

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU

BILTHOVEN

Rapport nr. 711401 005

Evaluatie van door het RIVM gehanteerde partitiecoëfficiënten voor metalen.

R. Koops, J.J.M. van Grinsven, T. Crommentuijn,
M.A.G.T van den Hoop, F.A. Swartjes, P.R.G. Kramer
en W.J.G.M. Peijnenburg

november 1998

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat Generaal
Milieubeheer, Directie Bodem, project 711401

Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM),
Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, telefoon: 030 - 274 91 11, fax: 030 - 274 29 71

VERZENDLIJST

1. Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie Bodem, mr. A.B. Holtkamp
2. Plv. Directeur Generaal Milieubeheer dr. ir B.J.C. Zoeteman
3. Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie svs
4. Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie dwl
5. drs. N. de Wit, DGM-bodem
6. dr. ir. E.A. Boekhold, DGM-bodem
7. drs. C.A.J. Denneman, DGM-bodem
8. dr. ir. W. de Vries SC-DLO, Wageningen
9. ir. J. Bril AB-DLO, Wageningen
10. Directie RIVM
11. ir F. Langeweg
12. ir. R. Van den Berg
13. prof. dr.ir. H. Eijsackers
14. ir. A Bresser
15. drs. L. Kohsiek
16. dr. W.H. Könemann
17. drs. A. Aldenberg
18. dr. J. de Bruijn
19. dr. O. Klepper
20. ir. J. Lijzen
21. dr. D. van de Meent
22. drs. T. Traas
23. dr. ir. L. Wesselink
24. dr. ir. R. F. M. J. Cleven
25. Ir. H. J. van de Wiel
26. dr. ir. H. Bronswijk
27. dr. ir. F.A. Swartjes
28. drs. J. Willems
29. drs. A. Tiktak
30. dr. D.T.H.M. Sijm
31. prof. dr.C. J. van Leeuwen
32. dr. C. Versluijs
- 33-46 Auteurs
- 47 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 48 Bureau Rapportenregistratie
- 49 Bibliotheek RIVM
- 50 Depot van de Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 51-65 Bureau Rapporten beheer
- 66-73 Reserve exemplaren (8 stuks)

ABSTRACT

At the National Institute of Public Health and Environment (RIVM) partition coefficients or relations between the contents of trace metals and metalloids in the solid and solution phase, are commonly used for various type of research, e.g. derivation of toxicological risk levels and assessment of transport and accumulation in soils and surface waters. The partition behaviour of metals is complex and application of derived partition coefficients is subject to series of conditions. At the RIVM over 15 sets of partition coefficients have been used in the recent past for various applications. The background and the values of these partition coefficients sometimes showed large incompatibilities. These incompatibilities may lead to inconsistencies and systematic errors in research results. A critical evaluation of the partition sets led to the conclusion that for the soil compartment the available partition sets are not always suitable for application for Dutch environmental conditions. It was recommended that the total number of 10 soil sets needs to be brought back to 1 or 2, concentrating on Dutch field data, and taking into account at least the effects of pH, CEC and concentration level. For sediment there is a serious lack of good partition data. It was recommended to start new experimental research on sediments, in part motivated by the increasing environmental problems associated with mobilization and leaching of metals from dredged material.

INHOUD

VERZENDLIJST	2
SAMENVATTING.....	6
1. AANLEIDING EN DOELSTELLING.....	8
2. DEFINITIE EN TOEPASSING VAN PARTITIECOËFFICIËNTEN	9
2.1 HET PARTITIE CONCEPT.....	9
2.2 RELATIES TUSSEN HET PARTITIE EN SORPTIE CONCEPT	10
2.3 IMPLICATIES VAN DE EVENWICHTSVORWAARDE VOOR <i>K_p</i>	11
2.4 METAALFRACTIONERING IN DE VASTE FASE.....	12
2.5 AFHANKELIJKHEID VAN MILIEUCONDITIES	13
2.6 CRITERIA VOOR GEBRUIK <i>K_p</i> VOOR VERSCHILLENDE TOEPASSINGEN	14
2.7 SAMENHANG PARTITIE BODEM, SEDIMENT EN SUSPENSIE	17
2.8 KORT OVERZICHT VAN RELEVANTE (RIVM) RAPPORTEN	18
2.8.1 RIVM-rapportages	18
2.8.2 Niet-RIVM-rapportages	19
3. HUIDIGE TOEPASSING VAN <i>K_p</i> OP RIVM	20
3.1 LABORATORIUM VOOR WATER EN DRINKWATER	20
3.2 TOEPASSING <i>K_p</i> 'S BINNEN LABORATORIUM VOOR BODEM EN GRONDWATERONDERZOEK.....	21
3.3 TOEPASSING VAN <i>K_p</i> 'S BINNEN HET LABORATORIUM VOOR ECOTOXICOLOGIE.....	25
3.4 TOEPASSING <i>K_p</i> 'S BINNEN HET CENTRUM VOOR STOFFEN EN RISICOBEOORDELING	28
3.5 TOEPASSING <i>K_p</i> ' S BINNEN HET LABORATORIUM VOOR ANORGANISCH-ANALYTISCHE CHEMIE (LAC)	32
4. OVERZICHT EN EVALUATIE VAN HUIDIGE <i>K_p</i> SETS.....	34
4.1 <i>K_p</i> -WAARDEN ZWARE METALEN MOMENTEEL IN GEBRUIK OP RIVM.....	34
4.1.1 Hoop en Janssen e.a Van den. sets	34
4.1.2 Van den Berg-Roels set.....	34
4.1.3 Tukkers-Roelofs set	35
4.1.4 Elzinga set.....	35
4.1.5 Bril set.....	35
4.1.6 Baes set	35
4.1.7 Buchter set.....	36
4.1.8 Bockting bodem set	36
4.1.9 Stortelder set	36
4.1.10 Bockting suspensie set.....	36
4.1.11 Venema-Koelmans set	37
4.1.12 Bockting sediment set.....	37
4.1.13 Yland-Smedes marien suspensie set	37

4.1.14 Venema zoet sediment set.....	37
4.1.15 Yland marien sediment set.....	37
4.2 KWALITATIEVE VERGELIJKING VAN DE <i>KP</i> SETS	41
4.3 KWANTITATIEVE VERGELIJKING VAN DE <i>KP</i> SETS DOOR CORRELATIEANALYSE.....	42
4.4 KWANTITATIEVE VERGELIJKING VAN DE <i>KP</i> SETS DOOR REGRESSIEANALYSE	45
4.5 RELATIE VAN <i>KP</i> MET EIGENSCHAPPEN VAN DE VASTE FASE EN DE OPLOSSING.....	48
4.6 DE ONZEKERHEID VAN <i>KP</i>	49
5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN VOOR BETER GEBRUIK VAN <i>KP</i>.....	50
5.1 SAMENVATTING VAN BEVINDINGEN PER <i>KP</i> SET IN GEBRUIK OP HET RIVM.....	50
 LITERATUUR	 54
BIJLAGE 1 BESCHRIJVING OP DE VOOR DIT RAPPORT GEBRUIKTE <i>KP</i> SETS IN TABEL 4.1	57
BIJLAGE 2 NOTITIE PARTITIECOËFFICIËNTEN, FEBRUARI 1998.....	71
BIJLAGE 3 OECD CRITERIA VOOR BEOORDELING VAN EXPERIMENTEN WAARMEE PARTITIE COËFFICIËNTEN ZIJN AFGELEID.....	84

SAMENVATTING

De mobiliteit en biobeschikbaarheid van metalen en metalloïden in bodem en oppervlaktewater wordt sterk bepaald door de partitie van deze stoffen over de vloeibare en vaste fase. Voor eenduidige interpretatie van onderzoek naar toxische effecten van zware metalen op organismen en de verspreiding van metalen in het milieu, als ook de vertaling van onderzoeksresultaten naar beleid en normstelling, is het van belang dat de gebruikte partitierelaties goed onderbouwd zijn en in brede kring zijn geaccepteerd. Echter het partitiedrag van zware metalen en metalloïden is complex door de meervoudige afhankelijkheid van eigenschappen van de vaste en de vloeibare fase.

Uit een inventarisatie blijkt dat op het RIVM in het recente verleden een 15-tal verschillende partitievoëfficiënten, of de daarmee samenhangende sorptierelaties, zijn gebruikt voor uiteenlopende toepassingen voor m.n. cadmium, chroom, koper, lood, nikkel, zink en arseen. Verkeerd of onvoldoende gemotiveerd gebruik van partitierelaties in onderzoek naar mobiliteit en effecten van metalen kan leiden tot inconsistentie van resultaten en tot problemen bij opstelling en toetsing van beleid in de praktijk. Uit een kritische evaluatie en onderlinge vergelijking van de op het RIVM gebruikte partitierelaties, blijkt dat er, met name voor het compartiment bodem, sprake is van een te grote en onvoldoende gemotiveerde diversiteit van partitie-relaties. Problemen met tot op heden gebruikte partitiedata zijn de zwakke of onduidelijke theoretische of kwantitatieve onderbouwing, en de slechte vergelijkbaarheid met, voor Nederlandse omstandigheden, relevante referentiegegevens. Aanbevolen wordt om voor toepassingen voor het compartiment bodem op de nationale schaal of voor het nationale milieubeleid, het aantal te gebruiken sets terug te brengen tot 1 á 2; geschikte basis hiervoor lijkt te zijn recent door het RIVM uitgevoerd partitieonderzoek op in het veld verzameld bodemmateriaal. Probleem hierbij is wel het ontbreken van gegevens voor kwik en zeldzamere metalen en metalloïden, als antimoon, beryllium, cobalt, molybdeen, seleen, thallium en vanadium.

Voor sediment blijken er nauwelijks betrouwbare partitierelaties te zijn. Dit is een majeur probleem bij effectstudies en verspreidingsstudies in oppervlaktewater. Verder zijn er ook geen goede partitierelaties beschikbaar voor studies naar verspreiding en effecten van metalen na het op land zetten van sediment. Aanbevolen wordt om op korte termijn nieuw partitieonderzoek voor sediment te starten. Voor partitie tussen suspensie en oppervlaktewater lijken de veel gebruikte Stortelder data nog steeds afdoende.

Het is van belang om partitie-coëfficiënten of relaties te corrigeren voor afhankelijkheid van pH en CEC, of i.p.v. CEC voor kleigehalte en organisch stof gehalte. Voor verspreidingsstudies en ook voor toepassing van deze partitiegegevens in het hogere concentratiebereik van de Interventiewaarde, is het van belang dat rekening wordt gehouden met de concentratieafhankelijkheid van de partitievoëfficiënt, bijv. door combinatie met Freundlich-isothermen afgeleid uit batch partiestudies.

De conclusies van deze studie werpen vragen op t.a.v. eerder gemaakte keuzes voor gebruik van partitierelaties o.a. voor modelstudies naar accumulatie en uitspoeling van metalen, Integrale Normstelling, de afleiding van de interventiewaarde bodem en de berekening van emissiereductiedoelstellingen. Hierbij moet worden opgemerkt dat deze keuzes zijn gemaakt op een tijdstip dat betere of andere informatie niet voorhanden was. Gezien het beperkte en verkennende karakter van deze vergelijkingsstudie, zullen de consequenties van eventuele verkeerde keuzes van partitierelaties nader besproken moeten worden per toepassing en in overleg met betrokken beleidsdirecties van DGM en met andere onderzoeksinstituten (RIZA, RIKZ en Staringcentrum). Mocht er besloten worden tot herziening van eerder gebruikte partitierelaties dan is het van belang dat ontwikkeling van nieuwe partitierelaties in samenwerking en samenspraak met de verschillende belanghebbenden wordt uitgevoerd.

1. AANLEIDING EN DOELSTELLING

Breed toepasbare en geaccepteerde relaties welke de partitie van zware metalen beschrijven tussen vaste en vloeibare fase in de bodem of in het oppervlaktewater zijn o.a. van belang voor de berekening van:

- mobiliteit: bijvoorbeeld voor de modellering van verspreiding van zware metalen in de bodem, grondwater en oppervlaktewater
- (bio)beschikbaarheid: bijvoorbeeld voor analyse van effecten van zware metalen op de aquatische en terrestrische organismen en afleiding van risiconiveaus indien er geen ecotox data aanwezig zijn.

De partitie relaties zijn ondermeer afhankelijk van de samenstelling van de vaste fase (hoeveelheid en aard van organische stof, kleimineralen en sesquioxiden) en de vloeibare fase, (pH, concentratie en aard van organische en anorganische complexvormers, zoutsterkte).

Op het RIVM worden partitie coëfficiënten, of de daarmee samenhangende sorptierelaties, voor uiteenlopende studies (hfd. 3) gebruikt (Van de Meent e.a.; 1990, Van den Berg en Roels, 1991; Swartjes e.a. 1994; Tiktak e.a. 1997; Crommentuijn, 1997). Afhankelijk van de doelstelling en randvoorwaarden van deze studies zijn partitie relaties afgeleid of uit andere studies overgenomen. Het gevolg is dat er binnen het RIVM meerdere sets naast elkaar toegepast worden. Gebruik van verschillende partitie-relaties is niet altijd voldoende gemotiveerd en kan leiden tot inconsistentie van de resultaten van de verschillende studies.

De doelstelling van de hier gerapporteerde studie is meerledig:

1. inventarisatie en beschrijving van de meest relevante partitie en sorptie relaties, m.n. die momenteel op het RIVM worden gebruikt;
2. motivering van gebruik van specifieke sets in relatie tot de specifieke toepassing;
3. kritische evaluatie en onderlinge vergelijking van de individuele partitie relaties;
4. aanbevelingen voor betere afstemming en keuze van de beschikbare partitie relaties in de vorm van een richtlijn voor gebruik van deze relaties.

In geval dat deze rapportage aanleiding geeft tot een andere keuze voor gebruik van een partitie relatie dan de huidige, kan dit gevolgen hebben voor eerder gerapporteerde risiconiveaus of kwaliteitsnormen voor metalen (bijv. interventiewaarden), en modelmatige schattingen van verspreiding van zware metalen en/of effecten van zware metalen op organismen. Het spreekt voor zich dat daadwerkelijke bijstelling of afwijzing van momenteel breed geaccepteerde of in gebruik zijnde partitie-sets een aanvullende discussie vereist met de beleidsdirecties van DGM en met andere onderzoeksinstituten (RIZA, RIKZ en Staringcentrum).

2. DEFINITIE EN TOEPASSING VAN PARTITIECOËFFICIËNTEN

2.1 Het partitie concept

De partitiecoëfficiënt geeft de verdeling van een stof over twee fasen. Dit rapport richt zich uitsluitend op de verdeling van zware metalen (en enkele metalloïden) over de vaste fase en de waterfase. De definitie impliceert dat de partitiecoëfficiënt (K_p) gelijk is aan de verhouding van de totale concentratie van de stof in de vaste fase (C_s) en de totale concentratie (idealiter bij evenwicht; (C_e) in de vloeibare fase.

$$K_p = C_s / C_e \quad (\text{L / kg}) \quad (1)$$

De vaste fase kan bestaan uit in water gesuspendeerd (zwevend) materiaal, onderwater bodem (sediment) of de vaste fase van de bodem. De vloeibare fase kan bestaan uit onbehandeld poriewater, oppervlaktewater of uit, ten behoeve van het (partitie-) experiment, toegevoegd water of zoutoplossing.

Zowel voor C_s als voor C_e kunnen verschillende fracties worden ingevuld. Voor C_s wordt in sommige gevallen het totaal gehalte, in andere gevallen alleen de "uitwisselbare fractie" gehanteerd. Aangezien in de regel de biobeschikbare of mobiele fractie berekend wordt vanuit het (gemeten) totaal gehalte is het zinvoller de K_p te baseren op dit totaalgehalte. De meest relevante fractie voor C_e hangt mede af van de doelstelling. Voor berekening van verplaatsing van stoffen is de *totale fractie* in het porie- of grondwater relevant, ongeacht de vorm waarin deze zich in de mobiele fase bevindt. Voor de bepaling van ecologische effecten ligt dit aanzienlijk gecompliceerder, daar ieder organisme een eigen specifieke wijze van opname van metalen heeft. In het algemeen kan echter worden gesteld dat de *eventueel beschikbare fractie* in poriewater de beste relatie met effecten op ecosystemen heeft. Deze fractie bestaat uit het vrije metaal ion (hierbij is de activiteit van het metaal in oplossing van groot belang) en tevens uit de gecomplexeerde species die op de tijdsschaal van de opnameprocessen instabiel zijn in termen van het kunnen naleveren van door organismen opgenomen metaalionen. Dit laatste kan het geval zijn voor bijvoorbeeld chloride'complexen', gehydrateerde ionen, maar ook een gedeelte van het aan DOC gebonden metaal. Met andere woorden: de meer stabiele metaalcomplexen in oplossing dragen bij aan transport van metalen in de bodem en grondwater, maar zullen niet of nauwelijks bijdragen aan effecten op ecosystemen.

In de literatuur is niet altijd duidelijk is of er sprake is van de totale fractie in oplossing of slechts een gedeelte hiervan (deze laatste fractie is te verkrijgen door filtreren van een watermonster; dit heeft echter als nadeel dat nalevering van metaalionen, op de tijdsschaal van de opnameprocessen, niet wordt beschouwd). Bovendien zal een partitievoefficient of sorptievergelijking in de meeste gevallen gebaseerd zijn op een combinatie van meetgegevens, waarbij voor C_e verschillende type fracties in oplossing gebruikt zijn. Om deze redenen wordt in deze studie niet verder ingegaan op de nadere betekenis van C_e . Bovendien wordt ter bepaling van de geschiktheid van de partitievergelijkingen voor de diverse doelstellingen, het "type" C_e niet als criterium gehanteerd.

De K_p 's moeten als een puntmeting worden beschouwd, zolang niet gespecificeerd is voor welke omstandigheden de partitie is vastgesteld of op welke wijze de partitie van deze omstandigheden afhangt. Belangrijke factoren zijn de methode waarmee C_s is bepaald, de experimentele condities, zoals pH, temperatuur, zoutsterkte en de gewichtsverhouding tussen vaste fase-vloeibare fase (L/S) en de metaal concentratie.

2.2 Relaties tussen het partitie en sorptie concept

De term partitiecoëfficiënt wordt nogal eens verward met andere termen als distributie factor (of coëfficiënt), sorptieconstante, adsorptieconstante maar is daar ook mee verwant. De essentie van het verschil is dat in het begrip partitie geen enkele relatie wordt gelegd naar de onderliggende fysisch chemische processen. Partitie is niets meer dan de waargenomen verdeling van een stof over twee fasen. Het gebruik van de term distributie factor is sterk gekoppeld aan geretardeerd transport van stoffen, en richt zich op verdeling welke leidt tot mobiliteit en uitspoeling van stoffen. De adsorptie constante is sterk gekoppeld aan specifieke en niet-specifieke binding van stoffen aan reactieve oppervlakken. Sorptie is een verzamelterm van bindingsprocessen, welke ruimer is dan adsorptie en ook processen als precipitatie of incorporatie kan omvatten (In het navolgend wordt met sorptie dan ook vaak impliciet adsorptie bedoeld). Een ander verschil is dat sorptie meestal wordt onderzocht als functie van de metaalconcentratie, hetgeen dan een sorptie isotherm oplevert, terwijl partitie een typische puntmeting is, d.w.z. geldt voor één concentratie. Het K_p -concept en het sorptie-concept kunnen echter gekoppeld worden, want de helling van een gelineariseerde sorptie-isotherm is in feite de K_p voor verdeling van een stof over de vaste fase en een waterige fase. Meestal zal een sorptie isotherm voor zware metalen niet lineair van vorm zijn, en is de K_p een vereenvoudigde voorstelling van het verdelingsproces. Uit de veelvuldig gebruikte Freundlich type adsorptie isothermen:

$$C_s = K_f C_e^n \quad (\text{kg} / \text{L}) \quad (2)$$

Met C_s is de concentratie in de vaste fase en C_e is de concentratie in oplossing en met K_f als de Freundlich constante en n als de Freundlich exponent. Uit vergelijking (1) en (2) kan eenvoudig een K_p worden afgeleid:

$$K_p = K_f C_e^{(n-1)} \quad (\text{L} / \text{kg}) \quad (3a)$$

$$K_p = K_f^{1/n} C_s^{(1-1/n)} \quad (\text{L} / \text{kg}) \quad (3b)$$

Vergelijking (3) laat zien dat K_p als een functie van C_e , of C_s geschreven kan worden. Voor metalen ligt n typisch tussen 0.5 en 1. Voor $n=0.75$ neemt K_p af met een factor 1.8 bij een concentratie toename met een factor 10.

2.3 Implicaties van de evenwichtsvoorwaarde voor K_p

De K_p geeft idealiter een evenwichtverdeling weer, omdat K_p dan niet meer afhankelijk is van de reactietijd is en dus minder conditioneel. De experimentele vaststelling van het optreden van evenwicht is echter arbitrair.

In het laboratorium worden sorptie- en partitie experimenten veelal opgezet als batch-experimenten (schudproeven). Aan een bepaalde hoeveelheid grond wordt een bepaalde hoeveelheid oplossing toegevoegd die achtergrondselektrolyet en oplopende metaalconcentraties bevat. Het geheel wordt gedurende 24 à 48 uur geschud. Door centrifugeren wordt de vaste fase van de vloeibare fase gescheiden. Het verschil in metaalconcentraties in de vloeistoffase vóór en na het schudden is een maat voor het aandeel gesorbeerd (tevens kan de vaste fase ter controle geanalyseerd worden). In de meeste studies wordt verondersteld dat het gesorbeerde aandeel overeenkomt met de totale hoeveelheid vastgelegd metaal in de vaste fase. Het reeds aanwezige metaal aandeel (initieel aandeel) wordt meestal veronachtzaamd. Deze aanname geldt indien de toegevoegde metaalhoeveelheden veel groter zijn dan de hoeveelheid initieel aanwezig metaal in de bodem. De omstandigheden in het laboratorium zoals temperatuur, pH, elektrolyetconcentratie, verhouding grond/vloeistof kunnen nauwkeurig ingesteld en bewaakt worden.

In veldmetingen wordt meestal een veldvochtig bodemonmonster genomen. De in situ partitie kan worden bepaald nadat, bijv. door centrifugeren of filtratie, de vaste fase en waterfase zijn gescheiden. De pH, zoutsterkte, verhouding vaste fase/ vloeibare fase, temperatuur tijdens monsternamen zijn een momentopname en kunnen bovendien tussen monsternamen en K_p bepaling veranderen. Hierdoor zijn de milieucondities waarbij de K_p in situ is bepaald niet altijd eenduidig.

Wanneer experimenteel een sorptie-isotherm of K_p wordt bepaald, wordt over het algemeen waargenomen dat na 24 uur de snelheid van concentratieveranderingen sterk afneemt. Hinz en Selim (1994) laten zien dat concentratie veranderingen tussen 1 dag en 4 weken sterk ondergeschikt zijn aan die in de eerste 24 uur. Niettemin wordt algemeen waargenomen dat “lab- K_p ’s” gebaseerd op batch experimenten in het laboratorium 5 tot 10 maal lager zijn dan “veld- K_p ’s” gebaseerd op in situ poriewater en vaste fase concentraties (Elzinga et al, 1997), hetgeen deels wordt verklaard door de traagheid van vastleggings en vrijzettingsprocessen (Klepper e.a., 1997) en het suspensiedichtheids-effekt (Morel and Gshwen, 1987; Higgo en Rees, 1986).

Het gebruik van sterkere extractiemiddelen dan water of verdunde zoutoplossingen om de K_p voor partitie tussen waterfase en de vaste fase te bepalen anticipeert in feite op de veronderstelde traagheid van het verdelingsproces. Wanneer het extractiemiddel bijv. ook metaal vrijzet dat geïncorporeerd was in de organische fractie, dan wordt bij gebruik van deze K_p gesuggereerd dat dit metaal ook beschikbaar kan komen voor bijv. opname door organismen of voor transport via de waterfase. Dit betekent ook dat het naleverend (of bufferend) vermogen van de bodem om de waargenomen opgeloste metaalconcentratie te handhaven hoger wordt ingeschat dan de grootte van de metaal fractie die feitelijk binnen 24 of 48 uur kan worden geëxtraheerd met een waterige oplossing die qua samenstelling gelijk is aan het in situ poriewater.

2.4 Metaalfractionering in de vaste fase

Het gehalte in de vaste fase kan betrekking hebben op een totaalgehalte (verkregen na een destructie) of een gesorbeerd gehalte overeenkomend met een hoeveelheid metaal die vrijkomt na toevoeging van een extractiemiddel. In de praktijk wordt een groot aantal verschillende extractiemiddelen toegepast, welke gericht zijn op het vrijmaken van één specifieke fractie of van meerdere fracties van het metaal in de vaste fase. In theorie kan een groot aantal metaalfracties onderscheiden worden; in volgorde van toenemende stabiliteit en dus afnemende oplosbaarheid

1. water oplosbaar metaal; deze fractie kan worden bepaald door extractie met water, eventueel op dezelfde pH en zoutsterkte (bijv. 0.01 M CaCl_2) gebracht als het oorspronkelijk watermilieu;
2. niet specifiek (uitwisselbaar) gebonden metaal; deze kan worden vrijgezet door extractie met een zout of zwak-zuur extractie middel (bijv. 1 M NH_4NO_3);
3. specifiek gebonden metaal (aan organische stof, carbonaten, (hydr)oxiden); deze fractie kan worden vrijgezet door extractie met een sterke oplossing van een zwak ligand (1 M NH_4OAc) of met zwakke oplossingen van een sterk ligand (bijv. 0.025 M NH_4EDTA), of een sterk specifiek sorberend metaal (bijv. LaCl_3);
4. metaal geïncorporeerd in de organische fractie van de vaste fase; deze fractie kan *worden* vrijgezet door extractie met een milde destructie met bijv. H_2O_2 of pyrofosfaat.;
5. metaal geïncorporeerd in de amorfe oxide fractie: de metaal fractie ingebouwd in Mn-oxiden kan worden vrijgezet door extractie met 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ + 1 M NH_4OAc . De fractie in de amorfe Fe-oxiden door extractie met bijv. 0.2 M NH_4 -oxlaat buffer bij pH 3.25
6. metaal geïncorporeerd in de kristallijne oxide fractie: deze fractie kan worden vrijgezet door extractie met bijv. 0.2 M NH_4 -oxlaat buffer bij pH 3.25 + 0.1 N Ascorbinezuur
7. metaal geïncorporeerd in de roosters van kleimineralen en primaire silicaten: deze fractie kan worden vrijgezet door een destructie met een mengsel van geconcentreerd HClO_4 en HNO_3 of van HF en HClO_4
8. metaal geïncorporeerd in sulfiden; deze fractie is alleen van belang in anaerobe milieu;

De genoemde extractiemiddelen zijn goeddeels ontleend aan Sauerbeck en Lübben (1991) en hebben betrekking op een sequentiële extractie, m.a.w. de genoemde extractiemiddelen zijn niet specifiek voor de beschreven fractie, maar zetten ook de meer oplosbare fracties vrij. De relatieve grootte van de fracties en dus ook de Kp , wordt vanzelfsprekend sterk bepaald door de samenstelling van de vaste fase, en dus ook door de grootte, aard en historie van exogene metaal belasting.

