
Mogelijkheden voor implementatie van Diffusive Gradients in Thin films (DGT) binnen het Nederlandse waterbeheer

Juli 2001

**Water Research Stichting (Foundation)
Johan Wagenaarlaan 4
2132 KE Hoofddorp
The Netherlands
023-5635148 (++31235635148)
E-mail: WaterResearch@waterresearch.nl
www.waterresearch.nl**

**In opdracht van: RIZA, afdeling WST, Postbus 52, 3300 AB Dordrecht.
Contactpersoon: dr J.J.G. Zwolsman
E-mail: j.zwolsman@riza.rws.minvenw.nl**

Inhoudsopgave

Voorwoord	3
Samenvatting	4
1. Beleidsmatig kader	5
2. Gedrag zware metalen	6
3. Beschrijving beschikbaarheid en opname van metalen	9
4. DGT als methode om gedrag metalen te kwantificeren	13
5. Implementatie DGT binnen waterbeheer: nader onderzoek verontreinigde waterbodems	17
6. Implementatie DGT binnen waterbeheer: reguliere monitoring waterkwaliteit	20
Tenslotte	21
Referenties	22

Voorwoord

Bij urgentiebepaling van verontreinigde waterbodems wordt rekening gehouden met actuele risico's voor het ecosysteem. Door het specifieke milieuchemische gedrag van zware metalen, worden de actuele risico's van zware metalen voor een belangrijk deel bepaald door de fysische, chemische en biologische processen die plaatsvinden in waterbodems. Dit vraagt om specifieke beoordelingssystemen, waarmee verbanden kunnen worden aangetoond tussen milieuchemische parameters, biologische beschikbaarheid, opname door bodemorganismen en ecotoxicologische effecten.

In dit rapport wordt een overzicht gegeven van het fysisch-chemische gedrag van zware metalen in waterbodems en worden de implicaties hiervan voor de beoordeling van actuele risico's beschreven. Daarnaast worden de mogelijkheden besproken voor implementatie van een recent ontwikkeld meetinstrument (DGT; diffusiegradiënten in dunne films) dat kan worden ingezet bij locatiespecifieke risicobeoordeling en binnen reguliere monitoring van de waterkwaliteit.

Deze studie is uitgevoerd in opdracht van RIZA, afdeling WST. De auteur van dit rapport is dank verschuldigd aan het Laboratorium voor Ecotoxicologie (ECO) van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) voor het beschikbaar stellen van faciliteiten voor het uitvoeren van deze studie. Deze studie heeft bij het RIVM plaatsgevonden als onderdeel van het project 'Onderbouwing beleid metalen/organische stoffen' dat onder andere tot doel heeft om nieuwe kennis omtrent biologische beschikbaarheid van zware metalen verder uit te werken en te implementeren in risicobeoordeling en nieuw beleid.

Bilthoven, 27 juli 2001

Samenvatting

Binnen het Nederlandse waterbeheer wordt gewerkt aan implementatie van recent ontwikkelde biologische en niet-biologische technieken voor inschatting van actuele risico's. In dit rapport wordt voorgesteld om bij de inschatting van actuele risico's van zware metalen in waterbodems gebruik te maken van gecombineerde chemisch-ecotoxicologische meetsystemen of fysisch-chemische meetsystemen die biologisch zijn getoetst. DGT (diffusive gradients in thin films) biedt volop mogelijkheden voor toepassing als instrument binnen de tweedelijns (of locatiespecifieke) risicobeoordeling van verontreinigde waterbodems, zowel voor inschatting van biologische effecten (simulatie van de opname van zware metalen door planten en bodemorganismen) als fysisch-chemische risico's (nalevering van zware metalen uit de waterbodem en verspreiding). Naast een rol bij het prioriteren van potentiële saneringslocaties, lijkt de methode geschikt voor toepassing in het kader van routinematige monitoring van de waterkwaliteit.

1. Beleidsmatig kader

Het waterbeleid in Nederland is gebaseerd op een tweesporenaanpak bestaande uit een emissiespoor en een immissie- (of waterkwaliteits-) spoor. In het immissiespoor vindt een toetsing aan milieukwaliteitsnormen plaats om te zien of een (verdere) brongerichte aanpak van probleemstoffen noodzakelijk is. De kwaliteitsnormen voor oppervlaktewater en waterbodems zijn onderling afgestemd en gebaseerd op risico's voor het ecosysteem (zie CIW nota 'Normen voor het waterbeheer'; CIW, 2000). Naast de beoordeling aan de hand van generiek vastgestelde kwaliteitsnormen (maximaal toelaatbaar risico en streefwaarde) wordt ruimte geboden voor gebiedsgerichte differentiatie voor van nature voorkomende stoffen, zoals zware metalen en nutriënten, om tegemoet te komen aan de van nature voorkomende verschillen tussen watersystemen.

Hoewel de kwaliteit van het oppervlaktewater inmiddels sterk is verbeterd, wordt op veel locaties in Nederland de waterbodems nog als verontreinigd geclassificeerd. Omdat deze waterbodems worden beschouwd als een risico voor het ecosysteem, kan beoordeling van de waterbodems kwaliteit worden beschouwd als een integraal onderdeel van de beoordeling van de waterkwaliteit in een watersysteem.

Ook in internationaal verband heeft de waterbodems een prominente rol bij de beoordeling van de waterkwaliteit. In de Europese Kaderrichtlijn water kunnen bij de ecologische beoordeling van waterlichamen de aanwezigheid van verontreinigingen in de waterbodems bijvoorbeeld worden beschouwd als een negatieve druk (pressure) op het watersysteem. Sanering van verontreinigde waterbodems moet worden overwogen indien ecologische doelstellingen (voorkomen van specifieke ecotopen of soorten) of fysisch-chemische doelstellingen (ecotoxicologisch onderbouwde normen voor prioritaire stoffen) anders niet kunnen worden gehaald.

Aanbevolen wordt daarom tot een verdere afstemming te komen tussen de kwaliteitsontwikkeling van het oppervlaktewater, de waterbodems en de natte bodems op de uiterwaarden door de ontwikkeling en toepassing van heldere en goed onderbouwde en afgestemde beoordelingssystemen, waarmee locatiespecifiek risico's voor het ecosysteem kunnen worden gekwantificeerd.

