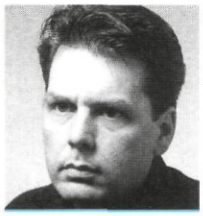


Is een verbetering van de metaalnormen voor de waterbodems mogelijk?

PATRICK VAN BEELEN, RIVM
WILLIE PEIJNENBURG, RIVM
GERARD VAN DEN BERG, RIZA

Metaalnormen voor de waterbodems zijn afgeleid met behulp van de evenwichtspartitiemethode. Aan deze methode kleven bezwaren. De meeste waterbodems in Nederland bestaan namelijk uit anaëroob sediment. Over het algemeen is sprake van een voortdurende flux van zink (gesorbeerd aan vaste deeltjes) uit het oppervlaktewater naar het bovenste deel van het sediment en vervolgens via diffusie naar het onderliggende anaërobe sediment. Doordat voortdurend nieuw sediment bezinkt, leidt de voortdurende flux van zink niet tot oneindig hoge zinkconcentraties in het sediment. In anaëroob sediment speelt naast de sorptie van zink aan vaste deeltjes ook de precipitatie van zink met sulfide een belangrijke rol. De partitiecoëfficiënten van zink tussen sediment en oppervlaktewater variëren enorm. Een betrouwbare methode om het totaalgehalte van zink te berekenen uit de opgeloste concentratie met behulp van fysisch-chemische parameters ontbreekt. Hieruit wordt dan ook geconcludeerd dat de evenwichtspartitiemethode over het algemeen niet bruikbaar is voor het afleiden van sedimentnormen van metalen uit aquatische normen. Het is aan te bevelen de metaalnormen voor de waterbodems op een overeenkomstige manier af te leiden als die voor de landbodems. Voor enkele metalen zijn nu voldoende toxiciteitsgegevens met in het sediment levende organismen beschikbaar.

De evenwichtspartitiemethode wordt gebruikt om uit een opgeloste concentratie in het water, een concentratie in het sediment of in de bodem te berekenen. Dit gebeurt met behulp van een evenwichtspartitiecoëfficiënt. Op deze manier werden uit kwaliteitsnormen voor water overeenkomstige kwaliteitsnormen voor bodem of sediment berekend. In de rapporten van de Gezondheidsraad, de Technische Commissie Bodembescherming, het RIVM en in wetenschappelijke publicaties werd gesteld dat de toepassing van de evenwichtspartitiemethode voor het afleiden van metaal normen voor de waterbodems niet goed mogelijk was[4].

Dit is een reden geweest om de evenwichtspartitiemethode nu ook te evalueren voor een metaal in sedimenten. Hiervoor werd een literatuuronderzoek verricht met als voorbeeld het metaal zink met als belangrijkste vragen:

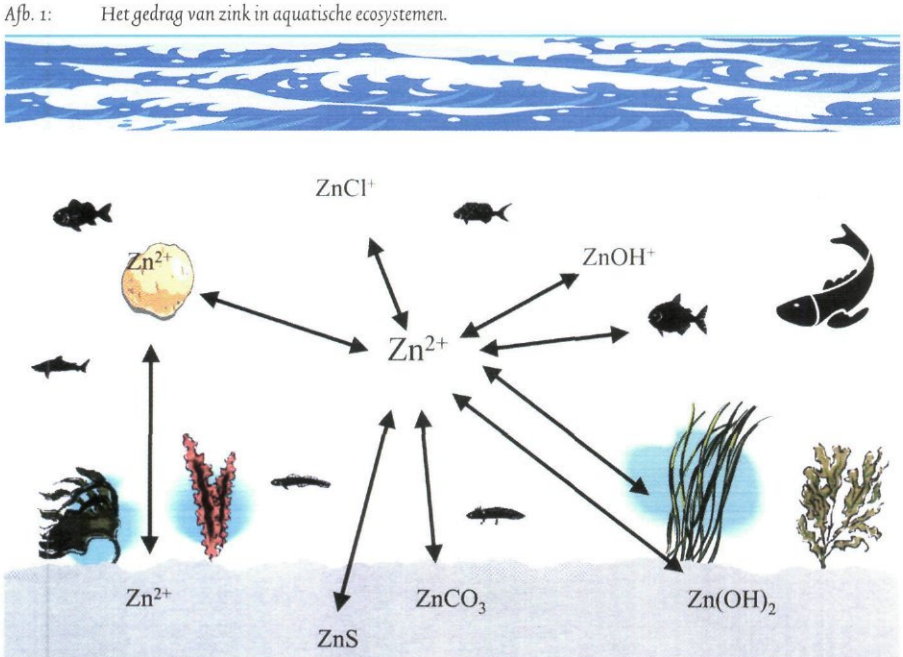
- Waardoor wordt het gedrag van zink in aquatische ecosystemen bepaald?
- Is de concentratie van zink in oppervlaktewater in evenwicht met de concentratie in anaëroob sediment of is er zelden evenwicht en is er over het algemeen een flux van zink naar of uit het sediment? Immers zonder evenwicht geldt de evenwichtspartitiemethode niet.
- Wat is de variatie van partitiecoëfficiënten van vrij zink tussen oppervlaktewater en anaëroob sediment onder laboratorium- en veld-omstandigheden en hoe worden deze partitiecoëfficiënten beïnvloed door fysisch-chemische parameters?

