

# Leereffecten Sanering Ketelmeer.

**Deelrapport:: Zware metalen in sediment en poriewater**

**5 maart 2002**

# Leereffecten Sanering Ketelmeer.

**Deelrapport:: Zware metalen in sediment en poriewater**

**5 maart 2002**

RIZA werkdocument Nr. 2000.143X

Auteurs: Paul van Noort en Menno Wilkens

---

# Inhoudsopgave

---

## **Inhoudsopgave** 3

## **Samenvatting** 4

## **1 Inleiding** 7

## **2 Concentraties in poriewater** 8

### 2.1 Inleiding 8

### 2.2 Vergelijking met eerdere metingen 8

### 2.3 Vergelijking van aërobe en anaërobe opwerkingsmethoden 9

### 2.4 Vastlegging van metalen door sulfide (AVS) 10

### 2.5 Correlaties tussen concentraties in poriewater en SEM-waarden 11

### 2.6 Correlaties tussen concentraties in poriewater 14

### 2.7 Relaties tussen concentraties in poriewater en in CaCl<sub>2</sub>-extracten 14

### 2.8 Vergelijking met poriewater uit recent gesedimenteerd zwevend stof en oppervlaktewater 15

### 2.9 Verdelingscoëfficiënten versus normstellingsverdelingscoëfficiënten 17

## **3 Vergelijking met normen en risiconiveaus** 19

### 3.1 Inleiding 19

### 3.2 Totaalconcentraties in poriewater 19

### 3.3 Beschikbaarheid van metalen in water 22

#### 3.3.1 Schatting van de complexering van metalen door DOC 22

#### 3.3.2 Gevolgen voor normoverschrijding 23

## **4 Concentraties in oligochaeten** 25

## **5 Conclusies** 29

## **6 Referenties** 31

---

## Samenvatting

---

De laatste tijd is het besef groeiend dat de huidige risicobeoordeling van metalen in sediment op basis van totaalgehalten zeer onnauwkeurig zou kunnen zijn. Een van de redenen is dat de verdelingscoëfficiënten waarmee risiconiveaus voor metalen in water zijn omgerekend naar risiconiveaus voor sediment, onnauwkeurig zijn. Een andere reden is dat voor de huidige risiconiveaus geen rekening is gehouden met risicoreductie door het vastleggen van metalen als hun sulfiden.

Daarom zijn in dit rapport, dat een beschrijving geeft van de uitgangssituatie ten aanzien van de risico's van metalen in Ketelmeersediment vóór uitvoering van saneringsbaggerwerken, de risico's van metalen beoordeeld op basis van zowel concentraties in (porie)water als gegevens omtrent de concentraties van metalen in sediment in relatie tot sulfideconcentraties in sediment. Calciumchloride extractie van sediment is voorgesteld als een methode ter bepaling van risico's van metalen in sediment. Daarom is in dit rapport ook gekeken of de bruikbaarheid van dit soort metingen aan de hand van bevindingen voor Ketelmeersediment verder aangetoond kan worden.

Gevonden werd dat concentraties van metalen in poriewater en sediment goed overeen bleken te komen met die in een kleine verzameling van eerder door anderen verrichte metingen aan Ketelmeersediment.

De voor Ketelmeersediment gevonden waarden voor verdelingscoëfficiënten ondersteunen het besef dat de waarden die in de normstelling zijn gebruikt onnauwkeurig zijn: die voor het Ketelmeersediment zijn vrijwel altijd lager en voor sommige metalen tot een factor 10-100 lager. Met andere woorden, risicobeoordeling op basis van concentraties in sediment zou tot een navenant forse onderschatting van risico's hebben geleid.

De in calciumchloride-extracten aangetroffen concentraties lieten zich in relatie tot in poriewater gemeten concentraties moeilijk verklaren. Dit komt met name door een groot verschil in pH tussen calciumchloride-extracten en poriewater. De bruikbaarheid van calciumchloride-extracten voor de risicobeoordeling kon dus aan de hand van meetdata uit het Ketelmeer niet aangetoond worden. Verder onderzoek is nodig voor het eventueel bruikbaar maken van deze methode.

Bij beslissingen omtrent verspreiding van baggerspecie wordt gebruik gemaakt van toetsingswaarden voor sediment. Voor sediment zijn deze weliswaar aanwezig, maar voor poriewater niet. In dit rapport zijn deze voor poriewater afgeleid uit die voor sediment op basis van de systematiek voor de berekening van normen en risiconiveaus voor sediment uit die voor water. De aldus berekende toetsingswaarden blijken voor veel metalen kleiner dan het MTR. Harmonisatie lijkt dus noodzakelijk. Voor Ketelmeersediment worden voor veel metalen toetsingswaarden voor poriewater vrijwel overal overschreden tot een factor 25. Op basis van totaalgehalten in poriewater werd uitsluitend het MTR voor koper en zink fors overschreden. Dit onderstreept de noodzaak tot harmonisatie van toetsings- en MTR-waarden.

Op basis van totaalgehalten in poriewater werd het ernstig-risiconiveau voor zowel koper als zink op sommige locaties overschreden. Daarnaast werd op alle

---

locaties het ernstig-risiconiveau voor doorvergiftiging door cadmium overschreden.

Totaalgehalten in poriewater omvatten vrij opgeloste metaalionen en gecomplexeerde metaalionen. De risiconiveaus zijn echter bepaald voor vrij opgeloste ionen. Natuurlijk organisch materiaal in water kan metalen in belangrijke mate complexeren. Een lage schatting van de complexatie met natuurlijk organisch materiaal is gemaakt. Op basis van deze lage schatting treedt voor zink nog slechts op 1 locatie een (zeer geringe) overschrijding van het ernstig risiconiveau op. En, zijn overschrijdingen van het ernstig risiconiveau voor doorvergiftiging door cadmium in toplagen van het Ketelmeersediment óf marginaal óf afwezig. In de meeste diepere (dieper dan 10 cm) lagen treedt deze overschrijding nog wel op.

Op veel plaatsen bleek de hoeveelheid sulfide voldoende voor vastlegging van cadmium, koper en lood, maar niet voldoende voor nikkel en zink. Bij voldoende sulfide zal in poriewater het overgrote deel van de metaalionen met sulfideverbindingen gecomplexeerd zijn. Dit betekent dat er geen overschrijdingen van het ernstig risiconiveau voor doorvergiftiging door cadmium in de diepere sedimentlagen zijn indien rekening gehouden wordt met deze complexering. Al valt niet uit te sluiten dat wanneer organismen ter plaatse zuurstofrijke condities scheppen, waardoor de sulfide vastlegging verdwijnt, er wel overschrijding van dit ernstig risiconiveau zou kunnen optreden. Door deze sulfidevastlegging worden risico's van cadmium, koper en lood voor grondwater nihil. Overigens, voor geen enkel metaal werden interventiewaarden overschreden.

Rekening houdend met complexering treden voor arseen, nikkel en chroom in een enkel geval marginale overschrijdingen van het MTR op. Op een groter aantal locaties en dieptes wordt door zowel koper als zink het MTR overschreden. De grootste overschrijding doet zich voor bij zink: overschrijding tot een factor 11.

Voor koper en zink die essentieel zijn voor organismen werd in overeenstemming met verwachtingen gevonden dat gehalten in wormen niet variëren met de totaalconcentratie in poriewater. Opvallend is dat dit ook gevonden werd voor de vrij opgeloste concentratie van lood dat geen essentieel element is.

Frappant is dat een lineaire relatie aanwezig lijkt tussen het totaalgehalte van koper, lood en cadmium en hun respectieve concentraties in sediment zoals verkregen bij de sulfide extractie. Dit suggereert dat de vastlegging van metalen in aanwezigheid van sulfide anders verloopt dan algemeen aangenomen.

Concentraties van metalen in poriewater uit toplagen bleken ongeveer even groot als concentraties in zowel oppervlaktewater uit het Ketelmeer als poriewater in sediment dat recent te Kampen was gesedimenteerd. Dat doet verwachten dat nieuwe sedimenttoplagen in het Ketelmeer een kwaliteit zullen hebben die vergelijkbaar is met die van het aangevoerde IJsselwater.

Samenvattend:

- voor Ketelmeersediment was het inderdaad beter om de risico's van metalen te beoordelen op basis van totale of vrij opgeloste concentraties in poriewater, wanneer dit op basis van concentraties in sediment was gedaan zouden risico's soms fors onderschat zijn

- 
- rekening houdend met complexering van metalen treedt in het huidige Ketelmeersediment nauwelijks en dan nog marginale overschrijding van ernstig risiconiveaus op
  - rekening houdend met complexering wordt door zink op een groot aantal plaatsen het MTR vaak marginaal, in een enkele geval tot een factor 10 overschreden
  - grote risico's voor grondwater lijken afwezig
  - verwacht wordt dat de kwaliteit van toekomstige sedimenttoplagen in het Ketelmeer gelijk zal zijn aan die van het toekomstige oppervlaktewater

---

# 1 Inleiding

---

Recent is geconstateerd [1] dat de risicobeoordeling van sediment op basis van totaalconcentraties in sediment niet meer aansluit bij de huidige stand van wetenschappelijke kennis. Bij het begin van de sanering van Ketelmeer-Oost is daarom besloten de sedimentlagen voor verwijdering ( $T_0$ -onderzoek) te beoordelen volgens de meest recente inzichten rond o.a. de beschikbaarheid van microverontreinigingen in sediment. Een algemene beschrijving van doel en opzet van het  $T_0$ -onderzoek is gegeven in ten Hulscher [2].

Dit rapport betreft concentraties van metalen in poriewater en sediment uit Ketelmeer-Oost en geeft een antwoord op de volgende vragen omtrent zowel de beoordeling van de verontreiniging als de beoordelingsmethodiek zelf:

- Zijn deze concentraties vergelijkbaar met resultaten van eerdere metingen?
- Levert extractie van Ketelmeersediment met  $\text{CaCl}_2$  bruikbare waarden op?
- Is er voldoende sulfide aanwezig om in (eventueel dieper) sediment metalen kwantitatief als sulfide vast te leggen?
- Overschrijden totaal of vrij opgeloste concentraties van metalen in poriewater de huidige normen en ecotoxicologische risicogrenzen voor water en grondwater wanneer rekening wordt gehouden met de beschikbaarheid in water?
- Zal nu sedimentarend zwevend stof een nieuwe toplaag opleveren waarvan de kwaliteit t.a.v. de metaalverontreiniging verbeterd is?
- Hoe relateren concentraties in oligochaeten aan concentraties in poriewater en sediment?