Doel van dit rapport

Het beschrijven van het fysisch-chemische gedrag en beschikbaarheid van zware metalen in waterbodems, evenals de implicaties hiervan voor de beoordeling van actuele risico's. Daarnaast worden de mogelijkheden voor implementatie van een recent ontwikkeld meetinstrument (DGT) besproken dat kan worden ingezet bij locatie-specifieke risicobeoordeling van verontreinigde waterbodems en binnen reguliere monitoring van de waterkwaliteit.

2. Gedrag zware metalen

In de Vierde nota waterhuishouding is aangegeven dat zware metalen tot de landelijke probleemstoffen behoren in het oppervlaktewater, het zwevende stof en in de waterbodem; concentraties aan cadmium, kwik, koper, nikkel en zink overschrijden regelmatig het maximaal toelaatbare risico (MTR) voor deze milieucompartimenten. Het gedrag (mobilisatie en beschikbaarheid) van zware metalen in (water)bodems is echter relatief gecompliceerd; er vindt beïnvloeding plaats door verschillende interne fysische, chemische en biologische factoren. Hierdoor is bijvoorbeeld het gedrag van zware metalen in (onder-) waterbodems fundamenteel anders dan in uiterwaarden die periodiek worden geïnundeerd.

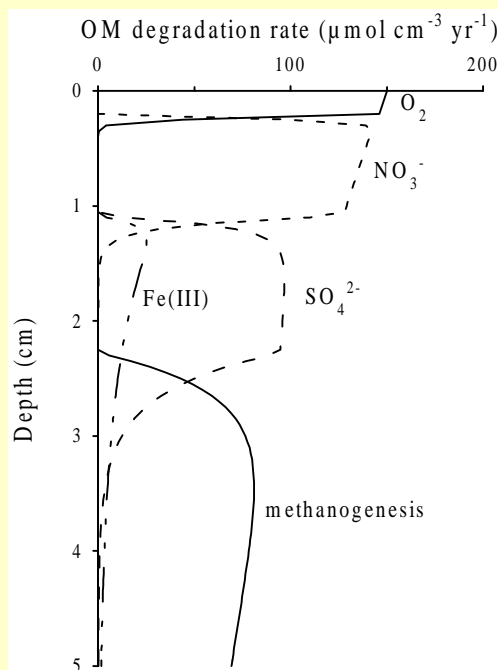
De verdeling (partitie) van zware metalen over poriewater (bodemvocht) en bodemdeeltjes en de speciatie van zware metalen in het poriewater wordt voornamelijk gestuurd door het optreden van diagenetische processen (zie kader 'diagenese' op pagina 7). Door verschillen in de macrochemie kan het gedrag van zware metalen in waterbodems diepte-afhankelijk variëren. Daardoor kan de partitie van zware metalen in sediment in principe niet beschreven worden met constante verdelingscoëfficiënten. Secundaire processen, direct of indirect beïnvloed door de (primaire) diagenetische processen, kunnen bijvoorbeeld resulteren in mobilisatie van zware metalen. Secundaire processen in waterbodems omvatten onder andere complexatie met opgeloste organische en anorganische liganden, verandering van de eigenschappen van sorptieve bodemdeeltjes (organisch stof, oxiden, etc.), evenals vorming en omzetting van neerslagen met zware metalen (sulfiden, carbonaten, etc.).

Het poriewater wordt in het algemeen beschouwd als het meest gevoelige compartiment voor veranderingen in milieuomstandigheden. Concentraties aan opgeloste stoffen (inclusief hun speciatie) in het poriewater zijn een goede indicator voor de mate en de intensiteit van de primaire en secundaire processen. Voor een goede beschrijving van deze processen is het van belang kennis te hebben van de kinetiek (snelheid) van uitwisseling tussen de waterfase en de bodemdeeltjes. Door diffusief transport (onder invloed van een concentratiegradiënt in het poriewater) kunnen zware metalen zich verplaatsen en eventueel uitwisselen met het oppervlaktewater (nalevering).

Diagenese

Diagenese is een verzamelterm voor processen die plaatsvinden in de waterbodem. Deze processen kunnen zowel fysisch (consolidatie), chemisch (afbraak, omzetting) als biologisch (bioturbatie, bioirrigatie) van aard zijn. In het kader van deze rapportage zal verder in worden gegaan op de chemische diagenese. Chemische diagenese wordt voor een belangrijk deel gestuurd door microbiële afbraak van organisch materiaal.

Sedimentatiegebieden worden in het algemeen gekarakteriseerd door een hoge toevoer van reactief organisch materiaal. Afbraak (oxidatie) van organisch stof in de waterbodem leidt tot een redox gradiënt in de waterbodem. Verbruik van zuurstof leidt in het algemeen tot zuurstofloze condities op enkele millimeters onder het sediment-water grensvlak (zie onderstaande figuur). Bij afwezigheid van zuurstof worden andere oxidatoren (nitraat, Mn(IV), Fe(III) en sulfaat) aangesproken voor microbiële afbraak van organisch stof. Het zal duidelijk zijn dat in zoete waterbodems sulfaatreductie en vorming van sulfides slechts in een zeer beperkt diepte-interval plaatsvindt. Sulfides worden veelal belangrijk beschouwd voor de vastlegging van zware metalen in waterbodems.



Overzicht van de afbraaksnelheid van organisch stof door de relevante oxidatoren (OM degradation rate) als functie van de diepte in de waterbodem. [figuur overgenomen uit Van den Berg et al. (2000)]

Diagenese (2)

Nabij het sediment-water grensvlak (d.w.z. in de toplaag van de waterbodem) vindt derhalve een groot aantal biogeochemische processen plaats die zorgen voor een variatie in macrochemie en redox. De macrochemie en de redox-gradiënt zijn de sturende factoren voor het gedrag (mobilisatie en beschikbaarheid) van zware metalen in de waterbodem en uitwisseling met de bovenstaande waterkolom (oppervlaktewater).

