

Vastlegging en mobilisatie van zware metalen in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch: de rol van sulfide (AVS) en implicaties voor normstelling

Inleiding

Veel waterbodems in Nederland zijn sterk verontreinigd met zware metalen (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn). Voor de beoordeling van de risico's voor mens en milieu is het wenselijk kennis te hebben van het gedrag en de biologische beschikbaarheid van zware metalen in waterbodems. Vanwege de wisselwerking tussen de waterbodem en het oppervlaktewater is de kwaliteit van de waterbodem bovendien van belang voor het functioneren van het gehele watersysteem.



G. A. VAN DEN BERG
Universiteit Utrecht,
Vakgroep Geochemie



L. M. VAN DER HEIJDT
Rijkswaterstaat RIZA,
afdeling WST

een groot aantal fysische en chemische veranderingen plaats (diagenese), die aanleiding kunnen geven tot verstoring van sorptie-evenwichten. Afbraak van organisch materiaal is het belangrijkste diagenetische proces in (zoet)waterbodems en vindt plaats door een opeenvolging van verschillende oxidatoren. Op basis hiervan kan de waterbodem worden onderverdeeld in een oxische laag (O_2 -reductie), een suboxische laag (NO_3^- , MnO_2 - en $FeOOH$ -reductie) en een anoxische laag (SO_4^{2-} -reductie en methanogenese).



J. J. G. ZWOLSMAN
Rijkswaterstaat RIZA,
afdeling WST



J. P. G. LOCH
Universiteit Utrecht,
Vakgroep Geochemie

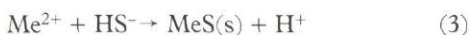
In de huidige normstelling voor waterbodems in Nederland wordt gebruik gemaakt van verdelingscoëfficiënten die zijn bepaald in de Rijkswateren [Van der Kooij *et al.*, 1991]. Hierbij wordt een correctiefactor toegepast om de verschillen in samenstelling van zwevend stof en sediment mee te wegen. In de theorie van evenwichtspartitie [Stortelder *et al.*, 1989] wordt de verdeling van zware metalen over de vaste fase en de waterfase beschreven met behulp van een verdelingscoëfficiënt (K_d). De K_d is gedefinieerd als:

$$K_d = C_s / C_w \quad (1)$$

waarin C_s en C_w de metaalconcentraties in respectievelijk de vaste fase (in $\mu g/g$) en de waterfase (in $\mu g/l$) zijn (de eenheid van de K_d is dan l/g). Er wordt een thermodynamisch evenwicht verondersteld tussen de vaste fase en de waterfase, waarbij de binding aan de vaste fase plaatsvindt door adsorptie.

Omdat de concentraties aan zware metalen in het poriewater vaak worden gezien als een maat voor de biologische beschikbaarheid kan met behulp van de gemeten gehalten in de vaste fase en een verdelingscoëfficiënt worden bepaald of een waterbodem potentieel toxisch is voor waterorganismen. Er moet echter worden betwijfeld of poriewaterconcentraties van zware metalen in de waterbodem goed kunnen worden beschreven met behulp van sorptie-evenwichten. Na afzetting van zwevend stof vindt in de bodem namelijk

In de meeste zoetwaterbodems vindt afbraak van organische stof al vanaf enkele cm's diepte overwegend plaats door methanogenese. Omdat zware metalen in zwevend stof overwegend zijn gebonden aan (hydr)oxiden van ijzer en mangaan en aan organische stof leidt afbraak van organische stof en reductie van (hydr)oxiden in de waterbodem tot het in oplossing gaan van de daarmee geassocieerde zware metalen. Sulfide, gevormd bij sulfaatreductie (vgl. 2), kan in de waterbodem neerslagen vormen met Fe^{2+} en zware metalen (Me^{2+} , vgl. 3), waardoor de concentratie van zware metalen in het poriewater sterk kan worden verlaagd.



De theorie van evenwichtspartitie maakt echter geen onderscheid tussen de verschillende soorten bindingsmechanismen voor metalen in oppervlaktewater en waterbodems. De K_d -waarden die worden gebruikt voor normstelling zijn bepaald in oppervlaktewater en houden (dus) geen rekening met immobilisatie van zware metalen in waterbodems door sulfide. Om rekening te houden met het effect van sulfides in de waterbodem is door Di Toro *et al.* [1990] het z.g. AVS-concept geïntroduceerd. Hierin worden twee operationele parameters gedefinieerd: AVS (Acid Volatile Sulfide) en SEM (Simultaneously Extracted Metals).

