

Nalevering van stoffen vanuit de waterbodem naar oppervlaktewater

C.A. Schipper, F. Smedes, J.P.M. Vink, J. Joziasse, P.C.M. van Noort, J. Smits, J. van Beek, A. Wijdeveld, G.D. Roskam, L. Osté, H.H.M. Rijnaarts (Deltares), H.J. de Lange (Alterra), A.A. Koelmans, J. Harmsen (Wageningen Universiteit), P. Korytar, I. Velzeboer



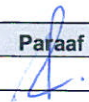
Titel

Nalevering van stoffen vanuit de waterbodern naar oppervlaktewater

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
RWS Waterdienst	1200348-000	1200348-000-ZKS-0001	112

Samenvatting

Met de komst van de Kaderrichtlijn Water en de invoering van de Waterwet wordt voor de beoordeling van aquatische systemen de focus gelegd op de kwaliteit van het oppervlaktewater. De vraag die hierbij aan de orde komt is in hoeverre de waterbodern als bron van verontreiniging optreedt, doordat nalevering van stoffen plaatsvindt. In deze studie is onderzocht, of nalevering van stoffen uit de waterbodern naar de waterkolom via diffusief transport optreedt en in welke mate dat dan gebeurt. Daarnaast is bekeken welke routinematige of specialistische methodieken geschikt zijn voor het bepalen van nalevering. Drie duidelijk van elkaar verschillende lokaties (IJmuiden, Afferdensche en Deestsche waarden, Kanaal Gent-Terneuzen) zijn bemonsterd. Verschillende meettechnieken zijn toegepast en experimenten zijn uitgevoerd om naleveringsfluxen van organische verbindingen (PAK, PCB), zware metalen en nutriënten te kwantificeren. Uit de resultaten volgt dat op alle onderzochte lokaties nalevering van stoffen op basis van diffusie optreedt, en in sommige gevallen mede bepalend is voor de waterkwaliteit en dus het halen van de KRW kwaliteitsdoelstellingen. Het gaat met name om fosfaat, arseen, zink, lood, nikkel en een aantal PAK- en PCB-verbindingen. Op de drie onderzochte lokaties treedt in het oppervlaktewater overschrijding op van de KRW-norm voor PAK's die vooral wordt veroorzaakt door de nalevering van sediment-gebonden contaminanten. Voor het bepalen van fluxen op basis van diffusie is het noodzakelijk gebleken om een indruk te krijgen van de concentratiegradiënt over oppervlaktewater en sediment. Dit geldt zowel voor organische contaminanten, zware metalen en nutriënten. Van groot belang is de redox-gevoeligheid van stoffen, met name bij overgangen tussen zuurstofhoudende en zuurstofloze condities. Dit gegeven maakt dat geen van de gebruikte "routinematige" technieken in staat bleek te zijn om een betrouwbare indruk te geven van diffusieve nalevering. Van de "gespecialiseerde" technieken bleken passieve sampling (IVPS), Empore disk, SOFIE en modelinstrumenten geschikt. Het is van belang om te achterhalen in hoeverre nalevering als gevolg van resuspensie een rol speelt in de totale nalevering van waterboderns. Deze aandacht voor het zogenaamde "fysische spoor" dient prioriteit te krijgen. Daarnaast is het van belang om te investeren in het toepasbaar maken van de geselecteerde specialistische methoden voor meer routinematig gebruik en de opschaling naar andere lokaties.

Versie	Datum	Projectleider	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	2009-02-24	C.A. Schipper		D. Vethaak		T. Schilperoort	

Status
definitief

Inhoud

1	Inleiding	7
1.1	Aanleiding	7
1.2	Opzet en doelstellingen van het project	8
1.3	Leeswijzer rapport	10
2	Meetcampagne 2007	11
2.1	Lokatiekeuze en –beschrijving	11
2.2	Bemonstering en meetmethoden	13
2.2.1	Sedimenten en poriewater	13
2.2.2	Biota	15
2.2.3	Te meten naleveringsprocessen en parameters	15
3	Resultaten meetcampagne	19
3.1	Systeemkarakteristieken	19
3.2	Organische contaminanten	20
3.2.1	Concentraties in poriewater	20
3.2.2	Concentraties in oppervlaktewater	23
3.3	Meting van fluxen	24
3.4	Accumulatie in biota	27
3.5	Metalen	28
3.5.1	Zwakke extracties	28
3.5.2	AVS-SEM	30
3.5.3	Gradiënten	31
3.5.4	Uitputtingsexperiment	33
4	Interpretatie van de metingen	35
4.1	Organische microverontreinigingen	35
4.1.1	Concentratiegradiënten	35
4.1.2	Fluxen in het veld	37
4.2	Invloed van bioturbatie	40
4.3	Metalen	40
4.4	Opschaling van monsters naar lokaties	45
4.4.1	Voorbeeldberekening overschrijding KRW norm	45
4.4.2	Voorbeeld modelmatige berekening van naleveringsfluxen	47
5	Conclusies	49
5.1	Vindt nalevering plaats?	49
5.2	Geschiktheid van methoden voor fluxbepaling	49
5.2.1	Methoden voor routinematige toepassingen	50
5.2.2	Specialistische methoden	50
5.3	Aanbevelingen	51
6	Referenties	53

Bijlage(n)

A Sediment systeemp parameters	57
A.1 Organisch stofparameters	57
B Methodes en meetresultaten van HOC's	59
B.1 Totaalgehaltenes PAK's, PCB's en PBDE's in sediment en zwevend stof	59
B.2 Partiële extractie met Tenax	66
B.3 Vrij opgeloste concentraties PAK's, PCB's en PBDE's in oppervlaktewater	69
B.4 IVPS resultaten voor PAK's, PCB's met IVPS – concentraties in poriewater en (de)sorptie-isothermen	70
B.5 Concentraties PAK's en PCB's in poriewater gemeten met POM-SPE	77
B.6 Analyse van gehaltenes PCB's en PBDE's in Biota ; berekening BSAF en BCF	77
B.7 Fluxmetingen	81
C Resultaten voor metalen	85
C.1 Gehaltenes van metalen in sedimenten en zwevend stof	85
C.2 Resultaten van AVS-SEM metingen	87
C.3 Zwakke extractie van metalen	88
C.4 Concentratieprofielen gemeten met SOFIE voor ADW, BHIJ1 en BHIJ6	88
C.5 Steady state concentraties ADW. Gradiënten voor de bepaling van de diffusieve flux zijn bepaald m.b.v. lineaire trendlijnen.	89
C.6 CaCl ₂ - en gebiedseigen water extracties van ADW	91
C.7 Elementconcentraties (µg/l) tijdens het uitputtingsexperiment	92
D Effect bioturbatie op nalevering	93
E Modelmatige berekening van naleveringsfluxen	95
Vraagstelling en aanpak	95
E.1 Het model en de gebruikte gegevens	96
E.1 De resultaten	100
E.2 Referenties	104

Lijst van Symbolen

ADW	Afferdenschse en Deestsche Waarden
ANT	Antraceen
As	Arseen
AsO ₄	Arsenaat
AVS	Acid Volatile Sulphide
BAA	Benzo(a)antraceen
BAP	Benzo(a)pyreen
BBF&BKF	Benzo(b)fluorantheen & Benzo(k)fluorantheen
Bbk	Besluit bodemkwaliteit
BC	Black Carbon ("roet")
BCF	Bioconcentratiefactor
BGHIP	Benzo(ghi)peryleen
BHIJ	Buitenhaven IJmuiden
BSAF	Biota-Sediment Accumulatiefactor
CaCl ₂	Calciumchloride
Cd	Cadmium
CHR	Chryseen
CO ₃	Carbonaat
Cr	Chroom
Cu	Koper
CV	Variatiecoëfficiënt
C _{wP}	Vrij opgeloste concentratie in poriewater
C _{wW}	Vrij opgeloste concentratie in oppervlaktewater
DBAHA	Dibenzo(ah)antraceen
DM	Dry matter (droge stof)
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOM	Dissolved Organic Matter
EGV	Elektrisch geleidingsvermogen
EKR	Ecologische Kwaliteitsratio

Fe	IJzer
FEN	Fenanthreen
FeS	IJzersulfide
FLE	Fluoreen
FLU	Fluorantheen
GCT	Goede Chemische Toestand
GEP	Goed Ecologisch Potentieel
GET	Goede Ecologische Toestand
HBCD	Hexabroomcyclododecaan
HCO ₃	Bicarbonaat
HNO ₃	Salpeterzuur
HOC	Hydrofobe Organische Contaminanten
IND	Indeno(123cd)pyreen
IVPS	In-Vitro Passive Sampling
KGT	Kanaal van Gent naar Terneuzen
K _L	Massa overdrachtscoëfficiënt [$m \cdot d^{-1}$]
K _{OC}	Organische koolstof verdelingscoëfficiënt [$ml \cdot g^{-1} \text{ org.koolstof}$]
K _{OW}	Organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënt [$ml \cdot g^{-1}$]
KRW	Kaderrichtlijn Water
Mg	Magnesium
MKN	Milieukwaliteitsnorm
Mn	Mangaan
MTR	Maximaal Toegelaten Risico
MWTL	Monitoring van de Waterstaatkundige Toestand des Lands
NAF	Naftaleen
NH ₄	Ammonium
Ni	Nikkel
NO ₃	Nitraat
OM	Organic Matter (organische stof)
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
Pb	Lood

PBDE	Polybroomdifenylothers (behorend tot gebromeerde brandvertragers)
PCA	Principal Components Analysis (Hoofdcomponentenanalyse)
PCB	Polychloorbifenylen
PDMS	Polydimethylsiloxaan
PO ₄	Fosfaat
POM	Polyoxymethyleen
PRC	Performance Reference Compound
PYR	Pyreen
RS	Sampling rate (bemonsteringssnelheid)
RWS	Rijkswaterstaat
s.d.	standaard deviatie
SEM	Simultaneously Extracted Metals
SGBP	Stroomgebiedbeheerplan
SO ₄	Sulfaat
SOFIE [®]	Sediment Or Fauna Incubation Experiment
SOM	Soil Organic Matter
SPE	Solid Phase Extraction
TOC	Total Organic Carbon
V&W	Verkeer en Waterstaat
Wbb	Wet bodembescherming
WD	Waterdienst
WUR	Wageningen Universiteit en Researchcentrum
Zn	Zink
ZS	Zwevend stof (suspended solids)

Summary

The advent of the Water Framework Directive and the introduction of the Water Act will place the focus of the assessment of aquatic systems on the quality of surface water. This raises the question of the extent to which aquatic sediments act as a source of pollution due to the release of substances. This study examines whether substances are released from aquatic sediments to the water column by means of diffusive transport, and the degree to which this occurs. It also considers what routine or specialist methods are available to measure this subsequent release of substances.

Three very different locations (IJmuiden, the Afferdensche and Deestsche Waarden, and the Ghent-Terneuzen Canal) were sampled. A range of measuring techniques were used, and experiments were conducted to quantify emission fluxes of organic compounds (PAHs, PCBs), heavy metals and nutrients.

The results showed that substances are released by diffusion at all locations, and that in some cases they partially determine water quality, and thus compliance with WFD quality objectives. The main substances are phosphate, arsenic, zinc, lead, nickel and a number of PAH and PCB compounds. At the three locations examined, PAH levels in surface water exceed the WFD limit, mainly as a result of the release of sediment-bound contaminants.

It was found that, in order to determine fluxes on the basis of diffusion, some idea of the concentration gradient over surface water and sediment is needed. This applies equally to organic contaminants, heavy metals and nutrients. The redox-sensitivity of substances, particularly at the transition between oxic and anoxic conditions, is very important. As a result, none of the 'routine' techniques used was capable of giving a reliable impression of diffusive emissions. Passive sampling (IVPS), Empore disk, SOFIE and modelling instruments were the most suitable of the 'specialist' techniques.

It is important to establish the extent to which emissions due to resuspension play a role in total emissions from aquatic sediments. Such a focus on the 'physical pathway' should be given priority. It is also important to invest in making the specialist methods selected more suitable for routine application, and in scaling up to other locations.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

De Nederlandse waterbodem is verontreinigd geraakt door activiteiten in het verleden. Ten gevolge van emissies van stoffen (zware metalen, organische microverontreinigingen, nutriënten) vanuit diverse bronnen werd het oppervlaktewater verontreinigd. De verontreinigende stoffen werden vanuit de waterfase getransporteerd naar het zwevend stof en door bezinking van dit materiaal ook naar de waterbodem. Mede als gevolg van de anaerobe toestand van de waterbodem, gepaard gaande met een relatief geringe afbraaksnelheid van organische microverontreinigingen en vastlegging van metalen als sulfiden, vond accumulatie plaats van diverse soorten verontreinigende stoffen.

De invoering van de Wvo (Wet Verontreiniging Oppervlaktewater) en andere beleidsmaatregelen, ook in Europees verband, hebben geleid tot sanering van de meeste puntbronnen. Daardoor is de kwaliteit van het water verbeterd en is het aandeel van de in het algemeen moeilijker aan te pakken diffuse bronnen belangrijker geworden. Met het schoner worden van het oppervlaktewater komt de vraag aan de orde in hoeverre nu de waterbodem als (diffuse) bron van verontreiniging gaat optreden, doordat het omgekeerde proces, nalevering van verontreinigende stoffen vanuit de waterbodem aan het bovenstaande water plaatsvindt. Deze vraag is versterkt naar voren gekomen als gevolg van de implementatie van de Kaderrichtlijn Water (KRW) (EU, 2000) en de komende invoering van de Waterwet (www.waterwet.nl).

In het KRW-proces zijn voor de vier Nederlandse stroomgebiedsdistricten op basis van diverse rapportages stroomgebiedbeheersplannen (SGBP's) opgesteld, waarin maatregelprogramma's zijn opgenomen om te komen tot een goede chemische toestand (GCT) en een goede ecologische toestand (GET), dan wel een goed ecologisch potentieel (GEP) van de watersystemen. De chemische doelstelling wordt gedefinieerd door middel van de milieukwaliteitsnormen (MKN, Engels: Environmental Quality Standards, EQS) voor de 33 aangewezen prioritaire stoffen. Voor de overige stoffen die relevant (kunnen) zijn voor de waterkwaliteit zijn geen chemische normen (concentratiewaarden) opgenomen, maar deze vallen onder de ecologische doelstelling. Deze doelstelling wordt gedefinieerd door de omschrijving van de GET voor natuurlijke wateren en het GEP voor kunstmatige of sterk gemodificeerde wateren.

De KRW zal worden verankerd in de Waterwet. In deze wet wordt de bestaande wet- en regelgeving op het gebied van waterbeheer goeddeels geïntegreerd. De huidige Wbb-systematiek (Wet Bodembescherming, waarvan o.a. de richtlijn Nader Onderzoek deel uitmaakt) wordt zodanig aangepast, dat deze goed in de Waterwet past. Hierin zal ook een toetsingskader voor de waterbodems worden opgenomen. Onder de Waterwet kunnen vanuit de vastgestelde gebruiksfuncties van het watersysteem diverse (chemische en ecologische) doelstellingen voor de waterkwaliteit worden gesteld.

Om keuzes te maken bij het opstellen van maatregelprogramma's in de Waterwet, dienen de oorzaken van waterkwaliteitsproblemen goed te worden geanalyseerd. Nalevering van verontreinigende stoffen als mogelijke oorzaak van de kwaliteitsproblemen zal in het toetsingskader waterbodems een belangrijke plaats innemen. Indien nalevering optreedt, kan dit resulteren in een verminderde waterkwaliteit en risico's voor het ecosysteem, of voor de menselijke gezondheid. Om meer inzicht in deze problematiek te krijgen is het hier gerapporteerde project opgezet.

1.2 Opzet en doelstellingen van het project

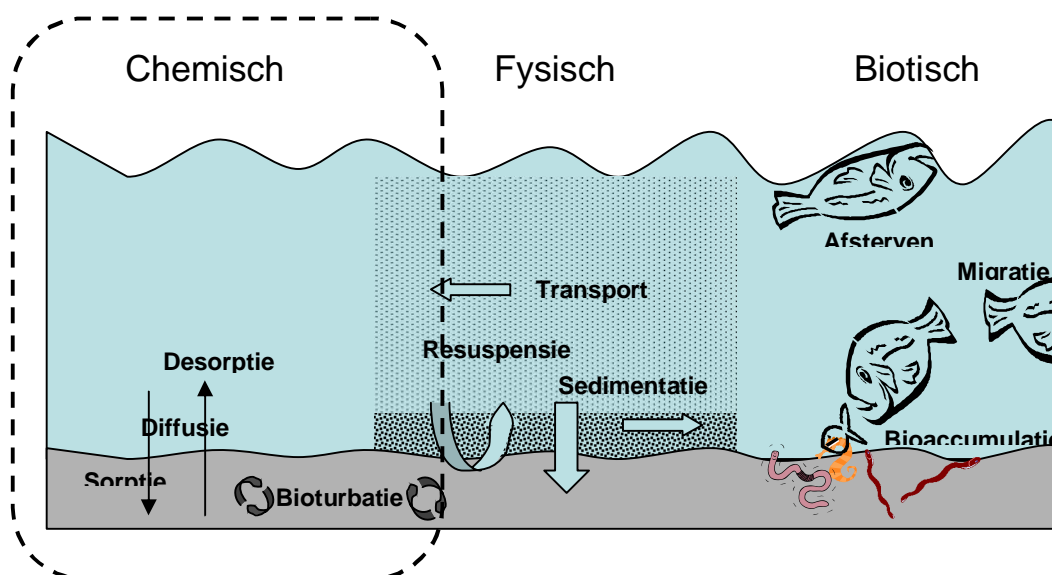
Het project is in 2006 op initiatief van RIZA en RIKZ gestart met een verkenning van de diverse naleveringsprocessen, de ontwikkeling van een strategie om de ernst (gevolgen) van de nalevering van stoffen uit de waterbodem te bepalen en een inventarisatie van (bestaande) methoden om deze te kwantificeren. De resultaten zijn beschreven in twee deelrapporten: 'Een literatuurstudie naar processen' (de Lange et al., 2006a) en 'Beoordelingsstrategie om nalevering te meten' (de Lange et al., 2006b). Vervolgens is in overleg met specialisten van TNO, WL, RIZA, RIKZ en WUR een keuze gemaakt voor de inrichting van de meetcampagne 2007 (de Lange et al., 2007). Deze keuze wordt hieronder nader toegelicht. De argumentatie voor de lokatiekeuze (vastgesteld in enkele workshops) staat vermeld in hoofdstuk 2.

In het najaar van 2007 is de meetcampagne uitgevoerd. Vervolgens zijn enkele workshops gehouden waarbij de resultaten binnen het projectteam en met Rijkswaterstaat Waterdienst zijn bediscussieerd en geëvalueerd. In september 2008 zijn de uitkomsten en de betekenis voor het toekomstige beleid besproken met de Waterdienst en enkele regionale diensten van Rijkswaterstaat. In het huidige rapport is geen search gedaan naar vergelijkbaar onderzoek óf resultaten van onderzoek van anderen.

In de loop van het hierboven beschreven proces is het project overgeplaatst naar het nieuw gevormde instituut Deltares, waarin RIZA, RIKZ, WL en de bij het project betrokken afdeling van TNO zijn opgenomen. In het projectteam participeren voorts Wageningen Universiteit, Alterra en Imares. De Waterdienst heeft sinds deze reorganisatie een begeleidende rol bij het project vervuld.

In het deelrapport 'Een literatuurstudie naar processen' (de Lange et al., 2006a) wordt onderscheid gemaakt in drie 'sporen' van nalevering: het 'chemische', 'fysische' en 'biotische' spoor (zie figuur 1.1). Onder het 'chemische spoor' van de nalevering wordt het stoftransport door diffusie via de opgeloste fase vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater begrepen¹; onder het 'fysische spoor' valt het stoftransport dat optreedt ten gevolge van de verplaatsing van gesuspendeerde deeltjes; onder het 'biotische spoor' wordt verstaan het vrijkomen van verontreinigende stoffen na het afsterven van biomassa (benthische macrofauna, vissen, waterplanten) waarin deze stoffen zijn geaccumuleerd.

¹ Feitelijk is deze term niet helemaal zuiver, omdat de bij dit spoor betrokken processen grotendeels fysisch (kwelstroming, diffusie, dispersie, ...), of fysisch-chemisch (adsorptie, desorptie, oplosbaarheid, speciatie, ...) van aard zijn.



Figuur 1.1 Drie sporen voor onderzoek naar nalevering van stoffen uit waterbodems: chemisch, fysisch en biotisch spoor

Wat betreft het biotische spoor is al bij aanvang van het project besloten dit niet gedetailleerd uit te werken. Wel zijn er in enkele gevallen waarbij er voldoende materiaal kon worden bemonsterd, oriënterende metingen verricht.

Wat betreft het fysische spoor (deeltjestransport) was het oorspronkelijk wel de bedoeling dit in het project mee te nemen, maar ten gevolge van beperkingen in tijd en geld is naderhand besloten hiervan af te zien, met uitzondering van enkele karakteristieken (deeltjesgrootteverdeling, contaminantgehalte) van het zwevend stof. Anderzijds kan het stoftransport vanuit gesuspendeerde deeltjes naar het omringende oppervlaktewater volgens de definities die in dit rapport worden gehanteerd, worden beschouwd als vallend onder het chemische spoor.

Het aandeel van het fysische spoor in termen van verontreinigingsfluxen, hoewel niet meegenomen in dit project, is – zeker in stromende systemen – echter zeer groot. Dit blijkt alleen al uit de hoeveelheden aan verontreinigende stoffen die in de gesuspendeerde deeltjes aanwezig zijn, vergeleken met de hoeveelheden van deze zelfde stoffen in het (gefilterde) oppervlaktewater. In verband hiermee zijn uiteraard ook erosie- en sedimentatieprocessen in het rivierengebied van groot belang. Deze aspecten zullen echter in andere projecten (moeten) worden onderzocht.

In het chemische spoor is alleen gekeken naar de chemische en biologische beschikbaarheid van stoffen (activiteit) in combinatie met diffusief transport. Transport door advectieve stroming (bijv. kwel) is buiten beschouwing gelaten.

Bij verontreinigd sediment is er in beginsel sprake van nalevering van stoffen naar water, als er een concentratiegradiënt aanwezig is, waarbij de concentraties in het poriewater hoger zijn dan in het bovenstaand water. Het concentratieverschil is dan ook de drijvende kracht voor diffusief transport van stoffen van sediment naar water. In het sediment worden verontreinigingen door middel van verschillende processen getransporteerd naar het sediment-water grensvlak en van daaruit naar het water. De nadruk is gelegd op de vorm van nalevering van stoffen uit de waterbodem naar het oppervlaktewater die door een verschil in vrij opgeloste concentraties wordt gedreven.

Transport van stoffen uit de waterfase naar de sedimentfase kan ook plaatsvinden. Uit het feit dat het sediment is verontreinigd, kan worden geconcludeerd dat dit proces ook in het verleden is opgetreden. Dit transport treedt op, als de waterfase nog steeds verontreinigd wordt, bijv. door lokale hotspots of puntbronnen, of door aanvoer van verontreinigingen uit bovenstroomse bronnen, waardoor er een concentratiegradiënt richting sediment bestaat. Transport van stoffen via de 'chemische route' in de liggende waterbodem is traag. Dit transport kan worden versneld door water en/of sediment beweging of resuspensie tengevolge van o.a. storm, scheepvaart, baggeren en bioturbatie. Vertraging kan optreden, als de afgiftesnelheid van stoffen van sediment naar de waterfase gelimiteerd is door trage diffusie (als gevolg van adsorptie- en desorptieprocessen) binnen in het deeltje.

De experimentele opzet van het project was gebaseerd op de oorspronkelijke onderzoeksdoelstelling, te weten de nalevering via de verschillende relevante transportroutes te identificeren en waar mogelijk te kwantificeren, alsmede inzicht te verschaffen in de mate waarin de nalevering van stoffen uit de waterbodem leidt tot overschrijding van de chemische normen of ecologische doelstellingen van de KRW (GCT, GET, GEP). Met de beschikbare middelen was het echter niet mogelijk om statistisch verantwoorde uitspraken te doen over de mate van nalevering op lokatieniveau. De doelstelling is daarom aangepast naar:

(1) Het beantwoorden van de vraag of er op de plaatsen van monstername nalevering optreedt, of op kan treden en zo ja, wat de grootteorde van deze nalevering is. De uitspraken over het optreden van nalevering worden dus gedaan op het niveau van individuele monsters en niet op het niveau van de onderzochte lokaties.

(2) Het beoordelen welke (meet)methoden geschikt zijn om de nalevering te kwantificeren, inclusief de daarbij optredende kennishiaten. Daarbij maken we onderscheid tussen:

- Meetmethoden die voldoende gestandaardiseerd of te standaardiseren zijn voor een min of meer routinematige bepaling
- Andere meetmethoden die ingezet kunnen worden voor een 'state-of-the-art' bepaling van nalevering.

1.3 Leeswijzer rapport

De aanleiding en opzet/doel van het onderzoek staat in hoofdstuk 1 beschreven. De aanpak en de keuze voor lokaties en methodieken in de meetcampagne zijn beschreven in hoofdstuk 2. De resultaten worden besproken in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 is de interpretatie van de meetresultaten weergegeven, gericht op de doelstellingen van het project. Hoofdstuk 5 geeft een samenvattende beschouwing van de mate waarin de doelstellingen zijn bereikt en geeft aan welke route gewenst is om de geconstateerde kennishiaten in te vullen.

2 Meetcampagne 2007

2.1 Lokatiekeuze en –beschrijving

De criteria voor de selectie van lokaties voor de in 2007 uitgevoerde meetcampagne, zijn als volgt geformuleerd:

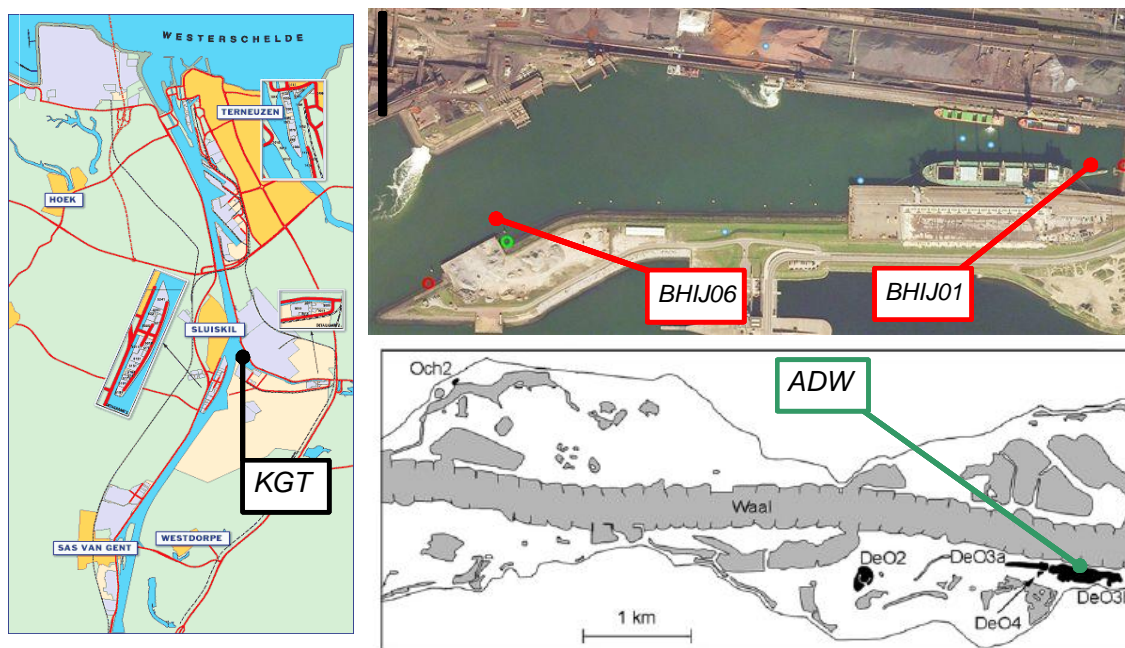
- Nalevering vanuit waterbodems dient een potentieel knelpunt op te leveren voor het bereiken van de KRW-doelstellingen;
- De lokaties dienen een breed beeld te geven van de naleveringsproblematiek in relatie tot de zoete, brakke en zoute watertypen;
- Bij voorkeur zijn er van de lokaties al gegevens beschikbaar in het kader van oriënterende en nadere onderzoeken in het Saneringsprogramma Rijkswateren;

Op basis van deze criteria en de doelstellingen van het project zijn de lokaties gekozen en is een definitieve keuze gemaakt voor de inrichting van de meetcampagne, met een per lokatie geïdentificeerde focus van de meetstrategie (de Lange et al., 2007). De gekozen lokaties zijn:

- De zoetwaterlokatie Afferdensche en Deestsche Waarden (KRW-M5 ondiep stilstaand water);
- De brakwaterlokatie met intensieve scheepvaart Kanaal Gent-Terneuzen (KRW-M30 zwak brakke wateren);
- De zoutwaterlokatie in de zeehaven 'Buitenhaven IJmuiden' (KRW-K2; estuarium met matig tijverschil).

Representativiteit

Met deze selectie is al een belangrijke variatie van verschillende soorten waterbodems en watertypen ingebracht, maar de gekozen onderzoekslokaties vertegenwoordigen slechts enkele van de totale lijst aan KRW-watertypen. Er kunnen / zullen zich daarom situaties voordoen die niet met deze drie lokaties worden afgedekt. De verkregen monsters zijn bovendien slechts een momentopname. De temporele en ruimtelijke variatie in de drie lokaties zijn in dit project niet of nauwelijks in beeld gebracht. In figuur 2.1 zijn de drie gekozen onderzoekslokaties weergegeven.



Figuur 2.1 Meetlokaties in de verschillende onderzoeksgebieden.

Specifieke kenmerken voor de geselecteerde lokaties zijn:

Afferdensche en Deestsche Waarden (ADW)

De uiterwaardplas is rond 1930 gegraven. De plas (O3B) ligt aan de zuidoever van de Waal (coördinaten 51° 53' 35" NB, 5° 39' 46" OL), die – mede ten gevolge van de aanwezigheid van een 'drempel' - frequent wordt overstroomd (ca 50 tot 150 dagen per jaar). Het is een gemiddeld ca. 1 meter diepe plas met een afmeting van rond de 2 hectare. De waterbeheerder van de plas is RWS. De uiterwaardplas wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van zoet, troebel water met een relatief hoge verontreinigingsgraad van het sediment. Er is slechts in zeer beperkte mate sprake van stroming; wel treedt er periodiek inundatie, c.q. variatie in het waterpeil op, leidend tot variërende redoxcondities die van invloed kunnen zijn op de flux van verontreinigende stoffen (metalen, PAK's en PCB's). Op deze lokatie richt het onderzoek zich daarom vooral op het kwantificeren van diffusiefluxen uit de waterbodem (poriewater) naar de waterkolom onder invloed van concentratiegradiënten tussen waterbodem en oppervlaktewater.

Kanaal Gent-Terneuzen (KGT)

Het Kanaal Gent-Terneuzen strekt zich vanaf de Westerschelde uit via Zeeuws Vlaanderen (Nederland) tot diep in Vlaanderen (België). Langs het kanaal liggen tussen Terneuzen en Gent verschillende woonkernen en een groot aantal industrie- en haventerreinen. De totale lengte is 32 kilometer waarvan 14 kilometer in Nederland. RWS is zowel vaarwegbeheerder als waterkwaliteitsbeheerder. Het kanaal is in gebruik als scheepvaartverbinding van en naar de havens van Gent. De nautische diepte van de vaargeul bedraagt ca. 13 tot 15 meter, met een breedte van 60 meter, bij een totale kanaalbreedte van 112 meter. Het kanaal is in 2007-2008 door baggerwerk op nautische diepte gebracht. Het naleveringsonderzoek heeft plaatsgevonden ter hoogte van Sluiskil (coördinaten 51° 16' 43" NB, 3° 50' 30" OL) op 24 en 25 september 2007, voordat dit tracé is gebaggerd. Het kanaal wordt gescheiden van de Westerschelde door een sluisencomplex bij Terneuzen, waardoor er nauwelijks sprake is van

verval. Wel is het een brak water lokatie (saliniteit 2.5), met een geringe stroming in de richting van de Westerschelde. Verschillen met de lokatie ADW zijn voorts een grotere waterdiepte en een veel hogere dynamiek ten gevolge van intensieve scheepvaart. Dit betekent dat opwerveling van sediment mogelijk een veel grotere rol speelt bij de uitwisseling tussen sediment en water. Ook treden daardoor grote variaties op in gehalten zwevend stof. In het onderzoek is daarom ook de bemonstering van zwevend stof (op drie dieptes) betrokken voor de bepaling van gehalten aan organische contaminanten (PAK's, PCB's, HBCD, PBDE's).

Buithaven IJmuiden (BHIJ)

De Buithaven IJmuiden is gelegen aan de Noordzeezijde van het Noordzeekanaal, buiten de sluisen van IJmuiden en is daarmee een zout-waterlokatie. De directe verbinding met de Noordzee maakt het een ideale aan- en afvoerhaven voor de ter plaatse aanwezige staalindustrie (coördinaten 52° 28' 21" NB, 4° 36' 31" OL / 52° 28' 21" NB, 4° 36' 31" OL). De lengte van de zeehaven bedraagt ca 2,6 kilometer, de breedte 180 tot 540 meter. De diepte varieert tussen 12 en 18 m.

Het onderzoek richt zich hier - evenals bij de lokatie ADW - vooral op het kwantificeren van fluxen van opgeloste stoffen uit de waterbodem (poriewater) naar de waterkolom. In de Buithaven IJmuiden worden zeer hoge gehalten aan PAK's aangetroffen, waarbij er een duidelijke gradiënt in de PAK-gehalten in sediment over de lengte van de haven verwacht wordt. Om die reden is ervoor gekozen om op zes punten langs die gradiënt monsters van het sediment te nemen, met speciale aandacht voor concentratieverschillen in de diepte. In figuur 2.1 zijn de twee uiterste monsternamenpunten (BHIJ01 en BHIJ06) aangegeven; de overige lagen daar tussenin. Bij een lokatie als deze kan men ook verontreiniging met (zware) metalen verwachten.

Bij de bespreking en evaluatie van de resultaten wordt meer gedetailleerd ingegaan op de diverse aspecten van de drie onderzochte lokaties. Meer over de onderzoeksopzet en hoe de metingen daarmee samenhangen is te lezen in hoofdstuk 2.3 en 2.4.

2.2 Bemonstering en meetmethoden

2.2.1 Sedimenten en poriewater

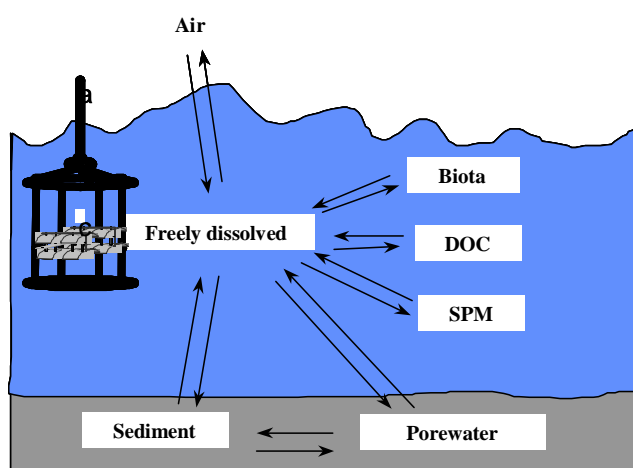
De bemonsteringen op de KGT-lokatie zijn door de meetdienst van RWS Dienst Zeeland uitgevoerd; de bemonsteringen op de BHIJ-lokatie door de meetdienst van RWS Dienst IJsselmeergebied. De uiterwaardplas ADW is door WUR bemonsterd. Figuur 2.2 geeft een impressie van de monsternamen op de drie lokaties. Bij de veldmetingen waren steeds meerdere personen van het projectteam aanwezig. Bij de opdrachtnemer(s) was op elke bemonsteringslokatie een meetcoördinator aangewezen die de voortgang bewaakte en communiceerde naar het projectteam.



Figuur 2.2 Impressies monsternamen op de lokaties ADW, KGT en BHIJ (van links naar rechts)

Bemonstering van het sediment is uitgevoerd met een Ekman happer en Uwitec corer in ADW en met de boxcorer en Uwitec corer op de andere lokaties. Voor de bepaling van totaal gehalten aan zware metalen en organische verontreinigingen (PAK's, PCB's, PBDE's) is de bovenste 10 cm in drie verschillende segmenten, 0-2, 2-5 en 5-10 cm, geanalyseerd. Voor de bepaling van vrij opgeloste concentraties van organische stoffen in poriewater is de toplaag (0-5 cm) bemonsterd. De monsters zijn gekoeld opgeslagen. Op de lokaties KGT en BHIJ (sublokaties 1 en 6) zijn met een doorstroomcentrifuge zwevend-stofmonsters verzameld, op verschillende dieptes. In deelmonsters van alle sediment- en zwevend stof monsters zijn chemische analyses voor de verschillende parametergroepen uitgevoerd.