2.5 Afhankelijkheid van milieucondities

Relevante milieucondities welke de partitie van metalen bepalen zijn:

1. de pH; deze bepaalt de lading van reactieve oppervlakken, het proton kan concurreren met metaalionen voor sorptieplekken en de pH heeft een grote invloed op de speciatie (en soms precipitatie) van het metaal in oplossing. De richting van het pH-effect is niet vooraf voorspelbaar doordat effecten tegengesteld zijn (Elzinga et al, 1997). Meestal zal de K_p toenemen met toenemende pH door toename van de oppervlakte-ladings-dichtheid;
2. de aanwezigheid van anorganische en organische complexvormers; in principe worden metaal complexen niet geadsorbeerd en zal de K_p afnemen met toenemende concentratie van complexvormers. De complexvorming is pH afhankelijk; bij toenemende pH zal de complexvorming toenemen. De vorming van organische complexen treedt vooral op bij metalen welke specifiek gebonden worden zoals Cu en Pb;
3. de redoxpotentiaal; bij afnemende redoxpotentiaal zal het reactieve oppervlak afnemen door het in oplossing gaan van Fe- en Mn-oxiden; bovendien kan er sulfide gevormd worden, indien er SO_4 , organische stof en bacteriën aanwezig zijn. Sulfide is een sterke complexvormer en kan neerslag vormen. Het netto effect op K_p is niet a priori voorspelbaar;
4. zoutsterkte; bij toenemende zoutsterkte (bijv. in het mariene milieu) worden de diffuse dubbellen ingedrukt en nemen de activiteitscoëfficiënten af, welke effecten beide tot lagere K_p 's zullen leiden. Bovendien neemt de kans op uitvlokken van organische liganden toe;
5. de aanwezigheid van andere metaalionen; andere metaalionen kunnen concurreren voor dezelfde adsorptieplaatsen. Hogere concentraties van andere metaalionen zullen dan ook meestal leiden tot lagere K_p 's. Bekend is de concurrentie tussen Cd en Ca voor geladen bindingsplekken (Chardon, 1984);
6. de grond/vloeistof verhouding; De K_p neemt toe bij lage grond/vloeistofverhoudingen. Een verklaring voor dit verschijnsel (het suspensiedichtheids-effect; Morel and Gshwend, 1987; Higgo en Rees, 1986) is dat bij een lagere grond/vloeistofverhouding de concentratie colloïden, en dus organische complexvormers, afneemt met als gevolg een hogere K_p . Een andere verklaring (Di Toro et al, 1986; Mackay en Powers, 1987) is een toenemende onderlinge interactie tussen bodemdeeltjes bij hogere grond/vloeistofverhoudingen, waardoor de bereikbaarheid van het adsorptie-oppervlak afneemt en de K_p dus ook afneemt.
7. de temperatuur; over het algemeen zal een verhoging van de temperatuur leiden tot een verlaging van de K_p . ($\Delta G^0 = RT \ln K$). Het effect is echter zeer beperkt.

8. biologische activiteit; Enerzijds kunnen bodemorganismen door bioturbatie (graaf- en woelactiviteit) de efficiëntie van uitwisseling tussen vloeibare en vaste fase verhogen. Anderzijds kunnen bodemorganismen metaalhoudende verbindingen opnemen en metaboliseren (afbraak van organische complexvormers), en (meestal) in een meer mobiele vorm uitscheiden. Micro-organismen kunnen door oxidatie van metaalprecipitaten (bijv. sulfiden) de mobiliteit verhogen.
9. deeltjesgrootte: In suspensie worden metaalionen sterker gebonden aan kleinere deeltjes omdat het aantal reactieve groepen per gewichtseenheid van vaste fase toeneemt (ladingsdichtheid neemt toe).

2.6 Criteria voor gebruik K_p voor verschillende toepassingen

Partitiecoëfficiënten worden voor uiteenlopende doeleinden gebruikt op het RIVM (zie ook hoofdstuk 3). Of de K_p geschikt is voor het beoogde doel hangt af van de overeenkomst tussen de relevante metaalfracties voor de beoogde toepassing en de metaalfracties welke gebruikt zijn voor de berekening van de K_p . De volgende toepassingscategoriën worden onderscheiden met de bijbehorende criteria t.a.v. K_p :

1.
 - a) Berekening van het Maximaal Toelaatbaar risiconiveau of MTR en de ecotoxicologische ernstige bodem verontreinigingsconcentratie of de ECOTOX EBVC voor bodem en sediment indien geen ecotoxiciteitsdata voor bodem en sediment aanwezig
 - b) harmonisatie van de MTR's voor water met de MTR's voor bodem en sediment, indien MTR's bodem/sediment gebaseerd zijn op ecotoxiciteitsdata. (Crommentuijn et al., 1997).
 - a) breed toepassingsbereik K_p (internationaal)
 - b) maat voor biobeschikbaarheid
 - c) transparant; makkelijk uit te leggen aan gebruikskaders
2. berekening van interventiewaarden voor (water)bodemsanering. De interventiewaarde is de strengste van de twee waarden ter voorkoming van ontoelaatbare risico's voor mens en ecosysteem. De rol van K_p hangt af van het te beschermen object de risicocategorie: bij de mens kan de K_p een rol spelen bij de kwantificering van de blootstellingsroutes, . Net als bij (1) omvat deze toepassing ook de correcties van IW, analoog aan die van MTR en streefwaarde voor bodemeigenschappen (Van den Berg en Roels, 1991).
 - a) breed toepasbaar (nationaal)
 - b) maat voor biobeschikbaarheid in een standaard bodem (effecten mens, ecosysteem)
 - c) transparant; makkelijk uit te leggen aan gebruikers

3. berekening en beoordeling van actuele risico's van lokale (water) bodemverontreiniging. Centraal in deze toepassing staan semi-kwantitatieve methodologieën waarmee de geschiktheid van een lokatie met bodemverontreiniging voor een bepaalde toepassing kan worden beoordeeld bijv. t.b.v. bouwvergunningverlening (Swartjes et al., 1994), urgentiebepaling van sanering of natuurontwikkeling (Lijzen et al., 1997)
 - a) breed toepasbaar (nationaal)
 - b) maat voor biobeschikbaarheid (effecten mens, ecosysteem) of mobiliteit (verspreiding)
 - c) transparant; makkelijk uit te leggen aan gebruikers
 - d) eenvoudig toepasbaar in de praktijk
4. diagnose en prognose van diffuse bodemverontreiniging. Bij diagnose gaat het om ruimtelijke extrapolatie van puntmetingen tot een landsdekkende beeld, het interpreteren van de waarnemingen in termen van trends en het leggen van relaties tussen deze trends en trends in bodembelasting. De K_p wordt bij de diagnose in feite gebruikt voor het normaliseren van waargenomen bodemgehalten in verschillende bodems. Bij prognose gaat het om landsdekkende extrapolaties van bodemverontreiniging door diffuse bronnen onder invloed van veranderingen in de trends van de emissies van deze bronnen (Tiktak et al., 1997). Bij de prognose wordt de K_p gebruikt voor het modelleren van de uitspoelingsflux.
 - a) breed toepasbaar (nationaal)
 - b) maat voor mobiliteit, op termijn van 10-100 jaar
 - c) representatief voor veldpartitie
5. diagnose en prognose van potentiële toxische effecten op organismen van diffuse bodemverontreiniging (Klepper en van de Meent, 1997). Op basis van gegeven (4) totale bodemconcentraties en NOEC's (1) wordt na correctie voor biobeschikbaarheid een landsdekkende beeld van zgn. potentieel boven de NOEC aangetaste fractie (PAF) van soorten berekend. De K_p speelt een grote rol bij de correctie van de totale bodemconcentratie voor de berekening van de biobeschikbaarheid
 - a) breed toepasbaar (nationaal)
 - b) maat voor biobeschikbaarheid
 - c) representatief voor veldpartitie

6. berekening van Critical Loads (kritische bodembelastingen; de Vries en Bakker, 1997). Het gaat hier om de bodembelasting welke voorkomt dat een eerder gekozen concentratiecriterium binnen een, eveneens, eerder gekozen tijdsperiode (eindig of oneindig) wordt overschreden. De achtergrond van Critical Loads lag vooral bij bodembelasting door grensoverschrijdend transport (LRTAP; i.g.v. metalen gaat het dan vooral transport via de lucht en het grote oppervlaktewater). Inmiddels is toepassing voor niet-grensoverschrijdende bronnen ook gemeengoed, bijv. voor het afleiden van voorstellen voor doelgroep-specifieke emissiereductie doelstellingen (Paardekooper en Ros, 1996; Lijzen en Franken, 1996). Omdat uitspoeling meestal de belangrijkste afvoerpost is van metalen in de bovengrond, speelt de K_p een centrale rol bij de berekening van Critical Loads.
- a) breed toepasbaar (nationaal, internationaal)
 - b) maat voor mobiliteit, op zeer lange tijds termijn (honderden tot duizenden jaren)
 - c) representatief voor veldpartitie

Uit de voorgaande opsomming blijkt o.a. dat de toepassingen en bijbehorende eisen aan de benodigde K_p 's onderling sterk samenhangen, hetgeen onderstreept dat, waar mogelijk, gebruik van overeenkomstige K_p sets een vereiste is. Een niet denkbeeldig gevaar voor discrepantie in de hierboven toepassingen 5 en 6 is gebruik van niet vergelijkbare, aan K_p -gerelateerde, bodemspecifieke correcties van bodemkwaliteitsnormen (bijv. de streefwaarde bodem) en procesparameters (bijv. de K_p gebruikt voor berekening van de mobiele, via de waterfase transporteerbare metaalfractionen).

In overeenstemming met het Nederlands milieubeleid ligt het accent van de toepassingen op de prioritaire metalloïden en metalen t.w. Arseen, Cadmium, Chroom, Koper, Kwik, Lood, Nikkel en Zink. Toepassingen 4, 5 en 6 hebben zich tot op heden zelfs uitsluitend gericht op Cadmium, Zink, Koper en Lood. Aan deze metalen is ook relatief veel onderzoek uitgevoerd naar natuurlijk voorkomen, partitie, speciatie, plantopname en toxische effecten etc.

Toepassingen 1, 2 en 3 betreffen ook de andere metalen zoals barium, beryllium, molybdeen, seleen, thallium, tin, vanadium en tellurium. Deze metalen komen minder algemeen in het milieu voor dan Cadmium, Zink, Koper en Lood en er is minder onderzoek aan verricht. Partitiegegevens ontbreken soms in het geheel, in welk geval dan op basis van vergelijking met overeenkomstige elementen een schatting van de partitievoëfficient wordt gemaakt.

2.7 Samenhang partitie bodem, sediment en suspensie

Het ligt in de rede om een verband te veronderstellen tussen K_p voor landbodem, waterbodem (**sediment**) en suspensie, wanneer aannemelijk gemaakt kan worden dat de minerale en organische fracties dezelfde oorsprong hebben. In geval dat land- en waterbodem naast elkaar voorkomen kunnen ze uit hetzelfde moedermateriaal zijn ontstaan. Gesuspendeerd materiaal is de lichte en/of fijne fractie van de waterbodem, welke (a) door turbulentie in suspensie is gebracht, of (b) van de landbodem, die door erosie in het oppervlaktewater is gebracht. De oorsprong van de organische fractie kan dezelfde zijn, om bovengenoemde redenen, maar kan ook verschillen tussen land en waterbodem, bijv. i.g.v. rioolslib of van afleiding uit aquatisch versus terrestische plantensoorten. Bij veronderstelling van een kwantitatief verband tussen de K_p 's voor landbodem en waterbodem moet gecorrigeerd worden voor verschillen in vaste fase eigenschappen (bijv. de gewichtsfractie $< 2 \mu\text{m}$ (in feite deeltjesgrootteverdeling, organische stof) en de eigenschappen van de waterfase (bijv. pH, zoutsterkte, en metaalconcentratie; in oppervlaktewater zijn metaalconcentraties meestal veel lager doordat de verhouding vastefase/vloeistof suspensie (1/3000) veel lager is dan in een landbodem (1/ 10)). Expliciete kwantitatieve correcties van K_p voor verschillen in de aard van de minerale of organische vaste fractie zijn vrij zeldzaam. Een voorbeeld is de omrekeningsfactor welke gehanteerd wordt voor omrekening van de K_p van suspensie naar een K_p van sediment (DBW/RIZA 1989 in Stortelder et al., 1989):

$$K_p\text{-suspensie} = 1.5 \times K_p\text{-sediment} \quad (4)$$

De factor 1.5 vindt zijn oorsprong in de 1.5 maal hogere gehalten aan metalen in standaard zwevende stof t.o.v. standaard waterbodem. Als mogelijke oorzaak van de hogere bindingscapaciteit van de zwevende stof in vergelijking met de waterbodem wordt de verklaring gezocht in de hogere percentage organisch koolstof en lutum in zwevende stof.

Een mogelijk belangrijk verschil tussen water- en landbodem is de redoxtoestand. Wanneer de waterbodem anaeroob en de landbodem aeroob is, is omrekening van Kp 's niet verantwoord. Indien het anaerobe sediment gereduceerde zwavelverbindingen bevat dan kunnen deze de dominante vaste fractie vormen waaraan zware metalen worden gebonden. Met name de grootte van de Acid Volatile Sulphide (AVS) pool domineert dan de partitie van zware metalen (Buykx en Van den Hoop, 1996). Van den Hoop et al (1995) propageren het gebruik van de ratio van SEM (Simultaneously Extracted Metals) en AVS als criterium voor potentieel optreden van toxische effecten. Na overschrijding van dit criterium zou in theorie weer het Kp concept gebruikt kunnen worden voor schatting van actuele toxische effecten. Maar ook wanneer de sulfide fractie niet de dominante fractie is kunnen door anaerobie de bindingscapaciteit van bijv. de (hydr-)oxiden en organische stof fractie anders zijn dan onder aerobe omstandigheden waardoor berekening van sediment Kp 's uit landbodem Kp 's of vice versa niet zonder meer mogelijk is. Dezelfde discrepanties tussen Kp 's landbodem en waterbodem kunnen vanzelfsprekend ook relevant zijn tussen aerobe en anaerobe landbodems. Onderlinge consistente schattingen van Kp 's (of sorptie-isothermen) voor aerobe en anaerobe landbodems zijn bijvoorbeeld nodig bij (modelmatige) schatting van het risico van uitspoeling van zware metalen naar aquifers, of drinkwaterputten (Makaske et al., 1995). Het is niet reëel om Kp 's voor anaeroob pyriethoudende of organische stofrijk aquifermateriaal te schatten uit Kp 's voor aeroob bodemmateriaal.

Een andere bijzondere situatie w.b. omrekening en consistentie van Kp 's ontstaat indien een (anaerobe) waterbodem op de oever wordt gezet bij bijv. baggeren of uitdiepen. Door de oxidatie van het sediment zullen de vaste fase en water fase chemische ingrijpend wijzigen. Enerzijds zullen de sulfiden oxideren naar sulfaten, waardoor de hieraan geboden zware metalen worden vrijgezet en tevens zal de pH aanzienlijk kunnen dalen. Het verwachte netto effect zal een verhoogde mobiliteit zijn, maar het is duidelijk dat dit effect niet is te kwantificeren in een eenvoudige omrekening van Kp .

2.8 Kort overzicht van relevante (RIVM) rapporten

Sinds 1990 heeft het RIVM een relatief groot aantal rapportages voortgebracht waarin het gebruik of de afleiding van partitie-relaties centraal staat. In deze RIVM rapportages wordt vaak verwezen naar een aantal externe sleutel rapportages. Het navolgende geeft een opsomming van deze rapportages.

2.8.1 RIVM-rapportages

Van de Meent, D., T. Aldenberg, J.H. Canton, C.A.M. van Gestel en W. Slooff. 1990. Streven naar waarden. Achtergrondstudie ten behoeve van de nota "Milieukwaliteitsnormering water en bodem". RIVM rapportnr. 6701101001, Bilthoven.

Van den Berg, R. en J.M. Roels. 1991. Beoordeling van risico's voor mens en milieu bij blootstelling aan bodemverontreiniging. Integratie van deelaspecten. RIVM rapportnr. 725201007, Bilthoven

Bockting, G. en R. van den Berg. 1992. De accumulatie van sporenmatalen in groenten geteeld op verontreinigde bodems. een literatuurstudie. RIVM rapportnr. 725201009, Bilthoven.

Bockting, G.J.M., E. J. van de Plassche, J Struijs and J.H. Canton, 1992. Soil-water partitioncoefficients for some trace metals. RIVM rapportnr. 679101003, Bilthoven.

Van den Hoop, M.A.G.T. ,1995. Metal speciation in Dutch soils; field based partition coefficients for heavy metals at background levels. RIVM rapportnr. 719101013, Bilthoven.

Janssen, R.P.T., P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg and M.A.G.T. van den Hoop. 1996. Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coefficients with soil 1996. RIVM rapportnr. 719101023, Bilthoven.

Janssen, R.P.T., F.A. Swartjes, M.A.G.T. van den Hoop en W.J.G.M. Peijnenburg, 1996. Evaluatie van het evenwichtspartitieconcept voor zware metalen in bodems en sedimenten. RIVM rapportnr. 719101027, Bilthoven.

Elzinga, E.J., B. van den Berg, J.J.M. van Grinsven en F.A. Swartjes, 1997. Freundlich-adsorptievergelijkingen voor cadmium, koper en zink in de bodem op basis van literatuurgegevens.. RIVM rapportnr. 711501001, Bilthoven.

Klepper, O.. and D. van de Meent, 1997.Mapping the Potentially Affected Fraction (PAF) of species as an indicator of generic toxic stress. RIVM rapportnr. 607504001, Bilthoven.

Crommentuijn, T , M.D. Polder and E.J. van de Plassche , 1997. Maximum permissible and negligible concentrations for metals (taken background concentrations into account). RIVM rapportnr 601501001, Bilthoven.

2.8.2 Niet-RIVM-rapportages

Stortelder, P.B.M., M.A. van der Gaag en L.A. van der Kooij.1989. "Kansen voor waterorganismen" Een ecotoxicologische onderbouwing voor kwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodern. Deel 1. Resultaten en berekeningen. DBW/RIZA nota nr 89.016a

Reinds, G.J., J. Bril, W. de Vries, J.E. Groenenberg and A. Breeuwsma, 1995. Critical loads and excess loads of cadmium, copper and lead for European forests soils. DLO Winand Staring Centre, Wageningen and DLO Institute for Agrobiological and Soil Fertility Research, Haren (The Netherlands), Report 96.

3. HUIDIGE TOEPASSING VAN *Kp* OP RIVM

3.1 Laboratorium voor Water en Drinkwater

In diverse projecten wordt binnen het Laboratorium voor Water en Drinkwater (LWD) gebruik gemaakt van modellen waarin de verspreiding en effecten van o.a. zware metalen wordt berekend.

Zo is er in het kader van de Rijn Delta studie gekeken naar de verspreiding van cadmium, waarbij nadrukkelijk gekeken is naar de invloed van suspensie en phytoplankton (Aldenberg et al, 1997). Binnen het NUTOX project is er onderzoek gedaan naar de interactie tussen nutriënten en cadmium tot en met het niveau van zoöplankton in de IJssel en het IJsselmeer (Kramer & Aldenberg, 1997). Behalve naar verspreiding is er ook naar de accumulatie van cadmium in het voedselweb in sedimentatiegebieden gekeken door toepassing van het CATS-2 model (Traas et al, 1994). De opdrachtgever in al deze projecten is het ministerie van VROM, Directie Drinkwater Water en Landbouw.

Verder wordt binnen het LWD het model IRIS (Kramer et al, 1997) ontwikkeld in het kader van het RegWaBo project, waarin het effect wordt geanalyseerd van het op de kant afzetten van o.m. met cadmium, koper, lood en zink verontreinigde slootspecie. De Directie Bodem van VROM samen met de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA) zijn bij dit project opdrachtgever.

Al de genoemde modellen zijn nog in gebruik of dienen als basis voor nieuwe toepassingen. Één van de processen die een belangrijke rol speelt in de drie genoemde modellen is de partitionering van de zware metalen.

*Herkomst/gebruik meest recente *Kp*-set*

In alle modellen wordt sorptie in de waterfase en in de waterbodem beschreven d.m.v. een Langmuir isotherm, waarin de partitiecöëfficiënt als parameter is opgenomen (Mills et al, 1985). In de modellen in het kader van de Delta studie, NUTOX en in het CATS-2 model worden partitiecöëfficiënten voor cadmium, separaat voor organisch (*om*, detritus) en anorganisch (*am*) materiaal, berekend op basis van de pH, CEC en chlorideconcentratie zoals beschreven in IMPAQT (1990). De *Kp* (l/kg) voor de organische en anorganische fractie afzonderlijk worden berekend als;

$$Kp = c_{CEC} CEC_i 10^{\alpha pH} 10^{\beta [Cl]} \quad (4)$$

met c_{CEC} = constante (920 eq/kg), CEC_i is kationen omwissel capaciteit voor *om* of *am* (resp. 1 eq/kg en 0.25 eq/kg), α = de pH constante (0.33), $[Cl]$ = de chloride concentratie (g/m^3) en β = de Cl constante ($-1.69 \cdot 10^{-4}$).

De overall sediment K_p wordt berekend als een gewogen gemiddelde o.b.v. gewichtsfractie anorganische en organisch materiaal;

$$K_p = \frac{\varepsilon + f_{am} K_{p,am} + f_{om} K_{p,om}}{\varepsilon} \quad (5)$$

met ε = porositeit (l/kg), f_{am} = de gewichtsfractie *am*, f_{om} = de gewichtsfractie *om*.

In het model IRIS wordt in het waterbodemdeel ook met een Langmuir isotherm de verdeling van de genoemde metalen berekend, alleen wordt er hier gerekend met een gelumpte vaste coëfficiënt aangezien de relatie met pH, CEC en Cl voor koper, lood en zink niet bekend is, zoals voor cadmium. De K_p -waarde komt uit Van de Meent et al. (1990), welke weer gebaseerd is op Stortelder et al. (1989). De keuze voor deze waarde komt voort uit het feit dat dit de meest recente en meest op de Nederlandse situatie toegespitste K_p waarde was. Bovendien wordt deze waarde landelijk erkend (MILBOWA, 1991), zodat de verkregen resultaten in ieder geval op basis van de toegepaste sorptie verantwoord konden worden. Wel is hier in tegenstelling tot de eerder genoemde modellen voor de waterbodem de sorptie van metalen aan AVS opgenomen zoals beschreven in Mahony et al (1996), waarbij het rapport van Van den Hoop et al (1995) als basis dient voor de AVS concentraties in Nederland.

Toekomstige ontwikkelingen

Voor het berekenen van eventuele ecotoxicologische consequenties van het verspreiden van (bagger)specie zal in de landbodem de partitionering worden gebruikt zoals beschreven in Janssen et al (1996), aangezien deze goede resultaten geeft en goed gedocumenteerd is en dus ook weer verantwoord kan worden.

3.2 Toepassing K_p 's binnen Laboratorium voor Bodem en Grondwateronderzoek

Doelstelling, opdrachtgever, samenwerking

Binnen het Laboratorium voor Bodem en Grondwateronderzoek (LBG) worden K_p 's in een drietal toepassingen gebruikt:

1. Bepaling van risico's van, vooral lokale, bodemverontreinigingen C-soil berekening voor afleiden van HUM-TOX EBVC in het kader van interventiewaarden.:
2. Berekening van de accumulatie en uitspoeling van metalen uit diffuse bronnen (kunstmest, dierlijke mest en atmosferische depositie) op landelijke schaal.
3. Afleiding van Critical Loads en emissie-reductie doelstellingen van zware metalen welke voorkomen dat op een vast te stellen termijn de streefwaarde bodem wordt overschreden.

De eerste toepassing gebeurt in opdracht van DGM/Bodem, in samenwerking met verschillende RIVM laboratoria, m.n. CSR, LEO, LBO en ECO. De tweede toepassing is vooral een Milieuplanbureautaak met als doel zowel de verklaring van de huidige gehalten (diagnose) als de voorspelling van toekomstige gehalten (prognose); de berekende gehalten dienen als invoer voor PAF-berekeningen door ECO (zie hoofdstuk 3.3). De derde toepassing gebeurt in opdracht van zowel DGM/Bodem, als via LAE voor DGM/SVS.

Herkomst/gebruik van de gebruikte Kp-sets

1. Bepaling van risico's van, vooral lokale, bodemverontreiniging.
 - a) Hierin kunnen een drietal deelactiviteiten worden onderscheiden:
 - i) humane blootstellingmodellering (CSOIL; Van den Berg, 1995.RIVM-rapport 725201 006 en SEDISOIL; Bockting et al., RIVM-rapport 71510011);
 - ii) de afleiding van interventiewaarden, o.m. door toepassing van blootstellingsmodellen (Kreule et al., 1995; RIVM-rapport . 715810010);
 - iii) ontwikkeling en toepassing van systematieken voor de beoordeling van actuele risico's van bodemverontreiniging (humaan, ecotoxicologisch en verspreiding) gegeven het beoogde gebruik van de verontreinigde lokatie. Hier binnen kunnen weer vier deeltoepassingen worden onderscheiden nl. (i) bepaling saneringsurgentie, (ii) bepaling saneringseinddoel, (iii) beoordeling bouwvergunningverlening en (iii) actief bodembeheer.
 - b) de partitierelatie zoals afgeleid door Van den Berg en Roels (1991) [bijlage 1] wordt hierbij gebruikt. De partitierelatie speelt een rol bij de kwantificering van de belangrijke blootstellingsroute via gewasopname en -consumptie, bij de bepaling van het verspreidingsrisico, berekening IW grondwater ($IW_{gw} = IW_{grond} / (10 \times Kp)$) en bij de correctie van interventiewaarden voor bodemeigenschappen. De door Van den Berg en Roels afgeleide *Kp* waarden zijn geometrische gemiddelden van *Kp* waarden uit zeer uiteenlopende bronnen (berekend, gemeten; bodem, suspensie, Nederlandse en Amerikaanse data). Deze data vertonen dan ook een enorme spreiding (bijv. de *Kp* voor Cd varieert van 6 tot 85000 L/kg !), zoals door Van den Berg en Roels wordt onderkend. De bodemtype correctie die gebruikt wordt is identiek aan die voor de streefwaarde bodem (Denneman en van Gestel, 1990).
2. Berekening van de accumulatie en uitspoeling van metalen uit diffuse bronnen (kunstmest, dierlijke mest en atmosferische depositie) op landelijke schaal.
 - a) hiervoor wordt een eenvoudig dynamisch, analytisch box-model gebruikt (SOAKAS 4.1, Makaske, 1997) dat rekening houdt met evenwichtsadsorptie, uitspoeling en gewasopname. Het model is toegepast voor Cd en Zn (Klepper e.a., 1997).