---

## 2 Concentraties in poriewater

---

### 2.1 Inleiding

De in dit rapport aangegeven bemonsteringslocaties en wijzen van bemonstering zijn elders uitgebreid beschreven [3]. In dit hoofdstuk wordt:

- beschreven in hoeverre de gemeten concentraties overeenkomen met eerder gemeten concentraties,
- aangegeven in hoeverre het handhaven van anaërobie bij de monsterneming van belang is,
- aangegeven of metalen in Ketelmeersediment volledig als sulfide worden vastgelegd,
- aangegeven in hoeverre concentraties van metalen in poriewater onderling gecorreleerd zijn,
- gezocht naar een relatie tussen concentraties in  $\text{CaCl}_2$ -extracten en concentraties in poriewater,
- de concentratie in poriewater uit recent te Kampen gesedimenteerd zwevend stof vergeleken met die in poriewater uit toplagen in het Ketelmeer en met concentraties in oppervlaktewater, en,
- een vergelijking gemaakt tussen coëfficiënten voor verdeling over sediment en poriewater dat niet onder handhaving van anaërobie is geïsoleerd en verdelingscoëfficiënten zoals gehanteerd in de normstelling.

### 2.2 Vergelijking met eerdere metingen

Op een viertal locaties in het Ketelmeer bleek de AVS/SEM verhouding in bijna alle gevallen groter dan 1 (typisch 1-3) [4]. Dit suggereert voldoende sulfide voor vastlegging van metalen als sulfide.

Door Paalman [5] zijn concentraties van zware metalen bepaald in het poriewater van sedimentkernen genomen in 1991 op de locaties K1 en K2 in het Ketelmeer. De sedimentkernen werden in een  $\text{N}_2$ -atmosfeer bewerkt om de anaërobie niet te verstoren. In beide kernen was vanaf ca. 5 cm diepte sulfaat vrijwel volledig afwezig door sulfaat reductie. De concentraties aan zware metalen in poriewater staan in tabel 1. Ter vergelijking zijn ook de waarden voor de locatie K2 uit het huidige onderzoek opgenomen. Voor de locatie K2 zijn de concentraties in poriewater uit de 2 onderzoeken binnen een factor 2 gelijk. Ook concentraties op de locaties K1 en K2 zijn vrijwel gelijk. Beide onderzoeken laten een daling van de concentratie met de diepte zien, met uitzondering van die voor Cr.

Ook in 1998 zijn Ketelmeersedimentmonsters genomen. Zes locaties in 1998 (K2, K3, Oost8, Oost3, Oost6 en VMT1) zijn identiek aan die bij de bemonstering uit 1999. De som van de concentraties aan metalen in sediment (genormeerd naar standaardsediment volgens de systematiek uit de normstelling) op deze 6 locaties wijkt respectievelijk 38, 4, 3, 2, 4, en 11% af van het gemiddelde voor de beide jaren. De hoogste gehalten treden op voor Zn. Dit betekent dat in elk geval voor Zn onderzoeksresultaten uit beide jaren voor deze locaties vergelijkbaar zijn.

**Tabel 1. Vergelijking van concentraties in poriewater ( $\mu\text{g/L}$ ) uit verschillende studies.**

	Dit onderzoek		Referentie 5			
	K 2		K2		K1	
	0-10 cm*	10-40 cm*	0-5 cm	5-25 cm	0-5 cm	5-25 cm
As	21.9	7.45	-	-	1-20	0-1
Cd	0.1	0.05	0.025-0.15	0.025-0.12	0.025-0.3	0.025-0.2
Ni	0.9	0.9	5-15	3-5	2-9	2-3
Cr	2.7	4.3	0-5	2-7	0.5-4	3-9
Cu	3.2	1.1	2-6	1-2	3-6	0.5-4
Zn	11	3.0	5-70	5-25	15-60	5-20

\* Verkregen na isolatie van poriewater uit delen van sedimentkern onder  $\text{N}_2$ -atmosfeer. Sedimentkern zelf is niet onder  $\text{N}_2$ -atmosfeer verdeeld.

### 2.3 Vergelijking van aërobe en anaërobe opwerkmethode

Bij de monsterneming in het veld werden voor dit onderzoek sedimentkernen zonder gebruik van een  $\text{N}_2$ -atmosfeer verdeeld in monsters. Deze monsters werden door de LUW (rapport S00-06) geanalyseerd op de concentratie aan zware metalen in poriewater zonder het handhaven van eventuele anaërobie tijdens de isolatie van poriewater. Daarnaast is door het RIVM uit de aangeleverde sedimentmonsters in een  $\text{N}_2$ -atmosfeer poriewater geïsoleerd ter bepaling van concentraties aan zware metalen (eveneens door de LUW). Ook zijn door het RIVM in het sediment concentraties simultaan geëxtraheerde zware metalen (SEM) en de AVS concentratie bepaald (briefrapport 3008/99LAC SB/kp).

In tabel 2 staan voor een aantal zware metalen de verhoudingen van de concentraties in poriewater verkregen onder anaërobe omstandigheden en onder omstandigheden waarbij niet in een  $\text{N}_2$ -atmosfeer poriewater werd geïsoleerd.

**Tabel 2. Verhouding van de concentraties in poriewater na anaërobe isolatie van poriewater en na niet anaërobe isolatie van poriewater**

	Diepte (cm)	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn
K 3	10-40	1.25	0.49	7.84	2.42	0.33
Oost 8	10-dieper	2.00	0.23	2.67	2.22	0.37
Vosm	10-40 slib	0.80	0.35	3.71	0.75	0.33
K2	10-40		0.25	1.70	1.11	0.11
Oost 2	10-30	0.37	0.08	4.83	1.53	0.71
Oost 2	30-45	0.40	0.20	0.61	0.81	0.01
Oost 3	60-diep		0.54	0.38	0.96	0.15
Lsk tr 1	15-35	0.05	0.10	0.55	0.14	0.01

Tevens is in Tabel 3 voor dezelfde locaties de verhouding van de somconcentraties zware metalen Cu, Ni, Pb, Cu en Zn in sediment (als concentratie SEM) en de AVS concentratie opgenomen. In de sommering van de metaal concentraties zijn alleen die metaalconcentraties opgenomen waarvoor het sulfide-oplosbaarheidsproduct kleiner is dan die van het

betreffende metaal. De reden is dat in een situatie waarin de AVS concentratie onvoldoende is om alle metalen als sulfide vast te leggen, de metalen met de hoogste "affiniteit" voor sulfide (de kleinste oplosbaarheidsproducten) nog wel volledig als sulfide vastgelegd kunnen zijn. De uitzondering is Cd: het oplosbaarheidsproduct is weliswaar iets kleiner dan die voor Pb maar het gehalte aan Pb is iets hoger. Daarom is voor Cd ook het gehalte aan Pb meegeteld. De gebruikte affiniteitsvolgorde is  $Cu > Cd$ ,  $Pb > Zn > Ni$ .

**Tabel 3. De verhouding van de som van de SEM concentraties aan Cd, Ni, Pb, Cu en Zn in sediment en de AVS concentratie.**

	Diepte (cm)	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn
K 3	10-40	0.24	2.15	0.24	0.10	2.11
Oost 8	10-dieper	0.10	1.45	0.10	0.02	1.43
Vosm	10-40 slib	0.02	0.26	0.02	<0.01	0.26
K 2	10-40	0.01	0.04	0.01	<0.01	0.03
Oost 2	10-30	0.12	2.23	0.12	0.02	2.20
Oost 2	30-45	0.02	0.06	0.02	0.01	0.06
Oost 3	60-diep	0.02	0.05	0.02	0.01	0.04
Lsk tr 1	15-35	0.01	0.04	0.01	<0.01	0.04

Opvallend is dat voor Pb, met name bij relatief hoge SEM/AVS verhoudingen, de verhoudingen van de concentraties anaëroob/aëroob groter dan 1 zijn. Niet uit te sluiten is dat de anaërobie niet volledig gehandhaafd is. Immers, de kernen zelf zijn niet anaëroob gesplitst in sedimentmonsters. Uitsluitend de sedimentmonsters zelf zijn later anaëroob opgewerkt. Dit zou ertoe geleid kunnen hebben dat een (klein) deel van de sulfiden geoxideerd is. Echter, voor Pb is de SEM/AVS verhouding voor alle monsters in Tabel 3 kleiner dan 1. En, voor Cd is bij de monsters met de hoogste SEM/AVS verhouding de verhouding van concentraties in poriewater slechts iets groter dan 1 (Tabel 2). Bovendien, de gemeten concentraties van metalen in poriewater op de locatie K2 zijn niet hoger dan de door Paalman gemeten waarden na volledig anaërobe bewerking van sedimentkernen (Tabel 1). Er zijn daarom geen aanwijzingen dat het niet handhaven van de anaërobie tijdens de bewerking van sedimentkernen en de daaropvolgende isolatie van poriewater heeft geleid tot verhoging van metaalconcentraties in poriewater. De hogere concentraties van Pb in anaëroob geïsoleerd poriewater zouden kunnen wijzen op een systematische afwijking bij de bepaling van Pb.

## 2.4 Vastlegging van metalen door sulfide (AVS)

Tabel 3 laat zien dat voor alle locaties de hoeveelheid AVS in principe voldoende is voor kwantitatieve vastlegging van Cd, Pb en Cu.

Voor Ni en Zn zijn op 3 van de 8 locaties de hoeveelheden AVS onvoldoende voor kwantitatieve vastlegging als sulfide.

Daarnaast zijn door het RIVM voor een aantal andere monsters, veelal van toplagen, SEM en AVS concentraties bepaald (tabel 4). Tabel 4 laat zien dat voor Cd, Pb en Cu ook in deze veelal minder diep gelegen lagen, met uitzondering van Oost 6, de hoeveelheid AVS voldoende is voor kwantitatieve vastlegging als sulfide. Voor Ni en Zn is op vrijwel alle locaties de hoeveelheid AVS onvoldoende voor kwantitatieve vastlegging als sulfide ( $SEM/AVS > 1$ ).