Kennis van de processen die plaatsvinden in de toplaag van de waterbodem is derhalve noodzakelijk om een uitspraak te kunnen maken over bijvoorbeeld uitwisseling of beschikbaarheid van metalen voor opname door organismen. Het zal duidelijk zijn dat afhankelijk van de samenstelling van het afgezette sediment (gehalte aan organisch stof etc.) verschillen in metaalgedrag verwacht kunnen worden.



Bemonstering van de waterbodem met behulp van een Jenkin surface mud sampler ten behoeve van een studie naar het gedrag van zware metalen in de toplaag. [foto: Gerard van den Berg, RIZA]

3. Beschikbaarheid en opname van metalen

De interactie tussen bodemdeeltjes en poriewater beïnvloedt in sterke mate het gedrag van zware metalen in waterbodems (met name aan het sediment-water grensvlak), waardoor de opname door bodemorganismen (benthische invertebraten) kan variëren (zie bijv. Luoma, 1995). Voor zware metalen wordt het derhalve onvoldoende geacht om voor kwaliteitsbeoordeling en inschatting van risico's te vertrouwen op beoordeling aan de hand van generiek vastgestelde milieukwaliteitsnormen; voor locatiespecifieke beoordeling van effecten van zware metalen is het noodzakelijk inzicht te hebben in eventuele verschillen in de biologische beschikbaarheid van zware metalen en opnameroutes voor bodemorganismen.

De samenstelling van het poriewater wordt veelal beschouwd als goede indicator voor de biologische beschikbaarheid van zware metalen in waterbodems, hoewel onderkend wordt dat de exacte opnameroutes voor bodemorganismen nog niet voldoende in beeld gebracht zijn (zie Belfroid, 1999). De speciatie van zware metalen en de interactie tussen metaal species in oplossing is waarschijnlijk belangrijk voor de opname van metalen door bodemorganismen; niet alle metaalspecies zijn beschikbaar voor opname. Daarnaast moet rekening worden gehouden met beïnvloeding van het sediment (en poriewater) door de activiteit van bodemorganismen, waardoor micro-milieus worden gecreëerd (zie figuur 3.1) en lokaal interactie tussen het poriewater en de vaste fase kan plaatsvinden.



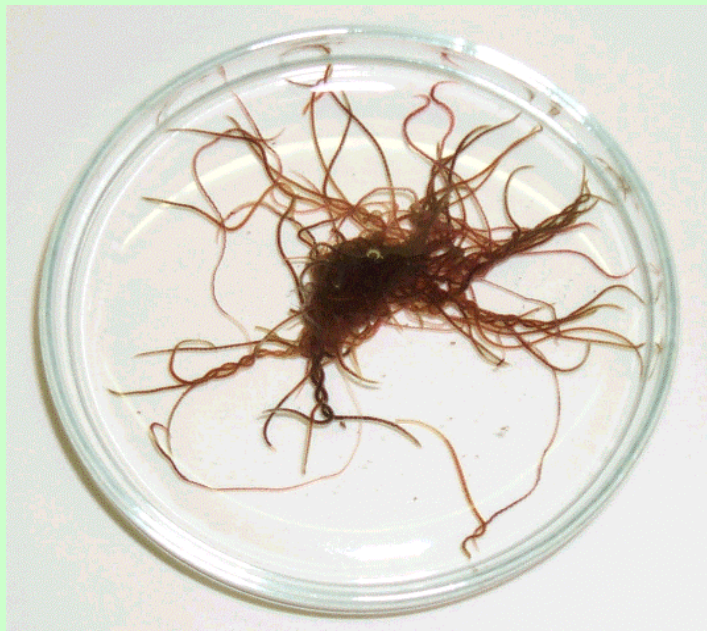
Figuur 3.1

Het sediment-water grensvlak is een dynamische zone waarin fysische, chemische en biologische processen elkaar beïnvloeden. Duidelijk te zien op deze foto zijn de graafgangen gecreëerd door de activiteit van bodemorganismen. [foto: Gerard Stroomberg, IVM]

Voor waterbeheerders is het aantrekkelijk om de beschikking te hebben over methodes waarmee opname en effecten relatief eenvoudig kunnen worden gekwantificeerd. Eenvoudige technieken voor inschatting van de biobeschikbaarheid van zware metalen houden veelal geen of slechts in beperkte mate rekening met het complexe gedrag van zware metalen. Desondanks is het aantrekkelijk voor waterbeheerders om dergelijke technieken, zoals bijvoorbeeld het AVS model (zie Van den Hoop *et al.*, 2000) in te zetten omdat hiermee op eenvoudige wijze een eerste locatiespecifieke inschatting kan worden gemaakt van potentiële ecotoxicologische risico's.

In het algemeen kan worden gesteld dat bioassays alleen relevant zijn voor de inschatting van de effecten van zware metalen op testorganismen (figuur 3.2) als de experimentele opzet de milieuchemische condities niet significant beïnvloedt. Indien geen kennis aanwezig is van de milieuchemische omstandigheden en veranderingen tijdens de experimentele uitvoering, hebben de toxische concentraties bepaald in bioassays geen voorspellende waarde, waardoor extrapolatie niet mogelijk is.

Gezien de complexiteit van het milieuchemisch gedrag van zware metalen in watersystemen wordt aanbevolen met behulp van goed onderbouwde chemisch-ecotoxicologische meetsystemen of een combinatie van biologische en niet-biologische meetinstrumenten inzicht te verkrijgen in het gedrag en biobeschikbaarheid van zware metalen, zoals eerder is aanbevolen door Van Steenwijk *et al.* (2000).



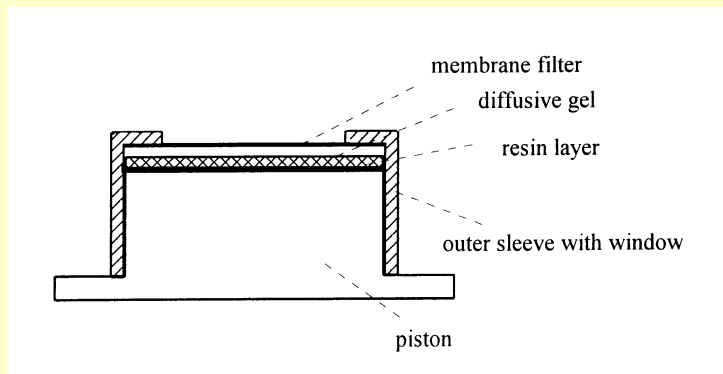
Figuur 3.2

De eigenschappen van een testorganisme (hier: tubifex) bepalen in hoeverre vergelijking van accumulatie testen met resultaten van een niet-biologische methode mogelijk is. [foto: Gerard Stroomberg, IVM]

DGT meetcel

De toepasbaarheid van DGT (diffusive gradients in thin-films) voor bepaling van de speciatie van metalen in oplossing is als eerste gepubliceerd in Nature (Davison & Zhang, 1994). De DGT meetcel is zeer geschikt voor het op microschaal in beeld brengen van het fysisch-chemische gedrag van metalen aan het sediment-water grensvlak (Davison *et al.*, 1997).