- b) voor de berekening van de evenwichtspartitie worden geen K_p 's gebruikt maar Freundlich isothermen. Deze Freundlich isothermen zijn afgeleid uit een groot aantal in de literatuur gerapporteerde adsorptie-isothermen, door middel van een regressie procedure (Elzinga e.a., 1997). De onbewerkte adsorptiedata afkomstig uit laboratorium batch additie experimenten hebben betrekking op het geadsorbeerde gehalte (mg/kg; metaal hoeveelheid die na ≈ 24 uur uit oplossingsfase naar vaste fase is overgebracht) en de totale concentratie in oplossing (mg/l; metaal hoeveelheid die na ≈ 24 uur in oplossing overblijft). De gevonden Freundlich vergelijking voor Cd, Cu en Zn zijn :
- i) $[Cd]_{ads} = [Cd]_{opl}^{0.87} 10^{-3.22} CEC^{0.63} (H+)^{-0.45} [Ca]^{-0.47} (R^2=0.78 \text{ log-log})$
 - ii) $[Cu]_{ads} = [Cu]_{opl}^{0.65} 10^{2.37} CEC^{0.37} (H+)^{-0.18} [Ca]^{1.00} (R^2=0.66 \text{ log-log})$
 - iii) $[Zn]_{ads} = [Zn]_{opl}^{0.70} 10^{-1.09} CEC^{0.66} (H+)^{-0.28} [Ca]^{0.00} (R^2=0.81 \text{ log-log})$
- c) de afgeleide isothermen zijn typische lab isothermen in de zin dat de reactietijd kort is en dat de experimentele omstandigheden afwijken van voor Nederland typische veldcondities. De K_p 's berekend o.b.v. de hierboven gegeven isothermen van Elzinga (volgens vergelijkingen 3a en 3b) zijn systematisch lager dan K_p 's afgeleid voor Nederlandse veldbodems (Janssen e.a., 1996; bijlage 1.3), ook nadat voor pH, CEC en Ca is gecorrigeerd. Deze discrepantie is deels een gevolg dat Elzinga een geadsorbeerde fractie wordt gebruikt en Janssen et al. metaalfractie hebben bepaald met een HNO_3 destructie (totaalgehalte bepaling).
3. Afleiding van Critical Loads van zware metalen welke voorkomen dat op een vast te stellen termijn de streefwaarde bodem wordt overschreden (Vissenberg en van Grinsven, 1996; Lijzen en Franken 1996; Wesselink en Bovekamp, 1997)
- a) de tijdstermijn waarvoor Critical Loads worden zijn over het algemeen lang, van 50 jaar tot oneindig. De te gebruiken partitierelaties moeten dus indicatief zijn voor de mobiliteit van zware metalen voor dergelijke tijdstermijnen
 - b) Critical Loads worden berekend door inverse toepassing van het SOAKAS modelconcept (zie 2), waarbij, i.t.t. de dynamische accumulatie berekening, geen Freundlich isotherm kan worden gebruikt maar een (constante) K_p waarde moet worden ingevoerd. Als standaard K_p waarden wordt de set van Van den Berg en Roels gebruikt. Daarnaast is er wel de mogelijkheid om een "effectieve" K_p waarde te schatten uit de Freundlich isotherm, als de helling van de koorde van de isotherm bij de streefwaarde. T.b.v. een analyse van de onzekerheid van Critical Loads door onzekerheid in de K_p , gebruikten Lijzen en Franken (1996) ook empirische K_p waarden van Tukkers en Roelofs (1985; bijlage 1.5) berekend door deling van grondwatergehaltes (10 m -mv) en bodemgehaltes (0-20 cm) gemeten in Nederland.

Knelpunten

1. Bepaling van risico's van bodemverontreiniging
 - a) doordat de Van den Berg-Roels set niet corrigeert voor andere bodemeigenschappen dan fractie klei en fractie lutum (bijv. pH, metaalconcentratie) is set ongeschikt voor lokatiespecifieke toepassing;
 - b) set is afgeleid vooral voor de bovengrond, terwijl deze ook wordt toegepast voor de diepere ondergrond en voor waterbodems;
 - c) set is niet geschikt voor bepaling van risico van verspreiding, omdat de geschatte fractie in oplossing niet per sé de mobiele fractie is, en de fractie in de vaste fase grotendeels niet oplosbaar is;
 - d) set is niet geschikt voor bepaling van ecotoxicologische risico's, omdat de geschatte fractie in oplossing niet per sé de biobeschikbare fractie is;
 - e) op grond van combineren van diverse data heeft dit geen fysische betekenis
 - f) niets ter beschikking voor waterbodem (SEDISOIL).
2. Berekening van de accumulatie en uitspoeling van metalen uit diffuse bronnen
 - a) de Elzinga sets zijn gebaseerd op laboratorium adsorptie experimenten en overschatten de mobiele concentratie in het veld;
 - b) het is niet duidelijk welke meetbare vaste fractie in het bodemonmonster correspondeert met de Elzinga isotherm (zeker niet de totale vaste fase concentratie);
 - c) de onzekerheid van de schattingen van mobiele concentraties is nogal groot (factor 3-5), waardoor vergelijking met meetgegevens moeilijk is;
3. Afleiding van Critical Loads en emissie-reductie doelstellingen
 - a) zie 2; de belangrijkste afvoerterm in de Critical Load modellen is uitspoeling, gevolgd door gewasoogst.
 - b) het is niet duidelijk of Van den Berg-Roels, of Roelofs-Tukkers set een voorspellend karakter hebben voor toepassing bij sterk uiteenlopende concentratie-niveaus.

Toekomstige ontwikkelingen

Zowel vanuit toepassingen t.b.v. risico's bodemverontreiniging als landelijke modellering verspreiding zware metalen worden acties ondernomen om te komen tot partitiesets, al dan niet afgeleid uit adsorptie-isothermen, welke (1) representatief, c.q. valide zijn voor de partitiegedrag in het veld en (2) rekening houden met afhankelijkheden van milieucondities en bodemeigenschappen. Hiertoe wordt gedacht aan combinatie van generieke adsorptie isothermen zoals afgeleid door Elzinga e.a. (1997) en Bril (in Reinds e.a. 1996) en veldpartitiedata zoals verzameld door Janssen e.a. (1996) en de Vries e.a. (in voorbereiding).

3.3 Toepassing van K_p 's binnen het Laboratorium voor Ecotoxicologie

Meer en meer wordt duidelijk dat effecten van verschillende typen stoffen op verschillende soorten organismen voor een groot gedeelte door opname via het poriewater optreden. Partiticoëfficiënten worden binnen ECO dan ook in toenemende mate toegepast om direct of indirect uitspraken te kunnen doen over metaalgehalten in poriewater. Dit gebeurt onder andere in opdracht van DGM/SVS, zoals in het kader van ontwikkeling en toepassing van het multi-media lotgevallenmodel Simplebox (Van de Meent, 1995, Brandes e.a. 1996). Aangezien Simplebox een generiek model is, worden normaal gesproken generieke partiticoëfficiënten gebruikt: dus één waarde voor de K_p voor het systeem bodem-poriewater, het systeem zwevend materiaal-water en het systeem sediment-water. In de praktijk blijkt dat gebruikers van Simplebox verschillende keuzes maken voor invoer van K_p 's. Soms is de K_p keuze opgelegd omdat de K_p 's een onderdeel vormen van het toepassingsscenario. Soms worden K_p waarden gebruikt die breed geaccepteerd zijn, ook bij de opdrachtgever. Meestal wordt dan gebruik gemaakt van partiticoëfficiënten zoals gepubliceerd in "Streven naar Waarden" (Van de Meent et al., 1990) welke afkomstig zijn uit Kansen voor Waterorganismen (Stortelder et al, 1989; bijlage 1.4).

Belangrijk is de recente toepassing van K_p 's bij de kartering van ecotoxicologische risico's volgens het PAF-concept (PAF = Potentially Affected Fraction; Klepper and Van de Meent, 1997). Hierbij worden ecotoxicologische risico's geschat op basis van totale metaalgehalten, na correctie voor biobeschikbaarheid via K_p . Deze kartering is onlangs uitgevoerd ten behoeve van de MilieuVerkenningen. Hierbij is gebruik gemaakt van regressievergelijkingen voor het berekenen van K_p waarden op basis van een aantal eenvoudig te bepalen bodemeigenschappen (Janssen e.a., 1996; bijlage 1.3: in het algemeen is de pH hierbij de dominante factor).

Binnen het project "Validatie toxiciteitsgegevens en risicogrenzen bodem" dat in opdracht van DGM/SVS en DGM/BO wordt uitgevoerd, wordt nagegaan in hoeverre in het laboratorium gegenereerde toxiciteitsgegevens valide zijn voor de veldsituatie. Het aspect van biobeschikbaarheid van stoffen speelt hierbij een belangrijke rol. Binnen het project wordt veelal gewerkt met operationeel gedefinieerde methodes voor het bepalen van biobeschikbare metaalfracties. In het verlengde hiervan wordt gewerkt met partiticoëfficiënten die gedefinieerd zijn als de ratio totaalgehalte : uitschudbaar/extraheerbaar gehalte.

Afleiding K_p 's en biobeschikbaarheid

In het project "Onderbouwing Normstelling Zware Metalen", dat momenteel in opdracht van DGM/SVS en DGM/Bo wordt uitgevoerd, wordt onderzoek verricht ter ontwikkeling van methodieken voor het incorporeren van beschikbaarheid in bodemnormen (opdrachtgevers: DGM/SVS en DGM/B). In samenwerking met WL/Delft Hydraulics, AB-DLO en LUW wordt binnen dit project voor wat betreft het kwantificeren van het gedrag van metalen in bodems langs twee sporen gewerkt; enerzijds een modelmatig en anderzijds een experimenteel spoor (De Rooy en Smits, 1997).

Modelmatige activiteiten zijn gericht op het ontwikkelen van modellen waarmee de activiteit van het vrije-metaal ion kan worden berekend. Zo is onder andere door Pretorius e.a. (1996) nagegaan wat de mogelijkheden zijn om op basis van de huidige kennis van de vaste fase-speciatie van metalen, de activiteiten van het vrije metaalion in het poriewater te voorspellen.

Experimenteel werk wordt uitgevoerd dat is gericht op het kwantificeren en modelleren van partitieprocessen van zware metalen in veldgronden. Zo zijn op basis van 20 Nederlandse veldgronden door Janssen et al (1996) modellen ontwikkeld waarmee partitievoëfficiënten van een zestal metalen in Nederlandse bodems kunnen worden Validatie van deze modellen toonde aan dat de onzekerheden in de voorspellingen dezelfde orde van grootte hadden als de onderliggende experimentele data. Door de Rooy en Smits , 1997) is gesignaleerd dat de variantie in totaalgehalten van de gronden gebruikt in de experimentele dataset, aanzienlijk groter is dan de variantie in de bijbehorende poriewaterconcentraties. In de praktijk zou dit kunnen betekenen dat poriewaterconcentraties bij deze benadering wel eens met een grote mate van onnauwkeurigheid voorspeld zouden kunnen worden. Aanvullende berekeningen hebben aangetoond dat dit probleem veel minder speelt indien gebruik gemaakt wordt van K_p 's die gebaseerd zijn op poriewateractiviteiten in plaats van totaal-poriewaterconcentraties, zoals momenteel gangbaar is.

Knelpunten

Een belangrijk probleem is dat de voor toepassing op ECO (Simplebox, PAF) benodigde K_p 's in feite té generiek zijn. De beschikbare K_p 's zijn echter per definitie specifiek en bovendien gebaseerd op bulkgehalten in de vaste fase en oplossing die niet met elkaar in evenwicht zijn. M.a.w. de beschikbare K_p waarden zijn in hoge mate onzeker. Bovendien blijkt uit gevoeligheidsanalyse dat de uitkomsten van Simplebox in hoge mate bepaald worden door de K_p -waarden.

Een van de aandachtspunten binnen het PAF-concept is gerelateerd aan verschillen in (bio-) beschikbaarheid tussen van nature voorkomende metalen en metalen van antropogene oorsprong. Partitie speelt hierbij een belangrijke rol, waarbij een gebrek aan data over natuurlijke achtergrondgehalten en de biobeschikbaarheid van deze achtergrondgehalten, een belangrijk knelpunt is gebleken. Dit aspect speelt momenteel ook binnen de discussie tussen de industrie en de overheid over hoe om te gaan met essentiële elementen in de risicobeoordeling. Het is niet onwaarschijnlijk dat voor antropogene metaaltoevoegingen andere K_p 's van toepassing zijn dan voor de natuurlijk aanwezige metaalfractie .

Toekomstige ontwikkelingen

In de toekomst zal aanvullend onderzoek zich mede richten op het ontwikkelen van methodieken voor het in situ meten van poriewateractiviteiten (dit zal door de LUW worden uitgevoerd). Daarnaast zal de bestaande dataset van K_p 's voor Nederlandse veldgronden in de nabije toekomst verder worden uitgebreid. Hierbij wordt er naar gestreefd om de dataset een betere weergave te laten zijn van de meest in Nederland voorkomende bodemtypes, terwijl tevens aandacht zal worden besteed aan locatie-specifieke veranderingen van K_p 's als functie van de tijd.

Bij de toepassingen van partitievoëfficiënten zal het concept van een generieke K_p langzaam vervangen worden door K_p 's die afhankelijk zijn van de relevante bodem- en poriewatereigenschappen.

Effecten van metalen op ecosystemen zullen pas optreden nadat het desbetreffende metaal ook daadwerkelijk door een organisme kan worden opgenomen. Vandaar dat (in het project Onderbouwing Beleid Metalen; 607220) ook aandacht wordt besteed aan de opname van metalen door bodemorganismen. Hierbij wordt, analoog aan de aanpak voor het modelleren van metaalpartitie, gewerkt aan het ontwikkelen van modellen voor de opname van metalen vanuit poriewater. Zo worden onder andere modellen ontwikkeld voor het beschrijven van de 'partitie' van metalen tussen poriewater en regenwormen en tussen poriewater en planten.

De te ontwikkelen modellen zullen onder andere worden toegepast bij het momenteel lopende project "Actuele risico's ecosystemen" (deelproject van het project "Risico's in relatie tot bodemkwaliteit", 711701).

3.4 Toepassing K_p 's binnen het Centrum voor Stoffen en Risicobeoordeling

Doelstelling, opdrachtgever en samenwerking

Binnen het Centrum voor Stoffen en Risicobeoordeling (CSR) worden K_p 's gebruikt voor het toepassen van de evenwichtspartitie methode. Deze methode wordt in de eerste plaats toegepast voor het afleiden van risiconiveaus (Maximaal Toelaatbare Risiconiveaus (MTR's) en Ecotoxicologische Ernstige Bodemverontreinigings Concentraties (ECOTOX EBVC's)) voor bodem en sediment indien geen toxiciteitsdata voor het betreffende compartiment aanwezig zijn (**pm figuur 1a**). In dit geval wordt de MTR/ECOTOX EBVC op basis van aquatische ecotoxiciteitsdata m.b.v. een partiticoëfficiënt omgerekend naar een MTR/ECOTOX EBVC voor bodem of sediment. Op de tweede plaats wordt de evenwichtspartitie methode gebruikt voor het harmoniseren van MTR's voor water en bodem (**pm figuur 1b**). In dit geval wordt een aquatische MTR m.b.v. een partiticoëfficiënt omgerekend naar een MTR voor bodem en vergeleken met de MTR voor bodem op basis van ecotoxiciteits data.

Het afleiden van MTR's vindt plaats in opdracht van VROM/DGM/SVS in het kader van het project Onderbouwing Normstelling/deelproject Integrale Normstelling (601501) en het afleiden van ECOTOX EBVC's in opdracht van VROM/DGM/Bo in het kader van het project Onderbouwing normstelling en risicoschatting bodem/deelproject Interventiewaarden (711701).

Binnen het deelproject Integrale Normstelling (INS) worden de resultaten en dus ook de gebruikte K_p 's, besproken in de INS-onderzoeksbegeleidingsgroep. In deze INS-onderzoeksbegeleidingsgroep hebben vertegenwoordigers van verschillende Nederlandse onderzoeksinstituten zitting. Met name met het RIZA en het RIKZ vindt afstemming plaats over de gebruikte K_p 's.

Binnen het deelproject Interventiewaarden vindt afstemming over de gebruikte K_p 's plaats met de voor de C-SOIL berekening gebruikte K_p . C-SOIL is een spreadsheet model waarmee kritische blootstellingsconcentraties voor de mens (uitgedrukt als een maximale hoeveelheid van een stof per gram lichaamsgewicht per dag) worden omgerekend naar een concentratie in de bodem. C-SOIL berekeningen vonden tot nu toe plaats bij LBG. Vanaf medio 1997 zullen de C-SOIL berekeningen bij CSR plaatsvinden.

Herkomst/gebruik meest recente K_p -set

De meest recente CSR/ K_p -set voor metalen is opgenomen in het INS-metalenrapport (tabel 4.1, RIVM rapport nummer 601501 001). Deze set is gebaseerd op literatuur gegevens en experimentele (nog) niet gepubliceerde RIVM/RIZA/RIKZ-data. In het INS-rapport is op basis van een vergelijking van de beschikbare K_p 's een voorstel gedaan voor de te gebruiken K_p 's voor suspensie, bodem en sediment.

- De voorgestelde *Kp*'s voor suspensie zijn gebaseerd op de door het RIZA bepaalde veld-*Kp*'s. Deze zijn ook gebruikt in "Kansen voor waterorganismen" (Stortelder et al., 1989) en "Streven naar Waarden" (Van de Meent et al., 1989),
- De voorgestelde *Kp*'s voor bodem zijn gebaseerd op het door Bockting in 1992 uitgevoerde literatuuronderzoek en hebben betrekking op in de literatuur gevonden batch-experimenten,
- De voorgestelde *Kp*'s voor sediment zijn gebaseerd op het door Bockting (1992) uitgevoerd literatuuronderzoek. Aangezien voor sediment nauwelijks batch-experiment-*Kp*'s zijn gevonden, is deze gebaseerd op de *Kp* voor suspensie. *Kp*'s voor sediment zijn afgeleid op basis van de *Kp*'s voor suspensie (de door het RIZA bepaalde veld-*Kp*'s en dus weer hetzelfde als de *Kp*'s in "Kansen voor waterorganismen" (Stortelder et al., 1989) en "Streven naar Waarden" (Van de Meent et al., 1989)).

Knelpunten

Bij de meest recente *Kp*-set kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt:

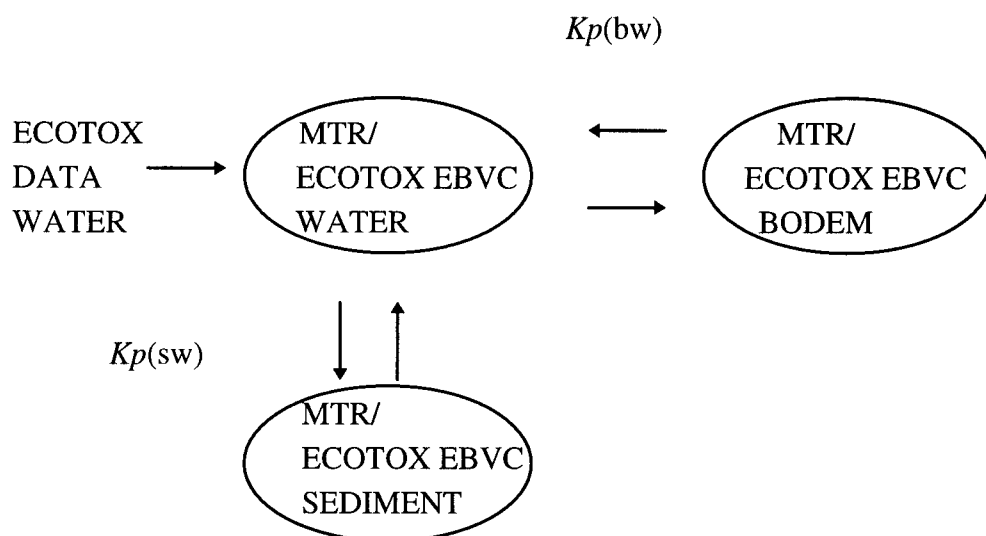
- Een belangrijke aanname van de evenwichtspartitie methode is dat organismen in bodem/sediment via het poriewater worden blootgesteld. Dit geldt voor een deel van de bodem/sediment bewonende organismen, maar zeker niet voor alle bodem/sediment bewonende organismen. Met name voor organismen die op de bodem of sediment leven en o.a. het op de bodem/sediment liggend materiaal consumeren zal dit niet het geval zijn. Blootstelling via het poriewater geldt dus voor een deel van de organismen. Resultaten van de evenwichtspartitie methode moeten dus gezien worden als indicatief en alleen gebruikt worden als er geen ecotoxiciteitsdata voor bodem/sediment bewonende organismen aanwezig zijn,
- Voor sediment zijn tot nu toe erg weinig getallen voorhanden om *Kp*'s op basis van experimenten dan wel op basis van veldmetingen af te leiden,
- De omrekening van de *Kp*-suspensie naar de *Kp*-sediment is gebaseerd op een niet wetenschappelijk onderbouwde factor 1.5. Er is aangenomen dat de *Kp* voor suspensie altijd hoger is dan de *Kp* voor sediment. Uit een door het RIKZ uitgevoerde rekenoefening voor suspensie en sediment *Kp*'s in mariene milieus, bleek er weinig verschil te zijn (Yland and Smedes, 1996),
- Een vergelijking van de gebruikte bodem *Kp*'s met veldmetingen heeft laten zien dat er grote onzekerheid aan de gebruikte *Kp*'s kleven. De spreiding in de veld-*Kp*'s is aanzienlijk. Dit levert vanzelfsprekend een grote onzekerheid in het afgeleide risiconiveau met zich mee (Van den Hoop et al., 1995),
- De gebruikte *Kp*'s zijn niet genormaliseerd naar standaardbodem/sediment (bodem/sediment met 10% organisch materiaal en 25% klei) terwijl een MTR/ECOTOX EBVC voor bodem/sediment wel gebaseerd is op genormaliseerde ecotoxiciteitsdata. Er is vooralsnog niet voldoende informatie voorhanden om *Kp*'s te normaliseren naar standaardbodem/sediment,

- Naast organisch materiaal en klei, zijn ook andere bodemfactoren zoals de pH van invloed op de partitie en daardoor op de beschikbaarheid. Vooralsnog is er niet voldoende informatie voorhanden om te normaliseren voor andere factoren voor alle metalen,
- Voor sediment is het evident dat Acid Volatile Sulphide (AVS) een grote rol speelt in de beschikbaarheid van metalen. Het is nog niet duidelijk hoe hier mee omgegaan moet worden in het kader van risiconiveaus,
- De toepassing van de Kp 's voor sediment leidt soms tot erg hoge onrealistische risiconiveaus.

Toekomstige ontwikkelingen

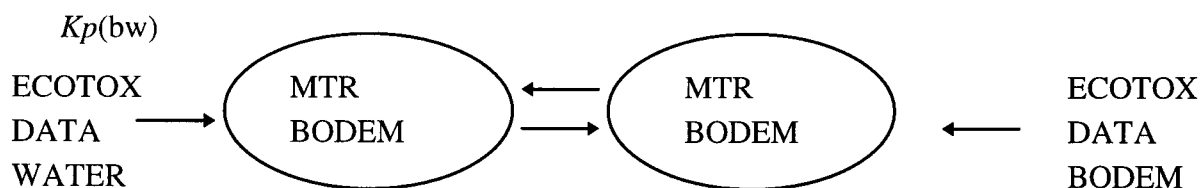
In het project Normstelling zware metalen wordt momenteel gewerkt aan het incorporeren van de biobeschikbaarheid van metalen in Normstelling. Met name voor bodem zal het gebruik van Kp 's een grotere rol gaan spelen (zie hoofdstuk 3.3).

In de internationale literatuur wordt er veel gediscussieerd over het gebruik van de evenwichtspartitie methode voor het afleiden van risiconiveaus voor metalen. Gezien de grote onzekerheden in de Kp 's voor bodem en sediment, wordt door sommigen bepleit dat deze methode niet geschikt is voor het genoemde doel. Het Nederlandse standpunt is vooralsnog dat als er geen data voor bodem en/of sediment voorhanden zijn, deze methode als een soort eerste graads benadering toepasbaar is.



Figuur 1a: Afleiden MTR/EBVC (Maximaal Toelaatbaar Risico / Ecotoxicologische Ernstige Bodemverontreinigings Concentraties).

$Kp(bw) = Kp$ voor bodem/water en $Kp(sw) = Kp$ voor sediment/water



Figuur 1b: Harmonisatie MTR voor bodem en water

3.5 Toepassing K_p ' s binnen het Laboratorium voor Anorganisch-analytische chemie (LAC)

Doelstelling, opdrachtgever en samenwerking

Binnen het Laboratorium voor Anorganisch-analytische Chemie (LAC) wordt in het kader van diverse MAP-milieu en MAP-directie projecten gewerkt aan de partitie van metalen. De bijdrage van het LAC is met name faciliterend. Veel projecten zijn experimenteel van aard en hebben betrekking op de analytische bepaling van metalen in de verschillende compartimenten in opdracht van derden (andere RIVM laboratoria).