De algemene conclusie is, dat in het Ketelmeer op de meeste locaties de sulfide concentratie onvoldoende is om Ni en Zn kwantitatief vast te leggen en dat voor Cd, Pb en Cu er op de meeste locaties voldoende sulfide aanwezig is voor vastlegging van deze metalen als sulfide

**Tabel 4. Verhouding van de som van de SEM concentraties van Cd, Ni, Pb, Cu, en Zn in sediment en de AVS concentratie.**

	Diepte (cm)	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn
k3	0-10	0.09	0.89	0.09	0.03	0.87
Oost 8	0-10	0.18	1.31	0.18	0.10	1.28
vosm	0-10 zand	0.26	1.24	0.26	0.10	1.20
vosm	0-10 slib	0.03	0.34	0.03	0.01	0.34
vosm	10-diep zand	0.05	0.14	0.05	0.03	0.12
k 2	0-10	0.13	1.12	0.13	0.04	1.09
oost 2	0-10	0.05	0.63	0.05	0.02	0.62
oost 3	0-10	0.08	1.79	0.08	0.02	1.77
oost 3	"10-30	0.09	1.82	0.09	0.02	1.80
Ym BRT y	0-10 bruin	0.24	1.62	0.24	0.13	1.58
lsk tr 1	0-15	0.21	1.56	0.21	0.12	1.52
oost 6	0-10	2.20	18.20	2.20	1.00	17.80
oost 6	"10-30	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03

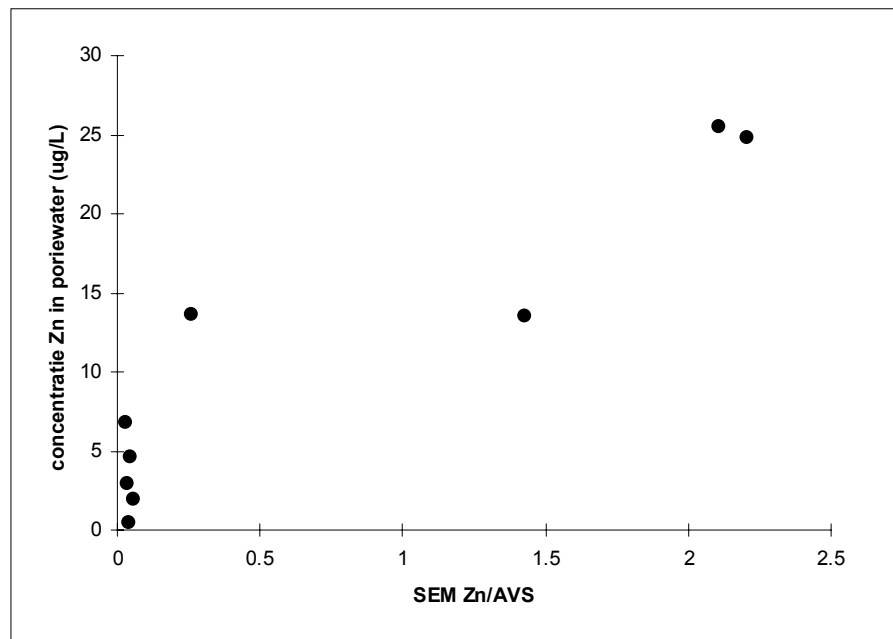
## 2.5 Correlaties tussen concentraties in poriewater en SEM-waarden

Bij kwantitatieve vastlegging als sulfide zou de concentratie van vrije metaalionen op basis van het oplosbaarheidsproduct voor FeS minder dan ruwweg 0.1 ng/L zijn. In oplossing zijn echter ook metaalcomplexen zoals complexen met zwavelspecies. Bijvoorbeeld, voor Cd bij pH 8 is  $\text{Cd}(\text{OH})\text{S}^-$  de dominante species op een concentratieniveau van ca. 1 nM (oftewel ca. 0.1 µg/L) terwijl  $\text{Cd}^{2+}$  op een concentratieniveau van 4 tot 6 orden van grootte lager is [6]. De totale oplosbaarheid van Cd neemt af met afnemende pH.

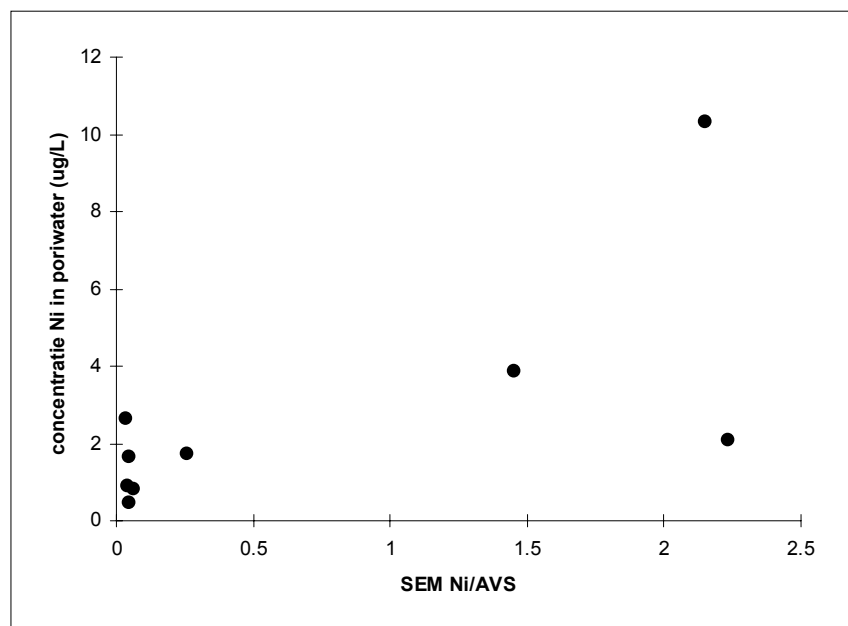
In het Ketelmeerpriewater werden totaal-Cd concentraties van 0.01 tot 0.25 µg/L gevonden. Dat lijkt in overeenstemming met de verwachte concentratie van ca. 0.1 µg/L. Geen daling van de concentratie met dalende pH was waarneembaar. Maar, dat kan het gevolg zijn van de geringe variatie in pH en de onzekerheid in de gemeten concentraties, die dicht bij de detectiegrens liggen.

Doorgaans wordt gevonden (zie bijv. [7]) dat metaalconcentraties in poriewater (veel) hoger zijn wanneer de hoeveelheid sulfide onvoldoende is voor volledige vastlegging van dat metaal ( $\text{SEM}/\text{AVS} > 0$ ).

Voor Zn en Ni in Ketelmeerpriewater wordt het gebruikelijke beeld gezien: de hoogste concentraties treden op voor  $\text{SEM}/\text{AVS} > 1$  (Figuur 1 en 2), al zijn de verschillen in concentraties in poriewater aan weerszijden van de grens  $\text{SEM}/\text{AVS} = 1$  hooguit 1 orde van grootte. Voor Cd, Pb, en Cu is dit verband niet aangegeven omdat alle  $\text{SEM}/\text{AVS}$  waarden kleiner dan 1 waren.



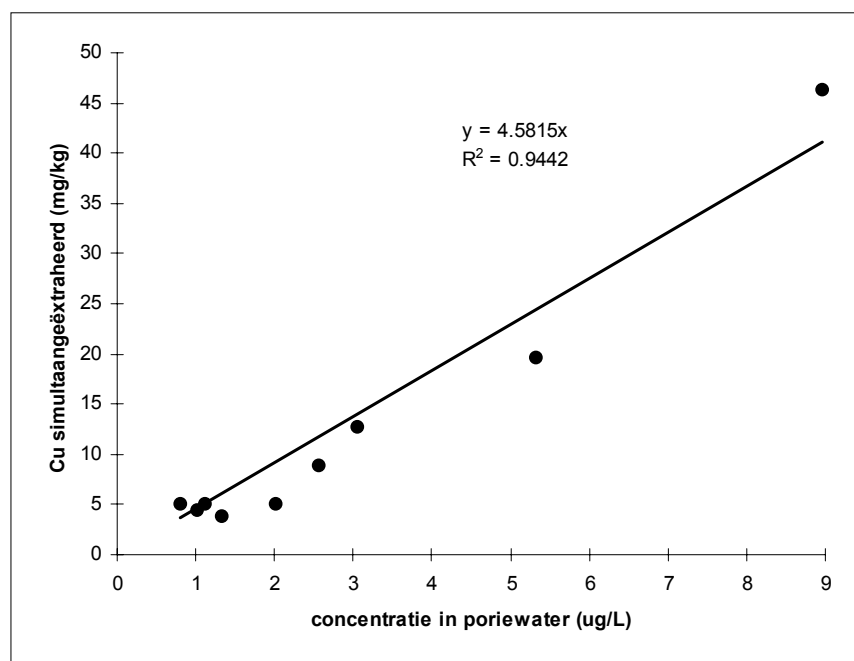
**Fig.1. Concentratie van Zn in poriewater bij verschillende SEM Zn/AVS verhoudingen.**



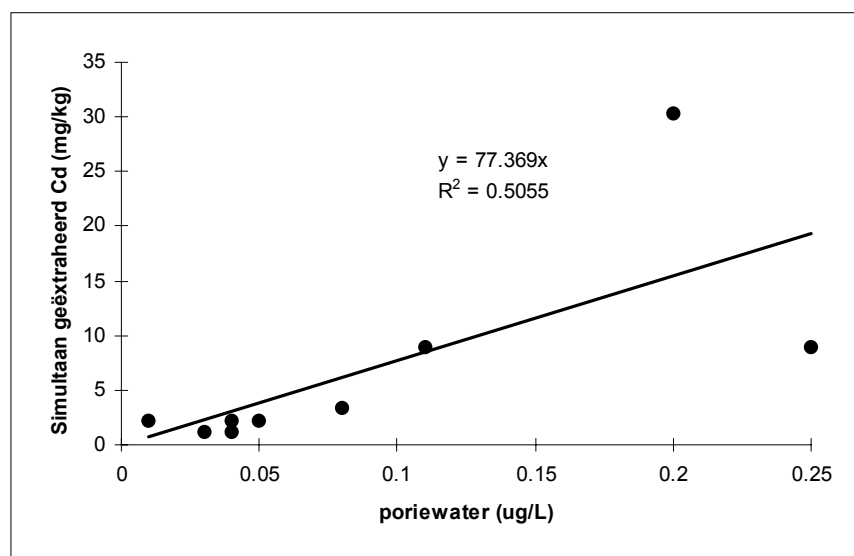
**Fig.2 Concentratie van Ni in poriewater bij verschillende SEM Ni/AVS verhoudingen.**

Merkwaardig is dat met name voor Cu een relatie zichtbaar is tussen het simultaan extraheerbare gehalte en de concentratie in poriewater (Fig.3). Voor Pb en Cd is de correlatie minder sterk (Fig. 3 en 4) . Echter, er is voor 8 van de 9 meetdata voor Pb en Cd een sterke correlatie tussen de verhoudingen van de simultaan geëxtraheerde concentraties in sediment en de concentratie in poriewater: deze verhouding is voor Cd 1.6 maal die voor Pb met  $r^2=0.91$ . Zonder uitgebreide speciatieberekeningen voor de waterfase is deze

verhouding niet te duiden. Voor Ni en Zn is dit verband, voor de sedimentmonsters met SEM/AVS<1, niet aanwezig.