Samenvatting

De theorie van evenwichtspartitie, die wordt gebruikt bij normstelling voor zware metalen in bodem, sediment en zwevend stof, maakt geen onderscheid tussen de verschillende wijzen waarop zware metalen in de vaste fase kunnen worden vastgelegd. In (zuurstofloze) waterbodems zijn andere fasen van belang voor de vastlegging van zware metalen dan in oppervlaktewater. De rol van reactieve sulfide (AVS) in de vastlegging van zware metalen in verontreinigde waterbodems is onderzocht in de Brabantse Biesbosch. Uit diepte-profielen van AVS blijkt dat de opgeloste concentraties van zware metalen in de toplaag van het sediment niet worden gecontroleerd door sulfideneerslagen. Door de sterke variatie in AVS met de diepte kan de toxiciteit in de toplaag van de waterbodem niet worden afgeleid op basis van mengmonsters (bijv. 0–10 cm). Berekening van de metaalconcentratie in het poriewater met behulp van verdelingscoëfficiënten voor oppervlaktewater leidt tot een onderschatting van de werkelijke concentratie in het poriewater, vooral aan het sediment-water-grensvlak. De relatief hoge metaalconcentraties in het poriewater worden veroorzaakt door complexatie met organische (DOC) en anorganische liganden (carbonaten, sulfides). De verhoogde mobiliteit van zware metalen in de toplaag van het sediment kan leiden tot nalevering naar de waterkolom. Verhoogde metaalconcentraties in het poriewater hoeven echter niet per definitie tot toxicologische effecten te leiden, omdat complexatie van zware metalen leidt tot verminderde biologische beschikbaarheid.

AVS staat voor de hoeveelheid sulfide die wordt vrijgemaakt door extractie met zoutzuur; SEM staat voor de som van de hierbij vrijkomende zware metalen. Gebaseerd op experimenten aan sedimenten met verschillende SEM/AVS-verhoudingen worden de volgende conclusies getrokken voor de toxiciteit van metalen in waterbodems [Di Toro *et al.*, 1990]:

SEM/AVS < 1 er worden geen toxische effecten verwacht;
SEM/AVS > 1 de waterbodem is potentieel toxisch voor waterorganismen.

Een nadeel van voornoemde extractiemethode is dat deze niet specifiek is voor

sulfidegebonden metalen. De SEM-fractie bestaat voor een deel ook uit zware metalen die zijn geadsorbeerd aan organisch stof, kleimineralen, carbonaten en (hydr)oxiden. Nadrukkelijk geldt dan ook dat bij $SEM/AVS > 1$ de waterbodem **mogelijk** toxisch is, immers zware metalen kunnen ook door andere bodemfasen dan sulfide worden vastgelegd. De reden voor de afwezigheid van toxiciteit bij een SEM/AVS -verhouding kleiner dan 1 is dat onder die condities alle zware metalen (bij evenwicht) zijn neergeslagen als sulfide (bijv. ZnS , CdS etc.). De cruciale vraag is dus of verontreinigde (zoet)waterbodems voldoende sulfide bevatten voor vastlegging van zware metalen. Van den Hoop *et al.* [1995] hebben SEM - en AVS -metingen uitgevoerd in een groot aantal waterbodems in Nederland. Zij concluderen dat in vrijwel alle verontreinigde zoetwaterbodems voldoende AVS aanwezig is om zware metalen te binden ($SEM/AVS < 1$), zodat een minimale beschikbaarheid van zware metalen mag worden verwacht. Hoewel deze auteurs onderkennen dat verticale en seizoensafhankelijke verschillen in AVS -gehalten kunnen voorkomen, zijn in hun studie voornamelijk mengmonsters geanalyseerd (0–20 cm).

Het in dit artikel beschreven onderzoek had tot doel, aan de hand van analyse van sediment- en poriewaterprofielen uit de Brabantse Biesbosch, na te gaan of het AVS -concept bruikbaar is voor het schatten van metaalconcentraties in poriewater en (daardoor) mogelijk een rol kan spelen bij de normstelling voor zware metalen in waterbodems. Daarnaast is onderzocht in hoeverre de verdeling van zware metalen over de vaste fase en de waterfase in waterbodems afwijkt van die in oppervlaktewater.