Herkomst/gebruik meest recente K_p -set

De primaire bijdrage van het LAC is gericht op het produceren van kwalitatief goede experimentele data. De op deze wijze verkregen analysedata worden vervolgens verder bewerkt door de opdrachtgever. Denk hierbij aan projecten als Exposure Assessment die leiden tot werk- K_p -sets zoals opgenomen in dit rapport (Van den Hoop., 1995, Janssen et al, 1996). Incidenteel vindt deskresearch m.b.t. metaalpartitie plaats. Zo werd in 1997 voor het Centrum voor Stoffen en Risicobeoordeling (CSR) een literatuuronderzoek verricht naar (mogelijke) verschillen en achterliggende oorzaken in K_p -waarden voor de compartimenten bodem en sediment (zie bijlage 2).

Daarnaast wordt binnen het LAC via het project Analytisch Chemische Meetmethoden concreet onderzoek verricht naar K_p -waarden. Uit recent onderzoek in samenwerking met het Laboratorium voor Water en Drinkwater (LWD) blijkt dat middels inzicht in de partitie van koper in oppervlaktewater toxiciteitseffecten voor algen goed beschreven kunnen worden (Cleven et al., 1995). In het kader van een EU-project getiteld "Microbentic communities in European Rivers used to assess effects of land-derived toxicants" wordt experimenteel onderzoek uitgevoerd, waarbij het analytisch in kaart brengen van de partitie van metalen in oppervlaktewater centraal staat. Het betreft hoofdzakelijk de verdeling over de waterfase en het suspensie. De invloed van variatie in suspensie op de partitie wordt onderzocht. In samenwerking met de andere EU-partners wordt getracht een koppeling te leggen tussen het fysisch-chemisch gedrag van metalen (indien gewenst uit te drukken in partitiecoëfficiënten) en de beschikbaarheid voor organismen in deze systemen.

In samenwerking met de Universiteit van Utrecht, faculteit Aardwetenschappen, vakgroep Geochemie, is onderzoek gaande naar de partitie van zware metalen in anaerobe sulfiderijke sedimenten. Centraal staat de invloed van Acid Volatile Sulphide (AVS) op de partitie van de metalen en dus op de K_p . Middels variatie in systeemp parameters, zoals de pH, wordt meer duidelijkheid verkregen over de voor de partitie verantwoordelijke processen, hetgeen leidt tot het betrouwbaarder kunnen bepalen van de partitiecoëfficiënt (Buykx en Van den Hoop, 1996). Recent is het experimentele werk op dit gebied uitgebreid met een aantal vergelijkende modelberekeningen met het chemisch speciatieprogramma MINEQL+. In dit model worden verdelingsconstanten gebruikt, die betrekking hebben op een specifiek fysisch-chemisch proces, zoals precipitatie, complexering en adsorptie. De waarden zijn uit de literatuur afkomstig. Voor het “overall” beeld kan een partitiecoëfficiënt afgeleid worden. Het betreft onderbouwend onderzoek voor harmonisatie van milieukwaliteitsdoelstellingen. Implementatie van het AVS-concept vindt reeds plaats in de rekenmodellen van LWD.

Tot slot, binnen het laboratorium wordt continue meetmethodisch onderzoek verricht gericht op “partitie”-opdrachten van buitenaf. Recente voorbeelden betreffen het ontwikkelen van een meetmethode voor Acid Volatile Sulphide (Hollander en Van den Hoop, 1994) en de complexerings-capaciteit van poriewater, hetgeen een maat is voor het aantal beschikbare bindingsplaatsen (Van den Hoop e.a., 1994). Binnen het project Meetmethoden Stoffen en Risico's wordt volgend jaar experimenteel onderzoek verricht naar het bepalen van partitiecoëfficiënten van metalen in bodemmateriaal m.b.v. capillaire elektroforese.

4. OVERZICHT EN EVALUATIE VAN HUIDIGE *Kp* SETS

4.1 *Kp*-waarden zware metalen momenteel in gebruik op RIVM

Tabel 4.1 geeft een overzicht van de *Kp*'s welke momenteel worden of recentelijk zijn gebruikt op het RIVM. De gegeven sets zijn onderscheiden naar de drie relevante systemen bodem-water, suspensie-water en sediment-water.

4.1.1 Van den Hoop en Janssen et al. sets

Bron: Van den Hoop (1995 RIVM-rapportnr. 719101013) en Janssen et al (1996: RIVM rapportnr.719101027)

Compartiment: Bodem

Toepassing: Correctie voor biobeschikbaarheid bij de berekening van PAF's

Bepaling: Bepaling van vaste fase gehalte aan veldmonsters na HNO_3 destructie. Scheiding van in situ poriewater met centrifuge methode. Gehalte waterfase is totale concentratie. Partitiedata door regressie bewerkt tot relaties tussen *Kp* en bodemeigenschappen (m.n. pH en CEC). Van den Hoop (1995b) (veld-*Kp*'s voor Cd, Cu, Pb, Ni en Zn op 13 lokaties met achtergrondgehalten). Jansen et al (1996) (veld *Kp*'s voor As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn voor 20 verontreinigde lokaties). De gecombineerde set is berekend als het gemiddelde van de $\log Kp$

4.1.2 Van den Berg-Roels set

Bron: Van den Berg en Roels (sept. 1991; RIVM-rapportnr 725201007)

Compartiment: Bodem

Toepassing: Berekening interventiewaarden grondwater. CSOIL parameterisatie

Bepaling: Geometrische gemiddelde van de datasets van Baes(1982), Baes et.al (1984), Sauerbeck(1988), Lagas et al. (1990)-DHV (1988), Van de Meent(1990; identiek aan Stortelder set VROM (1990a). De gegevens zijn zowel uit empirische (veld- en kolomstudies als theoretische studies afkomstig en hebben betrekking op verschillende compartimenten. Waar niet gegeven, is aangenomen dat ze van toepassing zijn op een standaardbodem met 10 % organische stof en 25 % lutum

4.1.3 Tukkers-Roelofs set

Bron: Tukkers en Roelofs (1985)

Compartiment: Bodem, grondwater

Toepassing: Berekening Critical Loads t.b.v. afleiding emissiereductiedoelstelling

Bepaling: De Kp waarden zijn afgeleid in opdracht van VROM, t.b.v. studie naar de mogelijkheden voor toepassing van de 2e uitzonderingsbepaling (art. 2B) van de EG- grondwaterrichtlijn. Toepassing EG-Grondwaterrichtlijn Bodembescherming 49, rapportnr BO-49, Leidschendam, NL. De onderliggende data bestaat uit achtergrondgehalten in bodem (Edelman Th., 1983) en grondwatergehalten verzameld door RIVM voor het Landelijk Meetnet Grondwater (-10 m-mv). Voor enkele exotische metalen worden gehalten in regenwater gebruikt

4.1.4 Elzinga set

Bron: Elzinga e.a. (1997; RIVM-rapport 711501001)

Compartiment: Bodem

Toepassing: Modelling landelijke accumulatie en uitspoeling van metalen met SOAKAS

Bepaling: Uit de wetenschappelijk literatuur zijn voor Cd, Cu en Zn op batch adsorptie data verzameld. De vaste fase gehalten zijn indirect afgeleid uit het verschil tussen de metaal toevoeging aan de batch en de hoeveelheid metaal die na ongeveer 24 uur in de oplossing achterblijft. Freundlich sorptie isothermen zijn door regressie afgeleid uit deze gegevens, zowel voor de totale concentraties in oplossing als berekende vrije metaal concentraties en -activiteiten. Kp 's in tabel 4.1 gelden voor de bodemgehalten op het niveau van de streefwaarde.

4.1.5 Bril set

Bron: Reinds e.a. (1995, SC-rapport 96)

Compartiment: Bodem

Toepassing: Berekening Critical Loads voor bossen in Europa i.h.k.v. ESQUAD studie

Bepaling: Afleiding van Freundlich isothermen voor Cd, Cu en Pb o.b.v. batch adsorptiedata. Afleiding vergelijkbaar met Elzinga maar voor een kleinere selectie van data bestanden, en alleen op basis van de vrije metaalactiviteit in oplossing (verschillen met Elzinga m.n. groot voor Cu). Kp 's in tabel 4.1 gelden voor de bodemgehalten op het niveau van de streefwaarde.

4.1.6 Baes set

Bron: Soil Screening Guidance (1996), Baes C.F (III), R.D. Sharp, A.L. Sjoreen and R. W. Shor (1984) A review and Analysis of parameters for Assessing Transport of Environmentally Released Radionuclides through Agriculture. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-5786. ORNL, Oak Ridge, TN.

Compartiment: Bodem

Toepassing: EPA (USA), geen directe toepassing op RIVM. Onderdeel Van den Berg-Roels set.

Bepaling: Het betreft hier literatuur gegevens van labexperimenten voor verschillende typen landbouwbodems met verschillen in extractietechnieken en in experimentele opzet.

4.1.7 Buchter set

Bron: Buchter e.a. Soil Science (1989)

Compartiment: Bodem

Toepassing: Geen directe toepassing op RIVM, basis van Bockting-bodem

Bepaling: Voor 15 metalen in 11 bodemtypen zijn middels lab-batch experimenten adsorptie-isothermen bepaald. Een aantal bodemtypen zijn van vulkanische oorsprong. Vervolgens zijn Freundlich isothermen gefit op de data. Kp 's in tabel 4.1 zijn afgeleid voor een vaste porieconcentratie van 0.01 mg/l.

4.1.8 Bockting bodem set

Bron: Bockting e.a. (1992; RIVM-rapport 679101003)

Compartiment: Bodem

Toepassing: Integrale Normstelling

Bepaling: De gegevens zijn voornamelijk afkomstig van batch-experimenten uitgevoerd door Buchter en waar nodig, voor met name de exotische metalen, aangevuld met gegevens van King, Buchter, McLaren, Tiller and Anderson and Christensen, Jarell and Dawson, Karimian and COX, Scheffer, Singh et al. Ylaranta, Elsokarry. Tevens zijn enkele Kp 's geschat op basis van vergelijking met overige metalen en expert judgement. en wel voor Ba, Be, Sn en Tl.

4.1.9 Stortelder set

Bron: Kansen voor Waterorganismen (Stortelder 1989)

Compartiment: Suspensie

Toepassing: Integrale Normstelling, verspreidingsmodellering oppervlaktewater, biomagnificatie, effecten baggerspecie

Bepaling: Gebaseerd op metingen op dertien lokaties in Nederlandse Rijkswateren over de periode 1983-1986. De metaalgehalten in suspensie zijn niet gemeten maar geschat uit de gehalten in oplossing en toebedeeld aan een gemiddelde standaard zwevende stofconcentratie van 30 mg/l, met een lutum- en organischestofgehalte van resp. 40 en 20 %.

4.1.10 Bockting suspensie set

Bron: Bockting e.a. (1992; RIVM-rapport 679101003)

Compartiment: Suspensie

Toepassing: Integrale Normstelling

Bepaling: De gegevens voor de prioritaire metalen zijn afkomstig van Stortelder. Voor de exotische metalen worden deze verkregen uit literatuurgegevens van van der Sloot, Popp en Laquer, Li e.a. en Hoede e.a.

4.1.11 Venema-Koelmans set

Bron: Venema (1994), Koelmans en Radovanovic (1997)

Compartiment: Suspensie

Toepassing: geen

Bepaling: Gebaseerd op metingen in Nederlandse Rijkswateren voor respectievelijk zeven lokaties bemonsterd in de periode 1988-1992 (Venema, 1994) en drie lokaties bemonsterd in de 1992-1994 (Koelmans en Radovanovic, 1997), met i.t.t. Stortelder onafhankelijke bepaling van het metaalgehalte in de vaste fase. Kan gezien worden als een validatie van de Stortelder set. De gecombineerde set is berekend als het gemiddelde van de $\log(Kp)$

4.1.12 Bockting sediment set

Bron: Bockting e.a. (1992; RIVM-rapport 679101003)

Compartiment: Zoet Water Sediment

Toepassing: Integrale Normstelling

Bepaling: Berekend uit Stortelder set door deling door een factor 1.5, overeenkomstig de aanbevelingen van Stortelder i.v.m. hogere percentage organische stof en lutum in de suspensie t.o.v. sediment.

4.1.13 Yland-Smedes marien suspensie set

Bron: Yland (1996), Yland en Smedes (1996)

Compartiment: suspensie

Toepassing: geen

Bepaling: Gebaseerd op monsters uit Noordzee en Waddengebied. Gecombineerde set is berekend als het gemiddelde van de $\log(Kp)$.

4.1.14 Venema zoet sediment set

Bron: Venema (1996)

Compartiment: Zoet Water Sediment

Toepassing: geen

Bepaling: Gebaseerd op monsters uit Lobith. Haringvliet en de Nieuwe Waterweg.

4.1.15 Yland marien sediment set

Bron: Yland (1996)

Compartiment: Marien Sediment

Toepassing: geen

Bepaling: Gebaseerd op monsters uit Noordzee en Waddengebied.

De achtergronden van de sets worden verder toegelicht in bijlage 1, met uitzondering van v. 4.1.13 t/m 4.1.15 welke zijn opgenomen in Crommentuijn et al 1998).

De K_p 's voor bodem, m.u.v. de Tukkers- en Baes -set, zijn oorspronkelijk gerapporteerd als vergelijkingen met afhankelijkheden naar eigenschappen van vaste fase en de vloeibare fase. T.b.v. de vergelijking zijn deze K_p 's zover mogelijk omgerekend naar de volgende standaard condities:

Parameter	Waarde	Opmerkingen
percentage klei:	25% w/w	
percentage organische stof	10% w/w	
pH	6	typisch voor landbouwgrond
[Ca]	0.005 mol/l	
CEC	27.5 cmol/kg	berekend volgens Breeuwsma e.a. (1986)
Al-oxide	36 mmol/kg	o.b.v. data Janssen e.a. (1996)
Fe-oxide	119 mmol/kg	o.b.v. data Janssen e.a. (1996)
metaal gehalte bodem	streefwaarde voor standaard bodem	gebruikt bij sets Elzinga en Reinds; Cd: 0.8 mg/kg, Cu: 36 mg/kg, Pb: 85 mg/kg, Zn: 140 mg/kg.

De volgende opmerkingen worden geplaatst:

- alle sets m.u.v. de Baes set en de Bril set worden op het RIVM gebruikt. De Baes set is toegevoegd omdat dit de standaard set voor EPA is. De Bril set is toegevoegd, omdat dit de standaard set is voor AB-DLO en SC-DLO, welke regelmatig metaalonderzoek samen met of voor het RIVM uitvoeren; bovendien is afgesproken om de, qua achtergrond, sterk vergelijkbare Elzinga set en Bril set onderling af te stemmen;
- de suspensie K_p sets zijn gebaseerd op watermonsters van de grote Nederlandse rivieren en open zeeverbindingen.
- i.t.t. de bodem sets, zijn de suspensie sets per definitie gebaseerd op in situ data, doordat de analyses zijn uitgevoerd op oppervlaktewater monsters (met relatief lage metaalconcentraties);
- Voor sedimenten zijn slechts enkele velddata aanwezig Yland (1996) marien milieu en Venema (1996) zoetwater milieu. De onderlinge verschillen zijn m.u.v. cadmium klein. De sediment sets voor zoet/zout water zijn nagenoeg geheel afgeleid uit suspensie sets, door deling door een empirische factor 1.5 ($\log(1.5) = 0.18$) welke corrigeert voor verschillen in de lutum- en humusfractie tussen suspensie en sediment (DBW/RIZA, 1989). Of een dergelijke correctie afdoende is valt te betwijfelen, m.n. wanneer sprake is van anaeroob sediment tegenover aerobe suspensie;

- Slechts de drie Bockting sets geven Kp -waarden voor alle beschouwde metalen: deze datasets zijn gebaseerd op experimentele sets (Buchter voor Bodem, en Stortelder voor Suspensie) en aangevuld met Kp 's uit alternatieve bronnen voor enkele exotische metalen;
- de Kp waarden voor bodem liggen systematisch lager dan voor suspensie. Dit is waarschijnlijk een gevolg van hogere lutum- en humusfractie in suspensie in vergelijking met de (standaard) bodem. De hoge Kp -waarde voor Cu bij Reinds is een gevolg van het feit dat het hier, inherent aan de definitie van achterliggend Freundlich isotherm, een Kp betreft waar de vrije metaal activiteit i.p.v. de totale metaal-concentratie in oplossing in de noemer is gebruikt. Aangezien Cu sterk complexeert, kan de vrije activiteit een factor 10 tot 100 lager zijn dan de totale metaal concentratie;
- aangezien de experimentele achtergrond en de waarden van de Kp 's gerapporteerd door Van den Hoop (1995) en Janssen e.a. (1996) sterk overeenkomen zijn beide sets ook gecombineerd weergegeven, met een gemiddelde $\log(Kp)$ voor die metalen waarvoor beide bronnen een Kp geven. In principe was de veldbemonstering door Van den Hoop (1995) gericht op relatief schone lokaties (onder een natuurlijke vegetatie), die door Janssen e.a. (1996) op relatief verontreinigde lokaties onder een natuurlijke vegetatie (dus geen directe invloed van landbouw);
- de Baes set wijkt af van de andere Bodem sets; de Baes (1984) set is de standaard set voor Amerikaanse Environmental Protection Agency, en dus i.t.t. de andere sets gebaseerd op Amerikaanse data. De Baes set is overigens ook meegewogen in de Van den Berg-Roels set.

In het navolgende zijn de verschillende sets onderling vergeleken, eerst kwalitatief, en vervolgens kwantitatief, door middel van eenvoudige correlatie- en regressieanalyse. Deze informatie wordt vervolgens gebruikt om de onderlinge consistentie van de Kp sets te beoordelen. Daarnaast blijft het de vraag hoe belangrijk het is om Kp 's te corrigeren voor eigenschappen van de vaste fase; % lutum, % humus en/of CEC, en de vloeibare fase; pH, het metaalconcentratieniveau en de temperatuur. In feite moet de aanwezigheid van dergelijke correcties bij de bodem Kp 's, tegenover de afwezigheid hiervan bij de suspensie Kp 's gemotiveerd worden.

Tabel 4.1 Overzicht van $\log(K_p)$ waarden voor metalen en metalloïden in bodem, suspensie en sediment, zoals momenteel in gebruik op of relevant voor het RIVM.

$\log K_p$ [l/kg]	BODEM			BODEM						SUSPENSIE			SEDIMENT	
	ECO	ECO	ECO	LBG	LBG	LBG	LBG	LBG	CSR	CSR	CSR	ECO CSR LWD	CSR	CSR (freshwater)
metaal	Van den Hoop	Janssen	Janssen- v.d.Hoop	Roels	Tukkers Roelofs	Elzinga	Bril (in Reinds)	Baas	Buchter	Bockting	Bockting	Stortelder	Venema- Koelmans	Venema
antimoon								1.65						
arsen		3.58	3.58	2.99	3.56			2.30	2.28	2.28		4.00	4.08	4.07
barium				1.78				1.78		1.78				
beryllium								2.81		1.58				
cadmium	2.66	3.16	3.16	2.28	3.16	2.39	2.40	0.81	2.30	2.30		5.11	5.27	4.90
chrom		3.90	3.90	4.16	4.39			2.93	2.04	2.04		5.46	5.24	5.15
cobalt				2.09				1.65	2.07	1.60				
koper	2.22	2.72	2.60	2.73	3.21	2.84	5.59	1.54	2.99	2.99		4.70	4.30	4.22
lood	3.88	4.25	4.09	3.38	3.71		3.68	2.95	3.28	3.28		5.81	5.94	5.18
kwik				3.46	4.07			1.00	2.23	2.23		5.23		4.56
molybdeem				1.30	4.15			1.30	2.44	2.94				
nikkel	3.02	3.30	3.30	2.75	2.97			2.18	2.08	2.08		3.90	4.08	3.99
seleen								2.48	1.01	1.30				
thallium								3.18		2.20				
tin				2.37						3.28				
vanadium					4.28			3.00	2.49	2.49				
zink	2.93	3.01	3.28	2.40	3.17	2.32		1.60	2.20	2.20		5.04	4.89	4.82

4.2 Kwalitatieve vergelijking van de K_p sets

Bij de kwalitatieve vergelijking zijn de volgende aspecten beschouwd:

- op welke compartiment heeft K_p betrekking;
- wat is herkomst van het materiaal; land van herkomst, vaste fase afkomstig uit het veld of kunstmatig samengesteld;
- hebben de K_p 's in één set een identieke (experimentele, rekenkundige) achtergrond of niet;
- zijn de K_p 's onder laboratoriumcondities of veldcondities bepaald;
- hoeveel herhalingen liggen ten grondslag aan de K_p ;
- zijn de K_p 's direct bepaald of zijn ze afgeleid uit een adsorptie isotherm;
- voor welk concentratiebereik zijn de K_p 's afgeleid/geldig;
- voor welk bereik van systeemcondities (pH) zijn de K_p 's afgeleid/geldig.

Tabel 4.2 Overzicht van de kwalitatieve vergelijking van de K_p sets

Partitie-set	Compartiment	Procedure	lab veld	herhalingen	K_p Isotherm	concentr. range	pH range	RIVM gebruik
v.d Hoop	Bodem	in situ	veld	13 bodems	K_p (verg.)	SW	3.1-7.1	ja
Janssen e.a.	Bodem	in situ	veld	20 natuur bodems	K_p (verg.)	SW-IW	2.8-7.0	ja
Janssen-Hoop	Bodem	samengesteld	veld	33 natuur bodems	K_p (verg.)	SW-IW	2.8-7.1	niet
v.d. Berg Roels	Bodem	samengesteld	divers	zeer divers	K_p	divers	niet bekend	ja
Tukkers Roelofs	Bodem	bodemgehalte / grondwat. gehalte	veld	40 bodems + grondwater data	K_p	SW	3.4 -7.1	ja
Elzinga	Bodem	samengesteld isothermen	lab	40 (Cu)-49 (Zn) bodems	Freundlich	$\approx 10^{-2}$ - 10^4 mg/kg	≈ 3 -8	ja
Bril (in Reinds)	Bodem	samengesteld isotherm	lab	10 (Pb)-24 (Cu) bodems	Freundlich	5-200 mg/kg (Cu)	≈ 3 -8	niet
Baes	Bodem	samengesteld	lab	220 landb. bodems	K_p	divers	4.5-9.0	niet
Buchter	Bodem	één lab exp.	lab	11 bodems	Freundlich	0.01-100 mg/l	3.9-8.5	ja
Bockting	Bodem	samengesteld	lab	Buchter aangevuld met andere sets	K_p	divers	divers	ja
Stortelder	Suspensie	in situ, afgeleid	veld	veel, onbekend	K_p	onbekend	niet bekend	ja
Bockting	Suspensie	samengesteld vnl. Stortelder	veld	veel , onbekend	K_p	onbekend	niet bekend	ja
Venema-Koelmans	Suspensie	in situ	veld	10	K_p	onbekend	niet bekend	ja
Bockting	Sediment	afgeleid uit suspensie	veld	veel, onbekend	K_p	onbekend	niet bekend	ja
Venema	zoetwater Sediment	in situ	veld		K_p	onbekend	niet bekend	ja

SW is streefwaarde, IW is interventiewaarde.

De achtergrond van de bodem *Kp* sets is zeer divers. Over het algemeen hebben de bodem *Kp* sets een groot toepassingsbereik wat betreft pH en metaalconcentratie, en lijken op basis hiervan geschikt voor de Nederlandse situatie (zie Tabel 4.2). De Baes en Buchter set lijken minder geschikt voor toepassing in het lage pH traject. Het lage pH traject 2-4 is relevant voor bodems onder een natuurlijke begroeiing. De Elzinga set is deels gebaseerd op experimenten bij zeer hoge concentraties, en lijkt hierdoor ook valide in het concentratie traject boven de interventiewaarde. De Baes set is gebaseerd op het grootste aantal bodems, de Buchter en Bril set op het kleinste aantal bodemonsters.

De suspensie sets zijn afkomstig van grote aantallen meerjarige metingen uitgevoerd in Nederlandse rivieren en zeeverbindingen.

Een andere wijze om de *Kp* sets kwalitatief te beoordelen is door toepassing van de AQUAPOL criteria (OECD zie Bijlage 3) op de onderliggende experimenten (zie bijlage 3). Probleem hierbij is dat de toets alleen toepasbaar is voor sets gebaseerd op één experiment (bijv. Buchter-set, Janssen-set). Verder is de gevraagde informatie dusdanig gedetailleerd, dat deze in feite alleen door ondervraging van de verantwoordelijke onderzoekers compleet vergaard kan worden.

4.3 Kwantitatieve vergelijking van de *Kp* sets door correlatieanalyse

De onderlinge consistentie van de *Kp* sets is onderzocht met behulp van lineaire correlatie op de log-getransformeerde *Kp* waarden zoals vermeld in Tabel 4.1. Hiervoor zijn in eerste instantie alleen de *Kp*'s voor de prioritaire metalen gebruikt, welke zijn; As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni en Zn. Deze *Kp*'s zijn voor 9 van de 13 sets beschikbaar. De sets van Van den Hoop (1995) en Janssen e.a. (1996) zijn alleen als gecombineerde set in deze analyse betrokken en niet meer als afzonderlijke set. De te toetsen veronderstelling was dat in consistente sets:

1. de rangorde van de hoogte van de *Kp*'s voor de verschillende metalen gelijk moet zijn, en;
2. de absolute verschillen tussen de *Kp*'s voor verschillende metalen gelijk moet zijn;

Wanneer veronderstelling 1 onjuist blijkt te zijn moet geconcludeerd worden dat de dominante bindingsmechanismen voor de verschillende sets verschillend zijn en dus dat, bijv. het gebruikte bodemmateriaal onvergelykbaar is. Een voorbeeld van een dergelijke geval is wanneer de ene set gebaseerd is op monsters zonder kleimineralen en de andere op monsters zonder organische stof. Dit zou voor metalen die sterk specifiek gebonden worden, bijv. Cu of Cr, tot onvergelykbare *Kp*'s leiden. Wanneer veronderstelling 1 juist en veronderstelling 2 onjuist is, dan is er geen duidelijke conclusie mogelijk, dan zijn de sets wel vergelykbaar maar niet uitwisselbaar. Wanneer beide veronderstelling juist blijken te zijn dan zijn de sets uitwisselbaar; een voorbeeld van een dergelijk geval zou kunnen zijn wanneer beide sets gebaseerd zijn op dezelfde bodemonsters, maar dat voor de ene set de partitie gebaseerd is

op een kortdurend lab batch experiment en dat voor de andere set de partitie gebaseerd is op in situ data. In dat geval zou er een systematische verschil tussen beide sets verwacht kunnen worden. Wel kunnen de relaties vertroebeld worden wanneer de experimentele omstandigheden (pH, metaal concentratie) niet systematisch verschillen, omdat deze vaak een niet-(log)lineair effect heeft op Kp .