Wat bepaalt het gedrag van zink in aquatische ecosystemen?

Speciatie van zink in oppervlaktewater

Afbeelding 1 geeft een voorstelling van de speciatie van zink in een aquatisch ecosysteem met een waterbodem met een anaërobe laag. Links is het neerslaan en opwervelen van zink gebonden aan gesuspendeerde deeltjes in het water aangegeven. De Nederlandse waterbodems zijn vaak erg heterogeen van samenstelling, waardoor de gehalten van vervuilende stoffen in het sediment van plaats tot plaats sterk kunnen wisselen. De algenbloei in de Westerschelde is in staat om het zinkgehalte in het oppervlaktewater te doen dalen, omdat de algen zink nodig hebben voor hun groei en omdat ze de zuurgraad verlagen door opname van koolzuur. Daarnaast kan de concentratie van zink sterk wisselen door veranderingen in het emissietempo en het debiet van de rivier. De diffusie van zink uit een vervuilde waterbodem naar het oppervlaktewater levert over het algemeen een zeer kleine bijdrage aan de totale zinkvervuiling (opgelost en gebonden aan gesuspendeerde deeltjes) in het oppervlaktewater. Het opwervelen van vervuild sediment is veel belangrijker. De evenwichtspartitiecoëfficiënten zijn afhankelijk van het voorkomen van specifieke zinkverbindingen en -complexen in het betreffende water[5].

Afb. 1: Het gedrag van zink in aquatische ecosystemen.



Vastleggen van zink onder invloed van sulfide

Bij de anaërobe afbraak van organisch materiaal worden H_2S, Zn^{2+} en Fe^{2+} gevormd die omgezet worden in ZnS en FeS of FeS_2. Bij het toetreden van zuurstof aan het sediment worden MnS en FeS snel geoxideerd en kunnen ZnS en uiteindelijk ook FeS_2 geoxideerd worden, waarbij zink vrijkomt en Fe_2O_3 en sulfaat gevormd worden. Wanneer de afbraak van organisch materiaal toeneemt, wordt het zuurstof snel opgebruikt en kan sulfaat weer worden gereduceerd tot sulfide waarbij het zink weer wordt omgezet in sphaleriet. Het vrijkomen van zink hangt dus af van de hoeveelheid sulfide (uitgedrukt als 'acid volatile sulfide' (AVS)) en de hoeveelheid metalen (uitgedrukt als 'simultaneously extracted metals' (SEM)). Wanneer meer metaal werd toegevoegd dan AVS beschikbaar was in een vervuild sediment, dan kwamen metalen vrij in de volgorde ijzer, zink, cadmium en koper.

