKWA-rap. 99.012, 1999.
1119. *A.C. Belfroid.*
In situ bioavailability of trace metals to benthic invertebrates.
IVM, Vrije Universiteit Amsterdam, rap. nr. O-99/07, 1999.
1128. *J.P.M. Vink.*
Beschikbaarheid van zware metalen in Maas uiterwaarden en in reducerend sediment, Fase 1. RWS, RIZA document 99.167 x, AKWA rap. 99.014, 1999.

1129. *J.P.M. Vink, C. v.d. Guchte, G.J. Zwolsman, L.M. v.d. Heijdt, J. v. Steenwijk en J. Tuinstra*

Naar een nieuwe beoordeling van zware metalen in sediment, AKWA rapport 99.007, 1999.

1131. *G.A. v.d. Berg en J.J.G. Zwolsman.*

Nieuwe methode voor inschatting van achtergrondconcentraties van zware metalen in oppervlaktewater.

RIZA werkdocument 99.200 x , 2000.

1132. *J.M. van Steenwijk, G. Cornelissen en Th.E.M. ten Hulscher.*

Omgaan met verdelingscoëfficiënten voor organische verbindingen.

RIZA rap. 99.023, 1999.

1136. *J.P.M. Vink.*

Chemotox-SOFIE; Meetsysteem voor het bepalen van chemisch/biologisch beschikbare fracties van contaminanten; Plan van aanpak. RIZA, feb. 2000 .

1142. *S. Rotteveel, R. Berbee, P. den Besten, M. Tonkes*

Als Sherlock Holmes op zoek naar oorzaken van toxiciteit; H₂O 5 (1999).

1143. *Alexander M. 1996.*

Sequestration and bioavailability of organic compounds in soil. In Linz DG, Nakles DV, eds. Environmentally acceptable endpoints; Risk based approach to contaminated site management based on availability of chemicals in soil. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD, USA, pp 43-136.

1152. *G.A. v.d. Berg*

Ontwikkeling van FEASY (gecombineerd chemisch-toxicologisch onderzoek); voorstel aan AKWA-WAU, maart 2000.

1165. *M.A.A. Paalman*

Processes affecting the distribution and speciation of heavy metals in the Rhine/Meuse estuary. Proefschrift, Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht, 1997

1166. *G.A. v.d. Berg*

Geochemical behaviour of heavy metals in a sedimentation area of the rivers Rhine and Meuse. Proefschrift, Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht, 1998

1167. *S.E.J. Buykx, M.A.G.T. v.d. Hoop, G.A. v.d. Berg, L.M. v.d. Heijdt en J.J.G. Zwolsman*
Zware metalen en zuur extraheerbaar sulfide (AVS) in het Ketelmeer: variatie in diepte en ruimte. RIVM-rapport nr. 219101008, sept. 1999.
1168. *A.J. Wijdeveld*
Invloed verzouting Haringvliet op mobiliteit zware metalen en fosfaat.
WL rapport T2387 (1999)
1169. *RIKZ Handboek*
Toxiciteitstesten voor zoute baggerspecie, RIKZ/99.012 (1999)
1174. *M.G. Vijver*
The impact of soil characteristics on metal bioavailability; M.Sc-stageverslag RIVM (2000)
1175. *G.E. Kamerling*
Normstelling op het gebied van water, bodem en (chemische) afvalstoffen in het kader van een geïntegreerd milieubeleid; RIMH-Zeeland; rapport 8, 1985

Tabel 1: MTR-waarden voor water

Stoffen <i>(cursief met een potentieel risico voor doorvergiftiging)</i>	MTR-water (NW4) [µg/l]	Veiligheidsfactor	Doorvergiftiging meegenomen	Doorvergiftiging	MTR-water zonder doorvergiftiging [µg/l]
Arseen	25,0	1	neen		
<i>Cadmium</i>	0,4	1	neen		
Chroom**	8,7	1	neen		
Koper	1,5	1	neen		
<i>Methyl-kwik</i>	0,02	1	neen		
<i>Kwik</i>	0,2	1	neen		
Lood	11,0	1	neen		
Nikkel	5,1	1	neen		
Zink	9,4	1	neen		
Naftaleen	1,2	100		neen	
Anthraceen	0,07	100		neen	
Fenanthreen	0,3	100		neen	
Fluorantheen	0,3	1000		neen	
Benzo(a)anthraceen	0,01	1000		neen	
Chryseen	0,3	?		neen	
Benzo(k)fluorantheen	0,04	10		neen	
Benzo(a)pyreen	0,05	100		neen	
Benzo(ghi)peryleen	0,03	?		neen	
Indenopyreen	0,04	?		neen	
<i>Pentachloorbenzeen</i>	0,3	?			7,5
<i>Hexachloorbenzeen</i>	0,009	1			2,4
<i>Aldrin</i>	0,0009	1			0,029
<i>Dieldrin</i>	0,012	1			
<i>Endrin</i>	0,004	10			
<i>DDT</i>	0,0004	1			0,005
<i>DDD</i>	0,0004	1			0,0024
<i>DDE</i>	0,0004	1			0,0025
<i>a-Endosulfan</i>	0,02	100			
<i>a-HCH</i>	3,3	?			3,5
<i>b-HCH</i>	0,8	?			6,1
<i>g-HCH (lindaan)</i>	0,91	1			1,0
<i>Heptachloor</i>	0,0005	100			
<i>Heptachloor-epoxide</i>	0,0005	100			
<i>Chloordaan</i>	0,002	10			

