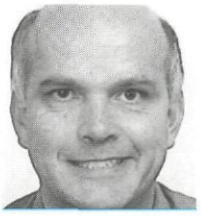


Meettechniek voor integrale beoordeling risico's zware metalen in waterbodems

JOS VINK, RIJKSINSTITUUT VOOR INTEGRAAL ZOETWATERBEHEER EN AFVALWATERBEHANDELING, AFDELING CHEMIE EN ECOTOXICOLOGIE
KEES MIERMANS, RIJKSINSTITUUT VOOR INTEGRAAL ZOETWATERBEHEER EN AFVALWATERBEHANDELING, AFDELING INFORMATIE EN MEETTECHNOLOGIE LABORATORIUM

Grote hoeveelheden sediment in het Nederlandse rivierengebied zijn verontreinigd met zware metalen. In de zoete wateren valt 73 procent van het slib onder klasse 2 of hoger. Hiervan behoort 22 procent tot klasse 4-slib. Deze klassering gebeurt op basis van totaalgehalten. Om de daadwerkelijke risico's van zware metalen te schatten moet echter een verband worden gelegd tussen de chemische beschikbaarheid (speciatie) en het biologische effect (opname). Tot op heden is deze koppeling niet goed gelegd vanwege ontbrekende of inconsistente bepalingsmethoden. De bij het RIZA ontwikkelde meetcel SOFIE meet speciatie in sediment en opname door organismen tegelijkertijd.

Zware metalen worden door sedimentbewonende organismen vrij gemakkelijk opgenomen en via de voedselketen doorgegeven aan hogere organismen. Om de opname van metalen te kunnen beschrijven ontbreekt het echter aan goede metingen van chemische beschikbaarheid in-situ. De chemische beschikbaarheid bepaalt namelijk in hoge mate de blootstelling en dus het risico van met metalen verontreinigd sediment. Vooral voor toplagen van sedimenten waarop of waarin zich organismen bevinden is het belangrijk te weten hoe verontreinigingen zich manifesteren in de afwisselende geoxideerde en gereduceerde zones (aangeduid met redox-conditie). Met name voor zware metalen is dit van groot belang. In de praktijk zijn in-situ metingen erg moeilijk uit te voeren. Vaak moet worden volstaan met gestoorde en aan lucht blootgestelde monsters. Vanwege de - aantoonbare - geochemische veranderingen die daardoor in het sediment optreden, moet ernstig getwijfeld worden aan de waarde en vertaalbaarheid van dergelijke metingen. Paradoxaal is echter dat geprotocolleerde bioassays (testen met organismen) juist worden voorgeschreven met gestoord en geoxideerd sediment. Het mag duidelijk zijn dat grote behoefte bestaat aan een gestandaardiseerde testmethode die deze problematiek ondervangt.

SOFIE: Sediment Or Fauna Incubation Experiment.

Bij het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling is de afgelopen drie jaar onderzoek verricht naar de kennishiaten op dit terrein. Het onderzoek leidde tot de ontwikkeling van een integrale meettechniek: SOFIE genoemd (Sediment Or Fauna Incubation Experiment). In deze meetcel worden chemisch beschikbare fracties in water/sediment-overgangen gemeten, zoals die zich voordoen onder ongestoorde condities. Bij de metingen wordt onderscheid gemaakt tussen de totaal opgeloste concentratie en de zogeheten vrije metaal-ionen. Het vrije ion is kort gezegd de meest beschikbare en de meest reactieve fractie. Het is van groot belang om deze fractie goed te kunnen meten, maar dat is tot op heden nog niet (goed) gelukt, zeker niet onder ongestoorde en zuurstofarme condities. Uniek van de SOFIE-methode is, dat de metingen plaatsvinden bij de heersende redox-condities van het sediment of sedimentlagen, en dat de metingen herhaaldelijk aan diezelfde lagen kunnen worden uitgevoerd. De methode heeft inmiddels in 23 landen een octrooi toegewezen gekregen (patent nrs. 1018200 en 02077121.8). Hoewel de meetcel thans ook wordt gebruikt voor overstromings-, bioturbatie- en reductie-experimenten, wordt in dit artikel vooral de combinatie met een blootstellingtest met organismen toegelicht.