Omdat er bijna geen verschil bleek te zijn tussen het resultaat van de gewone en de rangorde correlaties, worden in Tabel 4.3 alleen de resultaten van de gewone correlatiegegevens. Bovendien zijn alle correlatie coëfficiënten tussen globaal 0.05 en 0.50 niet weergegeven, omdat deze niet leiden tot een duidelijke conclusie.

Tabel 4.3 Lineaire correlatiecoëfficiënten (R^2) voor Kp sets

Kp sets		Hoop-Janssen bod	Berg-Roels bod	Tukker-Roelofs bod	Baes bod	Buchter bod	Bockting bod	Stortelder susp	Bockting susp.	Venema-Koelmans susp	Bockting sed
v.d. Berg-Roels	bod	0.48									
Tukkers-Roelofs	bod	0.49	0.86								
Baes	bod	0.63									
Buchter	bod	0.00	0.00	0.01							
Bockting	bod					1.0					
Stortelder	susp				0.01						
Bockting	susp				0.01			1.00			
Venema-Koelmans	susp							0.90	0.90		
Bockting	sed				0.01			1.00	1.00	0.90	
Venema	sed							0.87	0.87	0.91	0.86

Een aantal hoge correlaties is evident:

- voor de beschouwde 8 metalen zijn Stortelder en Bockting- suspensie identiek en is Bockting-sediment hieruit berekend door deling met een vaste factor 1.5 : $\log(Kp_{\text{sediment}}) = \log(Kp_{\text{suspensie}}) - \log(1.5)$;
- voor de beschouwde 8 metalen zijn Bockting en Buchter identiek. Bockting stoelt grotendeels op Buchter, waarbij voor de exotische metalen de set is aangevuld met andere literatuurgegevens. De hoge correlatie tussen Stortelder en Venema-Koelmans moet gezien worden als een validatie van de Stortelder set, omdat Venema-Koelmans in feite een herhaling later in de tijd van de bemonstering door Stortelder is.

De andere correlaties geven een redelijk duidelijk beeld van de onderlinge consistentie van de *Kp* sets:

- de drie suspensie *Kp* sets correleren slecht met alle bodem *Kp* sets, d.w.z. liggen in de range $0.05 < R^2 < 0.50$. M.a.w. de aard van het suspensie materiaal en/of de milieumomstandigheden zijn systematisch anders. Vooraf kan gesteld worden dat de pH van het Nederlandse oppervlakte water systematisch hoger ligt dan van de bodem pH en waarschijnlijk ook minder variatie vertoont. Aangezien de *Kp*, afgaande op de relaties van Bril en Elzinga (bijlage 1), toeneemt met ongeveer de wortel van de H^+ activiteit, kan een deel van het systematische verschil tussen de *Kp*'s suspensie en bodem (ongeveer factor 100) en de slechte correlatie, hiermee verklaard worden. Bovendien zal de fractie lutum en humus in suspensie systematische hoger zijn dan in landbodem.
- de Baes set vertoont geen correlatie met de suspensie *Kp* sets, maar wel een redelijke correlatie met de Van den Hoop-Janssen set. De pH's in de Baes set zijn systematisch hoger dan in de andere bodem *Kp* sets, omdat de Baes set uitsluitend landbouwgronden bevat (Tabel 4.2). Dit leidt echter tot een slechtere correlatie met de suspensie *Kp* sets dan voor de andere bodem *Kp* sets (geheel of gedeeltelijk gebaseerd op Nederlandse data). Een verklaring op grond van de geringe representativiteit van het Baes (Amerikaanse) bodemmateriaal voor de Nederlandse situatie wordt ontkracht door de redelijke correlatie tussen de Baes set en de Van den Hoop-Janssen set.
- de Buchter set correleert niet met een van de andere bodemsets, ondanks dat de experimentele achtergrond zeer solide is. De verklaring van de slechte correlatie kan mogelijk gezocht worden in de, voor Nederlandse begrippen, exotische achtergrond van het gebruikte bodemmateriaal. Drie van de elf bodemmonsters zijn van vulkanisch oorsprong (Hawaiï) en bevatten waarschijnlijk exotische kleimineralen (allophanen), met ander specifiek sorptie gedrag en andere (sterkere: Mott, 1988) pH afhankelijkheid van CEC en *Kp*, dan voor de Nederlandse gronden. Daarnaast bevat de set van elf gronden twee ultisol, één oxisol en één alfisol, wat typisch (sub)-tropische gronden zijn, waarvan er één voor Nederlands begrippen een hoog Fe_2O_3 -gehalte heeft (7.5% w/w)
- verrassend is de hoge correlatie tussen de Tukkers-Roelofs set en de Van den Berg-Roels set, omdat deze qua achtergrond en afleidingswijze (Tabel 4.2) sterk verschillen.
- de zwakke correlatie tussen de Tukkers-Roelofs set en Van den Hoop-Janssen houdt mogelijk verband met het feit dat in beide sets gebruik gemaakt wordt van gemeten totale gehalten in bodems afkomstig van de relatief schone Edelmanlokatie. Daarentegen is de procedure van Tukkers-Roelofs, waarbij *Kp*'s berekend worden door deling van bodemgehalten door onafhankelijk bepaalde gehalten in grondwater op 10 m -mv of regenwater discutabel. De procedure veronderstelt impliciet dat poriewatergehalten in de bovengrond identiek zijn aan grondwatergehalten, wat onjuist is. De gemiddelde poriewaterconcentraties in Van den Hoop (lage concentratiebereik) liggen aanzienlijk hoger dan de gehalten gemeten in het grondwater (Pebesma en de Kwaadsteniet, 1994); voor Cd, Cu, Pb en Zn, respectievelijk ongeveer een factor 5, 30, 10 en 3.

4.4 Kwantitatieve vergelijking van de K_p sets door regressieanalyse

Vervolgens is lineaire regressie uitgevoerd op een selectie van koppels van log-getransformeerde K_p -sets, deels voor de eerder gegeven subset van 8 metalen en deels voor de maximale set van 16-17 metalen (Tabel 4.4). Voor onderlinge consistente sets wordt verwacht dat de richtingscoëfficiënt van de regressielijn in de buurt van de 1 ligt en een regressie coëfficiënt boven de 0.6(hierbij wordt minimaal 60 % van de variantie verklaard door de lineaire regressielijn). In een dergelijk geval kunnen de sets blijkbaar in elkaar omgerekend worden. Wanneer de richtingscoëfficiënt sterk afwijkt van 1, maar de regressiecoëfficiënt redelijk hoog is, wijst dit op een inconsistente in de onderliggende data in termen van eigenschappen van vaste fase of van de condities waaronder de partitie is vastgesteld (Een K_p -set bepaald voor een concentratiebereik van $c=0.0001$ - 0.001 mg/l/ kan niet zonder meer omgerekend worden naar een K_p -set voor $c = 1$ -100 mg/l).

Tabel 4.4 Resultaten van lineaire regressie analyse op $\log(K_p)$

<i>Kp set 1 (y)</i>	<i>Kp set 2 (x)</i>	<i>intercept</i>	<i>helling</i>	<i>R²</i>	<i>N</i>
Bockting-suspensie	Stortelder	0.00	1.00	1.00	8
Bockting-sediment	Stortelder	-0.18	1.00	1.00	8
Venema-Koelmans	Stortelder	0.25	0.94	0.90	8
Venema	Stortelder	1.12	0.73	0.81	8
Venema	Bockting-sediment	1.25	0.73	0.81	8
Venema	Bockting-sediment	0 (opgelegd)	0.95	0.74	8
Tukkers-Roelofs	Van den Berg-Roels	1.28	0.75	0.86	8
Baes	Van den Berg-Roels	-0.50	0.80	0.37	8
Van den Berg-Roels	Van den Hoop-Janssen	-0.12	0.90	0.48	8
Tukkers-Roelofs	Van den Hoop-Janssen	1.11	0.60	0.49	8
Baes	Van den Hoop-Janssen	-2.24	1.25	0.63	8
Venema-Koelmans	Van den Hoop-Janssen	1.96	0.84	0.35	8
Bockting-suspensie	Bockting-bodem	1.78	1.05	0.34	17
Bockting-bodem	Baes	2.29	-0.05	0.00	16
Bockting-bodem	Van den Berg-Roels	2.40	0.01	0.00	12
Baes	Van den Berg-Roels	0.51	0.49	0.32	11

- de regressie analyse bevestigt dat de Bockting suspensie set en de Stortelder set identiek zijn voor de 8 beschouwde metalen. De Buchter-set, welke identiek is met de Bockting-set voor de beschouwde 8 metalen, is niet apart meegenomen.
- de gecombineerde suspensie set van Venema en Koelmans & Radonovic lijkt vrij goed op de algemeen gebruikte Stortelder set. De Stortelder set hoeft dus niet te worden verworpen (conform de aanbeveling van Crommentuijn e.a., 1997);

- de gemeten zoetwater sediment Kp 's (Venema 1996) liggen over het algemeen iets lager dan de berekende zoetwater sediment Kp 's (Bockting 1992), uitgaand van een regressie met een opgelegd 0-intercept. De normale regressie levert echter een sterke afwijking van de 1:1 lijn op en suggereert dus dat de onderliggende data niet vergelijkbaar zijn;
- de Bockting en Venema-Koelmans suspensie Kp 's, enerzijds, liggen beide gemiddeld bijna een factor 100 hoger dan de Bockting en Van den Hoop-Janssen bodem Kp 's, anderzijds, maar de relaties zijn erg zwak. Diverse auteurs proberen hiervoor verklaringen aan te dragen (Bockting 1992, van Straalen 1991); benadrukt worden (i) de grote verschillen in samenstelling en deeltjesgrootte van suspensie in relatie tot bodem, (ii) verschillen in bepalingsmethode voor het vaste fase gehalte en (iii) de zeer lage metaalconcentraties waarbij de suspensie en sediment-adsorptie experimenten zijn uitgevoerd (zie ook paragraaf 4.3);
- de Van den Berg-Roels heeft statistisch gezien een redelijk relatie met de Tukkers-Roelofs set, maar dit kan niet als een validatie Van den Berg-Roels set worden gezien omdat (i) de theoretisch onderbouwing van zowel de Tukkers-Roelofs set als Van den Berg-Roels set zwak is en (ii) omdat én de helling afwijkt van de ideale waarde 1 én het intercept afwijkt van de ideale waarde 0 (de lijnen kruisen elkaar dus). Deze aanwezige relatief sterke relatie moet dus als puur toevallig worden gezien;
- de Van den Berg-Roels set heeft een statistisch zwakke maar vanuit theoretisch oogpunt acceptabele relatie met de goed onderbouwde van den Hoop-Janssen Kp set. In het relevante $\log(Kp)$ traject (2-4) zijn de verschillen tussen beide sets beperkt (Van den Berg-Roels is 0.3-0.5 $\log(Kp)$ eenheid lager dan van Van den Hoop-Janssen). Bovendien zijn de (overwegend) lab Kp 's in Van den Berg-Roels zoals verwacht lager dan de veld Kp 's in de Van den Hoop-Janssen set;
- De relatie tussen veld en lab Kp 's is ook onderzocht door Elzinga e.a. (1997). Deze auteurs vonden de volgende relatie tussen vaste fase gehalten voorspeld (bij een gegeven poriewater gehalte) volgens de Kp -relaties van Janssen e.a. (1996) en de zelf afgeleide Freundlich isothermen (dit is vergelijkbaar met de relatie tussen de Kp 's):

$$\log[Cd]_{ads, Elzinga} = -0.34 + 0.67 \log[Cd]_{ads, Janssen} \quad R^2 = 0.71$$

$$\log[Cu]_{ads, Elzinga} = -0.79 + 0.96 \log[Cu]_{ads, Janssen} \quad R^2 = 0.75$$

$$\log[Zn]_{ads, Elzinga} = +0.03 + 0.72 \log[Zn]_{ads, Janssen} \quad R^2 = 0.84$$

Deze relaties suggereren eveneens dat veld Kp 's hoger zijn dan lab Kp 's met name bij hogere metaalconcentraties.

- wat onverwacht liggen in het beschouwde $\log(Kp)$ -traject de Kp 's volgens Tukkers-Roelofs, niet hoger dan de Kp 's volgens Van den Hoop-Janssen (omdat de grondwaterconcentraties op 10-17 m -mv 3-30 maal lager zijn dan poriewater concentraties in de bovengrond);

- de Bockting bodem Kp set (grotendeels gelijk aan de Buchter) vertoont geen enkele relatie met andere bodem Kp sets.

4.5 Relatie van K_p met eigenschappen van de vaste fase en de oplossing

Zoals reeds eerder opgemerkt is het vrij gebruikelijk om bodem K_p 's te corrigeren voor bodemeigenschappen, terwijl dit voor de beschouwde suspensie- en sedimentsets nooit het geval is. De correcties die voor de verschillende sets worden meegenomen zijn:

Tabel 4.5 Overzicht van K_p correctie voor bodemeigenschappen

K_p set	Bodemeigenschappen waarvoor wordt gecorrigeerd
Van den Berg-Roels	gewichts % lutum en humus
Van den Hoop	CEC
Janssen e.a.	pH- CaCl_2 , gehalte Fe_{ox} , Al_{ox} , gewichts % lutum, CEC
Elzinga	CEC, pH-water, $[\text{Ca}]$
Reinds	CEC, pH-(oplossing, CaCl_2 ?), gewichts% organisch C, lutum, $[\text{Ca}]$

Over het algemeen hebben de correcties een substantieel effect op de K_p -waarden; $\log(K_p)$'s nemen globaal toe met $0.5 \times \text{pH}$ en met $1-2 \times \log(\text{CEC})$. Toch is voorzichtigheid geboden bij het toepassen van gerapporteerde correctieformules. Omdat de correctieformules gebaseerd zijn op regressie-analyse is het essentieel dat:

- bodemeigenschappen waarvoor gecorrigeerd wordt op dezelfde wijze zijn bepaald als in de afleiding van de correctieformules; dit speelt m.n. voor pH (water of CaCl_2) en CEC (gebufferd versus ongebufferd). Zo is de waarde van de pH correctie sterk afhankelijk van of een gebufferde of ongebufferde CEC in de regressie wordt betrokken;
- voor alle in de correctieformule opgenomen eigenschappen wordt gecorrigeerd. Wanneer bepaalde eigenschappen niet direct zijn gemeten dienen ze dus geschat te worden. Bijvoorbeeld de CEC uit gewichts % lutum en humus, pH- CaCl_2 uit pH-water of etc.

Alleen de datasets van Buchter, Elzinga en Reinds zijn geschikt om uitspraken te doen over de afhankelijkheid van K_p van de metaalconcentraties (vgl. 2).

In tabel 4.6 is een overzicht gegeven van de Freundlich exponenten (n) van deze datasets voor de bepaling van de K_p als functie van de metaalconcentratie

Tabel 4.6 Overzicht van Freundlich exponenten (n) voor de bepaling van de K_p als functie van de metaalconcentratie

	Buchter ^a	Reinds ^b	Elzinga
Cd	0.74	0.82	0.87
Zn	0.74		0.70
Cu	0.76	0.55	0.57
Pb	0.76	0.55	
Ni	0.74		
Hg	0.83		
Cr	0.45		
As	0.63		

^a na verwijdering van de data voor bodemonsters van vulkanisch oorsprong

^b Reinds is i.t.t. Buchter en Elzinga gebaseerd op vrij metaal-activiteit

De gevonden waarden zijn redelijk consistent. In alle gevallen neemt K_p af met toenemende concentratie, omdat de sterkte van de metaalbinding afneemt bij een hogere bezettingsgraad van het adsorptiecomplex. Voor n-waarden in de overwegende range van 0.70-0.90 is het verwachte effect van de metaalconcentratie op de K_p beperkt; voor $n=0.7$ neemt $\log(K_p)$ af met 0.3 keer de log van de concentratie toename: dus als de concentratie met een factor 100 toeneemt dan neemt de $\log(K_p)$ met 0.6 af (Vergelijking 3a). Voor Cu (Reinds en Elzinga), Pb (Reinds) en Cr (Buchter) lijkt dit effect belangrijker te zijn; voor $n=0.5$ neemt $\log(K_p)$ af met 1 bij een concentratietoename met een factor van 100.

4.6 De onzekerheid van K_p

Het accent van deze studie ligt op onderlinge vergelijking. De mate van onzekerheid per partitieset is niet expliciet onderzocht maar wel van belang omdat de resultaten van de toepassingen van K_p doorgaans zeer gevoelig zijn voor de waarde van K_p en omdat de gebruikte K_p waarden zeer onzeker zijn. Voor betrouwbaarheidsanalyses op het RIVM kan het van belang zijn om uit te gaan van standaardwaarden voor onzekerheden van K_p . Elzinga e.a. (1997) geeft impliciet onzekerheidsmarges voor K_p voor Cd, Cu en Zn; de relatieve range van K_p 's voor 80% van de waarnemingen voor Cd en Zn ligt tussen 0.3 en 3 maal de mediane waarde, voor Cu tussen 0.5 en 5 maal de mediane waarde. De onzekerheid neemt toe bij lage concentraties. Van den Hoop en Crommentuijn (zie bijlage 2) geven vergelijkbare onzekerheidsranges; hoewel de verschillen tussen bronnen onderling en metalen onderling niet consistent zijn.

5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN VOOR BETER GEBRUIK VAN *Kp*

Hoewel de vergelijking van op het RIVM gebruikte *Kp* sets beperkt is geweest en deels kwalitatief en deels kwantitatief is het mogelijk om aanbevelingen te doen over verbetering van het gebruik van *Kp* sets op het RIVM. Bij de kwantitatieve, statistische analyse moet nogmaals opgemerkt worden dat deze grof is, omdat de oorspronkelijk partitiedata aanzienlijk bewerkt moesten worden voordat de *Kp*'s vergeleken konden worden en omdat het aantal datapunten (8-17) beperkt is. Daarnaast worden enkelvoudig bepaalde *Kp*-sets vergeleken met samengestelde *Kp*-sets. De aanbevelingen voor gebruik hebben met name betrekking op de in dit rapport beoogde kaders c.q. RIVM-doeleinden (zie 2.6).

Bij de aanbeveling voor verder gebruik van de *Kp* sets spelen vooral drie overwegingen:

1. de theoretische onderbouwing van de *Kp* set
2. de consistentie van de *Kp* set met andere sets
3. het gebruik van de *Kp*-set in doorlopende projecten en/of gevoelige beleidskaders

De toetsing van de beschouwde sets aan deze drie criteria is samengevat in Tabel 5.1:

5.1 Samenvatting van bevindingen per *Kp* set in gebruik op het RIVM

Tabel 5.1 Bevindingen per *Kp* set en aanbeveling tot gebruik op het RIVM

Partitie-set	Degelijkheid van onderbouwing	Consistentie met andere sets	Actuele toepassing	Aanbeveling gebruik op RIVM
Van den Hoop	+	+	-	niet
Jansen e.a.	+	+	0	niet
Hoop-Janssen	+	+	-	wel
v.d. Berg-Roels	-	+	+	wel
Tukkers-Roelofs	-	-	-	niet
Elzinga	0	0	0	?
Bril (in Reinds)	+	0	-	?
Baes	?	-	-	niet
Buchter	+	-	-	?
Bockting-bodem	0	-	+	?
Stortelder	0	0	+	wel
Bockting-susp.	0	0	+	wel
Venema-Koelm.	+	0	0	?
Bockting-sedim.	-	-	+	niet
Venema	+	0	0	?

- De Van den Hoop-Janssen set is voor het compartiment bodem de meeste geschikte set, maar is nog niet geschikt voor vervanging Van den Berg-Roels set omdat de set slechts voor 8 metalen is afgeleid. Bovendien is de set niet afgeleid voor hoge concentratieniveaus, d.w.z. boven de interventiewaarde. Verder is de set minder geschikt voor gebruik in verspreidingsmodellen, omdat deze geen rekening houdt met concentratie afhankelijkheden van K_p .
- Op basis van onderhavige studie zou het toekomstig gebruik van de Bockting set (en onderliggende sets: Baes, Buchter) voor het compartiment bodem moeten worden afgeraden, omdat de onderbouwing van de sets en de consistentie met andere sets zwak is. Daarnaast speelt mee dat de herkomst van het onderzochte materiaal niet vergelijkbaar is met de Nederlandse situatie en dat correctiemogelijkheden ontbreken, waardoor de set niet geschikt is voor toepassing 3 t/m 6 uit Tabel 5.3 (berekening actuele risico's, landelijke modellering verspreiding, landelijke modellering PAF's en afleiding critical loads). De Bockting set is gekozen op een tijdstip dat andere informatie niet voorhanden was en is voor vigerende normen geaccepteerd en wordt veelvuldig toegepast. Van een al te abrupte afwijzing kan dan ook geen sprake zijn gezien de huidige toepassing en imbedding in het beleid. Eens te meer pleit dit voor dat, voor toepassing 3 t/m 6 uit Tabel 5.3, een herhaling van het Buchterexperiment voor Nederlandse omstandigheden wordt uitgevoerd. De uiteindelijke toepassing van de set vereist nog wel een correctie voor de lab-veld discrepantie.
- Het gebruik van de Bril- en Elzinga Freundlich isothermen lijkt momenteel de beste optie voor verspreidingsmodellering; maar hiertoe zullen beide sets geïntegreerd moeten worden. Verder kunnen de sets beter afgestemd worden met de veld partitie data van Van den Hoop en Janssen en van het DLO-centrum (actie in voorbereiding)
- Er is voornog geen reden om de Stortelder set, en de hiermee nauw samenhangende Bockting K_p set voor suspensie, niet te gebruiken.
- Aangezien er met uitzondering van de beperkte Venema set geen K_p 's voor sediment in zoet water zijn gemeten, is het misleidend om over sediment K_p sets te spreken. Aanbevolen wordt om voor gebruik van sediment K_p 's direct te verwijzen naar de onderliggende suspensie K_p set (Stortelder) en de gehanteerde omrekeningsformule.

De conclusie van dit rapport is dus dat op dit moment in feite maar met 3 K_p sets op het RIVM gewerkt zou moeten worden, t.w. de gecombineerde Van den Hoop-Janssen set, de Van den Berg-Roels set en de gecombineerde Stortelder-Bockting set voor suspensie en sediment. Er is nog geen goed alternatief voor gebruik van de gecombineerde Elzinga-Bril Freundlich isothermen voor verspreidingsmodellering, maar deze kunnen en moeten kwantitatief aan de Van den Hoop-Janssen data worden gekoppeld, o.m. ter overbrugging van de discrepantie tussen veld- en labpartitie. Idealiter wordt er gewerkt naar drie onafhankelijk bepaalde K_p sets voor elk van drie onderscheiden milieucompartimenten bodem, suspensie en sediment.

De geschiktheid van de aanbevolen sets voor de in hoofdstuk 2.6 onderscheiden toepassingen is samengevat in Tabel 5.2 en 5.3.

Bij de keuze van partitievergelijkingen voor de verschillende doelstellingen wordt het "type" *Ce* (totale fractie in het porie- of grondwater relevant, de *eventueel (bio)beschikbare fractie* in poriewater) niet als criterium gehanteerd, aangezien de benodigde gegevens hierover ontbreken.

Tabel 5.2 Toetsing geselecteerde *Kp* sets aan toepassingscriteria

Toepassingscriteria	v.d. Berg-Roels	Van den Hoop-Janssen	Elzinga-Bril	Stortelder
geschikt voor mobiele fractie (verspreiding)	-	O	+	+
geschikt voor biobeschikbaarheid	-	O	+	O
representatief voor veldpartitie	-	+	-	+
transparant; makkelijk uitlegbaar	-	+	-	+
gemakkelijk toepasbaar	+	O	-	+
breed (pH, [c] etc.) toepassingsbereik	+	O	+/-	O

Tabel 5.3 Beoordeling geselecteerde *Kp* sets voor onderscheiden toepassingen

Toepassingen	v.d. Berg-Roels	Van den Hoop-Janssen	Elzinga-Bril	Stortelder
afleiding MTR, ECOTOX EBVC	-	O	O	+
afleiding interventie waarden	O	O	-	n.v.t.
berekening actuele risico's	-	O	O	n.v.t.
landelijke modellering verspreiding	-	O	O	+
landelijke modellering PAF's	-	+	O	n.v.t.
afleiding critical loads	-	O	-	+

Conclusie is dat geen van de geselecteerde bodemsets goed geschikt is voor de relevante toepassingen, maar dat de Van den Hoop-Janssen set het meeste perspectief biedt voor vervolg. Voor verspreidingsmodellering (MTR ECOTOX EBVC) zou de Elzinga -Bril set in combinatie met data van het DLO-centrum een mogelijkheid zijn. De Stortelder set is wel geschikt voor de relevante toepassingen.

Gezien de geconstateerde tekortkomingen van de aanbevolen sets, wordt voor toekomstig onderzoek aanbevolen om:

- in situ bepaling van K_p 's voor zoet water sediment, rekening houdend met het fundamentele verschil in partitie in anaeroob (AVS-bepaald) en aëroob milieu. Een aanzet is hiertoe is al gegeven voor de wel onafhankelijk gemeten K_p voor zoetwatersediment (Venema 1996).
- integrale analyse van de dataset van Van den Hoop, Janssen e.a., Bril, Elzinga en de Vries in voorbereiding met als verwachte uitkomst (a) Freundlich isothermen voor veldbodem en (b) kwantitatieve vergelijking tussen veld en lab-partitie. Een oplossing voor (b) zou op termijn ook een mogelijkheid kunnen bieden om een deel van de Buchter-set te vervangen door een naar lab-condities vertaalde Van den Hoop-Janssen set voor afleiding MTR's en ECOTOX EBVC's uit (lab) toxiciteits-experimenten. Bij deze overgang zullen ook vooraf de beleidsconsequenties moeten worden gezien.
- De Bockting set (stoelend op Buchter) zou voor toepassing 3 t/m 6 uit Tabel 5.3 (berekening actuele risico's, landelijke modellering verspreiding, landelijke modellering PAF's en afleiding critical loads) vervangen moeten worden K_p -sets met gegevens verkregen uit een "Buchterexperiment" onder Nederlandse omstandigheden.
- geleidelijk vervanging van de Van den Berg-Roels set met een uitgebreidere Van den Hoop-Janssen set in termen van metalen en van concentratiebereik.