De toepassing van DGT in waterige systemen is gebaseerd op continue accumulatie van labiele (snel beschikbare) ionen in een hars, waardoor een concentratiegradiënt wordt gecreëerd. Voor de toepassing van DGT ten behoeve van de vastlegging van zware metalen uit oplossing, vindt diffusie plaats door een 0,45 µm membraan filter en een laag poly-acrylamide hydrogel (diffusieve gel), waarna accumulatie plaatsvindt in een ion-uitwisselings hars (resin layer) bestaande uit o.a. Chelex. De DGT meetcel kan hierdoor simultaan meerdere metalen vastleggen. Daarnaast kan DGT in aangepaste vorm ook worden toegepast voor bepaling van onder andere opgelost sulfide (Teasdale *et al.*, 1999), fosfaat (Zhang *et al.*, 1998a) en radionucliden (Chang *et al.*, 1998). De opbouw van een DGT meetcel wordt uitgebreid beschreven door Zhang & Davison (1995) en is in onderstaande figuur eenvoudig weergegeven.



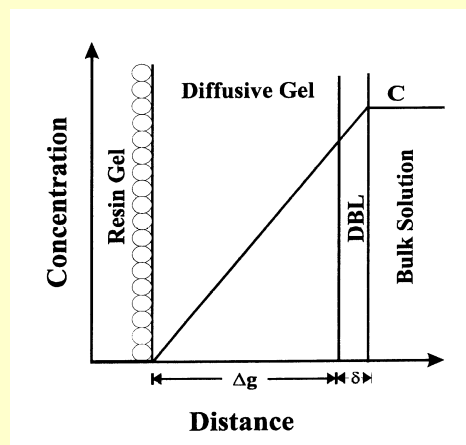
Opbouw DGT meetcel.

Door de specifieke opbouw en eigenschappen van de DGT meetcel is toepassing mogelijk in onder andere oppervlaktewater, sediment-water systemen en 'droge' bodems. Accumulatie van ionen door DGT is onafhankelijk van de ionsterkte en de hydrodynamische condities, zoals bijvoorbeeld de stroomsnelheid. Bovendien vindt met de DGT meetcel geen beïnvloeding van de milieuchemische condities of fysieke scheiding van sediment en poriewater plaats. Hierdoor biedt DGT uitstekende mogelijkheden om in het veld (in situ) toegepast te worden.

DGT meetcel (2)

Met DGT wordt niet direct een opgeloste concentratie gemeten, maar een diffusieve flux van ionen uit oplossing. Dit in tegenstelling tot technieken die zijn gebaseerd op evenwichtsinstelling, zoals bijvoorbeeld de zuster techniek DET (diffusional equilibration in thin films; zie voor een beschrijving Davison *et al.*, 1991; Harper *et al.*, 1997).

Na verwijdering van de DGT meetcel vindt extractie plaats van de hoeveelheid metalen die gedurende een bepaalde tijdsperiode is geaccumuleerd in de Chelex. Analyse van dit extract kan vervolgens worden uitgevoerd met standaard meettechnieken. Door continue vastlegging van ionen in de Chelex vindt preconcentratie van zware metalen reeds plaats in situ. Uit de verkregen meetgegevens kan vervolgens de concentratie aan zware metalen in het uitgangswater of bodemvocht worden berekend. In onderstaande figuur is de diffusie van (labiele) ionen vanuit oplossing naar de gel en accumulatie in de gel weergegeven. Opgemerkt dient te worden dat, in tegenstelling tot eenvoudige (labiele) complexen, diffusie van grote organisch gebonden metaal species naar de Chelex waarschijnlijk (deels) wordt beperkt (zie Zhang & Davison, 2000). In dat geval wordt geen (of een lagere) concentratiegradiënt tussen de DGT cel en de oplossing gecreëerd, waardoor diffusie niet of slechts in beperkte mate plaats kan vinden.



Schematisch overzicht van diffusie van ionen uit de waterfase in de diffusieve (hydro)gel en accumulatie in de hars (resin gel).

Na extractie en analyse van de Chelex kan de concentratie aan metalen in oplossing worden berekend volgens

$$C = M * \Delta g / (D * A * t)$$

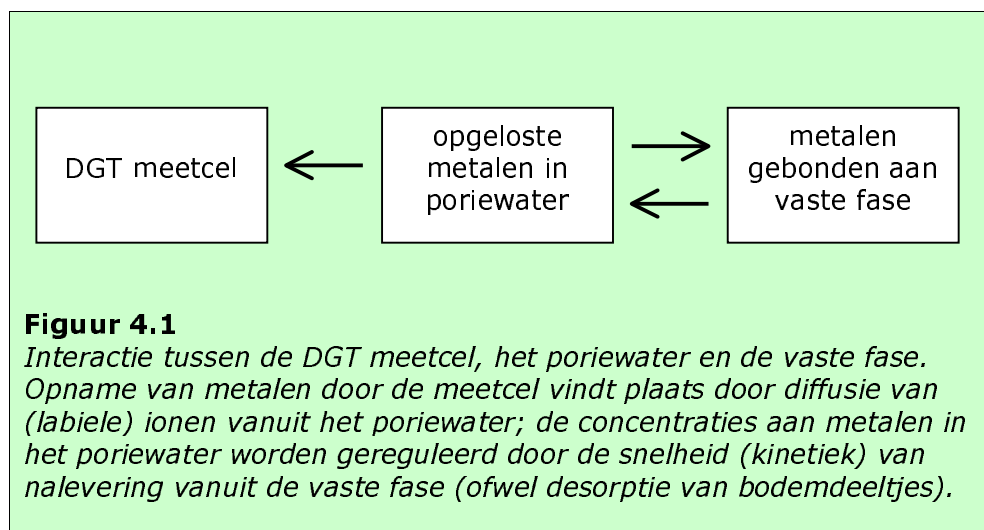
Waarin C de concentratie; M de geaccumuleerde massa aan metalen op de hars; Δg de dikte van de diffusieve (hydro)gel; D de diffusiecoëfficiënt van het metaal ion; A het oppervlakte van de hars die is blootgesteld aan diffusie; en t de plaatsingstijd in de oplossing is.