Op alle lokaties zijn gedurende een periode van zes weken passieve samplers met zes siliconenrubbers uitgehangen (zie Figuur 2.3). Uit de opgenomen hoeveelheden stoffen zijn de vrij opgeloste concentraties van organische microverontreinigingen in de waterfase bepaald. Verder is op elke lokatie een bemonstering voor benthos uitgevoerd, waarbij de biomassa van schelpen, wormen en muggenlarven is vastgesteld. In de verzamelde biota monsters zijn gehalten aan PCB's en PBDE's bepaald.



Figuur 2.3 Schematische weergave van de passieve sampling methode
Deze methode maakt gebruik van de absorptie van organische verontreinigingen (zoals PAK's, PCB's, etc.) in siliconen rubber, waaruit via de verdelingscoëfficiënten de vrij opgeloste concentraties van organische verontreinigingen kunnen worden berekend.

2.2.2 Biota

Benthische ongewervelden zijn bemonsterd om een indruk te krijgen van de naleveringsroute via biota. Per lokatie zijn de dominant aanwezige groepen verzameld; op lokatie BHIJ01 zijn geen biota aangetroffen. De hoeveelheid beschikbare biota was voor alle lokaties erg gering, waardoor niet alle analyses uitgevoerd konden worden. Er is gekozen voor alleen analyse van de PCB's, PBDE's en HCBd. Voor de beschikbare monsters zijn de Biota Sediment Accumulatie Factor (BSAF) en de BioConcentratie Factor (BCF) berekend. Zie bijlage B.6 voor beschrijving en resultaten. De BSAF wordt vaak gebruikt om de accumulatie van hydrofobe organische contaminanten (HOC) in biota ten opzichte van concentraties in het sediment te kwantificeren (zie bijvoorbeeld Moermond et al., 2004, 2005). De BCF is een maat om het gehalte van een contaminant in een organisme te relateren aan het gehalte in het omringende water, en geeft de mate van bioconcentratie weer.

2.2.3 Te meten naleveringsprocessen en parameters

Zoals vermeld in 1.3 zijn de doelstellingen van het project: (1) Het beantwoorden van de vraag of er op de plaatsen van monsternamen nalevering optreedt, of op kan treden, en zo ja, hoe groot deze nalevering is en (2) het beoordelen welke (meet)methoden geschikt zijn om de nalevering te kwantificeren, inclusief de daarbij optredende kennishiaten.

Meer specifiek was de meetcampagne erop gericht antwoord te geven op de volgende vragen:

- In welke situatie kan nalevering een probleem vormen? (doelstelling 1)
- Welke verontreinigende stoffen dienen te worden gemeten en in welk compartiment? (doelstelling 1)
- Welke methodieken zijn voor de betreffende lokatie toepasbaar? (doelstelling 2)
- Is de betrouwbaarheid van de meetmethode voldoende om een beeld te krijgen van de invloed van de naleveringsprocessen? (doelstelling 2)

Om de nalevering van stoffen uit sediment aan de waterfase, of de oplading van sediment met stoffen uit de waterfase te bepalen, moet o.a. duidelijk worden hoe de verdeling van de individuele stoffen over de vaste en de opgeloste fase zich verhouden. Transport, zowel advectief als diffusief, speelt zich af in de opgeloste fase.

De toegepaste meetmethodes zijn geselecteerd op basis van een eerder literatuur onderzoek (de Lange et al, 2006a; de Lange et al., 2006b) en veelal gericht op het bepalen van het verschil in vrij opgeloste concentratie tussen het oppervlaktewater en het poriewater in het sediment. Daarnaast zijn sediment-water fluxmetingen uitgevoerd onder laboratoriumcondities. Het onderzoek richtte zich - afhankelijk van de lokatie - op organische microverontreinigingen (PAK's, PCB's, PBDE's) en een aantal zware metalen.

Op de drie lokaties (ADW, KGT, BHIJ) zijn in totaal acht sublokaties bemonsterd. In het meetplan (de Lange et al., 2007) is opgenomen waar op de bovengenoemde lokaties is gemeten, welke methoden zijn toegepast, op welke diepte en in welke matrix. Voor alle parameters is een overzicht gemaakt van de hoeveelheden te bemonsteren materiaal en de benodigde apparatuur. Gegevens betreffende de bemonsteringsdatum, -tijd en -lokatie van de ca. 600 monsters en de ca. 5500 analyseresultaten zijn opgeslagen in een Excel database.

Bij de selectie meetmethoden is onderscheid gemaakt tussen methoden voor organische stoffen en voor metalen.

Organische Stoffen

- 1 Berekening van poriewaterconcentraties uit het totaalgehalte en TOC-gehalte in sediment en K_{oc} -waarden voor absorptie door amorf organische stof. Deze berekening gaat uit van evenwicht, volledige beschikbaarheid van de contaminanten in het sediment en een gelijke K_{oc} voor alle sedimenten en het ontbreken van andere sorptieprocessen zoals adsorptie aan gecondenseer, hard organisch materiaal zoals zgn. black carbon of kerogeen materiaal. Deze methode leidt tot een zekere overschatting van de risico's. Het is echter de enige mogelijkheid om aan te sluiten bij het huidige op de Wbb gestoelde beleid waarbij wordt getoetst op totaalgehaltenes.
- 2 Voor de Tenax-methode is onderzocht welk gehalte in het sediment snel afgegeven kan worden aan de waterfase. Dit vertegenwoordigt het makkelijk desorbeerbare gehalte van organische contaminanten, dat verondersteld wordt in evenwicht te zijn met het omringende poriewater. Met de Tenax-extractie is het gehalte gemeten dat in zes uur extractie het sediment verlaat. Dit gehalte is bij benadering gelijk aan 50% van het gehalte geabsorbeerd aan amorf organisch materiaal (Cornelissen et al., 2001). Met K_{OC} waarden voor absorptie door amorf organisch materiaal kan een schatting gemaakt worden van evenwichtsconcentraties in poriewater. Tweemaal de waarde verkregen met de zes uur Tenax-extractie wordt gezien als het maximaal biologisch beschikbare gehalte, of het gehalte dat binnen een jaar opneembaar is voor veel (water)bodemorganismen (Cornelissen et al., 1998).
- 3 Vrij opgeloste gehaltenes worden bepaald met passieve sampling technieken, waarbij een referentiefase (meestal polymeren, polyethyleen, siliconen, polyoxymethyleen, etc.) met oppervlaktewater of sediment in evenwicht wordt gebracht. De gehaltenes in de referentiefase zijn een maat voor de vrij opgeloste concentratie en kunnen na calibratie worden berekend. Als wordt uitgegaan van sediment, dan wordt de vrij opgeloste concentratie in het poriewater C_{WP} verkregen. Als wordt uitgegaan van oppervlaktewater, dan wordt de vrij opgeloste concentratie in poriewater, C_{WW} , verkregen. Hiermee is de drijvende kracht voor diffuus transport tussen sediment en water gekwantificeerd. Zie verder bijlage B.4. en 0.
- 4 Voorts zijn fluxmetingen uitgevoerd om een indruk te krijgen van de nalevering vanuit de waterbodem, die optreedt in een gestabiliseerde laboratoriumopstelling bij bijna-resuspensie condities. Hierbij wordt het water boven een sedimentkolom continu geëxtraheerd met een adsorberend materiaal dat is aangebracht op een C18-silica beladen schijf ('Empore disk'). De turbulentie is gelijk voor alle sedimenten en wordt zo ingesteld, dat geen zichtbare opwerveling van deeltjes plaatsvindt. De opname van stoffen in de Empore disk wordt in de tijd gevolgd (Koelmans et al. 2008).

Metalen

Om de actuele of potentiële chemische beschikbaarheid van metalen te onderzoeken, zijn vijf methoden toegepast:

1. Bepaling van gradiënten in ongestoorde 'mesocosms' (SOFIE[®])

Nalevering uit, of vastlegging van stoffen naar sediment, kan worden gekwantificeerd met een flux (bijvoorbeeld uitgedrukt in μg per m^2 per jaar). De drijvende kracht achter de diffusieve flux is de concentratiegradiënt. Voor metalen en andere redox-gevoelige componenten manifesteert deze gradiënt zich het sterkst over de eerste centimeters van de toplaag van het sediment. Voor zware metalen en nutriënten (NO_3 , SO_4 , PO_4) is voor een opzet gekozen,

waarbij in ongestoorde 'mesocosms' de totaal opgeloste fracties worden bepaald. Dit gebeurt onder de heersende redoxcondities in een 'SOFIE' cel (Sediment Or Fauna Incubation Experiment, SOFIE[®]; Vink, 2002). Het meten onder de heersende redoxcondities is hierbij essentieel, omdat de toetreding van zuurstof een zeer groot effect heeft op de speciatie van zowel zware metalen als nutriënten. Alleen op deze wijze wordt dus een betrouwbare indruk gekregen van de actuele situatie.

2. Zwakke extractie van het sediment met 0,01 M CaCl₂

Een bodemonmonster wordt onder een vaste verhouding van 1:10 geschud met een zoutoplossing (0,01 M Calciumchloride). Deze concentratie van die oplossing is gekozen om de concentratie in het bodemvocht te benaderen (Novozamsky et al., 1993). Het extract wordt geanalyseerd op zware metalen. Door het schudden verandert de redoxtoestand van het sediment, ongeveer zoals dat ook bij resuspensie, of op het grensvlak sediment-water zou kunnen worden verwacht. Daarom is de techniek in dit onderzoek gebruikt om het aandeel van de metalen te bepalen die onder deze omstandigheden vrij zouden kunnen komen.

3. Schudden van sediment met gebiedseigen water

Dezelfde procedure als bij calciumchloride, maar nu wordt het monster geschud met water uit het herkomstgebied van het sedimentmonster (meestal bovenstaand water). De gedachte hierachter is dat gebiedseigen water een bepaalde overeenkomst vertoont met de samenstelling van het poriewater. De zo verkregen concentraties zouden een maat kunnen zijn voor een veld-reële verdeling van een stof over vaste en opgeloste fase.

4. AVS-SEM methode

AVS-SEM is gebaseerd op het concept van metaalbinding aan sulfiden en is dus toepasbaar voor anoxische zones. Als er meer AVS (Acid Volatile Sulfide = vluchtige reactief sulfide) aanwezig is dan SEM (Simultaneously Extracted Metals = extraheerbare metalen, d.w.z. de som van Zn, Cu, Cd, Ni en Pb), dan is de biologische beschikbaarheid van metalen laag. Het basisprincipe is:

AVS/SEM >1: geen potentieel toxicologisch risico

AVS/SEM <1: wel potentieel toxicologisch risico

De methode extraheert simultaan zuur-vluchtige sulfiden en metalen. Als er meer sulfiden aanwezig zijn dan de som van de gemeten metalen, dan wordt verondersteld dat er voldoende bindingscapaciteit is om alle metalen te immobiliseren. In gereduceerd sediment kunnen metalen voor een aanzienlijk deel worden vastgelegd door sulfiden. Dit bindingsmechanisme kan worden gemeten met de AVS-SEM methode (zie ook bijv. Van Griethuysen, 2006). De methode is in de afgelopen jaren verfijnd door een normalisatie met de fractie organische stof uit te voeren.

5. Fluxmeting

Naast het vaststellen van stabiele concentratiegradiënten is ook een "uitputtingsexperiment" uitgevoerd met de SOFIE-cel[®] (Vink, 2002; 2009). Hierbij wordt de waterschijf boven het sediment permanent ontdaan van alle (labiele) metaalfracties met behulp van een sterk sorptiemedium (gemodificeerd IRC 718 Chelex) dat in een doorstroomcel is geplaatst. De concentratiegradiënt over het oppervlaktewater en poriewater in sediment krijgt hiermee een geforceerde, zeer steile vorm. Met het experiment wordt beoogd om te achterhalen:

- a Of nalevering überhaupt optreedt;
- b Hoe groot de labiele fractie is;

c Over welke tijdsperiode er nalevering plaatsvindt.
De meetopstelling is weergegeven in figuur 2.4 .



Figuur 2.4 Links: SOFIE-meetcel met ongestoorde sedimentkolom. Rechts: doorstroomcel met reactief sorptiemiddel Chelex. De bovenstaande waterschijf werd gedurende 30 minuten (drie maal het volume van de waterschijf) door de doorstroomcel geleid en zo ontdaan van de labiele metaalfractie.

3 Resultaten meetcampagne

3.1 Systeemkarakteristieken

De belangrijkste systeemkenmerken per monster(sub)lokatie worden in tabel 3.1 weergegeven.

Tabel 3.1 Systeemkarakteristieken

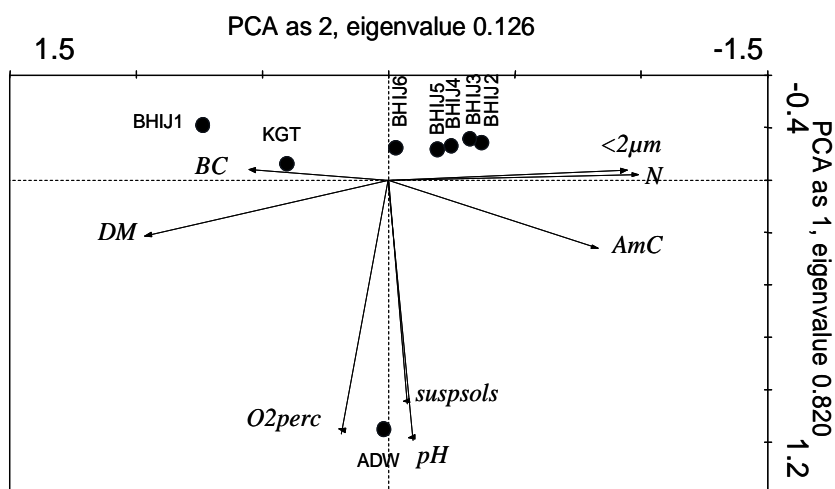
	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ02	BHIJ03	BHIJ04	BHIJ05	BHIJ06
<i>Oppervlaktewater</i>								
DOC (mg/l)	5,6	<5	6,7					6,8
pH	8,8	7,9	7,7	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9
Elektrisch geleidingsvermogen (mS/cm)	0,452	4,4	3938	3842	3589	3664	3614	3590
Turbiditeit (NTU)	1,9	4,7						
Chlorofyl a (µg/l)	8,7							
Zuurstof (%)	149	81	65	60	63	64	66	68
Zuurstof (mg/l)	14,6	7,51	5,2	4,7	5,1	5,1	5,3	5,5
Temperatuur (°C)	16,7	18,3	18,9	20,1	19,0	19,1	19,5	18,8
Zwevend stof (mg/l)	20	4	8					6
<i>Sedimentparamaters in % op DS</i>								
fractie < 2 µm	27,8	27,0	10,3	38,2	38,2	35,6	36,3	31,0
Fractie < 10 µm	41,5	34,5	14,3	52,9	53,9	50,9	51,6	44,0
Fractie < 16 µm	47,1	39,0	15,2	55,8	56,4	53,8	54,5	47,3
Fractie < 20 µm	50,1	41,9	15,6	56,5	57,4	54,6	55,7	48,5
Fractie < 50 µm	61,3	57,6	16,8	59,1	61,3	58,9	59,4	53,0
Fractie < 63 µm	62,6	59,4	17,1	59,2	61,8	59,4	59,9	54,1
Droge stof (DM) in nat monster	41,4	50,1	52,7	24,2	24,8	27,7	30,2	34,1
Organisch stof (OS)	5,88	5,24	3,55	6,74	6,71	6,41	6,84	7,02
Koolstof (C)	4,90	4,35	4,26	6,34	6,24	6,06	6,15	6,16
Stikstof (N)	0,31	0,20	0,12	0,41	0,44	0,40	0,38	0,36
Organisch koolstof (OC)	4,45	3,63	2,58	4,09	4,06	4,92	3,90	4,60
Black carbon (BC)	0,46	0,68	0,59	0,45	0,55	0,43	0,23	0,47
Amorf koolstof (AmC)	3,99	2,95	1,99	3,64	3,51	4,49	3,67	4,13

De sedimentkarakteristieken zijn vermeld in bijlage A.1. Bijlage A.1 bevat de methodes en resultaten van de chemische analyses van organische stoffen in sediment (bijlage B.1 en B.2), oppervlaktewater (bijlage B.3), poriewater (bijlage B.4 en 0) en metingen in macrobenthos (bijlage B.6). De resultaten van verschillende analyses voor metalen staan in bijlage C.

Hoe de drie lokaties (met zes sublokaties in BHIJ) van elkaar verschillen, is beoordeeld met behulp van multivariate statistiek (principal components analysis (PCA) ordinatie met Canoco). De PCA-ordinatie is een visueel hulpmiddel om te beoordelen hoe lokaties op elkaar lijken, of van elkaar verschillen. Lokaties die in het ordinatiediagram dicht bij elkaar liggen, lijken op elkaar; lokaties die ver van elkaar af liggen, verschillen van elkaar. Voor deze analyse zijn variabelen die sterk correleren weggelaten. EGV (elektrisch geleidingsvermogen als maat voor het zoutgehalte) is eveneens weggelaten. De verschillen in EGV zijn zeer

groot, wat erin resulteert dat ze de ordinatie zodanig beïnvloeden, dat andere patronen minder goed zichtbaar zijn.

Uit de PCA ordinatie (figuur 3.1) is af te leiden, dat de drie lokaties inderdaad van elkaar verschillen. De uiterwaardplas ADW ligt onder in het ordinatiediagram. Deze lokatie heeft een hogere pH, een hoger zuurstofgehalte en een hoger gehalte zwevend materiaal dan de andere lokaties. Sublokatie 1 van BHIJ wijkt erg af van de andere vijf sublokaties in de haven. Dit wordt met name veroorzaakt door een veel lager kleigehalte (fractie <math>< 2 \mu\text{m}</math>). De lokatie KGT ligt in de ordinatie tussen BHIJ sublokatie 1 en de overige vijf lokaties van BHIJ.



Figuur 3.1 PCA-ordinatie op basis van een subset van de systeemkenmerken. Richting en positie van variabelen is met een pijl aangegeven, de positie van de lokaties is met een dichte cirkel aangegeven. BC = black carbon; DM = dry matter; O2perc = percentage zuurstof; suspols = suspended solids; AmC = amorfe koolstof; N = stikstof

Uit deze resultaten kan geconcludeerd worden, dat de verwachte verschillen in systeemkenmerken tussen ADW, KGT en BHIJ (zie Meetlokaties in de verschillende onderzoeksgebieden. 2.1) inderdaad waargenomen zijn. Verder blijkt uit de resultaten dat de BHIJ sublokatie 1 sterk afwijkt van de overige vijf sublokaties, doordat het sediment veel minder kleiig is en veel grof materiaal bevat. Deze lokatie wordt daarom bij de verdere interpretatie als apart systeem beschouwd.

3.2 Organische contaminanten

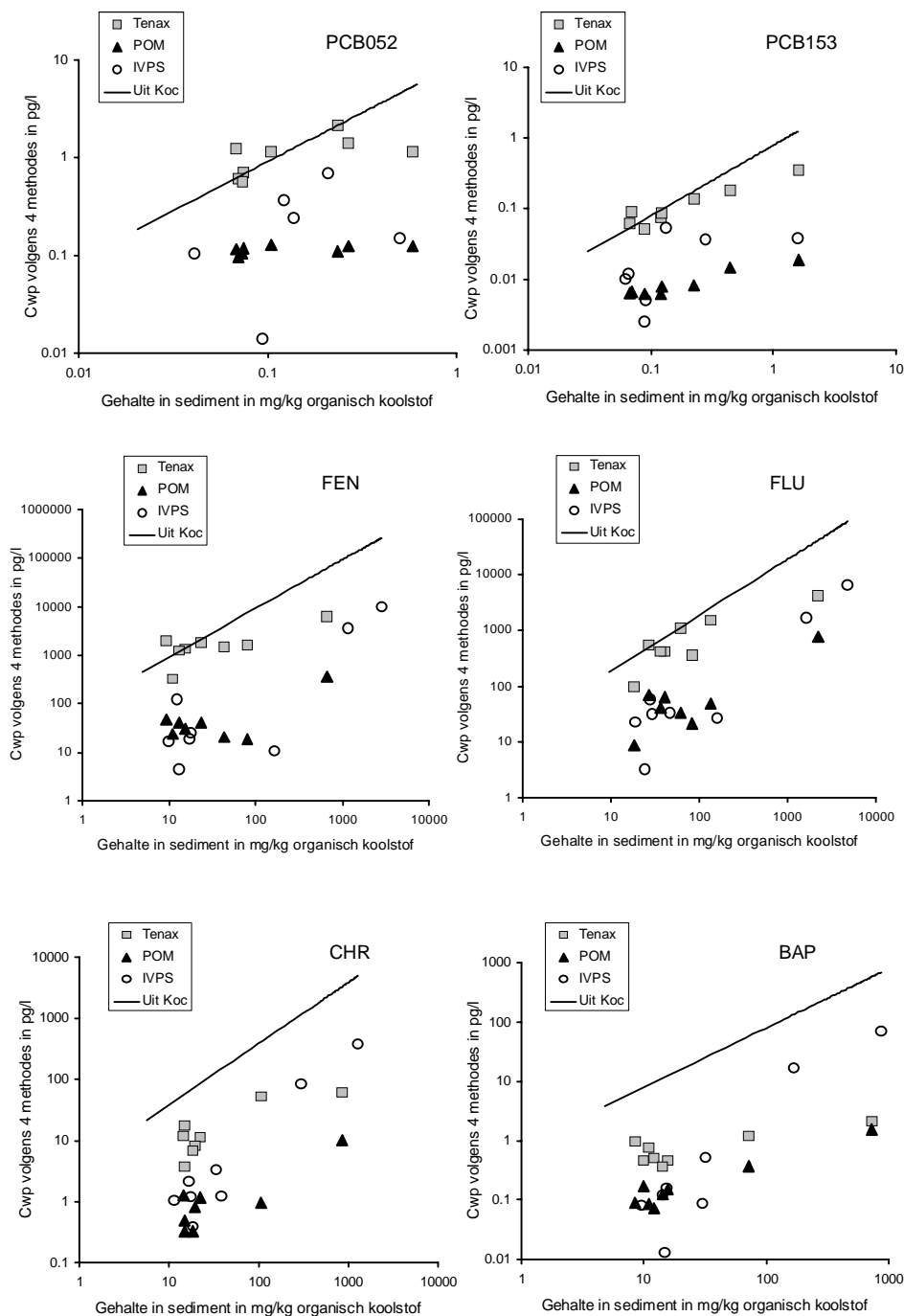
3.2.1 Concentraties in poriewater

Concentraties van organische contaminanten in poriewater kunnen op verschillende wijzen worden geschat of bepaald. Uit het totaalgehalte in sediment kan via de organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënt (K_{OC}) en het organisch koolstofgehalte de evenwichtsconcentratie in de waterfase berekend worden. In plaats van het totaalgehalte kan ook worden uitgegaan van alleen het deel dat door Tenax in 6 uur geëxtraheerd is. Met POM-SPE (Polyoxymethyleen - Solid Phase Extraction; Jonker en Koelmans, 2001) en IVPS (In-Vitro Passive Sampling) wordt sediment met respectievelijk POM en PDMS (Polydimethylsiloxaan) in evenwicht gebracht en met de POM- of PDMS-water verdelingscoëfficiënten kan dan het gehalte in de waterfase worden geschat. In figuur 3.2 zijn de resultaten van de vier methoden weergegeven voor enkele PCB's en PAK's. Hieruit blijkt dat de concentratie in het poriewater, berekend met totaalgehaltenes in sediment, in de meeste gevallen de hoogste

uitkomst geeft en de methoden gericht op meting van de concentratie in het water een lagere. Gemeten waterconcentraties (POM, IVPS) zijn duidelijk lager en hetzelfde geldt (in iets mindere mate) voor concentraties die worden berekend uit het beschikbare gehalte in het sediment (Tenax). De grote verschillen (tot een factor 100) geven aan dat uitgaande van het totaal gehalte een grote overschatting kan worden verkregen van de hoeveelheid in de waterfase. De methoden die rekening houden met de beschikbaarheid geven meer reële waarden.

Met POM of IVPS worden de laagste concentraties gevonden, tot een factor 50 à 100 lager. De concentraties berekend met Tenax liggen voor PCB's dicht bij de waarden die berekend zijn uit het totaalgehalte, en voor PAK's dichter bij POM/IVPS. Voor BHIJ02 is er duidelijk sprake van heterogeniteit, daar de totaalgehalten voor PAK's in het IVPS monster (0 - 5 cm) 10 maal hoger lagen dan in de monsters van het diepteprofiel 0 - 2 cm, die de basis vormden voor de Tenax extractie en waar ook de POM aan is gerefereerd (tabel B.1). In de figuur is de concentratie via POM en Tenax ook aan een ander totaalgehalte gerelateerd dan IVPS. Dit betekent dat de punten in de figuur niet op één verticale lijn vanaf de x-as liggen. Ook voor BHIJ01 is er sprake van heterogeniteit; daar varieerde het totaalgehalte ook heel sterk met de diepte (zie tabel B.1). Dit is de oorzaak van een deel van de spreiding in de figuren. Desondanks lijken ook de POM-SPE- en IVPS-resultaten nog wel gerelateerd aan het totaalgehalte in sediment. Als een gegeven punt onder de lijn ligt, kan dit worden veroorzaakt door een hogere sediment-water verdelingscoëfficiënt, of doordat een deel van de stof niet beschikbaar is voor uitwisseling met de waterfase.

Voor de vergelijking van gehalten in poriewater met die in oppervlaktewater in het volgende hoofdstuk, is ervoor gekozen om van IVPS- en POM-SPE-data gebruik te maken. Deze technieken zijn goed te kalibreren. De verschillen tussen POM en IVPS zijn niet groot (40% met weglating van de uitzonderingen). Deze data zijn verzameld in tabel 3.2 .



Figuur 3.2 Gehaltes in poriewater verkregen met vier verschillende methodes, uitgezet tegen het gehalte in sediment, genormaliseerd op organisch koolstof. De doorgetrokken lijn is de concentratie op basis van K_{OC} , berekend uit het totaalgehalte. Tenax is op dezelfde wijze uit het Tenax-extraheerbare gehalte berekend (twee maal het gehalte na zes uur extractie). Bij POM is de concentratie via blootstelling van POM aan sediment (POM-SPE) verkregen. Bij IVPS is PDMS met sediment in evenwicht gebracht. Voor een verklaring van de afkortingen: zie ook de Lijst van Symbolen.

Tabel 3.2 Vrij opgeloste concentraties in poriewater van sediment. Gemiddelde van IVPS (0-5 cm laag) en POM-SPE (gemeten in de sedimenten uit kernen voor fluxmetingen).

	Concentratie in poriewater (C_{wp}) in sediment [pg/L]							
	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ02	BHIJ03	BHIJ04	BHIJ05	BHIJ06
PCB028	84	64	385	88	116	149	60	244
PCB052	137	176	412	66	109	127	49	238
PCB101	68	62	134	23	30	28	22	37
PCB118	19	27	51	7	12	11	8,5	13
PCB138	37	34	54	7,4	12	5,4	4,6	13
PCB153	28	25	31	5,6	8,3	7,8	4,3	9,2
PCB180	12	11	11	2	0,82	0,47	0,31	2,2
NAF ^{a)}	1830 0	33100	4150000	2070000	353000	36900	74000	41500
ACE ^{a)}	6100	72000	4120000	1630000	159000	23900	60000	40500
FLE ^{a)}		18300	5200000	1850000	229000	15800	27900	27900
ANT	974	7200	2070000	602000	24700	6930	7820	5530
FEN	1420 0	23200	5430000	1840000	87700	25900	29000	18700
FLU	5970	41700	3750000	892000	63600	33600	28300	26500
PYR	4060	42600	1990000	470000	39300	21600	17900	17000
BAA	256	2020	218000	49900	1820	1110	844	793
CHR	361	2100	191000	43100	1680	1000	760	751
BAP	44	444	34800	8180	167	107	84	103
BBF& BKF	232	1180	66800	16700	561	394	305	309
BGHIP	30	137	3960	937	23	29	28	27
DBAHA	1	15	1610	250	0,79	1,7	0,57	0,75
INP	11	41	6710	1370	22	8,1	17	14

a) Geen data in POM-SPE set, alleen IVPS weergegeven.

3.2.2 Concentraties in oppervlaktewater

De concentraties in het oppervlaktewater zijn bepaald met behulp van passieve samplers die in het veld uitgehangen zijn in ADW, KGT, en op twee sublokaties in IJmuiden (BHIJ01 en BHIJ06). Een korte procedure is beschreven in bijlage B.3. De resultaten zijn weergegeven in tabel 3.3.

Naast de concentratie in de waterfase hangt de opname van passieve samplers ook af van de lokale turbulentie. Deze bepaalt hoe dik de stagnante waterlaag op het sampleroppervlak is; hoe dikker de laag, hoe langzamer de diffusie-gedreven opname is. Omdat opname- en afgifteproces met dezelfde snelheidsconstante verlopen, is de invloed van de turbulentie gekwantificeerd door de afname te meten van vooraf op de sampler gedoseerde stoffen. Hieruit wordt een waarde voor de massaoverdrachtscoëfficiënt bepaald, die voor passieve sampling wordt uitgedrukt als 'sampling rate' (R_s), ofwel bemonsteringssnelheid in l d⁻¹ (bovenste rij in tabel 3.3). Het verschil in R_s geeft dus ook het verschil in turbulentie aan. Voor KGT is die dus het hoogst en (zoals verwacht) voor ADW het laagst. In bijlage B.7

is de R_s gebruikt om lokatie-specifieke waarden voor de massaoverdrachtscoëfficiënten af te leiden.

Tabel 3.3 Concentraties van PCB's en PAK's in de waterkolom (pg/l)

	Concentratie (C_{ww}) in waterkolom			
	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ06
R_s in l/dag	4,1	29	11	12
PCB028	53	27	81	122
PCB052	157	154	92	155
PCB101	139	78	38	48
PCB118	45	24	15	20
PCB138	73	27	11	16
PCB153	113	42	18	27
PCB180	32	10	2,4	3,4
NAF ^{a)}	3360	1090	13000	13800
ACE ^{a)}	2500	1080	10300	12700
FLE ^{a)}	4550	450	8400	9800
ANT	720	670	6600	6700
FEN	10400	960	16700	18200
FLU	5500	14900	45200	35000
PYR	3450	11000	33200	28900
BAA	397	2710	2800	2170
CHR	550	4610	3050	2870
BAP	103	438	408	383
BBF&BKF	484	530	680	560
BGHIP	74	152	87	93
DBAHA	11	13	9	8
INP	50	32	55	53

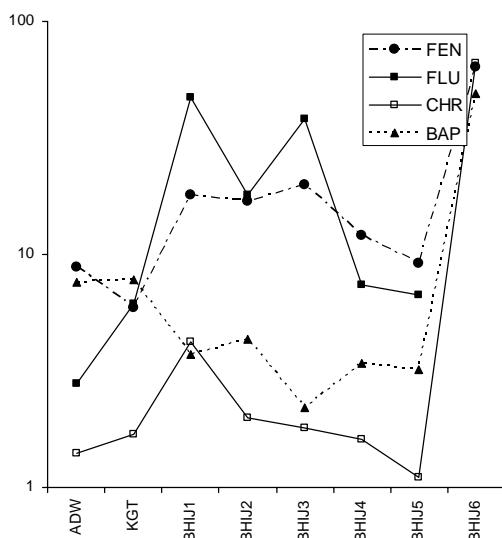
3.3 Meting van fluxen

In het laboratorium zijn experimenten uitgevoerd om onder gecontroleerde omstandigheden een flux te meten (Koelmans et al, 2008). Sedimentkolommen uit het veld zijn naar het laboratorium gebracht. Vervolgens is er in het bovenstaande water een roerder gehangen die een Empore disk bevat. Een Empore disk absorbeert hydrofobe stoffen, zodat de stoffen uit de waterfase geëxtraheerd worden. Dit brengt nalevering van de betreffende stoffen uit het sediment op gang. Op gezette tijden in het experiment is de Empore disk vervangen door een nieuwe disk. In elke disk wordt het gehalte aan geabsorbeerde PAK's, PCB's en PBDE's gemeten. Uit de relatie tussen de opname en de tijd, kan de optredende diffusieflux uit het sediment worden berekend (tabel 3.4) en een massaoverdrachtscoëfficiënt (K_L) worden afgeleid. In figuur 3.3 is voor een viertal PAK's de flux uit monsters van de onderzochte lokaties weergegeven.

Tabel 3.4 De fluxen ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) in het laboratorium gemeten

	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ02	BHIJ03	BHIJ04	BHIJ05	BHIJ06
NAF	328	361	599	399	287	384	302	932
ACE	68	70	199	109	139	93	72	300
FLE	7,5	6,6	27	14	18	11	8,3	46
ANT	0,65	1,9	5	2,6	3,7	1,6	1,2	11
FEN	8,8	5,9	18	17	20	12	9,2	64
FLU	2,8	6,1	47	18	38	7,4	6,7	105
PYR	1,9	6,3	24	11	21	4,5	3,9	78
BAA	0,12	0,33	3,3	0,62	0,37	0,19	0,13	33
CHR	1,4	1,7	4,2	2	1,8	1,6	1,1	66
BAP	7,6	7,8	3,7	4,3	2,2	3,4	3,2	49
BBF&BKF	0,15	0,15	2,3	0,31	0,25	0,13	0,068	37
BGHIP	0,07	0,4	2,4	0,35	0,19	0,17	0,067	22
DBAHA	0,12	0,11	1,9	0,3	0,1	0,12	0,13	26
INP	0,05	0,062	1,6	0,17	0,075	0,068	0,033	19

Bron: Koelmans et al, 2008.



Figuur 3.3 In het laboratorium gemeten fluxen ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) voor een viertal PAK's uit monsters voor de onderzochte lokaties.

NB: de verbindende lijnen hebben geen fysische betekenis.

De gehalten voor PCB's in de Empore disks waren beneden de detectielimiet en worden niet verder behandeld.² De transportsnelheden worden bepaald door twee weerstanden: één bij het sediment-water grensvlak en één bij het Empore disk – water grensvlak.

Voor de theoretische achtergrond van de fluxmetingen wordt verwezen naar bijlage B7.1. Hierin is beschreven hoe de massa-overdrachtscoëfficiënt K_L voor sediment en Empore disk (K_L^{ED}) is berekend uit de laboratorium fluxexperimenten. De daar gegeven modelanalyse levert voor elke stof en lokatie een schatting van K_L en K_L^{ED} , alsmede een schatting van de totale voor de flux beschikbare hoeveelheid stof aanwezig in sediment en bovenstaand water. De modelanalyse geeft voor de K_L en K_L^{ED} waarden van dezelfde orde van grootte (resp. 0,08 – 0,20 m/dag en 0,04 – 0,20 m/dag). Een berekening van onzekerheidsintervallen in de parameters is nog niet uitgevoerd. Het blijkt dat de K_L -waarden goed overeenkomen tussen stoffen en lokaties.

In tabel 3-5 zijn de K_L -waarden per stof gemiddeld. Voor twee stoffen ligt de relatieve spreiding op ca. 100%, voor de overige stoffen ligt de spreiding op 15 – 50 %. In dit rapport is pragmatisch gekozen voor de mediane K_L -waarde van alle lokaties en alle PAK's. Deze mediaan komt uit op een waarde $0,11 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ (zie tabel 3.5). Deze waarde betekent dat onder de flowcondities heersend tijdens de fluxmeting, door diffusie per m^2 sediment een massa PAK uittreedt die in $0,11 \text{ m}^3$ poriewater aanwezig is.

Tabel 3.5 Berekende massaoverdrachtscoëfficiënten (K_L) in $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$.

Bron: Koelmans et al, 2009

PAK	gem.	s.d.	%s.d.	n ^{a)}
Naftaleen	0,11	0,02	14,1	8
Acenafteen	0,09	0,02	18,4	8
Fluoreen	0,10	0,02	19,1	7
Anthraceen	0,10	0,03	32,2	7
Fenanthreen	0,10	0,02	18,3	7
Fluorantheen	0,09	0,03	33,9	7
Pyreen	0,08	0,03	43,5	7
B(a)Anthraceen	0,20	0,21	107,8	8
Chryseen	0,10	0,02	22,9	8
B(a)Pyreen	0,11	0,03	27,0	8
B(b)Fluorantheen	0,12	0,06	44,5	8
B(k)Fluorantheen	0,13	0,07	50,4	8
B(ghi)Peryleen	0,11	0,04	33,7	8
dB(ah)Anthraceen	0,12	0,05	38,2	8
Ind(123)Pyreen	0,37	0,35	95,4	7

^{a)} Het gemiddelde is genomen over de acht lokaties. Er zijn enkele evidente uitbijters en een paar gevallen waar het model geen K_L kon fitten (fractie PAK in C_p te gering). Die zijn weggelaten. Daardoor is soms $n=7$ gehanteerd.