Gebiedsbeschrijving

De Brabantse Biesbosch (afb. 1) maakt deel uit van het voormalige Rijn-Maas-estuarium. Na de afsluiting van het Haringvliet in 1970 is de stroomsnelheid in de Brabantse Biesbosch sterk afgenomen. Hierdoor heeft zich sindsdien een pakket (vervuild) slib afgezet met een dikte tot 1,5 m [Van der Meulen *et al.*, 1995; Sonneveldt, 1993]. In de Brabantse Biesbosch wordt voornamelijk slib afkomstig uit de Maas afgezet. Hoewel de kwaliteit van het Maasslib in de periode tussen 1970 en 1985 sterk is verbeterd, is de kwaliteitsverbetering na 1985 gestagneerd [Van den Hark, 1995; Zwolsman, 1996]. Voor de toekomst wordt, bij uitvoering van het Maasactieplan, gehoopt op een verbetering van de kwaliteit van het zwevend stof. Door de sterke verontreiniging van de waterbodem wordt de Biesbosch in de Evaluatienota Water [1993] als een probleemgebied gekenmerkt. Op dit moment wordt door Rijkswaterstaat, directie Zuid-Holland, een saneringsonderzoek uitgevoerd in de Biesbosch.

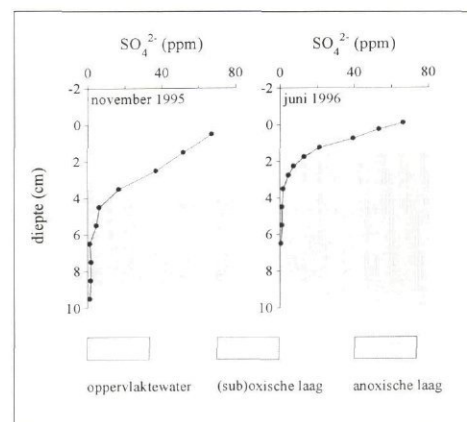
Monsternamen en verwerking

Op vier locaties in de Brabantse Biesbosch zijn, in november 1995 en juni 1996, door duikers sedimentkernen gestoken met een diameter van 15 cm. In juni 1996 is ook het oppervlaktewater bemonsterd. In het laboratorium zijn de kernen opgedeeld in schijfjes van 0,5 tot 1,0 cm dikte, onder zuurstofloze omstandigheden (glovebox met stikstofatmosfeer). De monsternamen zijn beperkt tot de bovenste 10 cm van het sediment, omdat daar de meest intensieve diagenese plaatsvindt. In de sediment-schijfjes zijn totaalgehalten aan hoofdelementen en zware metalen bepaald met behulp van ICP-AES. De AVS - en SEM -gehalten in de sedimentschijfjes zijn

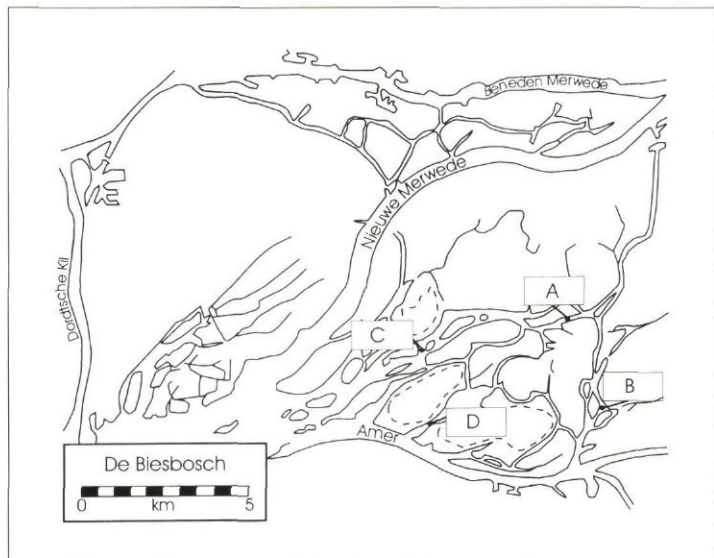
bepaald in een nat submonster, aan de hand van een 6 N HCl-extractie zoals beschreven door Henneke *et al.* [1991]. Bovendien zijn ook de gehalten aan SEM en AVS bepaald in een mengmonster van de bovenste 10 cm van elke kern. Het poriewater is verzameld door het uitpersen van de sedimentschijfjes door een filter (onder stikstofdruk). In het verzamelde poriewater zijn de concentraties aan nutriënten, redoxgevoelige ionen en zware metalen bepaald (NH_4^+ : autoanalyzer; NO_3^- en SO_4^{2-} : ionchromatografie; Fe^{2+} , Mn^{2+} : ICP-AES; Cd , Cu , Ni , Pb : grafietoven-AAS; Zn : vlam-AAS).