Een bijzonder probleem wordt nog gevormd door situaties waarin, met metaal verontreinigd, sediment door baggering op het land wordt gezet. Door omzettingen in het sediment na het op land zetten zullen de K_p 's, waarschijnlijk sterk, veranderen door oxidatie van gereduceerde materiaal, en daarmee samenhangend mineralisatie van organische stof en verzuring. De relaties tussen K_p sets voor verschillende compartimenten zijn te slecht en de correcties voor milieucondities te onzeker, om het verloop van K_p in op land gezet sediment te kunnen voorspellen. Aanbevolen wordt om hiervoor experimenteel onderzoek op te zetten.

LITERATUUR

Aldenberg, T., F.G. Wortelboer, J. Knoop, P. van Puijenbroek, P.R.G Kramer en G.van Dijk. 1997. 'Het DeltaWat model: Prognose van de waterkwaliteit in de Rijn.' H₂O (30), nr. 15, 472-477.

Baes, C.F (III), R.D. Sharp, A.L. Sjoeren and R. W. Shor (1984) A review and Analysis of parameters for Assessing Transport of Environmentally Released Radionuclides through Agriculture. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-5786. ORNL, Oak Ridge, TN.

Van den Berg, R. 1991. Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging. Een kwalitatieve analyse leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden. (CSOIL1995.RIVM rapport 725201 006, Bilthoven.

Van den Berg, R. van den en J.M. Roels. 1991. Beoordeling van risico's voor mens en milieu bij blootstelling aan bodemverontreiniging. Integratie van deelaspecten. RIVM rapportnr. 725201007, Bilthoven.

Bockting, G.J.M. , J.G.M. Koolenbrander, en F.A. Swartjes. 1996. SEDISOIL, model ter berekening van humane blootstelling ten gevolge van verontreinigde waterbodems. RIVM rapport 71510011, Bilthoven.

Bockting, G. en R. Van den Berg. 1992. De accumulatie van sporenmetalen in groenten geteeld op verontreinigde bodems. een literatuurstudie.. RIVM rapportnr. 725201009, Bilthoven.

Bockting, G.J.M., E.J. van de Plassche, J Struijs and J.H. Canton. 1992. Soil-water partitioncoefficients for some trace metals. RIVM rapportnr. 679101003, Bilthoven.

Buchter. B., B. Davidoff, M.C. Amacher, C. Hinz, I.K. Iskandar, and H.M. Selim. 1989. Correlation of freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. Soil Science vol. 148; 370-379.

Buykx, S.E.J. and M.A.G.T. Van den Hoop. 1996. The simultaneous influence of pH and Acid Volatile Sulphide on the speciation of heavy metals in calcareous sediments, RIVM-report 502501043, Bilthoven.

Cleven, R.F.M.J., M.A.G.T. Van den Hoop, A.A. Hoegge-Wehmann and D.M.J. Tubbing. 1995. Speciation and ecotoxicity of copper in the River Meuse, Annual Scientific Report. RIVM, Bilthoven.

Crommentuijn, T., M.D. Polder en E.J. Plassche. 1997. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taken background concentrations into account. RIVM rapportnr 679101019, Bilthoven.

Denneman, C.A.J., en C.A.M. van Gestel. 1990. Bodemverontreiniging en bodemecosystemen; voorstel voor C-(toetsings)waarden op basis van ecotoxicologische risico's. RIVM rapportnr 725201001, Bilthoven.

- Elzinga, E.J., B. van den Berg, J.J.M. van Grinsven en F.A. Swartjes. 1997. Freundlich-adsorptievergelijkingen voor cadmium, koper en zink in de bodem op basis van literatuurgegevens. RIVM rapportnr. 711501001, Bilthoven.
- Hollander, H.A. den en M.A.G.T. van den Hoop. 1994. Meetprocedure voor de bepaling van Acid Volatile Sulphide en Simultaneously Extracted Metals in sediment en bodem, RIVM rapport 719101017, Bilthoven.
- Van den Hoop, M.A.G.T., A.A. Hoegee-Wehmann, R.F.M.J. Cleven en R.P.T. Janssen. 1995. Voltammetrische bepaling van de complexeringscapaciteit van poriewater [6]
- Van den Hoop, M.A.G.T., dec 1995. Metal speciation in Dutch soils; field based partition coëfficiënts for heavy metals at background levels. RIVM rapportnr. 719101013, Bilthoven.[1]
- Van den Hoop, M.A.G.T., H.A. den Hollander & H.N. Kerkdijk. 1995. 'Spatial and seasonal variations of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments.' RIVM rapport nr. 719101022, Bilthoven.
- Janssen, R.P.T., P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg and M.A.G.T. Van den Hoop. jan 1996. Determination of field-based partition coëfficiënts for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coëfficiënts with soil characteristics, RIVM-report 719101023, Bilthoven.
- Janssen, R.P.T., F.A. Swartjes, M.A.G.T. Van den Hoop en W.J.G.M. Peijnenburg. sept 1996. Evaluatie van het evenwichtspartitieconcept voor zware metalen in bodems en sedimenten. RIVM rapportnr. 719101027, Bilthoven.
- Klepper, O. and D. van de Meent. 1997. Mapping the Potentially Affected Fraction (PAF) of species as an indicator of generic toxic stress. RIVM rapportnr. 607504001, Bilthoven.
- Kramer, P.R.G. en T. Aldenberg. 1997. 'Ecological risk assessment modelling: a need for integrating fate and effects of toxicants and nutrients.' In: Kramer, P.R.G., Jonkers, D.A. & van Liere, L. (eds.). 'Interactions of Nutrients and Toxicants in the Foodchain of Aquatic Ecosystems.' RIVM rapport nr. 703715001, Bilthoven.
- Kramer, P.R.G., A.M. Huiting, J.E.M. Beurskens en T. Aldenberg. 1997. 'Verkenning bodemkwaliteit regionale wateren: Huidige en toekomstige gehalten van PAK in slootbodems.' RIVM rapport nr. 733007001, STOWA rapport nr.96-28.
- Kreule, P., R. van den Berg, M.F.W. Waitz and F.A. Swartjes. 1995. Calculation of human-toxicological serious soil contamination concentrations and proposals for intervention values for clean-up of soil and groundwater; third series of compounds. RIVM rapportnr. 715810010, Bilthoven.
- Lijzen, J.P.A. en R.O.G. R Franken. juni 1996. Kritische bodembelasting voor prioritaire stoffen; afleiding en toepassing. Deel2 Afleiding van emissiereductiedoelstellingen voor bodem met behulp van modelsituaties. RIVM rapportnr. 715810017, Bilthoven.

Mahony, J.D., D. M di Toro, A.M. Gonzalez, M. Curto, M. Dilg L.D. Tosa, en L.A. Sparrow. 1996. 'Partitioning of metals to sediment organic carbon'. Environ. Toxicol. Chem. 15, 2187-2197.

Van de Meent, D., T. Aldenberg, J.H. Canton, C.A.M. van Gestel en W. Slooff. 1990. Streven naar waarden. Achtergrondstudie ten behoeve van de nota "Milieukwaliteitsnormering water en bodem". RIVM rapportnr. 6701101001, Bilthoven.

MILBOWA Min. VROM.1991. Notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water.

Mills, W.B., D.B. Porcella, M.J. Unga, S.A. Gherini, K.V. Summers, Lingfung Mok, G.L. Rupp, G.L. Bowie, and D.A. Haith. 1985. Water Quality Assessment: A Screening procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water-Part I., EPA report no. EPA/600/6-85/002a, Athens, USA.

Reinds, G.J., J. Bril, W. de Vries, J.E. Groenenberg and A. Breeuwsma. 1995. Critical loads and excess loads of cadmium, copper and lead for European forests soils. DLO Winand Staring Centre, Wageningen and DLO Institute for Agrobiological and Soil Fertility Research, Haren (The Netherlands), Report 96.

Makaske, G.B., 1997. Model voor berekening van accumulatie en kritische bodembelasting van de zware metalen cadmium, zink, koper en lood, geschikt voor lokale en ruimtelijke toepassing. Gebruikershandleiding en technische documentatie. RIVM-LBG intern document.

Straalen N.M. van en J.A.C. Verkleij.1991 Leerboek Oecotoxicologie. VU uitgeverij, Amsterdam 1991, ISBN 90-5383-009-X-CIP/UGI 825.

Stortelder, P.B.M., M.A. van der Gaag en L.A. van der Kooij.1989. 'Kansen voor waterorganismen: een ecotoxicologische onderbouwing voor kwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodem.' DBW/RIZA nota nr. 89.016a,b.

Traas, Th.P., P.R.G. Kramer, T. Aldenberg en M.J. 't Hart. 1994. 'CATS-2: een model ter voorspelling van accumulatie van microverontreinigingen in sedimentatiegebieden van rivieren.' RIVM rapport nr. 719102032, Bilthoven.

Tukkers, A., en S. Roelofs. 1985. Studie naar de mogelijkheden voor toepassing van de 2e uitzonderingsbepaling (art. 2B) van de EG- grondwaterrichtlijn. Toepassing EG- Grondwaterrichtlijn Bodembescherming 49, rapportnr BO-49, Leidschendam.

Vissenberg H.A. en J.J.M. van Grinsven. 1996. Een eenvoudige rekenmethode voor de schatting van bodemaccumulatie en maximaal toelaatbare bodembelasting van zware metalen en organische stoffen (SOACAS). RIVM rapportnr 715501006, Bilthoven.

Wesselink, L.G. en A. van de Bovekamp. 1997.. Emissiereductiepercentages voor prioritaire stoffen RIVM rapportnr 601503009, Bilthoven.

WL Delft .1990. User's manual IMPAQT. A mathematical model for simulation of the fate of micropollutants in aquatic systems.

Bijlage 1 Beschrijving op de voor dit rapport gebruikte *Kp* sets in Tabel 4.1

Bijlagen met Kd-tabellen uit RIVM-rapporten en oorspronkelijke tabellen uit de literatuur.

1.1 *Kp*-tabel uit Van den Berg en Roels, 1991, RIVM-rapportnr 725201007

Tabel 6A. Vergelijking van Kd waarden voor metalen en arseen [dm³.kg⁻¹]. De gegevens zijn zowel uit empirische als theoretische studies afkomstig, en waar niet gegeven, is aangenomen dat ze van toepassing zijn op een standaardbodem met 10 % organische stof en 25 % lutum. Voorgesteld wordt als Kd-waarde voor afleiding van grondwater C-toetsingswaarden het geometrisch gemiddelde van al deze studies te nemen

stofnaam	empirische waarden	range in empirische waarden	geom.-gemidd. range	bere-kend met Kd-form'	bere-kend met Kd-form'	berekende waarden DHV formule	empiri-sche waarden	bere-kende waarden	geometrisch gemiddelde van	CSOIL
	Baes(1982)	Baes et.al (1984)			Sauer-beck (1988)	Lagas et al. (1990) DHV (1988)	Van de Meent(1989)	Vrom(1990a)	kolom 3,7,8, gg (4+5), gg 6	Van de Berg (1991)
kolom	1	2	3	4	5	6	7	8		
arseen				190	245	60-880	6500	2900	980	59
barium				58					58	50
cadmium	6	1.3- 26.8	6.4	18	4.1	23-397	85000	530	187	14
cobalt	60	0.2-3800	47	351	245				117	100
chromium	5000			841	245		190000	100000	14400	100
koper		1.4- 330	35	24	32	198-1570	35000	2400	538	581
kwik				12	245		110000	6000	3300	100
molybdeen		0.4- 400	18	37	245				19	50
nikkel				132	11	6-350	53000	2330	565	22
lood	400	4.5-7640	400	171	245	0.2-730000	430000	5670	2380	96
tin				245	245				245	50
zink		0.1-8000	38	8	8	70	75000	930	250	96

Kd-formule: $\ln Kd = 2.38 - 0.89 * \ln BCF$

In het eerste geval zijnde BCF-gegevens van Baes et al. (1984) gebruikt, in het tweede die van Sauerbeck(1988)

1.2 *Kp*-tabellen uit Bockting et al., 1992

1.2.1 BODEM *Kp*'s)

Uit rapport (Bockting et.al 1992, RIVM-rapport 679101003. Tabel 1 Calculated Log *Kp*'s (l/kg) for **SOILS** from the USA (data from Buchter et al., 1989 and King, 1988)

		As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Buchter	average	2.28	2.3	2.07	2.04	2.99	2.23	2.44	2.08	3.28	-	1.01	2.49	2.2
et al.*	CV (%)	18	33	37	22	12	38	12	33	17	-	-	22	43
(1989)	n	11	11	11	6	11	11	7	11	8	0	1	11	11
King **	average	-	0.6	0.83	1.41	1.33	-	-	0.77	1.88	1.93	-	-	0.85
(1988)	CV (%)	-	100	67	28	46	-	-	-	71	38	-	-	85
	n	0	15	15	15	13	0	0	15	14	10	0	0	15

* For some soils Pb-concentrations were below detection limits. For some soils no sorption of Cr, Mo, and Se, was detected. The values shown are calculated without considering these data. Buchter *Kp*-set deduced from the original Buchter Freundlich equation set for each soil for an equilibrium concentration of 0.01 mg/l (approximately the lowest equilibrium concentration observed)

** For some soils adsorption of Cu, Pb, and Sb resulted in concentrations below detection limits. The values shown are calculated without considering these data.

King heeft *Kp*'s bepaald voor 21 gronden met initiële gehalten van : Cu (20), Co (20), Cr (40), Cu (70), Ni (20), Pb (200), Sb (200) en Zn (40 mg/kg). De evenwichtsconcentratie bij King bevindt zich tussen 1 en 100 mg/l. Volgens Bockting zijn dergelijke concentraties veel hoger dan onder milieumomstandigheden. Tevens zijn de evenwichts- metaalgehalten in de vaste fase ook relatief hoog. De bepaalde *Kp* zijn minimaal een grootte orde lager. De King - set zou alleen gelden voor metaalgehalten die veel hoger liggen dan de in de praktijk gevonden concentraties.

According to Bockting "In the literature no batch experiments were found where the adsorption of Ba, Be, Sn, Tl were tested. Therefore, alternatives were sought to derive *Kp*'s for these metals." Tabel 3 Log *Kp*'s for trace metals in **SOILS** (l/kg)

	Geom. mean	n	References
Ba	1.78	-	no data available (adsorption of Ba is assumed to be comparable with Ca data for Ca from Scheffer et al. (1984)
Be	1.58	-	no data available (adsorption of Be is assumed to be comparable with Mg data for Mg from Scheffer et al. (1984)
Co	1.6	69	Buchter et al. (1989); McLaren et al. (1986a); Tiller et al. (1969); Anderson and Christensen (1983).
Mo	2.94	15	Buchter et al. (1989); Jarell and Dawson (1978).
Sb	1.93	10	King (1988)
Se	1.3	16	Buchter et al. (1989); Singh et al. (1981); Ylaranta (1983); Elsokarry (1980).
Sn	3.28	-	no data available (adsorption of Sn is assumed to be comparable with Pb data for Pb from Buchter et al. (1989)
Tl	2.20	-	no data available (estimation more mobile than Zn and Cu) data for Zn from Buchter et al. (1989);
V	2.49	11	Buchter et al. (1989)

1.2.2 SUSPENSIE K_p 's (Bockting et.al 1992)

Tabel 2 Log K_p 's (l/kg) for **PARTICULATE MATTER** from various aquatic systems. The K_p 's were calculated from the total metal content of particulate matter and corresponding water samples. Data for As,Cd,Cr,Cu, Hg, Ni, Pb,and Zn were added for comparison.

metals	Rhine 1 Lobith	3 locations IJsselmeer 2			Rio Grande 3	Rio Pueco3	Rio Salado3	Hudson River 4	Hudson seawater	Solo River5	Wono Kromo River 5	Porong River 5
As	4.00	3.65	3.72	3.76	3.19	2.64	2.76	—				
Ba	-	-	-		3.91	2.89	2.65	3.78	2.66			
Be	-	-	-		3.51	2.72	2.64					
Cd	5.11	-	-		3.32	2.94	2.63	4.22	3.82			
Co	-	-	-		3.35	2.55	2.59	5.47	4.93			
Cr	5.46	-	-		4.69	4.05	4.31					
Cu	4.7											
Hg	5.23	-	-	-		-	-	4.76	5.09			
Mo	-	<4.21	<4.40	<4.29	3.24	2.43	2.19	—	—	3.75	3.69	3.36
Ni	3.9	-	-	-	3.58	2.73	2.91					
Pb	5.81	-	-	-	3.41	3	2.97					
Sb	-	-	3.52	3.64		-	-	4.07	4.00	3.17	3.00	3.72
Se	-	<3.31	<3.34	<3.18	3.31	2.5	2.58					
Sn	--							5.55	5.59			
Tl	-											
V		4.41	4.13	4.13	3.41	3.24	3.07			3.9	3.83	4.06
Zn	5.04				4.28	4.48	3.43	4	3.66			

1 K_p 's based on concentrations in filtered- and unfiltered samples from various Dutch rivers and lakes (after DBW/RIZA, 1989) The values shown are medians calculated from average K_p 's for different rivers and lakes Samples were taken from 1983 -1986

2 Van der Sloot et al (1985) Dutch lake Average distribution (geometric mean) for 3 water and 3 corresponding particulate matter samples. Mo- and Se-contents of the particulate matter were below detection limits. pH Ysselmeer~8.3 (Rijkswaterstaat/RIVM, 1986);

3 Popp and Laquer (1980):North American Rivers K_p 's calculated from average aqueous concentrations (8-12 samples, geometric mean)and metal contents of particulate matter (around 8 samples); pH not stated

4 Li et al (1984) North American RiversTracer experiment with unfiltered Hudson river water ($S \sim 0 \text{ ‰}$) and a 4 to 1 mixture of Hudson River water and filtered seawater ($S \sim 0 \text{ ‰}$) pH = 7.5

5 Hoede et al(1987) Indonesian rivers Average distribution (geometric mean) for 8 water and 8 corresponding particulate matter samples Moin particulatematter was sometimes below detection limits Averages were calculated without these values All K_p 's for the Wono Kromo and the Porong River are based on only one sample pair.

1.2.3 SEDIMENT K_p 'S (Bockting et.al 1992)

Tabel 4 Log K_p 's for SEDIMENTS (l/kg).

The values are derived from concentration distributions for particulate matter in various rivers and lakes. It was assumed that K_p 's for sediments are roughly 1.5 times lower than for particulate matter.

	Geom mean	References
Ba	3	Popp and Laquer (1980); Li et al (1984)
Be	2.78	Popp and Laquer (1980)
Co	3.6	Popp and Laquer (1980); Li et al (1984)
Mo	2.93	Popp and Laquer (1980); Hoede et al. (1987)
Sb	3.41	Van der Sloot et a. (1985); Li et al. (1984); Hoede et al. (1987)
Se	2.62	Van der Sloot et a. (1985); Popp and Laquer (1980)
Sn	6.09	Li et al. (1984); Byrd and Andrea (1986)
Tl	3.00	no data available estimation (more mobile than Zn), average Log K_p for Zn = 3.91 derived from: Rijkswaterstaat/RIVM (1991); Popp and Laquer 1980); Li et al.(1984)
V	3.59	Van der Sloot et al. (1985); Popp and Laquer (1980); Hoede et a(. (1987)

1.3 *Kp*-Tabellen (veldgegevens) uit Van den Hoopen Janssen et al.

Van den Hoopen Janssen hebben veld *Kp*'s voor zware metalen bepaald voor zowel achtergrondgehalten als verhoogde (IW) gehalten.

Achtergrondgehalten

Van den Hoop(dec 1995, RIVM-rapportnr 719101013) heeft op 13 lokaties met achtergrondgehalten veld *Kp*'s bepaald. Uit deze gegevens zijn formules vastgelegd om de *Kp*'s voor bodems (n=13) met zware metalen in achtergrondgehalten te berekenen (tabel 8). Dezelfde tabel (zie Tabel 1) wordt ook vermeld in Janssen et al., sept. 1996. RIVM-rapportnr 719101027.

Tabel 1 Regressievergelijkingen voor veldgemeten bodems (n=13) met zware metalen in achtergrondgehalten (Janssen et al., sept 1996, ,Tabel 1 blz 20.)

metaal	aantal bodems	formule	r2
Cd	13	$\log Kp = -0.33 + 2.08 \log CEC$	0.83
Cu	13	$\log Kp = 0.13 + 1.45 \log CEC$	0.61
Ni	13	$\log Kp = 0.65 + 1.65 \log CEC$	0.78
Pb	13	$\log Kp = .2.53 + 0.94 \log CEC$	0.41
Zn	13	$\log Kp = 0.53 + 1.67 \log CEC$	0.53

CEC is de ongebufferde CEC bij de actuele pH van de bodem; gem. CEC (Hoop) 27.2 mmol/kg)

Opm. Uitvoering van de meting: de scheiding van de vaste fase met poriewater is uitgevoerd middels centrifugeren en filtratie over 2.5 um filter i.p.v. het gebruikelijke 0.45 um filter.

Verhoogde gehalten

Janssen et al. (jan 1996 ,RIVM-rapportnr 719101023 en sept 1996, RIVM-rapportnr 719101027) stelden de volgende formules op voor *Kp*'s voor bodems (n=20) met verhoogde gehalten aan metalen (zie Tabel 2).

Tabel 2 Regressievergelijkingen voor veldgemeten log *Kp*'s met significante log-getransformeerde vaste fase bodemkarakteristieken (uitgezonderd CEC, met verhoogde gehalten aan metalen. (RIVM-rapportnr 719101027,Tabel 2 blz. 21.)

Gemiddelde Fe(ox) = 119.1 mmol/kg , Al(ox)= 36.0 mmol/kg , CEC 148 mmol/kg

pH CaCl2 (0.01 M)= 5.54, Lutum 9.74 % op d.s. en OS (org. stof) 6.73 % op d.s.

Combinatie *Kp*-set Hoop en Janssen

metaal	aantal bodems	formule	r2
As	20	$\log Kp = 1.52 + 0.99 \log Feox$	0.85
Cd	18	$\log Kp = 0.280 + 0.480 \text{ pH}(\text{CaCl}_2)$	0.74
Cr	19	$\log Kp = 2.22 + 0.15 \text{ pH}(\text{CaCl}_2) + 0.50 \log Alox$	0.69
Cu	20	$\log Kp = 0.891 + 0.879 \log Feox$	0.66
Ni	19	$\log Kp = 1.35 + 0.20 \text{ pH}(\text{CaCl}_2) + 0.54 \log Lutum$	0.73
Pb	19	$\log Kp = 1.98 + 0.24 \text{ pH}(\text{CaCl}_2) + 0.40 \log Feox$	0.71
Zn	20	$\log Kp = -0.653 + 0.609 \text{ pH}(\text{CaCl}_2)$	0.85

Combinatie van sets

Om tot een toepasbaar model te komen zijn beide datasets gecombineerd. Volgens de auteurs is dit mogelijk daar de variatie in Kp voor de verschillende bodems grotendeels veroorzaakt wordt door de variatie in bodemkenmerken en nauwelijks door verschillen in metaalconcentratie

Tabel 4 Regressievergelijkingen voor veldgemeten $\log Kp$'s met log-getransformeerde vaste fase bodemkarakteristieken (uitgezonderd CEC) (Janssen et al., (sept 1996, RIVM-rapportnr 719101027, Tabel 2 blz 21.) Regressievergelijkingen voor gecombineerde sets van Jansen en Hoop

metal	aantal bodems	formule	r2
As	20	$\log Kp = 1.52 + 0.99 \log Fe_{ox}$	0.85
Cd	31	$\log Kp = -0.43 + 0.480 \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0.71 \log (\text{OS})$	0.70
Cr	19	$\log Kp = 2.22 + 0.15 \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0.50 \log A_{lox}$	0.69
Cu	33	$\log Kp = 0.02 + 0.23 \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0.58 \log Fe_{ox}$	0.63
Ni	32	$\log Kp = 1.00 + 0.25 \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0.57 \log (\text{Lutum})$	0.74
Pb	32	$\log Kp = 1.86 + 0.24 \text{pH}(\text{CaCl}_2) - 0.43 \log (\text{OS}) + 0.59 \log Fe_{ox}$	0.71
Zn	33	$\log Kp = -0.26 + 0.45 \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0.60 \log (\text{Lutum})$	0.85

gem. $Fe(ox) = 119.1 \text{ mmol/kg}$, $Al(ox) = 36.0 \text{ mmol/kg}$ (analysegegevens Hoop ontbreken zijn wel uitgevoerd)
 $\text{pH CaCl}_2 (0.01 \text{ M}) = 5.35$, Lutum 16.1 % op ds. en OS (org. stof) in 9.06% op ds.

1.4 Freundlich-adsorptievergelijking (Elzinga)

Elzinga et al., 1997 (RIVM-rapportnr 711501001) heeft voor Cd, Cu en Zn op basis van in de literatuur beschreven experimenteel bepaalde adsorptieisothermen, middels regressie, Freundlich-adsorptievergelijkingen (isothermen) afgeleid.

Bij de regressie zijn verschillende combinaties van bodem- en experimentkarakteristieken als onafhankelijke variabelen beschouwd. Voor de datasets gebaseerd op geadsorbeerde hoeveelheid versus de totale metaalconcentratie in oplossing werden, op basis van verklaarde variantie en het aantal datapunten dat in de regressie betrokken was, de volgende beste modellen geselecteerd in onderstaande Tabel zijn de isothermformules gegeven.

metaal	formule nr.	formule	R2adj	n
Cd	3.7	$\text{Log (Q)} = - 3.22 + 0.87 \text{ Log (c)} + 0.629 \text{ Log CEC} + 0.45 \text{ pH} - 0.47 \text{ Log (Ca)}$	0.78	1125
Cu	3.8	$\text{Log (Q)} = - 0.775 + 0.567 \text{ Log (c)} + 0.445 \text{ Log CEC} + 0.225 \text{ pH} - 0.625 \text{ log SV}$	0.69	386
Zn	3.9	$\text{Log (Q)} = - 1.07 + 0.70 \text{ Log (c)} + 0.68 \text{ Log CEC} + 0.28 \text{ pH}$	0.80	478

Q = gesorbeerd gehalte [mg/kg]

c = totale metaalconcentratie in oplossing (mg/l)

CEC = kationenuitwisselingscapaciteit (meq/kg). Betreft veelal gebufferde CEC met een pH= 7 of 8)

(Ca) = Ca-concentratie in oplossing (mol/l)

SV = schudverhouding (kgbodem /kgoplossing)

n = aantal gebruikte sorptiepunten

1.5 Kd waarden Suspensies uit Kansen voor Waterorganismen (Stortelder)

In rapport Kansen voor Waterorganismen (Stortelder et al., april 1989, DBW/RIZA nota nr. 89.016a) worden voor Nederlandse watersystemen Kd-waarden voor suspensies gegeven. Tevens wordt een omrekeningsfactor voor K_p van suspensie naar sediment gegeven.