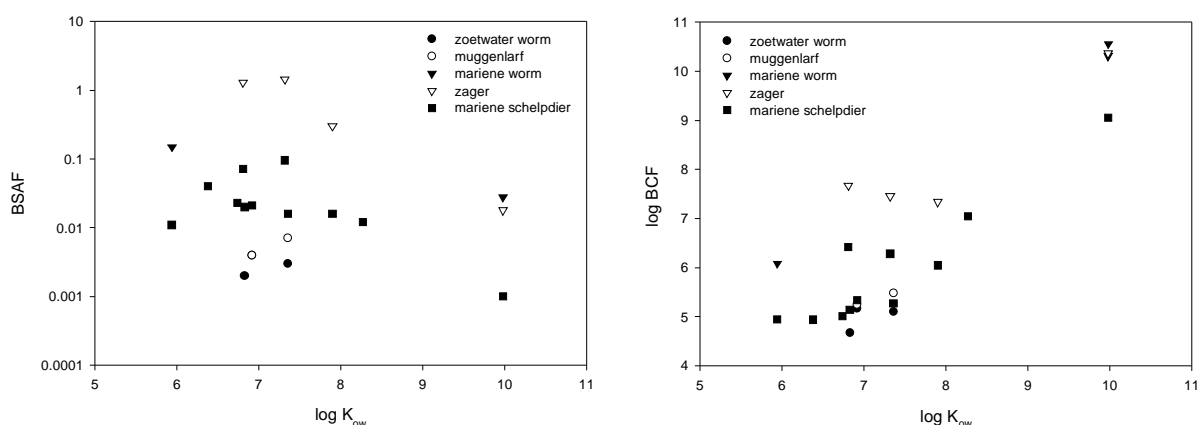
²⁾ Wat betreft PBDE's: alleen voor PBDE209 zijn er twee getallen (eerste twee Empore disks); te weinig om met een 2C model te fitten. Wel kan een schatting worden gemaakt met welke PAK die twee concentraties (t.o.v. totaal concentratie in sediment) het meest overeenkomt, om zo naar analogie een K_L -waarde voor de PBDE af te leiden.

3.4 Accumulatie in biota

In Figuur 3.4 BSAF (linker paneel) en log BCF (rechter paneel) voor de verschillende organismegroepen, uitgezet tegen de log K_{ow} waarde. zijn de BSAF- en BCF-waarden van PCB's en PBDE's voor muggenlarven (*Culex quinquefasciatus*), wormen (*Polychaetes*, *Tubificidae*), schelpdieren (*Corbicula fluminea*) en zagers (*Nereis diversicolor*) uitgezet tegen de mate van hydrofobiciteit (K_{ow}). De BSAF's zijn erg laag, wat erop duidt dat de opname uit sediment wellicht gering is. In de sedimenten is black carbon (BC) aangetroffen (zie tabel A.1.1). Voor ADW is in eerder modelonderzoek aangetoond dat BC de lage BSAF's kan verklaren (Moermond et al., 2005; Koelmans et al., 2006). Het is mogelijk dat dit ook de lage waarde voor KGT en BHIJ verklaart. De BSAF-waarden voor muggenlarven en zoetwaterwormen zijn laag; een mogelijke verklaring is de lage beschikbaarheid van PCB's in de uiterwaardplas, zoals ook blijkt uit de lagere concentratie in poriewater voor PCB's dan op basis van een generieke K_{oc} berekend was (zie ook 3.2.1). Echter BSAF is 1-2 orden van grootte beneden de theoretisch verwachte waarde. PCB poriewaterconcentraties waren echter 1 orde lager dan verwacht uit totaalconcentraties. In kwantitatieve zin is er dus geen relatie tussen lage BSAF en lage poriewaterconcentraties.

De BCF-waarden vertonen, zoals verwacht, een positieve correlatie met de hydrofobiciteit. Binnen KGT zijn er wel verschillen tussen biota: zagers hebben een veel hogere BCF-waarde dan schelpdieren. Er is niet gecontroleerd of deze BCF waarden voldoen aan de literatuur QSAR.

De berekening van BSAF en BCF wordt verder toegelicht in bijlage B.5. Voor de BSAF is het totaalgehalte gebruikt van het sediment; voor de BCF is de concentratie in het poriewater gebruikt.



Figuur 3.4 BSAF (linker paneel) en log BCF (rechter paneel) voor de verschillende organismegroepen, uitgezet tegen de log K_{ow} waarde.

3.5 Metalen

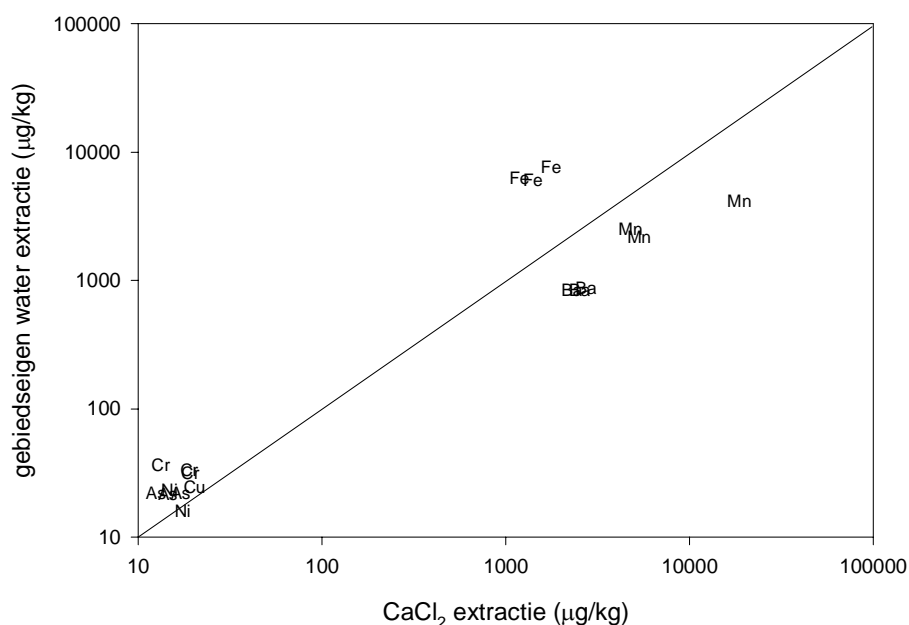
3.5.1 Zwakke extracties

Om te beoordelen hoeveel metalen op het grensvlak sediment-water onder zuurstofrijke omstandigheden vrij kunnen komen, zijn twee extracties uitgevoerd: één met 0,01M CaCl₂ en één met gebiedseigen water. De extracties zijn uitgevoerd met sediment uit de uiterwaardplas ADW. In tabel 3.6 worden de gemeten concentraties gegeven.

Tabel 3.6 Gehaltes (µg/kg) in sedimenten van ADW bepaald uit zwakke extractie

par.	CaCl ₂ extractie			Gebiedseigen water extractie			Totaalgehalte		
	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2cm	2-5cm	5-10cm	0-2cm	2-5cm	5-10cm
As	17,0	12,5	14,5	22,3	22,2	21,6	5120	5460	7150
Fe	1404	1766	1189	6060	7541	6228	10563000	10931000	12823000
Mn	18698	5307	4773	4186	2167	2513	349000	346000	368000
Ba	2731	2295	2526	866	834	842	82900	92900	114000
Cd	0	0	0	0	0,5	0,5	480	510	710
Co	16,8	8,0	8,5	6,8	7,0	6,8	4990	5230	6380
Cr	19,0	13,3	19,2	33,1	36,9	31,8	25200	27400	34500
Cu	2,8	4,0	20,2	20,3	45,6	24,6	18600	19900	24400
Mo	-0,5	-0,3	9,8	3,0	6,2	23,8	290	280	430
Ni	17,5	14,8	9,5	16,1	23,4	17,8	14700	15600	18500
Pb	7,3	8,6	9,7	18,1	34,9	26,6	25100	26600	34900
Sn	-14,3	-9,8	-14,7	-12,8	-14,2	-12,3	2410	2350	3170
V	15,5	18,1	16,7	22,1	25,0	23,6	14700	15900	18900

De beide ('zwakke') extracties geven een redelijk vergelijkbaar resultaat. Voor de meeste elementen levert de gebiedseigen water extractie hogere concentraties dan de CaCl₂ extractie (Figuur 3.5). Dit is echter niet te verklaren uit de ionsterkte van de verschillende oplossingen, omdat die van het poriewater en oppervlaktewater in alle gevallen lager is dan de 0,01 molair van het CaCl₂ extract. De extractie met CaCl₂ is dus in principe sterker dan die met gebiedseigen water en zou dus hogere concentraties moeten opleveren.



Figuur 3.5 Vergelijking tussen de concentraties van verschillende metalen (symbool weergegeven in de figuur) verkregen met CaCl₂ extractie (x-as) en de concentraties verkregen met gebiedseigen water extractie (y-as). Elk metaal is op drie dieptes gemeten. Let op de logaritmische schaal van beide assen. De getrokken lijn geeft de 1:1 relatie weer.

De hoge concentratie van Fe en met name Mn geven aan dat er na schudden geen volledige oxidatie van het systeem is opgetreden. Er is nog steeds mogelijk sprake van een verlaagde redoxpotentiaal. Hiernaast zijn de concentraties gemeten met zwakke extractie veel lager dan de totaal extractie concentratie (zie bijlage C.3), variërend tussen een factor 100 tot 1000 lager. Een factor 100 is bekend van terrestrische bodem in deze uiterwaard (Zorn, 2004). Deze terrestrische bodem heeft hoogst waarschijnlijk een hogere redoxpotentiaal, waardoor er meer zware metalen in oplossing kunnen komen. Omdat de hoeveelheid in de waterfase sterk afhankelijk is van de heersende redoxpotentiaal, wordt de hoeveelheid gemeten met een zwakke extractie afhankelijk van de wijze waarop de meting wordt uitgevoerd (inclusief monsterneming en monstervoorbehandeling). De gemeten hoeveelheid is niet alleen operationeel bepaald, maar hangt ook af van de reducerende eigenschappen van het sediment. Bovenstaande wordt bevestigd door de resultaten van de SOFIE-metingen, waarbij metingen bij de heersende redoxpotentiaal zijn uitgevoerd.

Het is opmerkelijk dat de gemeten concentraties bij de extracties in alle gevallen een factor 10 tot 100 lager liggen dan de concentraties die in het poriewater zijn gemeten met de SOFIE cel. De zwakke extracties zouden in alle gevallen juist hogere concentraties moeten laten zien dan die van het ongestoorde poriewater, en wel om twee belangrijke redenen:

- Door het (agressief) schudden van een sedimentmonster met een vloeistof wordt de bodemmatrix fysiek ontsloten. Hierdoor komt met name de organische stof fractie vrij, waardoor metalen in oplossing gaan;

- Door het schudden met een aerob extractiemiddel treedt oxidatie op van gereduceerde, metaalbindende bodemcomponenten. Vooral sulfiden en ijzer(II)verbindingen spelen hierbij een rol.

Een vergelijking van de extractieresultaten met de poriewatermetingen in de oxische toplaag van de SOFIE cel zou legitiem zijn, maar is zoals gezegd niet in overeenstemming met de verwachting. De belangrijkste oorzaak lijkt dat bij de gegeven wijze van uitvoering er een grote onzekerheid is over de redoxtoestand in het systeem. De resultaten voor genoemde extracties leveren geen informatie op voor diffusieve naleveringsprocessen en zijn daarom niet verder gebruikt bij de interpretatie.

3.5.2 AVS-SEM

AVS- en SEM-gehalten zijn aangegeven in tabel 3.7. Het blijkt dat AVS-gehalten in de mariene sedimenten (BHIJ-monsters) veel hoger liggen dan in de ADW-sedimenten (factor 10). De SEM-gehalten zijn net iets lager in de mariene sedimenten. Uit de drie afgeleide variabelen AVS/SEM, SEM-AVS en [SEM-AVS]/foc blijkt dat er op molaire basis ruim meer sulfiden aanwezig zijn dan zware metalen. Dit geldt voor alle lokaties. In beginsel duidt dit er op, dat er ruim voldoende sulfide aanwezig is om alle zware metalen te kunnen binden (factor 3-13 voor ADW, factor 10-100 voor IJmuiden). In vijf van de zeven lokaties neemt AVS toe met de diepte en SEM neemt logischerwijs af. De AVS/SEM verhouding is in alle gevallen groter dan 1 (2,5 in de bovenlaag van ADW tot meer dan 100 in de laag 5-10 cm bij BHIJ. In de BHIJ monsters is AVS van dezelfde grootteorde als het ijzergehalte, wat betekent dat het meeste ijzer ook als sulfide is gebonden. Er is dus sprake van een (zeer) lage biologische beschikbaarheid door de sterke binding van metalen aan sulfiden. De metingen wijzen voor de metalen een gradiënt naar grotere diepten uit. In de situatie dat het oppervlak van het sediment in evenwicht is met het water, zal de flux naar beneden gericht zijn. Dit transport is echter zeer langzaam, gezien de lage oplosbaarheid en het grote adsorberend vermogen van de waterbodem. In de laag van 0-2 cm in ADW sedimenten is nalevering niet geïndiceerd, maar er zou door bioturbatie, lokale heterogeniteit of oxidatie als gevolg van opwerveling, toch enige nalevering kunnen optreden.

Tabel 3.7 Resultaten van AVS-SEM metingen in totaal sediment

Lokatie	Diepte	AVS $\mu\text{mol/g ds}$	SEM $\mu\text{mol/gds}$	AVS/SEM -	SEM-AVS $\mu\text{mol/gds}$	(SEM- AVS)/foc $\mu\text{mol/goc}$
BHIJ01	0-2 cm	156	3,08	50,8	-153	-4430
	2-5 cm	186	3,23	57,5	-183	-6815
	5-10 cm	138	1,76	78,3	-136	-9520
BHIJ02	0-2 cm	202	3,71	54,3	-198	-2040
	2-5 cm	242	3,67	65,8	-238	-2470
	5-10 cm	323	2,81	115	-320	-3615
BHIJ03	0-2 cm	89,2	3,72	24,0	-85,5	-879
	2-5 cm	186	3,60	51,9	-183	-1930
	5-10 cm	374	3,50	107	-370	-3755
BHIJ04	0-2 cm	95,1	3,36	28,3	-91,8	-963
	2-5 cm	147	3,19	46,3	-144	-1545
	5-10 cm	343	2,45	140	-341	-3670
BHIJ05	0-2 cm	30,2	3,01	10,1	-27,2	-306
	2-5 cm	163	3,14	51,9	-160	-1865
	5-10 cm	400	3,00	133	-397	-4830
BHIJ06	0-2 cm	206	2,70	76,5	-204	-2735
	2-5 cm	257	2,66	96,5	-254	-3315
	5-10 cm	220	2,22	98,8	-218	-2440
ADW	0-2 cm	14	5,50	2,54	-8,5	-151
	2-5 cm	21	4,46	4,72	-16,5	-300
	5-10 cm	59	4,40	13,3	-54,5	-1090

3.5.3 Gradiënten

De poriewaterconcentraties die met de SOFIE-cellen zijn gemeten, zijn weergegeven in tabel 3.8.

Tabel 3.8 Concentratieprofielen gemeten met SOFIE voor ADW, BHIJ1 en BHIJ6

SAMENVATTING

ADW=Afferdense en Deelse waarden
monstername 13 sept 2007

BHIJ1=Meest oostelijke punt van IJmuiden haven
Monstername 28 sept 2007

BHIJ6=meest westelijke punt van IJmuiden haven
Monstername 28 sept 2007

TNO meting, 16 november 2007, 9 weken na monstername

Diepte	ADW			ADW				ADW				ADW			
	As	Cd	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Zn	NO3	SO4	PO4	DOC	HCO3	HS	
0.3	13.88	0.33	4.84	5	4.91	2.42	2.12	29.49	1.98	0.92	0.38	12.2	220	0.00	
-0.7	60.47	0.06	1.65	49	4.43	4.30	0.49	21.36	0.48	0.57	5.76	17.8	222	0.00	
-1.7	147.81	1.30	3.39	89	8.83	8.14	1.01	62.68	0.22	0.90	8.89	33.6	315	0.00	
-4.2	232.53	0.08	7.72	104	8.99	8.36	1.06	36.62	0.43	0.50	10.22	43.2	374	0.00	
-9.2	789.73	0.04	1.83	184	13.32	9.73	0.67	14.77	0.13	0.34	7.70	41.3	508	0.00	

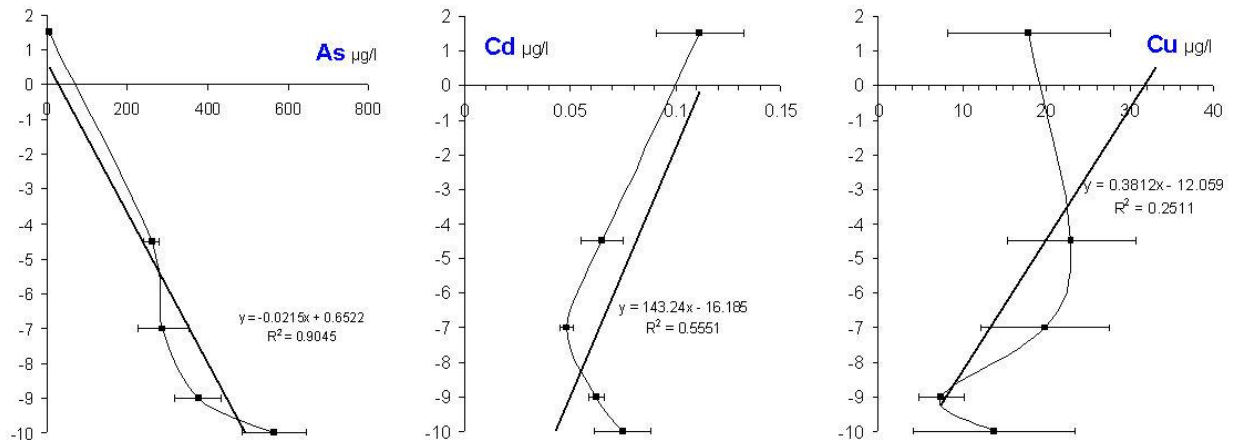
TNO meting, 16 november 2007, 7 weken na monstername

Diepte	BHIJ1		BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ1	BHIJ2
	As	Cd	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Zn	NO3	SO4	PO4	DOC	HCO3	HS
0.8	5.20	0.13	5.91	2.2	5.18	1.84	0.32	8.90	7.78	1851	8.26	7.2	211	0
-0.7	5.39	0.05	5.57	2.4	8.84	1.85	0.45	6.20	< DL	1786	16.81	10.2	255	4.6
-1.7	7.15	0.03	4.48	2.3	9.06	2.25	0.26	4.50	< DL	1669	23.53	10.5	297	10.3
-3.7	12.97	0.03	5.58	2.2	10.20	2.30	0.37	7.25	< DL	1536	31.82	12.1	351	26.7
-8.7	37.20	0.03	5.72	2.3	11.34	2.28	0.29	5.99	< DL	1255	36.47	12.3	491	53.3

TNO meting, 16 november 2007, 7 weken na monstername

Diepte	BHIJ6		BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ6	BHIJ7
	As	Cd	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Zn	NO3	SO4	PO4	DOC	HCO3	HS
0.8	7.22	0.06	9.21	2.2	11.50	2.81	0.61	7.10	< DL	1325	21.00	14.5	468	0
-0.7	7.49	0.03	5.73	2.7	11.52	2.70	0.26	3.23	< DL	1141	39.99	20.5	555	1.6
-1.7	9.55	0.04	5.81	2.3	12.57	2.59	0.21	3.77	< DL	917	54.42	27.2	631	4.9
-3.7	72.40	0.03	5.86	2.3	9.82	2.74	0.31	4.01	< DL	590	70.74	36.0	769	7.9
-8.7	73.16	0.04	6.98	4.0	12.49	2.74	0.32	3.04	< DL	38	91.35	45.4	1041	1.9

Van de lokatie ADW is een tweede monster genomen m.b.v. de SOFIE-cel. Hierin is de steady state nauwkeuriger bepaald, om twee redenen. Ten eerste om de diffusieflux betrouwbaar te kwantificeren (d.m.v. de standaarddeviaties van drie meetessies), ten tweede om het uitputtingsexperiment mee uit te voeren. De resultaten van deze steady state bepalingen zijn weergegeven in bijlage C.5. Enkele voorbeelden zijn weergegeven in figuur 3-6. Om een indruk te krijgen van de grootteorde van de concentratiegradiënt volstaat het in eerste instantie om deze als lineair te beschouwen over het gemeten interval. Hierbij is de standaarddeviatie (van drie waarnemingen) meegenomen in het bepalen van de regressielijn. Het voordeel hiervan is dat de afwijkingen in lineariteit worden verdisconteerd in de afgeleide helling.



Figuur 3.6 Voorbeelden van gradiënten (horizontale balken zijn standaarddeviaties van drie periodieke metingen). De rechte lijn representeert de lineaire gradiënt.

3.5.4 Uitputtingsexperiment

De tijdsdynamische metingen van porie- en oppervlaktewaterconcentraties zijn opgenomen in bijlage C.7. In figuur 4-14 (zie hoofdstuk 4.3) zijn de resultaten voor Cd, Cu, Pb en Zn als voorbeeld getoond. Deze figuur laat zien dat concentraties in de bovenstaande waterschijf aanvankelijk sterk dalen als gevolg van de selectieve adsorptie van metalen aan Chelex. Daarna nemen de concentraties van Cd en Cu geleidelijk toe als gevolg van nalevering uit het sediment. De poriewaterconcentraties in het sediment (bijlage C.7) laten deze reactie ook zien. De interpretatie van deze metingen wordt gegeven in hoofdstuk 4.3.

4 Interpretatie van de metingen

4.1 Organische microverontreinigingen

4.1.1 Concentratiegradiënten

Nalevering vindt in principe plaats, als de concentratie in het poriewater hoger is dan de concentratie in de bovenstaande waterkolom. In Figuur 4.1 is de concentratie in het poriewater en het oppervlaktewater voor de verschillende PCB's en PAK's weergegeven. Voor ADW laat deze figuur (bovenste) zien, dat de PCB-concentraties in het oppervlaktewater hoger zijn dan die in het poriewater. De PAK-concentraties in poriewater en oppervlaktewater komen goed met elkaar overeen. Voor KGT treden voor PCB's slechts geringe verschillen op tussen oppervlaktewater en poriewater. Voor de PAK's geldt dat voor benz(a)anthraceen en hogere PAK's. De lichtere PAK's zijn minder in het oppervlaktewater vertegenwoordigd.³

Bij BHIJ speelt vooral de gradiënt vanaf de zeemonding binnenwaarts een rol bij de interpretatie. Overduidelijk is dat op BHIJ01 het poriewater aanzienlijk hogere PAK-concentraties (>100x) bevat dan het oppervlaktewater. Er zal nalevering plaatsvinden van alle gemeten PAK's en PCB's. Op BHIJ06 zijn de concentraties PAK's en PCB's in het poriewater veel lager en verschillen deze weinig van die in het oppervlaktewater. BHIJ06 laat voor PAK's een vergelijkbaar patroon zien als KGT; alleen de lichtere PAK's worden nageleverd. In het poriewater van BHIJ01 zijn de PCB-gehalten relatief hoog ten opzichte van poriewater in de andere lokaties.

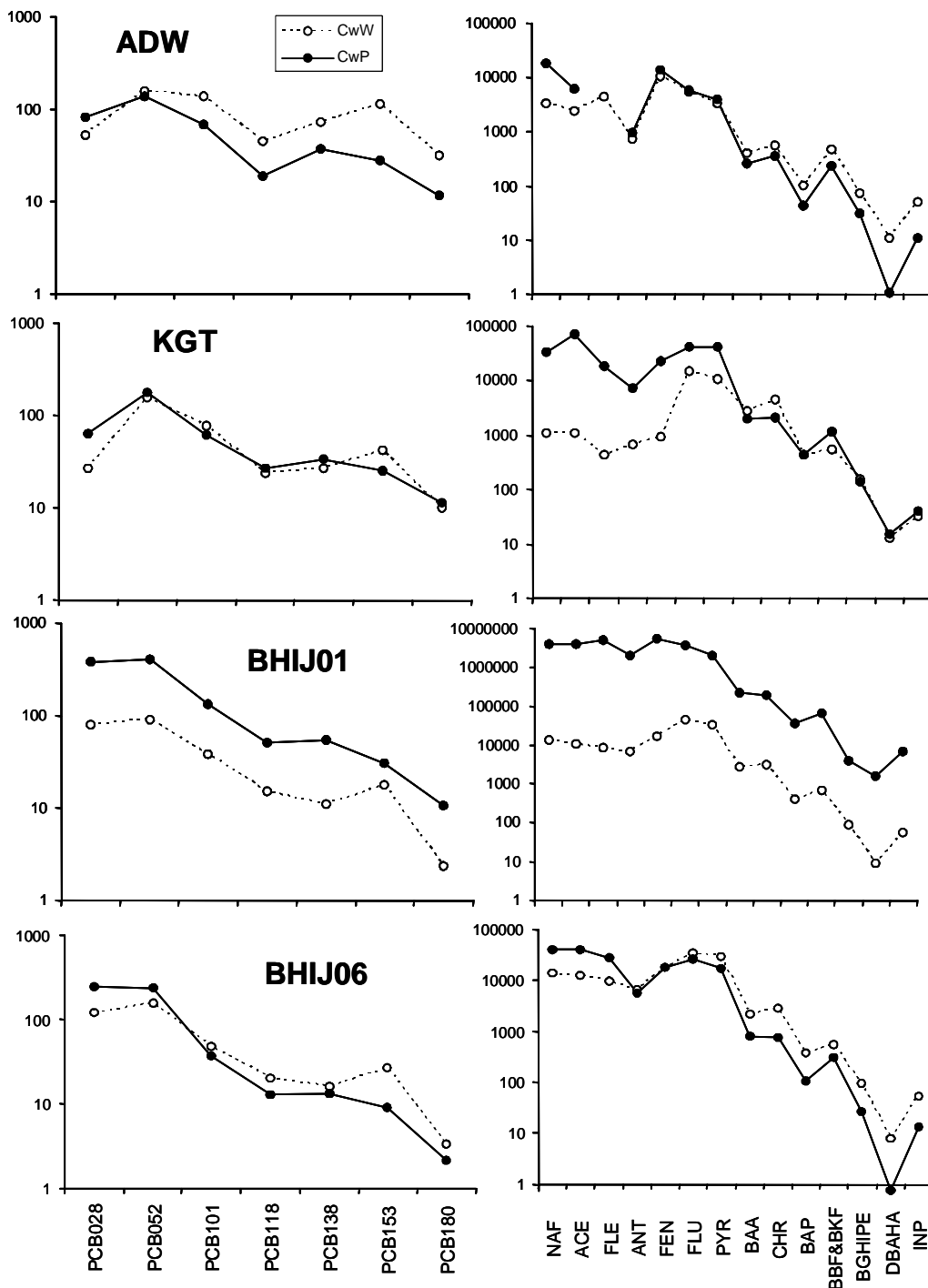
De naleveringspotentie is weergegeven in tabel 4-1. Gezien de eerder vermelde onzekerheden is als criterium genomen dat er een factor 2 verschil moet zijn om een duidelijke uitspraak te kunnen doen over het al dan niet optreden van nalevering:

Er is sprake van nalevering als $C_{\text{poriewater}} > 2 * C_{\text{opp.water}}$

Er is geen sprake van nalevering als $2 * C_{\text{poriewater}} < C_{\text{opp.water}}$

De factor 2 is gebaseerd op de onzekerheid in individuele poriewatermetingen (CV = 10 – 30 %) en de onderlinge verschillen tussen POM-SPE en IVPS. Samen met de onzekerheid van de metingen in het oppervlaktewater (50%; Smedes, Zande en Davies, 2007) is een factor 2 een goede grenswaarde. Wordt niet voldaan aan één van deze beide criteria, dan zijn de concentraties van dezelfde grootteorde (verschillen niet meer dan een factor 2) en kan er geen uitspraak worden gedaan. Het criterium 'geen nalevering' betekent verder, dat er in principe diffusief transport vanuit het oppervlaktewater naar het sediment kan optreden.

³ Mogelijk is dit te wijten aan een onjuiste behandeling van de samplers na de blootstelling, waarbij ze te lang aan de lucht blootgesteld zijn geweest, met als gevolg dat de gehalten aan vluchtige verbindingen zijn verlaagd.



Figuur 4.1 Oppervlaktewaterconcentraties (CwW) en poriewaterconcentraties (CwP);; gemiddelde van POM-SPE en IVPS) van PCB's (links) en PAK's (rechts); alle concentraties in pg/l

Tabel 4.1 Beoordeling van naleveringspotentie: Ja = nalevering, Nee = geen nalevering.
 Gehanteerde criteria: Er is sprake van nalevering als $C_{WP} > 2 C_{WW}$ en er is geen nalevering als $2 * C_{WP} < 2 * C_{WW}$. Geen vermelding betekent, dat niet is voldaan aan de criteria.

	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ06
PCB028		Ja	Ja	
PCB052			Ja	
PCB101	Nee		Ja	
PCB118	Nee		Ja	
PCB138			Ja	
PCB153	Nee			Nee
PCB180	Nee		Ja	
NAF	Ja	Ja	Ja	Ja
ACE	Ja	Ja	Ja	Ja
ANT		Ja	Ja	
ANT		Ja	Ja	
FEN		Ja	Ja	
FLU		Ja	Ja	
PYR		Ja	Ja	
BAA			Ja	Nee
CHR		Nee	Ja	Nee
BAP	Nee		Ja	Nee
BBF&BKF	Nee	Ja	Ja	
BGHIPE	Nee		Ja	Nee
DBAHA	Nee		Ja	Nee
INP	Nee		Ja	Nee

4.1.2 Fluxen in het veld

Diffuse fluxen tussen sediment en water in het veld worden bepaald door het verschil in de concentratie in poriewater en het bovenstaande water en de massaoverdrachtscoëfficiënt (K_L) tussen sediment en water. In het laboratorium zijn deze bepaald zoals beschreven in 3.3 en bijlage B7. De resultaten geven aan dat onder laboratoriumomstandigheden met een gelijk turbulentieniveau, de K_L waarden niet verschillen voor stoffen en sedimenten van de verschillende lokaties. Derhalve kon de K_L worden weergegeven door één mediane waarde ($0,11 \text{ m d}^{-1}$).

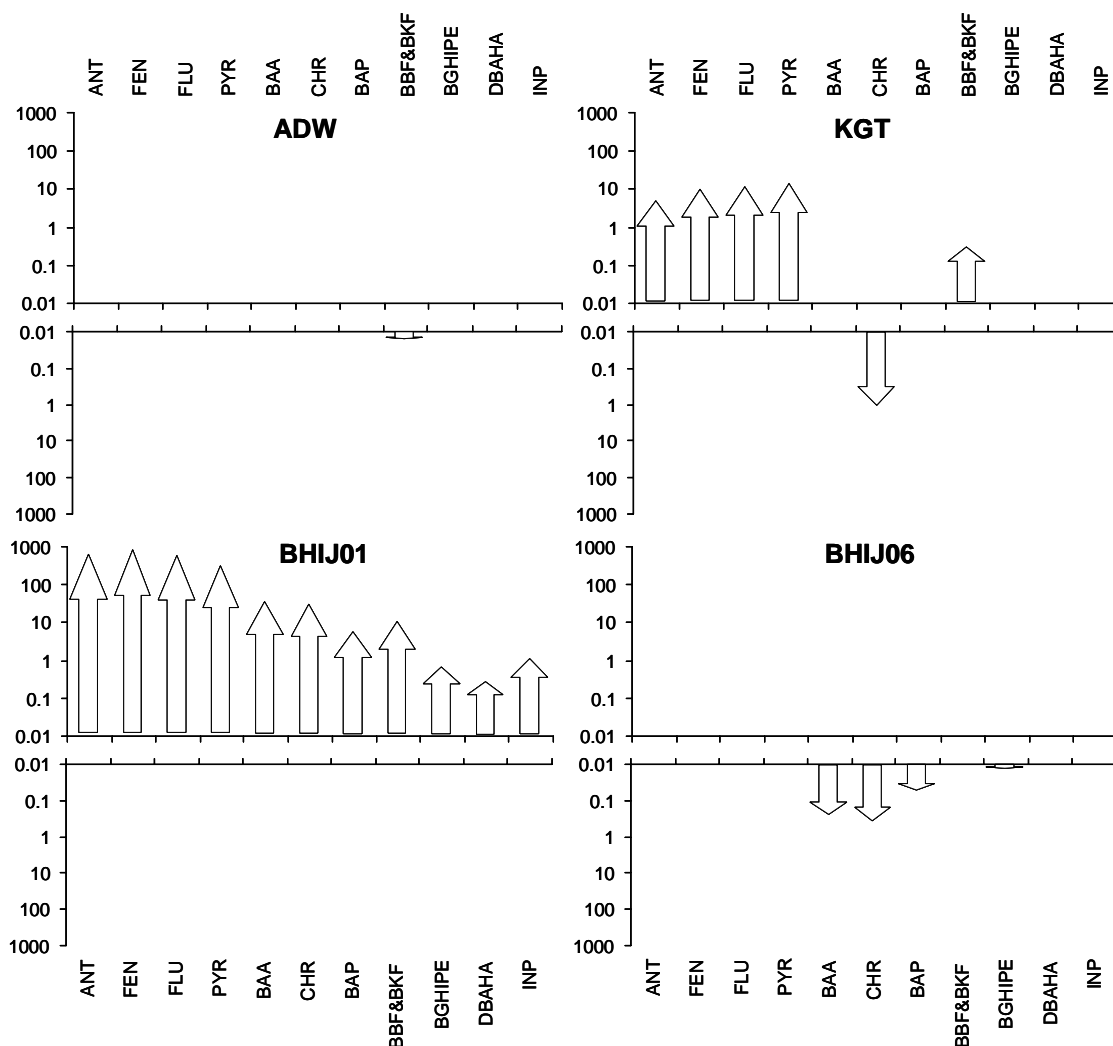
In het veld zijn voor de onderzochte lokaties de turbulentieomstandigheden erg verschillend en zal in de praktijk een andere K_L gelden dan in het laboratorium is bepaald. Binnen het project zijn geen stromingsmetingen uitgevoerd om de turbulentie te meten, maar uit de passieve sampling in de waterfase is het wel mogelijk de invloed van de turbulentie relatief te kwantificeren uit de bemonsteringssnelheid (R_s , zie ook 3.2.2). Rekening houdend met het oppervlak van de sampler kan een K_L^{PS} worden berekend, specifiek voor elke lokatie. Dit leidt tot een K_L^{PS} van $0,07$, $0,44$, $0,18$ en $0,20 \text{ m d}^{-1}$ voor respectievelijk, ADW, KGT, BHIJ01 en BHIJ06 (zie bijlage B.77).

De weerstanden voor het uitwisselingsproces tussen sediment-water (met K_L^{SED}) en watersampler (met K_L^{ED}) worden beide bepaald door de dikte van de grenslaag met stagnant water aan het oppervlak van sediment en sampler. Deze dikte van de grenslaag wordt weer sterk bepaald door de lokale turbulentie. De modellering van de fluxmetingen in het laboratorium gaf bijna gelijke waarden voor K_L^{SED} en K_L^{ED} en verwacht mag worden dat de K_L^{PS} die op lokatie is gemeten ook een goede maat is voor de K_L^{SED} . De waarden komen goed overeen, c.q. zijn iets hoger zijn dan de K_L die door WU voor het sediment is gerapporteerd ($0,11 \text{ m d}^{-1}$, zie tabel 3.5).

Als we aannemen dat de turbulentie op de bodem gelijk is aan die op de meethoogte⁴, kan met behulp van het verschil tussen opgeloste concentraties in poriewater en oppervlaktewater een flux in het veld worden berekend. Op deze wijze wordt rekening gehouden met de lokale omstandigheden.

In zijn de op deze wijze berekende fluxen weergegeven. Er is alleen een flux in de figuur weergegeven, als de concentraties in poriewater meer dan een factor 2 verschillen van die in oppervlaktewater. Voor ADW is dan geen noemenswaardige flux zichtbaar. Zoals verwacht, wordt voor BHIJ01 de hoogste flux naar de waterfase berekend. Op BHIJ06 treedt een flux op naar het sediment, maar alleen voor de middengroep PAK's. De relatief hoge concentraties van de vluchtige PAK's in de waterfase op lokatie BHIJ01 zijn grotendeels verdwenen op BHIJ06. Voor KGT worden ook fluxen uit het sediment naar de waterfase gevonden, maar dit is onzeker, omdat - zoals gemeld op pagina 35 - er twijfel bestaat, of de bemonstering van de waterfase juist is uitgevoerd.

⁴ De werkelijke turbulentie zal bovenin de waterkolom waarschijnlijk hoger zijn dan op de bodem. Zoals eerder aangegeven, zijn in het veld echter geen turbulentiemetingen uitgevoerd.



Figuur 4.2 Berekende fluxen ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) voor een aantal PAK's, met lokale K_L -waarden geschat uit de K_L^{PS} , verkregen met passieve sampling. Er worden alleen fluxen weergegeven, als concentraties in poriewater en oppervlaktewater meer dan een factor 2 verschillen.

