

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 719101027

**Evaluatie van het evenwichtspartitieconcept voor
zware metalen in bodems en sedimenten.**

R.P.T. Janssen, F.A. Swartjes, M.A.G.T. van den Hoop
en W.J.G.M. Peijnenburg

september 1996

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directies Stoffen, Veiligheid en Straling, en Bodem van het Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, in het kader van het project nr. 719101 'Exposure Assessment'.

Laboratorium voor Ecotoxicologie, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu,
Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, Tel. 030-2749111, Fax 030-2744413.

VERZENDLIJST

- 1 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem
- 2 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling
- 3 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman
- 4 Drs. C.A.J. Denneman (DGM/BO)
- 5 Dr.Ir. A.E. Boekhold (DGM/BO)
- 6 Dr. J.H.M. de Bruijn (DGM/SVS)
- 7 Dr. J. Vegter (DGM/TCB)
- 8 Dr. J. Bril, AB-DLO, Instituut voor Agrobiologie en Bodemvruchtbaarheid
- 9 Drs. P. del Castilho, AB-DLO, Instituut voor Agrobiologie en Bodemvruchtbaarheid
- 10 Ir. Th. Edelman, Gedeputeerde Staten van Gelderland
- 11 Dr.Ir. C.A.M. van Gestel, Vrije Universiteit van Amsterdam
- 12 Ir. Th.M. Lexmond, Landbouwniversiteit Wageningen
- 13 Dr. J.P.G. Loch, Rijksuniversiteit Utrecht
- 14 Dr.Ir. A.C.C. Plette, Landbouwniversiteit Wageningen
- 15 Dr. J. Pretorius, University of Cape Town, South Africa
- 16 Prof.Dr. W.H. van Riemsdijk, Landbouwniversiteit Wageningen
- 17 Dr. N.M. de Rooij, Waterloopkundig Laboratorium Delft
- 18 Drs. J.G.C. Smits, Waterloopkundig Laboratorium Delft
- 19 Dr. W. de Vries, SC-DLO, Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijke Gebied.
- 20 Drs. J.J.G. Zwolsman, RIZA Dordrecht
- 21 Depôt Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 22 Directie RIVM, directeur Milieu Prof.Ir. N.D. van Egmond
- 23 Sectordirecteur Stoffen en Risico's, Dr.Ir. G. de Mik
- 24 Hoofd Laboratorium voor Ecotoxicologie, Dr. H.J.P. Eijsackers
- 25 Hoofd Laboratorium voor Bodem en Grondwateronderzoek, Ir. R. van den Berg
- 26 Dr. P. van Beelen (RIVM/ECO)
- 27 Dr. G.H. Crommentuijn (RIVM/ACT)
- 28 Dr.Ir. J.J.M. van Grinsven (RIVM/LBG)
- 29 H.A. den Hollander (RIVM/ECO)

-
- 30 Dr. O. Klepper (RIVM/ECO)
 - 31 Drs.Ing. P. Kreule (RIVM/LBG)
 - 32 Dr.Ir. D. van de Meent (RIVM/ECO)
 - 33 Drs. G. ter Meulen-Smidt (RIVM/LBG)
 - 34 Dr.Ir. J. Notenboom (RIVM/ECO)
 - 35 Dr. L. Posthuma (RIVM/ECO)
 - 36 Ir. C. Roghair (RIVM/ECO)
 - 37 Ir. E.S. Soczo (RIVM/LBG)
 - 38 Dr. J. Struijs (RIVM/ECO)
 - 39 Dr.Ir. C.W. Versluys (RIVM/LBG)
 - 40-43 Auteurs
 - 44 Hoofd Voorlichting en Public Relations, Drs. J.A.M. Lijdsman-Schijvenaars
 - 45 Bureau Rapportenregistratie
 - 46-47 Bibliotheek RIVM
 - 48-68 Bureau Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
SAMENVATTING	5
SUMMARY	6
1. INLEIDING	7
1.1 Evenwichtspartitieconcept	7
1.2 Probleemstelling	7
1.3 Stand van zaken voor start onderzoek	8
1.3.1 Metalen	8
1.4 Doel van het onderzoek	10
1.5 Aanpak	10
1.6 Gerealiseerde resultaten	12
2. RESULTATEN VOORONDERZOEK	14
2.1 Overwegingen bij het afleiden van partitiemodellen	14
2.1.1 Sedimenten	14
2.1.2 Bodems	14
2.2 Meetprogramma validatieonderzoek	15
2.2.1 Sedimenten	15
2.2.2 Bodems	16
3. RESULTATEN	17
3.1 Veldonderzoek	17
3.1.1 Sedimenten	17
3.1.2 Bodems	19
3.2 Afleiding sorptiemodellen uit literatuurdata	21
3.3 Gebruik van veldgemeten K_p 's versus metaalconcentraties	24
3.4 Chemische modellering van metaalpartitie	26
4. DISCUSSIE	27
4.1 sedimenten	27
4.2 bodems	28
5. CONCLUSIES	40
REFERENTIES	41

SAMENVATTING

Een evaluatie is uitgevoerd van de toepasbaarheid van het evenwichtspartitieconcept (EP) voor zware metalen en de daarbij gehanteerde partitievoëfficiënten bij de afleiding van integraal afgestemde milieukwaliteitsdoelstellingen voor bodem en sediment.

Een partitievoëfficiënt (K_p) geeft de verhouding weer tussen enerzijds de hoeveelheid van een verbinding die aan bodem- of sedimentdeeltjes gebonden is en anderzijds de hoeveelheid van dezelfde verbinding vrij in oplossing. K_p 's voor zware metalen zijn niet constant, maar variëren sterk met bodemkarakteristieken. In bodems is voor de metalen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn een partitiemodel afgeleid waarmee veldgemeten K_p 's als functie van de pH en andere bodemkarakteristieken (Fe, Al, klei en/of organische stof) te berekenen zijn. Voor As is een partitiemodel afgeleid dat enkel is gebaseerd op het Fe-gehalte. Bovendien worden aanvullende partitiemodellen gepresenteerd waarmee de K_p op grond van eenvoudig te meten bodemkarakteristieken (pH, organische stof en klei) te berekenen is.

In sedimenten kunnen sulfide precipitaten (AVS) in potentie grote hoeveelheden zware metalen binden. Het AVS-gehalte in sedimenten varieert sterk door plaats-, diepte- en seizoensvariabiliteit. Hierdoor is het op dit moment niet mogelijk om een partitiemodel af te leiden.

Uit bovenstaande kan worden geconcludeerd dat voor de onderlinge afstemming van bodem- en water kwaliteitsdoelstellingen voor metalen, het EP-concept een praktische en toepasbare benaderingswijze is. Echter mede door de onzekerheid in de variabiliteit van het AVS-gehalte, lijkt toepassing van het EP-concept voor sedimentkwaliteitscriteria voor metalen op dit moment te voorbarig.

SUMMARY

An evaluation was performed on the applicability of the equilibrium partitioning concept and the use of partition coefficients for the derivation of soil and sediment quality criteria.

A partition coefficient (K_p) is defined as the ratio of the amount of heavy metal bound by the solid phase, to the concentration in the pore water. K_p values for heavy metals are not constant but vary greatly with soil characteristics. For Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soils, a partition model was derived to predict field-based K_p values as a function of pH and other soil characteristics (Fe, Al, clay and/or organic matter). For As, a partition model was derived solely based on Fe-content. Thereupon, partition models were derived based solely on easily obtainable soil characteristics (pH, organic matter and clay).

In addition, research was carried out towards the applicability of sulfide precipitates (AVS) for standard setting of anaerobic sediments. AVS is able to bind heavy metals in sediments in great quantity. However, AVS-contents vary greatly with in place, depth and season. Therefore, at the moment it appears to be impossible to derive a universal partition model for metals in sediments.

It is concluded that for the setting of integrated soil and water quality objectives, the EP-concept is a practical and applicable approach. Based on the insecurity of the variability in AVS-content, it is still premature to apply the EP-concept for deriving quality criteria for sediments.

1. INLEIDING

1.1 Evenwichtspartitieconcept

Milieukwaliteitsdoelstellingen voor sediment en bodem worden, bij gebrek aan voldoende terrestrische toxiciteitsgegevens, veelal afgeleid uit kwaliteitsdoelstellingen voor water door deze te vermenigvuldigen met een evenwichtspartitiecoëfficiënt (K_p), die de verhouding aangeeft tussen de hoeveelheid van een zwaar metaal die aan de bodemdeeltjes gebonden respectievelijk vrij in oplossing is. Ook wordt deze bewerking gebruikt voor onderlinge afstemming van kwaliteitsdoelstellingen voor water, sediment en bodem in het geval dat wél de kwaliteitsdoelstellingen voor sediment en grond rechtstreeks uit toxiciteitsgegevens voor bodemorganismen kunnen worden afgeleid. De basis hiervoor, het zogenaamde evenwichtspartitieconcept (EP), is opgebouwd uit twee aannamen, te weten:

Toxische effecten van stoffen in of aan de vaste fase laten zich verklaren en voorspellen uit de concentratie van de stof in de waterfase die in contact is met de vaste stof. De geldigheid van deze poriewaterhypothese lijkt door recent onderzoek steeds meer aannemelijk (Spurgeon and Hopkin, 1996; Belfroid, 1994).

1. De concentratie in het poriewater is te voorspellen uit de concentratie in de vaste fase met behulp van een berekende of in laboratoriumproeven gemeten evenwichtspartitiecoëfficiënt. Ondanks de veelheid aan bodemchemisch sorptieonderzoek is de geldigheid van deze aanname (de eigenlijke evenwichtspartiehypothese) niet onomstreden. Validatie van de evenwichtspartiehypothese vraagt beantwoording van twee vragen:

- a. Heerst er in het veld (sorptie)evenwicht tussen vaste stof en poriewater?
- b. Laat een eventueel evenwicht zich beschrijven met een te berekenen of eenvoudig te meten evenwichtsconstante (dus lineaire sorptie-isotherm)?

1.2 Probleemstelling

Voor (hydrofobe) organische stoffen bestaat een algemeen geaccepteerd partitiemodel (Karickhoff, 1985; Bockting et al., 1993). Voor anorganische stoffen zoals zware metalen is géén algemeen geaccepteerd partitiemodel voorhanden. Daarom is voor zware metalen de geldigheid van bovenstaande aannames nauwelijks onderzocht, zeker niet voor wat betreft de Nederlandse situatie. Dit is voor het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directies Stoffen,

Veiligheid en Straling, en Bodem aanleiding geweest om een onderzoek op te dragen, vooral gericht op het valideren van aanname 2b voor zware metalen. Hoewel de vraagstelling van aanname 1 buiten het kader van de oorspronkelijke probleemstelling van dit project valt, is gemeend hier toch enige aandacht aan te besteden. In een laat stadium van het project zijn in bodems opname-experimenten met regenwormen en enchytreeën uitgevoerd. De resultaten en discussie betreffende deze experimenten zullen in de nabije toekomst worden gerapporteerd.

Dit rapport geeft een overzicht van het onderzoek naar het gedrag van zware metalen in bodems en sedimenten, zoals dat in het kader van het project "Exposure Assessment" is uitgevoerd. Daarnaast wordt in dit rapport de toepasbaarheid van het EP-concept geëvalueerd.

1.3 Stand van zaken voor start onderzoek

1.3.1 Metalen

In de literatuur worden K_p -waarden voor zware metalen gegeven. Daarnaast kunnen partiticoëfficiënten worden berekend uit zware metalen sorptiedata. Hierbij moet echter rekening worden gehouden met het feit dat het merendeel van de in de literatuur vermelde partiticoëfficiënten onder meer of minder goed gecontroleerde laboratoriumomstandigheden bepaald zijn. Er is een aantal redenen om deze partiticoëfficiënten met enige terughoudendheid voor veldsituaties te hanteren.

1. Grondmonsters worden in het laboratorium uit praktische overwegingen vaak gedroogd, gemalen en gehomogeniseerd, waardoor de oorspronkelijke structuur zou kunnen veranderen. Daarnaast kunnen de biologische activiteit en de chemische samenstelling van het systeem zich wijzigen.
2. De partiticoëfficiënt wordt bepaald uit sorptiestudies waarbij zwaar metaal concentraties gebruikt worden die veel hoger zijn dan in het oorspronkelijke systeem. In termen van een verdelingscoëfficiënt kan dit leiden tot een onderschatting van de partiticoëfficiënt, indien men uitgaat van een Freundlich-achtige sorptie-isotherm.
3. De verhouding vloeistof:vaste fase is in het laboratorium vaak groter dan onder veldcondities. Op grond van theoretische overwegingen zou de partiticoëfficiënt onafhankelijk moeten zijn van de verhouding vloeistof:vaste fase. Echter, doordat de toegevoegde vloeistof een andere samenstelling heeft dan die van het oorspronkelijke poriewater, zou dit invloed kunnen hebben op de verdeling van het metaal over de vaste- en de vloeistof fase.