De methode

De meetcel (zie foto) bestaat uit een buisvormig lichaam (20 cm diameter) dat voor de monstername wordt gebruikt. Bodem of sediment wordt - eventueel met het bovenstaande oppervlaktewater - ongestoord bemonsterd en vervolgens aan boven- en onderzijde afgesloten met dekplaten. Het ongestoorde monster is nu onderdeel van de meetcel. De cel wordt vervolgens uitgerust met electroden, meetsondes en micro-extractiekolommen. Hierbij bestaat de mogelijkheid om laagjes van slechts vijf millimeter dikte individueel door te meten en de speciatie van metalen in het poriewater te kwantificeren. Een meetsonde bestaat uit een PES-polymeer buisje (1 mm diameter, 50 mm lengte) met een glasfiber kern. Het polymeer is doorlatend voor deeltjes die kleiner zijn dan 0,1 µm. Poriewater dat het polymeer binnendringt, heeft dus een instantane microfiltratie ondergaan en is bovendien steriel. De glasfiber kern geleidt het poriewater over een geïntegreerde micro-uitwisselkolom (MIC). Een MIC bevat een kleine hoeveelheid zeer reactief polymeer op basis van diamino-acetaat. Mits juist gemodificeerd en met de juiste contacttijd zal de MIC de vrije metaalionen scheiden van alle overige fracties, zoals metaalchloriden, hydroxiden, carbonaten en DOC-gebonden metalen. De MICs worden vervolgens geëxtraheerd via een elutieprocedure waarbij uiteindelijk de vrije ion-activiteiten van metalen kunnen worden bepaald.

Een groot voordeel is dat de scheiding van vrije metalen en overige fracties plaatsvindt bij de redoxpotentiaal, zoals die zich in een specifieke sediment- of waterlaag voordoet. Het volume poriewater dat hiervoor nodig is, is zeer gering: circa één milliliter. De meting kan herhaaldelijk worden uitgevoerd, ook tijdens een blootstellingtest met sedimentbewonende organismen. Hierdoor kunnen tijdsafhankelijke veranderingen worden bestudeerd.

Bij het RIZA is eveneens geïnvesteerd in de analytische meetmethode en detectieapparatuur. De belangrijkste doelen hierbij waren het meten van zo laag mogelijke concentraties van

zo veel mogelijk elementen en stoffen in een zo klein mogelijk monstervolume. De concentraties van een grote hoeveelheid stoffen en elementen zijn onder gereduceerde omstandigheden erg laag. Veranderingen moeten dus betrouwbaar kunnen worden gemeten. Inductively Coupled Plasma MassaSpectrometrtie (ICP-MS) is voor de bepaling van zware metalen, arseen en andere elementen de meest geschikte analysetechniek. Voor de bepaling van anionen (nitraat, nitriet, sulfaat, fosfaat, chloride) in kleine monstervolumina, wordt gebruik gemaakt van een ion chromatograaf, uitgerust met een High Capacity analytische kolom. De detectie vindt plaats met behulp van een geleidbaarheidsdetector, voorafgegaan door chemische suppressie. Alle anionen worden op deze manier gelijktijdig, dus onder dezelfde condities, gemeten. De (porie)watermonsters worden direct na isolatie uit de meetcel via deze methoden geanalyseerd.

Chemische beschikbaarheid

Organismen die aan het water/sedimentmonster worden toegevoegd, zullen door hun graafgedrag en metabolisme hun omgeving gaan beïnvloeden. Hierdoor treden geochemische veranderingen op, die de beschikbaarheid van de verschillende metaalfracties beïnvloeden. De snelheden waarmee deze veranderingen optreden, bepalen direct het concentratieverloop van de verschillende metaalfracties. Het is van groot belang om deze snelheidsconstanten nauwkeurig en over een langere periode te meten, omdat alleen zo de tijdsafhankelijke blootstellingsconcentraties van de verschillende chemische fracties kunnen worden bepaald.