Resultaten en discussie

Verdeling van de waterbodem in redoxzones
Door de grote toevoer van reactief organisch materiaal is zuurstof al op enkele mm's onder het sediment-water-grensvlak volledig verbruikt. Daarom kan in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch alleen een onderscheid worden gemaakt tussen een (sub)oxische laag en een anoxische laag, waarbij de (sub)oxische laag een combinatie vormt van de oxische en de suboxische laag. In alle bestudeerde kernen vindt al op enkele cm's diepte intensieve sulfaatreductie plaats, wat leidt tot de vorming van sulfides. In afbeelding 2 is voor locatie B, voor beide bemonsteringsperiodes, het concentratieprofiel van sulfaat en de ligging van de (sub)oxisch/anoxische grenslaag weergegeven.



Afb. 2 - Verdeling van de waterbodem in een (sub)oxische en een anoxische laag aan de hand van sulfaat-concentraties in het poriewater (locatie B).



Afb. 1 - Ligging van de monsterlocaties in de Brabantse Biesbosch (A = Ruigt; B = Bovenste Gat van het Zand; C = Rietplaat; D = Gat van de Kerksloot).

De positie van de (sub)oxisch/anoxische grenslaag is gedefinieerd als de diepte waarop het sulfaatprofiel niet meer uitsluitend door diffusie kan worden verklaard. Als gevolg van de hogere toevoer van organisch materiaal naar de waterbodem en de hogere temperatuur gedurende de zomermaanden ligt deze grenslaag in juni dichter bij het sediment-water-grensvlak dan in november (op circa

1,5 resp. 3,5 cm diepte). De snelheid van de diagenetische processen in de waterbodem varieert dus met de tijd; het is daarom niet zeker of het sediment in thermodynamisch evenwicht verkeert.

In-situ verdelingscoëfficiënten
Aan de hand van de bepaalde gehalten aan zware metalen in de vaste fase en in het poriewater zijn verdelingscoëfficiënten in de waterbodem berekend (vgl. 1). In afbeelding 3 is, voor locatie B, het verloop van de verdelingscoëfficiënt voor vijf metalen met de diepte weergegeven. De waarden fluctueren sterk. De relatief lage K_d 's direct onder het sediment-water-grensvlak kunnen worden toegeschreven aan de afbraak van organische stof, waardoor de aan organische stof gebonden zware metalen (gedeeltelijk) vrijkomen.

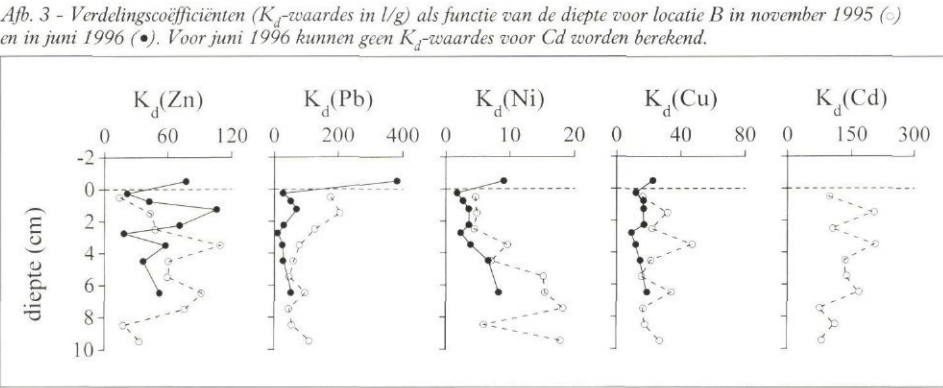
Uit tabel I blijkt, dat de verdelingscoëfficiënten (K_d 's) voor Pb en Zn in de waterbodem (0-7 cm of 0-10 cm) van de Brabantse Biesbosch aanzienlijk lager liggen dan de waarden die worden gebruikt bij normstelling. In de toplaag van de waterbodem (0-2 cm) blijkt dit niet alleen

TABEL II – Concentraties van AVS en SEM in gehomogeniseerde monsters uit de bovenste 10 cm van alle locaties, bemonsterd in november 1995 en juni 1996 (alle gehalten op drooggewicht-basis).