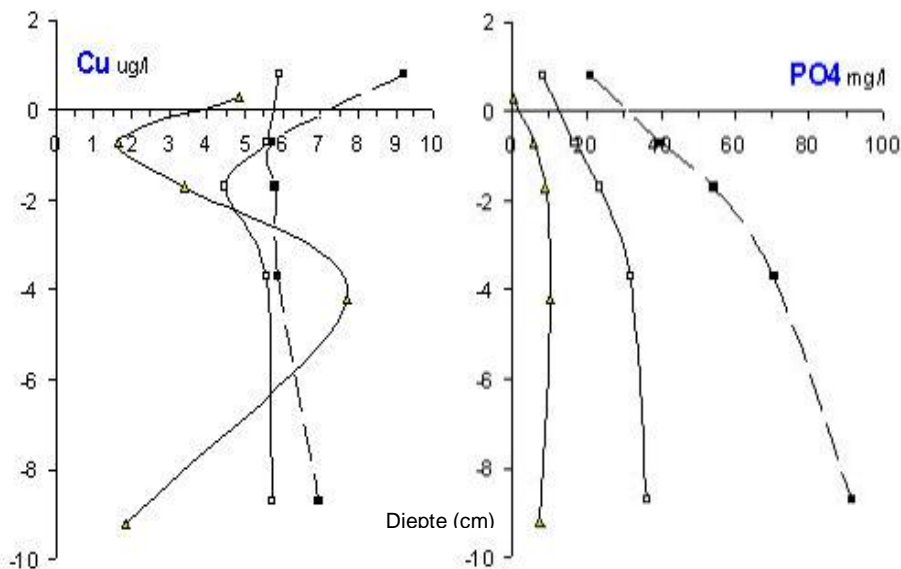
Het effect van een flux op de concentraties in bovenstaand water is moeilijk in te schatten, omdat er weinig bekend is over de effectieve stroming en verversing. Voor BHIJ01 bijvoorbeeld wordt een K_L gevonden van $0,18 \text{ m d}^{-1}$ (zie het begin van deze paragraaf). Dit betekent dat er per m^2 sedimentoppervlak $0,18 \text{ m}^3$ poriewater per dag uit het sediment diffundeert. Uit de concentratie in het poriewater, de beginconcentratie in het bovenstaande water en de hoogte van de waterkolom kan dan de concentratietoename worden berekend. Voor BHIJ01 (waterdiepte ca. 10 m) bedraagt die toename (afhankelijk van de specifieke PAK) een factor 3 à 7 per dag. Verversing van bovenstaand water ten gevolge van vooral de getijdebeweging en scheepvaartactiviteiten zorgt er echter voor dat het water in de haven goed wordt gemengd, zodat de concentraties slechts in beperkte mate worden verhoogd. Dit verklaart ook dat er nauwelijks verschil is in concentraties in de waterkolom tussen BHIJ01 en BHIJ06, dit ondanks de hoge massaflux op met name de locatie BHIJ01.

4.2 Invloed van bioturbatie

In dit project hebben we slechts een beperkt aantal biota kunnen bemonsteren. Ondanks deze beperking hebben we ervoor gekozen de aangetroffen dichtheden van biota te gebruiken voor een inschatting van de grootte van het bioturbatie-effect op de nalevering. Uit (niet gerapporteerde) laboratoriumexperimenten blijkt, dat de aanwezigheid van biota de nalevering met een factor 2 tot 10 kan vergroten ten opzichte van nalevering door moleculaire diffusie.

4.3 Metalen

Enkele voorbeelden van profielen uit de SOFIE cellen zijn weergegeven in figuur 4-3. De metingen zijn uitgevoerd bij de in het sediment heersende redoxpotentialen, en vertegenwoordigen dus een reëel beeld van de actueel beschikbare concentraties.



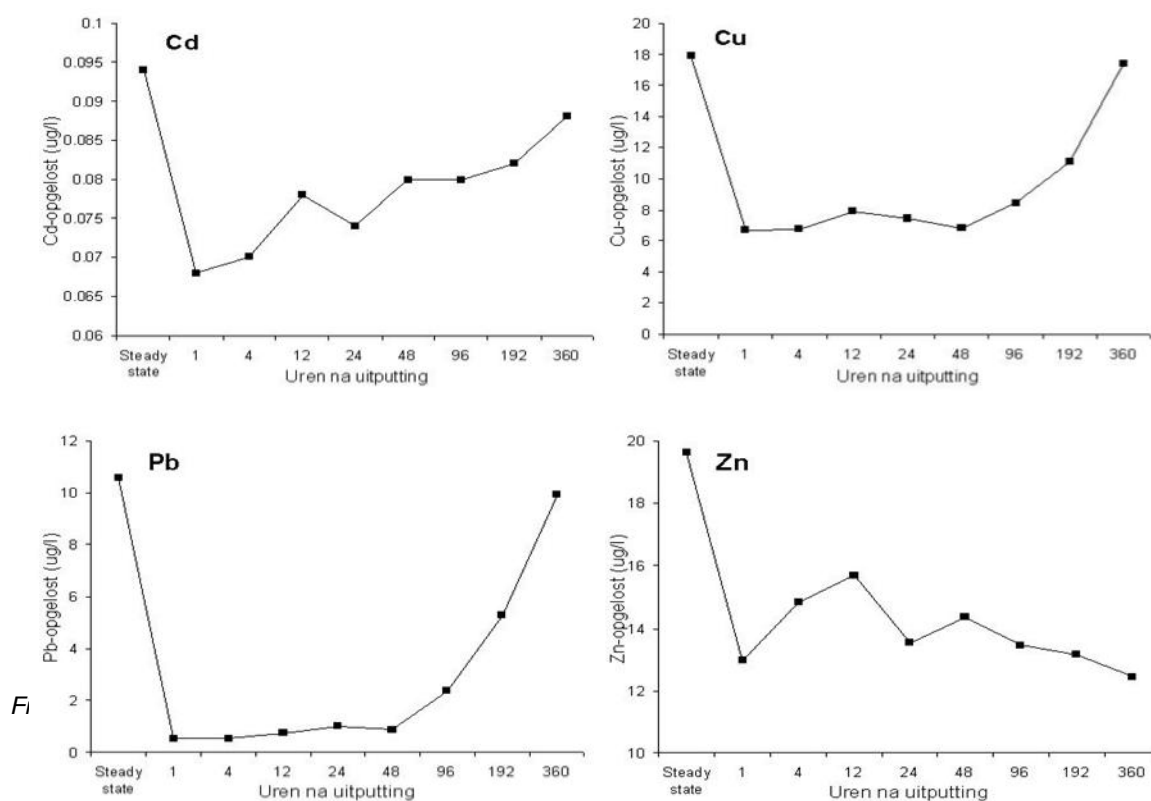
Figuur 4.3 Voorbeelden van concentratiegradiënten (Δ =ADW, \square =BHIJ01 \blacksquare =BHIJ06)

In het oppervlaktewater vinden voor alle lokaties $MTR_{opgelost}$ overschrijdingen plaats van koper (ADW 300%; BHIJ01 400%; BHIJ06 600%; $MTR-Cu=1,5 \mu\text{g/l}$). Bij ADW wordt de waarde voor zink overschreden met 300% ($MTR-Zn=9,4 \mu\text{g/l}$), cadmium ligt dicht tegen de MTR aan ($MTR-Cd=0,4 \mu\text{g/l}$). Bij BHIJ06 wordt voor nikkel de MTR overschreden met ruim 200% ($MTR-Ni=5,1 \mu\text{g/l}$). Voor lood en arseen worden de MTR-waarden nergens overschreden.

De (gradiënten van de) poriewaterconcentraties leveren zeer goed reproduceerbare en consistente, verklaarbare resultaten op. Op de lokatie IJmuiden bijvoorbeeld valt op dat de concentratie bicarbonaat (HCO_3^-) in het westelijk deel (BHIJ06) aanzienlijk hoger is dan in het oostelijk deel (BHIJ01). De concentraties zijn een factor 3 hoger. De pH is echter identiek op beide lokaties, en vormt dus geen verklaring. De procesverklaring kan worden gehaald uit de profielen van sulfaat en opgelost organisch stof (SO_4^{2-} en DOC). De reductie van sulfaat is een microbiel proces, waarbij organisch materiaal wordt gemetaboliseerd: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} > 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$

Hierbij wordt ook DOC geproduceerd, en CO_2 , waardoor HCO_3^- stijgt. In het materiaal uit het westelijk gedeelte van BHIJ is meer sulfaat gereduceerd, dus DOC en HCO_3^- is daar hoger. Er zou ook meer HS^- moeten zijn (de profielen van BHIJ01 en BHIJ06 zijn nagenoeg gelijk), maar dat wordt door de hogere ijzerconcentraties voorkomen: er vindt meer vorming van FeS plaats. De hogere HCO_3^- concentratie verhoogt bovendien het oplosbaarheidproduct van fosfaat (PO_4), dat in oplossing gaat. De opgeloste fosfaatconcentratie is daarom in BHIJ06 (west) dan ook een factor 2,5 hoger.

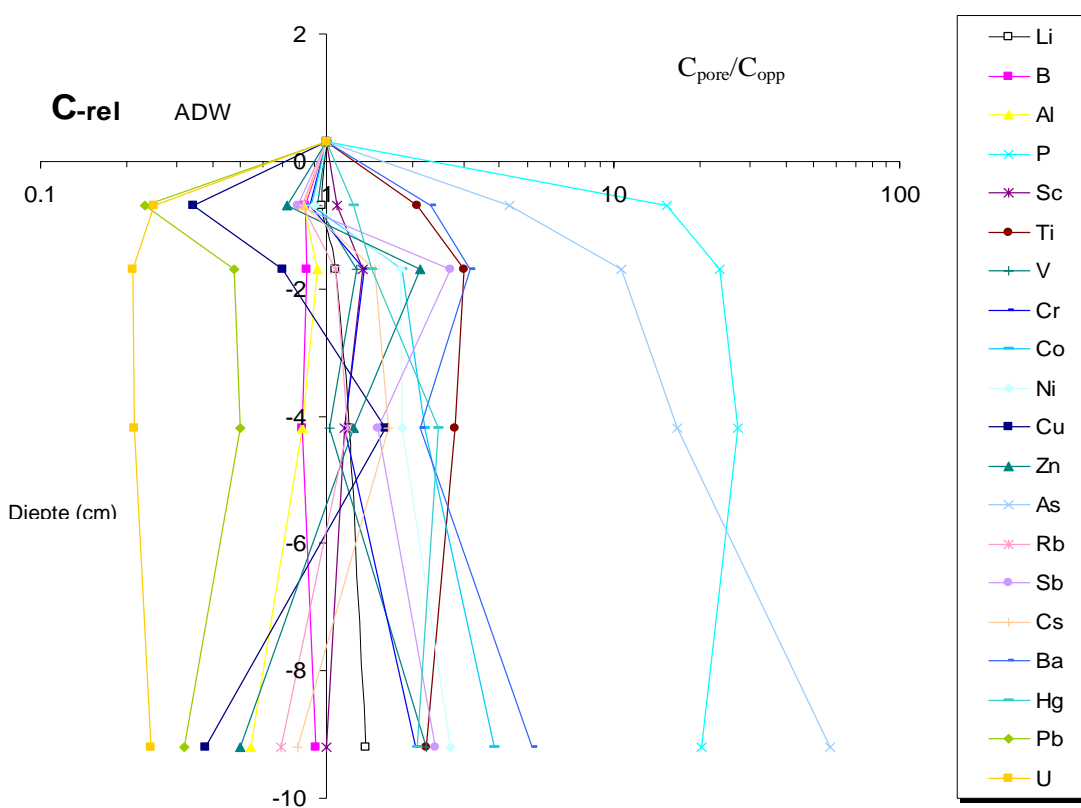
De geforceerde uitputting van metalen uit de bovenstaande waterschijf (metingen uitgevoerd met ADW-sediment) heeft een aantal belangrijke inzichten opgeleverd. Uit de initiële daling van de concentraties in figuur 4-14 is af te leiden dat de labiele fractie van Cd circa 30% bedraagt. Dit zijn dus voornamelijk de fracties vrije ionen en zouten en eventueel gemakkelijk dissocierbare fracties van DOC. Voor Cu is deze labiele fractie circa 60%, voor Pb 90% en voor zink 35%.



Figuur 4.4 Ontwikkeling van cadmium-, koper-, lood- en zinkconcentraties na uitputting van metalen in het bovenstaand water (ADW-sediment). Behalve voor zink leidt diffusief transport uit het sediment tot een geleidelijk herstel van de oorspronkelijke steady state concentraties.

Voor de meeste elementen blijkt dat de oorspronkelijke concentratie (die tijdens steady state is gemeten) na ruim twee weken weer is bereikt. Dit is een sterke aanwijzing dat deze sedimenten reageren op de (veranderende) concentraties in het oppervlaktewater. Hiermee is nalevering op basis van diffusie dus daadwerkelijk aangetoond. Voor zink werden de oorspronkelijke concentraties echter niet meer bereikt. Hier trad na uitputting geen nalevering meer op.

Zoals eerder gemeld, bepaalt de concentratiegradiënt niet alleen de hoogte, maar ook de richting van de uiteindelijke flux. Om van de richting een indruk te krijgen, zijn de metaalconcentraties in het poriewater genormeerd naar die van het bijbehorende bovenstaande water (=1). In figuur 4-5 is dit grafisch weergegeven (voorbeeld ADW).

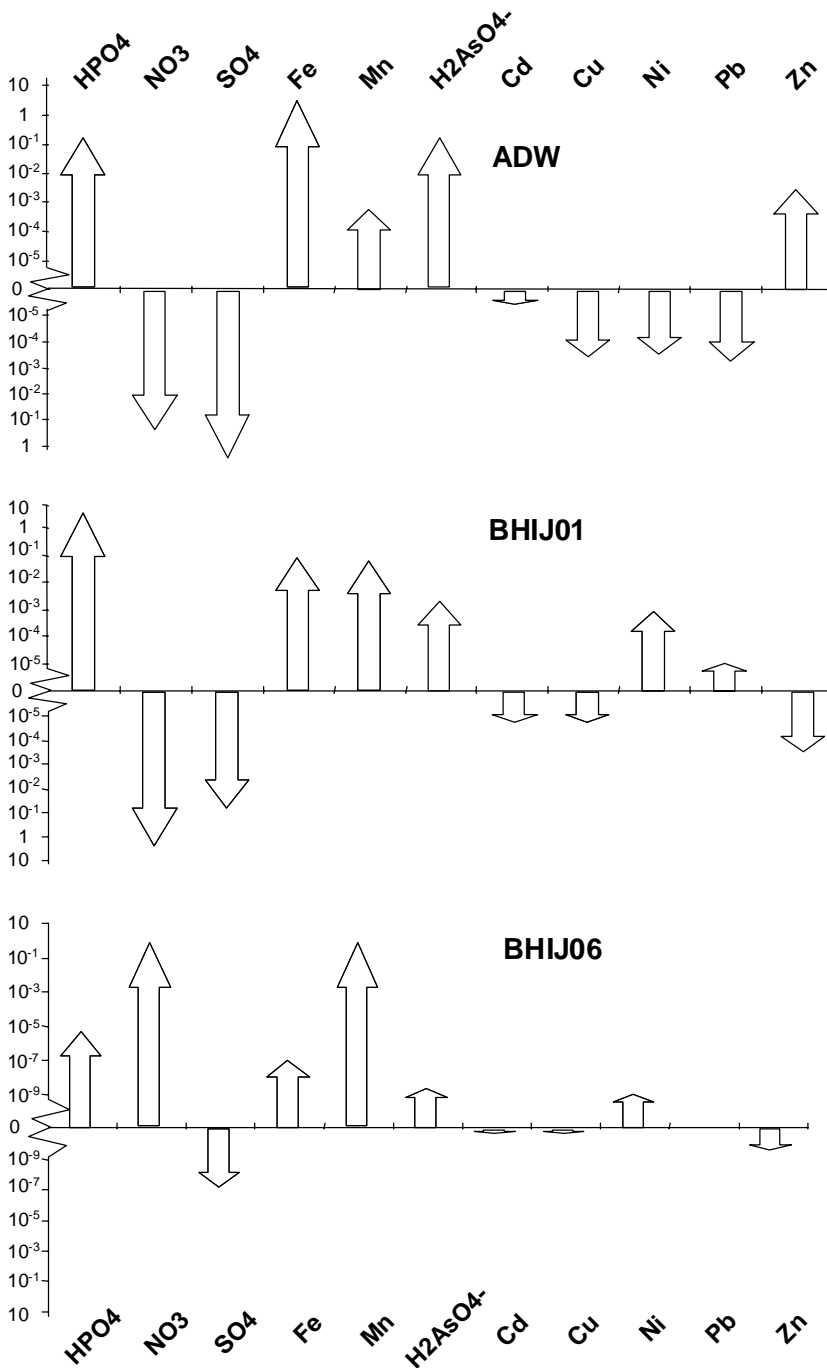


Figuur 4.5 *Relatieve poriewaterconcentraties ten opzichte van bovenstaand water (C_{pore}/C_{opp}) op lokatie ADW. Stoffen in het rechter deel van de figuur ($C_{pore}/C_{opp} > 1$) hebben een hogere concentratie in het poriewater dan in het bovenstaande oppervlaktewater en hebben in principe een omhoog gerichte flux. Voor het linker deel zijn de fluxen in principe neerwaarts gericht.*

Voor de duidelijkheid: het betreft hier totaal opgeloste concentraties. Met betrekking tot de richting van de fluxen zijn er geen grote verschillen waargenomen tussen de lokaties ADW en BHIJ. De grootteordes verschillen echter wel. Voor metalen en nutriënten zijn de optredende fluxen bepaald op basis van de daadwerkelijk gemeten concentratiegradiënten, zoals die zich voordoen over de heersende redoxovergangen in het sediment. Voor redox-gevoelige componenten is het niet mogelijk om hiervoor het distributieconcept te hanteren, omdat er simpelweg geen constante verdelingscoëfficiënt is over redoxovergangen. Er is daarom gerekend met element-specifieke diffusiecoëfficiënten, zoals die zich voordoen in zogenaamd "vrij water". Hierdoor wordt echter de diffusieve weglengtefactor veronachtzaamd, en een zekere overschatting van de fluxen berekend. Maar omdat deze voor alle berekeningen gelijk is, levert dat geen afwijkingen op in de waargenomen trends. De gebruikte diffusiecoëfficiënten zijn afgeleid uit Milero (2001) en Blasco et al. (2000). Voor chroom en ammonium zijn deze onbekend.

Uit Tabel 4.2 blijkt dat fosfaat de grootste omhoog gerichte flux heeft. Dit geldt voor alle lokaties. Fosfaat levert dus overal vanuit het sediment na aan het oppervlaktewater. Dit geldt ook voor ijzer. Cadmium- en koperfluxen zijn op alle drie lokaties neerwaarts gericht, en het sediment fungeert voor deze elementen als "sink". Voor de overige elementen is de richting en mate van nalevering afhankelijk van de lokatie.

In het algemeen kan worden gesteld, dat elektrondonoren, zoals ijzer (Fe^{2+}), fosfaat (vnl. HPO_4^{2-}), maar ook ammonium en bicarbonaat, een omhoog gerichte flux opleveren. Elektronacceptoren, zoals nitraat, sulfaat en Mg^{2+} , hebben een neerwaarts gerichte flux. Voor metalen lijken vooral de lokale omstandigheden de richting van de flux te bepalen. Op de onderzochte lokaties zijn nikkel, lood en zink de naleverende metalen. Met name de aanwezigheid en reactiviteit van sulfide en organische stof in het sediment bepalen de gradiënt van de concentraties die zich zullen voordoen in het poriewater. Eén en ander is gevisualiseerd in figuur 4-6.



Figuur 4.6 Visuele weergave van grootte en richting van verwachte fluxen (ADW en BHIJ). De waarden op de Y-as zijn ugedrukt in $g \cdot m^{-2} \cdot jaar^{-1}$.

Tabel 4.2 Diffusieve fluxen voor drie lokaties. Een positieve waarde is een omhoog gerichte flux (=nalevering), een negatieve waarde is omlaag gericht (=oplading). De diffusiecoëfficiënten zijn afgeleid uit Milero (2001) en Blasco et al. (2000). Voor Cr en NH₄ zijn deze onbekend.

		ADW	BHIJ01	BHIJ06
	Vrij ion D _i (10E-6 cm ² /s)	Flux (g/m ² /jr)	Flux (g/m ² /jr)	Flux (g/m ² /jr)
H ₂ AsO ₄	9,05	1,71E-01	2,28E-03	2,28E-09
Cd	6,03	-3,42E-06	-1,9E-05	-1,90E-11
Cu	5,88	-3,71E-04	-1,9E-05	-1,85E-11
Fe	5,82	3,30E-00	0,11E-00	1,10E-07
Mn	5,75	5,44E-04	9,10E-02	nb
Ni	5,81	-2,93E-04	9,20E-04	9,16E-10
Pb	7,95	-5,01E-04	1,25E-05	1,25E-11
Zn	6,13	2,90E-03	-3,2E-04	-3,19E-10
SO ₄	8,90	-3,09E-00	-8,82E-02	-8,84E-08
NO ₃	16,1	-2,54E-01	-3,71E-00	nb
HPO ₄	7,34	1,74E-01	5,30E-00	5,30E-06

Zoals in 3.5.1 aangegeven, zijn de resultaten van de zwakke extracties niet bruikbaar gebleken om de diffusieve nalevering te kunnen schatten, omdat de resultaten teveel afhangen van de wijze van uitvoering en de reducerende eigenschappen van het te onderzoeken sediment.

De resultaten van AVS/SEM-bepalingen kunnen niet rechtstreeks vergeleken worden met poriewatermetingen. De AVS-bepaling gebeurt met een 1M HCl-extractie, hetgeen een minimaal 100 keer sterkere extractie is. Het is duidelijk dat de waarde van SEM een optelsom is van meerdere metalen. Elementen die in grotere hoeveelheden voorkomen, zoals zink, leveren een beduidend grotere bijdrage aan de somwaarde dan bijvoorbeeld cadmium (factor 100 tot 1000). Ook het feit dat ijzer complexeert met sulfide, is niet verdisconteerd in de waarde van SEM.

4.4 Opschaling van monsters naar lokaties

We moeten ons realiseren, dat de chemische metingen in sedimentmonsters die in dit onderzoek zijn gedaan met de nodige voorzichtigheid moeten worden geïnterpreteerd. De statistische onderbouwing is onvoldoende om een uitspraak te doen over nalevering van contaminanten op lokatieniveau. Willen we met een beperkt aantal metingen wel een uitspraak doen over nalevering op lokatieniveau, dan kunnen modelmatige berekeningen hierbij behulpzaam zijn. Enkele voorbeelden van een mogelijke aanpak zijn in dit hoofdstuk gegeven. In het eerste voorbeeld worden de concentraties in water als uitgangspunt genomen en wordt een vergelijking met de KRW norm gemaakt. In het tweede voorbeeld worden met een betrekkelijk eenvoudig stationair kolommodel op basis van het Delwaq model jaargemiddelde uitwisselingsfluxen tussen water en bodem gesimuleerd.

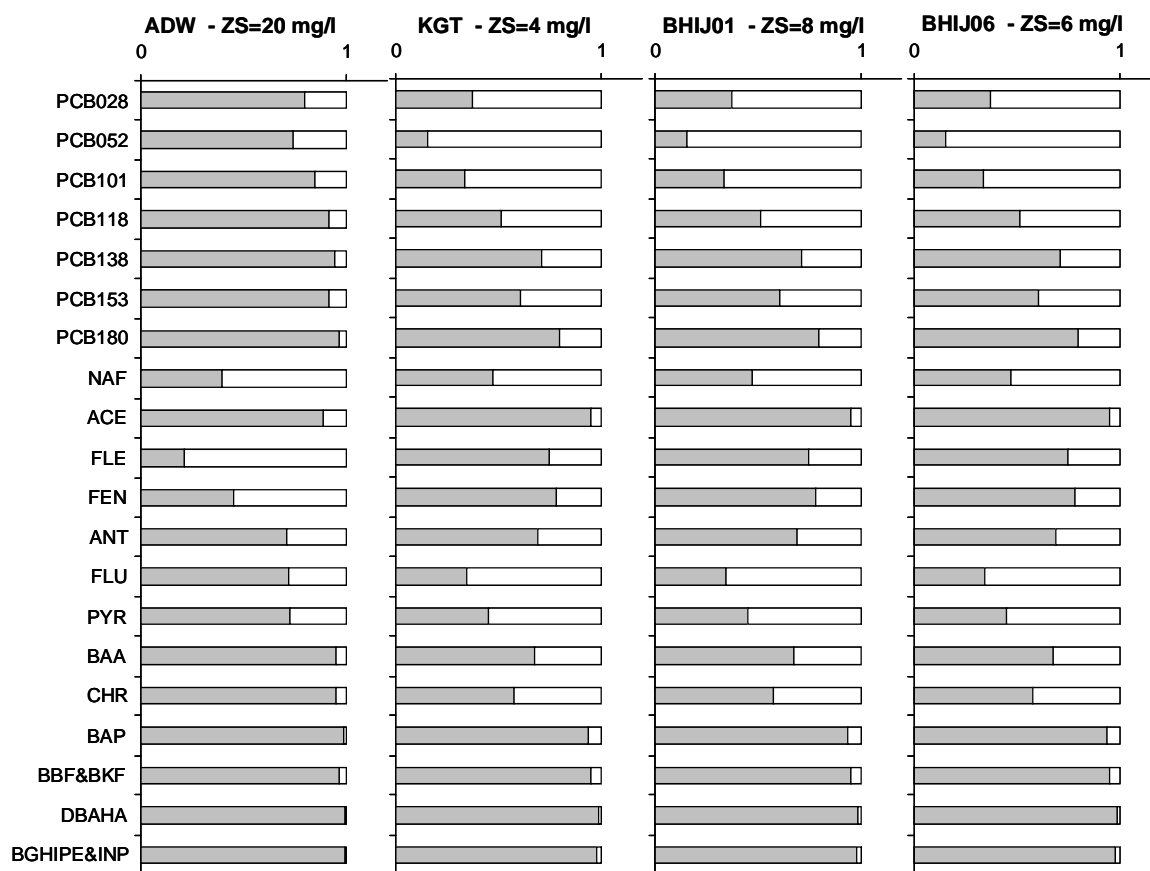
4.4.1 Voorbeeldberekening overschrijding KRW norm

Het onderzoek van deze studie heeft zich voor wat betreft organische stoffen met name gericht op het meten van concentraties opgeloste stoffen in poriewater en oppervlaktewater.

Wanneer we een relatie willen leggen met de KRW-norm voor deze stoffen, dan wordt uitgegaan van water inclusief het zwevende materiaal. Om te kunnen toetsen aan de KRW-norm, zijn in deze paragraaf gehalten in "totaal water" berekend door het vrij opgelost gehalte (gemeten met de passieve sampler) te verhogen met dat in zwevend stof. Hiervoor is de standaard samenstelling van water met 30 mg/l standaard zwevend stof (20% organisch stof) aangehouden. Voor de gehalten in zwevend stof zijn de waarden gebruikt die zijn gemeten in zwevend stof dat is bemonsterd op halve waterdiepte (bijlage B.1). Omdat voor BHIJ01 geen organisch-koolstofgehalte bekend was, is daarvoor de gemiddelde waarde van de andere lokaties gebruikt. De resultaten staan in tabel 4-3, samen met de KRW-normen. Voor PCB's zijn er geen KRW-normen; voor een aantal PAK's zijn deze wel beschikbaar. Waar een norm geldt, is ook de verhouding (J) tussen gehalte en norm weergegeven. Op deze wijze worden alleen overschrijdingen gevonden voor de parameter B(ghi)Peryleen + Ind(123)Pyreen (op alle drie lokaties). Er moet wel op worden gewezen dat de zwevend stofconcentraties in KGT erg laag zijn in vergelijking met andere metingen die op deze lokatie zijn gedaan. Voor ADW is geen zwevend stof verzameld; daar zijn de gehalten in de bovenste laag sediment gebruikt. In wordt een overzicht gegeven van verdeling van de stoffen over opgeloste fase en zwevend stof. Het is duidelijk dat met name voor de zware PAK's het aandeel van de fractie die aan zwevend stof is gebonden, allesoverheersend is.

Tabel 4-3 *Berekende totaalgehalten in water (µg/l), vergeleken met KRW normen (MKN-waarden). Voor de stofaanduiding: zie de afkortingenlijst. Gehaltes zijn berekend als de som van gehalten vrij opgelost en gebonden aan zwevende stof (ZS) in water. Binding aan DOC is hierin niet betrokken. De ratio J is het quotiënt gehalte/norm. Overschrijdingen (J > 1) zijn grijs gemarkeerd. Het gehalte ZS is voor KGT opmerkelijk laag (in verhouding tot elders gerapporteerde waarden). Hierdoor zijn ook de berekende totaalgehalten in water laag.*

	KRW								
	norm	ADW	J	KGT	J	BHIJ01	J	BHIJ06	J
ZS in mg/l		20		4		8		6	
PCB028		0,0003		0,0000		0,0001		0,0002	
PCB052		0,0006		0,0002		0,0001		0,0002	
PCB101		0,0009		0,0001		0,0001		0,0001	
PCB118		0,0006		0,0000		0,0001		0,0001	
PCB138		0,0013		0,0001		0,0001		0,0001	
PCB153		0,0013		0,0001		0,0001		0,0001	
PCB180		0,0009		0,0001		0,0000		0,0000	
NAF		0,006		0,002		0,018		0,018	
ACE		0,023		0,024		0,051		0,047	
FLE		0,006		0,002		0,011		0,012	
FEN	0,3	0,019	0,1	0,004	0,0	0,025	0,1	0,030	0,1
ANT	0,1	0,003	0,0	0,002	0,0	0,009	0,1	0,009	0,1
FLU	0,1	0,020	0,2	0,023	0,2	0,060	0,6	0,051	0,5
PYR	0	0,013		0,020		0,048		0,046	
BAA	0,03	0,008	0,3	0,009	0,3	0,011	0,4	0,011	0,4
CHR	0,9	0,012	0,0	0,011	0,0	0,013	0,0	0,017	0,0
BAP	0,05	0,009	0,2	0,007	0,1	0,009	0,2	0,010	0,2
BBF&BKF	0,03	0,016	0,5	0,011	0,4	0,015	0,5	0,014	0,5
DBAHA		0,001		0,002		0,002		0,002	
BGHIPE&INP	0,002	0,015	7,5	0,011	5,5	0,018	9,0	0,017	8,5



Figuur 4.7 Verdeling van de organische microverontreinigingen over zwevend stof en opgeloste fase

Om de oorzaak van de verontreiniging te achterhalen, kan het ook van belang zijn de gehalten in zwevend slib te vergelijken met die van de vaste waterbodem. Een voorlopige analyse laat zien dat in KGT de gehalten in zwevend stof ruwweg gelijk zijn aan die in de waterbodem. In BHIJ01 zijn de gehalten in de waterbodem aanzienlijk hoger dan in zwevend stof en in BHIJ06 soms hoger, soms lager.

4.4.2 Voorbeeld modelmatige berekening van naleveringsfluxen

Met een betrekkelijk eenvoudig stationair kolommodel op basis van het Delwaq model (zie Bijlage E) zijn jaargemiddelde uitwisselingsfluxen tussen water en bodem gesimuleerd voor PCB-153, benz(a)pyreen en fluorantheen in het Kanaal Gent-Terneuzen (bijlage E). Het model heeft een meerwaarde bij de berekening van de naleveringsfluxen vanwege verticale gradiënten vlak onder het sediment-water grensvlak. Er vindt voor de stoffen PCB-153, benz(a)pyreen en fluorantheen in het Kanaal Gent-Terneuzen netto nalevering plaats⁵. Deze is het sterkst voor fluorantheen, en het minst sterk voor PCB-153. De bruto naleveringen van PCB-153 en fluorantheen in het Nederlandse deel van het kanaal zijn van vergelijkbare grootte als de externe belastingen vanuit het Belgische deel van het kanaal. Voor benzo(a)pyreen zou de bruto nalevering beduidend hoger kunnen zijn dan de externe

⁵ De bruto totale flux is de som van de dispersieve flux en de resuspensieflux. De netto totale flux is de bruto totale flux minus de bezinkingsflux.

belasting. De nalevering heeft dus waarschijnlijk een grote invloed op de totale gehalten van deze stoffen in de waterkolom van het kanaal. De potentieel grote invloed van de naleveringsfluxen in Kanaal Gent-Terneuzen blijkt ook uit de betrekkelijk korte berekende opladingstijden van de waterkolom (10-25 dagen).

Een kolommodel zoals ontwikkeld voor Kanaal Gent-Terneuzen kan generiek worden toegepast voor de kwantificering van naleveringsfluxen van organische microverontreinigingen vanuit de waterbodem. Voorwaarde is dat het beschouwde watersysteem bij benadering goed gemengd is. Het huidige kolommodel is in het algemeen niet geschikt voor rivieren, vanwege sterk variërende waterkwaliteit, stroomsnelheden, erosie en bezinking.

Indien de verblijftijd en de externe belasting bekend zijn, kan het kolommodel ook worden gebruikt om in geval van normoverschrijding vast te stellen:

- of de bodem dan wel de externe belasting gesaneerd moet worden (prioritering); en
- hoe lang het duurt voordat, na reductie van de externe belasting, de bodemkwaliteit zodanig verbeterd is dat normoverschrijding niet meer optreedt (bepaling van de hersteltijd, noodzaak tot ingrijpen).

5 Conclusies

Zoals in de inleiding staat beschreven had deze studie twee doelstellingen. De eerste is om te achterhalen of er op de bemonsterde lokaties nalevering optreedt als gevolg van diffusie, en of deze vervolgens kan worden gekwantificeerd. De tweede doelstelling is om de gebruikte methoden te beoordelen op geschiktheid voor opschaling, dus om nalevering voor andere lokaties te bepalen. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen routinematige toepassingen en toepassingen die een meer specialistische inbreng vereisen.

5.1 Vindt nalevering plaats?

Het antwoord op deze vraag luidt bevestigend. Voor alle onderzochte lokaties is nalevering van stoffen op basis van diffusie aangetoond. Op alle lokaties treedt nalevering op van (in volgorde van fluxgrootte) fosfaat, arseen, ijzer, mangaan, bicarbonaat en ammonium. De nalevering van fosfaat is op de lokaties Afferdensche en Deestsche waarden (ADW) en Buitenhaven IJmuiden (BHIJ01) dermate groot, dat deze mede bepalend is voor de kwaliteit van het oppervlaktewater en dus het halen van de KRW-doelstellingen. In deze conclusie is geen rekening gehouden met het optreden van verversing van het water. Zeker op de IJmuidenlokaties is de verversing een belangrijke factor (zie ook 4.1.2). Op deze lokaties wordt vooral nalevering gevonden voor zink, lood en nikkel. Voor koper en cadmium treedt op geen van de lokaties voldoende diffusie op om van permanente of significante nalevering te kunnen spreken.

De concentraties van PAK's, PCB's en metalen in poriewater op de lokaties Kanaal Gent-Terneuzen (KGT), BHIJ en ADW zijn in veel gevallen hoger dan in oppervlaktewater, zodat het waarschijnlijk is dat op de betreffende lokaties een diffusieve nalevering van stoffen zal optreden. Op de lokatie BHIJ01 treedt vooral voor PAK's nalevering op naar het oppervlaktewater. Op de drie onderzochte lokaties treedt in het oppervlaktewater overschrijding op van de KRW-norm voor PAK's (som van BghiPe, InP). Deze overschrijding wordt vooral veroorzaakt door de nalevering van sediment-gebonden contaminanten. De causaliteit is niet duidelijk, immers de poriewater versus waterkolom data wijzen (Fig. 4.2) niet altijd in de richting van opwaartse diffusieve fluxen. Op lokatie KGT is waarschijnlijk sprake van een grote invloed van de naleveringsfluxen vanuit het sediment op de waterkwaliteit. Op basis van bovenstaande en de gemeten fluxen in het laboratorium kan worden afgeleid dat de nalevering van PAK's en PCB's vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater het grootst is bij BHIJ01 ten opzichte van lokaties BHIJ06, KGT, ADW.

5.2 Geschiktheid van methoden voor fluxbepaling

Voor het bepalen van fluxen op basis van diffusie is het noodzakelijk gebleken om een indruk te krijgen van de concentratiegradiënt op de overgang tussen oppervlaktewater en sediment. Dit geldt voor organische contaminanten, zware metalen en nutriënten. Van groot belang is de redox-gevoeligheid van stoffen, met name bij overgangen tussen zuurstofhoudende en zuurstofloze condities. Voor redox-gevoelige stoffen wordt de oplosbaarheid, en dus de concentratiegradiënt, vooral bepaald door de heersende verschillen in redoxpotentiaal. Dit geldt voor alle zware metalen, arseen, fosfaat, sulfaat en de stikstofcomponenten nitraat en ammonium. Ook spelen pH-effecten een rol. Dat heeft als consequentie, dat voor het bepalen van een concentratiegradiënt de methode in staat moet zijn om de concentratie bij de ter plaatse heersende redoxpotentiaal te bepalen. Deze beperking geldt niet voor organische contaminanten.

Meting van zware metalen in een neutraal extract (CaCl_2 of gebiedseigen water) levert geen bruikbare meetresultaten op, ook weer ten gevolge van de grote onzekerheid in de redoxtoestand. Deze metingen zijn daarom ongeschikt voor het meten of voorspellen van diffusieve nalevering.