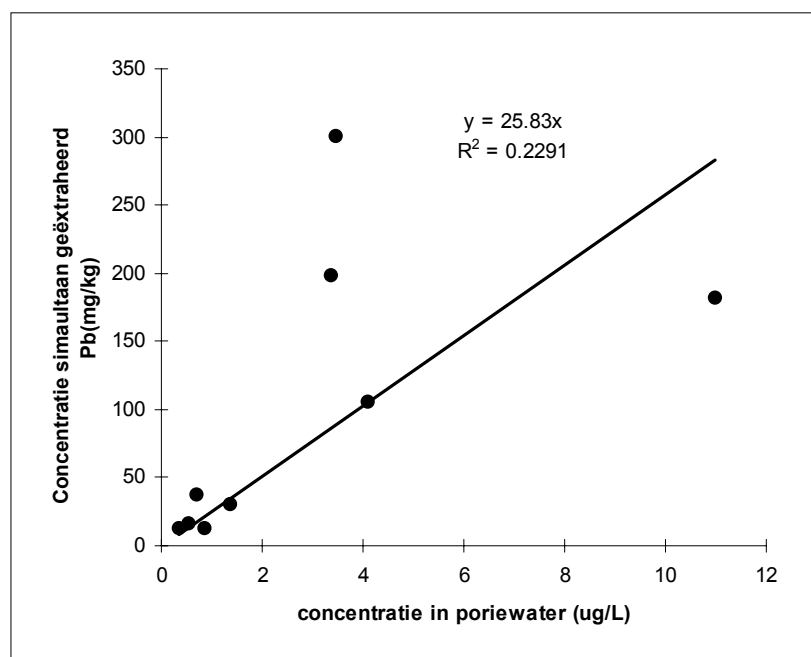
**Fig. 3. Concentraties simultaan geëxtraheerd Cu en concentraties in poriewater.**



**Fig. 4. Concentraties simultaan geëxtraheerd Cd en concentraties in poriewater.**

In het geval van metaalprecipitatie als sulfide wordt niet verwacht dat de totaalconcentratie in poriewater toeneemt bij toenemende simultaan geëxtraheerd metaalgehalte. De waargenomen relatie zou kunnen wijzen op sorptie in plaats van precipitatie. Een speculatieve verklaring is binding van sporenmetalen aan geprecipiteerde sulfiden van macro-metalen. Dat zou dan betekenen dat, ten eerste, sulfidische vastlegging van sporenmetalen in termen

van specifieke sorptie-isothermen beschreven zou moeten worden. En, ten tweede, dat de recent gangbare werkwijze om de mate van sulfidische vastlegging van sporenmetalen te baseren op de hoeveelheid simultaan geëxtraheerd metaal, de oplosbaarheidsproducten van deze metalen en de hoeveelheid AVS weer verlaten zou moeten worden.



**Fig. 5. Concentraties simultaan geëxtraheerd Pb en concentraties in poriewater.**

## 2.6 Correlaties tussen concentraties in poriewater

Om fenomenologische redenen is gezocht naar correlaties tussen totaalconcentraties van metalen in poriewater. Voor de concentraties in poriewater verkregen uit sediment nadat bioaccumulatie-experimenten waren verricht, zijn slechts een gering aantal correlaties gevonden met  $r^2 > 0.3$ :

$$\text{Pb} = + 0.087 \cdot \text{Al} - 0.25 \quad (r^2=0.84)$$

$$\text{As} = - 2.04 \cdot \text{Al} + 68 \quad (r^2=0.56)$$

Er is niet gezocht naar correlaties voor data verkregen uit poriewater vóórdat bioaccumulatie-experimenten aan de betreffende sedimenten waren uitgevoerd omdat deze sedimenten mogelijk sulfidisch gebonden metalen bevatten. Er is niet verder gezocht naar meervoudige correlaties en naar verklaringen voor de afwezigheid van deze relaties.

## 2.7 Relaties tussen concentraties in poriewater en in $\text{CaCl}_2$ -extracten

De verhouding van de concentratie in het  $\text{CaCl}_2$ -extract en de concentratie in het poriewater staat in Tabel 5. De pH in het  $\text{CaCl}_2$ -extract is gemiddeld ca. 1.2 eenheden lager dan in het poriewater zelf, de DOC concentratie in het extract is gemiddeld een factor 6 lager.

**Tabel 5. <sup>10</sup>Log waarde van de verhouding van de concentraties H<sup>+</sup>, DOC en zware metalen in respectievelijk CaCl<sub>2</sub>-extract van sediment en in poriewater met standaard deviatie.**

	<sup>10</sup> logCaCl <sub>2</sub> extract/poriewater
H <sup>+</sup>	+1.23±0.13
DOC	-0.80±0.42
As	-0.62±0.41
Cd	-0.30 <sup>a</sup>
Ni	-0.18±0.51
Pb	0.04±0.81
Cr	-1.21±0.26
Cu	-1.30±0.44
Zn	-0.37±0.63

<sup>a</sup> 2 meetwaarden

Deze verschillen in pH en DOC zouden, indien er geen competitie door Ca voor bindingsplaatsen is, in het CaCl<sub>2</sub>-extract concentraties voor Cd, Ni, Pb, Cu, en Zn moeten opleveren die lager zijn dan in het poriewater. In kwalitatieve zin klopt dit voor Cd, Ni, Cu en Zn. Voor Pb wordt soms in tegendeel een hogere concentratie gevonden. Eerder (zie 2.3) was al geconstateerd dat er bij Pb wellicht een systematische afwijkingen tussen soorten bepalingen is opgetreden. De Cd concentratie in het CaCl<sub>2</sub>-extract wijkt nauwelijks af van die van poriewater. Een mogelijke reden is de lage concentratie van Cd vlak bij de detectiegrens waardoor er mogelijk een grotere onzekerheid is in verschillen in concentratie tussen poriewater en CaCl<sub>2</sub>-extract; bovendien waren slechts 2 meetwaarden beschikbaar. Voor Ni, Cu en Zn zijn de concentraties in het extract inderdaad lager dan in het poriewater (met een mediane factor 3). Vanwege de sterke associatie van Cu met DOC (zie 3.3) mag verwacht worden dat de concentratie van Cu in het extract het meest verlaagd t.o.v. poriewater zou zijn. Dit is ook het geval. Correlaties tussen verhoudingen van concentraties van Ni, Zn, en Cu in poriewater en extract en veranderingen in pH en DOC waren echter niet aanwezig. Daardoor, en vanwege de onverklaarde sterk afwijkende pH in het CaCl<sub>2</sub>-extract, ontbreekt de grond voor de bruikbaarheid van deze concentraties in CaCl<sub>2</sub>-extracten van de Ketelmeermonsters voor de rechtstreekse beoordeling van milieurisico's.

## **2.8 Vergelijking met poriewater uit recent gesedimenteerd zwevend stof en oppervlaktewater**

Voor recent te Kampen gesedimenteerd zwevend stof zijn uitsluitend poriewaterdata verkregen nadat met dit materiaal bioaccumulatie-experimenten waren verricht. Daarom zijn vergelijkingen gemaakt met zowel poriewater uit sedimentmonsters vóór als na bioaccumulatie-experimenten aan deze monsters. Voor 9 toplagen zijn poriewaterdata beschikbaar. Voor sommige van deze lagen zijn poriewaterdata voor zowel de 0-1 cm als de 0-10 cm laag voorhanden. In die gevallen zijn de data voor de 0-1 cm laag gebruikt. De reden is dat voor diepere lagen er een kans is dat gemeten gehalten in het poriewater als gevolg van een verstoorde anaërobie niet de feitelijke in situ concentraties zijn.

Tabel 6 laat zien dat voor “gesedimenteerd zwevend stof” te Kampen de pH en de concentratie van DOC, As, Cd, Pb, Cu en Zn binnen 1 standaard deviatie gelijk is aan het gemiddelde voor de toplagen vóór de bioaccumulatiebepaling. Concentraties van Ni voor zwevend stof is binnen 2 standaard deviaties gelijk aan het gemiddelde voor de toplagen. Cr voor zwevend stof is ca. 2 maal zo hoog als gemiddeld voor de toplagen. Voor de toplagen na bioaccumulatiebepaling geldt dat DOC, As, Cd, Cr, en Zn binnen 1 standaard deviatie vergelijkbaar zijn met zwevend stof te Kampen. Voor Ni, Pb en Cu zijn binnen 2 standaard deviaties de toplagen gelijk aan zwevend stof te Kampen. Opvallend is dat na de bioaccumulatie-experimenten de pH 0.4 eenheden lager is dan ervoor. Voor de meeste metalen is, in overeenstemming met de verwachting op grond van pH veranderingen, de concentratie in het poriewater na de bioaccumulatie-experimenten ruwweg een factor 2 hoger (behalve voor Cu en Cd).

Globaal is de kwaliteit van het poriewater geassocieerd met recent gesedimenteerd zwevend stof binnen een factor 2 gelijk aan die voor het gemiddelde van de toplagen.

**Tabel 6. Concentratie ( $\mu\text{g/L}$ ) en pH in poriewater van gesedimenteerd zwevend stof te Kampen, gemiddelde concentratie voor poriewater in 9 topaagmonsters in het Ketelmeer en gemiddelde concentratie (N=9) voor oppervlaktewater na filtratie (0.45  $\mu\text{m}$ ).**

	Kampen gesedimenteerd zwevend stof	Gemiddeld voor topaag vóór bioassay	Gemiddeld voor topaag na bioassay	Gemiddeld oppervlakte water
pH	8.07	8.22 $\pm$ 0.18	7.80 $\pm$ 0.10	8.12 $\pm$ 0.33 <sup>1</sup>
DOC(mg/L)	32	34 $\pm$ 29	42 $\pm$ 46	4.47 $\pm$ 2.12 <sup>1</sup>
As	26	21 $\pm$ 10	30 $\pm$ 18	1.28 $\pm$ 0.26
Cd	0.10	0.19 $\pm$ 0.15	0.19 $\pm$ 0.14	<0.1
Ni	14	5.2 $\pm$ 5.4	9 $\pm$ 4	2.17 $\pm$ 0.26
Pb	0.50	0.2 $\pm$ 0.3	1.46 $\pm$ 0.56	<5
Cr	7	3.7 $\pm$ 0.7	7 $\pm$ 3	4.50 $\pm$ 2.12
Cu	14	15 $\pm$ 12	6 $\pm$ 4	4.83 $\pm$ 1.39
Zn	37	41 $\pm$ 54	100 $\pm$ 63	11.1 $\pm$ 6.57

<sup>1</sup>Niet gefiltreerde monsters

De pH van oppervlakte water wijkt niet af van die in de toplagen vóór bioassay. Dat betekent dat concentraties van metalen in oppervlaktewater (na filtratie) rechtstreeks vergeleken kunnen worden met die in poriewater zonder rekening te houden met de invloed van de pH op de verdeling van metalen over water en de diverse sorptiefasen. De vergelijking wordt gemaakt voor poriewater vóór de bioassay (en wel het poriewater dat niet onder een stikstofatmosfeer is geïsoleerd) omdat dit het meest zal lijken op de uitgangssituatie en omdat poriewater uit het te Kampen gesedimenteerde zwevend stof niet onder een stikstofatmosfeer is geïsoleerd.

Voor Cd en Pb is de vergelijking niet te maken vanwege concentraties in oppervlaktewater beneden de detectiegrens. Voor Zn zijn concentraties in oppervlaktewater en in poriewater gelijk. Echter dat komt door grote standaard deviaties. Voor Zn werd in 1 poriewater een hoge concentratie van 198  $\mu\text{g/L}$  gevonden. Met weglating van deze concentratie daalt de gemiddelde concentratie tot 2 maal de gemiddelde concentratie in poriewater die dan nog steeds niet afwijkend is (binnen 1 standaard deviatie). Cu in oppervlaktewater is

gemiddeld een factor 3 lager. Dat kan echter verklaard worden door een veel lagere DOC concentratie in oppervlaktewater. De concentratie van Cr is binnen 1 standaard deviatie niet afwijkend van die in poriewater. Ook Ni in oppervlaktewater is binnen 1 standaard deviatie niet afwijkend van poriewater. Ook hier is de standaard deviatie voor poriewater relatief groot. Als de hoogste waarde voor poriewater (20 µg/L) wordt weggelaten, is oppervlaktewater nog steeds gelijk aan poriewater (binnen factor 1.5). Concentraties van As in oppervlaktewater zijn een factor 10 lager dan in toplaagporiewater. Dit kan verklaard worden door hetzij dissolutie van Fe- en Mn-oxides hetzij verschillen in oxidatie toestand van As [5]. Globaal is, rekening houdend met eventuele associatie met DOC en afgezien van As, poriewater in toplagen binnen een factor 2 gelijk aan oppervlaktewater.

