



Jos Vink, Deltares
Jan Joziassse, Deltares
Foppe Smedes, Deltares
Cor Schipper, Deltares

De rol van de waterbodem in de kwaliteit van oppervlaktewater

Met de komst van de Kaderrichtlijn Water en de invoering van de Waterwet wordt de focus voor de beoordeling van waterbodems gelegd op de effecten die waterbodems hebben op de kwaliteit van het oppervlaktewater. Een cruciale vraag daarbij is of de waterbodem als bron van verontreiniging optreedt. Deltares verrichtte in opdracht van Rijkswaterstaat onderzoek naar de vraag of nalevering van zware metalen, organische verbindingen en nutriënten uit de waterbodem optreedt en in welke mate dat dan plaats vindt.

Bij de nalevering van stoffen uit de waterbodem zijn drie sporen te onderscheiden, te weten het chemische, het fysische en het biotische spoor (zie afbeelding 1). Bij het chemische spoor verplaatsen stoffen zich door desorptie en diffusie in opgeloste vorm vanuit het sediment naar het oppervlaktewater. Van het fysische spoor is sprake als aan het sediment gebonden stoffen door opwerveling van dat sediment naar het oppervlaktewater worden verplaatst. Bij het biotische spoor nemen organismen stoffen op die bij afsterven weer terugkeren naar de waterkolom. Het onderzoek¹⁾, dat Deltares uitvoerde in samenwerking met Wageningen Universiteit, Alterra, TNO, Imares en de Waterdienst, was specifiek gericht op het chemische spoor, omdat juist over het belang van dit spoor voor de waterkwaliteit nog relatief weinig bekend is²⁾. De doelstelling van het onderzoek was antwoord te geven op de vraag of en zo ja, in welke mate nalevering van stoffen vanuit de waterbodems kan optreden op Nederlandse onderzoekslocaties. Daarbij zijn bestaande en nieuwe meetmethoden toegepast, waarvan de bruikbaarheid is onderzocht.

Voor het onderzoek zijn drie uiteenlopende veldlocaties gekozen: een zoetwatersysteem (een uiterwaardplas langs de Waal), een brakwatersysteem (kanaal Gent-Terneuzen) en een zoutwatersysteem (zeehaven IJmuiden). De locaties zijn gekozen op basis van hun uiteenlopende sedimentsamenstelling en aard van verontreiniging.

Metten van concentratiegradiënten
De concentraties van stoffen in een sediment-waterovergang vertonen bijna

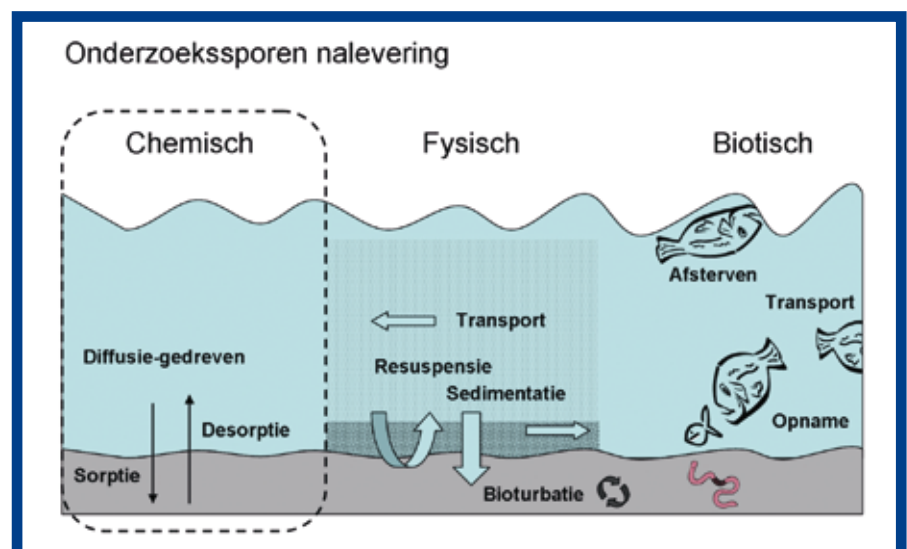
altijd een gradiënt. Dat wil zeggen dat er een toe- of afname van de concentratie bestaat in een bepaalde richting. Dit wordt veroorzaakt door reducerende omstandigheden in het sediment, die het gevolg zijn van afbraak van organisch materiaal.