4. DGT als methode om beschikbaarheid van zware metalen te kwantificeren

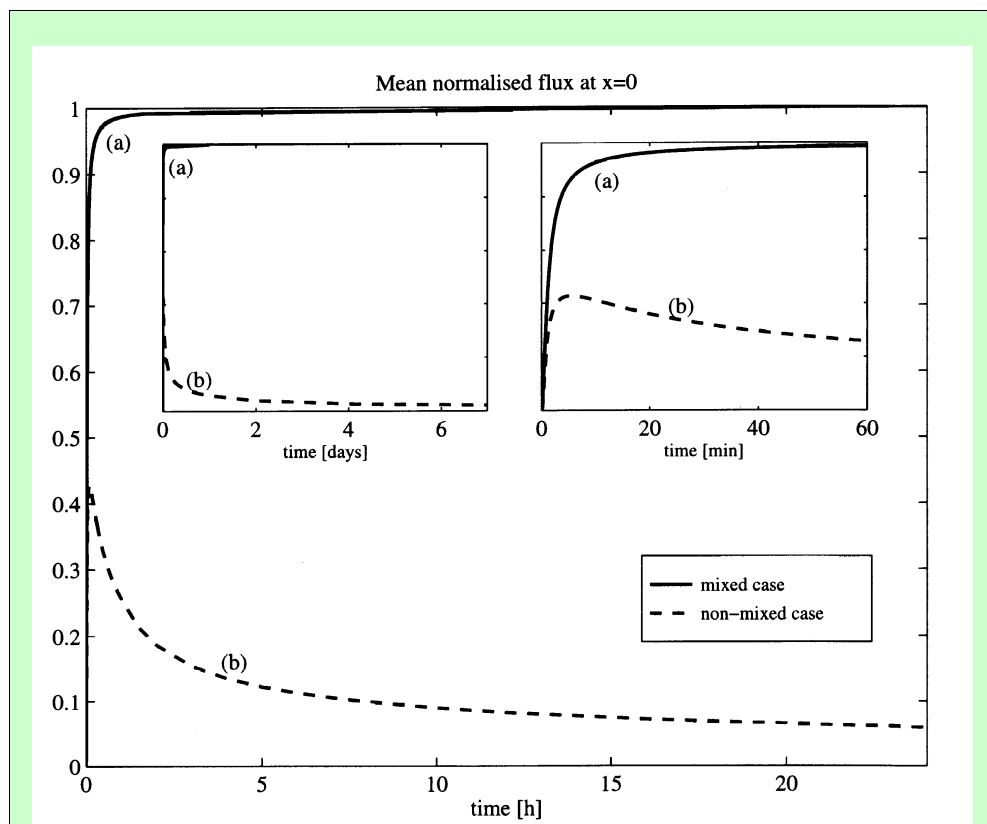
Een goede beschrijving van de ecotoxicologische risico's van zware metalen in waterbodems vraagt om de inzet van zowel niet-biologische (milieuchemische) als biologische onderzoeksmethoden (zie Belfroid, 1999). De eerste stap bij de inschatting van de ecotoxicologische effecten van zware metalen is een kwantitatieve beschrijving (meting) van de opname door organismen. De mate van opname wordt bepaald door de biobeschikbare fractie en de opname-route. Algemeen wordt aangenomen (zie ook hoofdstuk 3) dat het voor inschatting van de biobeschikbare fractie aan zware metalen in waterbodems noodzakelijk is om een beeld te hebben van:

- 1) de speciatie van zware metalen in het poriewater;
- 2) de interactie tussen metaalspecies in oplossing; en
- 3) de snelheid van nalevering vanuit de vaste fase naar het poriewater.

DGT lijkt een kansrijke methode om een invulling te geven aan de biologisch beschikbare fractie aan zware metalen in natuurlijke bodems. DGT is één van de methodes om het gedrag en de speciatie van zware metalen te kwantificeren (voor een beschrijving van de DGT meetcel wordt verwezen naar het kader 'DGT meetcel' op pagina 11). Het voordeel van DGT boven veel 'klassieke' methodes, zoals poriewater extractie, is dat geen fysische scheiding van water en vaste fase plaatsvindt, waardoor de natuurlijke toestand slechts minimaal wordt beïnvloed. Bovendien meet DGT niet één specifieke chemische parameter (opgeloste metaalconcentratie) of fractie (bijvoorbeeld poriewater), maar een diffusieve flux die de resultante is van de speciatie van zware metalen in het poriewater en de interactie tussen het poriewater en de bodemdeeltjes (dit is op eenvoudige wijze weergegeven in figuur 4.1).



In waterbodems wordt de hoogte van de diffusieve flux naar de DGT meetcel mede bepaald door nalevering van zware metalen vanuit de vaste fase naar het poriewater (Harper *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 1998b). Dit proces wordt veelal gekoppeld aan de bindingsvorm van zware metalen aan de bodemdeeltjes (adsorptie, (co-)precipitatie). In figuur 4.2 wordt het effect van nalevering op de diffusieve flux weergegeven. Als nalevering vanuit de vaste fase naar het poriewater snel plaatsvindt, wordt een constante concentratiegradiënt gecreëerd en blijft de flux naar de DGT meetcel constant; als nalevering niet of slechts zeer langzaam plaatsvindt, wordt de flux naar de DGT meetcel vooral bepaald door lineaire diffusie en zal deze afnemen als functie van de tijd van plaatsing van de meetcel in de waterbodem (zie ook Harper *et al.*, 2000).