Dit betekent dat concentraties in zowel poriewater in recent gesedimenteerd zwevend stof als in oppervlaktewater vergelijkbaar zijn met die in bestaande toplagen. Dit suggereert dat de kwaliteit van poriewater in toekomstig te ontstane toplagen vergelijkbaar zal zijn met de kwaliteit van het toekomstige oppervlaktewater.

## 2.9 Verdelingscoëfficiënten versus normstellingsverdelingscoëfficiënten

In de normstelling zijn normen voor water met behulp van verdelingscoëfficiënten omgerekend naar normen voor sediment. De verdelingscoëfficiënten die hiervoor gebruikt zijn, zijn afkomstig uit metingen van concentraties in water en zwevend stof. Tevens werd een correctie uitgevoerd ter compensatie van (mogelijk relevante) verschillen in gemiddeld lutum en organisch koolstofconcentratie tussen sediment en zwevend stof. Uit de concentraties in poriewater, verkregen uit sediment vóór bioaccumulatie (dat is dis poriewater waarbij de eventuele anaerobie niet gehandhaafd is!) en sediment concentraties zijn verdelingscoëfficiënten uitgerekend. De verhoudingen van deze verdelingscoëfficiënten en de normstellingsverdelingscoëfficiënten staan in Tabel 7.

**Tabel 7. Range van verhoudingen (als gemiddelde plus of min 1 standaarddeviatie) van de sediment-water verdelingscoëfficiënten voor zware metalen in het Ketelmeer en de verdelingscoëfficiënten zoals gebruikt in de normstelling.**

	Range $K_{p, KM}/K_{p, norm}$
As	0.043 -0.25
Cd	0.024 -0.42
Ni	0.36 - 1.3
Pb	0.049 - 0.68
Cr	0.023 -0.086
Cu	0.016 - 0.24
Zn	0.019 - 0.55

Uit tabel 7 blijkt dat verdelingscoëfficiënten lager zijn dan die gehanteerd in de normstelling tot een factor 60, behalve voor Ni. Voor Ni komen de verdelingscoëfficiënten wel overeen met die in de normstelling. In de poriewateren was het DOC doorgaans hoger dan in oppervlaktewater (waaruit data voor de normstelling werden verkregen). Een hoger DOC-gehalte leidt tot meer complexering van metalen en dus tot verhoging van totaalgehalten. Echter, Zn complexeert zeer gering met DOC en is dus weinig gevoelig voor

---

wisselende DOC-gehalten en heeft Ketelmeorporiewater-verdelingscoëfficiënten die veel lager zijn dan de normstellingswaarden. Uit de data in Tabel 7 kan dus, met inachtneming van complexering door DOC, geconcludeerd worden dat de verdelingscoëfficiënten afgeleid voor Ketelmeersedimentmonsters substantieel lager zijn dan de normstellingswaarden.

Eerder was al geconstateerd [1] dat, wegens de spreiding van een factor 10 rond verdelingscoëfficiënten voor metalen die gebruikt zijn bij de normstelling voor sediment, het gebruik van huidige sedimentnormen bij risicobeoordeling leidt tot uitspraken met een grote, niet bruikbare onzekerheid. De nu gevonden afwijkingen tot een factor 60 geven aan dat de toepassing van deze normen op het Ketelmeersediment kan leiden tot onzekerheden qua grootte van het verschil tussen MTR en VR en is derhalve praktisch zinloos.

---

## 3 Vergelijking met normen en risiconiveaus

---

### 3.1 Inleiding

In hoofdstuk 2 is aangegeven dat de verdelingscoëfficiënten aanmerkelijk afwijken van die uit de normstelling. Daarom worden in dit hoofdstuk voor een meer realistische beoordeling van Ketelmeersediment de totaalconcentraties in poriewater vergeleken met (1) interventiewaarden voor grondwater, (2) MTR-waarden voor water, en (3) waarden voor het ernstig risico-niveau (ER) in water. Rond verspreiding van specie worden de zgn. toetsingswaarden voor sediment gehanteerd. Deze toetsingswaarden zijn niet direct afgeleid uit criteria voor water. Daarom zijn hier toetsingswaarden voor sediment “terug” gerekend naar toetsingswaarden voor poriewater op basis van de systematiek uit de normstelling.

Al deze beoordelingen zijn gebaseerd op totaalconcentraties in poriewater (en wel die voor poriewater verkregen door isolatie onder een omgevingsatmosfeer uit sediment vóórdat dit in bioaccumulatiestudies werd gebruikt). Door associatie met natuurlijk organisch materiaal in water (DOC) is slechts een deel van de totaalconcentratie aanwezig als vrij opgelost in water en is dus navenant deels bepalend (“beschikbaar”) voor ecotoxicologische effecten. Beoordeling op basis van totaalgehalten in poriewater zal dus altijd tot een, soms grote, overschatting van de risico's leiden. Daarom is een lage schatting gemaakt van deze “beschikbaarheid”. En wordt de consequentie voor overschrijdingen van normen en risico-niveaus aangegeven.

### 3.2 Totaalconcentraties in poriewater

Tabel 8 geeft het gemiddelde van de verhouding van het totaalconcentratie in poriewater en de interventiewaarde voor grondwater. Bij overschrijding van het criterium is de verhouding groter dan 1. Uit tabel 8 blijkt dat binnen 1 standaard deviatie geen overschrijding van de interventiewaarden optreedt. Nadere inspectie van alle individuele data toont geen enkele overschrijding van de interventiewaarden.

**Tabel 8. Gemiddelde en standaard deviatie van de verhouding van totaalconcentratie in poriewater ([M]) en de Interventiewaarde voor grondwater (IW<sub>g</sub>)**

	[M]/IW <sub>g</sub>	standaarddeviatie (als factor)
As	0.2570	1.7
Cd	0.0355	2.0
Ni	0.0603	2.2
Pb	0.0055	3.6
Cr	0.1479	1.7
Cu	0.1549	2.2

Tabel 9 geeft het gemiddelde (met standaard deviatie) voor de <sup>10</sup>log waarde van de verhouding van de concentratie in poriewater en het MTR. Daarnaast is het percentage van het aantal monsters waarin overschrijding optrad en de

maximale waarde van de overschrijding opgegeven. Uit tabel 9 blijkt dat voor As, Cd, Pb en Cr de concentratie in poriewater gemiddeld beneden het MTR blijft en dat in een gering percentage van de monsters er enige overschrijding tot een factor 2 optreedt. Ni concentraties zijn rond het MTR met overschrijdingen tot maximaal een factor 4. In praktisch alle monsters wordt het MTR voor Cu en Zn overschreden, gemiddeld met een factor 8 respectievelijk 3, en, maximaal met factoren 38 respectievelijk 21.

**Tabel 9. Gemiddelde  $^{10}\log$  waarde voor de verhouding tussen de concentratie in poriewater ([M]) en het MTR, het percentage monsters met MTR-overschrijding en de maximale MTR-overschrijding.**

	$^{10}\log[M]/MTR$	percentage monsters met overschrijding	maximale overschrijding
As	$-0.21 \pm 0.24$	19	2
Cd	$-0.31 \pm 0.30$	15	2
Ni	$-0.06 \pm 0.35$	43	4
Pb	$-1.43 \pm 0.56$	0	-
Cr	$-0.29 \pm 0.22$	10	2
Cu	$0.89 \pm 0.34$	100	38
Zn	$0.49 \pm 0.36$	95	21

**Tabel 10. Gemiddelde  $^{10}\log$  waarde voor de verhouding tussen de concentratie in poriewater ([M]) en het ernstig risiconiveau (ER), het percentage monsters met ER-overschrijding en de maximale factor waarmee het ER overschreden wordt.**

	$^{10}\log[M]/ER$	percentage monsters met overschrijding	maximale overschrijding
As	$-1.76 \pm 0.24$	0	-
Cd	$-1.91 \pm 0.30$	0	-
Cd(d) <sup>a</sup>	$+0.39 \pm 0.30$	100	9
Ni	$-2.05 \pm 0.35$	0	-
Pb	$-2.56 \pm 0.56$	0	-
Cr	$-1.70 \pm 0.22$	0	-
Cu	$-0.19 \pm 0.34$	29	3
Zn	$-0.48 \pm 0.36$	10	2

<sup>a</sup> MTR voor Cd rekening houdend met doorvergiftiging

Voor As, Cd (zonder doorvergiftiging), Ni, Pb, en Cr en Zn zijn de concentraties ruwweg een factor 10 tot 100 beneden het ER. In 30% van de gevallen wordt de ER-waarde voor Cu overschreden, tot een factor 3. De ER-waarde voor Zn wordt in 10% van de gevallen overschreden tot een factor 2. De ER-waarde voor Cd inclusief doorvergiftiging wordt in alle gevallen overschreden, tot een factor 9.

Voor water zijn geen toetsingswaarden voorhanden. Toetsingswaarden voor poriewater zijn in dit rapport berekend volgens de systematiek waarmee normen voor water zijn omgerekend naar normen voor sediment. Daartoe zijn

de toetsingswaarden voor standaard sediment zoals vermeld in NW4 eerst omgerekend naar toetsingswaarden voor standaard zwevend stof volgens de systematiek in Bijlage 9 van [8]. De toetsingswaarden voor water zijn uit deze toetsingswaarden berekend met coëfficiënten voor verdeling van metalen over zwevend stof en water zoals vermeld in Bijlage 8 van [8]. De berekende toetsingswaarden staan in Tabel 11 samen met MTR waarden. Merk op dat in veel gevallen de toetsingswaarde kleiner is dan het MTR. In NW4 was al aangegeven dat "Nagegaan zal worden hoe op termijn de beoordeling van baggerspecie verder geïntegreerd kan worden met milieukwaliteitsnormen op basis van risico's (MTR), en hoe een beoordeling.....geïmplementeerd".