Stortelder geeft een overzicht van Kd waarden voor Nederlandse watersystemen (gemiddelde over de periode 1983-1986), waarbij gebleken is dat per watersysteem grote verschillen kunnen voorkomen

Overzicht van berekende Kd-waarden voor een aantal Nederlandse watersystemen (gemiddelde over de periode 1983-1986) (SUSPENSIE)

Water	Cr	Cu	Hg	Cd	Zn	Ni	Pb	As
Rijn (Lobith)	204	32	124	82	81	8.3	524	10.7
Rijn (Hagestein)	313	45	270	172	109	7.3	563	18.4
Waal	228	36	176	138	104	7.7	626	9.0
Maas (Eijsden)	164	56	188	363	215	10.9	689	10.4
Haringvliet	786	55	125	63	188	21.7	438	7.8
Westerschelde O	324	67	170	77	58	4.3	857	7.6
Westerschelde W	228	12	31		57	10.6	637	10.2
Ketelmeer	300	50	249	153	142	9.1	693	5.4
IJsselmeer	126	48	73	65	215	11.5	498	7.0
Nieuw Merwerde	283	40	134	119	116	6.2	865	17.9
Nieuwe Waterweg	320	47	205	50	81	7.5	577	11.1
Oude Maas	268	45	208	156	172	7.5	1025	8.5
kan. Gent/Terneuzen	306	149	183	493	52	5.6	3474	17.1
GEMIDDELD	296	52	164	161	122	9.1	882	10.9
MEDIAAN	290	50	170	130	110	8	640	10

De gehalten in suspensie hebben betrekking op een standaard samenstelling van de zwevende stof:

- concentratie zwevende stof = 30 mg/l
- lutumgehalte = 40 % en organisch koolstof = 10 %, c.q. organische stof = 20 %
- formule Kd
$$K_d = \frac{C_t - C_w}{S * C_w} \quad \text{gehalte in vaste stof}$$
 concentratie in water

(Opm. . de totale concentratie C_t is afhankelijk van de zwevende stof concentratie S . In de berekeningen is uitgegaan van een standaard zwevende stof concentratie van 30 mg/l.

Voor de meeste wateren is dit ongeveer de jaargemiddelde concentratie. C_t is dus niet meer, zoals tot nu toe het geval is geweest in de basiskwaliteit, een vast getal maar een functie van de zwevende stof concentratie.

Omrekening van C_t naar andere zwevende stof concentratie kan dus door voor S een andere waarde dan 30 mg/l in te vullen)

Voor **SEDIMENT** (waterbodem) wordt voorgesteld om de desbetreffende suspensie K_d te delen door een factor 1.5. Uit onderzoeksresultaten (Miveos onderzoek 1982-1984) is deze factor afgeleid. Voor zowel de droge bodem als de waterbodem wordt uitgegaan van een zogenaamde standaardbodem met (25 % lutum en 10 % organische stof)

1.6 Kd waarden uit Critical Loads for European forest soils (Reinds)

Door Reinds et al. (1995) zijn voor Europese bossen voor de metalen Cd, Cu, Pb de onderstaande adsorptieisothermen opgesteld om de "Critical Loads" te kunnen berekenen.

Koper

$$\log K_F = -3.85 + 0.70 * \text{pH} + 0.46 * \log \% \text{OC} + 0.52 * \log \text{CEC} - 0.14 * \log \% \text{Cy}$$

Het uiteindelijke Freundlich model voor de sorptie van koper aan bodem is:

$$\text{MCu} = K_F * (a_{\text{Cu}} / a_{\text{Ca}}^{0.5})^{0.55}$$

Cadmium

$$\log K_F = -3.15 + 0.50 * \text{pH} + \log \text{CEC} - 0.24 * \log \% \text{Cy}$$

Het uiteindelijke Freundlich model voor de sorptie van cadmium aan bodem is:

$$\text{MCd} = K_F * (a_{\text{Cd}} / a_{\text{Ca}}^{0.5})^{0.82}$$

Lood

$$\log K_F = -4.5 + 0.6 * \text{pH} + 0.624 \log (\text{CEC}) + 0.462 * \log (\% \text{OC})$$

$$\text{MPb} = K_F * (a_{\text{Pb}} / a_{\text{Ca}}^{0.5})^{0.55}$$

MCd = mol Cd/kg bodem, MCu = mol Cu/kg bodem en MPb = mol Pb/kg bodem.

CEC in eq/kg

pH = pH van het bodemvocht in evenwicht .

% Cy = percentage < 2µm

a_{Cu} , a_{Cd} , a_{Pb} = activiteit van resp. Cu , Cd en Pb in mol/m³

a_{Ca} = activiteit van calcium in mol Ca/m³

1.7 Kd waarden Tukkers en Roelofs (1985)

Het LBG gebruikt Kd waarden uit Tukkers A. en S. Roelofs, 1985., Studie naar de mogelijkheden voor toepassing van de 2e uitzonderingsbepaling (art. 2B) van de EG-grondwaterrichtlijn. Toepassing EG-Grondwaterrichtlijn Bodembescherming 49, rapportnr BO-49, Leidschendam ,Nl. (pdrachtgever VROM)

Tukkers en Roelofs maken hierbij gebruik van een indeling naar een vijftal bodemtypen (zie tabel)

Modelbodem	lutum- gehalte	humus- gehalte	porositeit (m3/m3)	volume fractie water (pf=2.0)	bulkdictheid veldvochtig (kg/m3)	pH
humus-arm zand	0.99 %	1 %	0.354	0.18	1700	3.4
humeus zand	1.43 %	4.9 %	0.47	0.39	1800	4.9
zavel	17.6 %	2.1 %	0.51	0.47	1700	7.1
klei (en löss)	42.8 %	4.9 %	0.51	0.44	1600	5.2
veen	21.2 %	49.4 %	0.86	0.73	1100	5.4

Onderstaande tabel geeft berekende Kd waarden voor enkele prioritaire metalen voor sorptie in de modelbodems (in l/kg). De onderliggende data bestaat uit achtergrondgehalten in bodem (Edelman) en grondwater(-10 m-mv) cq regenwater.

metaal	humusarme zandgrond	kleigrond	veengrond	humeus zand	zavel
Arseen	1450	10000	6100	2250	3550
Cadmium	500	1950	4500	1400	1200
Chroom	8800	56000	33000	--	--
Zink	450	2600	6000	550	2500
Koper	420	5500	4600	600	2500
Lood	3550	17000	33500	7750	17400
Molybdeen*	14000	14000	14000	--	--
Nikkel	117	3000	4500	--	--
Kwik	1600	5800	17000	3150	8400
Vanadium	8250	11500	83000	--	--

-- waarden niet weergegeven in het rapport; de Kd's kunnen echter op overeenkomstige wijze uit de gegevens berekend worden.

* geen achtergrondwaarden voor Molybdeen in literatuur gevonden. berekening m.b.v. de A- waarde Uit Leidraad Bodemsanering (5 mg/kg ds).

Opm. de onderverdeling naar modelbodems suggereert een verfijning die lang niet altijd met specifieke meetgegevens onderbouwd kan worden. Veelal ontbreken voldoende grondwatergegevens voor de specifieke bodems en wordt de Kd berekend met een gemiddelde en/of met regenwaterconcentraties.

1.8 Freundlich isothermen Buchter et al. 1989.

In Soil Science nov 1989 vol 148 NO 5 beschrijven Buchter et al. correlaties voor Freundlich Kd and n retentie parameters in relatie tot bodems en stoffen

Table 1 Hieronder staan de oorspronkelijke Buchter Sorptie gegevens (uit Buchter et al. 1989) Freundlich model parameters log Kd and n for the 11 soils and 15 elements

Elements	Initial species	Class of species	AL	CA	CE	KU	LA	MO	NO	OL	SP	WE	WI	mean b	%	min	max
Co	Co2+	Cation	1.53	2.4	0.817	2.02	1.53	1.966	1.437	1.826	0.407	2.56	0.798	1.574	43.2	0.407	2.56
Ni	Ni2+	Cation	1.578	2.314	0.835	2.042	1.7	1.652	1.321	1.703	0.536	2.527	0.926	1.558	39.7	0.536	2.527
Cu	Cu2+	Cation	2.411	3.419	1.73	3.311	2.345	2.566	1.95	2.338	1.75	3.803	1.887	2.501	28.5	1.73	3.803
Zn	Zn2+	Cation	1.448	2.623	1.049	2.376	1.303	1.905	1.624	1.95	0.336	2.889	0.986	1.68	45.6	0.336	2.889
Cd	Cd2+	Cation	1.72	2.46	1.142	2.271	1.722	1.96	1.459	1.991	0.738	2.878	1.157	1.773	35.6	0.738	2.878
Hg	Hg2+	Cation	2.035	1.292	1.91	2.397	2.278	2.079	2.053	2.109	1.936	2.476	2.115	2.062	15.1	1.292	2.476
Pb	Pb2+	Cation	3.257	CS	2.372	7.635	2.963	3.912	2.485	4.215	2.135	CS	2.674	3.528	47.8	2.135	7.635
V	VO4-	Oxyanion	2.152	1.035	1.999	3.347	1.482	2.703	1.27	1.96	0.738	1.907	2.184	2.012	31.4	1.035	3.347
Cr	CrO42-	Oxyanion	0.533	ns	ns	1.798	1.911	2.071	ns	ns	1.409	ns	0.928	1.048	46.5	0.533	1.798
Mo	Mo7O246-	Oxyanion	1.76	ns	1.256	2.614	1.911	2.071	ns	ns	1.409	ns	1.641	1.809	25	1.256	2.614
B	BO33-	Oxyanion	0.172	-0.07	ns	0.925	ns	0.143	ns	ns	ns	0.204	ns	0.275	137.9	-0.07	0.925
P	PO43-	Oxyanion	1.543	1.115	1.547	2.889	2.174	2.239	ns	1.649	2.237	1.585	2.163	1.914	26.9	1.115	2.889
As	AsO43-	Oxyanion	1.679	1.948	1.297	3.176	1.851	2.194	0.931	1.663	1.273	1.373	2.021	1.673	38.5	0.931	3.176
S	SO42-	Oxyanion	ns	ns	ns	0.909	ns	-0.378	ns	ns	ns	ns	ns	0.265	342.8	-0.378	0.909
Se	SeO42-	Oxyanion	ns	ns	ns	0.958	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0.958		0.958	0.958
Co	Co2+	Cation	0.953	0.546	0.745	0.878	1.009	0.621	0.627	0.584	0.811	0.782	0.741	0.754	20.1	0.546	1.009
Ni	Ni2+	Cation	0.939	0.504	0.688	0.738	0.903	0.72	0.661	0.646	0.836	0.748	0.741	0.739	16.5	0.504	0.939
Cu	Cu2+	Cation	0.544	1.14	0.546	1.016	0.987	0.516	0.471	0.495	0.602	1.42	0.567	0.755	43.2	0.471	1.42
Zn	Zn2+	Cation	1.011	0.51	0.724	0.724	0.891	0.675	0.515	0.625	0.962	0.697	0.792	0.739	22.3	0.51	1.011
Cd	Cd2+	Cation	0.902	0.568	0.768	0.721	0.85	0.773	0.668	0.658	0.84	0.569	0.782	0.736	15.1	0.568	0.902
Hg	Hg2+	Cation	0.741	0.313	0.564	1.7	0.751	0.96	0.382	1.122	0.513	2.158	0.681	1.008	52.3	0.313	2.158
Pb	Pb2+	Cation	0.853	CS	0.662	5.385	0.558	1.678	0.741	0.998	0.743	CS	0.743	1.485	101.7	0.558	5.385
V	VO4-	Oxyanion	0.592	0.857	0.629	1.402	0.679	0.847	0.877	0.607	0.483	0.762	0.647	0.762	32.3	0.483	1.402
Cr	CrO42-	Oxyanion	0.504	ns	ns	0.609	0.374	0.607	ns	ns	0.394	ns	0.521	0.501	20.1	0.374	0.609
Mo	Mo7O246-	Oxyanion	0.882	ns	0.617	1.031	0.607	0.664	ns	ns	0.451	ns	0.544	0.685	29.5	0.451	1.031
B	BO33-	Oxyanion	0.363	0.787	ns	0.891	ns	0.518	ns	ns	ns	ns	0.544	0.626	30.4	0.363	0.891
P	PO43-	Oxyanion	0.508	0.829	0.25	0.586	0.466	0.303	ns	0.321	0.247	0.506	0.293	0.431	43	0.247	0.829
As	AsO43-	Oxyanion	0.636	0.554	0.618	1.462	0.747	0.561	0.51	0.548	0.797	0.648	0.601	0.698	38.3	0.51	1.462
S	SO42-	Oxyanion	ns	ns	ns	0.811	ns	1.018	ns	ns	ns	ns	ns	0.914	16	0.811	1.018
Se	SeO42-	Oxyanion	ns	ns	ns	0.986	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0.986		0.986	0.986

a Soils: AL: Alligator, CA: Calciorthid, CE: Cecil, KU: Kula, LA: Lafitte, MO: Molokri, NO:Norwood, OL: Olivier, SP: Spodosol, WE: Webster, WI: Windsor;

ns: no sorption, CS: complete sorption.

b means not followed by the same letter are significantly different at the 0.05 probability level

1.9 Kd waarden uit Soil Screening Guidance (1996)

Table 43. Summary of Collected Kd Values Reported in Literature uit Soil Screening Guidance : Technical Background Document, EPA/540/R-95/128, PB96-963502, may 1996

	AECL (1990)a	Baes and Sharp (1983) or Baes et al. (1984)b			Coughtrey et.al.(1985)	Battelle (1989)d
Metal	Range	Geometric Meane	Range No	Values	Range	Range
Antimony	45-550	45f				2.0-15.9
Arsenice		200f				5.86-19.4
Arsenic(+3)		3.3g	1.0-8.3	19		
Arsenic(+5)		6.7g	1.9-18	37		
Barium		60f				530-16,000
Beryllium	250-3,000	650f				70-8,000
Cadmium	2.7-17,000	6.4h	1.26-26.8	28	32-50	14.9-567
Chromium	1.7-2,517	850f				
Chromium(+2)		2.200g	470-150,000	15		
Chromium(+3)						168-3,600
Chromium(+6)		39g	1.2-1,800	18		16.8-360
Mercurye		10f				322-5,280
Nickel	60-4,700	150f			~20	12.2-650
Selenium	150-1,800	300f			< 9	5.9-14.9
Silver	2.7-33,000	46h	10-1,000	16	50	0.4-40.0
Thallium		1,500f				0.0-0.8
Vanadium		1,000f				50-100.0
Zinc	0.1 -100,000	38h	0.1 -8,000	146	>=20	

a The Atomic Energy of Canada, Limited (AECL,1990) presents the distribution of Kd values according to four major soil types--sand, silt, clay, and organic material. Their data were obtained from available literature.

b Baes et al. (1984) present Kd values for approximately 220 agricultural soils in the pH range of 4.5 to 9. Their data were derived from available literature and represent a diverse mixture of soils, extracting solutions, and laboratory techniques.

c Coughtrey et al. (1985) report best estimates and ranges of measured soil Kd values for a limited number of metals.

d Battelle Memorial Institute (Battelle,1989) reports a range in Kd values as a function of pH (5 to 9) and sorbent content (a combination of clay, aluminum and iron oxyhydroxides, and organic matter content). The sorbent content ranges were <10 percent, 10 to 30 percent, and >30 percent sorbent. Their data were based on available literature.

e The valence of these metals is not reported in the documents.

f Estimated based on the correlation between Kd and soil-to-plant concentration factor (Bv).

g Average value reported by Baes and Sharp (1983).

h Represents the median of the logarithms of the observed values.

1.10 *K_p* gegevens Baes et al. (1984)

Tabel met *K_p* gegevens van Baes et al. (1984) tenzij anders aangegeven.

Baes C.F (III), R.D. Sharp, A.L. Sjöreen and R. W Shor (1984) A review and Analysis of parameters for Assessing Transport of Environmentally Released Radionuclides through Agriculture. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-5786. ORNL, Oak Ridge, TN.

Baes et al. (1984) present *K_d* values for approximately 220 agricultural soils in the pH range of 4.5 to 9. Their data

were derived from available literature and represent a diverse mixture of soils, extracting solutions, and laboratory techniques.

CHEMNAME	CASNUM ID	DISTRIB	S DISTRIB	COMMENTS
Aluminum	007429-90-5	1.500.00	1.500.00	
Americium 241	014596-10-2	680	680	Baes et al (1989)
Americium 243+D	014993-75-0	680	680	Baes et al (1989)
Antimony	007440-36-0	45	45	
Arsenic	007440-38-2	200	200	
Barium	007440-39-3	60	60	
Beryllium	007440-41-7	650	650	
Boron	007440-42-8	3	3	
Cadmium	007440-43-9	6.5	6.5	
Calcium	007440-70-2	4	4	
Cesium	007440-46-2	1.000.00	1.000.00	
Chromium	007440-47-3	850	850	
Cobalt	007440-48-4	45	45	
Copper	007440-50-8	35	35	
Fluorine	007782-41-4	150	150	
Iron	007439-89-6	25	25	
Lead	007439-92-1	900	900	
Magnesium	007439-95-4	4.5	4.5	
Manganese	007439-96-5	65	65	
Mercury	007439-97-6	10	10	
Molybdenum	007439-98-7	20	20	
Nickel	007440-02-0	150	150	
Phosphorous (elemental)	007723-14-0	3.5	3.5	
Plutonium	007440-07-5	4.500.00	4.500.00	
Potassium	007440-09-7	5.5	5.5	
Radium	007440-14-4	450	450	
Selenium	007782-49-2	300	300	
Silver	007440-22-4	45	45	
Sodium	007440-23-5	100	100	
Strontium	007440-24-6	35	35	
Thallium	007440-28-0	1.500.00	1.500.00	
Thorium 232 (radionuclide)	007440-29-1	150.000.00	150.000.00	
Uranium 238(+D) (radionuclide)	007440-61-1	450	450	
Vanadium	007440-62-2	1.000.00	1.000.00	
Zinc	007440-66-6	40	40	

1.11 K_p tabel (Crommentuijn et al. 1997)

Crommentuijn et al. (1997), RIVM-rapportnr 601501001 geeft onderstaande tabel voor K_p gegevens voor bodem, suspensies en sediment

Table 4.1 Partition coefficients for metals between particulate matter and water ($\log K_p(pm/w)$), between soil and water ($\log K_p(soil/w)$), experimental (exp) and field-based (field)), and between sediment and water ($\log K_p(sed/w)$), estimated (est) and based on monitoring data (mon)). All log-values are based on the K_p in 1/kg. The values for soil and sediment are expressed as a value in standard soil/sediment (containing 10% organic matter and 25% of clay). Values used in this report are underlined.

Metal	logKp(pmw/w)		1992(b)	1994(c)	1996(d)	1996(e)	1996(f)	logKp(soil/w)		logKp(sed/w)			
	1989(a)							exp(g)	field(h)	field(i)	est(j)	mon(k)	mon(l)
antimony		<u>3.57</u>						<u>1.93</u>			<u>3.41</u>		
arsenic	<u>4.00</u>		4.08			3.85	3.45	<u>2.28</u>		3.61	<u>3.82*</u>	4.07	3.99
barium		<u>3.13</u>						<u>1.78</u>			<u>3.00</u>		
beryllium		<u>2.93</u>						<u>1.58</u>			<u>2.78</u>		
cadmium	<u>5.11</u>		5.18		5.35	4.23	4.14	<u>2.30</u>	2.85	1.58	<u>4.93*</u>	4.90	4.31
chromium	<u>5.46</u>		5.24			5.70	5.12	<u>2.04</u>		3.94	<u>5.28*</u>	5.15	5.67
cobalt		<u>3.59</u>						<u>1.60</u>			<u>3.60</u>		
copper	<u>4.70</u>		4.58		4.02	4.28	3.86	<u>2.99</u>	2.38	2.72	<u>4.53*</u>	4.22	4.34
lead	<u>5.81</u>		5.93		5.95	5.65	5.46	<u>3.28</u>	4.03	4.25	<u>5.63*</u>	5.18	5.66
mercury	<u>5.23</u>					4.66	4.55	<u>2.23</u>			<u>5.05*</u>	4.56	4.65
molybdenum		<u>3.05</u>						<u>2.94</u>			<u>2.93</u>		
nickel	<u>3.90</u>		4.15		4.01	4.18	3.44	<u>2.08</u>	3.13	3.16	<u>3.72*</u>	3.99	4.26
selenium		<u>2.77</u>						<u>1.30</u>			<u>2.62</u>		
thallium		<u>3.18</u>						<u>2.20</u>			<u>3.00</u>		
tin		<u>5.57</u>						<u>3.28</u>			<u>6.09</u>		
vanadium		<u>3.74</u>						<u>2.49</u>			<u>3.59</u>		
zinc	<u>5.04</u>		5.03		4.73	5.04	4.80	<u>2.20</u>	3.07	3.22	<u>4.86*</u>	4.82	5.08

Notes: *: No value proposed by Bockting et al. (1992), value estimated according to Bockting et al. (1992) using data of Stortelder et al. (1989),

(a): Values derived from measurements of metals in water samples of 4 locations in the Netherlands from 1983-1986 (Stortelder et al., 1989),

(b): Values derived by Bockting et al. (1992) using measurements of metals in fresh surface water samples of 4 locations in the Netherlands from 1983-1986 and data from Popp and Laquer (1980) and Li et al. (1984), in North American rivers,

(c): Values derived from measurements of metals in particulate matter and fresh surface water of 7 locations in the Netherlands from 1988-1992 (Venema, 1994),

(d): Values derived from measurements of metals in particulate matter and fresh surface water of 3 locations in the Netherlands from 1992-1994 (Koelmans and Radovanovic, 1997),

(e): Values calculated from measurements of metal concentrations in particulate matter and marine surface water at different locations in the North Sea and Wadden Sea during 1995 (Yland, and Smedes 1996),

(f): Values calculated from measurements of metal concentrations in marine surface water and particulate matter (same values as e) corrected for background concentrations, at different locations in the North Sea and Wadden Sea during 1995 (Yland, 1996),

(g): Values based on literature study using batch experiments (Bockting et al., 1992),

(h): Field-based K_p s from sites with background levels derived by Van den Hoop (1995b),

(i): Field-based K_p s from polluted sites derived by Janssen et al. (1996),

(j): Estimated values on the basis of partition coefficients between particulate matter and water (Stortelder et al., 1989),

(k): Values based on monitoring data in freshwater and sediment at 3 different locations in the Netherlands during different time-intervals (Venema, 1996),

(l): Values based on monitoring data in marine surface water and sediment at different locations in the North Sea and Wadden Sea during 1995 (Yland, 1996).

Bijlage 2 Notitie Partitievoëfficiënten, Februari 1998

door Marc A.G.T. Van den Hoop en Trudie (G.)H. Crommentuijn

Samenvatting

Op basis van een literatuurstudie is onderzocht of partitievoëfficiënten (K_p -waarden) voor de elementen lood, koper, nikkel, zink, cadmium, chroom en arseen verschillend zijn voor de compartimenten bodem, sediment en suspensie. Er zijn sterke aanwijzingen dat de partitievoëfficiënt voor alle onderzochte elementen voor bodem kleiner is dan voor sediment. Het aantal gegevens voor het compartiment sediment is echter te gering om deze constatering op een statistisch verantwoorde wijze te onderbouwen. Daarnaast is er geen eenduidig verband tussen de partitievoëfficiënt voor suspensie en sediment. Het gebruik van de omrekeningsfactor van 1.5 zoals gebruikt in het kader van normstelling en risicobeoordeling wordt hierdoor bedenkelijk. Aanbevolen wordt derhalve om de dataset voor het compartiment sediment verder uit te breiden, waarbij het genereren van experimentele gegevens inclusief een aantal sedimentkarakteristieken, zoals de pH en CEC, de voorkeur geniet. Hierdoor kunnen de resultaten van dit onderzoek verder onderbouwd worden en bestaat de mogelijkheid om de geconstateerde verschillen op basis van fysisch-chemische processen te verklaren. Tot slot wordt aanbevolen om te onderzoeken of het geconstateerde verschil in partitievoëfficiënten voor bodem en sediment ook voor organische contaminanten geldt.

Inleiding

Het doel van het project "Inventarisatie en aanzet oplossing hiaten risicobeoordeling stoffen" is het op systematische wijze in kaart brengen van hiaten in de risicobeoordeling van stoffen zoals deze voortkomen uit diverse andere RIVM-projecten binnen dit onderzoeksterrein, zoals nieuwe en bestaande stoffen. Als onderdeel van de risicobeoordeling worden MTR's en ECOTOX-EBVC's voor bodem en sediment afgeleid op basis van het evenwichtspartitievoëfficiënt m.b.v. K_p -waarden, indien geen toxiciteitsdata beschikbaar zijn voor in deze compartimenten levende organismen. Ook worden K_p -waarden gebruikt voor de harmonisatie van milieu-kwaliteitsdoelstellingen voor de diverse compartimenten. Er zijn aanwijzingen dat wat de partitievoëfficiënten voor metalen betreft, er verschillen zijn voor de waarden voor de compartimenten bodem, sediment en suspensie. Voor het afleiden van de ECOTOX-EBVC ten behoeve van interventiewaarden wordt echter één waarde afgeleid voor zowel bodem als sediment. Daarnaast worden in INS-kader als er voor het compartiment sediment partitievoëfficiënten ontbreken deze alsnog afgeleid op basis van partitievoëfficiënten voor suspensie door deze te vermenigvuldigen met een factor 2/3. De centrale vraagstelling binnen het huidige deelproject is of K_p -waarden voor metalen daadwerkelijk verschillen voor de compartimenten bodem, sediment en suspensie, en zo ja indien mogelijk de oorzaak hiervan te achterhalen. Het onderzoek blijft vooralsnog beperkt tot de metalen lood, koper, nikkel, zink, cadmium, chroom en het metalloïd arseen.

Werkwijze

Als leidraad voor kwaliteitsborging in literatuurstudies is gebruik gemaakt van het RIVM-rapport getiteld “Kwaliteitsborging binnen literatuuronderzoek” geschreven door Van Loon e.a. [1]. Er is met name aandacht besteed aan borgpunten die het proces van literatuuronderzoek traceerbaar maken. Verder is zoveel als noodzakelijk werd geacht een en ander vastgelegd in een labjournaal. Van het onderzoek is een dossier aangelegd.