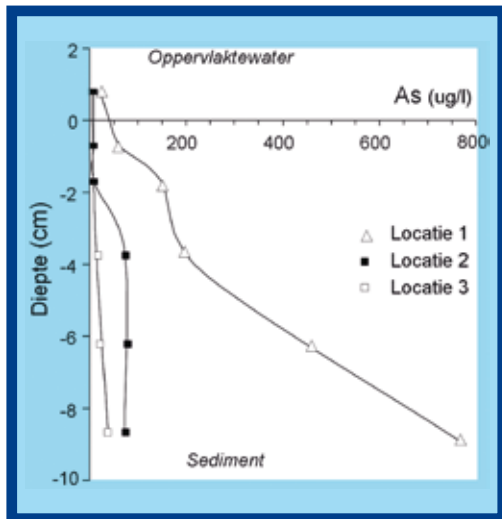
Voor het optreden van reductie- en oxidatie-reacties (kortweg redoxreacties) is het nodig dat er zowel electrondonoren (reducerende stoffen, bijvoorbeeld organisch materiaal) als elektronacceptoren (oxiderende stoffen, bijvoorbeeld zuurstof, nitraat, driewaardig ijzer, sulfaat) aanwezig zijn. Redox-gevoelige stoffen kunnen op basis van dit principe worden onderverdeeld in electrondonoren, met een (theoretisch) omhoog gerichte flux richting oppervlaktewater, en elektron-

acceptoren, waarvan de flux richting sediment is gericht.

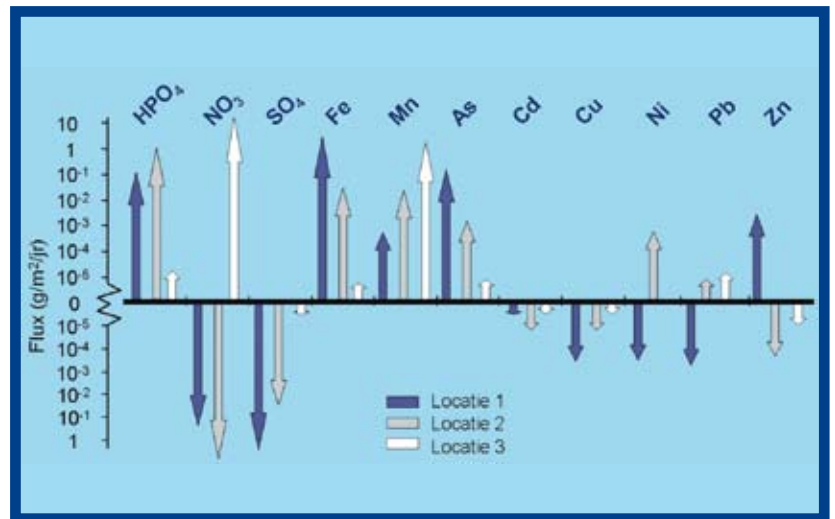
De richting en mate van transport van een stof over een sediment-water overgang wordt bepaald door de concentratiegradiënt. De transportsnelheid per oppervlakte-eenheid wordt de flux genoemd en wordt uitgedrukt in bijvoorbeeld gram per m² per jaar. Voor het bepalen van een diffusieflux is het noodzakelijk om te weten hoe de concentratiegradiënt in de overgang tussen oppervlaktewater en het sediment er uit ziet. Voor het meten van concentratiegradiënten zijn dus technieken nodig die in staat zijn om heel nauwkeurig concentraties in (porie) water te meten onder de heersende redox-potentialen van die overgangzone.

Afb. 1: De drie sporen van nalevering.