Ondanks dat de voorkeur uitgaat naar in het veld gemeten partiticoëfficiënten, is er een aantal redenen aan te voeren om in het laboratorium gemeten partiticoëfficiënten te gebruiken.

1. Veldmetingen kunnen praktisch zeer moeilijk uitvoerbaar zijn, en zijn zeer tijdrovend.
2. Er zijn relatief veel laboratoriumgegevens voorhanden in de literatuur.
3. Deze in het laboratorium gemeten coëfficiënten zouden bruikbaar zijn indien er enig inzicht zou zijn in de (on)zekerheid van de extrapolatie van in laboratoria gemeten data naar veldcondities.

Voor metalen in anaërobe systemen waarin ijzersulfide aanwezig is, wordt de geldigheid van de evenwichtspartitiehypothese algemeen verworpen. Het door DiToro et. al. (1990) geïntroduceerde AVS (Acid Volatile Sulfide)-concept vindt brede acceptatie. Het houdt in dat toxische effecten van de meest zware metalen in sedimenten bij metaalconcentraties lager dan het zogenaamde AVS-gehalte als verwaarloosbaar moeten worden beschouwd. Het gaat hierbij om de som van die metalen, waarvan de sulfiden minder goed oplosbaar zijn dan dat van ijzer (de belangrijkste hiervan: Ni, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag en Hg). AVS-gehalten in zoetwater sedimenten in Nederland waren aan het begin van dit project niet bekend, maar werden op grond van enkele oriënterende metingen en ervaringen in de VS geschat op 1 à 10 mmol per kg sediment. Dit zou betekenen dat de capaciteit voor vastlegging van zware metalen in Nederlandse sedimenten in de orde van grootte van enkele honderden mg metaal per kg sediment zou liggen. Consequenties hiervan zijn dat (1) het verwaarloosbaar risiconiveau voor de som van de genoemde metalen in Nederlandse sedimenten gelijk is aan het AVS-gehalte en (2) het nut van sanering van sedimenten met hoge metaalgehalten in het licht moet worden gezien van de AVS-gehalten van die sedimenten.

1.4 Doel van het onderzoek

Doel van het onderzoek is de beantwoording van de volgende hoofdvragen:

1. Is het EP-beginsel voor metalen een aanvaardbare en praktische benaderingswijze voor wat betreft het gebruik van het EP-beginsel voor afstemming van kwaliteitsdoelstellingen voor water, sediment en bodem?
2. Is het EP-beginsel voor metalen een aanvaardbare en praktische benaderingswijze bij de ecotoxicologische afleiding van kwaliteitsdoelstellingen voor sediment en bodem?

De te beantwoorden deelvraag is: Op welke wijze kan, voor de relevante veldomstandigheden, getalsmatig de relatie worden gegeven tussen de concentratie van metalen in de vaste fase van bodem en sediment en die in de waterfase, waarmee de vaste fase in contact is?

1.5 Aanpak

Het onderzoek is in twee stappen uitgevoerd:

1. Vooronderzoek.

a. Literatuuronderzoek

Op grond van literatuuronderzoek, gecombineerd met consultatie van deskundigen (de klankbordgroep) is een overzicht gegeven van de stand van zaken en opinies ten aanzien van:

- thans beschikbare, praktisch bruikbare partitiemodellen voor metalen
- idem precipitatiemodellen (AVS)
- bruikbaarheid van de huidige bodemkwaliteitsdoelstellingen (Milbowa, 1991).

Als evaluatie hiervan is een voorstel gedaan voor een praktisch te hanteren werkwijze voor gebruik van het EP-beginsel. De gevolgde werkwijze en resultaten zijn in een rapport gedocumenteerd (Van den Hoop, 1993).

b. Voorbereiding validatieonderzoek

Ten behoeve hiervan is in het vooronderzoek een experimentele aanpak ontwikkeld voor bemonstering van sediment en bodem, en het verzamelen van poriewater en bodemvocht hieruit. Het vooronderzoek is afgesloten met het vaststellen van een meetprogramma voor het validatieonderzoek.

2. Validatieonderzoek.

a. Veldmetingen

Om tot een partitiemodel te komen voor de getalsmatige vertaling van concentraties in water naar concentraties in sediment/grond, is naast het vooronderzoek een aanvullend meetprogramma uitgevoerd (Van den Hoop et al., 1995; Van den Hoop, 1995; Janssen et al., 1996). Daarvoor zijn in de waterfase en vaste fase van een aantal Nederlandse sedimenten en bodems de gehalten van een aantal zware metalen gemeten. In de vaste fase van de sedimenten is tevens het AVS-gehalte bepaald. De metalen zijn gekozen op grond van de vermelding in de Milbowa-lijst (Milbowa, 1991). Kwik is niet meegenomen omdat dit element speciale voorbehandeling van de bodemmonsters vereist.

b. Veldmetingen versus lab-metingen

Het merendeel van de in de literatuur vermelde partiticoëfficiënten is onder gecontroleerde laboratorium omstandigheden bepaald. Het is niet duidelijk of deze data kunnen worden toegepast voor veldsituaties. In samenwerking met het Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek is de onzekerheid bij de extrapolatie van lab- naar veldgemeten partiticoëfficiënten gekwantificeerd (Elzinga et al., 1996).

c. Chemische modellering veldmetingen

Thermodynamische evenwichtsconstanten voor de beschrijving van metaalspecië in modelsystemen, zijn ruim voorhanden in de literatuur. Vrijwel onbekend is of met behulp van deze constanten ook natuurlijke bodemsystemen beschreven kunnen worden. In de studie van Pretorius et al. (1996) is uitgewerkt in hoeverre de metaalpartitie van zware metalen in de voor deze studie bemonsterde bodems kan worden beschreven op grond van in de literatuur bekende constanten.

In dit rapport worden de resultaten van de voorstudie en validatieonderzoek in het onderdeel resultaten kort weergegeven. Uitgebreidere resultaten zijn weergegeven in de verschillende rapporten en publicaties zoals die zijn verschenen als uitvloeisel van dit project. Voor een lijst van verschenen documenten zie hoofdstuk 1.6. Verder wordt in de discussie van dit rapport getracht de hoofd- en deelvragen te beantwoorden, zoals deze in het doel van het onderzoek zijn geformuleerd.

1.6 Gerealiseerde resultaten

Als resultaat van het onderzoek zijn de volgende documenten geproduceerd:

Rapporten:

M.A.G.T. van den Hoop. De toepasbaarheid van het evenwichtspartitieconcept bij de afleiding van integraal afgestemde milieukwaliteitsdoelstellingen voor bodem en sediment: een verkenningsstudie. RIVM rapportnr. 719101009, maart 1993.

H.A. den Hollander en M.A.G.T. van den Hoop. Meetprocedure voor de bepaling van acid volatile sulfide en simultaneously extracted metals in sediment en bodem. RIVM rapportnr. 719101017, augustus 1994.

M.A.G.T. van den Hoop, H.A. den Hollander and H.N. Kerdijs. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. RIVM rapportnr. 719101022, juni 1995.

M.A.G.T. van den Hoop. Metal speciation in Dutch soils: field-based partition coefficients for heavy metals at background levels. RIVM rapportnr. 719101013, december 1995.

R.P.T. Janssen, P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg en 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 rapportnr. 719101023, januari 1996.

P.J. Pretorius, R.P.T. Janssen, W.J.G.M. Peijnenburg, M.A.G.T. van den Hoop. Chemical equilibrium modelling of metal partitioning in soils. RIVM rapportnr. 719101024, maart 1996.

R.P.T. Janssen, and L. Posthuma. Prediction of heavy metal accumulation in earthworms. RIVM rapportnr. 719101028, september 1996. (rapport is in voorbereiding)

Publicaties:

M.A.G.T. van den Hoop. De rol van AVS bij de partitie van metalen in anaërobe sedimenten. Jaarverslag 1993 Sectie Milieuchemie van de KNCV, p154-158.

M.A.G.T. van den Hoop en H.A. den Hollander. Biobeschikbaarheid van zware metalen in waterbodems. De rol van Acid Volatile Sulfide. Samenvattingen van het 5e Nationaal Symposium Bodemonderzoek, p.71, nov. 1993.

- M.A.G.T. van den Hoop. Field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch reference soils. Jaarverslag 1994 Sectie Milieuchemie van de KNCV, p73-77.
- M.A.G.T. van den Hoop. Veldgemeten partiticoëfficiënten van zware metalen in Nederlandse referentiegronden en hun relatie met fysisch chemische bodemparameters. Samenvattingen van het 6e Nationaal Symposium Bodemonderzoek, p.39, dec. 1994.
- R. Janssen en W. Peijnenburg. Relatie tussen chemische bodemkarakteristieken en veldgemeten partiticoëfficiënten van zware metalen in Nederlandse bodems. Samenvattingen van het 7e Nationaal Symposium Bodemonderzoek, p.144-145, dec. 1995.
- R.P.T. Janssen, P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg, and M.A.G.T. van den Hoop. 1995. Relation between soil characteristics and field-based partition coefficients for heavy metals. p.153-156. Volume 2. *In* R.-D. Wilken, U. Förstner and A. Knöchel (eds.). Heavy metals in the environment. International conference, Hamburg.
- P.J. Pretorius, R.P.T. Janssen, W.J.G.M. Peijnenburg, and M.A.G.T. van den Hoop. 1995. Chemical equilibrium modelling of metal partitioning in soils. p.145-148. Volume 2. *In* R.-D. Wilken, U. Förstner and A. Knöchel (eds.). Heavy metals in the environment. International conference, Hamburg. CEP Consultants, Edinburgh.
- E.J. Elzinga, R.P.T. Janssen, J.J.M. van Grinsven, W.J.G.M. Peijnenburg and F.A. Swartjes. 1996. Towards the assessment of the available Cd, Cu and Zn contents as a function of soil characteristics using laboratory and field data. *In* E.A. Jenne (ed.). Sorption of metals by earth materials: mechanisms, rates, factors, and models. International conference, New Orleans, LA. .
- R.P.T. Janssen, M.A.G.T van den Hoop and W.J.G.M. Peijnenburg. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. I. Relationships between metal partition coefficients and soil characteristics. Submitted to *Environ. Toxicol. Chem.*
- R.P.T. Janssen and L. Posthuma. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. II. Prediction of metal accumulation in earthworms. Submitted to *Environ. Toxicol. Chem.*
- M.A.G.T. van den Hoop and R.P.T. Janssen. Metal speciation in Dutch soils: field-based partition coefficients for heavy metals at background levels. Submitted to *J. Environ. Qual.*

2. RESULTATEN VOORONDERZOEK

2.1 Overwegingen bij het afleiden van partitiemodellen

2.1.1 *Sedimenten*

Voor anaërobe systemen kunnen toxische effecten van zware metalen beter worden voorspeld indien rekening wordt gehouden met het beschikbaar sulfide gehalte (AVS). Toepassing van het AVS-concept lijkt een zinvolle aanvulling bij het afleiden van kwaliteitsdoelstellingen voor sedimenten, maar bevat nog teveel hiaten om direct toegepast te worden. Om meer inzicht hieromtrent te krijgen is er een nader onderzoek uitgevoerd naar de gehalten in Nederlandse zoet- en marienewater sedimenten en naar de variabiliteit van AVS-gehalten in ruimte en tijd.

2.1.2 *Bodems*

In géén van de in de literatuur beschreven onderzoeken, kon de partitie van metalen worden beschreven met één constante partiticoëfficiënt. Door normalisatie naar een aantal bodemchemische factoren lijkt het evenwel mogelijk om een meer algemeen partitiemodel af te leiden. Er zijn enkele trends aan te geven. Over het algemeen is het sorptieproces van zware metalen afhankelijk van de pH. Ook organische stof, Fe-gehalte en hoeveelheid Ca gebonden aan het adsorptiecomplex spelen een rol bij de partitie. Welke bodemparameters voor welke zware metalen van belang zijn en in welke mate, is in het validatieonderzoek onderzocht.

Bij sorptie-experimenten in het laboratorium wordt vaak een niet-lineair verband gevonden tussen metaalconcentraties in oplossing en gebonden aan de vaste fase. Deze niet-lineariteit wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door competitie van metaalionen voor de beschikbare adsorptieplaatsen. Bij oplopende metaalconcentraties van een adsorptiecurve neemt het aantal beschikbare adsorptieplaatsen af en de competitie tussen de metaalionen voor deze adsorptieplaatsen toe, hetgeen leidt tot een afplatting van de adsorptiecurve en afname van de K_p . Als partiticoëfficiënten worden gebruikt om metaalconcentraties tussen de verschillende bodemcompartimenten te berekenen, neemt men echter aan dat er van een lineaire sorptieisotherm sprake is. In het validatieonderzoek is onderzocht of veldgemeten partiticoëfficiënten in het concentratiegebied liggen waarbij nog sprake is van lineaire sorptie.