Wanneer het AVS-gehalte daalde door het toevoegen van zuurstof aan sediment uit de kromme Rijn, dan kwamen zink en cadmium vrij, terwijl nikkel, lood en koper gebonden bleven[2]. Het AVS-gehalte in 21 Nederlandse sedimenten varieerde van minder dan 0,1 tot 50 nmol/g sediment drooggewicht en varieerde met de diepte van het sediment en met het seizoen[1),6),7)]. Deze variaties kunnen te maken hebben met de hogere afbraak van organisch materiaal bij hogere temperatuur en met het optreden en afsterven van algenbloei, waarbij een grote stroom organisch materiaal op het sediment neerslaat en dus het AVS-gehalte kan toenemen. Daarnaast kunnen stromingen zorgen voor een grote toevoer van zuurstof, waardoor het AVS weer kan afnemen. Daling van temperatuur kan de consumptie van zuurstof door de bacteriën in het sediment verminderen, waardoor het AVS-gehalte ook in de winter kan afnemen[4)].

Samenvattend kan gesteld worden dat het gedrag van het essentiële element zink in aquatische ecosystemen in grote mate bepaald wordt door de groei van algen in het oppervlaktewater en de zuurstofconsumptie van bacteriën in het sediment. Op hun beurt zijn deze factoren weer afhankelijk van het seizoen en de lokale omstandigheden.

Zinkconcentratie in oppervlaktewater in evenwicht met de concentratie in anaëroob sediment?

Sorptie-evenwichten kunnen beschreven worden door onderstaande vergelijking, met een evenwichtspartitiecoëfficiënt (Kd) uitgedrukt in liter/gram. Deze wordt berekend door de concentratie van zink gebonden aan de vaste deeltjes (Cs uitgedrukt in milligram zink per kilo sediment of gesuspendeerd materiaal) te delen door de concentratie van zink in de waterfase (Cw uitgedrukt in microgram zink per liter water):

$$Kd = Cs/Cw$$

In de gemeten Kd-waarden van zink bestaat veel variatie, omdat deze afhangen van de samenstelling van de vaste fase, de zuurgraad en de opgeloste stoffen in de waterfase. Bij hogere zinkconcentraties kan de vaste stof verzadigd raken, waardoor de effectieve sorptie afneemt. De Freundlich isotherm beschrijft dit proces als volgt:

$$Cs = Kf\,Cw^n$$

De Freundlich constante Kf is vergelijkbaar met de evenwichtspartitiecoëfficiënt Kd. De waterconcentratie Cw wordt in deze vergelijking verheven tot de macht n. Wanneer n = 1, is de sorptie isotherm Kf = Kd, maar meestal is deze waarde kleiner dan 1, waardoor de sorptie afneemt bij hogere waterconcentraties. Het neerslaan of in oplossing blijven van kristallen kan beschreven worden met het oplosbaarheidsproduct Ks:

$$Ks = (Zn^{2+}) * (S^{2-})$$

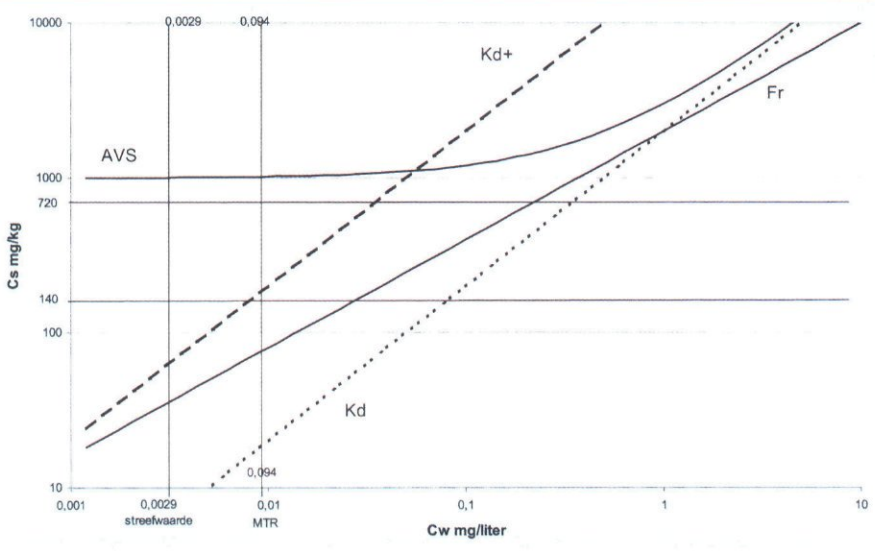
Afbeelding 2 geeft als voorbeeld een hypothetische situatie aan waarbij de zinkconcentratie gelijk is aan Cw uit de eerste twee formules. Hierbij wordt geen rekening gehouden met de verschillende opgeloste complexen van zink. Afbeelding 2 illustreert het verschil tussen sorptie-reacties (de rechte lijnen) en een precipitatie-reactie (de kromme lijn). Het valt op dat de concentratie van zink gebonden aan de vaste deeltjes Cs en ook de hoeveelheid ZnS in het sediment niet in de formule voorkomen. Voor precipitatie-reacties doet het er dus niet toe hoeveel zink in het sediment aanwezig is. Het enige wat van belang is, is de beschikbare concentratie sulfide die over het algemeen wordt uitgedrukt als AVS.