Locatie	Maand	AVS	SEM	Zn	Zn	Cd	Cd	Ni	Ni	Cu	Cu	Pb	Pb
		($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	(%)	($\mu\text{mol/g}$)	(%)	($\mu\text{mol/g}$)	(%)	($\mu\text{mol/g}$)	(%)	($\mu\text{mol/g}$)	(%)
Ruigt (A)	nov.	17,9	13,7	11,9	86,5	0,08	0,6	0,3	2,0	0,9	6,6	0,6	4,3
Bovenste Gat													
Van het Zand (B)	nov.	52,5	21,5	18,9	88,1	0,13	0,6	0,4	2,0	1,1	4,9	0,9	4,3
Rietplaat (C)	nov.	8,8	17,5	15,1	86,4	0,10	0,6	0,4	2,1	1,2	6,6	0,8	4,3
Gat van de Kerkslot (D)	nov.	10,3	16,6	14,3	86,2	0,09	0,5	0,4	2,1	1,1	6,8	0,7	4,4
Ruigt (A)	juni	9,5	10,5	8,9	84,6	< dl	–	0,3	2,9	0,8	7,1	0,6	5,4
Bovenste Gat													
Van het Zand (B)	juni	28,6	10,9	9,5	87,8	< dl	–	0,3	2,6	0,6	5,3	0,5	4,4
Rietplaat (C)	juni	9,1	15,6	13,2	84,8	< dl	–	0,4	2,6	1,1	7,3	0,8	5,3
Gat van de Kerkslot (D)	juni	7,2	14,7	12,5	85,0	< dl	–	0,4	2,6	1,1	7,3	0,8	5,1

te gelden voor Pb en Zn, maar ook voor Cu en Ni. Bepaling van metaalconcentraties in het poriewater op basis van het gehalte in de vaste fase en de K_d -waarde voor oppervlaktewater leidt dus tot onderschatting van de opgeloste metaalconcentraties, vooral in de toplaag. De vrij opgeloste metaalconcentratie kan echter aanzienlijk lager zijn dan de totaalcon-

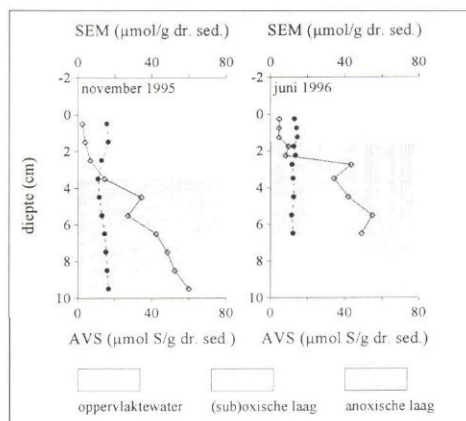
centratie, als gevolg van complexatie van zware metalen met anorganische (bijv. carbonaten en sulfides) en organische liganden (DOC). DOC, dat wordt gevormd bij afbraak van organisch materiaal, is in de regel in grote hoeveelheden aanwezig in waterbodems. Zo zijn in de bestudeerde kernen DOC-concentraties gemeten van 10 tot 60 mg/l, terwijl in het oppervlaktewater slechts 3 tot 5 mg/l DOC werd aangetroffen. Met name Cu en Pb kunnen sterk worden gemobiliseerd door DOC. Met behulp van het speciatieprogramma MINTEQ-A2 is berekend dat de zware metalen voor minder dan 5% als vrij tweewaardig ion aanwezig zijn in het poriewater. De relatief sterke mate van complexatie van zware metalen in het poriewater impliceert dat de biologische beschikbaarheid, en daarmee de toxiciteit, aanzienlijk geringer kan zijn dan men op basis van de totaal opgeloste concentraties aan zware metalen zou verwachten.



TABEL I – Gemiddelde verdelingscoëfficiënten (K_d) voor de waterbodem en het oppervlaktewater in de Brabantse Biesbosch (in l/g) en K_d -waarden vermeld door Stortelder et al. [1989]. Voor vergelijking met de waarden voor oppervlaktewater zijn de verdelingscoëfficiënten in de waterbodem vermenigvuldigd met een factor 1,5.