Afb. 2: Concentratiegradiënten van arseen over de water-sediment overgangszone. Op alle locaties wordt de streefwaarde voor grond- en oppervlaktewater overschreden.



Afb. 3: Gemeten stoffluxen van nutriënten, macro-ionen en metalen op drie locaties. Omhoog gerichte pijlen zijn fluxen richting oppervlaktewater, omlaag gerichte pijlen zijn fluxen richting sediment.

Innovatieve technieken

In het onderzoek zijn verschillende technieken vergeleken op hun geschiktheid om diffusie van stoffen te meten of te schatten. Uiteindelijk bleek voor zware metalen en nutriënten de SOFIE meetcel^{(3),(4),(5)} het meest geschikt. Voor organische stoffen als PCBs en PAKs kon door *passive sampling* met siliconen rubber⁽⁶⁾ de concentraties in zowel oppervlaktewater als poriewater worden bepaald.

De SOFIE meetcel bestaat uit een soort steekmantel waarmee een sediment-waterovergang zonder verstoring wordt bemonsterd. De mantel waarin het monster zich bevindt, maakt deel uit van de meetcel. Met membraansondes wordt de samenstelling van het poriewater gemeten. Dit kan in afstanden van telkens vijf millimeter dikte. De meting vindt plaats bij de heersende redoxpotentialen. Dit is een absolute voorwaarde voor de bepaling van nutriënten, macro-ionen en zware metalen⁽⁷⁾. Het toetreden van zuurstof tijdens monsternamen of analyse verstoort de verdeling van deze stoffen over de verschillende fasen en complexen, waardoor de concentraties niet meer betrouwbaar kunnen worden bepaald. De *silicone passive sampler* maakt gebruik van de sorptie-eigenschappen van organische verbindingen in siliconenrubber strips. Deze strips worden in evenwicht gebracht met oppervlaktewater of sediment, waarbij organische verontreinigingen met een bepaalde snelheid door het siliconenrubber worden opgenomen. Door de strips weer te analyseren wordt de opgenomen concentratie bepaald waaruit uiteindelijk de oorspronkelijke vrij opgeloste concentratie van de organische verbinding in het (porie) water kan worden bepaald.

Welke stoffen leveren na?

In afbeelding 2 is een voorbeeld gegeven van de gemeten concentratiegradiënten van arseen over de sediment-waterovergang van de drie locaties. De concentraties arseen, opgelost in poriewater, nemen toe naar de diepte. De mate waarin is afhankelijk van de mate van reductie van het sediment. In afbeelding 3 is een samenvatting

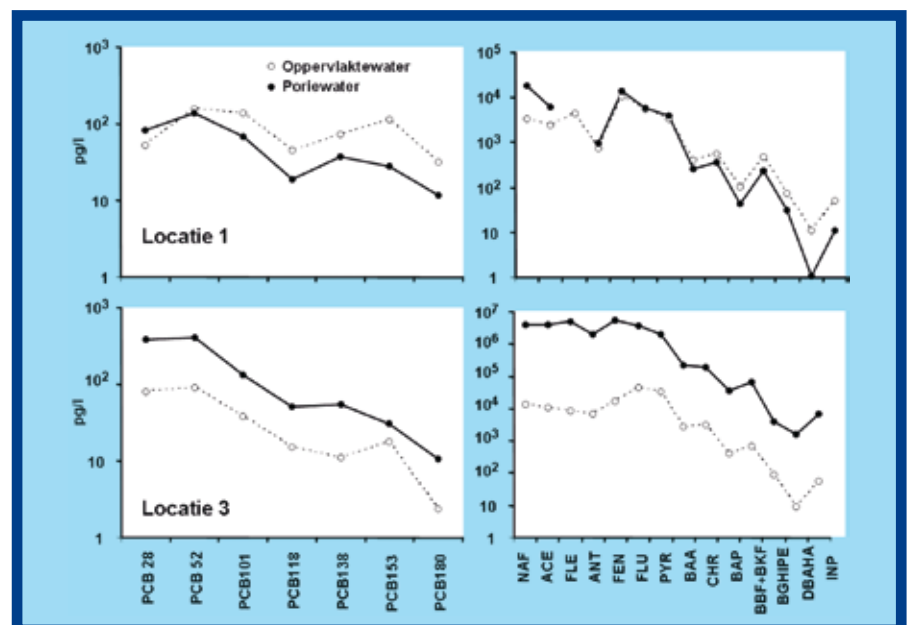
gegeven van alle metingen, vertaald naar fluxen. Op alle locaties vindt nalevering plaats van fosfaat, ijzer, mangaan en arseen. Voor fosfaat en arseen kon op basis van deze vrachten worden berekend dat de kwaliteit van het oppervlaktewater op verschillende locaties wordt gedecteerd door de optredende nalevering uit sediment. Nalevering van nikkel, lood en zink treedt op enkele locaties wel op, op andere niet. Voor koper en cadmium is op alle drie locaties de flux naar beneden gericht. Hierdoor lijkt het sediment bij de huidige waterkwaliteit meer een *sink* van deze stoffen dan een bron. Enkele resultaten voor organische verontreinigingen zijn weergegeven in afbeelding 4. Op de eerste locatie zijn de PCB-concentraties in het oppervlaktewater hoger dan die in het poriewater. De PAK-concentraties in poriewater en oppervlaktewater komen goed met elkaar overeen. In geen van de gevallen treedt nalevering op uit de waterbodem. Op de derde locatie bevat het poriewater aanzienlijk hogere PCB- en