Voor organische contaminanten (PCB's, PAK's e.d.) is het bepalen van de concentratie in oplossing een uitdaging op zich, omdat de oplosbaarheid in de regel erg laag is. Concentraties in poriewater of oppervlaktewater zijn daarom vaak erg laag en beneden de detectielimiet voor klassieke analysetechnieken. De in deze studie gehanteerde technieken zijn gericht op het accumuleren van stoffen in een sorptiemedium, om daarmee de concentraties "meetbaar" te maken.

5.2.1 Methoden voor routinematige toepassingen

Voor een routinematige toepassing wordt hier het criterium gehanteerd dat de methode via een gevalideerd meetprotocol door commerciële laboratoria moet kunnen worden uitgevoerd. In beginsel, dus met kanttekeningen, zijn de AVS/SEM, CaCl_2 , het schudden met gebiedseigen water en Tenax methoden daaraan. Echter, in principe zijn de Tenax methode en SEM/AVS niet geschikt om concentratiegradient te bepalen over sediment en oppervlaktewater. De resultaten leveren in het beste geval een maat voor de actuele, of potentiële chemische beschikbaarheid, maar kunnen (nog) geen betrouwbare indicatie geven van een fluxgrootte of -richting op basis van diffusie. Er moet daarom worden geconcludeerd dat er momenteel nog geen geschikte routinematige methoden zijn voor de bepaling van diffusieve nalevering.

5.2.2 Specialistische methoden

In deze categorie zijn er wel enkele methoden die in staat zijn een betrouwbare indicatie van de diffusieve flux te geven:

- 1 Passive sampling met POM of silicone rubber (organische microverontreinigingen)
- 2 Empore disk (organische microverontreinigingen)
- 3 SOFIE[®] meetcel (metalen, arseen, nutriënten)
- 4 Rekenmodellen (organische microverontreinigingen)

Voor organische microverontreinigingen zijn waardevolle resultaten verkregen. Met name de resultaten met passive sampling technieken d.m.v. extracties met POM of silicone rubber laten zien dat deze technieken goed bruikbaar zijn. Voor wetenschappelijk onderzoek zijn de methoden goed toe te passen. Om de methoden ook routinematig kunnen inzetten moet nog een validatietraject worden doorlopen. Dit houdt in dat de robuustheid van deze methoden (ongevoeligheid voor faseverhouding, gebruikers, monsterkarakteristieken, materialen, etc.) moet worden aangetoond en dat een hoge reproduceerbaarheid moet kunnen worden behaald. De eerste stap hiertoe is het protocoliseren van de methoden.

De fluxmeting m.b.v. de Empore disk methode maakt, evenals de andere passive sampling methoden, gebruik van concentrering van stoffen in of aan een sorptiemedium. De resultaten die hiermee zijn verkregen - massaoverdrachtscoëfficiënten lijken gelijk te zijn voor stoffen en lokaties - betekenen dat in-situ naleveringsfluxen van organische microverontreinigingen

geschat kunnen worden uit verschillen tussen concentraties in poriewater en bovenstaand water.

Voor algemene toepassing van de toegepaste laboratorium-fluxmeting is verder onderzoek aan te bevelen. Dit kan zich richten op het gerepliceerd meten van de bemonsteringssnelheid (R_s) van de Empore disk en het verbeteren van de technische uitvoering (turbulentie, water-sediment-Empore disk faseverhouding) onder goed gedefinieerde condities.

Verder kan passieve sampling van het oppervlaktewater worden gebruikt voor het bepalen van het lokale turbulentieniveau uit de vastgestelde bemonsteringssnelheid. Hierdoor kan een indicatie worden verkregen van de lokatie-specifieke fluxen.

De analyses van opgeloste gehalten meten met de SOFIE[®] meetcel leveren eenduidige en waardevolle interpretaties op om een netto bijdrage aan de normoverschrijding in oppervlaktewater vast te stellen. Met behulp van de uitputtingsexperimenten is niet alleen het optreden van nalevering aangetoond, maar ook de snelheid van nalevering uit waterbodems gekwantificeerd. De methode is aantoonbaar robuust en voldoet aan de genoemde criteria voor fluxbepaling voor redox-gevoelige componenten. Het perspectief van de methode kan worden vergroot door aan te sluiten op gangbare bemonsteringsmethoden (bijvoorbeeld steekbuisbemonstering) die door marktpartijen worden toegepast.

Het gebruik van rekenmodellen heeft in het geval van opschaling grote voordelen. Immers, modellen bieden de mogelijkheid om elke willekeurig scenario door te rekenen, bijvoorbeeld bij een (nog niet gerealiseerde) verandering van de waterkwaliteit of sedimentatie. Voor de afweging van maatregelen is dit een zeer waardevol middel. In deze studie is een model gebruikt waarin zowel de gemengde waterkolom als een aantal bodemlagen worden gesimuleerd. De gesimuleerde processen omvatten partitionering op basis van trage en snelle adsorptie, vertikaal dispersief transport, sedimentatie en resuspensie. Feit is echter, dat dergelijke modellen niet of nauwelijks de stap naar de routinematige toepassing zullen maken, omdat de specialistische kennis voor het hanteren ervan nu eenmaal een voorwaarde is. Daarnaast is het de moeite waard om te achterhalen of er eenvoudige, generieke functies kunnen worden afgeleid voor de processen die van invloed zijn op nalevering. De rekenmodellen zijn voorlopig niet geschikt voor organische verbindingen omdat kwantitatieve modellen voor het omrekenen van totaal gehalten naar vrij opgeloste concentraties ontbreken en omdat microbiële omzetting niet kwantitatief verdisconteerd kan worden door het ontbreken van (locatie)specifieke snelheidsconstanten.

5.3 Aanbevelingen

Onderstaande aanbevelingen zijn opgesteld op basis van de resultaten uit dit onderzoek, alsmede op basis van aanwezige expertise. Ze kunnen dienen als basis voor het definiëren van vervolgacties.

- 1 Dit onderzoek heeft zich gericht op het bepalen van nalevering op basis van diffusieve fluxen. Het is echter onduidelijk in hoeverre nalevering als gevolg van resuspensie, waarbij sediment-gebonden contaminanten worden gemobiliseerd, een rol speelt. Deze aandacht voor het zogenaamde "fysische spoor" dient prioriteit te krijgen. De focus moet dan gericht zijn op het achterhalen van de relatieve bijdrage van resuspensie in de totale nalevering van waterbodems en de invloed daarvan op de waterkwaliteit.

Hiermee wordt tevens een nieuw perspectief geopend voor enkele routinematige methoden; omdat resuspensie zich afspeelt onder oxidische omstandigheden (in het zuurstofhoudende oppervlaktewater), biedt de invulling van het fysische spoor nieuwe mogelijkheden voor de eerder verworpen technieken voor redox-gevoelige stoffen.

Zowel in het chemische als het fysische spoor dient aandacht te worden geschonken aan biodegradatie van organische componenten. Deze micorobiële processen kunnen een grote invloed uitoefenen op de concentraties en de resulterende gradiënten.

- 2 Projecten starten die concreet als doel hebben om de genoemde specialistische methoden geschikt te maken voor algemene, of routinematige toepassing en/of opschaling. Mogelijke aanzetten hiertoe zijn:
 - a Vergelijken, optimaliseren en vervolgens protocolliseren van passieve sampling methoden.
 - b Scherper formuleren van randvoorwaarden voor de toepassing van methoden.
 - c Het ontwikkelen van een routinematige toepassing voor redoxgevoelige componenten (metalen en nutriënten) in gangbare bemonsteringsmethodieken.
 - d Naast meten is de interpretatie van gegevens van belang. Duidelijk moet worden of interpretatie kan gebeuren op basis van een protocol, of dat het specialistenwerk is.
 - e Uitwerken van opschalings- en extrapolatietechnieken, o.a. door gebruik te maken van landelijke meetdata. Afleiden van karakteristieken die als maat kunnen dienen voor het schatten van actuele, diffusieve nalevering op niet-onderzochte lokaties. Deze karakteristieken dienen zoveel mogelijk aan te sluiten op gangbare (KRW)-monitoringsparameters.
 - f Het afleiden van generieke rekenfuncties voor gevoelige en of dominante naleveringsprocessen ten behoeve van eerstelijnsrioritering (quick-scan methodiek).
 - g De relatie tussen biota en nalevering kwantificeren, zowel met betrekking tot de effecten van bioturbatie op nalevering, als de route via opname door organismen. Dit geldt voor zowel metalen als organische verontreinigingen.

6 Referenties

- Blasco, J., Saenz, V., Gomez-Parra, A. (2000) Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Sci. Tot. Environ.* 247: 189-199.
- Cornelissen, G., H. Rigterink, M. Ferdinany, P.M.C. van Noort (1998) Rapidly desorbing fractions of PAK's in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 32:966-970.
- Den Hollander H, D. van de Meent, P. van Noort and E. Wondergem (1986). Wet deposition of polycyclic aromatic hydro-carbons in the Netherlands, *Sci. Total Environ.*, 1986 (52) 211-219.)
- EU 2000, Europese Kaderrichtlijn Water (2000) Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen, nr. 2000/60/EG.
- Granberg ME, Gunnarsson JS, Hedman JE, Rosenberg R, Jonsson P (2008) Bioturbation-Driven Release of Organic Contaminants from Baltic Sea Sediments Mediated by the Invading Polychaete *Marenzelleria neglecta*. *Environ. Sci. Technol.* 42:1058-1065.
- <http://www.ices.dk/products/CMdocs/CM-2007/J/J0307.pdf>
- <http://www.sofie.nl>
- Jonker, M. T. O. and A. A. Koelmans (2001) "Polyoxymethylene Solid Phase Extraction as a Partitioning Method for Hydrofobic Organic." *Environmental Science & Technology* 35(18): 3742.
- Jonker MTO, Hoenderboom AM, Koelmans AA (2004) Effects of sedimentary sootlike materials on bioaccumulation and sorption of polychlorinated biphenyls. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 2563-2570.
- Koelmans A.A., E. Hubert, H.W. Koopman, R. Portielje and S.J.H. Crum (2000) Modeling sediment porewater profiles of carbendazim in indoor freshwater microcosms. *Environ. Toxicol. Chem.* 19: 793-800.
- Koelmans A.A., M.T.O. Jonker, G. Cornelissen, T.D. Buchelli, P.C.M. Van Noort and Ö. Gustafsson (2006). Black Carbon: The Reverse of its Dark Side. *Chemosphere*, 63: 365-377.
- Koelmans A.A., A. Poot, F. Gillissen (2008) Schatting van *in situ* fluxen van organische microverontreinigingen uit waterbodems. Rapport Wageningen Universiteit.
- Koelmans A.A., F. Smedes, H.J. de Lange, P.C.M. van Noort, I. Velzeboer, J. Harmsen (2009) Estimation of sediment-to-water fluxes of organic micropollutants. In prep.
- Lange de H.J, J. Harmsen, A.A. Koelmans (2006b) Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport B - Beoordelingsstrategie om nalevering te meten, Alterra rapport 1405.

- Lange de H.J., J.J.C. van der Pol, P. Korytar, J. Harmsen, A.A. Koelmans, A. Wijdeveld, J. Joziase, (2007), Meetplan Nalevering Waterbodems, Alterra rapport.
- Lange de H.J., C.C.F. de Wit, J. Harmsen, A.A. Koelmans (2006a) Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A - Een literatuurstudie naar processen, Alterra rapport 1404.
- Lick W (2006) The Sediment-Water Flux of HOCs Due to "Diffusion" or Is There a Well-Mixed Layer? If There Is, Does It Matter? *Environ. Sci. Technol.* 40:5610-5617.
- Mayer, P., Wernsing, J., Tolls, J., De Maagd, G.-J., Sijm, D.T.H.M. (1999) Establishing and controlling dissolved concentrations of hydrophobic organics by partitioning from a solid phase. *Environ. Sci. Technol.* 33:2284-2290.
- Milero, F.J. (2001) Physical chemistry of natural waters. Wiley Interscience, New York.
- Moermond C.T.A., F.C.J.M. Roozen, J.J.G. Zwolsman and A.A. Koelmans (2004) Uptake of sediment-bound polychlorobiphenyls by benthivorous carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Technol.* 38 : 4503-4509.
- Moermond C.T.A., J.J.G. Zwolsman and A.A. Koelmans (2005) Black Carbon and Ecological Factors affect in situ biota sediment accumulation factors for hydrofobic organic compounds in flood plain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3101-3109.
- Novozamsky, I., Th. Lexmond, V. Houba (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Chem.* 51:47-58.
- Odabasi M., N. Vardar, A. Sofuoglu, Y. Tasdemir, T. M. Holsen (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Sci. Total Environ.* 227, 1999,57-67.
- Peeters E.T.H.M., A. Dewitte, A.A. Koelmans, J.A. van der Velden and P.J. den Besten (2001) Evaluation of the potential of bioassays versus contaminant concentrations in explaining the in situ macroinvertebrate community structure in the Rhine-Meuse Delta. *Environ. Toxicol. Chem.* 20:2883-289.
- Peeters, E.T.H.M., Van Griethuysen, C., De Lange, H.J. and A.A. Koelmans (2007) Impact of the grey veil of sediment-bound contaminants on macro-invertebrate communities in the Rhine-Meuse delta. In: Posthuma, L. and M.G. Vijver (eds). *Exposure and ecological effects of toxic mixtures at field-relevant concentrations*. 2007. RIVM 860706002/2007.
- Peeters, E.T.H.M., H.J. de Lange, M.A.A. de la Haye (2008a) KRW-Maatlat macrofauna voor zoet getijdenwater (uitlopers rivier) op zand/klei (R8). AKWA/Waterdienst rapport.
- Peeters, E.T.H.M., H.J. de Lange, M.A.A. de la Haye, H.A. Rutjes, L.M. Janmaat (2008b) Achtergrond rapport KRW-maatlat macrofauna R8. *Bewerking en analyse data*. AKWA/Waterdienst rapport.
- Reible DD et al. (1996) Contaminant fluxes from sediment due to tubificid oligochaete bioturbation. *Water Research* 30:704-714.
- Roskam G.D., J. Joziase, (2008) Onderzoek nalevering metalen m.b.v. SOFIE meetcellen, TNO rapport 2008-U-R0105/A.
- Schaanning M, Breyholtz B, Skei J (2006) Experimental results on effects of capping on fluxes of persistent organic pollutants (POPs) from historically contaminated sediments. *Marine Chemistry* 102:46-59.

- Smedes, F. (2007) Monitoring of Chlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Passive Sampling in Concert with Deployed Mussels. In: Comprehensive Analytical Chemistry (R. Greenwood, G. Mills and B. Vrana, eds.) Volume 48, 2007 Elsevier.
- Smedes, F., van der Zande, T., Tixier, C., and Davies, I.M. (2007a) ICES CM 2007/J:03 ICES Passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006-2007. Part 2: Laboratory intercomparison, analytical issues and lessons learned.
- Van Griethuysen C., J. Van Baren, E.T.H.M. Peeters and A.A. Koelmans (2004) Trace metal availability and effects on benthic community structure in flood plain lakes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23 :668-681.
- Van Griethuysen, C. (2006) Trace metals in floodplain sediments: SEM/AVS as indicator of bioavailability and ecological effects. PhD-thesis, WUR, Wageningen.
- Van Beek J. en Smits J. (2008) Nalevering van stoffen vanuit de waterbodem naar oppervlaktewater, Deltares rapport.
- Van Noort P. and E. Wondergem (1985), Scavenging of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by rain, *Environ. Sci. Technology*, (19) 1044).
- Vink, J.P.M. (2002) Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 36/23:5130-5138.
- Vink, J.P.M. (2005) Heavy metal speciation and uptake rates in aquatic systems; where do sediment-dwellers get their metals? In: *Encyclopedia of Water* (Eds. J. Lehr & J. Keeley), John Wiley, New York.
- Vink, J.P.M. (2009) The origin of speciation; trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. *Environ. Pollution* 157:519-527.
- Wegener JWM, Van den Berg GA, Stroomberg GJ, Van Velzen MJM (2002) The Role of Sediment-Feeding Oligochaete Tubifex on the Availability of Trace Metals in Sediment Pore Waters as Determined by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *Journal of Soils and Sediments* 2:71-76.
- Zorn, M. (2004) The floodplain upside down. Interactions between earthworm bioturbation, flooding and pollution. Proefschrift Vrije Universiteit Amsterdam.

A Sediment systeemp parameters

A.1 Organisch stof parameters

De sedimentmonsters die voor het naleveringsonderzoek zijn genomen, zijn geanalyseerd op verschillende systeemp parameters. Parameters als stikstof (N) en organisch koolstof (TOC) zijn zowel door WU als WD bepaald met de elemental analyser. Black Carbon is bepaald volgens het meetrapport (de Lange et al., 2007). Het amorf organisch koolstof (AmC) is vervolgens uitgerekend als het verschil tussen TOC en BC.

De resultaten van organisch stof in de gefractioneerde sedimentmonsters zijn gerapporteerd in Bijlage B, tabellen B.1.5. en B.1.6, samen met de organische contaminanten. Dit geldt ook voor de resultaten van de met de centrifuge verzamelde zwevend stofmonsters (zie tabel B.1.7)

Tabel A.1.1 Organisch stof systeemp parameter in sediment

lab	par	N	TOC	N	TOC	BC	AmC
		WD	WD	Wu	Wu	Wu	Wu
lokatie	eenheid	%	%	%	%	%	%
ADW	0-2 cm	0,39	3,8	0,36	4,2	0,38	3,8
	2-5 cm	0,33	3,6	0,33	3,7	0,54	3,2
	0-5 cm						
	5-10 cm	0,26	3,2	0,3	5	0,45	4,5
KGT	0-2 cm	0,19	2,7	0,2	3,1	0,77	2,4
	2-5 cm	0,23	3,2	0,2	3,8	0,3	3,6
	0-5 cm	0,22	2,4	<	<	<	<
	5-10 cm	0,18	3,1	0,18	3,7	0,87	2,8
BHIJ01	0-2 cm	0,14	2,1	0,11	2,3	0,61	1,7
	2-5 cm	0,15	2,4	0,097	2,4	0,69	1,7
	0-5 cm	0,07	1,7	<	<	<	<
	5-10 cm	0,1	1,8	0,12	2,8	0,52	2,3
BHIJ02	0-2 cm	0,42	4,1	0,34	4,3	0,41	3,9
	2-5 cm	0,46	4,2	0,31	4,3	0,41	3,9
	0-5 cm	0,45	3,9				
	5-10 cm	0,37	3,7	0,41	3,9	0,49	3,4
BHIJ03	0-2 cm	0,47	4,1	0,51	4,5	0,55	4
	2-5 cm	0,49	4,2	0,52	4,1	0,54	3,6
	0-5 cm	0,47	4				
	5-10 cm	0,39	3,6	0,42	3,9	0,55	3,3
BHIJ04	0-2 cm	0,42	3,9	0,45	4,1	0,57	3,5
	2-5 cm	0,41	4	0,47	4,4	0,66	3,7
	0-5 cm	0,4	3,7				
	5-10 cm	0,39	3,5	0,35	5,6	0,24	5,3
BHIJ05	0-2 cm	0,38	4,1	0,38	3,7	0,049	3,6
	2-5 cm	0,38	3,6	0,35	3,7	0,43	3,2
	0-5 cm	0,47	3,7				

	par	N	TOC	N	TOC	BC	AmC
lab		WD	WD	Wu	Wu	Wu	Wu
lokatie	eenheid	%	%	%	%	%	%
BHIJ06	5-10 cm	0,38	4,2	0,35	4,1	0,18	4
	0-2 cm	0,32	3,6	0,32	4,5	0,44	4,1
	2-5 cm	0,38	4	0,34	4,6	0,26	4,4
	0-5 cm	0,36	3,8				
	5-10 cm	0,37	4,3	0,34	4,6	0,62	4

B Methodes en meetresultaten van HOC's

B.1 Totaalgehaltenes PAK's, PCB's en PBDE's in sediment en zwevend stof

Voor de bepaling van de totaalgehalte PAK en PCB werd ongeveer 20 gram, of zoveel als beschikbaar geëxtraheerd (geschud met 175 slagen per minuut gedurende 30 minuten) met 100 ml aceton en vervolgens met 50 ml petroleumether. De grond werd gescheiden van het aceton/petroleumether mengsel via een vouwfilter. Het extract werd in een scheitrechter gewassen met tweemaal 400 ml kraanwater voor de verwijdering van het aceton. Het petroleumetherextract werd gedroogd met natriumsulfaat en geconcentreerd tot 5 ml m.b.v. Kuderna Danish en onder stikstof. Het extract werd opgesplitst in twee fracties (PCB en PAK). De PCB-fractie werd gezuiverd door toevoeging van 1 ml geconcentreerd zwavelzuur. De hexaanfractie werd afgepipetteerd en geanalyseerd m.b.v. GC-MSD. De PAK-fractie werd overgebracht in acetonitril en geanalyseerd m.b.v. HPLC-FLU. De fractie met de vlamvertragers (PBDE's) is overgedragen aan Imares en is daar met GC-MSD op PBDE's geanalyseerd.

Van de sedimentmonsters werd gelijktijdig een sub-monster genomen voor de bepaling van het drogestofgehalte (105 °C) en het gloeiverliesgehalte (550 °C).

Voor de analyse van PBDE's en totaal HBCD in de sedimentmonsters zijn deze eerst gesoxhletteerd met hexaan:aceton. Achtereenvolgens is een clean-up met GPC (PL-gel kolom), een zwavelzuur behandeling en een clean-up met silica gel uitgevoerd. Het extract is geanalyseerd met GC-MS in de NCI mode voor PBDE's en totaal HBCD en met LC-MS geanalyseerd voor de HBCD isomeren (α , β , γ -HBCD).

Tabel B.1.1. Totaalgehalten in sedimenten van ADW en KGT

par.	lokatie eenheid	ADW			KGT			
		0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm
PCB028	µg/kg	10	6,3		2,5	3,4	2,2	3,1
PCB052	µg/kg	22	14	25	5,6	9,9	4,2	8
PCB101	µg/kg	39	28	42	7,6	9,4	4,7	8,9
PCB118	µg/kg	25	23	32	6,5	8,2	4,1	7,6
PCB138	µg/kg	62	52	74	11	16	9,2	14
PCB153	µg/kg	61	49	74	10	15	8,7	13
PCB180	µg/kg	42	32	41	7,1	10	5,7	7,6
NAF	µg/kg	111	65	28	117	171	80	187
ACE	µg/kg	1010	1340	739	4780	2800	2230	13100
FLE	µg/kg	62	76	45	324	517	156	967
ANT	µg/kg	88	173	114	635	1540	179	1730
FEN	µg/kg	423	472	352	1020	1420	548	2400
FLU	µg/kg	700	915	665	3220	4330	1440	6270
PYR	µg/kg	454	857	664	3100	5630	1580	6620
BAA	µg/kg	386	507	348	1620	3300	1090	3710
CHR	µg/kg	561	676	472	2520	3370	1020	3880
BAP	µg/kg	460	547	405	1700	2460	976	2800
BBF&BKF	µg/kg	770	913	643	2500	4480	1500	5290
BGHIPE	µg/kg	450	496	359	1330	1900	779	2200
DBAHA	µg/kg	70	79	59	378	541	257	642
INP	µg/kg	311	345	242	984	1560	771	1630
PBDE 28	µg/kg				0,4	0,4	0,4	0,5
PBDE 47	µg/kg				0,5	0,5	0,6	0,6
PBDE 66	µg/kg				0,08		0,09	
PBDE 85	µg/kg				0,1	0,1		0,1
PBDE 99	µg/kg				0,8	0,8	0,9	0,9
PBDE 153	µg/kg				2,9	6,9	5,6	4,2
PBDE 183	µg/kg				6,5	8	3,7	6,1
PBDE 209	µg/kg				290	280	340	200

Tabel B.1.2. Totaalgehalten in sedimenten voor BHIJ01 en BHIJ02

par	lokatie	BHIJ01				BHIJ02			
	eenheid	0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm
PCB028	µg/kg	5	3,9	4,2	3,3	3,6	3,2	6	3,7
PCB052	µg/kg	4,6	4,6	3,6	4,4	2,9	3,4	3,6	2,5
PCB101	µg/kg	4	4,4	2,3	6,2	2,9	3,3	2,9	3
PCB118	µg/kg	2,6	2,7	1,4	3,5	2,5	2,4	2,2	2,3
PCB138	µg/kg	4,4	4,1	2,3	5,9	4,7	5	3,9	3,2
PCB153	µg/kg	3,9	3,1	2,3	6,2	4,7	4,9	3,5	3,1
PCB180	µg/kg	1,9	1,4	1,2	2,9	2	2	1,9	1,4
NAF	µg/kg	590	2750	1580	4160	533	355	1220	442
ACE	µg/kg	22200	89200	76000	178000	3790	4270	85800	3180
FLE	µg/kg	2280	9730	11200	21100	209	308	8870	194
ANT	µg/kg	7750	22700	21000	31600	305	341	17300	268
FEN	µg/kg	11300	53400	49400	78800	587	1050	45000	476
FLU	µg/kg	37600	82700	83300	105000	1580	1940	63600	1650
PYR	µg/kg	25100	51600	51400	68200	1350	1700	38600	1340
BAA	µg/kg	15600	29900	26000	34200	754	959	18000	632
CHR	µg/kg	14800	26000	22200	28900	867	1040	11600	662
BAP	µg/kg	12500	18700	15100	21600	603	850	6500	556
BBF&BKF	µg/kg	18700	30200	25600	36300	1000	1350	17600	904
BGHIPE	µg/kg	8730	8090	9430	14700	409	706	4830	404
DBAHA	µg/kg	2560	3530	2770	4090	123	185	1550	121
INP	µg/kg	5850	6950	5600	8870	356	558	4850	348

Tabel B.1.3. Totaalgehalten in sedimenten voor BHIJ03 en BHIJ04

par	lokatie	BHIJ03				BHIJ04			
	eenheid	0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm
PCB028	µg/kg	4,1	3,7		4,1	4,2	7,2		0,52
PCB052	µg/kg	2,7	4,6	1,5	3,7	3,7	7,1	22	2,4
PCB101	µg/kg	2,4	3,3	1,2	2,4	3,1	6,3	20	3,7
PCB118	µg/kg	2,1	3,4	1,5	2,5	3,5	3,6	24	1,9
PCB138	µg/kg	2,9	5,3	2,5	4,1	4,7	7,3	28	3,7
PCB153	µg/kg	2,8	4,8	2,3	3,9	4,3	6,4	23	4,2
PCB180	µg/kg	1,7	1,7	0,7	1,4	1,6	2,1	9	1,8
NAF	µg/kg	376	301	437	265	285	394	308	180
ACE	µg/kg	2790	2430	2330	2620	2660	6780	12900	2190
FLE	µg/kg	149	145	145	169	148	540	1130	127
ANT	µg/kg	186	181	150	184	207	674	2340	196
FEN	µg/kg	367	443	463	338	461	1930	5950	386
FLU	µg/kg	1050	1070	1020	1040	1250	3420	5820	1020
PYR	µg/kg	937	927	972	985	1120	2550	3950	882
BAA	µg/kg	485	465	546	530	611	2160	2800	451
CHR	µg/kg	577	528	623	609	676	1200	1390	507
BAP	µg/kg	391	383	570	478	499	945	1090	404
BBF&BKF	µg/kg	661	630	894	788	824	1630	1910	644
BGHIPE	µg/kg	259	238	522	425	331	742	797	313
DBAHA	µg/kg	78	70	158	94	96	194	206	92
INP	µg/kg	248	192	495	294	261	497	481	260

Tabel B.1.4. Totaalgehalten in sedimenten voor BHIJ05 en BHIJ06

par	lokatie eenheid	BHIJ05				BHIJ06			
		0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	0-5 cm	5-10 cm
PCB028	µg/kg	2,7	2,6		2,9	2,7	4,1	7	7,3
PCB052	µg/kg	2,5	2,7	2	2,4	3	3,9	5,2	4,7
PCB101	µg/kg	2,3	2,9	2,2	1,9	1,9	3,2	2,3	2,8
PCB118	µg/kg	1,8	1,6	2	1,4	1,5	2,2	2	2,1
PCB138	µg/kg	3,7	3	3,8	3	2,5	3,5	3,4	2,5
PCB153	µg/kg	3,3	3,3	3	2,8	2,8	4	2,8	3
PCB180	µg/kg	1,5	0,71	0,5	1,1	1,1	2,2	0,85	1
NAF	µg/kg	246	246	230	263	261	281	418	405
ACE	µg/kg	2120	2410	1950	1830	2950	2520	3650	1460
FLE	µg/kg	173	179	125	116	339	171	262	417
ANT	µg/kg	249	240	102	120	256	170	205	460
FEN	µg/kg	847	528	331	239	3330	428	741	1460
FLU	µg/kg	2200	1070	640	617	3420	995	1230	2410
PYR	µg/kg	1700	901	630	578	2680	839	1150	1910
BAA	µg/kg	453	460	326	309	583	432	628	1280
CHR	µg/kg	544	525	383	371	757	512	748	1070
BAP	µg/kg	307	374	325	280	449	346	600	862
BBF&BKF	µg/kg	496	624	532	471	704	574	934	1300
BGHIPE	µg/kg	196	265	282	238	386	246	511	1140
DBAHA	µg/kg	60	68	73	72	106	68	175	175
INP	µg/kg	167	214	253	245	351	229	512	497

Tabel B.1.5. Totaalgehalten in gefractioneerd sediment voor KGT

		KGT			
		<20 µm	>300 µm	20-63 µm	63-300 µm
Nit	%	0,26	nb	0,076	0,028
C	%	5,8	nb	3,1	1,7
TOC	%	5,2	nb	2,1	2
BC	%	0,44	nb	0,26	0,56
AmC	%	4,8	nb	1,9	1,5
PCB028	µg/kg	2	nb	0,59	0,37
PCB052	µg/kg	4,5	nb	1,7	2,7
PCB101	µg/kg	6,3	nb	2,5	3,5
PCB118	µg/kg	6	nb	2,4	3,5
PCB138	µg/kg	11	nb	3,9	4,5
PCB153	µg/kg	12	nb	3,8	4,6
PCB180	µg/kg	7,7	nb	2,3	3,2
NAF	µg/kg	115	nb	62	87
ACE	µg/kg	2670	nb	1420	469
FLE	µg/kg	121	nb	117	173
FEN	µg/kg	116	nb	459	602
ANT	µg/kg	127	nb	243	752
FLU	µg/kg	1320	nb	1490	1930
PYR	µg/kg	1660	nb	1550	1720
BAA	µg/kg	507	nb	771	2000
CHR	µg/kg	661	nb	999	2160
BAP	µg/kg	714	nb	755	1390
BBF	µg/kg	860	nb	833	1340
BBF&BKF	µg/kg	1250	nb	1210	1950
BGHIPE	µg/kg	569	nb	571	1060
BKF	µg/kg	405	nb	401	753
DBAHA	µg/kg	144	nb	167	301
INP	µg/kg	475	nb	484	713
PBDE 28	µg/kg	0,4	nb	0,4	<
PBDE 47	µg/kg	1	nb	0,5	<
PBDE 66	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 71	µg/kg	1	nb	2,6	<
PBDE 75	µg/kg	0,4	nb	0,6	0,3
PBDE 77	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 85	µg/kg	0,1	nb	<	<
PBDE 99	µg/kg	1,6	nb	0,9	<
PBDE 100	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 119	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 138	µg/kg	0,2	nb	0,2	<
PBDE 153	µg/kg	5	nb	9,6	0,9
PBDE 154	µg/kg	0,6	nb	0,4	<
PBDE 183	µg/kg	7,9	nb	26	1,6
PBDE 190	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 206	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 207	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 208	µg/kg	<	nb	<	<
PBDE 209	µg/kg	<	nb	13	2,7

Tabel B.1.6. Totaalgehalten in gefractioneerde sedimenten voor BHIJ01 en BHIJ06

		BHIJ01				BHIJ06			
		<20 µm	>300 µm	20-63 µm	63-300 µm	<20 µm	>300 µm	20-63 µm	63-300 µm
Nit	%	0,44	0,14	0,16	0,016	0,35	0,94	0,21	0,14
C	%	6,8	12	7,1	1,5	6,5	31	5,9	9,3
TOC	%	5,8	3,7	4,9	0,19(?)	2,6	29	2,5	8,7
BC	%	0,61	1,8	1,7	0,27	0,67		0,84	2,5
AmC	%	5,2	1,9	3,3	Neg	1,9		1,6	6,2
PCB028	µg/kg		28		0,64	5,9		5,1	0,59
PCB052	µg/kg	7,4	29	13	0,69	4,2		4,4	1,9
PCB101	µg/kg	6,6	9,9	11	0,6	2,8		3,1	1,7
PCB118	µg/kg	5,4	11	6,9	0,55	4		4	1,7
PCB138	µg/kg	6,7	15	12	0,81	2,8		3,8	2,3
PCB153	µg/kg	5,5	13	9,8	0,53	3,1		3,9	1,6
PCB180	µg/kg	3,1	8	4,6	0,15	1,6		2,2	0,98
NAF	µg/kg	1850	21600	4470	239	265	2260	610	380
ACE	µg/kg	36700	1030000	80100	7870	2370	31600	4500	3620
FLE	µg/kg	3180	112000	9390	886	159	4430	305	328
FEN	µg/kg	8300	598000	37900	1280	238	20800	709	1080
ANT	µg/kg	8570	224000	37500	2640	126	6980	313	817
FLU	µg/kg	49800	795000	130000	12200	848	23300	1870	2120
PYR	µg/kg	32500	483000	88500	7650	713	18100	1810	1830
BAA	µg/kg	14100	227000	54500	4860	240	12900	1320	1450
CHR	µg/kg	12900	151000	52800	4580	232	11500	1500	1550
BAP	µg/kg	9290	131000	44200	2910	157	9650	1230	1210
BBF	µg/kg	10700	147000	49700	4400	201	8590	1290	1180
BBF&BKF	µg/kg	15600	213000	72000	6380	292	12500	1870	1710
BGHIPE	µg/kg	4590	77800	29000	2480	107	6640	1040	1030
BKF	µg/kg	3520	60700	23000	1550	96	4920	656	611
DBAHA	µg/kg	1330	21800	9890	624	26	2320	277	275
INP	µg/kg	2890	45800	24500	1430	79	5490	810	803

Tabel B.1.7. Totaalgehalten in zwevend stof verzameld d.m.v. doorstroomcentrifuge (OW=onder water)

Zwevend stof	eenheid	KGT			BHIJ01			BHIJ06 ⁶		
		30cm OWI	½ diepte	7/8 diepte	30cm OW	½ diepte	7/8 diepte	50cm OWI	½ diepte	7/8 diepte
	mg/l	4 (2m)			8 (1m)			8 (1m)		
TOC	%	8,3	6,5	5,7					8,1	4,9
<2 µm	%	39	40	12	45	44	46	34	34	31
<10 µm	%	50	52	18	64	56	62	58	59	55
<16 µm	%	50	53	18	65	59	64	61	62	58
<20 µm	%	51	54	18	64	61	65	62	63	59
<50 µm	%	53	52	19	66	68	68	63	65	60
<63 µm	%	53	52	19	66	69	68	63	65	60
PCB028	µg/kg	3,7	4	4,2	6,4	6,1	-	5,9	6,4	<
PCB052	µg/kg	5,5	7,1	6,7	5,3	5	-	6,5	4,9	7,8
PCB101	µg/kg	13	10	10	4,3	4,3	-	7,4	5,1	9,3
PCB118	µg/kg	8,8	6,3	7,1	4,2	5,4	-	6,6	5,9	8,9
PCB138	µg/kg	19	17	18	7,7	9,5	-	12	9,8	15
PCB153	µg/kg	17	16	18	6,3	9,3	-	9	7,4	18
PCB180	µg/kg	12	9,9	10	5	3,8	-	3,7	4,2	8
NAF	µg/kg	403	246	381	345	584	-	1390	754	257
ACE	µg/kg	6850	5750	5430	3560	5030	-	9480	5730	2990
FLE	µg/kg	338	331	268	205	295	-	758	370	161
FEN	µg/kg	1200	859	607	886	1070	-	5100	1910	558
ANT	µg/kg	434	373	247	160	271	-	740	444	169
FLU	µg/kg	2810	1950	1640	1440	1810	-	5650	2590	983
PYR	µg/kg	3320	2280	2060	1480	1890	-	5570	2850	873
BAA	µg/kg	1580	1440	983	812	1020	-	3690	1540	389
CHR	µg/kg	1960	1570	1390	1160	1300	-	5410	2420	479
BAP	µg/kg	2180	1730	1600	886	1110	-	3130	1530	371
BBF	µg/kg	2410	1870	1810	991	1250	-	2950	1570	475
BBF&BKF	µg/kg	3490	2710	2630	1440	1810	-	4280	2270	689
BGHIPE	µg/kg	1730	1370	1300	826	1050	-	2720	1310	336
BKF	µg/kg	1120	906	869	471	594	-	1450	765	203
DBAHA	µg/kg	406	365	344	177	288	-	737	327	68
INP	µg/kg	1460	1330	1290	852	1220	-	2990	1440	235
PBDE 28	µg/kg	1,4	1	1,1	-	-	-	-	-	-
PBDE 47	µg/kg	2,1	1,6	1,9	-	-	-	-	-	-
PBDE 66	µg/kg	0,3	<	0,3	-	-	-	-	-	-
PBDE 71	µg/kg	2,2	1,6	2,1	-	-	-	-	-	-
PBDE 75	µg/kg	1,6	0,9	1,1	-	-	-	-	-	-
PBDE 77	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 85	µg/kg	<	<	0,3	-	-	-	-	-	-
PBDE 99	µg/kg	3,1	2,5	3	-	-	-	-	-	-
PBDE 100	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 119	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 138	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 153	µg/kg	6,8	3,9	5,5	-	-	-	-	-	-
PBDE 154	µg/kg	1,2	0,9	1,1	-	-	-	-	-	-
PBDE 183	µg/kg	7,4	9,3	8,9	-	-	-	-	-	-
PBDE 190	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 206	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 207	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 208	µg/kg	<	<	<	-	-	-	-	-	-
PBDE 209	µg/kg	1800	1400	1600	-	-	-	-	-	-

⁶ BHIJ06, 7/8 diepte is twee maanden later bemonsterd dan 50cm OW en ½ diepte

B.2 Partiële extractie met Tenax

Voor de extractie van de biologisch beschikbare fractie PAK en PCB werd ongeveer 2 gram veldvochtig materiaal in een 100 ml scheitrechter ingewogen. Hieraan werd 80 ml schudoplossing (Milli-Q water met 63 mg kwikchloride per liter⁷) en 1,5 gram Tenax toegevoegd. Gedurende zes uur werd de scheitrechter in het donker bij 20 °C geschud met 175 slagen per minuut. De Tenax werd gescheiden van de grond en water door de grond en water uit de scheitrechter te laten lopen. De Tenax werd gespoeld met ongeveer 25 ml water⁸, waarna de Tenax met het water werd overgebracht in een chromatografiebuis. De buis werd gedurende de nacht bij 40 °C gedroogd⁹, waarna de Tenax met 20 ml hexaan werd geëluëerd. Het volume hexaan werd gereduceerd tot 3 ml, waarna het extract in drie fracties werd opgedeeld (PCB, PAK en vlamvertragers). De PCB- en PAK-fractie werden verder verwerkt als beschreven onder B.1. De grond werd over een vouwfilter gefiltreerd, gedroogd en gewogen voor de bepaling van de hoeveelheid in bewerking genomen droge stof.