Locatie	Maand	Diepte (in cm)	K_d					Diepte (in cm)	K_d				
			Zn	Cd	Ni	Cu	Pb		Zn	Cd	Ni	Cu	Pb
Ruigt (A)	nov.	0-7	41	90	6,9	34	86	0-2	22	55	4,5	17	86
Bovenste Gat van het Zand (B)	nov.	0-10	55	133	10,3	25	99	0-2	28	152	4,7	24	190
Rietplaat (C)	nov.	0-10	75	180	9,3	49	120	0-2	41	126	6,1	46	210
Gat van de Kerkslot (D)	nov.	0-7	46	55	5,0	39	99	0-2	32	34	4,2	22	122
Ruigt (A)	juni	0-7	57	–	3,5	34	108	0-2	42	–	4,3	24	103
Bovenste Gat van het Zand (B)	juni	0-7	50	–	4,7	15	36	0-2	57	–	2,7	15	49
Rietplaat (C)	juni	0-7	94	–	6,8	36	138	0-2	99	–	6,0	25	132
Gat van de Kerkslot (D)	juni	0-7	93	–	6,9	51	142	0-2	123	–	5,8	54	143
Oppervlaktewater	juni		139	265	9,4	21	362						
Stortelder et al. (1989)			110	130	8,0	50	640						

Profielen van AVS en SEM
Bepaling van AVS en SEM vindt gewoonlijk plaats aan mengmonsters van de bovenste 10-20 cm van de waterbodem. Ook in het huidige onderzoek is op alle vier locaties een mengmonster gestoken van de bovenste 10 cm. De AVS- en SEM-gehalten van deze mengmonsters worden gegeven in tabel II. Wat opvalt is dat de SEM-fractie voor het grootste deel (85-90%) uit Zn bestaat. De waterbodem op locatie B heeft zowel in november als in juni een SEM/AVS-verhouding lager dan 1. De waterbodem op locatie A heeft een SEM/AVS-verhouding die ongeveer gelijk is aan 1, terwijl de waterbodem op de beide andere bemonsterde locaties (C en D) zowel in november als in juni te weinig AVS bevat om alle zware metalen te kunnen binden (SEM/AVS > 1). Op grond van deze resultaten zou kunnen worden geconcludeerd dat uitsluitend op de locaties



Afb. 4 - AVS- en SEM-profielen in het sediment op locatie B in november 1995 en juni 1996 (○ AVS; ● SEM).

C en D de waterbodem potentieel toxisch is met betrekking tot zware metalen. Echter, wanneer waterbodems gemiddeld (d.w.z. over de bovenste 10 cm) voldoende AVS bevatten voor binding van zware metalen, betekent dit niet per definitie dat de SEM/AVS-ratio in de toplaag ook kleiner is dan 1. Zo laat de verticale verdeling van AVS en SEM in het sediment van het Bovenste Gat van het Zand (locatie B; afb. 4) duidelijk zien dat de SEM/AVS-verhouding in de bovenste cm's van het profiel ruim boven de 1 ligt. De waterbodem van locatie A toont een zelfde beeld: de (sub)oxische laag bevat te weinig AVS om alle zware metalen te kunnen binden ($SEM/AVS > 1$), terwijl de anoxische laag wel voldoende AVS bevat voor volledige binding van de aanwezige zware metalen ($SEM/AVS < 1$). De variatie in de SEM/AVS-ratio met de diepte wordt veroorzaakt door diagenetische processen: oxidatie van sulfide in de (sub)oxische laag en productie van sulfide (door sulfaat-reductie) in de anoxische laag. Door deze processen neemt het AVS-gehalte toe met de diepte, vooral in de anoxische laag, terwijl het SEM-gehalte nagenoeg onafhankelijk is van de diepte (afb. 4). De variatie van de SEM/AVS-ratio met de diepte heeft belangrijke implicaties voor normstelling. Wanneer de waterbodem op locatie B zou worden beoordeeld op basis van een mengmonster (0–10 cm, zie tabel II), zou geconcludeerd worden dat deze bodem niet toxisch is met betrekking tot zware metalen. Deze conclusie is echter niet van toepassing op de toplaag (0–2 cm), waar de SEM/AVS-ratio groter is dan 1 (afb. 4). De toplaag is dus wel potentieel toxisch voor organismen. Dit voorbeeld illustreert dat, wanneer gebruik wordt gemaakt van mengmonsters die zowel de (sub)oxische toplaag als de anoxische laag beslaan, het AVS-concept absoluut niet geschikt is voor bepaling van de potentiële toxiciteit van waterbodems. SEM/AVS-

ratio's zijn alleen dan zinvol, als inzicht bestaat in het verloop van waarden in de verticaal.