In overleg met Peter Melis van BDA is een zoekprofiel voor een literatuur-onderzoek samengesteld. Gezocht is in het bestand Chemical Abstracts voor de periode 1985 tot heden op de trefwoorden “partition* coefficient*”, “distribution coefficient*”, “k value” en “Kp-value” in combinatie met “soil*”, “sediment*”, “suspended matter” of “suspended partic*” en in combinatie met “lead” of “copper” of “cadmium” of “zinc” of “nickel” of “chromium” of “arsenic” of bijbehorende CAS-nummers.

Deze actie leverde ruim 100 verwijzingen op, die vervolgens gescreend zijn op de inhoud van het abstract. Het belangrijkste selectie criterium is de vermelding van het begrip partitie- of distributiecoëfficiënt in de titel of het abstract. Daarnaast zijn artikelen aangevraagd, waarbij op basis van de titel en/of het abstract de verwachting bestond dat gemeten K-waarden vermeld zouden worden. Niet aangevraagd zijn Japans- en Chinees-talige publicaties. Verder zijn ook artikelen, waarbij uitgegaan wordt van zogenaamde Tessier-achtige sequentiële extractieprocedures [2], voor alsnog buiten beschouwing gelaten. De reden hiervoor is dat de fysisch-chemische interpretatie van dit type gegevens in termen van partitiecoëfficiënten zeer complex dan wel niet mogelijk is. Deze aanpak heeft geleid tot in totaal 29 artikelen. Na bestudering zijn 19 artikelen voor gebruik binnen dit onderzoek overgebleven. Deze zijn met volledige referentie in de literatuurlijst opgenomen. De overige artikelen zijn in het onderzoeksdossier opgenomen.

Daarnaast wordt in dit onderzoek gebruik gemaakt van grijze literatuur, waarnaar niet systematisch is gezocht. Het gaat hierbij om werkdocumenten van RIKZ en diverse rapporten afkomstig van het RIVM en de Landbouwniversiteit te Wageningen.

Resultaten

In dit onderzoek worden partitiecoëfficiënten van zware metalen met betrekking tot de systemen bodem, sediment en suspensie met elkaar vergeleken. Bij de analyse is rekening gehouden met de volgende facetten:

1. Het gebruik van partitievoëfficiënten in de normstelling is voornamelijk bedoeld om de verdeling van een component uit te rekenen onder evenwichtscondities. Dit speelt met name een rol bij de harmonisatie van milieukwaliteitsdoelstellingen, waarbij de afstemming tussen meerdere compartimenten centraal staat. Een bijkomend voordeel is dat over de achterliggende thermodynamische processen, die leiden tot een evenwichtssituatie, relatief veel bekend is, waardoor de interpretatie vereenvoudigd wordt. Daarnaast worden steeds meer modellen gebruikt die uitgaan van evenwichtscondities, en dus behoefte hebben aan input-parameters die afgeleid zijn voor dezelfde condities. Kinetische studies met betrekking tot verdelingscoëfficiënten zijn derhalve in dit onderzoek buiten beschouwing gelaten.
2. Naast de term partitievoëfficiënt, behoren de begrippen distributievoëfficiënt en verdelingscoëfficiënt tot dezelfde categorie. Belangrijk is de afspraak dat de coëfficiënt, verder aangeduid als K-waarde, een maat is voor de verdeling van een element over de vaste fase en de vloeistoffase. Bij de vaste fase wordt uitgegaan van totaal dan wel uitwisselbaar onder sterk zure omstandigheden. K-waarden gebaseerd op mildere oplosmiddelen zoals bijvoorbeeld CaCl_2 -extracties worden buiten beschouwing gelaten.
3. Daarnaast wordt in dit onderzoek uitgegaan van de oxische situatie. Voor sedimenten wordt verondersteld dat onder anaërobe omstandigheden in aanwezigheid van een overmaat aan beschikbaar sulfide de partitie van zware metalen voornamelijk gerelateerd is aan het oplosbaarheidsproduct van het desbetreffende metaalsulfide precipitaat [3]. In het kader van een ander RIVM-project getiteld "Onderbouwing Beleid Metalen" wordt in 1998 een onderzoek uitgevoerd naar deze specifieke problematiek [4].

Voor de elementen As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn, zijn in tabellen 1 t/m 3, vermeld: gemiddelde K-waarden, bijbehorende ranges van K-waarden, het aantal monsters waar op K-waarden gebaseerd zijn, de referentie en eventueel een aanvullende opmerking. De drie tabellen hebben betrekking op drie verschillende "compartimenten": 1) suspensie, 2) sediment en 3) bodem. In algemene zin kunnen de volgende opmerkingen gemaakt worden:

- * met de gehanteerde literatuuraanpak zijn voor het compartiment suspensie de meeste data verkregen. Voor het bodemsysteem zijn iets minder K-waarden beschikbaar en voor sediment zijn de minste data beschikbaar;
- * data met betrekking tot het element kwik zijn toegevoegd omdat hiervoor data in een aantal referenties vermeld zijn.
- * in een aantal gevallen is de hoeveelheid beschikbare gegevens (in totaal of in één van de compartimenten) zeer gering. Voor deze situaties wordt één op statistische overwegingen te maken vergelijking van de data uit verschillende compartimenten bemoeilijkt.
- * de spreiding in de gevonden data is zoals bekend uit eerder onderzoek [26] in het algemeen groot, hetgeen veroorzaakt wordt door een grote variatie in fysisch-chemische omstandigheden.

Hieronder zal per element een korte bevinding worden gegeven.

Arseen

Er zijn 9 gemiddelde K-waarden gevonden voor suspensie. Eén hiervan is gebaseerd op een totaal van 127 metingen. Voor het compartiment bodem en sediment zijn veel minder data beschikbaar. De K-waarde voor het compartiment sediment ($\log K=3.99$) is groter dan de gemiddelden van de gemiddelde K-waarden voor suspensie ($\log K=3.66$) en bodem ($\log K=3.33$).

Cadmium

Voor cadmium is een geruime set gegevens voorhanden voor zowel suspensie als bodem. Gemiddelde $\log K$ -waarden voor suspensie variëren van 2.63 tot 5.11. Voor bodem zijn de waarden beduidend lager ($0.6 < \log K < 3.3$). Voor het compartiment sediment zijn gemiddelde $\log K$ -waarden gevonden van circa 3 en 4.

Chroom

Gemiddelde $\log K$ -waarden voor chroom variëren voor suspensie van 4.05 tot 5.70, met een gemiddelde waarde van 5.23. Voor sediment is slechts één getal gevonden ($\log K=5.67$). Alhoewel niet veel getallen beschikbaar zijn voor het compartiment bodem, is de hoogste gerapporteerde gemiddelde waarde 3.94.

Koper

Voor suspensie wordt een gemiddelde $\log K$ -waarde van 4.58 gevonden voor het element koper (range van gemiddelde $\log K$ -waarden 4.13-4.95). Voor sediment varieert deze waarde tussen de 3.07 en 4.34. Voor het compartiment bodem zijn gerapporteerde gemiddelde K-waarden kleiner ($1.33 < \log K < 2.99$).

Kwik

De hoeveelheid data voor het element kwik is gering mede omdat hier niet expliciet op gezocht is. Voor suspensie varieert de gerapporteerde gemiddelde $\log K$ -waarde tussen de 4.66 en 5.23. Voor sediment worden lagere waarden gevonden variërend van 2.53 tot 4.65. Voor bodem is één gemiddelde waarde gevonden 2.23.

Nikkel

Gevonden gemiddelde K-waarden voor nikkel voor suspensie beslaan een bereik van bijna 2 $\log$ eenheden (2.73 tot 4.34). Voor sediment zijn twee waarden gevonden, een $\log K$ van 4.26 en 4.39. Meer gegevens zijn wederom beschikbaar voor bodem. Gemiddelde $\log K$ -waarden variëren van 0.77 tot 3.16, beduidend lager dan voor sediment.

Lood

Voor lood worden gemiddelde log K-waarden gevonden van 2.97 tot 6.14 voor suspensie. Vergelijkbare waarden zijn gevonden voor het compartiment sediment ($3.46 < \log K < 5.66$). Voor bodem worden net als bij de andere elementen voornamelijk lagere waarden gerapporteerd ($1.88 < \log K < 4.25$).

Zink

Voor het zwaar metaal zink zijn de meeste data gevonden. Voor suspensie varieert de gemiddelde log K waarde van 3.66 tot 5.05, voor sediment van 2.69 tot 5.08 en voor bodem van 0.85 tot 3.22. Ook voor dit element geldt dat de K-waarden voor het compartiment bodem in het algemeen lager zijn dan voor het compartiment sediment.

Conclusies en aanbevelingen

Op basis van de in dit onderzoek gevonden gegevens wordt het volgende geconcludeerd:

1. er zijn aanwijzingen dat de partiticoëfficiënt voor alle onderzochte elementen voor bodem kleiner is dan voor sediment. Hierbij zijn gemiddelde K-waarden uit verschillende bronnen gemiddeld en met elkaar vergeleken. Opgemerkt dient te worden dat deze mathematische aanpak geen schoonheidsprijs verdient. Daarnaast is het aantal beschikbare gegevens voor sediment beperkt, variërend van 1 tot maximaal 4 gemiddelde waarden. De oorzaak hiervan ligt naar alle waarschijnlijkheid in het huidige zoekprofiel dat gericht is op begrippen als partitie- en distributie-coëfficiënt. Er zijn echter wel duidelijke aanwijzingen dat meer data beschikbaar zijn, veelal in de vorm van (ad/de)sorptie onderzoek. Indien een meer statistisch verantwoorde analyse gewenst is, wordt aanbevolen om resultaten van dit type onderzoek hierin mee te nemen, hetgeen wel gepaard zal gaan met een aanzienlijke tijdsinvestering.
2. op basis van de gevonden experimentele data is er geen eenduidig verband tussen partiticoëfficiënten voor suspensie en sediment. Dezelfde constatering wordt beschreven in Yland [27] waar partiticoëfficiënten voor sediment en suspensie op basis van monitoring gegevens zijn vergeleken. De in de praktijk in een aantal gevallen (bijv. INS-kader) toegepaste omrekeningsfactor van 1.5 is hiermee echter in tegenspraak. Ook hier moet gemeld worden dat voor het compartiment sediment weinig gegevens voorhanden zijn. Echter gezien het gebruik van de factor 1.5 is nader onderzoek noodzakelijk.

3. op basis van de verkregen dataset is het vooralsnog niet mogelijk om de oorzaak van verschillen in partitievoëfficiënten voor de compartimenten bodem en sediment te verklaren. Inzicht in de onderliggende fysisch-chemische processen is daarbij noodzakelijk, waarbij kennis over sleutelparameters zoals pH, organisch koolstof-gehalte, CEC etc. in het betreffende compartiment onontbeerlijk zijn. De moeilijkheid die zich hierbij voordoet op basis van literatuurgegevens is dat afhankelijk van het type onderzoek/onderzoekers voor het compartiment bodem weliswaar relatiefuncties beschikbaar zijn (zie bijv. [5]), echter dat in het geval van sedimentstudies niet al deze variabelen gemeten worden. Indien hiervoor belangstelling bestaat, wordt aanbevolen om dit middels zelf gegeneerde experimentele getallen te doen. Dit zal tevens tot een betere onderbouwing van de resultaten van het huidige onderzoek leiden.
4. in deze notitie hebben wij ons beperkt tot een aantal anorganische elementen. Aanbevolen wordt om te onderzoeken in hoeverre dit ook voor organische contaminanten geldt.

Literatuurlijst

1. E.M.L. van Loon, P.H.A.M. Melis, M.D. Polder, F.A. Swartjes en C.W. van der Zwam, Kwaliteitsborging binnen literatuuronderzoek, RIVM-rapport 980301004, 1996.
2. A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844-851.
3. D.M. Di Toro, J.D. Mahony, D.J. Hansen, K.J. Scott, M.B. Hicks, S.M. Mayr and M.S. Redmond, Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide, *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 (1990) 1487.
4. Meerjaren Activiteiten Plan Milieu 1998 RIVM, concept versie 8 oktober 1997.
5. E.J. Elzinga, B. Van den Berg, J.J.M. van Grinsven, F.A. Swartjes, Freundlich-adsorptievergelijkingen voor cadmium en zink in de bodem op basis van literatuurgegevens, RIVM-rapport 711501001, 1997.
6. K. Bunzl and W. Schimmack, Associations between the fluctuations of the distribution coefficients of Ca, Zn, Sr, Co, Cd, Ce, Ru, Tc and I in the upper two horizons of a podzol forest soil, *Chemosphere*, 18 (1989) 2109-2120.
7. H.E. Allen, Y.-T. Chen, Y. Li, C.P. Huang and P.F. Sanders, Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1887-1891.
8. S.-Z. Lee, H.E. Allen, C.P. Huang, D.L. Sparks, P.F. Sanders and W.J.G.M. Peijnenburg, Predicting soil-water partition coefficients for cadmium, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 3418-3424.
9. T.H. Christensen, N. Lehmann, T. Jackson and P.E. Holm, Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials, *J. Contam. Hydrol.*, 24 (1996) 75-84.
10. L.A. Warren and A.P. Zimmerman, The influence of temperature and NaCl on cadmium, copper and zinc partitioning among suspended particulate and dissolved phases in an urban river, *Wat. Res.*, 28 (1994) 1921-1931.

11. A. Tessier, R. Carignan, B. Dubreuil and F. Rapin, Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53 (1989) 1511-1522.
12. P.W. Balls, The control of trace metal concentrations in coastal seawater through partition onto suspended particulate matter, *Neth. J. Sea Research*, 22 (1988) 213-218.
13. S.D. Kephelopoulou, A.B. Payà Pérez, G. Bignoli and L. Götz, Studies of the chromium soil distribution coefficient for use in risk assessment models, in M. Astruc (Ed.), *Heavy Metals Hydrological Cycle*, 1988, 377-384.
14. H. Yasuda, Use of electrical conductivity to estimate effects of competing ions on radionuclide distribution coefficients, *Water, Air Soil Pollut.*, 75 (1994) 421-427.
15. D.C. Gooddy, P. Shand, D.G. Kinniburgh and W.H. van Riemsdijk, Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions, *Eur. J. Soil Sci.*, 46 (1995) 265-285.
16. J. Chen, L. Dong and B. Deng, A study on heavy metal partitioning in sediments from Poyang lake in China, *Hydrobiol.*, 176/177 (1989) 159-170.
17. A. Davis and J. Galloway, Distribution of Pb between sediments and pore water in Woods Lake, Adirondack State Park, New York, USA, *Applied Geochemistry*, 8 (1993) 51-65.
18. P.R. Anderson and T.H. Christensen, Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils, *J. Soil Sci.*, 39 (1988) 15-22.
19. N. Drndarski, D. Stojic, M. Zupancic and S. Cupic, Determination of partition coefficients of metals in the Sava River environment, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 140 (1990) 341-348.
20. G. Ciceri, A.L. Traversi, W. Martinotti and G. Queirazza, Radionuclide partitioning between water and suspended matter: comparison of different methodologies, *Stud. Environ. Sci.*, 34 (1988) 353-375.
21. R.K. Rattan and D. Sehgal, Investigations on cadmium adsorption on soils differing in physical and chemical characteristics, *J. Indian Soc. Soil. Sci.*, 37 (1989) 284-289.
22. W. Chen, S.K. Tan and J.H. Tay, Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs, *Water Air Soil Pollut.*, 92 (1996) 273-287.
23. M.R. Reddy and S.J. Dunn, Distribution coefficients for nickel and zinc in soils, *Environ. Pollut. Ser. B*, 11 (1986) 303-313.
24. G.J.M. Bockting, E.J. van de Plassche, J. Struijs and J.H. Canton, Soil-water partition coefficients for some trace metals, RIVM-rapport 679101003, 1992.
25. R.P.T. Janssen, P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg and M.A.G.T. Van den Hoop, Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coefficients with soil characteristics, RIVM-report 719101023, 1996.
26. M.A.G.T. Van den Hoop, Metal speciation in Dutch soils: field-based partition coefficients for heavy metals at background levels, RIVM-report 719101013, 1995.

27. E. Yland, Partitiecoëfficiënten tussen sediment en water voor metalen berekend uit mariene monitoringsgegevens en analyse van het aandeel van de achtergrondwaarde op het suspensie/water partitiecoëfficiënt, werkdocument, RIKZ/OS-96.141X, 1996.
28. M. Pettine, M. Camusso, W. Martinotti, R. Marchetti, R. Passino and G. Queirazza, Soluble and particulate metals in the Po River: factors affecting concentrations and partitioning, *Sci. Total Environ.* 145 (1994) 243-265.
29. A.A. Koelmans and H. Radovanovic, Modeling trace metal distribution in surface waters: model formulations and calibration, Report M 276, Department of Water Quality Management and Aquatic Ecology, Wageningen Agricultural University, 1996.

Tabel 1: Gemiddelde partitievoëfficiënten, (bijbehorende) range, aantal waarnemingen (n) en referenties voor **suspensie**; n.v. = niet vermeld.

	K-gemiddeld	range	n	ref	opmerking
As	7079	n.v.	127	[27]	geen
	6400	n.v.	n.v.	[28]	geen
	10000	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	4467	n.v.	n.v.	[24]	data Van der Sloot et al 1985
	5248	n.v.	n.v.	[24]	data Van der Sloot et al 1985
	5754	n.v.	n.v.	[24]	data Van der Sloot et al 1985
	1549	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	437	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	575	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
Cd	16982	n.v.	129	[27]	geen
	10000	2570-134896	10	[10]	geen
	33400	n.v.	n.v.	[28]	geen
	128825	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	2089	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	871	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	427	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	16596	n.v.	n.v.	[24]	data Li et al. 1984
	6607	n.v.	n.v.	[24]	data Li et al. 1984
	6310	3981-12589	13	[12]	grafisch afgeleid uit figuur 3
	375422	3636-3404255	94	[29]	tabel 14 pag 60
Cr	501187	n.v.	127	[27]	geen
	138400	n.v.	n.v.	[28]	geen
	288403	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	48978	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	11220	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	20417	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
Cu	19055	n.v.	129	[27]	geen
	50119	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	40000	n.v.	n.v.	[28]	geen
	18621	9550-32359	10	[10]	geen
	89125	79433-100000	13	[12]	grafisch afgeleid uit figuur 3
	13606	1953-41517	99	[29]	tabel 14 pag 60
Hg	45709	n.v.	40	[27]	geen
	57544	n.v.	n.v.	[24]	data Li et al. 1984
	123027	n.v.	n.v.	[24]	data Li et al. 1984
	169824	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
Ni	15488	n.v.	129	[27]	geen
	69400	n.v.	n.v.	[28]	geen

	7943	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	3802	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	537	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	813	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	12366	3484-468203	97	[29]	tabel 14 pag 60
Pb	446684	n.v.	83	[27]	geen
	275100	n.v.	n.v.	[28]	geen
	645654	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	2570	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	1000	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	933	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	1367645	73015-8530351	100	[29]	tabel 14 pag 60
	n.v.	50119-125893	?	[20]	radiotracer/afgeleid uit fig 12
	794328	158489-2511886	13	[12]	grafisch afgeleid uit figuur 3
Zn	109648	n.v.	122	[27]	geen
	112202	21878-346737	10	[10]	geen
	99700	n.v.	n.v.	[28]	geen
	109648	n.v.	n.v.	[24]	data DBW/RIZA
	19055	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	30200	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	2692	n.v.	n.v.	[24]	data Popp and Laquer 1980
	10000	n.v.	n.v.	[24]	data Li et al. 1984
	4571	n.v.	n.v.	[24]	data Li et al. 1984
	n.v.	15849-794328	?	[20]	radiotracer/afgeleid uit fig 12
	63377	4086-237048	95	[29]	tabel 14 pag 60

Tabel 2: Gemiddelde partitievoëfficiënten, (bijbehorende) range, aantal waarnemingen (n) en referenties voor **sediment**; n.v. = niet vermeld.

	K-gemiddeld	range	n	ref	opmerking
As	9772	n.v.	17	[27]	geen
Cd	20417	n.v.	11	[27]	geen
	1000±600	n.v.	6	[19]	geen
Cr	467735	n.v.	17	[27]	geen
Cu	21878	n.v.	18	[27]	geen
	n.v.	3000-33000	16	[16]	afgeleid uit tabel 6
	7280±1600	n.v.	6	[19]	geen
	1166	509-2498	6	[22]	afgeleid uit tabel 5
Hg	44668	n.v.	11	[27]	geen
	345±120	n.v.	6	[19]	geen
Ni	18197	n.v.	18	[27]	geen
	24747±11500	n.v.	6	[19]	geen
Pb	457088	n.v.	14	[27]	geen
	386167	67000-670000	6	[17]	afgeleid uit tabel 6
	40054±12000	n.v.	6	[19]	geen
	2897	849-4966	6	[22]	afgeleid uit tabel 5
Zn	120226	n.v.	14	[27]	geen
	8094±3900	n.v.	6	[19]	geen
	494	82-812	6	[22]	afgeleid uit tabel 5
	n.v.	1300-2512000	40	[11]	afgeleid uit figuur 4

Tabel 3: Gemiddelde partitiecoëfficiënten, (bijbehorende) range, aantal waarnemingen (n) en referenties voor **bodem**; n.v. = niet vermeld.

	K-gemiddeld	range	n	ref	opmerking
As	4102	90-20412	20	[25]	geen
	190	n.v.	11	[24]	data uit Buchter et al
Cd	2127	<1-18263	19	[25]	geen
	706	5-2887	13	[26]	geen
	n.v.	316-794	2	[15]	afgeleid uit fig 4
	n.v.	±10-1000	38	[18]	batch
	29	4-265	14	[21]	berekend als x/m:c=b uit tabel 3
	180	150-220 ^a	50 ^b	[6]	batch/radiotracer/O-horizon
	87	73-110 ^a	50 ^b	[6]	batch/radiotracer/E-horizon
	200	n.v.	11	[24]	data uit Buchter et al
	4	n.v.	15	[24]	data uit King 1988
	n.v.	32-502	5	[7]	waarden voor veld pH's genomen
	n.v.	4-502	15	[8]	waarden voor veld pH's genomen
	529	2-1770	18	[9]	gem zelf berekend uit tabel
Cr	8677	524-24217	19	[25]	geen
	110	n.v.	6	[24]	data uit Buchter et al
	25.7	n.v.	15	[24]	data uit King 1988
	n.v.	0.35-17.4	?	[13]	input als modelleringparameter
Cu	522	25-4318	20	[25]	geen
	977	n.v.	11	[24]	data uit Buchter et al
	21.4	n.v.	13	[24]	data uit King 1988
	241	2-900	13	[26]	geen
Hg	170	n.v.	11	[24]	data uit Buchter et al
Ni	1443	115-5749	19	[25]	geen
	1337	14-4183	13	[26]	geen
	1324	3-7250	18	[9]	gem zelf uit tabel berekend
	120	n.v.	11	[24]	data uit Buchter et al
	5.9	n.v.	15	[24]	data uit King 1988
	n.v.	0.3-794	2	[15]	afgeleid uit figuur 4
	n.v.	±10-1000	38	[18]	batch
	256	152-388	3	[23]	uit tabel 3
Pb	17803	916-67856	19	[25]	geen
	1905	n.v.	8	[24]	data uit Buchter et al
	76	n.v.	14	[24]	data uit King 1988

	10785	417-31011	13	[26]	geen
Zn	1676	6-6762	20	[25]	geen
	1175	22-3691	13	[26]	geen
	n.v.	0.2-200	2	[14]	afgeleid uit figuur 4
	n.v.	1-3540	38	[18]	batch
	491	140-684	3	[23]	uit tabel 3
	140	120-170 ^a	50 ^b	[6]	batch/radiotracer/O-horizon
	41	35-50 ^a	50 ^b	[6]	batch/radiotracer/E-horizon
	n.v.	126-19953	17	[14]	afgeleid uit figuur 2
	158	n.v.	11	[24]	data uit Buchter et al
	7.1	n.v.	15	[24]	data uit King 1988

Bijlage 3: OECD Criteria voor beoordeling van experimenten waarmee partitie coëfficiënten zijn afgeleid

II.8 Sediment/water distribution coefficient, K_d (trace metals)

FIRST AUTHOR: YEAR:

General analytical criteria.

	Sco. Gew.
a) Has the analysis being performed by an established standard method? (e.g. recommended by the OECD)?	.. 3
b) Is the stated recovery sufficiently high? (state.....)	.. 5
c) 1) Has the linear dynamic range been established?	.. 2
or 2) Is the measured value within the linear dynamic range?	.. 5
d) Are product interferences absent?	.. 4
e) Is correction applied for the dead time of the radiation detector?	.. 4
	____ (21)

General methodic criteria.

a) Is the determination of the parameter the main aim of the study	.. 1
b) Is an appropriate method used (e.g. recognised by the OECD)?	.. 3
c) Is the method correctly applied within its limits?	.. 5
d) Is, if appropriate, the experiment performed below the maximum aqueous solubility of the substance?	.. 5
e) Has the temperature been kept constant sufficiently during the experiment?	.. 4
f) Is the purity of the used substances sufficiently high? (state limit...)	.. 3
g) Has the identity of the used substances been checked for?	.. 2
h) Is corrected for a control and/or blanc experiment?	.. 5
i) If appropriate, has it been established that no mass is disappeared during the experiment?	.. 5
j) If appropriate, Is the measured value of the parameter of the radioactive labelled substance not significantly different from its non-radioactive one?	.. 4
k) Is the experiment being carried out by a single substance?	.. 3
	____ (40)

Specific methodic criteria.

p.m.

a) <i>Is corrected for speciation?</i>	.. 5
b) Is sediment characterised on pH, CEC and size?	.. 3
c) Is OC-fraction experimentally determined?	.. 4
d) Is equilibrium or steady state continuously sufficiently proven?	.. 5
e) Is the ratio water/sediment correctly chosen for this type of experiment?	.. 3
f) Is the substance being studied at least three different concentrations?	.. 3
g) Was corrected for the third phase in the best way?	.. 4
h) Is the sediment sufficiently fresh (not been frozen during a longer period)	.. 3
i) If appropriate, are sufficient sample parameters indicated like (location, depth, temperature, number)	... 4
j) Is the Solid Particle Matter separated correctly from the mixture?	... 3
	____ (37)