**Tabel 11. MTR voor water en berekende toetsingswaarden voor water.**

	MTR vrij opgelost (µg/L)	Toetsingswaarde vrij opgelost(µg/L)
As	25	5.5
Cd	0.4	0.1
Ni	5.1	4.8
Pb	11	1.1
Cr	8.7	1.2
Cu	1.5	2.6
Zn	9.4	7.9

**Tabel 12. Gemiddelde  $^{10}\log$  waarde voor de verhouding tussen de concentratie in poriewater ([M]) en de toetsingswaarde voor water ( $TW_{water}$ ), het percentage monsters met  $TW_{water}$ -overschrijding en de maximale  $TW_{water}$ -overschrijding.**

	$^{10}\log[M]/TW_{water}$	percentage monsters met overschrijding	maximale overschrijding
As	+0.45±0.24	95	8
Cd	+0.29±0.30	60	7
Ni	-0.03±0.35	43	4
Pb	-0.41±0.56	19	7
Cr	+0.57±0.22	100	18
Cu	+0.66±0.34	100	22
Zn	+0.56±0.36	100	25

Het is vanuit de hierboven geconstateerde verschillen tussen MTR en berekende toetsingswaarden voor water verklaarbaar dat in vrijwel alle gevallen de toetsingswaarde voor water voor alle metalen overschreden wordt tot een factor van ca. 20 terwijl het MTR in veel mindere mate wordt overschreden. Toepassing van toetsingswaarden voor sediment zou dus leiden tot aanzienlijke beperkingen voor verspreiding van sediment waarvoor de MTR-water nauwelijks overschreden wordt! De enige kritische situatie zou zich kunnen voordoen in die gevallen waarin Cu het MTR te sterk overschrijdt. De geconstateerde overschrijdingen van uit sedimentnormen berekende toetsingswaarden voor water geven het belang van integratie van milieurisico's in de beoordeling van baggerspecie een groot gewicht.

---

### 3.3 Beschikbaarheid van metalen in water

#### 3.3.1 Schatting van de complexering van metalen door DOC

Informatie over associatie van metalen met DOC kan gehaald worden uit (1) studies naar de complexatie van afzonderlijk toegevoegde metalen in oplossingen van humus of fulvinezuren zoals bij onderzoek naar de toepassing van het NICCA-Donnan model [9][10][11] en (2) studies naar de in situ verdeling van metalen over de vrij opgeloste fase en de geassocieerde fase. Een eerste vergelijking van resultaten uit beide type studies suggereert in kwalitatieve zin dat de resultaten van de modelberekeningen zeer sterkere binding van metalen door DOC opleveren dan gemeten in veldmonsters. In sommige veldstudies zijn de meetresultaten vergeleken met modelvoorspellingen op basis van zowel het WHAM model als MINTEQA2 [12][13]. Daaruit bleek dat deze modellen eveneens tenderen de associatie te overschatten.

Om de mate van associatie met DOC laag te schatten (en daarmee ecotoxicologische risico's niet te onderschatten) zal de schatting van de mate van associatie in dit rapport gebaseerd zijn op resultaten uit veldstudies. Deze veldstudies zijn uitgevoerd bij pH's die afwijken van die in het Ketelmeorporiewater. Uit de onderzoeken naar de toepassing van het NICCA-Donnan model is de ruwe schatting gemaakt dat de mate van binding met DOC met een factor 3 toeneemt bij stijging van de pH met 1 eenheid.

In grondwater bij pH 6.60 was Cu (in een totaalconcentratie van ca. een factor 10 hoger dan gevonden in Ketelmeorporiewater) voor 50% aan het DOC gebonden bij 4-5 mg DOC/L. Bij DOC=10 was ca 70% gebonden, bij DOC=50 mg/L was ca 92 % gebonden [12]. Hieruit valt een conditionele verdelingscoëfficiënt van ca. 0.2 L/mgDOC af te leiden. Voor Ketelmeorporiewater met gemiddeld pH 7.6 zou dan de conditionele verdelingscoëfficiënt ca. 0.6 L/mgDOC zijn.

In een landbodem (pH 6.97, DOC 102 mg/L) was Cu<sup>2+</sup> is 1.7% van totaal Cu [14]. In een andere bodem (pH 6.14, DOC 183 mg/L) was Cu<sup>2+</sup> is 0.8% van totaal Cu [14]. Hieruit zijn conditionele verdelingscoëfficiënten van 0.6 en 0.7 L/mgDOC bij resp. pH 6.97 en 6.14 af te leiden. Voor de gemiddelde pH van Ketelmeorporiewater worden deze verdelingscoëfficiënten 1 resp. 3.6 L/mgDOC.

Voor het Ketelmeer (DOC 10-340 mg/L) leveren deze schattingen conditionele (pH en DOC) verdelingscoëfficiënten op in de range van 6 tot 12000 (mg/L/mg/L). Het <sup>10</sup>log gemiddelde is 2.4 (of 250 mg/L/mg/L). Dit betekent 99.6% (range 85-99.99%) Cu gebonden aan DOC. Veiligheidshalve zal gerekend worden met 90% Cu aan DOC.

In 2 grondwatermonsters (pH 6.60) was 50% van het totaal Pb (bij ca. 1.7 µmol/L, dit is ca. 2 orden van grootte hoger dan in Ketelmeorporiewater) aan DOC gebonden bij ca. 5 mgDOC/L, Bij 10 mg DOC/L was ca 70% gebonden, bij 50 mg DOC was ca. 88% gebonden [12]. Hieruit kunnen conditionele verdelingscoëfficiënten van 0.2, 0.23 en 0.13 L/mg worden afgeleid. Voor pH 7.6 kan dan een conditionele verdelingscoëfficiënt van 0.6 L/mg DOC geschat worden.

Voor het Ketelmeer (DOC 10-340 mg/L) leveren deze schattingen conditionele (pH en DOC) verdelingscoëfficiënten op in de range van 6 tot 2000 (mg/L/mg/L). Het <sup>10</sup>log gemiddelde is 2.0 (of 100 mg/L/mg/L). Dit betekent

---

99% (range 85-99.9%) Pb gebonden aan DOC. Veiligheidshalve zal gerekend worden met 90% Pb aan DOC.

In grondwater (pH 6.6 met Cd op 44-14.2 nmol/L, is ca. 1 orde van grootte hoger dan in poriewater Ketelmeer) was bij 50 mg DOC/L ca. 58% van het Cd gebonden aan DOC [13]. Hieruit kan een conditionele verdelingscoëfficiënt bij pH 7.6 van 0.08 L/mgDOC geschat worden.

In poriewater van een landbodem (pH 6.97, DOC 102 mg/L) was Cd<sup>2+</sup> 22% van totaal Cd; voor een andere landbodem (pH 6.14, DOC 183 mg/L) was Cd<sup>2+</sup> 16% van totaal Cd [14]. Totaal Cd bevatte daarnaast waarschijnlijk ca. 40% chloride complexen [14]. Uit deze data kunnen conditionele verdelingscoëfficiënten bij pH 7.6 van resp. 0.03 en 0.08 L/mgDOC geschat worden.

Voor het Ketelmeer (DOC 10-340 mg/L) leveren deze schattingen conditionele (pH en DOC) verdelingscoëfficiënten op in de range van 0.3 tot 27 (mg/L/mg/L). Het <sup>10</sup>log gemiddelde is 0.45 (of 2.8 mg/L/mg/L). Dit betekent dat 75% (range 25-95%) van het Cd gebonden aan DOC. Veiligheidshalve zal gerekend worden met 50% Cd aan DOC.

In grondwater (pH 6.6 met Zn op 4.6-12.2 µmol/L, is ca. 1 orde van grootte hoger dan in poriewater Ketelmeer) was bij 50 mg DOC/L ca. 60% van het Zn gebonden aan DOC [13]. Hieruit kan een conditionele verdelingscoëfficiënt bij pH 7.6 van 0.08 L/mgDOC geschat worden.

In poriewater van een landbodem (pH 6.97, DOC 102 mg/L) was Zn<sup>2+</sup> 20% van totaal Zn; voor een andere landbodem (pH 6.14, DOC 183 mg/L) was Zn<sup>2+</sup> 28% van totaal Zn [14]. Uit deze data kan een conditionele verdelingscoëfficiënten bij pH 7.6 van 0.07 L/mgDOC geschat worden.

Voor het Ketelmeer (DOC 10-340 mg/L) leveren deze schattingen conditionele (pH en DOC) verdelingscoëfficiënten op in de range van 0.75 tot 26 (mg/L/mg/L). Het <sup>10</sup>log gemiddelde is 0.65 (of 4.5 mg/L/mg/L). Dit betekent dat 82% (range 42-95%) van het Zn gebonden is aan DOC. Veiligheidshalve zal gerekend worden met 50% Zn aan DOC.

In grondwater (pH 6.6 met Ni op 0.85-3.75 µmol/L, is vergelijkbaar met of iets hoger dan in poriewater Ketelmeer) was bij 50 mg DOC/L ca. 52% van het Ni gebonden aan DOC [12]. Hieruit kan een conditionele verdelingscoëfficiënt bij pH 7.6 van 0.07 L/mgDOC geschat worden.

Voor het Ketelmeer (DOC 10-340 mg/L) levert deze schatting conditionele (pH en DOC) verdelingscoëfficiënten op in de range van 0.7 tot 24 (mg/L/mg/L). Het <sup>10</sup>log gemiddelde is 0.75 (of 5.6 mg/L/mg/L). Dit betekent dat 85% (range 43-96%) van het Zn gebonden is aan DOC. Veiligheidshalve zal gerekend worden met 50% Zn aan DOC.

Samenvattend: een conservatieve schatting is voor Cu en Pb 90% associatie met DOC en voor Cd, Zn en Ni 50% associatie met DOC.

### 3.3.2 Gevolgen voor normoverschrijding

MTR overschrijdingen traden op voor Zn, Cu, Ni, As en Cr. Echter, in de normstelling wordt geen rekening gehouden met verminderde beschikbaarheid door associatie met DOC. Rekenend met een lage schatting voor associatie met DOC zal voor Cu en Ni de overschrijding vrijwel geheel verdwijnen. In aanmerking nemend dat de associatie van Cu met DOC sterk conservatief (laag) is geschat, zal de resterende overschrijding van Cu van geringe betekenis zijn. Associatie van As en Cr met DOC wordt niet aangenomen, daar verandert

dus niets. Voor Zn zal de overschrijding een factor 2 lager worden: overschrijdingen tot een factor 10.

ER overschrijdingen traden alleen op voor Zn, Cu en Cd (met doorvergiftiging). In het geval van Cu blijft, rekening houdend met associatie met DOC, geen enkele overschrijding over. Voor Cd zal de mediane concentratie ongeveer gelijk zijn aan het ER. De maximale overschrijding is met een factor 4. Opgemerkt moet worden dat de associatie van Cd met DOC conservatief is geschat. Dit betekent dat de resterende ER overschrijding voor Cd feitelijk lager kan zijn. Voor Zn resteert 1 marginale overschrijding.

Toetsingswaarden voor water zullen nog steeds fors (tot een factor 10) op vele locaties overschreden worden.