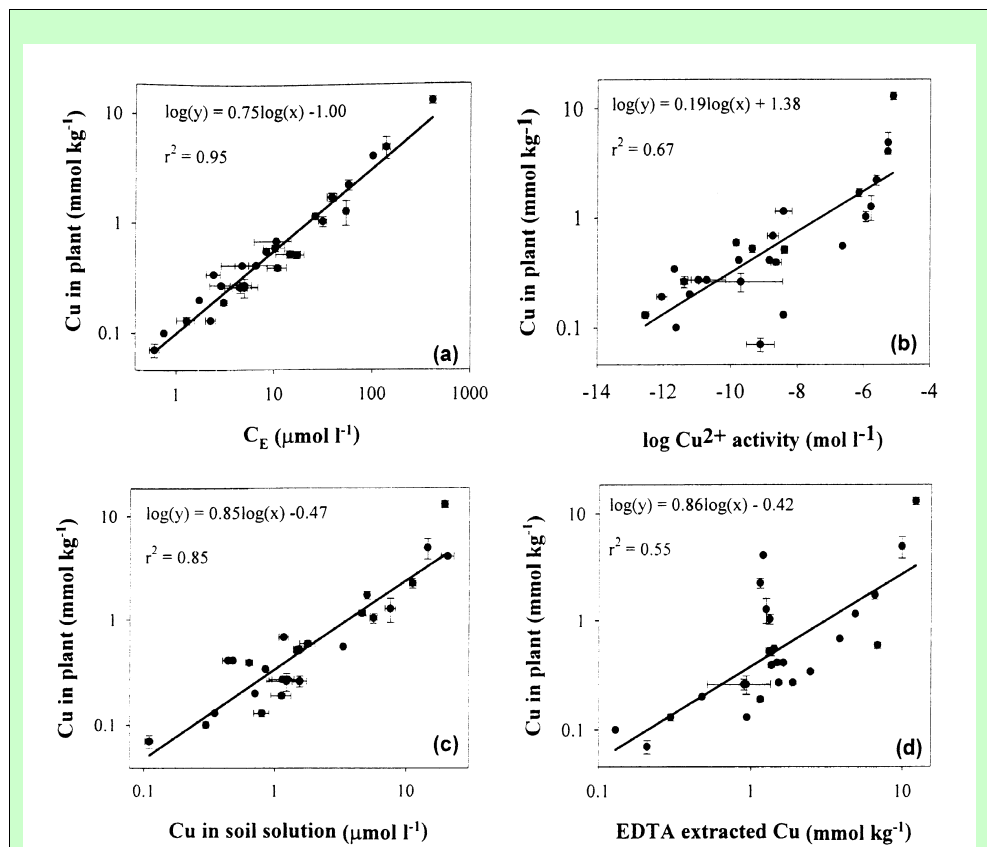


Figuur 4.2

*De hoogte van de flux aan zware metalen naar de DGT meetcel, waarbij in het geval (a) wordt aangenomen dat de concentratie in het poriewater constant blijft en in het geval (b) wordt aangenomen dat geen lokale nalevering plaatsvindt vanuit de vaste fase naar het poriewater. [figuur overgenomen uit Zhang *et al.* (1995)]*

Uit meetgegevens, verzameld met DGT, kan een effectieve concentratie worden afgeleid (zie Zhang *et al.*, 2001); conceptueel wordt de effectieve concentratie bepaald door diffusie van labiele ionen uit het poriewater naar de DGT en de mate van nalevering vanuit de vaste fase. De met DGT bepaalde effectieve concentratie kan worden beschouwd als een maat voor de potentiële biobeschikbaarheid van zware metalen in waterbodems en geeft daardoor impliciet invulling aan de eis dat de meest gevoelige soorten moeten worden beschermd.

Aangetoond is dat de opname door planten (*L. hetrophyllum*) goed correleert met de effectieve koperconcentratie (zie figuur 4.3). Deze correlatie wordt toegeschreven aan het vergelijkbare gedrag van plantenwortels en de DGT in bodems, waardoor de DGT meetcel kan fungeren als een surrogaat voor planten; plantenwortels kunnen de concentraties aan zware metalen in het poriewater in de rhizosfeer beïnvloeden, waardoor een lokale nalevering van zware metalen vanuit de vaste fase naar het poriewater plaatsvindt.



Figuur 4.3

Relatie tussen opname van Cu in planten (in mmol/kg) en (a) de effectieve concentratie (C_E), gemeten met DGT, (b) de vrije ion activiteit, (c) de concentratie in het bodemvocht en (d) de EDTA extraheerbare fractie. [figuur overgenomen uit Zhang *et al.* (2001)]

DGT lijkt tevens een geschikte methode voor simulatie van de opname en accumulatie van zware metalen door bodemorganismen die worden blootgesteld via het poriewater en zelf niet over mechanismen beschikken om opname te reguleren. Door de specifieke werking van de DGT meetcel (continue accumulatie van ionen uit het poriewater) is simulatie van opname door organismen die hun voedsel via bodemdeeltjes verkrijgen, niet mogelijk.

Door RIZA is in samenwerking met het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM) de relatie tussen opname door *tubifex* en opname door DGT in beeld gebracht in het kader van de studie FEASY (zie Stroomberg *et al.*, 2001). FEASY (Field Exposure Assessment SYstem) is opgezet om een methode te ontwikkelen voor het in situ meten van de biobeschikbare fractie van verontreinigingen in sediment en de accumulatie door bodemorganismen. Dergelijke studies zijn noodzakelijk om tot een verdere onderbouwing te komen van de relatie tussen biologische beschikbaarheid, opname door organismen en bodemchemische karakteristieken, en daarnaast inzicht te geven in de toepasbaarheid van biologische en niet-biologische meettechnieken.