De samenstelling van het poriewater in een bodem wordt bepaald door factoren zoals samenstelling van de bodem, aard van de bodemcomponenten, etc. De drijvende kracht achter

elk chemisch proces is gelegen in een verstoring van chemische evenwichten zoals oplosbaarheid mineralen, complexatie van kationen, redoxreacties, adsorptie, etc. In de bodem kan een verstoring in een chemisch evenwicht worden veroorzaakt door externe factoren (bijvoorbeeld regenval, verdamping, plantengroei, etc.). Dit betekent dat chemische evenwichten in poriewaters continu worden verstoord door externe factoren. Men kan wel aannemen dat sommige factoren het evenwicht zo langzaam of geleidelijk verstoren dat het bodemsysteem in evenwicht lijkt (door bijvoorbeeld plantengroei of verdamping). Regenval kan het evenwicht echter snel en drastisch verstoren. Na de regenbui kan het enige tijd duren voordat het systeem weer enigszins in evenwicht is. De tijd dat de evenwichtssituatie weer bereikt is, hangt sterk af van de chemische samenstelling van de bodem. Weinig is bekend of er in veldbodems een evenwicht heerst, en hoelang het duurt tot zich een evenwicht heeft ingesteld. In het algemeen kan wel worden gezegd dat de evenwichtssituatie voor metalen in bodemsystemen, zoals gemeten onder laboratoriumcondities, snel kan worden bereikt. Van bijvoorbeeld ionenwisselings- en complexeringsreacties is bekend dat het evenwicht zich in een tijdsduur van fracties van seconden tot uren kan hebben ingesteld (Garcia-Miragaya en Page, 1976). Bij veldbodems speelt nog mee dat het regenwater in contact moet zijn gekomen met vaste fase en poriewater voordat het evenwicht zich kan instellen. Met enige voorzichtigheid zou men kunnen concluderen dat het chemisch evenwicht van een veldbodem na een regenbui zich in redelijk korte tijd kan herstellen. Er is daarom aangenomen dat in de bemonsterde bodems van Van den Hoop (1995) en Janssen et al. (1996) een chemisch evenwicht heerst, doordat minimaal 24 uur tijdsverschil in acht is genomen tussen het einde van een regenbui en het nemen van de bodemmonsters.

2.2 Meetprogramma validatieonderzoek

Op grond van de resultaten van het vooronderzoek is het volgende meetprogramma voor het validatieonderzoek opgesteld.

2.2.1 Sedimenten

1. Ontwikkeling van een meetprocedure voor de bepaling van AVS en Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sedimenten. Gegevens betreffende AVS-gehalten in Nederlandse sedimenten waren niet voorhanden.

2. Daarom zijn de AVS- en SEM-gehalten van 21 in Nederland bemonsterde sedimenten bepaald.
3. Bovendien is gekeken naar de seizoensvariabiliteit van AVS en SEM voor een tweetal locaties.

2.2.2 Bodems

1. Ontwikkeling van een procedure voor het bepalen van veldgemeten K_p 's.
2. Bemonstering van 13 Nederlandse bodems met lage gehalten aan zware metalen (achtergrondgehalten), en de bepaling van veldgemeten partiticoëfficiënten. De vaste fase- en poriewaterkarakteristieken van de bemonsterde bodems zijn gemeten om hun invloed op de K_p te kunnen onderzoeken.
3. Tevens zijn van deze bodems de partiticoëfficiënten berekend op grond van chemisch modellering.
4. Bemonstering van 20 Nederlandse bodems welke een relatief hoog gehalte aan zware metalen bevatten. Ook hier zijn de veldgemeten partiticoëfficiënten berekend en zijn de vaste fase- en poriewaterkarakteristieken van de bemonsterde bodems gemeten om hun invloed op de K_p te kunnen onderzoeken.
5. Afleiding van sorptiemodellen op grond van verzamelde literatuurdata van laboratorium experimenten.

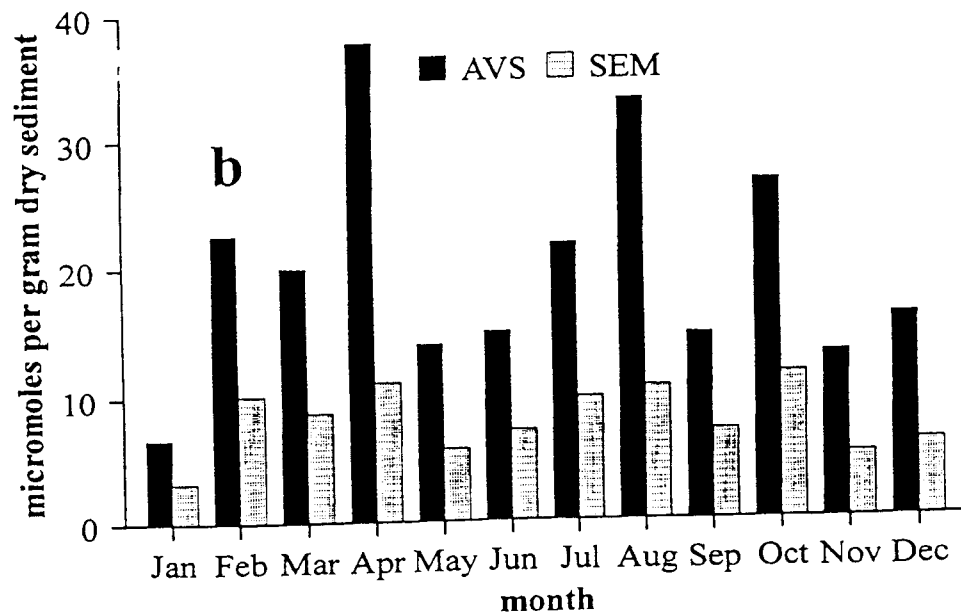
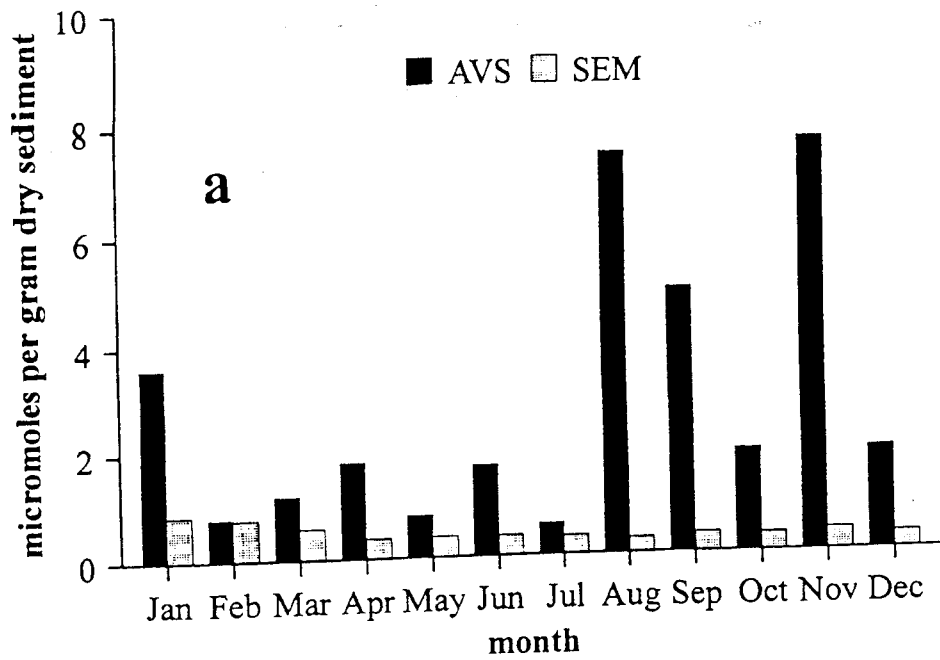
3. RESULTATEN

3.1 Veldonderzoek

3.1.1 Sedimenten

Een belangrijk aspect bij de partitie van zware metalen in sedimenten is het sulfide-gehalte (AVS). Metalen vormen met sulfide precipitaten, welke een zeer laag oplosbaarheidsproduct hebben. Voor de bepaling van het AVS-gehalte is een meetprocedure ontwikkeld waarbij het AVS-gehalte wordt gemeten in een HCl extract, waarin tevens de zware metalengehalten (SEM, simultaneously extracted metals) worden gemeten (Den Hollander en Van den Hoop, 1994). Van 21 in Nederland bemonsterde zoet- en zoutwater sedimenten zijn de AVS- en zware metalengehalten geanalyseerd (Van den Hoop et al., 1995). AVS-gehalten varieerden van niet detecteerbaar (<0.1) tot $50 \mu\text{mol/g}$ sediment. Ongeveer gelijke gehalten worden gevonden in de V.S. en Canada (2 tot $40 \mu\text{mol/g}$) (DiToro et al., 1990). In Nederland heeft 50 % van de sedimenten een AVS-gehalte van meer dan $10 \mu\text{mol/g}$. Dit betekent dat deze sedimenten grote hoeveelheden zware metalen kunnen binden. Relatief lage AVS gehalten ($< 2 \mu\text{mol/g}$) zijn gevonden in slechts zes zoutwater sedimenten. SEM gehalten varieerden sterk per sediment. Bepalend voor de vastlegging van zware metalen is de SEM:AVS verhouding. Toxische effecten in sedimenten worden waargenomen wanneer deze verhouding groter is dan 1, zware metalen kunnen dan niet meer volledig worden vastgelegd. In twee bemonsterde sedimenten is de verhouding tussen SEM en het AVS-gehalte groter dan 1, en in één monster ongeveer gelijk aan 1. In deze monsters zijn alle zwaar metalengehalten echter zeer laag en corresponderen met het achtergrondgehalte. Daarom mag verwacht worden dat de SEM:AVS verhoudingen in deze sedimenten niet zullen resulteren in toxische effecten voor organismen. In de andere sedimenten worden ook geen potentiële toxische effecten verwacht, sinds de verhouding SEM:AVS kleiner is dan 1.

Tevens zijn in 1994 in twee zoetwater sedimenten de seizoensinvloeden op AVS- en SEM-gehalten bestudeerd (Figuur 1). In de "Kromme Rijn", een smalle, snel stromende rivier, en "Waterwijk", een meer. Maandelijks bemonstering van beide sedimenten liet een verschillend AVS en SEM patroon zien, waarschijnlijk gerelateerd aan het type water (rivier of meer). In de "Kromme Rijn", varieerden AVS- en SEM-gehalten continu over het jaar, maar is de verhouding SEM:AVS vrijwel constant. Dit doet vermoeden dat AVS- en SEM-gehalten zijn



Figuur 1. Maandelijkse variaties in AVS en SEM concentraties in de sedimenten “Waterwijk” (een meer) en “Kromme Rijn” (een snel stromende rivier), zoals gemeten in 1994.

gerelateerd aan het dynamische karakter van de rivier. Door de stroming van het water treedt een continue verplaatsing van sediment op. Gemeten AVS- en SEM-gehalten lijken meer de ruimtelijke variabiliteit van de rivier dan de seizoensinvloeden weer te geven. In “Waterwijk” is het SEM-gehalte vrijwel constant, terwijl AVS-gehalte en SEM:AVS verhouding per seizoen variëren. Het AVS-gehalte varieert van ca. 1 $\mu\text{mol/g}$ voor de periode februari tot augustus, tot 2-8 $\mu\text{mol/g}$ voor de periode augustus tot februari. “Waterwijk” sediment lijkt een typisch voorbeeld van seizoensvariabiliteit van het AVS-gehalte, bij een gelijkblijvend SEM-gehalte. Hierdoor varieert de SEM:AVS verhouding en dus ook de beschikbaarheid van zware metalen voor organismen.

3.1.2 Bodems

In twee monsterseries zijn in totaal 33 bodems bemonsterd. In de eerste monsterserie zijn van 13 Nederlandse bodemmonsters totaalgehalten bepaald van de zware metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn, in zowel de vaste fase als het poriewater (Van den Hoop, 1995). De bodemmonsters waren genomen in gebieden waar lage gehalten aan zware metalen verwacht konden worden (achtergrondgehalten). In de tweede monsterserie zijn 20 Nederlandse bodems bemonsterd op plaatsen die verontreinigd zijn met zware metalen (Janssen et al., 1996). Vaste fase en poriewater zijn geanalyseerd op As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn. Voor alle bodems zijn veldgemeten partiticoëfficiënten (K_p) bepaald als de verhouding tussen de metaalgehalten gedestruëerd met geconcentreerd HNO_3 en de metaalconcentraties in het poriewater. De bodems zijn gekarakteriseerd in termen van organisch koolstofgehalte, pH, kleigehalte, Al- en Fe-(hydr)oxide gehalte en kationenuitwisselcapaciteit (CEC). Uit de gemeten partiticoëfficiënten blijkt dat (i) voor een gegeven metaal de K_p voor de bodemmonsters varieert en (ii) voor een gegeven bodemmonster de K_p voor de metalen varieert. De variatie in K_p per metaal is het gevolg van variatie in bodem- en poriewatersamenstelling. Log K_p waarden voor As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn zijn gecorreleerd aan log-getransformeerde bodemkarakteristieken. Van den Hoop (1995) correleerde K_p 's van bodems met achtergrondgehalten aan de CEC, omdat de CEC een maat is voor de hoeveelheid beschikbare bindingsplaatsen. Bovendien is de CEC gemeten bij de pH van de bodem en dus wordt de pH indirect meegenomen in de regressievergelijking. In Tabel 1 zijn de regressievergelijkingen en bijbehorende R^2 waarden gegeven. R^2 waarden groter dan 0.6 zijn gevonden voor Cd, Cu en Ni. Dit wijst erop dat met behulp van de regressievergelijkingen de partitie van deze metalen goed kan worden voorspeld.