** geldig voor het totaal van chroom III en chroom VI

Tabel 2: Voorlopige ER-waarden voor water en sediment

In de op de volgende pagina weergegeven tabel staan de voorlopige ER waarden voor (oppervlakte)water en sediment vermeld die zullen worden opgenomen in Normen voor het Waterbeheer (achtergronddocument bij NW4).

Bron:

Van de Guchte C., J. Tuinstra en R. Willemse (2000). Risico's voor watersystemen: ER waarden voor oppervlaktewater en sediment. RIZA werkdocument nr. 99.176X. *In prep.*

In de tabel staat in de tweede kolom een betrouwbaarheidsindicatie vermeld die is gebaseerd op de hoeveelheid gebruikte toxiciteitsgegevens: afnemende betrouwbaarheid van 1 tot 4.

1. Tenminste 4 chronische toxiciteitsgegevens voor lagere aquatische organismen (van verschillende taxonomische groepen) of (voor stoffen met een potentieel risico voor doorvergiftiging, cursief in de lijst) tenminste 4 chronische toxiciteitsgegevens voor hogere organismen gebruikt.
2. 3 chronische toxiciteitsgegevens voor lagere aquatische organismen (van verschillende taxonomische groepen) of (voor stoffen met een potentieel risico voor doorvergiftiging, cursief in de lijst) 3 chronische toxiciteitsgegevens voor hogere organismen gebruikt.
3. 1 of 2 chronische toxiciteitsgegevens gebruikt of gegevens gebaseerd op QSAR
4. alleen acute toxiciteitsgegevens gebruikt

Tabel 2: Voorlopige ER-waarden voor (oppervlakte)water en sediment

Stoffen <i>(cursief: met een potentieel risico voor doorvergiftiging)</i>	Betrouwbaar- heids-indicatie	ER- aquatisch (opgelost) µg/l	ER- sediment mg/kgds
Arseen	1	890	5900
<i>Cadmium</i>	1 (1)	16 (0,08)	1400 (7)
Chroom**	1	220	42000
Koper	1	18	610
<i>Methyl-kwik</i>	1 (1)	0,4 (0,07)*	40 (8)*
<i>Kwik</i>	1 (1)	5,6 (3,8)*	630 (430)*
Lood	1	150	63000
Nikkel	1	500	2600
Zink	1	86	6200
Naftaleen	3	290	34
Anthraceen	3	1,4	2
Fenanthreen	3	30	51
Fluorantheen	3	30	260
Benzo(a)anthraceen	4	1	36
Chryseen	3	1,5	46
Benzo(k)fluorantheen	2	0,4	21
Benzo(a)pyreen	3	0,7	36
Benzo(ghi)peryleen	3	0,09	23
Indenopyreen	3	0,5	68
<i>Pentachloorbenzeen</i>	3	3,0	1
<i>Hexachloorbenzeen</i>	1	0,09	0,05
<i>Aldrin</i>	1	0,02	0,2
<i>Dieldrin</i>	1	0,4	14
<i>Endrin</i>	1	0,1	0,1
<i>DDT</i>	}	0,004	0,09
<i>DDD</i>	}1	0,004	0,02
<i>DDE</i>	}	0,004	0,01
<i>a-Endosulfan</i>	1	0,2	0,01
<i>a-HCH</i>	4	110	10
<i>b-HCH</i>	3	8,0	9
<i>g-HCH</i>	1	53	13
<i>Heptachloor</i>	}1	0,8	1
<i>Heptachloor-epoxide</i>	}	0,8	0,04
<i>Chloordaan</i>	4	0,6	1

* de waarden tussen haakjes () geven voor cadmium, anorganisch kwik en organisch kwik het ER niveau aan wanneer het risico voor hogere organismen, die via de voedselketen worden blootgesteld, bij de afleiding van de ER wordt betrokken.

** geldig voor het totaal van chroom III en chroom VI