⁷ Het RIZA-protocol schrijft een mengsel van nariumazide en kwikchloride voor. Azides in combinatie met zware metalen kan leiden tot explosieve reacties en wordt om deze reden niet samen gebruikt.

⁸ Het RIZA-protocol schrijft geen extra spoelstap voor.

⁹ Het RIZA-protocol schrijft geen extra droogstap voor.

Tabel B.2.1. Geëxtraheerde concentratie na zes uur Tenax extractie voor ADW en KGT

par	lokatie	ADW			KGT		
	eenheid	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm
PCB028	µg/kg	<	<	<	0,46	0,61	<
PCB052	µg/kg	2,4	2,2	2,9	2,7	3,3	3,9
PCB101	µg/kg	7,2	5,9	8,6	3,1	3,4	2,3
PCB118	µg/kg	6,6	8,1	11	2,7	3,2	2,8
PCB138	µg/kg	10	5,8	6,8	3,1	2,5	2,7
PCB153	µg/kg	8,4	4,8	6,6	2,7	2,8	2,6
PCB180	µg/kg	<	<	<	1,1	0,81	0,67
NAF	µg/kg	33	13	10	1640	353	834
ACE	µg/kg	147	94	55	1200	1250	2210
FLE	µg/kg	13	<	<	54	82	271
ANT	µg/kg	5,6	<	<	97	247	542
FEN	µg/kg	69	35	36	187	490	625
FLU	µg/kg	99	36	35	984	1560	2660
PYR	µg/kg	42	16	12	865	1270	2010
BAA	µg/kg	9,9	<	<	142	195	325
CHR	µg/kg	18	<	<	154	199	323
BAP	µg/kg	12	<	<	17	20	31
BBF&BKF	µg/kg	26	9,4	9,4	39	54	66
BGHIPE	µg/kg	10	<	<	2,3	2,2	2,1
DBAHA	µg/kg	5,1	<	<	8,9	4,7	7,7
INP	µg/kg	6,1	<	<	4,7	5,1	<
PBDE 28	µg/kg				0,13	0,2	0,2
PBDE 47	µg/kg				0,27	0,2	0,23
PBDE 66	µg/kg				0,1	0,1	0,1
PBDE 85	µg/kg				0,09	0,09	0,09
PBDE 99	µg/kg				0,13	0,1	0,2
PBDE 153	µg/kg				0,1	0,3	0,1
PBDE 183	µg/kg				0,13	0,2	0,2
PBDE 206	µg/kg				7,3	7,3	7,6
PBDE 207	µg/kg				7,3	7,3	7,6
PBDE 208	µg/kg				6,6	6,7	6,9
PBDE 209	µg/kg				32	7,1	1,2

Tabel B.2.2 Geëxtraheerde concentratie na zes uur Tenax extractie voor BHIJ01, BHIJ02 en BHIJ03

par.	lokatie eenheid	BHIJ01			BHIJ02			BHIJ03		
		0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm
PCB028	µg/kg	<	<	<	<	<	<	<	<	<
PCB052	µg/kg	1,3	1	1,1	1,5	2,1	1,8	2,7	<	2,2
PCB101	µg/kg	1,5	<	1,6	<	<	<	<	2,4	<
PCB118	µg/kg	1,6	1,8	1,3	<	4,3	<	3,4	<	2,7
PCB138	µg/kg	1,6	1,1	1,1	2,2	3,3	2,1	3,5	2,5	3,2
PCB153	µg/kg	1,5	<	0,7	1,9	2,3	1,6	2,2	1,9	2,4
PCB180	µg/kg	0,19	<	<	<	<	<	<	<	1,3
NAF	µg/kg	1870	379	616	917	1130	868	813	273	449
ACE	µg/kg	3300	4750	11400	805	572	683	1160	838	1030
FLE	µg/kg	229	346	1060	101	105	91	129	29	108
ANT	µg/kg	368	351	1150	207	181	73	304	454	284
FEN	µg/kg	563	951	2670	294	249	501	434	521	482
FLU	µg/kg	1900	2750	6600	440	468	698	569	545	579
PYR	µg/kg	1070	1650	4110	251	287	405	141	340	342
BAA	µg/kg	185	306	447	57	47	60	59	69	47
CHR	µg/kg	135	194	179	55	57	52	59	69	43
BAP	µg/kg	22	71	88	11	10	8,3	11	25	6,4
BBF&BKF	µg/kg	64	138	184	43	29	27	45	58	29
BGHIPE	µg/kg	5,4	43	32	7,8	8,1	11	5,8	14	5,5
DBAHA	µg/kg	7,7	13	6,8	21	6,3	17	25	24	23
INP	µg/kg	<	22	18	6,4	6,4	7,9	13	10	9,8

Tabel B.2.3 Geëxtraheerde concentratie na zes uur Tenax extractie voor BHIJ04, BHIJ05 en BHIJ06

par.	lokatie eenheid	BHIJ04			BHIJ05			BHIJ06		
		0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm	0-2 cm	2-5 cm	5-10 cm
PCB052	µg/kg	2,2	2,8	2,8	1,2	1,9	2	1,3	1,8	2,1
PCB101	µg/kg	<	<	2,4	0,77	<	2,5	2,7	<	<
PCB118	µg/kg	2,2	4,5	2,7	1,3	2	2,7	2,3	1,9	2,2
PCB138	µg/kg	1,8	3,4	2,5	1,4	2,3	3,5	2	2	1,6
PCB153	µg/kg	1,9	2,3	1,8	1,2	1,6	2,3	1,6	1,9	1,5
PCB180	µg/kg	<	<	1	<	<	1,1	<	0,55	<
PCB028	µg/kg	<	<	<	<	<	<	<	<	<
PCB052	µg/kg	2,2	2,8	2,8	1,2	1,9	2	1,3	1,8	2,1
PCB101	µg/kg	<	<	2,4	0,77	<	2,5	2,7	<	<
PCB118	µg/kg	2,2	4,5	2,7	1,3	2	2,7	2,3	1,9	2,2
PCB138	µg/kg	1,8	3,4	2,5	1,4	2,3	3,5	2	2	1,6
PCB153	µg/kg	1,9	2,3	1,8	1,2	1,6	2,3	1,6	1,9	1,5
PCB180	µg/kg	<	<	1	<	<	1,1	<	0,55	<
NAF	µg/kg	311	300	596	2590	352	367	332	2060	119
ACE	µg/kg	2690	4520	264	1430	809	686	716	826	749
FLE	µg/kg	71	97	67	135	84	88	85	65	95
ANT	µg/kg	290	506	59	272	120	84	195	170	83
FEN	µg/kg	239	474	349	359	526	505	361	311	474
FLU	µg/kg	385	637	503	1040	419	281	388	378	422
PYR	µg/kg	231	367	332	646	237	166	241	233	223
BAA	µg/kg	38	62	75	114	10	24	35	16	20
CHR	µg/kg	37	65	74	80	77	29	35	29	75
BAP	µg/kg	8	19	51	21	21	15	19	8,8	9,8
BBF&BKF	µg/kg	27	48	85	54	48	32	40	27	28
BGHIPE	µg/kg	20	11	43	7,3	12	14	25	4	6,3
DBAHA	µg/kg	7,8	18	32	10	24	25	22	16	11
INP	µg/kg	<	11	32	<	9,8	5	11	5,2	7,2

B.3 Vrij opgeloste concentraties PAK's, PCB's en PBDE's in oppervlaktewater

Op vier lokaties (ADW, KGT, BHIJ01 en BHIJ06) zijn passieve samplers uitgehangen aan een boei of paal in het oppervlaktewater. De samplers bestonden uit zes velletjes PDMS (95x55x0,5 mm) aan een rvs frame (zie foto). Deze zijn zes tot acht weken blootgesteld om stoffen uit de waterfase op te nemen. Voor minder hydrofobe stoffen leidt dat tot evenwicht; voor meer hydrofobe stoffen is de bemonsteringssnelheid (Rs) onvoldoende. Omdat de bemonsteringssnelheid varieert met de waterbeweging is deze voor elke lokatie bepaald uit de afgifte van 'performance reference compounds', die vooraf op de samplers waren gespiked. De passieve sampling methode met PDMS is uitgebreid beschreven in Smedes (2007). De vrij opgeloste gehalten, berekend uit de meetresultaten, staan in tabel B.3.1.

Tabel B.3.1. *Vrij opgeloste gehalten (pg/l) in oppervlaktewater gemeten met passieve sampling. De resultaten zijn het gemiddelde van meting door RIKZ en IMARES (in hetzelfde extract)*

Lokatie	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ06
Uithangdiepte in m	1	5	1,5	1,5
Rs in l/dag	4,1	29	11	12
PCB028	53	27	81	122
PCB052	157	154	92	155
PCB101	139	78	38	48
PCB118	45	24	15	20
PCB138	73	27	11	16
PCB153	113	42	18	27
PCB180	32	10	2,4	3,4
NAF	3360	1090	13000	13800
ACE	2500	1080	10300	12700
FLE	4550	450	8400	9800
ANT	720	670	6600	6700
FEN	10400	960	16700	18200
FLU	5500	14900	45200	35000
PYR	3450	11000	33200	28900
BAA	397	2710	2800	2170
CHR	550	4610	3050	2870
BAP	103	438	408	383
BBF&BKF	484	530	680	560
BGHIPE	74	152	87	93
DBAHA	11	13	9	8
INP	50	32	55	53
PBDE 28	4,2			
PBDE 47	17	3,3	1,1	2,9
PBDE 66				
PBDE 85				
PBDE 99	13			
PBDE 153	0,6	0,6		
PBDE 183		0,2		

B.4 IVPS resultaten voor PAK's, PCB's met IVPS – concentraties in poriewater en (de)sorptie-isothermen

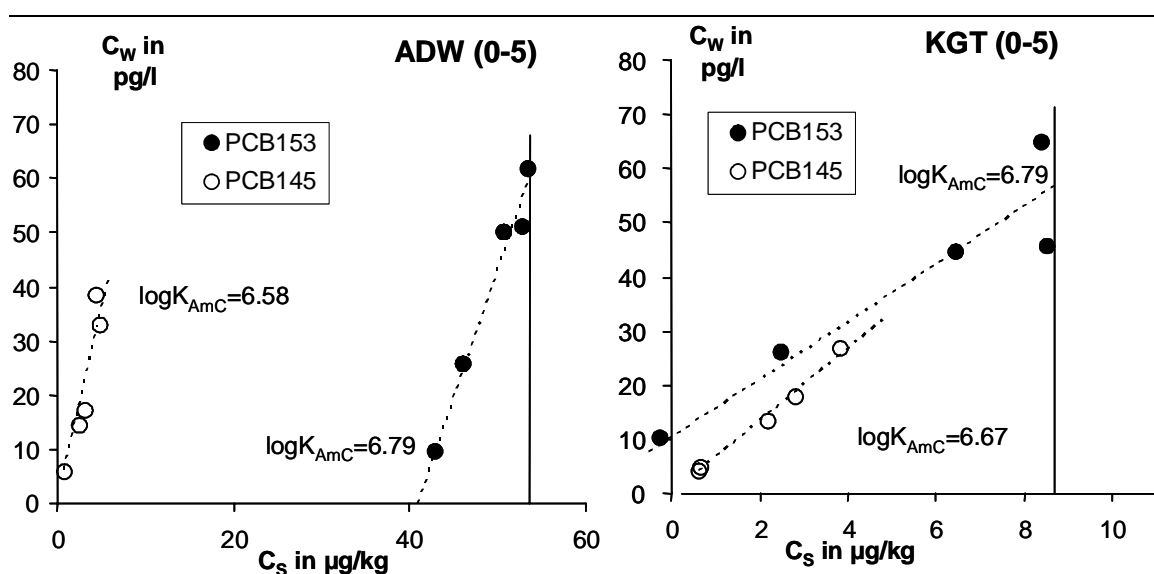
Met IVPS (In-Vitro Passive Sampling) kunnen concentraties van hydrofobe stoffen in poriewater worden bepaald. Door veel sediment met weinig PDMS te equilibreren, wordt weinig van de stof aan het sediment onttrokken en benadert de concentratie, bepaald in het poriewater die van de veldsituatie. Met veel PDMS en weinig sediment wordt het sediment "leeg" geëxtraheerd en de concentratie, bepaald in het poriewater, nadert tot 0. Door ook een aantal tussenliggende verhoudingen in te zetten, wordt een (de)sorptie-isotherm verkregen. Het bepalen van een sorptie-isotherm is nogal tijdrovend en is daarom alleen uitgevoerd voor de 0-5 cm sedimentlaag op de vier lokaties (ADW, KGT, BHIJ01 en BHIJ06), waar ook oppervlaktewater is bemonsterd. Van diepere lagen en een aantal andere sedimentmonsters is alleen de concentratie in het poriewater bepaald. Als QA en om het proces te volgen zijn stoffen (PRC's – Performance Reference Compounds) aan de PDMS toegevoegd. Deze stoffen verdelen zich in omgekeerde richting, van PDMS naar sediment, via hetzelfde proces. Als het sediment in staat is om nagenoeg al het toegevoegd PRC materiaal te onttrekken aan de PDMS, betekent dat omgekeerd dat de PDMS geen substantieel deel van de target stoffen aan het sediment kan onttrekken en dus geen onderschatting van het gehalte in het poriewater heeft plaats gevonden. Verder kan van de toegevoegde PRC's ook een sorptie-isotherm bepaald worden.

De monsters zijn mechanisch gehomogeniseerd en een submonster is apart gehouden voor meting van totaalgehalten. Daarna is het natte monster in aflopende hoeveelheid (overeenkomend met 300-10 g droog) verdeeld over een vijftal flessen die met een oplopende hoeveelheid PDMS (0,3-3 g) zijn gecoat. Alle flessen zijn gepurged met stikstof en zijn 30 dagen geschud bij 130 rpm. Daarna is het sediment verwijderd, de fles met zo weinig mogelijk water gespoeld en de hoeveelheid van de stoffen in de PDMS na extractie bepaald met GCMS. Een aantal flessen is geanalyseerd zonder dat deze met sediment zijn geschud als referentie voor de toegevoegde hoeveelheid PRC's. De extracten zijn tweemaal geanalyseerd voor PAK's en de data van de laatste meting zijn gebruikt. Van een aantal flessen was de PDMS aanmerkelijk gesleten en is de residumassa apart bepaald via equilibratie met PDMS met een bekend gewicht. Uit het gehalte in de PDMS is met behulp van de PDMS-water verdelingscoëfficiënt de concentratie in de poriewaterfase berekend voor elke afzonderlijke equilibratie. Verder is het achtergebleven gehalte in het sediment berekend door de concentratie in het sediment te verminderen met wat door de PDMS was geëxtraheerd. Voor de PRC's is aangenomen dat alles wat door de PDMS is afgestaan door het sediment is opgenomen en daarmee is het gehalte in het sediment uitgerekend.

Figuur B.4.1 illustreert de verwerking van de resultaten voor PCB153. Deze stof geeft zelden analyseproblemen en laat daardoor goed het proces zien. Ter vergelijking zijn de resultaten van een toegevoegde stof weergegeven, PCB145, omdat deze een ongeveer gelijke KOW heeft en daarom een vergelijkbare partitie verwacht mag worden. Op de y-as is de concentratie in het poriewater uitgezet en op de x-as het gehalte in het sediment. De doorgetrokken verticale lijn rechts in de figuren geeft het totale gehalte in het sediment aan en naar links de punten op de desorptiecurve waarbij steeds een deel van de PCB153 door de PDMS is geëxtraheerd. Op het snijpunt van de doorgetrokken lijn en de desorptiecurve kan de concentratie in het poriewater afgelezen worden geldend voor de ongestoorde situatie.

Bij ADW gaat de desorptiecurve niet richting de oorsprong, maar deze snijdt de x-as bij 42 $\mu\text{g}/\text{kg}$. De totale concentratie in het sediment is 54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ maar met PDMS kan dus maar een deel worden geëxtraheerd. Als de concentratie in het poriewater naar 0 nadert, is de concentratie in het sediment nog steeds 42 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dit resterend gehalte wisselt dus niet uit met de waterfase binnen de tijdschaal van 30 dagen. Voor KGT is het beeld anders. Hoewel

de concentratie in het sediment aanzienlijk lager is, wordt dezelfde concentratie in het poriewater gevonden. Verder gaat ook de desorptiecurve nagenoeg door de oorsprong wat in principe betekent, dat de volledige concentratie van PCB153 met PDMS extraheerbaar is en dus ook met de waterfase kan uitwisselen. Het intercept met de x-as vindt zijn oorzaak in de analysespreiding (verschillende experimenten en verschillende laboratoria). Voor het toegevoegde PCB145 gaan de sorptielijnen door de oorsprong voor zowel ADW als KGT. De fractie materiaal waar PCB153 erg sterk aan is gebonden, is blijkbaar niet toegankelijk voor de toegevoegde stoffen (binnen de tijdschaal van de IVPS meting). Uit de helling van de (de)sorptie-isotherm en het gehalte amorfe organisch koolstof kan de verdelingscoëfficiënt worden berekend (K_{AmC}). Deze $\log K_{AmC}$ waarden zijn ook in figuur B.4.1 bij de lijnen weergegeven en verschillen nauwelijks voor ADW en KGT. Ook de $\log K_{AmC}$ van PCB153 en PCB145 zijn vergelijkbaar, zoals op basis van de K_{OW} 's verwacht kan worden. Het gekozen voorbeeld is van goed meetbare stoffen om te illustreren dat het meetconcept werkt en er voor regulier organisch koolstof een generiek partitiedrag geldt. Niet voor alle stoffen zien de lijnen er goed uit en soms is er geen duidelijke relatie tussen de punten. Dit kwam meer voor, naarmate de analyse problematischer is. Ook ontbraken vaak meetgegevens. De resultaten van IVPS, inclusief berekende K_{AmC} 's zijn in tabel B.4.1-4 samengevat.



Figuur B.4.1. Concentratie vrij opgelost in de waterfase uitgezet tegen de concentratie in het sediment voor PCB153 (native) en sorptie curve van PCB145 (toegevoegd). De verticale lijn rechts geeft de totale concentratie in het sediment. De K_{AmC} 's in de figuur weergegeven zijn berekend uit de helling van de (de-)sorptie curve en het gehalte amorfe organisch koolstof.

Naast de (de-)sorptie isothermen is van andere sedimentmonsters alleen de concentratie in het porie-water bepaald. Dit is altijd met veel sediment en weinig PDMS uitgevoerd, d.i. een punt zo rechts mogelijk in de figuur. De uitkomsten staan in tabel B.4.5.

Tabel B.4.1. IVPS metingen ADW in 0-5 cm

	CwP	s	CsExt	s	Log KD	s	Log KAmC
	pg/l	pg/l	µg/kg	µg/kg	l/kg	l/kg	
PCB028	59	15	1,2	0,5	4,32	0,19	5,79
PCB052	149	17	4,1	0,6	4,43	0,08	5,90
PCB101	94	3,9	6	0,3	4,77	0,03	6,23
PCB118	23	0,5	2,7	0,1	5,06	0,02	6,52
PCB138	60	3,3	11	0,8	5,27	0,04	6,73
PCB153	38	2,3	8	0,7	5,35	0,04	6,81
PCB180	22	1,9	9	1,1	5,59	0,06	7,05
NAF	18300	8100	0,14	0,05	0,92	0,23	2,38
ACE	6100		0,13		1,33		2,80
FLE							
ANT							
FEN	4520	2510	0,44	0,21	2,05	0,30	3,51
FLU	3280	940	3,7	1,3	3,05	0,18	4,51
PYR	2300	750	2,4	0,9	3,03	0,19	4,50
BAA	143	28	5	2,6	4,49	0,25	5,96
CHR	388	57	13	6	4,46	0,21	5,92
BAP	13						
BBF&BKF	144						
BGHIPE	7						
DBAHA							
INP	3,9						
NAF-D8					3,19	0,24	4,65
FLE-D10							
FEN-D10					3,17	0,72	4,63
FLU-D10					4,43	0,37	5,89
CHR-D12					4,82	0,09	6,28
Pe-D12					5,83		7,30
COR-D12					6,58	0,05	8,05
PCB010					3,31	0,09	4,77
PCB014					4,15	0,12	5,61
PCB021					4,24	0,07	5,70
PCB030					3,83	0,02	5,29
PCB050					4,20	0,05	5,66
PCB055					4,55	0,07	6,01
PCB078					4,76	0,05	6,22
PCB104					4,61	0,07	6,08
PCB145					5,13	0,06	6,60

Tabel B.4.2. IVPS metingen KGT in 0-5 cm

	CwP	s	CsExt	s	Log KD	s	Log K _{AmC}
	pg/l	pg/l	µg/kg	µg/kg	l/kg	l/kg	l/kg
PCB028	45	9	0,6	0,19	4,15	0,14	5,66
PCB052	241	87	3,3	1,4	4,15	0,20	5,66
PCB101	90	12	4	0,7	4,65	0,09	6,16
PCB118	38	5	2,8	0,5	4,86	0,09	6,37
PCB138	57	7	9	1,6	5,21	0,08	6,72
PCB153	36	3,8	7	1	5,25	0,07	6,77
PCB180	21	2,3	7	1	5,48	0,07	6,99
NAF	33100	9000	0,34	0,09	1,02	0,14	2,53
ACE	72000	21000	1,5	0,42	1,33	0,14	2,84
FLE	18300	9400	0,8	0,46	1,68	0,26	3,19
ANT	11600	6500	1,5	0,9	2,13	0,28	3,64
FEN	25300	12700	2,9	1,6	2,08	0,27	3,59
FLU	33800		40		3,07		4,58
PYR	34100		51		3,17		4,68
BAA	2360	275	10	1,5	3,61	0,07	5,12
CHR	3240	640	23	7	3,83	0,14	5,35
BAP	510						
BBF&BKF	1310	329	15	4,9	4,06	0,16	5,57
BGHIPE	87	12	7	1,9	4,87	0,12	6,38
DBAHA	22	1,1	1,9	0,18	4,92	0,04	6,43
INP	46	23	1,1	0,6	4,41	0,30	5,92
NAF-D8					1,16		2,67
FLE-D10					3,32	0,28	4,83
FEN-D10							
FLU-D10					4,30	0,33	5,81
CHR-D12					4,79	0,21	6,30
Pe-D12					6,61		8,12
COR-D12					6,72	0,21	8,23
PCB010					3,15	0,16	4,66
PCB014					4,11	0,32	5,62
PCB021					4,36	0,30	5,87
PCB030					3,79	0,10	5,30
PCB050					4,00	0,07	5,52
PCB055					4,18	0,30	5,69
PCB078					4,68	0,06	6,19
PCB104					4,60	0,02	6,11
PCB145					5,17	0,01	6,68
PBDE 28	4,4	1,8	0,09	0,038	4,26	0,24	5,77
PBDE 47	1,5	0,6	0,09	0,038	4,73	0,24	6,24
PBDE 66	0,5	0,13	0,03	0,008	4,76	0,17	6,27
PBDE 85	0,12	0,00024	0,036	0,0018	5,49		7,00
PBDE 99	4,1	0,8	1,3	0,34	5,43	0,14	6,94
PBDE 153	7	2,2	1	0,34	5,12	0,17	6,64
PBDE 183	0,35	0,13	0,7	0,27	6,29	0,19	7,80
PBDE 206	0,06	0,026	0,22	0,07	6,64	0,19	8,15
PBDE 207	0,08	0,06	0,25	0,14	6,59	0,31	8,10
PBDE 208	0,033	0,022	0,17	0,09	6,78	0,28	8,29
PBDE 209	0,024						

Tabel B.4.3. IVPS metingen BHIJ01 in 0-5 cm

	CwP	s	CsExt	s	Log KD	s	Log K _{AmC}
	pg/l	pg/l	µg/kg	µg/kg	l/kg	0	0
PCB028	640	130	2,2	0,6	3,54	0,12	5,30
PCB052	700		3,1		3,65		5,41
PCB101	237	106	2	0,9	3,93	0,25	5,69
PCB118	86	34	1,7	0,8	4,31	0,23	6,08
PCB138	102						
PCB153	53	29	1,6	0,9	4,51	0,30	6,27
PCB180	21						
NAF	4150000						
ACE	4120000						
FLE	5200000						
ANT	4020000						
FEN	10500000						
FLU	6700000	1090000	4440	860	2,82	0,10	4,59
PYR	3430000	1370000	3140	1510	2,98	0,24	4,74
BAA	418000	104000	2490	890	3,77	0,18	5,53
CHR	372000	128000	2630	1330	3,85	0,26	5,61
BAP	68000	19900	1510	680	4,35	0,21	6,11
BBF&BKF	129000	35200	2840	1170	4,34	0,20	6,11
BGHIPE	7700	3570	383	229	4,71	0,29	6,48
DBAHA	3210						
INP	13300						
NAF-D8							
FLE-D10					2,29	0,49	4,05
FEN-D10					2,80	0,42	4,56
FLU-D10					3,51	0,27	5,28
CHR-D12					4,22	0,14	5,98
Pe-D12					4,73	0,05	6,49
COR-D12					6,43	0,09	8,20
PCB010					2,85	0,71	4,62
PCB014					3,48	0,91	5,25
PCB021					4,07	0,62	5,83
PCB030					3,13	0,51	4,89
PCB050					3,49	0,56	5,26
PCB055					3,96	0,62	5,72
PCB078					4,36	0,37	6,12
PCB104							
PCB145					4,63	0,40	6,40

Tabel B.4.4. IVPS metingen BHIJ06 in 0-5 cm

	CwP	s	CsExt	s	Log KD	s	Log KAmC
	pg/l	pg/l	µg/kg	µg/kg	l/kg	l/kg	l/kg
PCB028	367	24	6	0,6	4,22	0,05	5,59
PCB052	370	51	6	0,9	4,19	0,08	5,56
PCB101	53	4,9	2,9	0,31	4,73	0,06	6,1
PCB118	18	2,1	2,2	0,35	5,07	0,08	6,44
PCB138	22	2,3	3,8	0,48	5,23	0,06	6,6
PCB153	12	1	2,5	0,27	5,32	0,05	6,69
PCB180	4	0,36	1,4	0,16	5,53	0,06	6,91
NAF	41500						
ACE	40500	3400	11	1,5	2,44	0,06	3,81
FLE	27900	3930	13	3	2,65	0,11	4,03
ANT	7600	2100	10	4,4	3,13	0,2	4,5
FEN	19000	6600	26	15	3,14	0,25	4,51
FLU	31400	6000	158	60	3,68	0,17	5,05
PYR	18600	3680	114	45	3,76	0,18	5,13
BAA	900						
CHR	1170						
BAP	119	41	8	4,6	4,8	0,27	6,17
BBF&BKF	335						
BGHIPE	18						
DBAHA							
INP							
NAF-D8					2,99	0,02	4,37
FLE-D10					3,09	0,15	4,46
FEN-D10					3,67	0,07	5,04
FLU-D10					3,78	0,14	5,16
CHR-D12					4,52	0,15	5,89
Pe-D12					5,34	0,16	6,71
COR-D12					5,99	0,82	7,36
PCB010					3,2	0,12	4,57
PCB014					3,85	0,09	5,22
PCB021					3,96	0,11	5,33
PCB030					3,67	0,1	5,04
PCB050					3,99	0,13	5,36
PCB055					4,32	0,25	5,7
PCB078					4,5	0,28	5,87
PCB104					4,43	0,16	5,8
PCB145					4,91	0,2	6,28

Tabel B.4.5. Concentraties in poriewater (pg/l) van de monsters waar geen volledige IVPS is uitgevoerd

Concentraties in poriewater (pg/l) van de monsters waar geen volledige IVPS is uitgevoerd

par	Lokatie		en Diepte		BHJ01		BHJ02		BHJ03		BHJ04		BHJ05		BHJ06	
	KGT	5-10cm	5-10cm	0-5cm	5-10cm	0-5cm	5-10cm	0-5cm	5-10cm	0-5cm	5-10cm	0-5cm	5-10cm	0-5cm	5-10cm	
PCB028		78	510	100	136	100	100	100	100	100	48	8	91	8	91	
PCB052				126	156	103	103	103	103	103	96	0,8	116	0,8	116	
PCB101		184		21	37	35	35	35	35	35	32		32		32	
PCB118		88	45	4,8	14	15	15	15	15	15	18		12		12	
PCB138		100	45	10	19	19	19	19	19	19	18		18		18	
PCB153		82		5	10	10	10	10	10	10	10		10		10	
PCB180		31	13	3,6	3,6	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,8		3,2		3,2	
NAF		36800	8800000	2070000	25800	358000	358000	358000	358000	358000	30100	74000	28400	74000	36100	
AGE		11300000	11300000	1630000	30500	158000	158000	158000	158000	158000	24700	60000	22300	60000	34600	
FLE		124000	14000000	1850000	28000	228000	228000	228000	228000	228000	8000	27800	13800	27800	19600	
ANT		51000	6400000	1150000	18100	37400	37400	37400	37400	37400	4930	8100	4030	8100	3800	
FEN		36600	18500000	3650000	7900	127000	127000	127000	127000	127000	7400	17300	10100	17300	14700	
FLU		29800	6700000	1720000	66000	58000	58000	58000	58000	58000	29700	23100	16200	23100	16800	
PYR		16900	3510000	900000	37000	32700	32700	32700	32700	32700	17700	14400	9400	14400	9500	
EAA		4700	388000	88000	1640	1820	1820	1820	1820	1820	670	840	510	840	600	
CHR		4860	293000	85000	2300	2070	2070	2070	2070	2070	1030	1030	730	1030	600	
BAP		180	88000	18200	82	158	158	158	158	158	30	78	37	78	111	
EEF&EKF		477	118000	32600	457	570	570	570	570	570	229	321	198	321	168	
BCHFE		83	7400	1830	21	21	21	21	21	21	17					
CEAHA		32	3050	488												
INP			13100	2730	18											
FECE 28		6														
FECE 47		2														
FECE 86		12														
FECE 98		3,3														
FECE 153		8														
FECE 183		0,41														
FECE 206		0,03														
FECE 207		0,06														
FECE 208		0,02														
FECE 209		0,11														

B.5 Concentraties PAK's en PCB's in poriewater gemeten met POM-SPE

Van de sedimenten waarin de fluxmetingen zijn uitgevoerd zijn ook de gehalten van PCB's en PAK'S in poriewater bepaald met behulp van POM-SPE. De methode beschreven in (Jonker and Koelmans, 2001) is hierbij gevolgd. Een strip POM van ± 150 mg wordt geëquilibreerd met ± 1 g sediment. Daarna wordt de POM met methanol geëxtraheerd en het extract geanalyseerd. Via de verdelingscoëfficiënt wordt een gehalte in het poriewater berekend. De metingen zijn in triplo uitgevoerd.

Tabel B.5.1. POM-SPE gemeten concentratie in poriewater in pg/l

	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ02	BHIJ03	BHIJ04	BHIJ05	BHIJ06
PCB028	109	84	129	124	132	149	111	121
PCB052	124	110	124	118	114	127	98	106
PCB101	42	35	30	26	26	28	22	22
PCB118	15	16	15	9	9	11	9	7,6
PCB138	14	11	5,6	4,8	4,6	5,4	4,6	4,3
PCB153	18	15	8	6,2	6,7	7,8	6,1	6,4
PCB180	1,8	1,5	0,47	0,36	0,35	0,47	0,31	0,33
NAF								
ACE								
FLE								
ANT	970	2800	119000	13900	12000	8000	7550	3460
FEN	23800	21200	362000	30300	48300	40600	40700	18500
FLU	8700	49600	800000	63900	68200	40600	33500	21700
PYR	5820	51000	550000	41000	45900	26800	21500	15400
BAA	368	1690	18100	1850	1810	1230	850	686
CHR	333	970	10400	1170	1280	810	490	332
BAP	75	378	1560	152	176	127	89	87
BBF&BKF	321	1050	4520	520	552	412	290	283
BGHIPE	54	188	217	43	25	42	37	36
DBAHA	1	7,5	18	0,56	0,79	1,7	0,57	0,75
INP	18	35	114	19	26	8	17	14

B.6 Analyse van gehalten PCB's en PBDE's in Biota ; berekening BSAF en BCF

De analyses van PBDE's, totaal HBCD, PCB's in de biota monsters vereisten wat aanpassingen t.a.v. de normale procedure, doordat eigenlijk te weinig monstermateriaal beschikbaar was. De biota monsters zijn eerst drooggewreven met natriumsulfaat (Na_2SO_4), waarna werd gesoxhletteerd met hexaan:aceton. De biota monsters zijn ontzwaveld, omdat de extracten nog niet schoon genoeg waren voor analyse op GC-MS. Hierdoor zijn de extracten niet meer geschikt voor analyse op PAK's.

De PBDE's en totaal HBCD in de biota monsters zijn met GC-MS in de NCI mode gemeten. De HBCD-isomeren zijn met LC-MS gemeten. De PCB's zijn bepaald met GC-MS in de EI mode.

De Biota Sediment Accumulation Factor (BSAF) geeft de ratio weer tussen de concentratie van een HOC in biota (genormeerd op lipidegehalte) en de concentratie in het sediment (genormeerd op organisch koolstof gehalte). In steady-state wordt verwacht dat de BSAF 1 is.

De Bioconcentration Factor (BCF) is de ratio tussen de concentratie van een HOC in biota (genormeerd op lipidegehalte) en de concentratie in het omringende water. In dit onderzoek is het poriewatergehalte gebruikt. De BCF is sterk gecorreleerd met de K_{ow} van een stof.

BSAF en BCF worden berekend met de volgende formules:

$$BSAF = \frac{C_b f_{oc}}{f_l C_s} \quad (1)$$

$$BCF = \frac{C_b}{f_l C_w} \quad (2)$$

Waarin:

- C_b = concentratie in biota (ng/g natgewicht)
- f_l = fractie vet van biota (g vet/g natgewicht)
- C_s = concentratie in sediment (ng/g drooggewicht)
- f_{oc} = fractie organisch koolstof van het sediment (g OC/g drooggewicht)
- C_w = poriewater concentratie (pg/l)

De BSAF is dimensieloos, de dimensie van BCF is l/kg. In onderhavig onderzoek is de hoeveelheid vet van de organismen niet bepaald, maar is gebruik gemaakt van percentages uit literatuurgegevens. Resultaten van BSAF en BCF zijn weergegeven in respectievelijk tabel B.7.1. en B.7.2.

Schelpdieren

Corbicula fluminea

Vetgehalte: 2,2-2,9% nat gewicht

Door IMARES gemeten: bioaccumulatiemetingen in schelpdieren 2008.

Muggenlarven

Culex quinquefasciatus

Vetgehalte: 1,46%

Uit literatuur: Lu, P.Y., Metcalf, R.L., 1975. Environmental fate and biodegradability of benzene derivatives as studied in a model aquatic ecosystem. Environmental Health Perspectives 10:269-284.

Vetgehalte chironomidelarve: 5 % drooggewicht = ca. 1,5 % natgewicht.