Tabel 1. Regressievergelijkingen voor veldgemeten log K_p 's met logCEC voor bodems met zware metalen in achtergrondgehalten.

	Regressievergelijkingen	R ²
Cd	$-0.33 + 2.08 * \log\text{CEC}$	0.83
Cu	$0.13 + 1.45 * \log\text{CEC}$	0.61
Ni	$0.65 + 1.65 * \log\text{CEC}$	0.78
Pb	$2.53 + 0.94 * \log\text{CEC}$	0.41
Zn	$0.53 + 1.67 * \log\text{CEC}$	0.53

CEC: kationenuitwisselcapaciteit in cmol/kg

Janssen et. al. (1996) lieten zien dat de metaalpartitie van Cd, Cu, Cr, Ni, Pb en Zn in bodems met verhoogde gehalten aan deze elementen sterk afhankelijk is van de pH. De partitie van As bleek nauwelijks afhankelijk te zijn van de pH. Om te onderzoeken welke andere bodemkarakteristieken de metaalpartitie beïnvloeden, correleerden zij K_p 's aan vaste fase- en poriewaterkarakteristieken. Opgeloste organische stof (DOC), en Fe- en Al-gehalte bleken andere significante bodemkarakteristieken te zijn voor de correlatie met K_p . CEC werd niet meegenomen, omdat de CEC sterk correleert met vrijwel alle andere bodemkarakteristieken, hetgeen de kwaliteit van het uiteindelijke model negatief beïnvloedt. Aangezien een model voor normstellingsdoeleinden ook vooral praktisch toepasbaar moet zijn, is het wenselijk het aantal significante bodemkarakteristieken te beperken. Bovendien moeten deze om praktische redenen analytisch relatief eenvoudig te bepalen zijn. Dit betekent dat het niet wenselijk is om poriewaterkarakteristieken in het regressiemodel op te nemen. Correlatie tussen K_p 's en vaste fase bodemkarakteristieken resulterend in regressievergelijkingen zijn gegeven in Tabel 2. Als een mate van "fitting" is de adjusted R² berekend (R_{adj}^2). Door het gebruik van R_{adj}^2 is het mogelijk om modellen van verschillende grootte (dat wil zeggen verschillend aantal bodemparameters), direct met elkaar te vergelijken (Tabel 2).

Tabel 2. Regressievergelijkingen voor veldgemeten log K_p 's met significante log-getransformeerde vaste fase bodemkarakteristieken (uitgezonderd CEC), voor bodems met verhoogde gehalten aan metalen.

	Regressievergelijkingen	R_{adj}^2
As	$1.52 + 0.99 * \log Fe$	0.85
Cd	$0.28 + 0.48 * pH$	0.74
Cr	$2.22 + 0.15 * pH + 0.50 * \log Al$	0.69
Cu	$0.89 + 0.88 * \log Fe$	0.66
Ni	$1.35 + 0.20 * pH + 0.54 * \log Klei$	0.73
Pb	$1.98 + 0.24 * pH + 0.40 * \log Fe$	0.71
Zn	$-0.65 + 0.61 * pH$	0.85

Fe en Al: amorf Fe- en Al-gehalte in mmol/kg

Klei: lutumgehalte (< 2 μ m) in %

pH gemeten in 0.01 M $CaCl_2$ extract

Naast de pH bleek het Fe gehalte de meeste invloed te hebben op de metaalpartitie. Dit zou erop kunnen wijzen dat in de bestudeerde bodems, Fe hydroxide de belangrijkste adsorptiefase is. Verder is algemeen bekend dat de pH van de bodem vele processen reguleert die direct invloed hebben op de metaalpartitie (bijv. metaalspeciatie en -adsorptie). Relatief hoge R^2 waarden zijn gevonden voor vrijwel alle metalen. Dit duidt erop dat met behulp van de regressievergelijkingen de partitie van deze metalen goed kan worden voorspeld.

3.2 Afleiding sorptiemodellen uit literatuurdata

Na een systematische screening van de literatuur zijn geselecteerde literatuurdata gebruikt voor het opstellen van sorptiemodellen voor de metalen Cd, Cu en Zn (Elzinga et al., 1996). Vervolgens is een regressie-analyse uitgevoerd met als afhankelijke parameters: kleigehalte, organisch stofgehalte, kationenuitwisselingscapaciteit (CEC), pH, Ca-concentratie in oplossing en de schudverhouding bodem/poriewater. Aangezien metaaloxiden gehalten in de meeste artikelen niet gegeven worden, blijft deze parameter buiten beschouwing. Voor alle drie metalen is tevens de invloed onderzocht van correctie voor organische en anorganische complexvorming en vorming van precipitaten. In Tabel 3 zijn de regressievergelijkingen en bijbehorende R_{adj}^2 waarden gegeven voor regressie gebaseerd op de ruwe data (concentraties van de metalen en Ca).

Tabel 3. Regressievergelijkingen voor lab-gemeten logQ-waarden met significante log-getransformeerde bodemkarakteristieken.

	Regressievergelijkingen	R_{adj}^2
Cd	$-3,22 + 0,87 * \log[Cd] + 0,63 * \log CEC + 0,45 * pH - 0,47 * \log[Ca]$	0.78
Cu	$-0,775 + 0,57 * \log[Cu] + 0,45 * \log CEC + 0,23 * pH - 0,63 * \log SV$	0.69
Zn	$-1,07 + 0,70 * \log[Zn] + 0,68 * \log CEC + 0,28 * pH$	0.80

Q: hoeveelheid gesorbeerd metaal in mg/kg

[Cd], [Cu], [Zn] en [Ca] in mg/l

CEC in meq/kg

SV: geschatte schudverhouding veldbodem, (1.7 kg bodem:0.3 kg water)

pH gemeten in 1 M KCl

Voor Cd werden 1125 sorptiepunten gefit. Uit stapsgewijze regressie blijkt met name de pH in een sterke verhoging van de verklaarde variantie te resulteren. Toevoeging van de Ca-concentratie levert slechts een geringe verbetering op.

Voor Cd en Ca in oplossing werden, naast de ruwe data (concentraties) een tweetal datasets gefit:

1. voor ionsterkte gecorrigeerde data, zonder dat er speciatie-berekeningen zijn uitgevoerd ('activiteiten');
2. voor (organische en anorganische) complexering gecorrigeerde data; het metaal is hierin opgenomen als de activiteit van het vrije Cd-ion in oplossing (Cd^{2+}) en Ca als activiteit van het vrije ion (Ca^{2+}).

Correctie voor ionsterkte en anorganische complexering blijkt praktisch geen effect te hebben op de verklaarde variantie. De waarde van de verschillende regressiecoëfficiënten verandert enigszins na correctie voor ionsterkte en na correctie voor anorganische complexering.

Voor Cu werden 408 sorptiepunten gefit. Uit stapsgewijze regressie blijkt met name de pH en in mindere mate de schudverhouding, in een sterke verhoging van de verklaarde variantie te resulteren.

Voor Cu en Ca in oplossing werden, naast de ruwe data (concentraties), een viertal datasets gefit:

1. Een dataset met de voor ionsterkte gecorrigeerde data; Cu en Ca in oplossing zijn hierin als activiteiten opgenomen, zonder dat er speciatieberekeningen zijn uitgevoerd.
2. Een dataset met voor anorganische complexering gecorrigeerde data; Cu is hierin opgenomen als de activiteit van het vrije metaal (Cu^{2+}) in oplossing en Ca als de activiteit van het Ca-ion (Ca^{2+}).
3. Een dataset met voor zowel organische als anorganische complexering gecorrigeerde data, waarbij de correctie voor organische complexering plaatsvond op basis van een DOC-overschattingsvariant; Cu is hierin opgenomen als de activiteit vrij metaal (Cu^{2+}) in oplossing en Ca als de activiteit van het Ca-ion (Ca^{2+}).
4. Een dataset met voor zowel organische als anorganische complexering gecorrigeerde data, waarbij de correctie voor organische complexering plaatsvond op basis van een DOC-verdunningsvariant; ook in deze datasets is Cu opgenomen als de activiteit van het vrije metaalion (Cu^{2+}) in oplossing en Ca als de activiteit van het Ca^{2+} -ion.

Correctie voor anorganische complexering en met name organische complexering resulteert in een aanzienlijke verandering van de regressiecoëfficiënten, al hebben de correcties nauwelijks effect op de totaal verklaarde variantie.

Voor Zn werden 487 sorptiepunten gefit. Een regressiemodel met alleen $\log(\text{Zn}^{+2})$ leidt tot een hoge verklaarde variantie. Toevoeging van zowel de CEC als de pH resulteert in een aanzienlijke verbetering van de verklaarde variantie.

Voor Zn en Ca in oplossing werden, naast de ruwe data (concentraties), een drietal datasets gefit:

1. Een dataset met de voor ionsterkte gecorrigeerde data met Zn en Ca in oplossing als activiteiten, zonder speciatieberekeningen.
2. Een dataset met voor anorganische complexering gecorrigeerde data met Zn en Ca als activiteit.
3. Een dataset met Zn in oplossing als de vrije Zn-activiteit gecorrigeerd voor anorganische complexering en Ca in oplossing als activiteit. Uit de dataset zijn de datapunten verwijderd waarbij de oplosbaarheidsproducten van één of meer Zn-precipitaten werden overschreden.

Correctie voor alleen ionsterkte en verwijdering van datapunten waarbij overschrijding van de oplosbaarheidsproducten van één of meer Zn-precipitaten optreedt, leidt nauwelijks tot verandering van de verklaarde variantie en regressiecoëfficiënten. Correctie voor anorganische

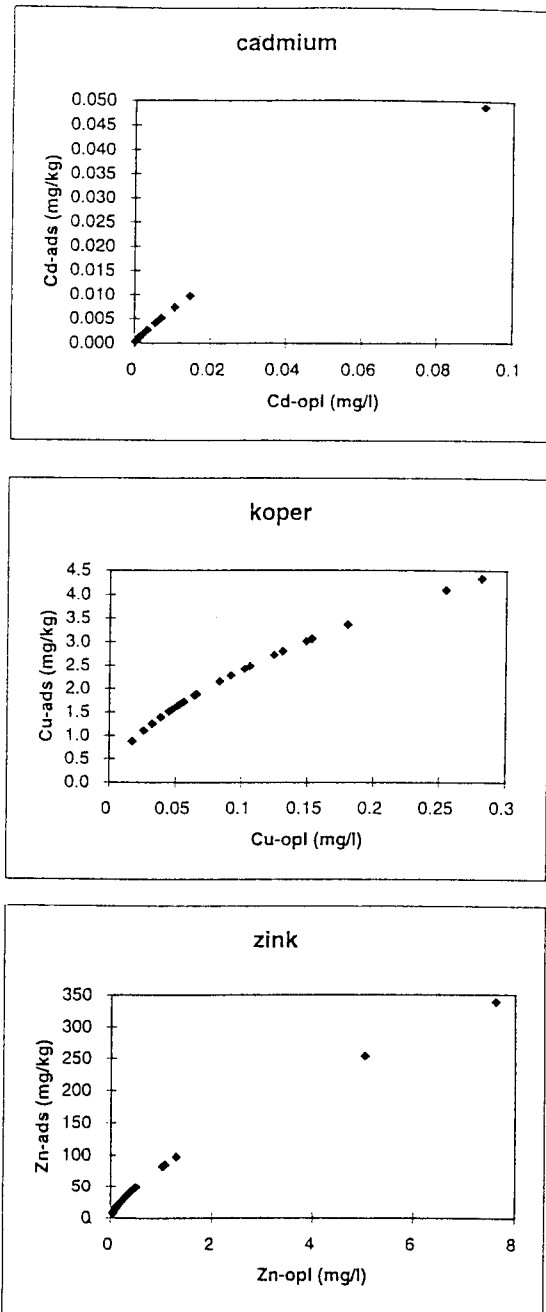
complexering leidt tot lichte verhoging van de verklaarde variantie en tot veranderingen van de regressiecoëfficiënten.