In afbeelding 2 zien we dan ook dat zowel bij de streefwaardeconcentratie van zink van 0,0029 als bij het MTR van 0,0094 milligram opgelost zink per liter een bijbehorende concentratie van 1000 milligram zink per kilo sediment berekend wordt. Dit is ruim boven de streefwaarde, het maximaal toelaatbaar risiconiveau en de interventiewaarde van respectievelijk 140, 620, of 720 milligram zink per kilo sediment[8)].

Afbeelding 2 laat duidelijk zien dat precipitatie van zink door AVS fundamenteel verschilt van de sorptie van zink aan sediment. In het concentratiegebied tussen de 0,001 en 0,1 milligram zink per liter blijft het gehalte aan zink in het sediment nagenoeg constant wanneer voldoende AVS aanwezig is. Onder deze omstandigheden kan zelfs bij relatief lage zinkconcentraties in het water, steeds meer zink aan het sediment gebonden raken.

Het is duidelijk dat in de meeste gevallen geen adsorptie-evenwicht bestaat tussen de concentratie van zink in het oppervlaktewater en anaëroob sediment. Over het algemeen loopt een flux van zink van het oppervlaktewater via het oppervlak van het sediment naar het onderliggende anaërobe sediment.

Afb. 2: Een illustratie van de theoretische evenwichtsrelaties tussen de waterconcentratie (in mg/liter) en het sedimentgehalte (in mg/kg) van zink. Het model Kd geeft aan hoe de concentratie in het sediment wordt bepaald door de concentratie in de waterfase wanneer de sorptievergelijking geldt met een relatief lage Kd van 2 liter/gram. Het model Kd+ geeft aan wat er gebeurt als Kd = 200 liter/gram. Het model Fr geeft aan wat er gebeurt als Kf = 200 liter/gram en n = 0,7 en de Freundlichvergelijking geldt. Het model AVS geeft aan wat er gebeurt als voldoende AVS aanwezig is om 1000 mg Zn/kg sediment neer te slaan. Wanneer het AVS is uitgeput, geldt de sorptievergelijking weer (hier getoond met Kd = 2 liter/gram).



oppervlaktewater

waterfase µg/liter	deeltjes mg/kg	Kd liter/gram
23	1137,5	50
		27
		79
		54
		133
1,9	275	146
11	331	30
		2
		316
		10
		230
		40
		170
< 2	23	> 12
< 2	37	> 19
		110

oppervlak sediment

waterfase µg/liter	deeltjes mg/kg	Kd liter/gram
65	1783	27
< 1	1345	> 1345
60	6630	111
7150	6630	1
		41
		139

* De onderstreepte getallen zijn berekend uit de literatuurgegevens[4].

Tabel 1. De partitiecoëfficiënten van zink in oppervlaktewater met gesuspendeerde deeltjes of aan het oppervlak van het sediment.

sediment poriewater

aëroob µg/liter	mg/kg	Kd l/g	anaëroob µg/liter	mg/kg	Kd l/g
200	1525	8	10	1525	153
50	893	18	10	893	89
80	567	7	10	567	57
6,5	824	127	65	824	13
6,5	1053	162	32,5	1053	32
6,5	986	152	32,5	986	30
19	1,2	23			
19	1,9	37			
			17	2,5	43
			6,9	15,1	104
			1	929,5	1560
			< 144	1150,5	> 8

* De onderstreepte getallen zijn berekend uit de literatuurgegevens[4].