**Tabel 13. Overschrijdingen van MTR en ER voor water op de bemonsteringslocaties (rekening houdend met geschatte associatie met DOC, maar niet rekening houdend met mogelijke vastlegging als sulfide) als verhouding van de concentratie in water en het risiconiveau (metalen waarvoor geen enkele overschrijding optrad zijn niet opgenomen).**

locatie	diepte (cm)	MTR					ER	
		As	Ni	Cr	Cu	Zn	Cd(d)	Zn
k3	0-1	1.2					1.9	
k3	0-10					1.1	2.5	
k 3	10-40		1.5	1.4		2.6	1.3	
oost 8	0-10				1.5			
oost 8	10-dieper					1.5	1.3	
vosmeer	0-10 zand					10.5	1.3	1.2
vosmeer	10-diep zand					3.2	1.9	
vosmeer	0-10 slib					1.0		
vosmeer	10-40 slib				3.8	2.1	1.3	
k 2	0-10							
k 2	10-40				2.7	3.0	1.3	
oost 2	0-1				1.9	1.3		
oost 2	0-10							
oost 2	10-30	1.0		2.5		2.2	1.3	
oost 2	30-45				2.0	2.3	4.4	
oost 3	0-10	1.8						
oost 3	10-30							
oost 3	60-diep							
Ym BRT y	0-10 bruin		2.0		1.1	2.4	3.8	
lsk tr 1	0-15							
lsk tr 1	15-35	1.3	1.7		1.4	8.6	4.4	
Kampen	zwevend stof	1.0	1.4			2.0		

## 4 Concentraties in oligochaeten

---

Bij het beschouwen van evenwichtsrelaties tussen concentraties in wormen (oligochaeten) en concentraties in poriewater dient voor de laatste uitgegaan worden van concentraties van het vrij opgeloste metaal ion.

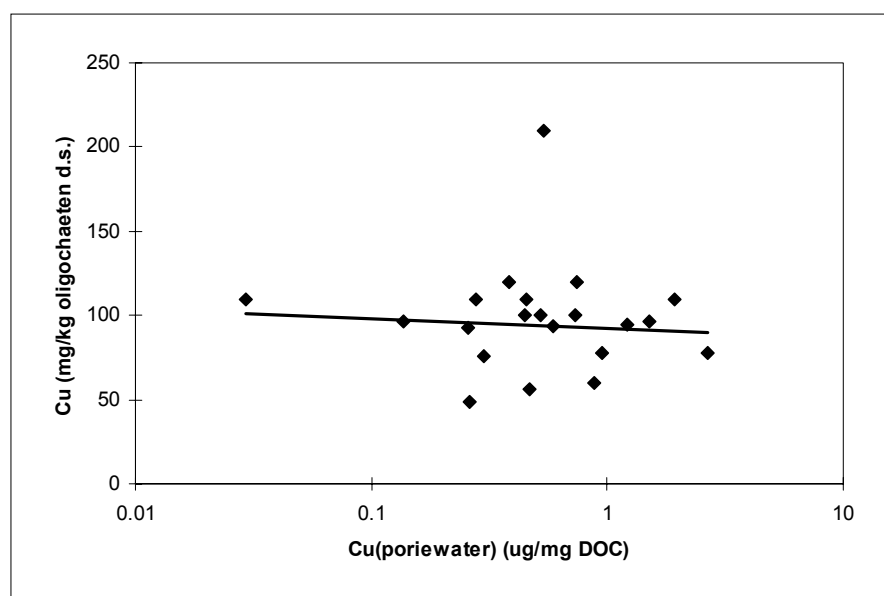
De experimenten met wormen zijn in duplo uitgevoerd conform de methodebeschrijving voor bioassays in het Triade onderzoek (zie ref. 15 voor een uitgebreide beschrijving). De blootstellingsduur was 28 dagen in het donker bij  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . De wormen werden via zeven geïsoleerd. Tenslotte werden de laatste restanten sediment en faeces werden uit de wormen verwijderd.

Voor Ni en Cd konden geen relaties tussen concentraties in poriewater en oligochaeten gelegd worden wegens een gering aantal data boven de detectiegrens in oligochaeten. Voor Cd werd een concentratie in oligochaeten van 4 mg/kg gevonden bij een concentratie in poriewater van 0.2  $\mu\text{g/L}$ . Voor Ni werd 10 en 6 mg/kg gevonden bij respectievelijk 9.9 en 5.4  $\mu\text{g/L}$ .

Voor Cu en Pb is eerder aangegeven dat deze in het poriewater in zeer sterke mate door DOC gebonden zijn. In die situatie geldt als benadering voor het vrij opgeloste metaalion  $M^{n+}$ :

$$M^{n+} = M_{\text{totaal}} / K_p \cdot \text{DOC}$$

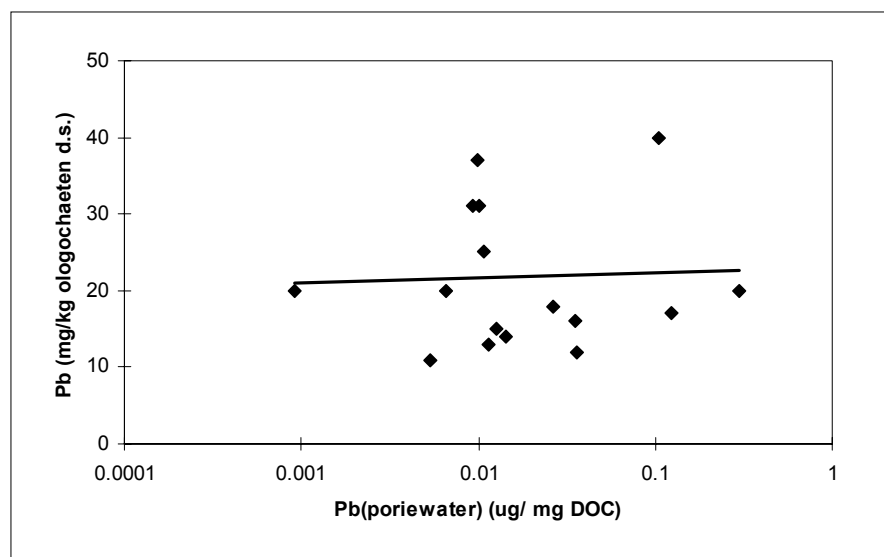
waarin  $K_p$  de conditionele verdelingscoëfficiënt is en DOC en  $M_{\text{totaal}}$  respectievelijk de DOC concentratie en de totaalconcentratie van het metaal in poriewater zijn.



**Fig.6. Relatie tussen concentratie van Cu in oligochaeten en de concentratie van Cu in poriewater (als  $\mu\text{g Cu/ mg DOC}$ ).**

In deze studie is uitsluitend de totaalconcentratie in poriewater bepaald daarom zijn in Figuren 6 en 7 de concentraties van Cu en Pb in oligochaeten uitgezet tegen  $\text{DOC} \cdot M_{\text{totaal}}$ , oftewel de totaalconcentratie in massa per massa DOC. Onder de aanname dat de conditionele (pH) K<sub>p</sub> constant is, zijn deze waarden bij benadering evenredig met de concentratie van vrij opgeloste metaalionen. Uit figuur 6 blijkt dat over een traject van 2 decaden voor de concentratie van vrij opgeloste Cu<sup>2+</sup> de concentratie in oligochaeten binnen een factor 2 constant is op ca. 100 mg/kg. Dit is in overeenstemming met de huidige inzichten omtrent regulering van concentraties van essentiële metalen in organismen.

Pb is geen voor organismen essentieel metaal. Echter, Fig. 7 suggereert dat concentraties van Pb in oligochaeten min of meer constant zijn binnen een factor 2 op ca. 20 mg/kg over een traject van 3 decaden voor de concentratie van vrij opgelost Pb<sup>2+</sup> in poriewater. In 3.2 is aangegeven dat totaalconcentraties van Pb in poriewater meer dan een factor 10 lager zijn dan het MTR voor Pb in water. Dat betekent dat concentraties vrij opgelost Pb<sup>2+</sup> in poriewater meer dan een factor 100 lager dan het MTR zijn. Een mogelijk verklaring voor de constante concentratie van Pb in oligochaeten zou kunnen zijn dat bij deze lage concentraties de oligochaeten gebruik maken van een detoxificatiemechanisme. Er is niet gezocht naar literatuur die deze tentatieve verklaring al dan niet zou ondersteunen.

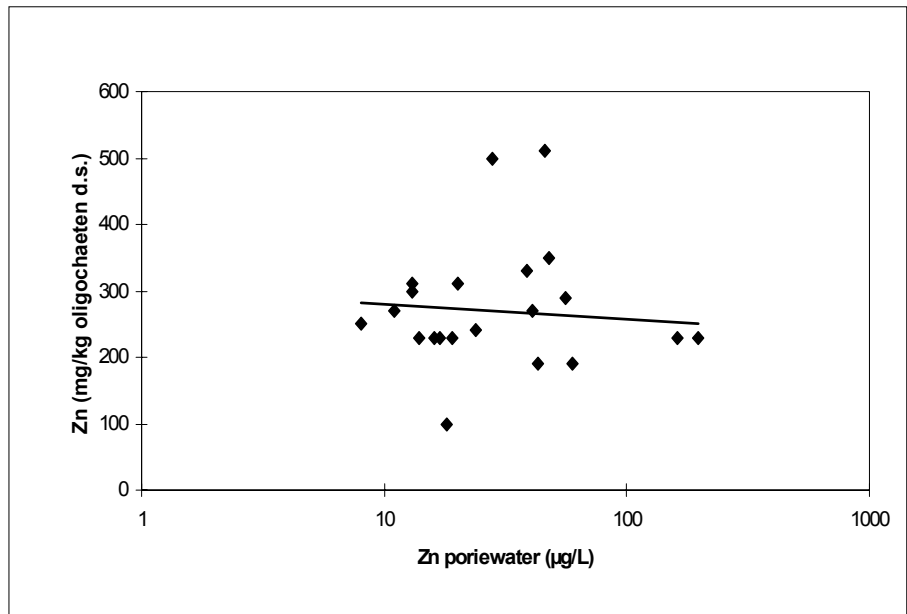


**Fig. 7. Relatie tussen de concentratie van Pb in oligochaeten en de concentratie van Pb in poriewater (als  $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ ).**

Voor Zn is de mate van associatie met DOC ca. 50%. Voor As en Cr is de associatie met DOC niet te schatten daarom zijn voor deze metalen concentraties in oligochaeten vergeleken met totaal concentraties in poriewater.

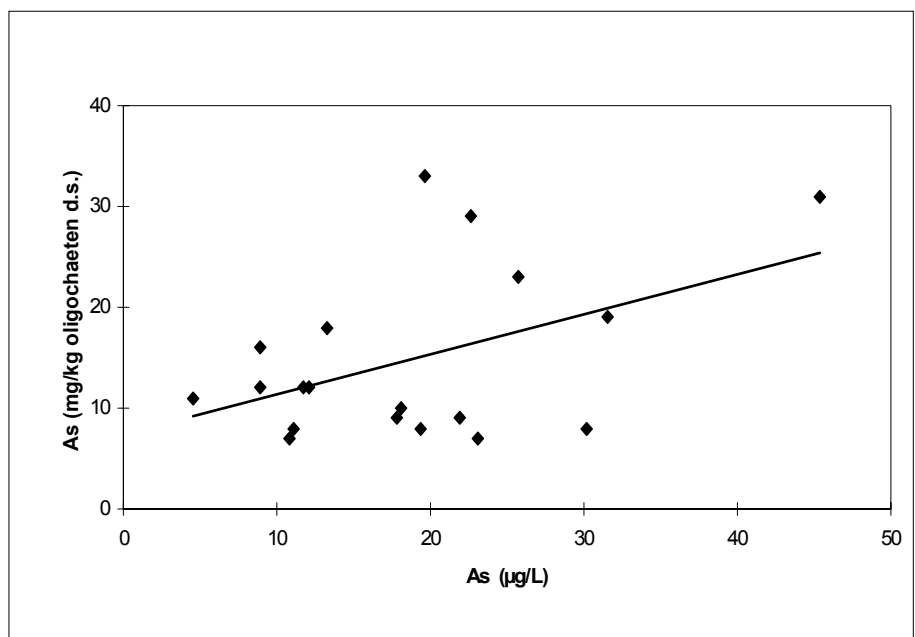
Over een concentratietraject voor Zn in poriewater van ca. 1.5 decade is de concentratie in oligochaeten binnen een factor 2 constant op ca. 275 mg/kg. Dit is in overeenstemming met de huidige inzichten omtrent regulering van concentraties van essentiële metalen in organismen.