3.3 Gebruik van veldgemeten K_p 's versus metaalconcentraties

De veldgemeten K_p 's in de studies van Janssen et al. (1996) en Van den Hoop (1995) zijn berekend voor uiteenlopende gehalten aan metalen in bodems. In deze studies wordt stilzwijgend aangenomen dat ongeacht de metaalconcentratie in de bodem, er een lineair verband bestaat tussen metaalconcentratie in oplossing en hoeveelheid metaal geadsorbeerd. Deze aanname lijkt aannemelijk aangezien in natuurlijke bodems de vaste fase/vloeistof fase verhouding groot is, zeker in vergelijking met laboratorium experimenten. Dit betekent dat er tussen metaalionen in de vloeistoffase weinig competitie verwacht mag worden voor sorptieplaatsen. Kromming van de adsorptiecurve treedt waarschijnlijk pas op bij relatief hoge metaalconcentraties.

Deze aanname dient echter nader onderzocht te worden. De sorptie-isothermen uit Tabel 3 geven deze mogelijkheid. Concentraties Cd, Cu en Zn zoals gemeten in de poriewaters van de veldbodems uit de studies van Janssen et al. (1996) en Van den Hoop (1995), zijn hiervoor ingevoerd in de sorptie-isothermen. Tevens zijn de CEC, [Ca] in het poriewater en verhouding vaste fase/vloeibare water (SV) van een schatting van een "gemiddelde bodem" in Nederland ingevoerd in de isotherm. Deze schattingen zijn de gemiddelde waarden voor de CEC en [Ca]-poriewater zoals gevonden in de studies van Janssen et al. (1996) en Van den Hoop (1995). Elzinga et al. (1996) geeft zelf een schatting voor de SV van 5.7. De aldus berekende hoeveelheden gesorbeerde metalen zijn weergegeven in adsorptie-isothermen (Figuur 2).

Voor alle drie isothermen wordt een curve gevonden. Het lineaire gebied is voor alle drie de metalen slechts een gering gedeelte van de curve. Na dit lineaire gedeelte treedt een geringe kromming op van de lijn. Een berekening van de K_p voor de twee uitersten metaalconcentraties in het poriewater (dat wil zeggen voor de laagste en hoogste metaalconcentratie) laat zien dat het verschil in K_p ongeveer een factor twee is voor alle drie de metalen. Dit verschil in K_p bij verschillende metaalconcentraties in het poriewater is echter gering in vergelijking met de



Figuur 2. Verband tussen geadsorbeerde metaalconcentraties en concentraties in oplossing, zoals gemeten in 33 veldbodems.

onzekerheid van de schatting van K_p door de regressievergelijkingen uit Tabel 1 en 2. Dit betekent dat de variatie in K_p voor verschillende bodems grotendeels wordt veroorzaakt door de variatie in bodemkarakteristieken en nauwelijks door verschillen in metaalconcentraties in het poriewater.

3.4 Chemische modellering van metaalpartitie

Met chemische speciatieberekeningen is het in principe mogelijk om voor een gegeven systeem de verdeling van zware metalen over de verschillende fasen te berekenen. Noodzakelijke inputparameters in speciatieprogramma's zijn evenwichtsconstanten voor (i) de interacties die optreden in het poriewater en (ii) adsorptiereacties. Deze thermodynamische constanten zijn in ruime mate aanwezig voor interacties in modelsystemen. Helaas zijn deze constanten vaak beperkt toepasbaar voor natuurlijke (bodem)systemen. Dit wordt o.a. veroorzaakt door het feit dat natuurlijke systemen niet volledig en eenduidig gekarakteriseerd kunnen worden. Een voorbeeld hiervan zijn de complexeringsconstanten van het in het poriewater aanwezige DOC met zware metalen. Deze zijn slecht te schatten omdat de samenstelling van DOC varieert per poriewater en daardoor variëren ook de complexeringsconstanten.

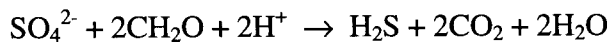
Tien bodemmonsters met achtergrondgehalten aan zware metalen zijn op grond van thermodynamische principes gemodelleerd (Pretorius et. al. 1996), met behulp van het computerprogramma Minteqa2 (Allison et. al., 1991) en de NIST-database (NIST, 1993). Bij de modellering is rekening gehouden met complexerings-, redox-, precipitatie- en adsorptieprocessen. Amorf ijzeroxide is als modelverbinding gebruikt voor de bodem adsorptiefase. Berekende concentraties in het poriewater zijn vergeleken met gemeten concentraties van het poriewater van de bemonsterde bodems. In het algemeen blijkt dat voor Cu en Pb de overeenkomst tussen berekende en gemeten concentraties redelijk is. Voor Cd en Zn wordt een goede overeenkomst alleen gevonden voor monsters met een hoge pH. Tenslotte blijken gemeten en berekende Ni concentraties slecht met elkaar overeen te komen.

4. DISCUSSIE

4.1 Sedimenten

De huidige kwaliteitsdoelstellingen voor metalen in sedimenten zijn gebaseerd op de aanname dat toxiciteit van metalen in sedimenten op een gelijke manier kan worden beschreven als die voor bodems. De juistheid van deze aanname is twijfelachtig omdat mag worden verwacht dat onder de veelal heersende anaërobe condities zware metalen voornamelijk worden gebonden als sulfide neerslagen, naast de binding aan adsorptiefasen. In recente literatuur zijn indicaties dat aanzienlijke hoeveelheden zware metalen als sulfide precipitaten in sedimenten voorkomen (Di Toro, 1992). Voorafgaand aan dit onderzoek werd geconcludeerd dat het AVS-concept nog teveel hiaten bevatte om direct toegepast te kunnen worden (zie 2.2.1). Veldonderzoek heeft informatie opgeleverd betreffende de ruimtelijke- en seizoensvariabiliteit van AVS-gehalten in Nederlandse zoet- en mariene sedimenten. Hieruit blijkt dat voor sommige in Nederland voorkomende situaties het AVS-gehalte varieert per plaats (vergelijkbaar met klei- en organische stof gehalten) en seizoen (in tegenstelling tot klei- en organische stof gehalten).

Plaatsvariabiliteit heeft te maken met verschillende processen. (1) Door transport van sedimentdeeltjes over de bodem kan het AVS-gehalte over korte afstanden sterk variëren. Dit betekent dat per plaats geen constant AVS-gehalte verwacht kan worden. (2) Verstoring van de sedimentsystemen door bijvoorbeeld scheepvaart, waardoor het sediment geoxydeerd kan worden. (3) Aanwezigheid van organische stof en sulfaat. Voor de aanmaak van AVS is organisch materiaal en sulfaat nodig. In anaërobe sedimenten wordt sulfide gevormd volgens de volgende redoxreactie (Morse, 1987):



De seizoensvariabiliteit van het AVS-gehalte heeft o.a. te maken met de aanvoer van organisch materiaal. In de wintermaanden wordt minder organisch materiaal aangevoerd en stagneert de aanmaak van AVS. Een andere oorzaak kan samenhangen met de variatie in het zuurstofgehalte van het poriewater, dat over het algemeen lager is in en na warme periodes en hoger in koudere periodes (Rey, 1992). Voor 'Waterwijk' zijn lagere AVS-gehalten gevonden in de maanden december t/m juli, in overeenstemming met deze hypothese. Daarnaast kan de aanmaak van sulfide ook gelimiteerd worden door de aanvoer van poriewater sulfaat. Twee

processen kunnen de aanmaak van AVS verminderen, (1) reoxydatie van sulfide tot sulfaat, en (2) de aanmaak van pyriet, FeS_2 .

Daarnaast varieert het AVS-gehalte in het sedimentsysteem met de diepte. De anaërobie, en dus het AVS-gehalte, neemt in het sediment in diepte toe (Di Toro et al., 1990). Vooral aan het oppervlak van het sediment (0-1 cm), mag verwacht worden dat het sediment gering anaëroob is. Onduidelijk is welke gevolgen dit heeft op de vastlegging en beschikbaarheid van zware metalen, in termen van sorptie en/of precipitatie. Hoge AVS-gehalten voor een bepaalde profieldiepte (0-20 cm) wil in dit geval nog niet zeggen dat hiermee alle aanwezige metalen in de toplaag zijn vastgelegd. Naast AVS spelen onder deze gedeeltelijk aërobe omstandigheden ook de reguliere sorptieplaatsen een rol bij de vastlegging van metalen. Fe-, Mn-, Al-(hydr)oxiden en organische stof zijn belangrijke adsorptiefasen voor de binding van metalen in sedimenten (Jenne, 1968).

Om de hoeveelheid sulfide-gebonden metaal te kunnen berekenen, moet de hoeveelheid AVS bekend zijn (eenvoudigweg te bepalen middels een meting). Voor de Nederlandse omstandigheden kan AVS in potentie grote hoeveelheden zware metalen binden. Op grond van experimentele data (Van den Hoop, 1995) blijkt dat het minimale gehalte aan AVS in brak/zoetwatersedimenten op ca. $4 \mu\text{mol/g}$ sediment ligt. Op grond van dit gehalte kan geconcludeerd worden dat aanzienlijke hoeveelheden zwaar metaal kunnen worden gebonden, variërend van ca. 250 mg/kg voor Cu tot ongeveer 800 mg/kg voor Pb, hetgeen vele malen hoger is dan de bijbehorende streefwaarde. Concluderend kan gesteld worden dat vanuit beleidsmatig oogpunt toepassing van het AVS-concept in termen van sedimentkwaliteitscriteria op dit moment nog te voorbarig lijkt. Echter bij de prioritering van sedimentsaneringsprojecten kan het AVS-concept een belangrijke bijdrage leveren.

4.2 Bodems

Recente onderzoeken lijken er op te wijzen dat beschikbaarheid van zware metalen voor bodemorganismen grotendeels via het poriewater verloopt (zie bijvoorbeeld Spurgeon en Hopkin, 1996). Echter dit zal ook afhangen van het organisme. Bodemorganismen kunnen zware metalen opnemen via de huid, via de darm en/of via speciale organen. De opnameroute zal grotendeels afhangen van het gedrag van het organisme, het voedsel en soort huid (hard/zacht, permeabel/semi-permeabel).

Verder moet gerealiseerd worden dat beschikbaarheid een dynamisch proces is. Opname van zware metalen uit het poriewater zal tot een nalevering leiden uit de vaste fase. Nalevering kan echter een langzaam proces zijn, bijvoorbeeld bij het vrijkomen van metaal uit een precipitaat. We hebben dus met een flux (door desorptie) te maken welke tijdsafhankelijk is. Wanneer de desorptie een snel proces is, zijn de opname en desorptie in evenwicht en zal de metaalconcentratie in het poriewater zich (schijnbaar) niet wijzigen.

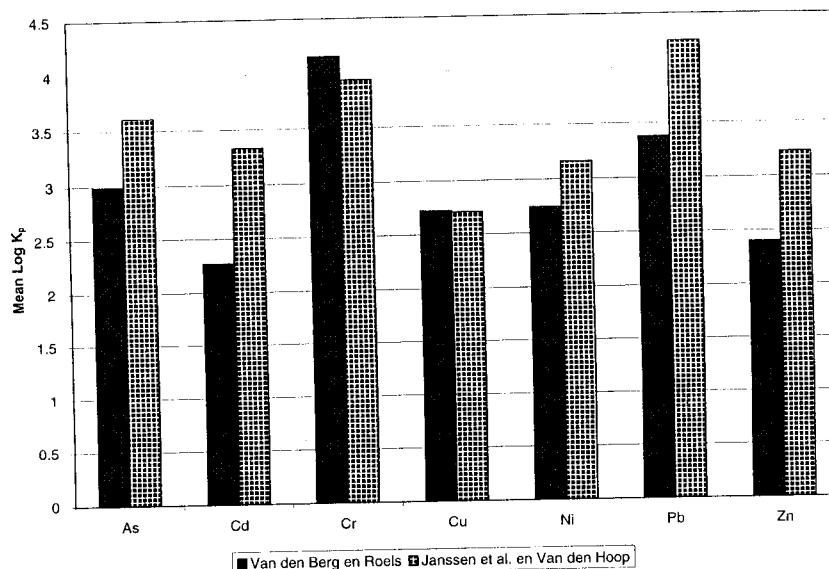
De milieu-omstandigheden spelen een zeer belangrijke rol in dit geheel aangezien de verhoudingen van de verschillende evenwichten hiervan sterk afhankelijk zijn (bijvoorbeeld pH). Bij de beschikbaarheid van metalen speelt verder mee dat alleen die gebonden metalen kunnen desorberen die ook daadwerkelijk in evenwicht zijn met de metalen in het poriewater. Metalen die bijvoorbeeld zijn ingebouwd in het kristalrooster van mineralen zijn dus niet uitwisselbaar en dus zowel op korte als op lange termijn niet beschikbaar. Het evenwichtspartitieconcept lijkt een geschikt instrument om bodemkwaliteitscriteria op te baseren. Beschikbaarheid van metalen wordt in dit concept meegenomen. Indien voor de partitievoëfficiënten relaties met bodemkarakteristieken geformuleerd zijn, kunnen de poriewater metaalconcentraties voor iedere willekeurige bodem berekend worden. Bovendien kunnen voor wisselende milieu-omstandigheden direct de bijbehorende metaalconcentraties uitgerekend worden.