Biologische beschikbaarheid

Als de chemische beschikbaarheid en de veranderingen daarin tijdens de blootstelingstest bekend zijn, kan de accumulatie in organismen vrij eenvoudig worden geschat. Voor de bepaling van opname en uitscheiding van metalen door sediment-bewonende organismen wordt een twee-compartimentsmodel gebruikt:

$$dQ/dt = k_1\, C(t) - k_2 Q(t)$$

Het eerste compartiment stelt de externe omgeving voor (bijvoorbeeld poriewater concentratie C); het tweede compartiment is het organisme zelf (Q). Opname en uitscheiding vindt gelijktijdig plaats, echter met verschillende snelheden (k_1, resp. k_2). Het model kan dit met een hoge betrouwbaarheid berekenen, omdat per slot van rekening de externe concentraties, de verschillende metaalfracties en de veranderingen in deze fracties bekend zijn; als enige onbekende parameters blijven alleen nog de opname- en uitscheidingsconstante over. Het model wordt gevalideerd door tijdens de testen ook periodiek de interne gehalten van de organismen te meten.

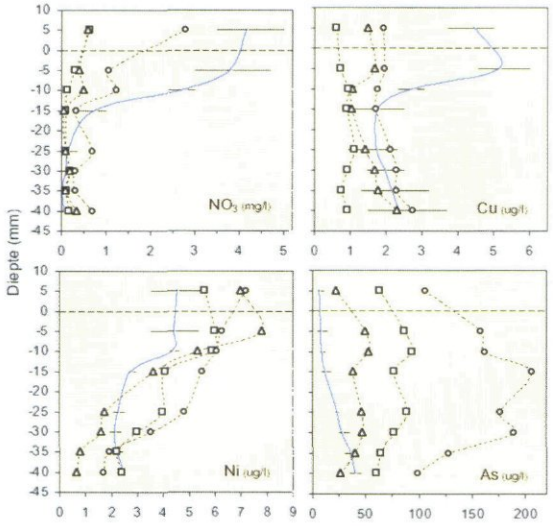
Veranderingen tijdens blootstelling

Voorafgaand aan een blootstellingtest wordt de evenwichtsituatie enkele malen bepaald. Voorbeelden van een aantal stoffen zijn weergegeven in afbeelding 1. Ook is weergegeven hoe deze concentraties veranderen als gevolg van de introductie van testorganismen (omwille van de duidelijkheid zijn slechts de concentraties na zeven, negen en 13 dagen weergegeven). Het nitraat-profiel laat zien hoe redox-condities over zeer korte afstand (mm-schaal) veranderen naar de diepte, dat wil zeggen van oxidatief naar reductief. Koper, een voor organismen essentieel metaal, wordt opgenomen waardoor concentraties dalen, dit in tegenstelling tot het niet-essentiële nikkel. Arseen wordt als gevolg van chemische oxidatie gemobiliseerd, waardoor concentraties in het poriewater spectaculair toenemen.

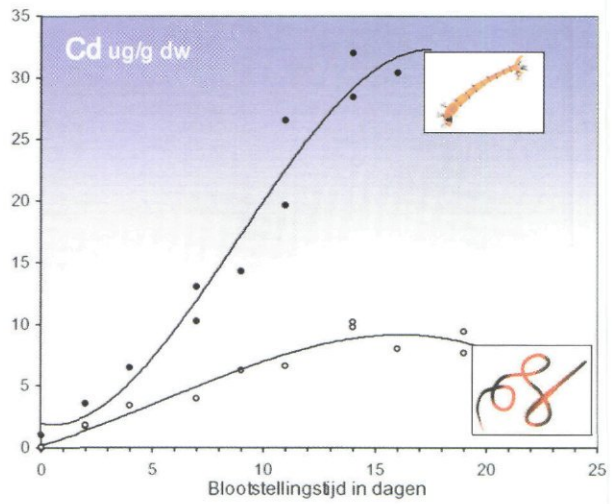
Tijdens de test worden periodiek enkele organismen uit de populatie verzameld voor analyse. Afbeelding 2 laat een voorbeeld zien van de accumulatie-patronen van de muggenlarf *Chironomus* en de worm *Limnodrilus* bij dezelfde blootstellingconcentraties van cadmium. De muggenlarf is duidelijk in staat om cadmium sneller en in grotere hoeveelheden op te nemen.