Plots (niet weergegeven) van concentraties van Cu, Pb, en Zn in oligochaeten versus op organische stof en lutum genormeerde concentraties in sediment en versus concentraties in CaCl<sub>2</sub>-extracten tonen eveneens deze invariantie.



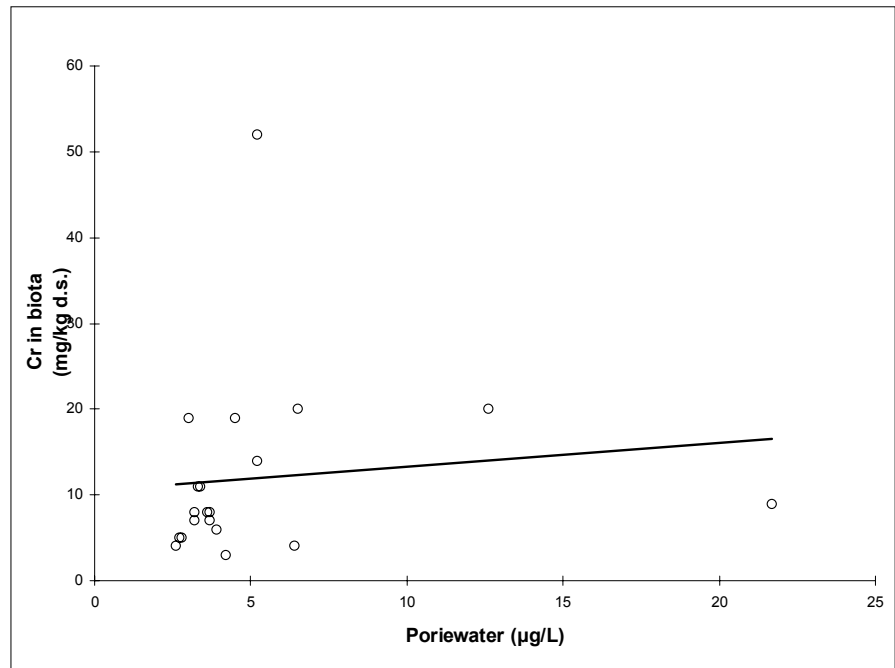
**Fig. 8. Relatie tussen de concentratie van Zn in oligochaeten en de totaalconcentratie van Zn in poriewater.**

De concentratie van As in oligochaeten lijkt met de concentratie van As in poriewater toe te nemen, alhoewel met een lage correlatie ( $r^2=0.2$ ) en met een nog lagere correlatie indien geforceerd wordt dat de concentratie in oligochaeten 0 dient te zijn bij afwezigheid van As in poriewater.



**Fig. 9. Relatie tussen de concentratie van As in oligochaeten en de totaalconcentratie van As in poriewater.**

De concentraties van Cr in oligochaeten vertonen nog minder dan bij As een relatie met het totaalgehalte van Cr in poriewater.



**Fig. 10. Relatie tussen de concentratie van Cr in oligochaeten en de totaalconcentratie van Cr in poriewater.**

Bij SEM/AVS analyse zijn gehalten in sediment bepaald middels een zwakkere zure extractie. Mogelijk zouden de aldus bepaalde gehalten in sediment een betere correlatie met gehalten in oligochaeten kunnen laten zien. Echter, de bij de SEM analyse gemeten gehalten aan Pb, Cr, Cu en Zn waren, binnen een standaarddeviatie van een factor 1.3 tot 2, respectievelijk 13, 31, 28 en 15% van het totaalgehalte. Vanwege de hierboven aangegeven afwezigheid van een relatie tussen concentraties in biota en concentraties in sediment voor Cu, Pb en Zn is niet gezocht naar een relatie tussen SEM geëxtraheerde gehalten en gehalten in oligochaeten.

---

## 5 Conclusies

---

Ten aanzien van onderzoeksmethoden:

- gemeten concentraties in poriewater lijken in vergelijking met data uit eerdere studies betrouwbaar en geven een goed beeld van concentraties in het Ketelmeer
- verdelingscoëfficiënten zijn een factor 10-100 kleiner dan die gebruikt zijn in de normstelling; beoordeling op basis van concentraties in sediment kan dan alleen maar een onderschatting opleveren
- concentraties in  $\text{CaCl}_2$ -extracten wijken in een niet verklaarbare richting dermate af van concentraties in poriewater dat de huidige  $\text{CaCl}_2$ -extracties vooralsnog voor het Ketelmeer geen bruikbare data opleveren
- de essentiële metalen Cu en Zn in oligochaeten lijken bij deze concentraties in poriewater gereguleerd te worden, het gebruik van bioaccumulatiefactoren voor deze metalen is daardoor niet zinnig
- concentraties van Pb in oligochaeten lijken bij lage concentraties in poriewater constant te zijn ongeacht de hoogte van vrij opgelost Pb in poriewater, ook het gebruik van bioaccumulatiefactoren voor Pb lijkt bij lage concentraties daardoor niet zinnig
- toetsingswaarden dienen in overeenstemming gebracht te worden met ecotoxicologische risiconiveaus

Ten aanzien van ecotoxicologische en milieurisico's:

- op veel plaatsen in het Ketelmeer is onvoldoende sulfide aanwezig om de zware metalen Ni en Zn volledig vast te leggen, voor Cd, Cu en Pb is op de meeste plaatsen voldoende sulfide aanwezig om hen als sulfiden kwantitatief vast te leggen; echter, geen der interventiewaarden voor metalen in grondwater worden overschreden
- met name door Cu en Zn in poriewater worden MTR-niveaus, rekening houdend met een hoge schatting voor beschikbaarheid in water, overschreden tot factoren 4 en 10 respectievelijk; echter gezien de regulering van Cu en Zn in oligochaeten dienen vraagtekens gezet te worden bij de mate van ernst van deze overschrijdingen. Bovendien, in het geval van Cu is de associatie met DOC conservatief (laag) geschat. Dit betekent dat voor Cu de kans groot is dat overschrijding feitelijk lager is, of geheel afwezig.
- het ernstig risico (ER) niveau wordt uitsluitend door Cd overschreden en wel tot een factor 4, dit betreft het ER niveau voor doorvergiftiging; mediaan voor het Ketelmeer bevindt Cd zich op het ER-niveau

Ten aanzien van verwachte veranderingen na baggeren:

na baggeren zal een nieuwe toplaag ontstaan met gehalten in poriewater die binnen een factor 2 gelijk zijn aan die in oude toplagen; concentraties in nieuwe toplagen zelf zullen vergelijkbaar zijn met die in zwevend stof.

Resumerend:

De aanwezigheid van metalen in Ketelmeersediment leidt niet tot overschrijding van interventiewaarden voor grondwater. Het grootste risico bestaat voor de doorvergiftiging met Cd. De Cd concentraties bevinden zich mediaan op het

---

ernstig risiconiveau. Echter, na baggeren zal na verwachting de nieuwe toplaag dezelfde kwaliteit als de oude toplaag hebben.

Meer in het algemeen illustreert deze studie dat de ecotoxicologische risicobeoordeling van metaalverontreinigingen in sediment op basis van totaalgehalten in sediment minder betrouwbaar is dan die op basis van concentraties in poriewater en tot grote onderschatting van deze risico's kan leiden.

---

## 6 Referenties

---

1. G.E. Kamerling en F.G. Bisschop, Beoordeling waterbodems. Beschouwing consequenties onderzoeksresultaten. AKWA-rapportnr. 00-005. WAU.OWD-3-00128.
2. D. ten Hulscher, M. Wilkens. Monitoring Sanering Ketelmeer-Oost. T0-situatie: aanvullende metingen. Deelrapport milieuchemie van organische microverontreinigingen. RIZA rapport nr 2000.142X. 2001.
3. Naber, A. en J.F. Postma. Monitoring sanering Ketelmeer Oost T0-situatie: aanvullende metingen.. Deelrapport "Evaluatie en beschrijving bemonstering en analyses". Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling/RIZA. Rapport nr. 2000.140. 2001.
4. S.E.J Buykx, M.A,G,G.T. van den Hoop, G.A. van den Berg, L.M. van der Heijdt en J.J. Zwolsman, Zware metalen en extraheerbaar sulfide (AVS) in het Ketelmeer: variatie in diepte en ruimte. RIVM rapport nr. 219101008.
5. M Paalman, Processes affecting the distribution and speciation of heavy metals in the Rhine/Meuse estuary, Academisch Proefschrift, Universiteit Utrecht, 1997)
6. W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry; chemical equilibria and rates in natural water, Wiley, New York, 1995.
7. J.-S. Lee, B.-G. Lee, S.N. Luoma, H.J. Choi, C.-H. Koh and C.L. Brown, Influence of acid volatile silfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments, Environ.Sci. Technol., 2000,34,4511-4516.
8. Normen voor het waterbeheer. Achtergronddocument bij de 4<sup>e</sup> Nota Waterhuishouding over omgaan met milieukwaliteitsnormen in het waterbeheer, CIW, 2000
9. JR Pinheiro, M Mota, and MF Benedetti, Lead and calcium binding to fulvic acids; salt effect and competition, Environ.Sci.Technol. 1999,33,3398-3404;
10. DG Kinniburgh, CJ Milne, MF Benedetti, JP Pinheiro, J Filius, LK Koopal, and WH van Riemsdijk, Metal ion binding by humic acid:application of the NICCA-Donnan model, Environ.Sci.Technol., 1996,30,1687-1698
11. EJM Temminghoff, SEATM van der Zee, and FM de Haan, Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter, Environ.Sci.Technol., 1997, 31,1109-1115)
12. JB Christensen, JJ Botma, and T.H. Christensen, Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2), Wat. Res. 1999, 33, 3231-3238.
13. JB Christensen and T.H. Christensen, Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in polluted groundwater: A comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MINTEQA2), Environ.Sci.Technol. 1999,33,3857.
14. AK Salam and PA Helmke, The pH dependence of free ion activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution, Geoderma, 1998,83,281-291.
15. J.F. Postma, C.M. Keijzers en C. van de Guchte, Monitoring sanering Ketelmeer-Oost T<sub>0</sub>-situatie, Deelrapport "Ecotoxicologie", RIZA rapport nr 2000.144X.