Op grond van praktische overwegingen verdient het aanbeveling dat te selecteren bodemkarakteristieken, die de waarde van de K_p in belangrijke mate bepalen, op een analytisch relatief eenvoudige manier te bepalen zijn. Verder dient nog onderzocht te worden in hoeverre het aandeel "niet beschikbare metalen" bijdraagt aan het totaal aan metalen in de bodem, om de invloed hieraan op de K_p te kunnen schatten. Op dit moment is nog onduidelijk welke rol de fractie "niet beschikbaar" speelt bij de partitie van de zware metalen. Daarnaast wordt op dit moment een studie verricht op het RIVM, uitgewerkte resultaten en conclusies komen in de loop van 1997 beschikbaar.

Voor de Nederlandse situatie zijn streef- en interventiewaarden voor zware metalen in bodems gebaseerd op totaalgehalten en een correctiefactor (klei- en organisch stofgehalte) (Milbowa, 1991). Aangenomen wordt dat met deze correctiefactor enigszins wordt gecorrigeerd voor beschikbaarheid. Van den Hoop (1995) heeft aangetoond dat K_p 's slecht correleren met organisch stof- en kleigehalte volgens de referentielijn correctie. Als wordt aangenomen dat

metaalconcentraties in het poriewater sterk zijn gerelateerd aan de beschikbaarheid van deze metalen, kan worden geconcludeerd dat de momenteel gebruikte correctiefactoren niet geschikt zijn om te corrigeren voor beschikbaarheid.

De huidige grondwater interventiewaarden worden berekend door het metaalgehalte in de vaste fase te delen door een constante partiticoëfficiënt en een factor 10. De partiticoëfficiënt wordt gebruikt om de metaalconcentratie in het poriewater te berekenen, en de factor 10 om rekening te houden met o.a. verdunningseffecten door transport van het poriewater naar het grondwater. De gebruikte constante K_p 's zijn afgeleid van literatuurdata voor de partitie van zware metalen in bodems en sedimenten (Van den Berg en Roels, 1991). Figuur 3 laat zien dat deze gemiddelde K_p waarden in het algemeen lager liggen dan de gemiddelde veldgemeten K_p waarden voor bodems zoals gemeten door Janssen et al. (1996) en Van den Hoop (1995). Dit betekent dat in het kader van grondwaterkwaliteitscriteria berekende metaalconcentraties te hoog uitvallen vanwege de relatief hoge K_p 's van Van den Berg en Roels (1991). Echter doordat partiticoëfficiënten sterk variëren met het bodemtype, is hier omtrent geen eenduidige conclusie te trekken. De variatie van de partiticoëfficiënt per bodemtype is ongeveer gelijk aan de gemiddelde waarde van de partiticoëfficiënt (Van den Hoop, 1995). Het gebruik van een constante partiticoëfficiënt voor de berekening van de metaalpartitie is niet realistisch. Voor het verkrijgen van een realistische waarde moet rekening worden gehouden met verschillen in bodemkarakteristieken.



Figuur 3. Vergelijking van gemiddelde partiticoëfficiënten zoals gebruikt door Van Den Berg en Roels (1991), en gemeten door Janssen et al. (1996) en Van Den Hoop (1995).

Van den Hoop (1995) geeft partitiemodellen waarmee $\log K_p$ voorspeld kan worden voor bodems met relatief lage metaalgehalten, en Janssen et al. (1996) voor bodems met verhoogde gehalten aan zware metalen (hoofdstuk 3.3). Om tot één toepasbaar model te komen zijn beide datasets gecombineerd tot één dataset. Ondanks de grote verschillen in aanwezige metaalgehalten is het mogelijk beide datasets te combineren aangezien we in hoofdstuk 3.3 geconcludeerd hebben dat de variatie in K_p voor verschillende bodems grotendeels wordt veroorzaakt door de variatie in bodemkarakteristieken en nauwelijks door verschillen in metaalconcentraties. Dit geeft de mogelijkheid beide modellen te combineren en zowel het best voorspellende als een praktisch toepasbaar model te ontwikkelen. Hiertoe is de dataset van Van den Hoop (1995) uitgebreid met de analyse van het Fe- en Al-gehalte in de vaste fase van de door hem bemonsterde bodems (Janssen et al., 1995).

Stepwise multiple lineaire regressie is toegepast voor de bepaling van de modellen voor Cd, Cu, Ni, Pb en Zn. Voor As en Cr konden de datasets niet gecombineerd worden omdat in de dataset van Van den Hoop (1995) deze elementen niet geanalyseerd waren. In deze gevallen wordt het model van Janssen et al. (1996) gegeven. Single lineaire regressie tussen $\log K_p$ en $\log \text{CEC}$ voor alle bodems wees uit dat een lage correlatie werd gevonden voor (met tussen haakjes de R_{adj}^2) Cd (0.31), Cu (0.24), en Pb (0.25). Een matige correlatie werd gevonden voor As (0.46), Cr (0.54), Ni (0.56) en Zn (0.62). De correlaties zijn lager in vergelijking met de studie van Van den Hoop (1995). Dit zou kunnen samenhangen met het verschil in bezettingsgraad van de zware metalen aan het sorptiecomplex. De correlatie voor de gecombineerde dataset steeg aanmerkelijk indien $\log K_p$ werd gerelateerd aan gelogarithmiseerde bodemkarakteristieken (Tabel 4). In Figuur 4 zijn berekende $\log K_p$'s, op grond van de regressievergelijkingen uit Tabel 4, uitgezet tegen de gemeten $\log K_p$'s.

Significante bodemkarakteristieken welke de variatie in K_p verklaren zijn in Tabel 4 gegeven en gerangschikt naar hun invloed op K_p . Duidelijk blijkt dat de pH de overheersende factor is voor de partitie van zware metalen in bodems. Andere significante bodemkarakteristieken zijn: Organische stof (OS), Fe- en Al-hydroxiden, en klei. Arseen (As) onderscheidt zich van de onderzochte elementen doordat niet de pH, maar het Fe-gehalte de belangrijkste factor voor de partitie is. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat As onder de heersende omstandigheden voornamelijk als een anion voorkomt in de vloeistoffase. Anionen hebben een zeer grote

affiniteit voor metaalhydroxiden als adsorptiefase. In het geval van As, speelt de invloed van de pH op de partitie een geringe rol (Janssen et al., 1996).

Tabel 4. Regressievergelijkingen voor veldgemeten $\log K_p$'s met log-getransformeerde vaste fase bodemkarakteristieken (uitgezonderd CEC).

	aantal bodems	R_{adj}^2	significante bodemkarakteristieken	model
As	20	0.85	Fe	$0.99 * \{\log Fe\} + 1.52$
Cd	31	0.70	pH>OS	$0.48 * pH + 0.71 * \{\log OS\} - 0.43$
Cr	19	0.69	pH>Al	$0.15 * pH + 0.50 * \{\log Al\} + 2.22$
Cu	33	0.63	pH>Fe	$0.23 * pH + 0.58 * \{\log Fe\} + 0.02$
Ni	32	0.74	pH>Klei	$0.25 * pH + 0.57 * \{\log Klei\} + 1.00$
Pb	32	0.71	pH>OS>Fe	$0.24 * pH - 0.43 * \{\log OS\} + 0.59 * \{\log Fe\} + 1.86$
Zn	33	0.85	pH>Klei	$0.45 * pH + 0.60 * \{\log Klei\} - 0.26$