Figuur 4.4

Opstelling ten behoeve van een gecombineerd chemisch-ecotoxicologisch onderzoek met onder andere DGT meetcellen en test-organismen. [foto: Gerard Stroomberg, IVM]

5. Implementatie DGT binnen waterbeheer: nader onderzoek verontreinigde waterbodems

Voorafgaand aan een saneringsbeslissing wordt een nader onderzoek uitgevoerd om de risico's van de verontreinigde waterbodem in beeld te brengen. In de eerste stap ten behoeve van een nader onderzoek wordt de kwaliteit van de liggende waterbodem getoetst aan de generieke interventie- en signaleringswaarden. Bij deze beoordeling worden aannames gemaakt met betrekking tot de beschikbaarheid van verontreinigingen voor biologische opname; bij de afleiding wordt bijvoorbeeld gebruik gemaakt van vaste partiticoëfficiënten voor beschrijving van de verdeling van de zware metalen over de vaste fase en de waterfase.

In de tweede stap van het nader onderzoek wordt de urgentie voor een (gedeeltelijke) sanering van de verontreinigde waterbodem vastgesteld. Hiervoor worden actuele risico's in beeld gebracht, waarbij rekening wordt gehouden met de functies die in het gebied of het watersysteem aanwezig zijn. Door Rijkswaterstaat is aangegeven in de Richtlijn voor Nader Onderzoek Waterbodems (RIZA, 2000) dat bij locatiespecifieke beoordeling zowel de humane en ecotoxicologische risico's als de risico's voor verspreiding naar grondwater (uitloging) en oppervlaktewater (benthische flux) moeten worden gekwantificeerd op basis van een uitgebreide risicobeoordeling, waarbij onder andere specifieke veldgegevens moeten worden verzameld.

Toetsing van de actuele risico's voor het ecosysteem vindt onder andere plaats op basis van de aantoonbare beschikbaarheid van verontreinigingen voor organismen. Bij urgentiebepaling mogen afwegingen worden gemaakt op grond van actuele beschikbaarheid en daaruit voortkomende risico's. Dit vraagt om gecombineerde chemisch-ecotoxicologische toetsystemen of een combinatie van biologische en niet-biologische (zoals DGT) meetsystemen voor het in beeld brengen van de opname van zware metalen. Alleen hiermee kan een waargenomen effect of accumulatie in bodemorganismen worden verklaard vanuit een milieuchemische proces of parameter.

De richtlijn voorziet bovendien in de toepassing van specifieke technieken en modellen voor inschatting van de actuele risico's voor verspreiding. Door de opbouw van DGT is deze techniek zeer geschikt voor locatiespecifieke inschatting van het gedrag van zware metalen aan het sediment-water grensvlak en de mate van nalevering van zware metalen naar het oppervlaktewater (zie figuur 5.1). DGT zal, zeker in combinatie met DET metingen, een realistisch beeld kunnen geven van de benthische flux aan zware metalen. In het kader 'Ander beheer Haringvlietsluizen' op pagina 19 wordt een beeld gegeven van de inzet van DGT bij inschatting van veranderingen in de benthische flux aan zware metalen bij verzilting van het Haringvliet ten gevolge van een gedeeltelijke opening van de Haringvlietsluizen.



Figuur 5.1

Toepassing DGT bij onderzoek naar het gedrag van zware metalen aan het sediment-water grensvlak. In deze opstelling worden tegelijkertijd metingen uitgevoerd met DGT en DET. [foto: Chris Naylor, Lancaster University]

Ander Beheer Haringvlietsluizen

De beslissing tot gedeeltelijke openstelling van de Haringvlietsluizen biedt een unieke mogelijkheid om de dynamiek van zware metalen bij voortschrijdende verzilting in beeld te brengen en de consequenties van milieuveranderingen te voorspellen. Deze veranderingen zullen door RIZA in samenwerking met de Universiteit Utrecht zowel in het veld als onder laboratoriumomstandigheden worden onderzocht met behulp van een combinatie van moderne meettechnieken en modelbeschrijvingen.

Doel van de studie is:

- 1) Meten van het vrijkomen van zware metalen bij voortschrijdende saliniteit in oxisch sediment;
- 2) Kwantificering van de potentiële vastlegging van zware metalen in anoxisch sediment;
- 3) Meten van benthische fluxen; en
- 4) Ontwikkeling van een model voor het gedrag en mobilisatie van zware metalen bij voortschrijdende verzilting en calibratie met veldgegevens.

Naast het gedrag en mobilisatie van zware metalen zal in het kader van deze studie ook de nutriëntenhuishouding (N en P) bij verzilting in beeld worden gebracht.

Nalevering van verontreinigingen wordt vooral verwacht in watersystemen die worden gekarakteriseerd door een verontreinigde waterbodem en een relatief schone waterkolom. In de MER studie omtrent een alternatief beheer van de Haringvlietsluizen is aangegeven dat in het door de sluizen beïnvloede gebied in het Haringvliet onder invloed van verhoogde saliniteit significante nalevering van zware metalen en nutriënten verwacht kan worden. DGT zal in het kader van het onderzoeksprogramma RESIN (Restoration of ESTuarine gradients In the Netherlands) worden ingezet om nalevering van metalen uit de waterbodem te kwantificeren en inzicht te geven in de snelheid van processen die plaatsvinden in de waterbodem. De gegevens die deze studie opleveren zullen worden gekoppeld aan de monitoringsgegevens die worden verzameld in het kader van de studie Ander Beheer Haringvlietsluizen.

De informatie die deze studie oplevert over biogeochemische veranderingen ten gevolge van verzilting van het Haringvliet, zal in de toekomst gebruikt kunnen worden bij de voorspelling van het gedrag van zware metalen en nutriënten bij herstel van estuariene gradiënten en meer in het algemeen bij verzilting van getijdenrivieren en zoetwater ecosystemen (o.a. wetlands).

6. Implementatie DGT binnen waterbeheer: reguliere monitoring waterkwaliteit

Reguliere chemische en biologische monitoring van de waterkwaliteit vindt in Nederland onder andere plaats in het kader van het landelijke MWTL meetnet van Rijkswaterstaat en diverse regionale meetnetten (in beheer bij onder andere diverse waterschappen). Deze meetnetten hebben tot doel op vaste tijdstippen en vaste locaties de kwaliteit van het zwevende stof en oppervlaktewater in beeld te brengen waardoor (langjarige) trends in concentraties, vrachten en effecten van verontreinigingen in beeld kunnen worden gebracht en een beeld wordt gevormd van de kwaliteitsontwikkeling van de waterbodemp op de langere termijn.