Niet alle elementen worden in dezelfde hoeveelheid en met dezelfde snelheid opgenomen. Ook de mate van uitscheiding is element-afhankelijk. De lichaamsconcentraties van de gemeten elementen nemen toe in de volgorde Cd - Ni ~ Cr - As - Cu - Pb - Mn - Zn - Fe - Ca. Uit massabalans-berekeningen volgt ook dat aanzienlijk meer werd opgenomen dan aanvankelijk in het porie- of oppervlaktewater aanwezig was. Voor cadmium was dit 18 maal de initieel opgeloste hoeveelheid. Voor nikkel, koper, zink en lood was dit respectievelijk $1^1/_2$, 4, 10 en 122 maal zoveel. Dit betekent dus dat relatief grote hoeveelheden metalen worden nageleverd uit de vaste fase van het sediment naar de opgeloste fase. Deze nalevering wordt deels veroorzaakt door het organisme zelf, dat door zijn graafgedrag in het

Afb. 1: Voorbeelden van tijdsafhankelijke concentraties in een water/sediment-overgang van 4 cm van een redox gevoelig macronutrient (linksboven), een essentieel metaal (rechtsboven), een niet-essentieel metaal (linksonder) en een niet-metaal (rechtsonder). De blauwe doorgetrokken lijn is de evenwichtssituatie. De stippellijnen zijn concentraties na zeven (driehoek), negen (vierkant) en 13 (cirkel) dagen na introductie van een populatie Limnodrilus *in het systeem.*



Afb. 2: Opnamecurven van de muggenlarf Chironomus *en de worm* Limnodrilus, *blootgesteld aan hetzelfde ongestoorde sediment.*



sediment de directe omgeving oxideert en daarmee metalen mobiliseert. De hoeveelheid biogeconcentreerd arseen is slechts 0,3 maal de oorspronkelijke opgeloste massa, hetgeen betekent dat opname van arseen niet werd gehinderd door te lage beschikbare fracties.

Hoeveel verontreiniging wordt opgenomen?

Om alle chemische en biologische metingen te analyseren en met elkaar in verband te kunnen brengen zijn de gegevens opgedeeld in zes data-sets: twee compartimenten (poriewater en oppervlaktewater) die weer zijn opgedeeld in drie chemische fracties (totaal opgelost, DOC-gebonden metalen + anorganische ionparen, en vrije ion activiteit). Voor elke set zijn modelsimulaties uitgevoerd. Een simulatie werd pas significant bevonden als de statistische fout kleiner was dan de waarde van de opname- en eliminatiesnelheid. Op deze manier kan dus worden bekeken welk compartiment en welke chemische fractie het duidelijkst bijdraagt aan de accumulatie in organismen. In de bovenstaande analyse is dus steeds in beschouwing genomen dat concentraties van de verschillende chemische fracties tijdens de blootstellingsperiode veranderen. Om het belang hiervan te onderstrepen zijn de gegevens ook doorgerekend met een één-compartimentsmodel. In dit model wordt de opgeloste concentratie constant verondersteld. De concentratie in het organisme Q wordt dan beschreven met $dQ/dt = a - kQ$ waarbij a de constante opnamesnelheid en k de eliminatiesnelheid voorstelt. Slechts drie combinaties doorstonden de statistische criteria. In tabel 1 zijn de resultaten weergegeven van deze drie sub-sets. In deze tabel is te zien hoe de afzonderlijke chemische fracties veranderen in het bovenstaande water en in het poriewater van het sediment. De combinaties die de kleinste standaardfout opleverden en als meest significant werden aangemerkt, zijn onderstreept. In tabel 2 zijn de beste 'descriptoren' uit tabel 1 weergegeven, met de bijbehorende opname- en eliminatiesnelheden. Opname van de metalen cadmium, koper, nikkel en zink kon het best worden beschreven met de vrij ion activiteit in het bovenstaand water. Lood-opname werd het best beschreven met de totaal opgeloste concentratie in het poriewater. Voor geen van deze metalen leverde het één-compartimentsmodel betrouwbare resultaten op. Men kan dus niet uitgaan van constante opname. Met andere woorden: het beschouwen van veranderende concentraties tijdens de blootstelling levert een aanzienlijke meerwaarde op voor de voorspelling van opname. Dat opname van arseen wel betrouwbaar met een één-compartimentsmodel werd beschreven, heeft te maken met het feit dat de concentraties op geen enkel moment limiterend waren voor opname (zie afbeelding 1).