Tabel 2. De partitiecoëfficiënten van zink in aëroob of anaëroob sediment.

Variatie van partitiecoëfficiënten van zink

Nederlands oppervlaktewater en sediment

Deze variatie werd onderzocht door middel van literatuuronderzoek naar de partitiecoëfficiënten van zink in Nederlandse oppervlaktewater en sedimenten. Tabel 1 geeft een overzicht van de gerapporteerde partitiecoëfficiënten van zink aan het gesuspendeerde materiaal en het oppervlak van het sediment.

Tabel 2 geeft partitiecoëfficiënten tussen het poriewater en de aërobe of anaërobe binnenkant van het sediment. Van een aantal studies zijn slechts de hoogste en laagste waarden genoteerd om te voorkomen dat de tabellen te groot werden.

Het literatuuroverzicht[2] geeft een minimale waarde van de partitiecoëfficiënten voor zink van 2 en een maximale waarde van 316 liter/gram aan waartussen inderdaad ook veel studies uit de tabellen 1 en 2 vallen. Uitzonderingen zijn een zeer lage Kd-waarde van 1 liter/gram aan het oppervlak van het sediment[3] en twee zeer hoge Kd-waarden van 1560 liter/gram[9] en groter dan 1345 liter/gram[6]. Samenvattend kan gesteld worden dat de variatie van partitiecoëfficiënten van zink groter is dan een factor 100. Onder anaërobe omstandigheden worden soms partitiecoëfficiënten groter dan 1000 liter/gram gevonden.

Conclusie en aanbeveling

De evenwichtspartitiemethode is over het algemeen niet geschikt voor het afleiden van sedimentnormen voor metalen uit aquatische normen. Bij het afleiden van de bodemnormen wordt de evenwichtspartitiemethode ook niet meer gebruikt, maar worden toxiciteitstesten met bodemorganismen uitgevoerd[5]. Het verdient dan ook aanbeveling om sedimentnormen voor metalen af te leiden uit toxiciteitstesten met organismen in sediment.

LITERATUUR

1) Buykx S., M. van den Hoop en J. Loch (2002). Dissolution kinetics of heavy metals in dutch carbonate- and sulfide-rich freshwater sediments. Journal of Environmental Quality nr. 2, pag. 573-580.

2) Nolting R., W. Helder, H. de Baar en L. Gerringa (1999). Contrasting behaviour of trace metals in the Scheldt estuary in 1978 compared to recent years. Journal of Sea Research nr. 4, pag. 275-290.

3) Postma J., M. Kyed en W. Admiraal (1995). Site specific differentiation in metal tolerance in the midge Chironomus riparius (diptera, chironomidae). Hydrobiologia nr. 2, pag. 159-165.

4) Van Beelen P., W. Peijnenburg en G. van den Berg (2003). Is de evenwichtspartitiemethode een betrouwbare procedure voor het schatten van de zink concentratie in anaëroob sediment uit de zink concentratie in oppervlaktewater? RIVM-briefrapport met achtergronddocumentatie voor dit artikel verkrijgbaar bij: P.van.Beelen@RIVM.nl

5) Van Beelen P., E. Verbruggen en W. Peijnenburg (2002). The evaluation of the equilibrium partitioning method using sensitivity distributions of species in water and soil or sediment. RIVM-rapport 607220005.

6) Van den Berg G., S. Buykx, M. van den Hoop en L. van der Heijdt (2001). Vertical profiles of trace metals and acid-volatile sulphide in a dynamic sedimentary environment: lake ketel, the Netherlands. Applied Geochemistry, nr. 7-8, pag. 781-791.

7) Van den Hoop M., H. den Hollander en H. Kerdijk (1995). Spatial and seasonal variations of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. RIVM-rapport 719101022.

8) VROM (1999). Setting integrated environmentalquality standards for substances in the Netherlands.

9) Zwolsman J., B. van Eck en C. van der Weijden (1997). Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: impact of seasonal variability. Geochimica Et Cosmochimica Acta nr. 8, pag. 1635-1652.