Zoals beschreven in hoofdstuk 4, biedt DGT goede eigenschappen om een beeld te geven van die fractie aan zware metalen die biologisch beschikbaar is. Door de eenvoudige opzet en hanteerbaarheid lijkt toepassing van de DGT meetcel ook binnen reguliere monitoring van de waterkwaliteit uitermate kansrijk. De methode kan worden toegepast binnen reeds bestaande reguliere monitoringsprogramma's om in aanvulling op biologische metingen informatie te leveren omtrent de speciatie en de beschikbaarheid van zware metalen in het oppervlaktewater.

De techniek van DGT is gebaseerd op continue accumulatie van zware metalen, waardoor de geaccumuleerde hoeveelheid metalen een kwantitatief beeld geeft van de gemiddelde diffusieve flux vanuit het oppervlaktewater. Omdat integratie over een bepaalde tijdsperiode plaatsvindt (waardoor ook piekafvoeren worden meegenomen), lijkt DGT zeer geschikt om de vracht aan opgeloste zware metalen te kwantificeren. Naast de bepaling van vrachten naar omliggende watersystemen kan in het kader van routinematige monitoring op deze wijze ook de (jaarlijkse) bijdrage van specifieke zijrivieren aan de vracht aan opgeloste metalen in een hoofdsysteem en de mate van verspreiding worden gekwantificeerd.

Tenslotte

De DGT meetcel biedt interessante mogelijkheden voor toepassing binnen het Nederlandse waterbeheer. Hierbij wordt onder andere gedacht aan de inzet bij beoordeling van de actuele risico's van zware metalen in waterbodems. Zeker in combinatie met biologische test-systemen kan DGT waardevolle informatie leveren omtrent de bio-beschikbaarheid en opname van zware metalen. Daarnaast kan DGT worden ingezet in aanvulling op routinematige monitoring van de waterkwaliteit en voor inschatting van verspreiding van zware metalen. Daarom wordt het zinvol geacht om de komende jaren in te zetten op een verdere onderbouwing van de DGT meetcel en de relatie tussen metingen met DGT en opname beter in beeld te brengen.

Door RIZA wordt sinds enige jaren in samenwerking met Lancaster University en het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM) gewerkt aan de ontwikkeling van de DGT meetcel ten behoeve van toepassing binnen het Nederlandse waterbeheer. In Europees verband zullen de mogelijkheden voor toepassing van de DGT meetcel en andere in situ meetinstrumenten binnen routinematige monitoring verder worden uitgewerkt door RIZA in het kader van het project BIOSPEC in samenwerking met verschillende Europese partners (o.a. RIVM, EAWAG, Lancaster University).

DGT is ontwikkeld bij Lancaster University en is wereldwijd gepatenteerd. De verschillende DGT producten zijn commercieel verkrijgbaar.

Referenties

- Belfroid, A.C. (1999) In situ bioavailability of trace metals to benthic invertebrates. *IVM rapport O-99/07*.
- Chang, L.Y., W. Davison, H. Zhang & M. Kelly (1998) Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT) *Analytica Chimica Acta* 368, 243-253.
- Commissie Integraal Waterbeheer (2000) Normen voor het waterbeheer. *Rapport CIW*.
- Davison, W., G.W. Grime, J.A.W. Morgan & K. Clarke (1991) Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* 352, 323-325.
- Davison, W. & H. Zhang (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.
- Davison, W., G.R. Fones & G.W. Grime (1997) Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100- μ m resolution. *Nature* 387, 885-888.
- Harper, M.P., W. Davison & W. Tych (1997) Temporal, spatial, and resolution constraints for in situ sampling devices using diffusional equilibration: dialysis and DET. *Environmental Science & Technology* 31, 3110-3119.
- Harper, M.P., W. Davison, H. Zhang & W. Tych (1998) Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2757-2770.
- Harper, M.P., W. Davison & W. Tych (2000) DIFS – a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. *Environmental Modelling & Software* 15, 55-66.
- Luoma, S.N. (1995) Prediction of metal toxicity in nature from bioassays: limitations and research needs. In: *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems* (eds: A. Tessier & D.R. Turner), chapter 11, pp. 609-659. John Wiley & Sons.
- RIZA (2000) Richtlijn Nader Onderzoek: Ernst- en urgentiebepaling van verontreinigde waterbodems (concept).
- Stroomberg, G. J., M. van Velzen & J.W.M. Wegener (2001) Ontwikkeling meetsysteem FEASY voor het bepalen van in situ biologische beschikbaarheid van zware metalen in waterbodems. *IVM rapport*.

-
- Teasdale, P.R., S. Hayward & W. Davison (1999) In situ, high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films with computer-imaging densitometry. *Analytical Chemistry* 71, 2186-2191.
 - Van den Berg, G.A., J.P.G. Loch, L.M. van der Heijdt & J.J.G. Zwolsman (2000) Redox processes in recent sediments of the river Meuse, The Netherlands. *Biogeochemistry* 48, 217-235.
 - Van den Hoop, M.A.G.T., W.J.G.M. Peijnenburg, D.T.H.M. Sijm, G.A. van den Berg, L.M. van der Heijdt & J.J.G. Zwolsman (2000) Acid Volatile Sulfide (AVS) als instrument bij de risicobeoordeling van waterbodems. *RIVM rapport* 607220003.
 - Van Steenwijk, J., E. Sneller, J. Vink, P. den Besten, G. van den Berg & B. van der Heijdt (2000) Zware metalen: speciatie en risicobeoordeling in zoete waterbodems. *RIZA rapport* 2001.005 / *AKWA rapport* 00.007.
 - Zhang, H. & W. Davison (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 67, 3391-3400.
 - Zhang, H., W. Davison, S. Miller & W. Tych (1995) In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4181-4192.
 - Zhang, H., W. Davison, R. Gadi & T. Kobayashi (1998a) In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* 370, 29-38.
 - Zhang, H., W. Davison, B. Knight & S. McGrath (1998b) In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science & Technology* 32, 704-710.
 - Zhang, H. & W. Davison (2000) Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry* 72, 4447-4457.
 - Zhang, H., F.J. Zhao, B. Sun, W. Davison & S.P. McGrath (2001) A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science & Technology* 35, 2602-2607.