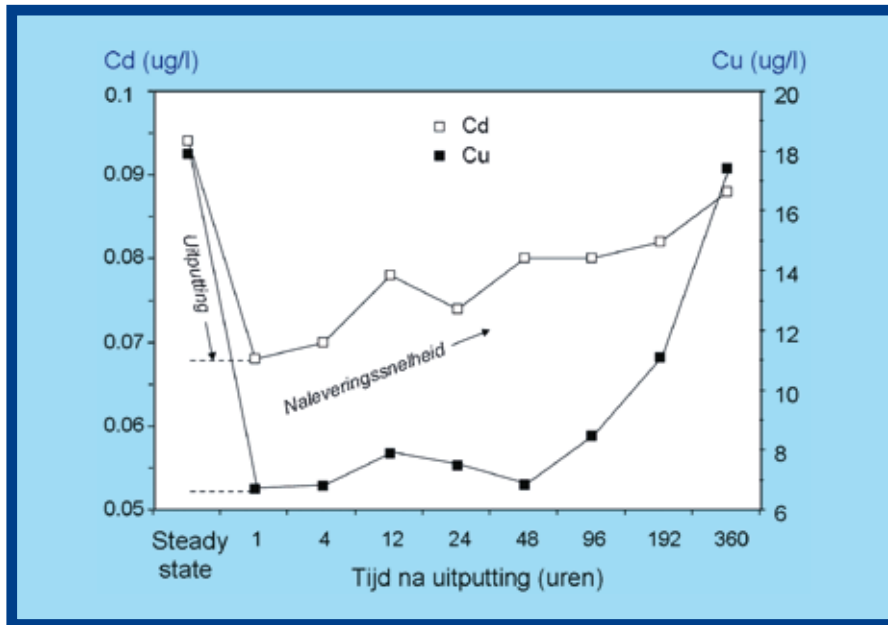
PAK-concentraties (meer dan 100 maal) dan het oppervlaktewater. Er zal nalevering plaatsvinden van alle gemeten PCBs en met name PAKs. De berekende fluxen variëren op de derde locatie tussen 1 en 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jr}$, met de hoogste waarden voor de lichtere PAK-verbindingen.

Hoe snel treedt nalevering op?