Conclusies

De met de meetcel verkregen bevindingen leveren een grote bijdrage aan het begrip van (veranderingen in) chemische speciatie van zware metalen in natuurgetrouwe water/sediment-systemen en de opname ervan door organismen. De mate waarin organismen hun omgeving beïnvloeden en daarmee dus de chemische beschikbaarheid wijzigen, kan daadwerkelijk worden gemeten. Voor het uitvoeren van blootstellingstesten met organismen (bioassays) moet met dergelijke veranderingen dus rekening worden gehouden. Met mogelijke uitzondering van arseen en lood lijken de vrije metaalionen in het bovenstaande water vooralsnog de opname van de meeste metalen te reguleren. Hoewel het in dit geval gaat om sediment-bewonende organismen, waarbij men geneigd is een grote rol toe te kennen aan het poriewater van het sediment, is deze waarneming toch eenvoudig te verklaren: organismen die in sedimentgangen leven, irrigeren hun gangen met oppervlaktewater. Het contact met poriewater is dus gering. Bovendien is de concentratie van vrije metaalionen in het oppervlaktewater hoger dan die van het poriewater en levert dus een hogere bijdrage in de totale beschikbaarheid van vrije ionen. Al met al kan worden geconcludeerd dat een meetcel als SOFIE een zeer bruikbaar experimenteel middel is voor het uitvoeren van allerlei scenariostudies naar chemische speciatie, reductie, rijping of blootstelling aan organismen. Het kwantificeren van (veranderingen in) vrije ionconcentraties is zonder twijfel een grote stap voorwaarts bij het beoordelen van ecotoxicologische risico's van metalen in de (water)bodem. Op termijn kan deze kennis bijdragen aan beter gefundeerde kwaliteitscriteria voor bodems en sediment.

Tabel 1: Metaalconcentraties C (µg/l) en bijbehorende veranderingssnelheid k_0 (dag^{-1}). De onderstreepte waarden zijn combinaties die de beste voorspelling voor opname opleverden.

metaal	totaal opgelost in oppervlaktewater		vrije ion activiteit in oppervlaktewater		totaal opgelost in poriewater van sediment	
	$C_{i,\,oppw}$	k_0	$C_{act,\,oppw}$	k_0	$C_{i,\,pw}$	k_0
Cu	4.48	-0.180	<u>0.45</u>	<u>-0.380</u>	2.51	-0.095
Cd	0.078	+0.037	<u>0.025</u>	<u>-0.277</u>	0.052	+0.033
Ni	4.57	+0.020	<u>1.02</u>	<u>-0.042</u>	2.69	+0.039
Pb	0.298	+0.024	0.003	+0.047	<u>0.833</u>	<u>-0.015</u>
Zn	20.6	-0.020	<u>7.83</u>	<u>-0.034</u>	10.96	+0.114

Tabel 2: Opname- (k_1) en eliminatiesnelheden (k_2; dag^{-1}) met standaardfouten. C_i en k_0 zijn afgeleid uit tabel 1.

element	verklarende chemische fractie (2-compartimentmodel)	compartiment	k_1	se	k_2	se
Cu	vrije ion activiteit	oppervlaktewater	45.96	0.01	0.034	0.02
Cd	vrije ion activiteit	oppervlaktewater	20.16	0.01	0.032	0.04
Ni	vrije ion activiteit	oppervlaktewater	1.77	2.19	0.146	0.08
Pb	totaal opgelost	poriewater sediment	27.20	0.01	0.206	0.12
Zn	vrije ion activiteit	oppervlaktewater	30.57	0.01	0.390	0.17
	(1-compartimentmodel)		k	se	a	se
As	totaal opgelost	poriewater sediment	0.098	0.062	2.376	1.145

LITERATUUR

Miermans C. (1998). De bepaling van As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb en Zn in oppervlaktewater met behulp van ICP-MS. RIZA-rapport 97.197X.

Vink J. en J. Hendriks (1999). Zware metalen in sediment wel degelijk een ectoxicologisch risico. H_2O nr. 13, pag. 38-39.

Vink J. (2002). Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. Environmental Science & Technology 36/23, pag. 5130-5138.