Conclusies

- De vastlegging van zware metalen in zoetwaterbodems is principieel verschillend van die in oppervlaktewater. De metaalconcentraties in het poriewater worden niet alleen gecontroleerd door sorptieprocessen, maar ook door vorming van sulfideneerslagen en complexatie met anorganische en organische liganden.
- Verdelingscoëfficiënten in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch zijn lager dan die in het oppervlaktewater. Bijgevolg leidt bepaling van metaalconcentraties in poriewater op basis van de samenstelling van de vaste fase en de verdelingscoëfficiënt voor oppervlaktewater tot onderschatting van de actuele metaalconcentraties in het poriewater.
- De concentraties aan zware metalen worden niet in de gehele waterbodem gereguleerd door sulfideneerslagen. De (sub)oxische laag, die meestal slechts enkele cm's beslaat, bevat bij evenwicht geen sulfides. Gelet op de diepte-afhankelijke verdeling van sulfideneerslagen in de waterbodem is het gebruik van mengmonsters voor bepaling van gehalten aan AVS en SEM af te raden. Dit geldt zeker voor de inschatting van de potentiële toxiciteit van waterbodems voor zware metalen.
- Door seizoensafhankelijke veranderingen in de temperatuur van de waterbodem en de toevoer van organische stof verandert de snelheid van diagenetische processen voortdurend. Dit betekent onder meer dat de vorming van sulfides en daarmee de vastlegging van zware metalen door het jaar op verschillende dieptes in het waterbodemprofiel optreedt.
- Een groot deel van de waterbodem in de Brabantse Biesbosch bevat waarschijnlijk niet genoeg sulfides om alle zware metalen te binden. Voor de (sub)oxische toplaag (0–2 cm) is dit aangetoond op alle vier onderzochte locaties, terwijl voor drie van de vier onderzochte locaties (A, C en D) dit zelfs geldt voor de totale bemonsterde waterbodemkolom (0–10 cm). Een belangrijk deel van de zware metalen in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch komt dus voor in uitwisselbare (geadsorbeerde) vorm en is daardoor relatief eenvoudig beschikbaar.

Literatuur

- DiToro, D. M., Mahoney, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M. and Redmond, M. S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: The role of Acid Volatile Sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 1487-1502.
- Hark, M. H. C. van den (1995). *Waterkwaliteit van de Maas: Op koers?* RIZA nota 94.063.

Henneke, E., Luther III, G. W. en Lange, G. J. de (1991). Determination of inorganic sulphur speciation with polarographic techniques: Some preliminary results for hypersaline anoxic sediments. *Mar. Geol.* 100: 115-123.

Hoop, M. A. G. T. van den, Hollander, H. A. den en Kerdijk, H. N. (1995). *Spatial and seasonal variations of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments.* RIVM rapport 719101022.

Kooij, L. A. van der, Meent, D. van de, Leeuwen, C. J. van and Bruggeman, W. A. (1991). Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: application of the equilibrium partitioning method. *Water Res.* 25: 697-705.

Meulen, Y. A. M. van der, Winkels, H. J., Veenhuizen, D. R. en Zingstra, H. L. (1995). *Monitoringsplan voor het Nationaal Park de Biesbosch.* Flevobericht 365.

Rijkswaterstaat (1993). *Evaluatienota water 1993, aanvullende beleidsmaatregelen en financiering 1994-1998.* Ministerie van Verkeer en Waterstaat, RIZA en DGW.

Sonneveldt, H. L. A. (1993). *Onderzoek Noordelijk Deltabekken, Zuidrand: Modelleren van water- en bodemkwaliteit van de Brabantse Biesbosch.* Waterloorkundig Laboratorium T262.50.

Stortelder, P. B. M., Gaag, M. A. van der en Kooij, L. A. van der (1989). *Kansen voor waterorganismen: normstelling.* DBW/RIZA nota 89.016A.

Zwolsman, J. J. G. (1996). *Chemische kwaliteit van de rijkswateren.* Landschap 13(3): 133-144.

• • •