In een aanvullend experiment is onderzocht hoe snel de nalevering van zware metalen uit een sediment kan optreden. Hiervoor is kunstmatig een maximaal mogelijke concentratiegradiënt geïntroduceerd over water en sediment. Om dit te bereiken is de bovenstaande waterkolom zeer snel ontdaan van zware metalen door het water via een pompsysteem over een sterk sorptiemiddel (Chelex) te leiden. Dit is zodanig uitgevoerd dat alleen de mobiele fracties - dus alleen de metalen die via diffusie getransporteerd worden - uit de waterkolom werden verwijderd. In afbeelding 5 zijn de resultaten voor cadmium en koper weergegeven. De

Afb. 4: Concentraties PCB- en PAK-verbindingen in zoet (locatie 1) en zout (locatie 3) systeem. De concentratieverschillen tussen oppervlaktewater en poriewater dicteren de drijvende kracht achter diffusie.





Afb. 5: Cadmium- en koperconcentraties in de waterkolom bij en na het wegvangen van de mobiele fracties. De oplopende concentraties zijn het gevolg van nalevering uit de waterbodem.

oorspronkelijke (evenwichts)concentraties dalen als gevolg van de uitputting. Deze daling is gelijk aan de mobiele fractie; voor cadmium is deze 30 procent, voor koper 65 procent. Direct na uitputting lopen de concentraties op door nalevering uit sediment, om na circa twee weken weer op de oorspronkelijke concentraties uit te komen. Deze metingen laten zien dat nalevering daadwerkelijk optreedt, en dat 'herstel' via diffusie een proces is dat zich op redelijk korte termijn kan afspelen.

De rol van waterbodems in de KRW

Deze studie heeft overtuigend aangetoond dat nalevering van stoffen uit de waterbodem optreedt, en van invloed is op de kwaliteit van het oppervlaktewater. Hierdoor is nalevering mede bepalend voor het halen van de KRW-kwaliteitsdoelstellingen. Het kwantificeren van een naleveringsflux voor verschillende (prioritaire) stoffen maakt het mogelijk om sediment als bron van verontreiniging van het oppervlaktewater te vergelijken met andere bronnen. Op basis daarvan

kan dan weer worden bepaald in welke wateren en voor welke stoffen nalevering uit de waterbodem via het chemische spoor een potentieel relevante bron is. Als er in de betreffende wateren problemen met de chemische waterkwaliteit optreden⁸⁾, zou deze vorm van nalevering vanuit de waterbodem naast andere bronnen gekwantificeerd moeten worden. In de toekomstige Waterwet, waarin de KRW zal worden verankerd, wordt de bestaande wet- en regelgeving op het gebied van waterbeheer geïntegreerd. Onder de Waterwet kunnen vanuit de vastgestelde gebruiksfuncties van het watersysteem diverse chemische en ecologische doelstellingen worden gesteld. Om keuzes te maken bij het opstellen van maatregelprogramma's in de Waterwet, dienen de oorzaken van waterkwaliteitsproblemen goed te worden geanalyseerd, met behulp van de daartoe geëigende technieken. Nalevering van verontreinigende stoffen als mogelijke oorzaak van de kwaliteitsproblemen moet in deze beschouwing zeker worden meegenomen.

LITERATUUR

- Schipper C. *et al.* (2009). Nalevering van stoffen vanuit de waterbodem naar oppervlaktewater. Deltares. Rapport 1200348-00-ZKS-001.
- De Lange H., C. de Wit, J. Harmsen en A. Koelmans (2006). Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A - Een literatuurstudie naar processen. Alterra. Rapport 1404.
- Vink J. (2002). Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 23, pag. 5130-5138.
- Vink J. (2005). Heavy metal speciation and uptake rates in aquatic systems; where do sediment-dwellers get their metals? In: *Encyclopedia of Water* (eds. J. Lehr en J. Keeley). John Wiley, New York.
- www.sofie.nl.
- Smedes F. (2007). Monitoring of Chlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: *Comprehensive Analytical Chemistry* (eds. R. Greenwood, G. Mills en B. Vrana). Elsevier.
- Vink J. (2009). The origin of speciation; trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. *Environ. Pollution* 157, pag. 519-527.
- Commissie Verheijen (2009). Verantwoord grootschalig toepassen van grond en baggerspecie. Rapport deskundigencommissie zandwinputten.