Zagers

Nereis diversicolor

Vetgehalte: 0,7-1% w wt

Uit de literatuur: Meador, J.P., Collier, T.K. & Stein, J.E., 2002. Determination of a tissue and sediment threshold for tributyltin to protect prey species of juvenile salmonids listed under the US endangered species act. Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst. 12:539-551.

Wormen

Polychaetes

Vetgehalte: 1-2 %

Uit ervaring van IMARES, wordt bevestigd in literatuur: Tran, K. & Zeng, E.Y., n.d. Use of equilibrium partitioning theory to determine route(s) of chlorinated hydrocarbon uptake in hornyhead turbot.

Tubificidae

vetgehalte 12 % drooggewicht = 3,6% natgewicht

(Jonker et al, 2004)

Tabel B.6.1. BSAF berekend met formule 1. < = gehalte in biota of sediment onder de detectielimiet. Lege cel = gehalte in sediment niet gemeten.

	ADW		KGT			BHIJ06
	wormen	muggenlarven	wormen	zagers	schelpdieren	wormen
PCB 101	<	<	<	<	0,040	<
PCB 118	<	<	<	<	0,023	<
PBC 153	0,004	0,004	<	<	0,021	<
PCB 138	0,002	<	<	<	0,020	<
PCB 180	0,003	0,007	<	<	0,016	<
BDE 28			0,148	<	0,011	
BDE 47			<	1,302	0,072	
BDE 99			<	1,447	0,096	
BDE 153			<	0,302	0,016	
BDE 183			<	<	0,012	
BDE 209			0,028	0,018	0,001	

Tabel B.6.2. log BCF berekend met formule 2. < = gehalte in biota onder de detectielimiet. Lege cel = gehalte in sediment niet gemeten.

	ADW		KGT			BHIJ06
	wormen	muggenlarven	wormen	zagers	schelpdieren	wormen
PCB 101	<	<	<	<	4,94	<
PCB 118	<	<	<	<	5,01	<
PBC 153	5,16	5,24	<	<	5,34	<
PCB 138	4,67	<	<	<	5,14	<
PCB 180	5,10	5,48	<	<	5,27	<
BDE 28			6,08	<	4,95	
BDE 47			<	7,67	6,42	
BDE 99			<	7,46	6,28	
BDE 153			<	7,34	6,05	
BDE 183			<	<	7,05	
BDE 209			10,56	10,36	9,06	

B.7 Fluxmetingen

Experimenteel

De flux is gemeten in een laboratorium-fluxexperiment en uitgebreid beschreven in Koelmans et al, 2008. Sedimentkolommen uit het veld zijn naar het laboratorium gebracht. Vervolgens is er in het bovenstaande water een roerder gehangen die een Empore disk bevat. Een Empore disk heeft een zeer grote absorptieaffiniteit en -capaciteit voor hydrofobe stoffen, zodat de stoffen uit de waterfase geëxtraheerd worden. Dit brengt nalevering op gang. Op gezette tijden in het experiment is de Empore disk vervangen door een nieuwe disk. Door van elke disk het gehalte aan geabsorbeerde PAK's, PCB's en PBDE's te meten, kan berekend worden wat de diffusieflux vanuit het sediment is geweest (Tabel B7.1). De gehalten van PCB's in de Empore disks waren beneden de detectielimiet, en worden niet verder behandeld. De transportsnelheden worden bepaald door twee weerstanden: één bij het sediment-water grensvlak en één bij het Empore disk – water grensvlak. De volledige massabalans voor de concentratie in het bovenstaande water is:

$$dC_{bw} / dt = \frac{K_L A_{sed}}{V_{bw}} (C_p - C_{bw}) + \frac{K_L^{ED} A_{ED}}{V_{bw}} (C_{ED} / K_d^{ED} - C_{bw}) \quad (\text{B.7.1})$$

Hierin is K_L ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$) de massa-overdrachtscoëfficiënt, A_{sed} (m^2) de oppervlakte van het sediment-water overgangsoppervlak, V_{bw} het volume van het bovenstaand water, C_p en C_{bw} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de concentratie van de stof in respectievelijk, poriewater en bovenstaand water.

Als de extractiesnelheid door de disk veel groter is dan de nalevering uit het sediment, dan vereenvoudigt formule B.7.1 tot B.7.2:

$$dC_{bw} / dt = \frac{K_L A_{sed}}{V_{bw}} C_p \quad (\text{B.7.2})$$

De flux kan dan worden beschreven door:

$$\Phi = K_L \times C_p \quad (\text{B.7.3})$$

Waarin Φ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) de flux vanuit het sediment naar het bovenstaand water is.

In pilot-experimenten door Wageningen Universiteit zijn voor fenanthreen hoge Empore disk extractiesnelheid gemeten van 4-12 l/dag, afhankelijk van roercondities (Koelmans, persoonlijke mededeling). Mayer et al¹⁰ (1999) meten voor dezelfde stof snelheden van 0,1 – 4,1 l/dag, terwijl Vrana et al (2006)¹¹ een range van 0,2 – 1,0 l/dag rapporteren. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de extractiesnelheden van de disk sterk kunnen variëren door verschillen in turbulentie en methodische aanpak. Daardoor is het lastig is om een a priori pilot- of literatuurwaarde te gebruiken bij de interpretatie van de fluxexperimenten. Na een eerste analyse op basis van vergelijking B.7.2 en vier meetpunten (Koelmans et al, 2008) is er daarom voor gekozen om de data in een nadere analyse te fitten op de analytische oplossing van vergelijking B.7.1, en zeven meetpunten. In deze benadering is er geen a priori aanname nodig met betrekking tot de relatieve groottes van de transportweerstand in

¹⁰ Mayer, P., Wernsing, J., Tolls, J., De Maagd, G.-J., Sijm, D.T.H.M. 1999. Establishing and controlling dissolved concentrations of hydrophobic organics by partitioning from a solid phase. *Environ. Sci. Technol.* 33:2284-2290.

¹¹ Vrana, B., G. A. Mills, et al. 2006 Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 142 (2): 333-343.

sediment- en Empore disk – water grensvlak. Voor een volledige beschrijving van het model en de analytische oplossing wordt verwezen naar Koelmans, 1994¹². De modelanalyse levert voor elke stof en lokatie een schatting van K_L en K_L^{ED} , alsmede een schatting van de totale hoeveelheid stof aanwezig in het voor de flux beschikbare poriewater en bovenstaand water. Vergelijking B.7.1 bleek de data uitstekend te kunnen beschrijven. Uit de modelanalyse blijkt dat K_L en K_L^{ED} van dezelfde orde van grootte zijn (resp. 0,08 – 0,20 m/dag en 0,04 – 0,20 m/dag). Een berekening van onzekerheidsintervallen in de parameters is nog niet uitgevoerd.

In Tabel B7.2. zijn de K_L waarden per stof gemiddeld. Voor twee stoffen ligt de relatieve spreiding op ca. 100%, voor de overige stoffen ligt de spreiding op 15 – 50%. In dit rapport is pragmatisch gekozen voor de mediane K_L -waarde van alle lokaties en alle PAK's. Deze komt uit op een waarde 0,11 m.d⁻¹ (zie tabel B7.2).

Tabel B.7.1 De fluxen ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) in het laboratorium gemeten

	ADW	KGT	BHIJ01	BHIJ02	BHIJ03	BHIJ04	BHIJ05	BHIJ06
NAF	328	361	599	399	287	384	302	932
ACE	68	70	199	109	139	93	72	300
FLE	7,5	6,6	27	14	18	11	8,3	46
ANT	0,65	1,9	5	2,6	3,7	1,6	1,2	11
FEN	8,8	5,9	18	17	20	12	9,2	64
FLU	2,8	6,1	47	18	38	7,4	6,7	105
PYR	1,9	6,3	24	11	21	4,5	3,9	78
BAA	0,12	0,33	3,3	0,62	0,37	0,19	0,13	33
CHR	1,4	1,7	4,2	2	1,8	1,6	1,1	66
BAP	7,6	7,8	3,7	4,3	2,2	3,4	3,2	49
BBF&BKF	0,15	0,15	2,3	0,31	0,25	0,13	0,068	37
BGHIPE	0,07	0,4	2,4	0,35	0,19	0,17	0,067	22
DBAHA	0,12	0,11	1,9	0,3	0,1	0,12	0,13	26
INP	0,05	0,062	1,6	0,17	0,075	0,068	0,033	19

Bron: Koelmans et al, 2008.

Tabel B.7.2 Berekende massa overdrachtscoëfficiënten (K_L) in m.d⁻¹.

PAK	gem.	s.d.	%s.d.	n
Acenafteen	0,09	0,02	18,4	8
Anthraceen	0,10	0,03	32,2	7
B(a)Anthraceen	0,20	0,21	107,8	8
B(a)Pyreen	0,11	0,03	27,0	8
B(b)Fluorantheen	0,12	0,06	44,5	8
B(ghi)Peryleen	0,11	0,04	33,7	8
B(k)Fluorantheen	0,13	0,07	50,4	8
Chryseen	0,10	0,02	22,9	8
dB(ah)Anthraceen	0,12	0,05	38,2	8
Fenanthreen	0,10	0,02	18,3	7
Fluorantheen	0,09	0,03	33,9	7
Fluoreen	0,10	0,02	19,1	7
Ind(123)Pyreen	0,37	0,35	95,4	7
Naftaleen	0,11	0,02	14,1	8
Pyreen	0,08	0,03	43,5	7

Bron: Koelmans et al, unpublished.

¹² Koelmans, A.A. 1994. Sorption of natural aquatic particles. Thesis Wageningen University, p189-190.

Discussie m.b.t. fluxen naar bovenstaand water

Hierboven is reeds vermeld, dat er bij een flux van stoffen uit het sediment via de waterfase naar de Empore disk sprake is van een weerstand tegen stoftransport bij het sediment-water grensvlak en bij het water-Empore disk grensvlak. De weerstand bij het sediment-water grensvlak is opgebouwd uit twee componenten:

- weerstand op het sedimentdeeltjesniveau voor afgifte aan porie (interstitieel) water;
- diffusie van stoffen uit het poriewater naar bovenstaand water

Tenax extracties laten zien dat sedimentdeeltjes erg snel stoffen aan de waterfase kunnen afgeven (in zes uur wordt soms de helft van de stof afgegeven aan Tenax), hetgeen doet vermoeden dat deze weerstand (voor de beschikbare fractie) geen, of hooguit een kleine rol speelt en de diffusie tussen bulk-sediment en bovenstaand water de weerstand en dus de massaoverdrachtscoëfficiënt (K_L) bij het sediment-water grensvlak bepaalt.

Als de opnamesnelheid van de Empore disk (veel) hoger is dan de afgiftesnelheid van het sediment, zal het resultaat van de fluxmeting dus de diffusieve weerstand van bulk-sediment naar de bovenstaande waterkolom weergeven. In een aparte meting met alleen water is gevonden dat de opnamesnelheid voldoende hoog was, en de weerstand dus voldoende laag, om niet bepalend te zijn voor de grootte van het stoftransport.

Literatuurwaarden voor Empore disks, of andere samplers met een vergelijkbaar sorptieoppervlak laten ook vaak een lagere $K_L^{\text{opnamemedium}}$ zien en het blijkt dat de opnamesnelheid van een Empore disk sterk kan variëren met de geometrie en vooral de turbulentie in de experimentele opzet (Mayer et al. 1999). Of onder de meetomstandigheden waarbij de eigenlijke flux is gemeten, de opnamesnelheid voldoende hoog was, is dus niet vast te stellen. De modelanalyse van deze fluxexperimenten komt op nagenoeg gelijke K_L -waarden voor de overgang van sediment naar de waterkolom en van de waterkolom naar de Empore disk (Koelmans et al, 2009).

Gelijke K_L -waarden zijn op zich niet onlogisch, omdat het transport van sediment naar waterfase en van waterfase naar de Empore disk, beide gecontroleerd worden door het diffusieproces door de dikte van de grenslaag van stilstaand water. De ene grenslaag bevindt zich aan het sediment-water oppervlak, de andere aan het water-Empore disk oppervlak. Het oppervlak van sediment en Empore disk zijn van ongeveer gelijke grootte. De dikte van een dergelijke grenslaag is in grote mate afhankelijk van de waterbeweging. In de laboratoriumexperimenten, waar de omstandigheden voor alle sedimenten gelijk waren, zal deze grenslaag overal even dik zijn geweest, waardoor ook gelijke K_L -waarden worden gevonden. Lokaties en stoffen kunnen dan ook met één mediane K_L waarde ($0,11 \text{ m d}^{-1}$) worden beschreven. In de veldsituatie zullen de omstandigheden verschillend zijn. Met deze waarde kunnen fluxen worden gekwantificeerd die gelden, als het turbulentieniveau gelijk is aan de labomstandigheden.

Bepaling van K_L onder veldomstandigheden

In het veld zijn voor de onderzochte lokaties de turbulentieomstandigheden vermoedelijk verschillend en kan een andere K_L gelden dan in het laboratorium is bepaald. Binnen het project zijn geen stromingsmetingen uitgevoerd om de turbulentie te meten, maar uit de passieve sampling in de waterfase is het wel mogelijk de invloed van de turbulentie in de waterkolom relatief te kwantificeren. De opname en afgifte voor blootgestelde passieve samplers wordt namelijk evenals voor sediment gecontroleerd door een grenslaag van stilstaand water. De afgifte van vooraf opgebrachte stoffen wordt in passieve sampling gebruikt om de 'sampling rate' R_s (bemonsteringssnelheid) te bepalen. Uit deze sampling rate kan, rekening houdend met het oppervlak van de sampler, een K_L^{PS} worden berekend:

$$K_L^{PS} = \frac{\text{Bemonsteringssnelheid}}{\text{Oppervlak PS}} = \frac{R_s}{A}$$

Het oppervlak A van de passieve samplers was 600 cm^2 . Samen met de R_s -waarden uit tabel 3.3 leidt dit tot K_L^{PS} waarden van 0,07, 0,44, 0,18 en 0,20 m d^{-1} voor respectievelijk, ADW, KGT, BHIJ01 en BHIJ06. R_s -waarden zijn gebaseerd op afgifte van meerdere gedoseerde stoffen en de precisie berekend uit duplo-blootstellingen van passieve samplers ligt rond de 10% (Smedes, 2007).

C Resultaten voor metalen

C.1 Gehaltes van metalen in sedimenten en zwevend stof

Tabel C.1.1 Gehaltes van metalen in de sedimentprofielen (I)

par	lokatie	ADW			KGT		BHIJ01		
	eenheid	0-2cm	2-5cm	5-10cm	0-5cm	0-2cm	2-5cm	0-5cm	5-10cm
As	mg/kg	5,1	5,5	7,2	6,9	4,3	4,4	4	5
Fe	mg/kg	10600	10900	12800	11500	11500	12100	10100	13800
Mn	mg/kg	349	346	368	375	200	208	310	258
Zn	mg/kg	115	119	144	103	99	103	98	130
Ba	mg/kg	83	93	114	44	25	22	41	29
Cd	mg/kg	0,48	0,51	0,71	0,57	0,38	0,38	0,36	0,48
Co	mg/kg	5	5,2	6,4	4,5	1,9	2,1	1,9	2,2
Cr	mg/kg	25	27	35	26	14	16	15	17
Cu	mg/kg	19	20	24	20	14	12	8,2	13
Mo	mg/kg	0,29	0,28	0,43	0,67	0,86	0,82	0,95	0,62
Ni	mg/kg	15	16	19	10	6,3	6,7	6,3	7,2
Pb	mg/kg	25	27	35	38	30	29	31	42
Sn	mg/kg	2,4	2,4	3,2	1,7	3,2	3,6	3,4	5,1
V	mg/kg	15	16	19	23	15	19	16	18

Tabel C.1.2 Gehaltes van metalen in de sedimentprofielen (II)

par	lokatie	BHIJ02	BHIJ03	BHIJ04	BHIJ05	BHIJ06			
	eenheid	0-5cm	0-5cm	0-5cm	0-5cm	0-2cm	2-5cm	0-5cm	5-10cm
As	mg/kg	5	5,7	5,9	4,9	6	6	6,7	6,8
Fe	mg/kg	11000	10600	12100	9420	17700	16700	18100	18700
Mn	mg/kg	149	160	197	140	199	192	215	219
Zn	mg/kg	72	63	64	47	67	69	84	82
Ba	mg/kg	10	9,3	12	17	12	12	24	15
Cd	mg/kg	0,32	0,31	0,3	0,21	0,31	0,33	0,38	0,37
Co	mg/kg	2,1	2,1	2,6	2,1	2,7	2,7	2,9	2,9
Cr	mg/kg	16	15	20	14	17	18	19	19
Cu	mg/kg	13	12	12	9	15	13	14	14
Mo	mg/kg	1,1	0,82	0,61	0,67	0,59	0,57	0,67	0,67
Ni	mg/kg	6,8	6,6	7,8	6,3	8,7	8,6	9	9
Pb	mg/kg	23	21	21	29	22	21	32	26
Sn	mg/kg	3,1	3,1	2,8	1,9	2,9	3	3,9	3,8
V	mg/kg	16	15	19	18	20	20	25	22

Tabel C. 1.3 Gehaltes van metalen in gefractioneerde sedimenten

		BHIJ01				BHIJ06			
		<20µm	>300µm	20-63µm	63-300µm	<20µm	>300µm	20-63µm	63-300µm
As	mg/kg	14	6	4,5	3	12	9,1	5,4	6,3
Fe	mg/kg	29100	8640	39400	6810	20800	9430	49900	41900
Mn	mg/kg	425	1620	526	143	374	592	248	325
Zn	mg/kg	537	227	152	22	155	99	67	66
Ba	mg/kg	57	397	98	13	42	132	23	36
Cd	mg/kg	2,1	0,58	0,56	0,06	0,79	0,25	0,35	0,26
Co	mg/kg	5,6	2,3	2,7	1,8	5,4	2,7	2,9	4
Cr	mg/kg	48	16	17	15	36	16	14	17
Cu	mg/kg	45	21	18	3,1	25	25	14	18
Mo	mg/kg	2,4	1,5	1	0,17	1,1	1,3	0,66	0,68
Ni	mg/kg	18	5,1	9,9	7	16	8,3	11	17
Pb	mg/kg	167	127	50	4,3	48	31	18	14
Sn	mg/kg	20	3,9	5,2	0,52	7,6	2,2	3,3	2,2
V	mg/kg	51	44	31	7,1	40	48	32	29

Tabel C. 1.4 Totaalgehalten in Zwevend stof verzameld d.m.v. centrifuge
 BHIJ06, 7/8 diepte is twee maanden later bemonsterd dan 50cmOW en ½ diepte

		BHIJ01			BHIJ06		
		30cm OW.	½ diepte	7/8 diepte	50cm OWI.	½ diepte	7/8 diepte
As	mg/kg	26	25		25		25
Fe	mg/kg	60800	52900		67000		44500
Mn	mg/kg	2180	1990		2660		611
Zn	mg/kg	418	355		436		235
Ba	mg/kg	94	87		112		81
Cd	mg/kg	3	2,3		4,8		1,2
Co	mg/kg	9,6	9,3		9,9		8,8
Cr	mg/kg	68	66		66		59
Cu	mg/kg	69	64		76		43
Mo	mg/kg	2,7	1,9		3,6		1,6
Ni	mg/kg	43	37		43		27
Pb	mg/kg	175	151		212		77
Sn	mg/kg	23	25		33		14
V	mg/kg	71	72		80		69

C.2 Resultaten van AVS-SEM metingen

lokatie	Diepte	AVS μmol/gds TotSed	SEM μmol/gds TotSed	AVS/SEM - TotSed	SEM-AVS μmol/gds TotSed	(SEM- AVS)/foc μmol/goc TotSed
BHIJ01	0-2cm	156	3,08	50,8	-153	-4430
	2-5cm	186	3,23	57,5	-183	-6815
	5-10cm	138	1,76	78,3	-136	-9520
BHIJ02	0-2cm	202	3,71	54,3	-198	-2040
	2-5cm	242	3,67	65,8	-238	-2470
	5-10cm	323	2,81	115	-320	-3615
BHIJ03	0-2cm	89,2	3,72	24	-85,5	-879
	2-5cm	186	3,6	51,9	-183	-1930
	5-10cm	374	3,5	107	-370	-3755
BHIJ04	0-2cm	95,1	3,36	28,3	-91,8	-963
	2-5cm	147	3,19	46,3	-144	-1545
	5-10cm	343	2,45	140	-341	-3670
BHIJ05	0-2cm	30,2	3,01	10,1	-27,2	-306
	2-5cm	163	3,14	51,9	-160	-1865
	5-10cm	400	3	133	-397	-4830
BHIJ06	0-2cm	206	2,7	76,5	-204	-2735
	2-5cm	257	2,66	96,5	-254	-3315
	5-10cm	220	2,22	98,8	-218	-2440
ADW	0-2cm	14,	5,5	2,54	-8,5	-151
	2-5cm	21	4,46	4,72	-16,5	-300
	5-10cm	59	4,4	13,3	-54,5	-1090

C.3 Zwakke extractie van metalen

 Tabel C.3.1 Zwakke extractie gehalten ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in sedimenten van ADW

par	CaCl ₂ extractie			Gebiedseigen water extractie			totaalgehalten		
	0-2cm	2-5cm	5-10cm	0-2cm	2-5cm	5-10cm	0-2cm	2-5cm	5-10cm
As	17,0	12,5	14,5	22,3	22,2	21,6	5120	5460	7150
Fe	1404	1766	1189	6060	7541	6228	10563000	10931000	12823000
Mn	18698	5307	4773	4186	2167	2513	349000	346000	368000
Ba	2731	2295	2526	866	834	842	82900	92900	114000
Cd	0	0	0	0	0,5	0,5	480	510	710
Co	16,8	8,0	8,5	6,8	7,0	6,8	4990	5230	6380
Cr	19,0	13,3	19,2	33,1	36,9	31,8	25200	27400	34500
Cu	2,8	4,0	20,2	20,3	45,6	24,6	18600	19900	24400
Mo	-0,5	-0,3	9,8	3,0	6,2	23,8	290	280	430
Ni	17,5	14,8	9,5	16,1	23,4	17,8	14700	15600	18500
Pb	7,3	8,6	9,7	18,1	34,9	26,6	25100	26600	34900
Sn	-14,3	-9,8	-14,7	-12,8	-14,2	-12,3	2410	2350	3170
V	15,5	18,1	16,7	22,1	25,0	23,6	14700	15900	18900

C.4 Concentratieprofielen gemeten met SOFIE voor ADW, BHIJ1 en BHIJ6

SAMENVATTING

 ADW=Afferdense en Deetse waarden
 monsternamen 13 sept 2007

 BHIJ1=Meest oostelijke punt van IJmuiden haven
 Monsternamen 28 sept 2007

 BHIJ6=meest westelijke punt van IJmuiden haven
 Monsternamen 28 sept 2007

TNO meting, 16 november 2007, 9 weken na monsternamen

Diepte	ADW			ADW				ADW				ADW			
	As	Cd	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Zn	NO ₃	SO ₄	PO ₄	DOC	HCO ₃	HS	
0.3	13.88	0.33	4.84	5	4.91	2.42	2.12	29.49	1.98	0.92	0.38	12.2	220	0.00	
-0.7	60.47	0.06	1.65	49	4.43	4.30	0.49	21.36	0.48	0.57	5.76	17.8	222	0.00	
-1.7	147.81	1.30	3.39	89	8.83	8.14	1.01	62.68	0.22	0.90	8.89	33.6	315	0.00	
-4.2	232.53	0.08	7.72	104	8.99	8.36	1.06	36.62	0.43	0.50	10.22	43.2	374	0.00	
-9.2	789.73	0.04	1.83	184	13.32	9.73	0.67	14.77	0.13	0.34	7.70	41.3	508	0.00	

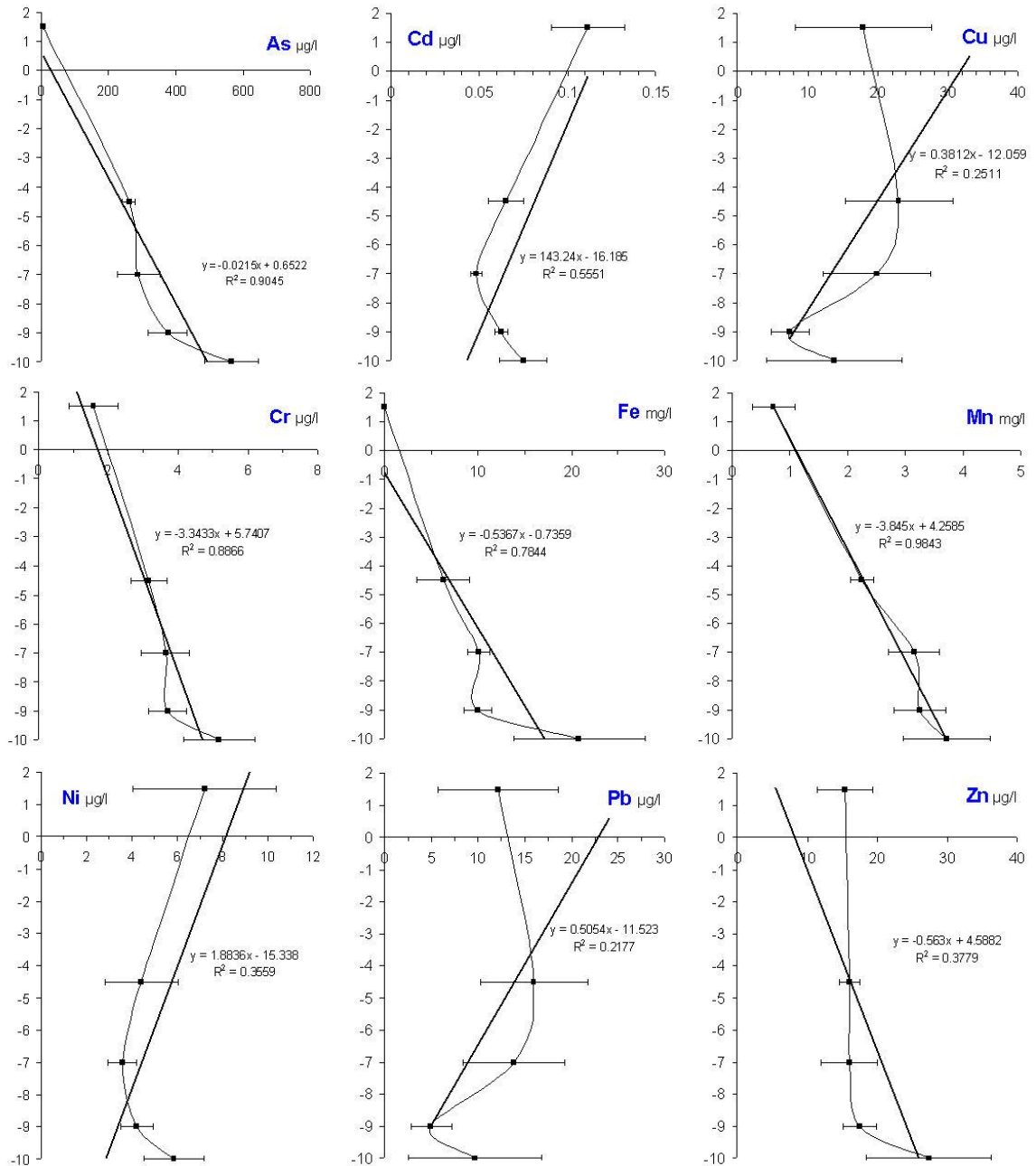
TNO meting, 16 november 2007, 7 weken na monsternamen

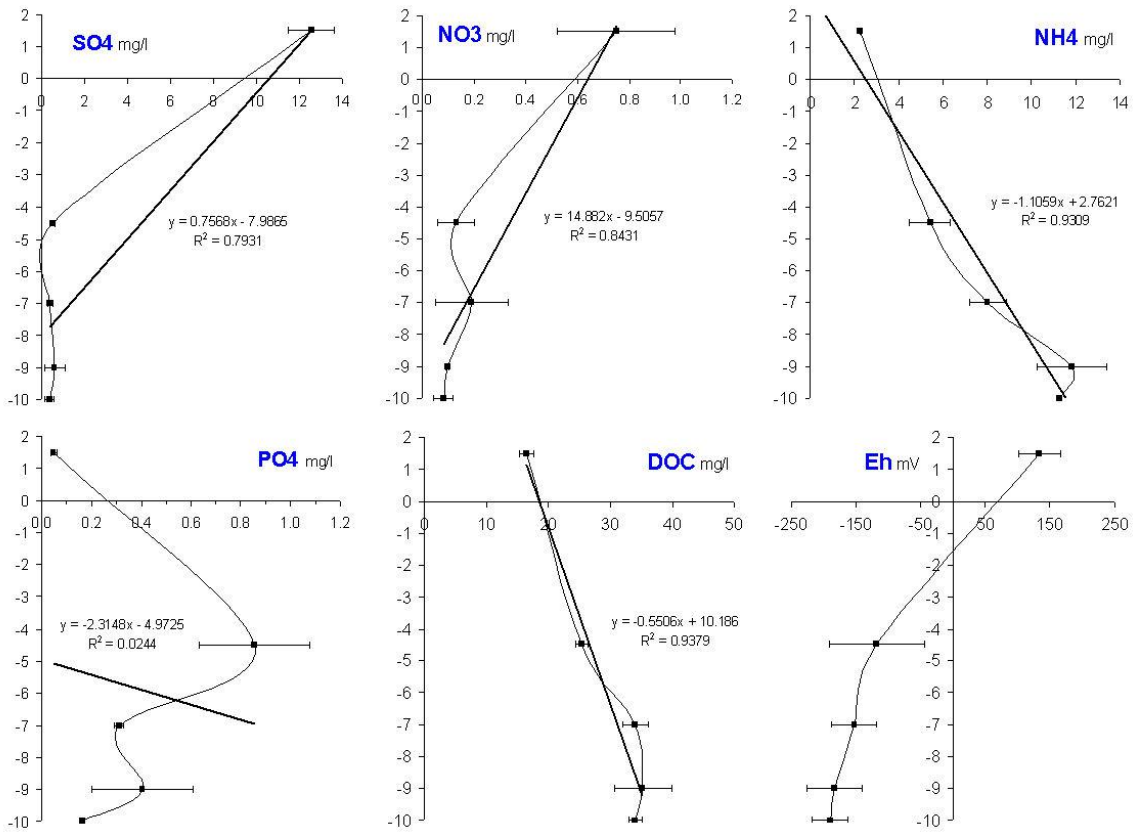
Diepte	BHIJ1		BHIJ1		BHIJ1		BHIJ1		BHIJ1		BHIJ1		BHIJ2	
	As	Cd	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Zn	NO ₃	SO ₄	PO ₄	DOC	HCO ₃	HS
0.8	5.20	0.13	5.91	2.2	5.18	1.84	0.32	8.90	7.78	1851	8.26	7.2	211	0
-0.7	5.39	0.05	5.57	2.4	8.84	1.85	0.45	6.20	< DL	1786	16.81	10.2	255	4.6
-1.7	7.15	0.03	4.48	2.3	9.06	2.25	0.26	4.50	< DL	1669	23.53	10.5	297	10.3
-3.7	12.97	0.03	5.58	2.2	10.20	2.30	0.37	7.25	< DL	1536	31.82	12.1	351	26.7
-8.7	37.20	0.03	5.72	2.3	11.34	2.28	0.29	5.99	< DL	1255	36.47	12.3	491	53.3

TNO meting, 16 november 2007, 7 weken na monsternamen

Diepte	BHIJ6		BHIJ6		BHIJ6		BHIJ6		BHIJ6		BHIJ6		BHIJ7	
	As	Cd	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Zn	NO ₃	SO ₄	PO ₄	DOC	HCO ₃	HS
0.8	7.22	0.06	9.21	2.2	11.50	2.81	0.61	7.10	< DL	1325	21.00	14.5	468	0
-0.7	7.49	0.03	5.73	2.7	11.52	2.70	0.26	3.23	< DL	1141	39.99	20.5	555	1.6
-1.7	9.55	0.04	5.81	2.3	12.57	2.59	0.21	3.77	< DL	917	54.42	27.2	631	4.9
-3.7	72.40	0.03	5.86	2.3	9.82	2.74	0.31	4.01	< DL	590	70.74	36.0	769	7.9
-8.7	73.16	0.04	6.98	4.0	12.49	2.74	0.32	3.04	< DL	38	91.35	45.4	1041	1.9

C.5 Steady state concentraties ADW. Gradiënten voor de bepaling van de diffusieve flux zijn bepaald m.b.v. lineaire trendlijnen.