Fe en Al: amorf Fe- en Al-gehalte in mmol/kg

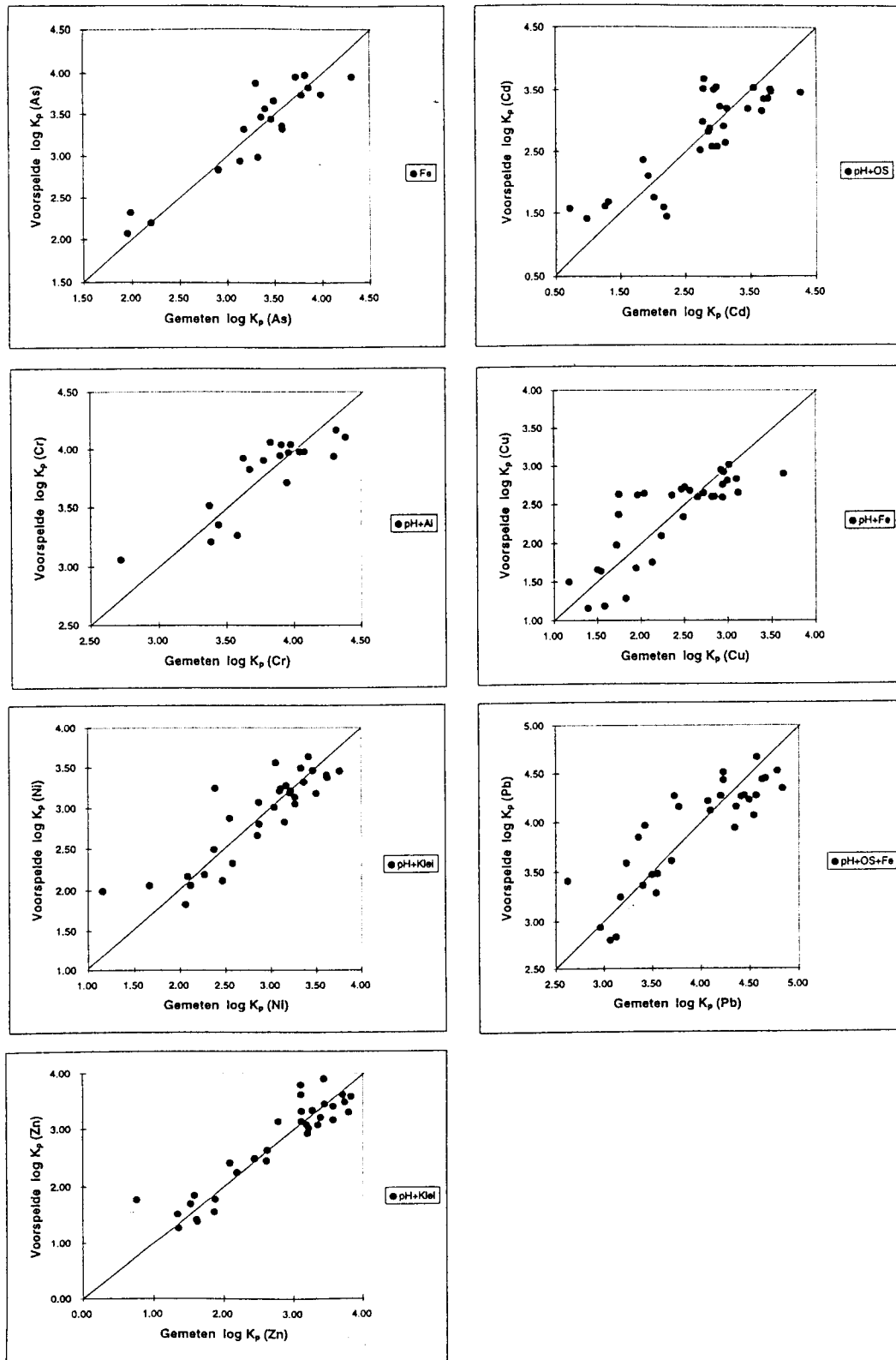
Klei: lutumgehalte (< 2 μ m) in %

OS: organische stof gehalte in %

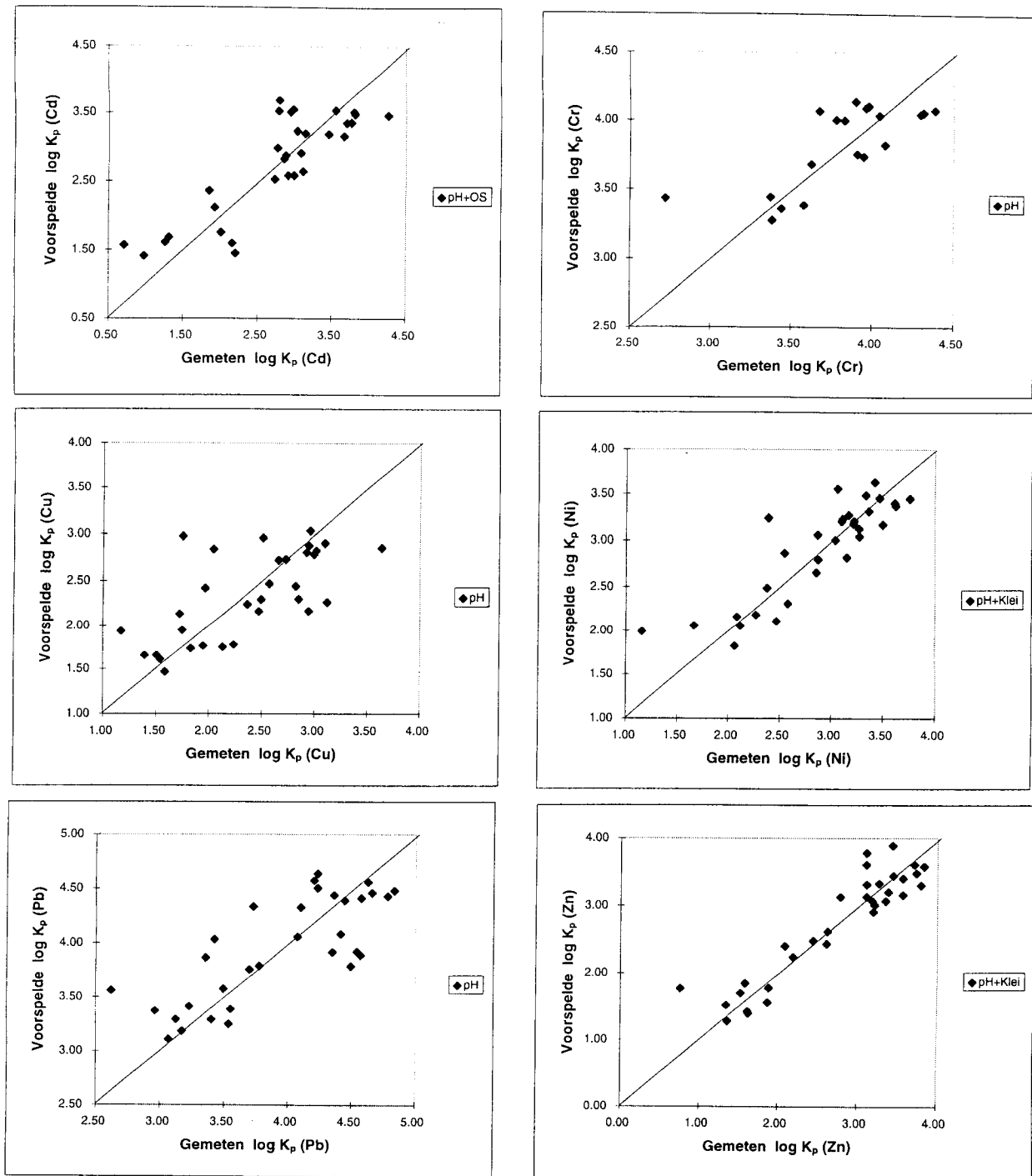
pH gemeten in 0.01 M CaCl₂ extract

Duidelijk is dat regressiemodellen ten behoeve van de berekening van K_p de belangrijkste significante factoren moeten bevatten die de metaalpartitie in bodems bepalen. Dit zijn in ieder geval de pH voor de metalen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn, en het Fe-gehalte voor As. Een tweede of derde significante factor zou toegevoegd kunnen worden om het model een betere voorspellende waarde te geven. Bij een praktische toepassing (zoals bodemnormstelling) zal dit echter aanzienlijke verhoogde kosten met zich meebrengen, zeker omdat de bodemfactor per element verschilt.

Indien OS en Klei, in het model zouden worden opgenomen, zou dit goed aansluiten bij de huidige bodemkwaliteitscriteria, die mede gebaseerd zijn op deze twee bodemparameters. In principe worden in alle bodemonderzoeken standaard de klei- en organische stof gehalten bepaald. Uit Tabel 4 blijkt dat OS of Klei voor 4 metalen significant zijn. Indien deze bodemparameters, samen met pH, in het regressiemodel worden meegenomen, zou een redelijke mate van de variatie in K_p verklaard kunnen worden. Tabel 5 geeft de relatie tussen K_p en pH, OS en/of Klei. Alleen significante bodemparameters zijn meegenomen in het model, daarom wordt voor As geen model gegeven.



Figuur 4. Vergelijking van met behulp van de in tabel 4 gegeven regressievergelijkingen berekende log K_p waarden met gemeten log K_p's waarden voor 33 Nederlandse bodems.



Figuur 5. Vergelijking van met behulp van de in tabel 5 gegeven regressievergelijkingen berekende $\log K_p$ waarden met gemeten $\log K_p$'s waarden voor 33 Nederlandse bodems.

Tabel 5. Regressievergelijkingen voor veldgemeten $\log K_p$'s met pH-CaCl₂ en log-getransformeerde organische stof- en klei gehalten.

	aantal bodems	R_{adj}^2	significante bodemkarakteristieken	model
Cd	31	0.70	pH>OS	$0.48 * \text{pH} + 0.71 * \{\log\text{OS}\} - 0.43$
Cr	19	0.54	pH	$0.21 * \text{pH} + 2.64$
Cu	33	0.49	pH	$0.36 * \text{pH} + 0.38$
Ni	32	0.74	pH>Klei	$0.25 * \text{pH} + 0.57 * \{\log\text{Klei}\} + 1.00$
Pb	32	0.60	pH	$0.35 * \text{pH} + 2.05$
Zn	33	0.85	pH>Klei	$0.45 * \text{pH} + 0.60 * \{\log\text{Klei}\} - 0.26$

Klei: lutumgehalte (< 2 μm) in %

OS: organische stof gehalte in %

pH gemeten in 0.01 M CaCl₂ extract

In Figuur 5 zijn berekende $\log K_p$'s, op grond van de regressievergelijkingen uit Tabel 5, uitgezet tegen de gemeten $\log K_p$'s.

Zoals verwacht is de verklaarde variatie in K_p met deze bewerking verminderd voor Cr en Cu, omdat OS of Klei geen significante bodemkarakteristieken zijn. Voor Pb is behalve Fe ook OS als significante bodemkarakteristiek verdwenen. Hierdoor is ook voor Pb de variantie gedaald. Indien voor deze metalen een betere correlatie gewenst is, moet de variatie in K_p berekend worden volgens de modellen in Tabel 4. Hiervoor dienen tevens de bodemparameters Fe en Al geanalyseerd te worden. Voor Cd, Ni en Zn wordt een identiek model gevonden als in Tabel 4.

Toetsing laboratorium-sorptiemodellen aan veldgegevens

Met het doel de waarde van op basis van laboratorium-experimenten bepaalde sorptiemodellen te testen (Tabel 3), zijn deze afgeleide regressiemodellen toegepast op de in hoofdstuk 3.1.2 beschreven dataset (Janssen et al., 1996) met voor een twintigtal matig verontreinigde Nederlandse bodems data over bodemeigenschappen en concentraties van Cd, Cu en Zn in de vaste fase en in het poriewater. De dataset bevat in principe alle data om de afgeleide regressiemodellen te kunnen testen. De waarden van de parameters in het Cd- en Zn-model zijn zonder meer uit de dataset te halen. Voor Cu is de schudverhouding afgeleid uit het

vochtgehalte van de bodems (gegeven als gram vocht per 100 gram droge bodem). Datapunten in de velddataset waarbij het oplosbaarheidsproduct van een metaalprecipitaat werd overschreden zijn niet meegenomen bij de toepassing van de sorptievergelijking van het betreffende metaal op de dataset.

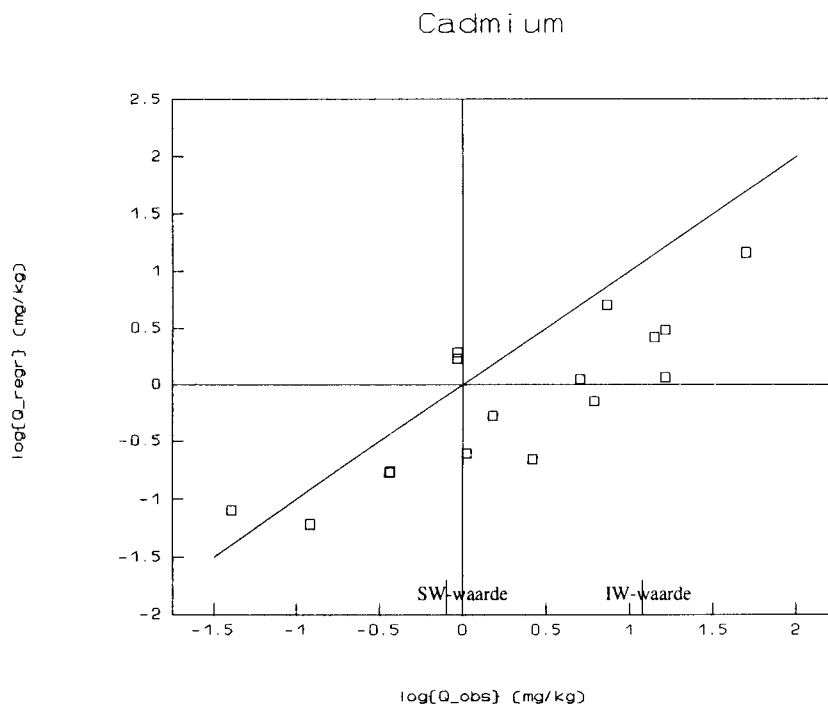
Enige belangrijke punten moeten in het oog gehouden worden bij de toepassing van de regressiemodellen op deze velddataset:

1. De concentraties (gehalten) van metalen in de vaste fase zijn afgeleid op basis van HNO_3 -extracties van de vaste fase. Dit zijn destructie-extracties waarbij, naast het metaal gebonden aan het adsorptiecomplex van de vaste fase, ook het metaal ingebouwd in organische stof en kleiplaatjes vrijkomt, alsmede een deel van het in de minerale fase ingebouwd metaal (Janssen et al., 1996). Het in de sorptieproeven beschreven gehalte van zware metalen in de vaste fase heeft echter alleen betrekking op de fractie metaal gesorbeerde aan de vaste fase. Met de regressiemodellen wordt dus een schatting gemaakt van de gesorbeerde hoeveelheid metaal aan de vaste fase, terwijl het in de velddataset gegeven metaalgehalte naast de gesorbeerde metaalfractie ook de hoeveelheid metaal ingebouwd in organische stof en kleiplaatjes en een deel van de in de minerale fase ingebouwd metaal bevat.
2. In de velddataset zijn bodems opgenomen die met meerdere metalen verontreinigd zijn. De metalen zullen onderling concurreren om de sorptieplaatsen. De sorptievergelijkingen zijn afgeleid op basis van sorptiedata bepaald in schudproeven waarin geen sprake was van competitie met andere metalen.
3. De CEC in de dataset is ongebufferd gemeten met BaCl_2 . De bodems in de velddataset hadden sterk variërende pH's (pH(KCl) varieert van 3 tot 7), de pH-waarde waarbij de ongebufferde CEC is gemeten zal ongeveer dezelfde waarde hebben gehad. De datasets waarop de verschillende regressiemodellen zijn gebaseerd bevatten over het algemeen CEC's gemeten bij gebufferde hoge pH (7 of 8). Dit verschil in pH waarbij de CEC gemeten is, heeft grote invloed op de gevonden CEC's. Om vergelijking mogelijk te maken zijn de CEC-waarden voor de velldata omgerekend naar gebufferde pH (zie Elzinga et al. 1996)
4. In laboratorium-experimenten zijn de metaalconcentraties in oplossing en aan de vaste fase veelal groter dan in veldsituaties. Hierdoor zal er meer concurrentie zijn om de beschikbare sorptieplaatsen.

5. De verhouding vaste fase:vloeistof fase in labexperimenten is veelal lager dan onder veldcondities. Tevens is de samenstelling van de toegevoegde vloeistof verschillend van die van de natuurlijke bodemoplossing.

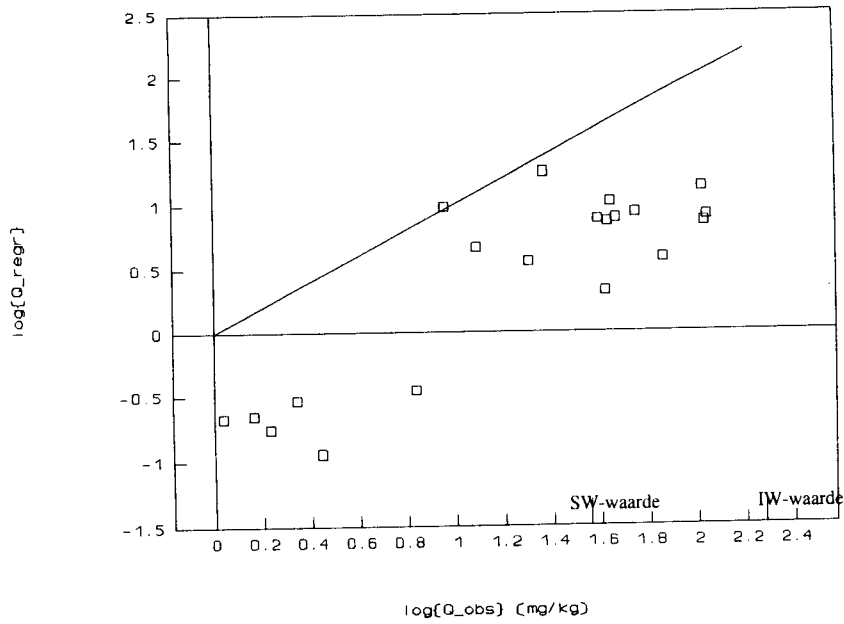
Punt 1 zal ertoe leiden dat het geschatte gesorbeerde gehalte een onderschatting is van het gemeten gesorbeerde gehalte. Punt 2 zou leiden tot overschatting van de gesorbeerde fractie. Punt 3 zal door de toegepaste omrekening slechts een geringe invloed hebben. Punt 4 zal leiden tot een onderschatting van de hoeveelheid gesorbeerd metaal. Voor punt 5 is het moeilijk te voorspellen wat dit voor invloed heeft op de zware metalen sorptie, omdat niet duidelijk is welke processen zouden kunnen optreden.