C.6 CaCl₂- en gebiedseigen water extracties van ADW

Tabel C.6.1. Gehaltes in de waterfase (µg/l) na de extractie

Serie		monster	gewicht	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	V
		nr.	(g)	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
	CaCl ₂															
A3	ADW 01 0-2 cm	S07-260-7	5,992	0,33	54,3	0	0,34	0,44	0,06	30,24	368,66	-0,01	0,34	0,16	-0,26	0,32
A4	ADW 01 2-5 cm	S07-260-8	6,007	0,25	46,37	0	0,16	0,27	0,07	41,7	108,28	-0,01	0,19	0,16	-0,32	0,36
A5	ADW 01 5-10 cm	S07-260-9	6,023	0,32	51,36	0	0,17	0,51	0,66	25,44	94,01	0,21	0,18	0,2	-0,25	0,31
A6	ADW 01 0-2 cm	S07-260-7	5,998	0,35	54,85	0	0,33	0,32	0,05	25,88	378,64	-0,01	0,36	0,13	-0,31	0,3
A7	ADW 01 2-5 cm	S07-260-8	6,05	0,26	46,6	0	0,17	0,25	566,05	46,63	115,64	0	0,46	0,19	0,09	0,36
A8	ADW 01 5-10 cm	S07-260-9	5,992	0,26	49,79	0	0,17	0,26	0,15	22,2	97,14	0,18	0,2	0,19	-0,34	0,36
A9	ADW 01 2-5 cm	S07-260-8	6,003	0,24	45,18	0	0,15	0,28	0,09	18,09	95,6	-0,01	0,24	0,17	-0,36	0,37
	GEBIEDSEIGENWATER															
A10	ADW 01 0-2 cm	S07-260-7	5,98	0,44	17,77	0	0,14	0,67	0,35	123,33	89,99	0,07	0,33	0,34	-0,21	0,43
A11	ADW 01 2-5 cm	S07-260-8	6,004	0,46	18,22	0,01	0,16	0,87	0,71	228,93	42,95	0,13	0,5	0,7	-0,24	0,71
A12	ADW 01 5-10 cm	S07-260-9	6,005	0,43	16,58	0,01	0,13	0,64	0,49	121,95	49,25	0,47	0,36	0,52	-0,28	0,46
A13	ADW 01 0-2 cm	S07-260-7	6,004	0,45	16,82	0	0,13	0,65	0,46	118,73	77,18	0,05	0,31	0,38	-0,3	0,45
A14	ADW 01 2-5 cm	S07-260-8	6,043	0,43	15,27	0,01	0,12	0,61	1,12	73,38	44,07	0,12	0,44	0,7	-0,33	0,29
A15	ADW 01 5-10 cm	S07-260-9	5,976	0,43	17,05	0,01	0,14	0,63	0,49	126,78	51,09	0,48	0,35	0,54	-0,21	0,48

C.7 Elementconcentraties (µg/l) tijdens het uitputtingsexperiment

Depth (mm)	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Te	Ti	Ti	U	V	Zn	
t=0	15	680.31	8.722	95.986	132.866	719.349	0.094	116	1.928	11.062	62.862	809.926	64.124	4.012	6.426	3.02	1.782	1.008	1.484	0.27	0.31	0.04	1.354	2.95	19.634
	-4.5	814.806	138.366	55.612	246.906	14400.0	0.058	172	4.21	6.028	10925.45	13245.79	1853.37	1.038	2.724	3.938	0.304	1.02	0.68	0.268	2.126	0.004	0.004	2.432	10.442
	-7	809.866	81.984	63.176	121.618	9398.85	0.064	159	3.21	10.694	5338.852	9438.164	2656.32	2.556	4.492	5.974	0.77	0.744	0.604	0.3	1.206	0.002	0.444	2.036	10.248
	-9	330.632	200.018	55.208	142.384	14602.3	0.056	144	3.99	2.15	6666.874	12250.27	2705.866	1.61	2.374	1.324	0.262	1.132	1.304	0.252	1.572	0.01	0.01	2.174	10.704
	-10	74.1968	304.714	51.574	318.27	152446.2	0.062	136	4.64	6.944	14702.38	12512.84	2748.534	1.862	3.226	4.638	0.32	1.332	0.574	0.268	1.842	0.002	0.002	3.296	12.414
	15	180	7	74	116	674.36	0.068	106	16.34	6.694	20	7046	35	3.670	5.254	0.540	1.586	0	1	0	0	0	1	3	13
t=1 uur	-4.5	184	107	62	107	3971.3	0.056	166	3.04	1.546	3954	9469	1685	2.252	3.860	0.694	0.472	1	1	0	0	0	0	2	9
	-7	231	138	52	122	144986	0.052	174	3.942	1.380	10239	13023	2883	1.032	2.662	0.814	0.272	1	1	0	2	0	0	2	9
	-9	186	197	53	139	81325	0.060	153	3.880	0.928	5303	13166	2769	1.618	2.568	0.502	0.290	1	1	0	2	0	0	2	9
	-10	180	282	52	221	148943	0.064	136	4.232	1.014	9455	12221	2691	1.842	2.996	0.604	0.298	1	1	0	2	0	0	3	12
t=4 uur	-4.5	163.64	8.07	72.412	124.396	66955.44	0.07	103	15.34	6.776	17.444	7234.706	34.768	3.668	5.18	0.544	1.652	0.716	0.674	0.262	0.226	0.016	1.246	2.938	14.83
	-7	173.74	138.212	57.014	185.752	15006.7	0.058	184	4.016	0.374	8404.666	18312.46	2747.614	1.124	2.856	0.564	0.236	1.172	0.62	0.274	1.798	0.01	0.01	2.366	9.266
	-9	175.48	190.822	52.634	143.11	14211.9	0.058	141	4.384	0.928	9111.08	11874.9	2638.622	2.044	3.15	0.518	0.318	0.954	0.646	0.266	1.612	0.008	0.008	2.844	8.948
	-10	161.608	302.236	52.654	204.84	15305.8	0.06	2.01	4.384	0.928	9111.08	11874.9	2638.622	2.044	3.15	0.518	0.318	0.954	0.646	0.266	1.612	0.008	0.008	2.844	8.948
t=12 uur	-4.5	189.876	135.604	65.724	132.008	18232.5	0.066	192	3.938	0.966	5960.888	1602.03	2165.39	2.132	3.88	0.502	0.29	1.086	0.544	0.248	1.77	0.008	0.008	2.298	9.784
	-7	182.986	191.958	49.514	125.969	143941.9	0.06	1452	3.854	1.114	4995.43	12423.31	2619.17	1.602	2.954	0.668	0.284	1.034	0.91	0.274	1.968	0.008	0.008	2.208	9.438
	-9	191.476	284.26	52.856	166.56	143217	0.059	1982	4.212	1.98	8939.304	12114.94	2574.412	1.962	3.006	0.724	0.308	1.09	0.714	0.276	1.622	0.008	0.001	2.826	9.96
	-10	205.972	8.212	61.846	134.784	74367.43	0.074	113	16.26	7.448	822.448	8000.826	36.926	4.27	5.854	1.004	1.954	0.868	0.73	0.26	0.272	0.022	1.422	3.234	13.586
t=24 uur	-4.5	153.214	112.914	63.54	162	116952.5	0.058	168	3.18	1.816	4533.666	10323.8	1837.382	2.694	4.124	0.702	0.362	0.91	0.542	0.274	1.129	0.01	0.26	1.836	9.315
	-7	226.238	143.164	55.046	163.944	153623.1	0.06	1878	4.012	1.462	7466.376	13777.81	2753.184	1.146	2.862	0.9	0.404	1.032	0.676	0.328	1.924	0.01	0.01	2.332	9.632
	-9	216.36	207.37	51.862	136.088	150027.3	0.06	1304	3.862	1.328	6085.412	13426.58	2764.098	1.74	2.486	0.73	0.292	1.266	0.808	0.276	1.678	0.008	0.008	2.272	11.78
	-10	109.89	393.056	57.882	230.528	177831	0.066	2.254	4.792	0.73	10779.444	14598	3125.962	2.298	3.556	0.374	0.626	0.966	0.772	0.34	1.894	0.01	0.002	3.462	10.89
t=46 uur	15	263.638	7.352	83.02	137.948	69045.9	0.08	111	1.752	6.334	21396	7898.49	53.774	4.202	5.698	0.882	2.004	1.14	1.192	0.236	0.278	0.02	1.368	3.134	14.362
	-4.5	595.314	122.258	64.318	111.984	165041.6	0.07	1902	3.852	3.659	3919.654	10827.45	1948.094	2.244	3.992	2.142	0.374	0.852	0.768	0.248	1.342	0.01	0.11	2.07	10.818
	-7	578.8	126.23	49.886	150.752	133034.4	0.056	1636	3.924	4.018	7244.046	12760.49	2465.616	0.968	2.47	2.682	0.286	0.566	0.55	0.256	1.898	0.01	0.008	2.338	9.104
	-9	363.63	204.354	56.366	137.39	154648.9	0.062	1588	4.214	2.698	10062.27	11817.2	2549.674	1.918	2.914	1.456	0.312	0.948	0.594	0.256	1.682	0.008	0.01	2.848	9.044
	-10	263.842	288.328	49.19	213.374	150873.4	0.06	1958	4.444	8.444	26.254	7608.946	32.422	3.998	5.632	2.364	2.044	0.64	0.818	0.226	0.362	0.02	1.238	2.968	13.484
t=96 uur	15	701.052	7.096	79.778	131.62	67622.12	0.08	1052	1.946	6.362	6859.312	11936.11	2238.008	1.1	2.716	4.462	0.312	1.354	0.608	0.232	1.896	0.01	0.052	2.112	9.684
	-4.5	982.36	112.626	53.066	157.454	124550.9	0.056	1612	3.856	5.006	5937.786	10329.42	1872.858	2.048	3.818	3.33	0.396	0.836	0.732	0.236	1.67	0.01	0.11	2.25	10.688
	-7	885.128	121.022	61.684	124.384	104982.4	0.064	179	3.886	5.006	5937.786	10329.42	1872.858	2.048	3.818	3.33	0.396	0.836	0.732	0.236	1.67	0.01	0.11	2.25	10.688
	-9	540.088	222.444	62.196	163.188	168638.6	0.04	1736	4.546	5.546	12286.75	13486.41	3010.39	2.19	3.494	4.052	4.21	1.176	0.84	0.316	1.97	0.02	0.02	3.55	12.652
	-10	728.494	342.54	57.932	242.122	187794.9	0.072	2142	5.158	5.546	12286.75	13486.41	3010.39	2.19	3.494	4.052	4.21	1.176	0.84	0.316	1.97	0.02	0.02	3.55	12.652
t=192 uur	15	1328.216	6.73	78.53	136.278	67116.48	0.082	992	2.024	11.682	5903.774	17165.57	2020.052	1.738	3.798	8.734	0.302	0.906	0.842	0.256	1.996	0.02	0.046	2.586	12.398
	-4.5	1624.434	133.392	67.888	130.714	119121	0.072	188	4.52	3.632	7866.064	14672.02	2871.002	1.148	2.958	2.338	0.358	1.24	1.834	0.23	2.25	0.01	0.014	2.82	12.454
	-7	696.336	147.49	60.45	203.084	167066	0.062	1354	4.628	6.292	5272.09	12872.17	2736.906	1.714	2.604	4.272	0.296	1.51	1.63	0.25	1.77	0.01	0.016	2.344	10.706
	-9	1278.69	182.84	59.066	129.67	147763.9	0.068	15	4.428	6.292	5272.09	12872.17	2736.906	1.714	2.604	4.272	0.296	1.51	1.63	0.25	1.77	0.01	0.016	2.344	10.706
	-10	316.546	336.636	55.64	277.668	164483.9	0.068	218	5.202	17.1	13823.84	13336.64	2937.73	2.176	3.496	1.056	0.388	1.482	1.332	0.256	2.122	0.01	0.012	3.78	12.264
t=360 uur	15	1766.008	7.182	73.732	132.334	66943.52	0.088	101	1.998	17.42	22.846	7575.496	46.61	4.192	5.884	9.912	2.23	0.768	0.598	0.228	2.048	0.024	1.304	2.974	12.468
	-4.5	2697.268	144.668	78.534	141.48	132123.3	0.078	199	4.666	16.084	5743.426	12516.96	2169.188	1.968	4.208	11.49	0.364	0.678	0.658	0.268	2.166	0.016	0.05	2.612	11.852
	-7	923.2	145.238	64.668	230.656	150291.7	0.084	196	4.956	1.738	10005.17	14029.39	2708.79	1.428	3.658	37.518	0.356	1.306	1.321	0.264	3.222	0.014	0.142	2.926	13.402
	-9	262.288	272.3	72.762	175.034	183189.3	0.082	206	5.152	6.292	6905.184	16740.37	3465.754	1.722	3.44	0.9	0.39	1.016	1.322	0.36	2.372	0.012	0.012	3.536	13.82
	-10	406.194	342.242	65.068	299.324	172292.3	0.076	2328	6.024	3.11															

D Effect bioturbatie op nalevering

biota	dichtheid	omgerekend naar g vers/m ²	contaminant	effect	referentie
<i>Tubifex</i>	88 g/m ² versgewicht	88	metalen	toename beschikbaarheid tweede cm door toename O ₂ penetratie	Wegener et al., 2002
<i>Limnodrilus</i>	54000 ind/m ²	102,6	PCB's	toename flux met factor 1,5 tot 2	Koelmans et al., in prep.
	=35 g/m ² AFDW	116,7			
polychaete					
<i>Marenzelleria neglecta</i>	2350 ind/m ²	3,75	PCB's	toename flux met factor 0,7 tot 3	Granberg et al., 2008
3 soorten macrofauna	<i>Nereis diversicolor</i> 80 ind/m ²	10	PCB's	toename flux met factor 3 tot 5	Schaanning et al., 2006
	<i>Hinia reticulata</i> 100 ind/m ²		PAK's	zowel afname als toename flux	
	<i>Pagarus</i> sp. 12 ind/m ²				
<i>Lumbriculus variegatus</i>	10e4 ind/m ²	40	HCB	toename flux tov mol diff varieert in tijd, van 7 tot 14,5	Lick 2006
<i>Lumbriculus variegatus</i>	10e3 ind/m ²	4	HCB	toename flux tov mol diff varieert in tijd, van 3 tot 8	
<i>Chironomus tentans</i>	10e4 ind/m ²	16,7	HCB	toename flux tov mol diff varieert in tijd, van 4 tot 9	
<i>Hyalella azteca</i>	10e4 ind/m ²	16	HCB	toename flux tov mol diff varieert in tijd, van 3 tot 8	
<i>Limnodrilus</i>	6700/m ²	12,73	PAK's	toename flux factor 2 tot 5	Reible et al., 1996
<i>Limnodrilus</i>	26700/m ²	50,73	PAK's	toename flux factor 4 tot 10	
<i>Tubifex</i>	26700/m ²	50,73	PAK's	toename flux factor 1,5 tot 5	

E Modelmatige berekening van naleveringsfluxen

Inleiding

Dit rapport wordt onderdeel van het eindrapport voor het project "Nalevering". Onderstaande teksten dienen daarin te worden ingepast onder hoofdstuk "Modelmatige berekening van naleveringsfluxen". De technische modelbeschrijving is in de hoofdtekst geïntegreerd omdat het om een beperkt stukje tekst met wat tabellen gaat.

Vraagstelling en aanpak

In het kader van het onderhavige project is op een drietal lokaties, te weten Kanaal Gent-Terneuzen, Buitenhaven IJmuiden en de Afferdensche en Deestsche Waarden, gedetailleerd gemeten aan de bodem- en waterkwaliteit. In het bijzonder zijn de gehalten van een reeks van organische microverontreinigingen en zware metalen gemeten. Het betreft water- en sedimentmonsters die zijn verzameld op een enkel tijdstip in september 2007. Het meetprogramma werd om pragmatische redenen toegesneden op de kwantificering van de naleveringsfluxen via "het chemische spoor", dat wil zeggen de fluxen als gevolg van dispersie van opgeloste stof.

De meetgegevens kunnen op verschillende manieren worden gebruikt om zowel de opgeloste als de particulaire naleveringsfluxen van de microverontreinigingen door de bodem te schatten. Een van de beschikbare methoden betreft het gebruik van een water- en sedimentkwaliteitsmodel. Een model levert in principe relatief nauwkeurige schattingen van de naleveringsfluxen wanneer het de concentratiegradiënten op en onder het bodem-watergrensvlak realistisch simuleert. Met een dergelijk model zijn voor één lokatie voor een drietal stoffen de volgende vragen beantwoord:

- 1 Wat is de gemiddelde grootte van de opgeloste en particulaire naleveringsfluxen in de huidige toestand (2007)?
- 2 Hoe lang duurt de oplading van de waterkolom tot aan de normconcentratie (jaargemiddeld MTR) als gevolg van deze fluxen?

Vraag 2 betreft een theoretische exercitie om gevoel te krijgen voor het belang van de naleveringsflux voor de lokale waterkwaliteit, maar ook ten opzichte van andere watersystemen. De vraag wordt pragmatisch beantwoord door de opladingstijd te berekenen uit de gesimuleerde flux bij lineaire oplading vanaf een initiële concentratie gelijk aan nul. In de realiteit zou de waterkolom bij een zekere concentratie beginnen en zou de naleveringsflux geleidelijk afnemen als gevolg van het opladen van de waterkolom. Van de bepaling van de opladingstijd met behulp van het model is afgezien omdat oplading zoals hier gedefinieerd in werkelijkheid niet optreedt, en omdat specifieke benodigde gegevens ontbraken.

In werkelijkheid ontwikkelen de naleveringsflux en de waterkwaliteit zich immers als functie van de historisch bepaalde waterbodemkwaliteit, de actuele externe belasting, afbraak en de verblijftijd. Bij afgenomen externe belasting neemt ook de naleveringsflux af, zij het vertraagd. Bij gestabiliseerde externe belasting komt het systeem uiteindelijk in een dynamisch-stationaire toestand, waarbij de gemiddelde naleveringsflux van persistente stoffen bij benadering gelijk is aan de gemiddelde bezinkingsflux. Naarmate het systeem de stationaire toestand dichter benadert neemt de naleveringsflux dus asymptotisch af tot een constante lagere waarde. De "stationaire" waterkwaliteit zal altijd beter zijn dan de uitgangswaterkwaliteit. Als daarbij geen overschrijding van de normconcentratie plaatsvond,

zal dat bij de “stationaire” waterkwaliteit ook niet het geval zijn. Als de uitgangswaterkwaliteit wel overschrijding van de norm laat zien, dan kan de norm door trage afname van de naleveringsflux nog een lange tijd worden overschreden. Binnen de huidige studie was modeltoepassing ter bepaling van de “hersteltijd” voor een dergelijke situatie niet mogelijk. In geval van een zeer lange hersteltijd zou overwogen kunnen worden de waterbodembodem te saneren.

De vragen “In hoeverre draagt de nalevering door de verontreinigde waterbodembodem bij tot het eventuele waterkwaliteitsprobleem in het bovenstaande water?” en “Hoe lang duurt het voordat de normconcentratie wordt onderschreden?” konden binnen de huidige studie niet met behulp van het model worden beantwoord, omdat gegevens aangaande de externe belasting en de verblijftijd voor de gesimuleerde case in een te laat stadium van de studie beschikbaar kwamen. Deze overigens indicatieve gegevens zijn wel gebruikt om de gesimuleerde naleveringsfluxen te vergelijken met de externe belastingsfluxen. Op grond van zo’n vergelijking zouden uitspraken gedaan kunnen worden over welke bron (eerst) dient te worden aangepakt, de externe belasting of de waterbodembodem.

Ook was het binnen de huidige studie niet mogelijk om de effecten van de naleveringsfluxen op de water- en bodemkwaliteit in stroomafwaarts gelegen watersystemen te bepalen (afwenteling).

De modellering is uitgevoerd voor de stoffen PCB153 en de PAK’s fluorantheen en benz(a)pyreen in het Kanaal Gent-Terneuzen. Dit kanaal is de meest geschikte van de drie beschikbare lokaties, omdat het een relatief homogeen watersysteem is. Horizontale concentratiegradiënten zijn gering, zodat de bemeeten lokatie representatief is voor gemiddelde condities. De gekozen stoffen laten in de meetgegevens potentieel de grootste naleveringsfluxen zien.

Bij de modellering wordt uitgegaan van de aanwezigheid van een toestand conform de in de onderhavige studie gemeten water- en bodemkwaliteit. Ten aanzien van het zwevend slib gehalte is de toestand gemodificeerd op basis een gemiddeld gehalte zoals kan worden bepaald uit gegevens van het nationale monitoringsprogramma (gegevens uit “WaterBase”). Zowel de gemeten bodemkwaliteit als de gemeten waterkwaliteit worden aan het model opgelegd. Het model berekent de bij deze condities optredende fluxen, o.a. van de opgeloste dispersieve flux tussen water en bodem, de particulaire bezinkingsflux en de particulaire resuspensieflux. Gevoeligheidsonderzoek is gedaan voor een reeks modelcoëfficiënten.

E.1 Het model en de gebruikte gegevens

Toegepast is 1D vertikaal model op basis van Delwaq, waarin zowel de gemengde waterkolom als een aantal bodemlagen in expliciete vorm worden gesimuleerd. Delwaq is Deltares’ uitgebreide standaard software voor de modellering van de kwaliteit van oppervlaktewateren zoals opgenomen in Delft3D-WAQ en Sobek-WAQ (Delft Hydraulics, 2005a/b). In Delwaq zijn de waterkwaliteitsprocessen generiek geformuleerd en verlopen daarom in water en bodem op gelijke wijze, maar met verschillende intensiteit zoals bepaald door lokale condities. De gesimuleerde processen omvatten:

- partitionering op basis van trage desorptie en snelle adsorptie;
- vertikaal dispersief transport;
- bezinking; en
- resuspensie.

De concentratie van het adsorbens is de som van de gehalten amorf organisch koolstof en roet (black carbon). Er wordt in het model dus geen onderscheid gemaakt tussen de beide fracties. Chemische afbraak, biologische afbraak en vervluchtiging zijn verwaarloosd.

De ruimtelijke schematisatie van het kolommodel is als volgt. Het oppervlak beslaat 1 m². De vertikaal volledig gemengde waterkolom is 14 m diep, conform de gemiddelde diepte van het Kanaal Gent-Terneuzen. De 10 bodemlagen nemen in neerwaartse richting in dikte toe (4x1 mm, 2 mm, 4 mm, 1 cm, 2 cm, 6 cm en 10 cm), en vormen een sedimentlaag van in totaal 20 cm dik.

De volgende meetgegevens zijn gebruikt voor het opzetten van het model:

- gegevens van de macrochemische samenstelling van de waterbodem (water gehalte, slibgehalte, TOC inclusief "black carbon"; gemeten voor de onderhavige studie);
- gegevens van de macrochemische samenstelling van de waterkolom (TOC, DOC, zwevend stofgehalte; gemeten voor de onderhavige studie en gegevens waterbase 2000-2007);
- totale, opgeloste en particulaire gehalten van PCB153, fluorantheen en benz(a)pyreen voor de waterbodem (gemeten voor de onderhavige studie);
- totale, opgeloste en particulaire gehalten van PCB153, fluorantheen en benz(a)pyreen voor de waterkolom (gemeten voor de onderhavige studie en gegevens waterbase 2005-2007);
- hoeveelheden in 6 uur met Tenax geëxtraheerde PCB153, fluorantheen en benz(a)pyreen (ter bepaling van desorptiesnelheden); en
- partiticoëfficiënten, berekend uit de meetgegevens van het onderhavige project, en representatieve literatuurwaarden.

Al deze meetgegevens betreffen lokaties in het Kanaal Gent-Terneuzen nabij Sas van Gent. De water- en sedimentmonsters voor de onderhavige studie werden genomen in september 2007.

De invoergegevens voor het model zijn opgenomen in tabellen 2.1-3. De in tabel 2.1 beschreven waterkwaliteit wordt aan het model opgedrukt door water met hoge snelheid door de waterkolom te laten stromen, zodat deze de instromende waterkwaliteit behoudt. Die voor dit project in de waterkolom gemeten gehalten van de microverontreinigingen vallen in de range van concentratiegegevens uit "Waterbase".

De partiticoëfficiënten in tabel 2.2 hebben de uit de metingen voor het Kanaal Gent-Terneuzen berekende waarden. Deze wijken in beperkte mate af van de "gemiddelde" literatuurwaarden. De halfwaardetijden van desorptie zijn uit de tenax-extractie gegevens afgeleid door aan te nemen dat desorptie exponentieel verloopt bij handhaving van een concentratie "nul" in de oplossing. De halfwaardetijd voor adsorptie is op soortgelijke manier berekend onder aanname van het bereiken van evenwicht binnen een uur.

De dispersie- en turbaticefficiënten in tabel 2.3 zijn jaargemiddelde waarden, afgeleid van waarden die met behulp waterkwaliteitsmodellering en meetgegevens zijn bepaald voor het Veluwemeer.

Tabel 2.1 Aan het model opgelegde water en bodemkwaliteit in de vorm van totale gehalten

Parameter	Water	Sediment			Eenheid
		0-2 cm	2-4 cm	4-10 cm	
Anorganisch slib	5,32 ⁽²⁾	6,44e+05 ⁽¹⁾	6,44e+05 ⁽¹⁾	6,44e+05 ⁽¹⁾	mg/L
POC	0,80 ⁽²⁾	2,44e+04 ⁽¹⁾	2,44e+04 ⁽¹⁾	2,44e+04 ⁽¹⁾	mg/L
DOC ⁽²⁾	7,30	5,26	5,26	5,26	mg/L
PCB-153 ⁽¹⁾	1,57e-07	7,39E-03	8,89E-03	8,89E-03	mg/L
Benz(a)pyreen ⁽¹⁾	1,27e-05	1,20E+00	1,74E+00	1,98E+00	mg/L
Fluorantheen ⁽¹⁾	2,50e-05	2,27E+00	3,06E+00	4,43E+00	mg/L
Porositeit ⁽¹⁾	1,0	0,72	0,72	0,72	L/L

⁽¹⁾ gemeten voor de onderhavige studie

⁽²⁾ gemiddelde meting waterbase

Tabel 2.2 De nominale waarden van de procescoëfficiënten van het model

Procescoëfficiënt	Waarde	Eenheid
bezinksnelheid particulier materiaal	2,00	m/d
Resuspensiesnelheid	14,2	g/m ² /d
Partiticoëfficiënt PCB-153 (log)	6,77	log(L/kgC)
Halfwaardetijd adsorptie PCB-153	0,04	d
Halfwaardetijd desorptie PCB-153	1,00	d
efficiëntie DOC tov POC in adsorptie PCB-153	0,15	-
Partiticoëfficiënt BaP (log)	6,10	log(L/kgC)
Halfwaardetijd adsorptie BaP	0,04	d
Halfwaardetijd desorptie BaP	20,0	d
efficiëntie DOC tov POC in adsorptie BaP	0,10	-
Partiticoëfficiënt Flu (log)	4,58	log(L/kgC)
Halfwaardetijd adsorptie Flu	0,04	d
Halfwaardetijd desorptie Flu	0,50	d
efficiëntie DOC tov POC in adsorptie Flu	0,60	-

Tabel 2.3 De nominale waarden van de diepte-afhankelijke dispersiecoëfficiënt en turbatiecoëfficiënt in het model.

Bodemlaag	Dispersie	Turbatie	Eenheid
0,000 – 0,001 m	5,53E-04	2,33E-06	m ² /d
0,001 – 0,002 m	3,90E-04	2,18E-06	m ² /d
0,002 – 0,003 m	3,19E-04	2,03E-06	m ² /d
0,003 – 0,004 m	2,82E-04	1,89E-06	m ² /d
0,004 – 0,006 m	2,58E-04	1,65E-06	m ² /d
0,006 – 0,010 m	2,24E-04	1,24E-06	m ² /d
0,010 – 0,020 m	1,74E-04	6,18E-07	m ² /d
0,020 – 0,040 m	9,81E-05	1,52E-07	m ² /d
0,040 – 0,100 m	4,13E-05	2,28E-09	m ² /d
0,100 – 0,200 m	2,30E-05	2,08E-12	m ² /d

Het model is op de volgende manier ingeregeld. De resuspensieflux die leidt tot een constante zwevend slib concentratie in de waterkolom is gelijk aan de bezinkingsflux (bezinkingsnelheid maal opgelegd zwevend slib gehalte). Deze resuspensieflux is vervolgens opgelegd aan het model, evenals de samenstelling van het water en de initiële samenstelling van het sediment. De afbraak van organische stof in de bodem is zo afgeregeld, dat het gesimuleerde POC gehalte ongeveer gelijk blijft aan het gemeten POC gehalte.

Na inregeling van het model is een “best guess” simulatie gedaan met boven beschreven nominale waarden voor de diverse procescoëfficiënten. Ten behoeve van gevoeligheidsonderzoek zijn aanvullend een achttal simulaties gedaan voor een hoge en een lage waarde voor de meest relevante coëfficiënten. Dit zijn de bezinkingsnelheid, de partiticoëfficiënt, de desorptiesnelheid en de dispersiecoëfficiënt. De lage waarde is gelijk aan half maal de nominale waarde, de lage waarde gelijk aan anderhalf maal de nominale waarde.

De simulaties omspannen een jaar. De berekende fluxen ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) zijn bepaald voor een half jaar na aanvang, op een moment dat de fluxen nagenoeg constant geworden zijn. Inloopeffecten zijn dan verdwenen. Vanaf een half jaar nemen de concentraties in de toplaag heel langzaam en min of meer lineair af, hetgeen te verwachten is in geval van een positieve naleveringsflux.

De theoretische opladingstijden (t) zijn berekend met:

$$t = C_n \cdot H / F$$

waarin C_n is het totale normgehalte microverontreiniging in de waterkolom is, F de naleveringsflux en H de waterdiepte. Als normgehalte is genomen het jaargemiddelde gehalte voor het maximaal toelaatbaar risico (MTR), voor fluorantheen gelijk aan 0,1 $\mu\text{g}/\text{L}$ en voor benz(a)pyreen gelijk aan 0,05 $\mu\text{g}/\text{L}$. Voor PCB-153 is het totaalgehalte afgeleid van het normgehalte gedefinieerd als het gehalte in zwevend slib, te weten 8,0 $\mu\text{g}/\text{kgDS}$.

E.1 De resultaten

De met het model berekende fluxen en de daarvan afgeleide opladingstijden zijn opgenomen in tabel 2.4. De bruto totale flux is de som van de dispersieve flux en de resuspensieflux. De netto totale flux is de bruto totale flux minus de bezinkingsflux. De opladingstijd is berekend op de bruto totale flux.

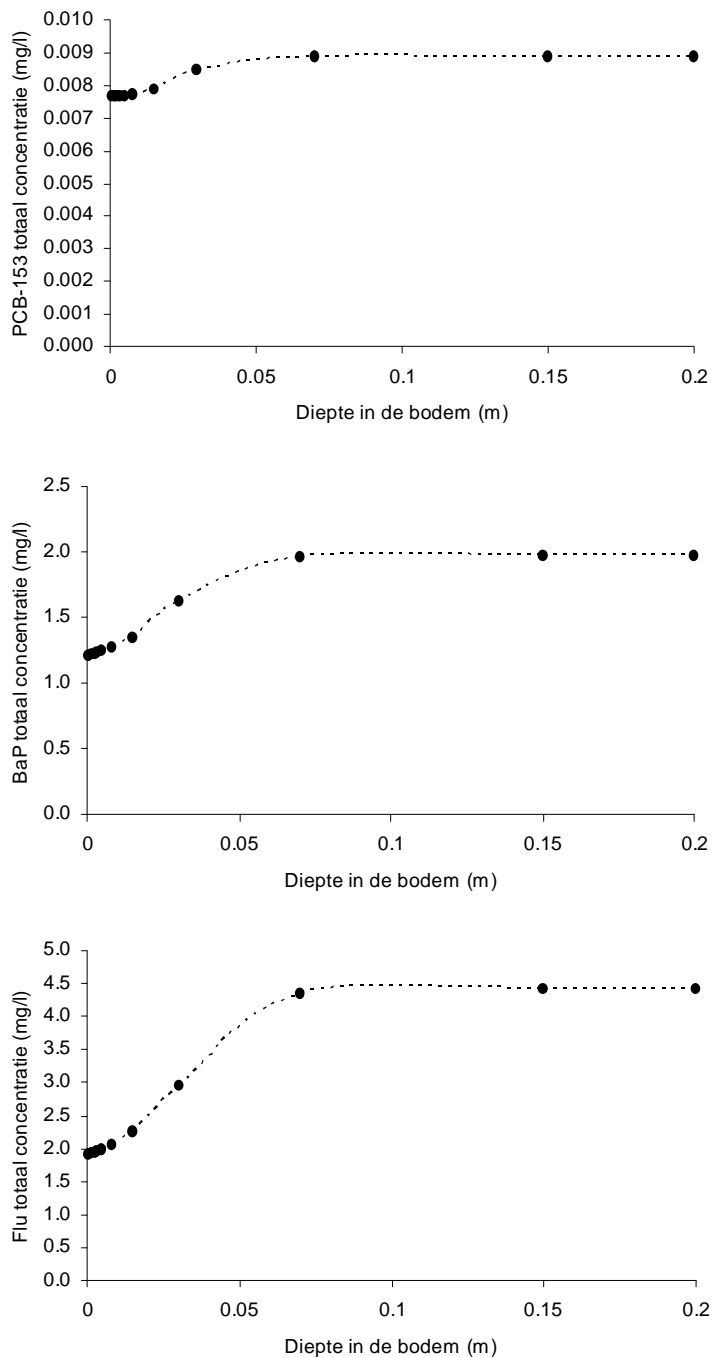
De bruto totale fluxen voor PCB-153 zijn ruim driemaal zo groot als de netto totale fluxen. De bruto fluxen voor benz(a)pyreen zijn bij benadering anderhalf maal zo groot als de netto fluxen. De fluxen voor fluorantheen zijn ongeveer even groot. Deze verschillen worden veroorzaakt door de verschillende bezinkingsfluxen, relatief groot voor PCB-153, heel klein voor fluorantheen. De bodem levert in de actuele situatie dus heel beperkt na voor PCB-153, veel sterker voor benz(a)pyreen, en het sterkst voor fluorantheen.

Tabel 2.4 De gesimuleerde naleveringsfluxen van PCB-153, Benz(a)pyreen en Fluorantheen vanuit de waterbodem in het Kanaal Gent-Terneuzen.

Simulatie	Naleveringsflux PCB-153					Opladingstijd
	bezinking	resuspensie	dispersie	netto totaal	bruto totaal	
	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	dagen
Nominaal	-0,11	0,16	0,0027	0,047	0,16	11
Bezinking 0,5x nominaal	-0,06	0,08	0,0027	0,025	0,08	21
Bezinking 1,5x nominaal	-0,17	0,24	0,0026	0,069	0,24	7
Desorptie 0,5x nominaal	-0,11	0,16	0,0038	0,048	0,16	11
Desorptie 1,5x nominaal	-0,12	0,16	0,0021	0,046	0,16	11
Partitie 0,5x nominaal	-0,11	0,16	0,0032	0,051	0,16	11
Partitie 1,5x nominaal	-0,12	0,16	0,0026	0,047	0,16	11
Dispersie 0,5 nominaal	-0,12	0,16	0,0019	0,046	0,16	11
Dispersie 1,5x nominaal	-0,12	0,16	0,0035	0,048	0,16	11

Simulatie	Naleveringsflux Benz(a)pyreen					Opladingstijd
	bezinking	resuspensie	dispersie	netto totaal	bruto totaal	
	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	dagen
Nominaal	-7,8	25,3	0,17	17,7	25,4	28
Bezinking 0,5x nominaal	-3,9	13,1	0,18	9,4	13,3	53
Bezinking 1,5x nominaal	-11,7	36,8	0,17	25,3	37,0	19
Desorptie 0,5x nominaal	-7,8	25,3	0,17	17,7	25,4	28
Desorptie 1,5x nominaal	-7,8	25,3	0,17	17,7	25,5	27
Partitie 0,5x nominaal	-7,1	25,1	0,19	18,2	25,3	28
Partitie 1,5x nominaal	-8,3	25,4	0,15	17,3	25,6	27
Dispersie 0,5 nominaal	-7,8	25,3	0,11	17,6	25,4	28
Dispersie 1,5x nominaal	-7,8	25,3	0,17	17,7	25,5	27

Simulatie	Naleveringsflux Fluorantheen					Opladingstijd
	bezinking	resuspensie	dispersie	netto totaal	bruto totaal	
	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$	dagen
Nominaal	-1,6	39,9	33,7	72,0	73,7	19
Bezinking 0,5x nominaal	-0,8	21,1	34,5	54,9	55,7	25
Bezinking 1,5x nominaal	-2,6	57,1	33,2	87,7	90,3	15
Desorptie 0,5x nominaal	-1,6	37,4	46,0	81,9	83,5	17
Desorptie 1,5x nominaal	-1,7	41,0	28,0	67,3	69,0	20
Partitie 0,5x nominaal	-1,6	36,5	58,7	93,7	95,2	15
Partitie 1,5x nominaal	-1,7	41,3	23,6	63,2	64,9	22
Dispersie 0,5 nominaal	-1,6	40,7	24,6	63,7	65,3	21
Dispersie 1,5x nominaal	-1,6	39,5	40,5	78,4	80,0	18



Figuur 2.1 Met het model berekende concentratieprofielen in het bodemsediment voor PCB-153, benz(a)pyreen en fluorantheen (na een half jaar in de simulatie).

Voor PCB-153 en benz(a)pyreen blijkt de dispersieflux 1-2 % van de bruto totale flux te leveren, hetgeen samenhangt met hoge partiticoëfficiënten. Fluorantheen heeft een veel lagere partiticoëfficiënt, zodat een grote bijdrage van de dispersieflux ontstaat van ruim 40%.

Zoals verwacht, blijken de naleveringsfluxen erg gevoelig te zijn voor de bezinkingssnelheid. Vanwege de relatief lage partiticoëfficiënt van fluorantheen is de gevoeligheid bij deze stof het geringst. De naleveringsfluxen van PCB-153 en benz(a)pyreen zijn nauwelijks gevoelig voor de waarden van de partiticoëfficiënt, de desorptiesnelheid en de dispersiesnelheid. Voor fluorantheen ligt dat duidelijk anders, en is de gevoeligheid met name relatief groot voor de partiticoëfficiënt. Over de gehele linie is het model het minst gevoelig voor de desorptiesnelheid.

De bezinkingssnelheid en de resuspensiesnelheid zijn relatief slecht bekend. De hier gebruikte waarden moeten worden geïnterpreteerd als tijdgemiddelde en slibfractiegemiddelde waarden, waarin resuspensie door scheepvaart en stormen is verdisconteerd. De mate waarin dit ook werkelijk het geval is kan nu niet worden bepaald. Vermoedelijk is sprake van enige onderschatting van desorptie in de waterkolom als gevolg van de onderschatting van resuspensie.

Voorts is het huidige model gebaseerd op jaargemiddelde condities. De seizoensvariatie met betrekking tot organische stofgehalten, resuspensiesnelheid en dispersiecoëfficiënt is verwaarloosd. Als gevolg van niet-lineair gedrag van het systeem kan de tijdsgemiddelde flux uit een tijdsafhankelijk model beduidend afwijken van de flux van het "jaargemiddelde" model.

Hoewel theoretisch van aard is de opladingstijd heel indicatief voor de omvang van de bruto naleveringsflux en potentiële gevolgen voor de waterkwaliteit. De opladingstijd is slechts orde 10 dagen voor PCB-153, orde 20 dagen voor fluorantheen, en orde 25 dagen voor benz(a)pyreen. De opladingstijden zijn betrekkelijk ongevoelig voor de modelcoëfficiënten, wederom met uitzondering van de bezinkingssnelheid.

De grote invloed van de nalevering door de bodem op de waterkwaliteit blijkt ook uit een vergelijking van de bruto naleveringsfluxen met de externe belastingsfluxen. Deze laatste zijn globaal geschat door de bij Sas van Gent gemiddeld gemeten gehalten te vermenigvuldigen met het vanuit het Belgische deel van het kanaal instromende debiet, gemiddeld 15 m³/s. Een belasting per m² wordt verkregen door deling met het oppervlak van het Nederlandse deel van het kanaal, 15 km lang en 112 m breed. De verhouding van de nominale naleveringsflux en de geschatte externe belastingsflux is 1,3 voor PCB-153, 2,2 voor fluorantheen en 6,4 voor benz(a)pyreen.

Figuur 2.1 toont de verticale concentratiegradiënten die zich instellen in het sediment tot een diepte van ongeveer 5 cm. De totale gehalten aan het sediment-water grensvlak zijn als gevolg van dispersie en desorptie lager dan dieper in de bodem: 20% lager voor PCB-153, 40% lager voor benz(a)pyreen) en 60% lager voor fluorantheen. De verschillen ontstaan onder invloed van verschillen in desorptiesnelheid en gehalte in zwevend slib. De gradiënten in opgeloste gehalten zijn veel sterker. De opgeloste gehalten vlak onder het sediment-water grensvlak slechts zo'n 25% lager dan in de waterkolom, maar 5x lager dan in de diepere bodem (> 5 cm diep) voor PCB-153, 10x lager voor benz(a)pyreen), en 20x lager voor fluorantheen. Dit duidt op snelle dispersie bij relatief trage desorptie.

Deze resultaten laten ook zien dat het model een meerwaarde heeft bij de berekening van de naleveringsfluxen, omdat verticale gradiënten onder invloed van trage desorptie nabij het sediment-water grensvlak daarvoor mede bepalend zijn.

E.2 Referenties

Delft Hydraulics, 2005a.

Delft3D-WAQ, User Manual.

Delft Hydraulics, 2005b.

Delft3D-WAQ, Detailed description of processes, Technical Reference Manual.