In de Figuren 6-8 is de met de regressiemodellen geschatte gesorbeerde hoeveelheid ($\log\{Q_{\text{regr}}\}$ in de figuren) geplot tegen het bijbehorende totaalgehalte ($\log\{Q_{\text{obs}}\}$ in de figuren),

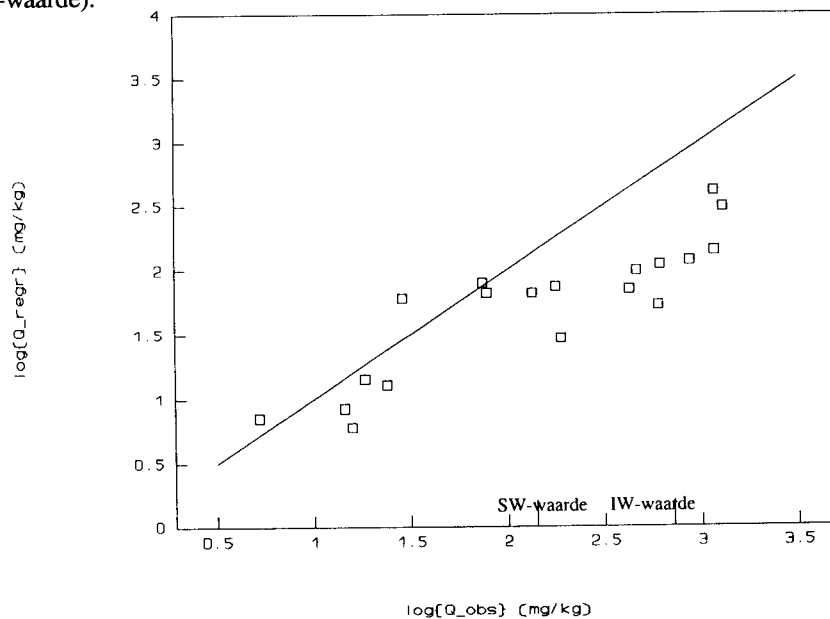


Figuur 6. Vergelijking van de in de velddataset gevonden totaalgehalten (Q_{obs}) met de door de modellen van Cd geschatte gesorbeerde gehalten (Q_{regr}) voor Cd. Bij de schatting is gebruik gemaakt van de op basis van Chardon (1984) geschatte gebufferde CEC (vgl. 3.10). Tevens weergegeven: streefwaarde (SW-waarde) en interventiewaarde (IW-waarde).

KOPER



Figuur 7. Vergelijking van de in de velddataset gevonden totaalgehalten (Q_{obs}) met de door de modellen van Cu geschatte gesorbeerde gehalten (Q_{regr}) voor Cu. Bij de schatting is gebruik gemaakt van de op basis van Chardon (1984) geschatte gebufferde CEC (vgl. 3.10). Tevens weergegeven: streefwaarde (SW-waarde) en interventiewaarde (IW-waarde).



Figuur 8. Vergelijking van de in de velddataset gevonden totaalgehalten (Q_{obs}) met de door de modellen van Zn geschatte gesorbeerde gehalten (Q_{regr}) voor Zn. Bij de schatting is gebruik gemaakt van de op basis van Chardon (1984) geschatte gebufferde CEC. Tevens weergegeven: streefwaarde (SW-waarde) en interventiewaarde (IW-waarde).

en de 1-op-1-lijn. In de figuren is eveneens de streef- en interventiewaarde voor bodem opgenomen. In vrijwel alle gevallen blijkt het berekende gehalte in de vaste fase, met op basis van laboratorium-data afgeleide regressiemodellen, lager te liggen dan het gemeten gehalte. De onderschatting is voornamelijk te verklaren door het feit dat het initieel geadsorbeerde gehalte in de velddata voor een deel en in de sorptiedata niet is meegenomen. Verdere afwijkingen komen onder andere voort uit de mate van onbetrouwbaarheid van de regressiemodellen en de onbetrouwbaarheid van de CEC-schatting.

Voor Cu is de onderschatting het grootst. Dit duidt erop dat Cu in vergelijking met Cd en Zn weinig in gesorbeerde vorm wordt vastgelegd en relatief in sterke mate wordt ingebouwd in de vaste bodemmatrix (klei en organische stof). Een extra bron van onzekerheid bij de toepassing van de Cu-sorptievergelijking op de velddataset komt voort uit het feit dat de schudverhouding in de regressievergelijking is opgenomen. In het lab zijn de schudverhoudingen over het algemeen 0.1 en kleiner, in het veld echter liggen de schudverhoudingen vele ordes van grootte hoger (100 en meer). Toepassing van het Cu- regressiemodel vergt dus een grote extrapolatie van laboratorium-omstandigheden naar veldomstandigheden voor wat betreft de schudverhouding, wat gepaard gaat met een hogere mate van onbetrouwbaarheid van de toepassing van het Cu-regressiemodel. Regressievergelijkingen voor Cu waarin de schudverhouding niet was opgenomen als verklarende variabele, leverden niet alleen lage verklaarde varianties, maar waren ook vaak niet-significant. Toepassing van deze vergelijkingen op de velddataset was dan ook niet zinvol.

Chemische modellering van partitie

Rekening houdend met de vele aannames bij de chemische modellering van natuurlijke bodemsystemen, kan worden geconcludeerd dat met het verkregen resultaat een beter inzicht is verkregen in het gedrag van zware metalen en de rol van de verschillende bodemparameters op de partitie in natuurlijke bodemsystemen. Op dit moment is het nog te vroeg om op grond van uitsluitend chemische modellering de zware metaalconcentraties in poriewaters te voorspellen. Verder onderzoek dient aan te tonen hoe het model verder ontwikkeld kan worden. Het meenemen van additionele adsorptiefasen, zoals bijvoorbeeld MnO_x , zou kunnen leiden tot een betere beschrijving van de speciatieprocessen in de bodems.

5. CONCLUSIES

- AVS kan in potentie grote hoeveelheden zware metalen in sedimenten binden.
- Het AVS-gehalte in sedimenten varieert sterk door plaats-, diepte - en seizoensvariabiliteit.
- Mede door de onzekerheid in de variabiliteit van het AVS-gehalte, lijkt toepassing van het AVS-concept voor sedimentkwaliteitscriteria voor metalen op dit moment te voorbarig.
- Echter bij de prioritering van sedimentsaneringsprojecten kan het AVS-concept een belangrijke bijdrage leveren.
- Partitievoëfficiënten voor zware metalen zijn geen constanten maar variëren sterk met bodemkarakteristieken. Het gebruik van constante partitievoëfficiënten bij de berekening van metaalconcentraties in porie- en het grondwater wordt daarom ontraden.
- Partitievoëfficiënten voor zware metalen welke onder gecontroleerde laboratoriumomstandigheden bepaald zijn, verschillen kwantitatief van veldgemeten partitievoëfficiënten. De onzekerheid in de extrapolatie van lab- naar veldgemeten partitievoëfficiënten kon worden gekwantificeerd.
- Op grond van thermodynamische evenwichtsconstanten is het op dit moment nog niet mogelijk om met behulp van speciatie-modellering de metaalpartitie in natuurlijke bodemsystemen te voorspellen.
- Voor de metalen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn is een partitiemodel afgeleid waarmee de K_p als functie van de pH en overige bodemkarakteristieken (Fe, Al, klei en/of organische stof) te berekenen is. Voor As is een partitiemodel afgeleid alleen op basis van het Fe-gehalte.
- Op grond van een praktische benaderingswijze zijn bovendien partitiemodellen voor zware metalen gepresenteerd waarmee de K_p als functie van pH, organische stof en klei te berekenen is.
- Op grond van bovenstaande bevindingen kan worden geconcludeerd dat het EP-concept kan worden gebruikt voor de afstemming van milieukwaliteitscriteria voor zware metalen.
- Tevens is het hierdoor mogelijk om bodemkwaliteitscriteria, in het geval dat terrestrische toxiciteitsgegevens niet voorhanden zijn, af te leiden uit kwaliteitscriteria voor water door deze te vermenigvuldigen met de K_p .

REFERENTIES

- Allison JD, DS Brown, KJ Novo-Gradec (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems. USEPA, Athens, Georgia.
- Belfroid AC (1994). Toxikinetics of hydrophobic chemicals in earthworms. Thesis University of Utrecht.
- Bockting GJM, EJ van de Plassche, J Struijs en JH Canton (1993). Soil-water partition coefficients for organic compounds. RIVM rapport nr. 679101013.
- Chardon WJ (1984). Mobiliteit van cadmium in de bodem. Thesis Wageningen Agricultural University (in Dutch).
- Den Hollander HA en Van den Hoop MAGT (1994). Meetprocedure voor de bepaling van Acid Volatile Sulfide en Simultaneously Extracted Metals in sediment en bodem. RIVM rapport nr. 719101017.
- Di Toro DM, JD Mahony, DJ Hansen, KJ Scott, MB Hicks, SM Mayr en MS Redmond (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 1487.
- Di Toro DM, JD Mahony, DJ Hansen, KJ Scott, AR Carlson en GT Ankley (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 96.
- Elzinga EJ, B van den Berg, JJM van Grinsven en FA Swartjes (1996). Freundlich isothermen voor cadmium, koper en zink als functie van de bodemeigenschappen, op basis van een literatuuronderzoek. RIVM rapportnr. 711501001. (in voorbereiding)
- Garcia-Miragaya J en AL Page (1976). Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 658-663.
- Karickhoff SW (1985). Pollutant sorption in environmental systems. *In: Environmental exposure from chemicals*, pp. 49-64, Volume 1, W. B. Neely and G.E. Blau (Eds.). CRC Press, Boca Raton, FL.
- Janssen RPT, PJ Pretorius, WJGM Peijnenburg, MAGT van den Hoop (1995). Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coefficients with soil characteristics. Proceedings of the 10th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Hamburg, Germany.

- Janssen RPT, Pretorius PJ, Peijnenburg WJGM en MAGT van den Hoop (1996). Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coefficients with soil characteristics. RIVM rapport nr. 719101023.
- Jenne, EA (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *In: R.A. Baker (ed.). Trace inorganics in water. Adv. Chem. Ser., No. 73.*
- Milbowa (1991). Notitie milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Ministerie van VROM, Tweede kamer, 1990-1991, 21990, nr. 1.
- Morse JW, FJ Millero, JC Cornwell en D Rickard (1987). The chemistry of hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci. Rev.*, **24**, 1.
- NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database version 1.0 (1993). NIST Standard Reference Database 46. US Dept of Commerce, Gaithersburg, MD.
- Pretorius PJ, Janssen RPT, Peijnenburg WJGM en MAGT van den Hoop (1996). Chemical equilibrium modelling of metal partitioning in soils. RIVM rapport nr. 719101024.
- Spurgeon DJ en SP Hopkin (1996). *Pedobiologia*, **40**, 80.
- Rey JR, J Shafer, T Kain, R Stahl en R Crossman (1992). Sulfide variation in the pore and surface waters of artificial salt-march ditches and a natural tidal creek. *Estuaries*, **15**, 257.
- Van den Berg R en Roels JM (1991). Beoordeling van risico's voor mens en milieu bij blootstelling aan bodemverontreiniging. Integratie van deelaspecten. RIVM rapport nr. 725201007.
- Van den Hoop MAGT (1993). De toepasbaarheid van het evenwichtspartitie-concept bij de afleiding van integraal afgestemde milieukwaliteitsdoelstellingen: een verkenningsstudie. RIVM rapport nr. 719101009.
- Van den Hoop MAGT (1995). Metal speciation in Dutch soils: field-based partition coefficients for heavy metals at background levels. RIVM rapport nr. 719101013.
- Van den Hoop MAGT, HA den Hollander HA en HN Kerkdijk (1995). Spatial and seasonal variations of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) Dutch marine and freshwater sediments. RIVM rapport nr. 719101022.