

Metingen van beschikbare metalen in sediment

De CaCl_2 -extractie nader bekeken



Metingen van beschikbare metalen in sediment

De CaCl_2 -extractie nader bekeken

Leonard Osté
Simone Morelis
Nanko de Boorder

1201332-000


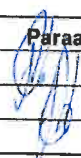

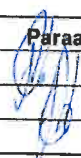

Titel
Metingen van beschikbare metalen in sediment

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
Rijkswaterstaat Waterdienst	1201332-000	1201332-000-ZWS-0004-vj	48

Trefwoorden
Zware metalen, sediment, milde extractie, CaCl₂-extractie, beschikbaarheid

Samenvatting
Bij het nader onderzoek naar verontreinigde waterbodems wordt de beschikbare concentratie zware metalen bepaald met behulp van 0,01 M CaCl₂-extractie. De CaCl₂-extractie is ontwikkeld voor extractie van droge bodems en eigenlijk nooit goed gevalideerd voor sediment. Er was vooral onzekerheid over de veronderstelde omslag van anaerobe naar aerobe condities en de omzettingen van bijvoorbeeld ijzeroxides en metaalsulfides die daarmee gepaard gaan.

In deze studie zijn een vijftal experimenten uitgevoerd om te komen tot een robuuste aerobe extractie. Uiteindelijk bleek het schudden (zwenken) van nat sediment in een open erlenmeyer met 0,0025 M CaCl₂ gedurende 20 uur de beste methode te zijn. De resultaten laten een beperkte variatie zien tussen de replica's en er zijn in deze methode geen structurele verschillen geconstateerd tussen de verschillende sedimenten.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
3.0	2009-11-16	dr. ir. L.A. Osté		dr. ir. J.P.M. Vink		dr. ir. A.G. Segeren	
	2009-12-7	dr. ir. L.A. Osté		dr. ir. J.P.M. Vink		dr. ir. A.G. Segeren	

Status
definitief

Inhoud

1 Inleiding	1
1.1 Aanleiding	1
1.2 Doel	1
1.3 Leeswijzer	2
2 Theoretisch kader	3
2.1 Metaalspeciatie	3
2.2 Blootstellingsroutes	4
2.3 Extracties ter bepaling van de beschikbare metaalconcentratie	4
2.3.1 Literatuuronderzoek	4
2.3.2 Belangrijke variabelen om te komen tot een betrouwbare CaCl ₂ -extractie	7
2.4 Keuzes voor de proefopzet	8
3 Aanpak, resultaten en conclusies	9
3.1 Voorbereiding van de proeven	9
3.1.1 Monsternamen	9
3.1.2 Karakterisering sediment	9
3.1.3 Analyses oppervlaktewater en extracten	11
3.2 Proef 1: nat sediment 2 uur schudden in gesloten buizen	11
3.2.1 Proefopzet proef 1	11
3.2.2 Resultaten proef 1	11
3.2.3 Conclusies proef 1	14
3.3 Proef 2a: zwenken van suspensies in open erlenmeyers	14
3.3.1 Proefopzet proef 2a	14
3.3.2 Resultaten proef 2a	15
3.3.3 Conclusies proef 2a	15
3.4 Proef 2b: buizen met meer <i>head space</i> en belucht water	16
3.4.1 Proefopzet proef 2b	16
3.4.2 Resultaten proef 2b	16
3.4.3 Conclusies proef 2b	17
3.5 Proef 2c: nat versus gedroogd sediment	17
3.5.1 Proefopzet proef 2c	17
3.5.2 Resultaten proef 2c	17
3.5.3 Conclusies proef 2c	18
3.6 Proef 3: nat en gedroogd sediment 20 uur schudden	18
3.6.1 Proefopzet proef 3	18
3.6.2 Resultaten proef 3	18
3.6.3 Conclusies proef 3	22
4 Discussie	23
4.1 Theoretisch kader	23
4.2 Voorkeursmethode voor de aerobe extractie	23
4.3 Rapportagegrenzen	24
4.4 Geschiktheid van de methode voor verschillende elementen	24
4.5 Nadere beschouwing van gemeten K _d 's	24
4.6 Nadere beschouwing van Fe/P en Fe/S-ratio's	27

5 Conclusies en aanbevelingen	29
5.1 Conclusie	29
5.2 Aanbevelingen	29
Bijlage 1: Protocol dat als basis is gebruikt voor dit onderzoek.	33
Bijlage 2: Achtergrondinformatie over analytische aspecten	37
Bijlage 3: Karakterisering van de sedimenten	39
Bijlage 4: Meetwaarden in het oppervlaktewater (ongefiltreerd)	40
Bijlage 5: Analyseresultaten van proef 1	41
Bijlage 6: Analyseresultaten van proef 2	45
Bijlage 7: Analyseresultaten van proef 3	48
Bijlage 8: Geactualiseerd protocol voor de extractie van sediment met 0.0025 mol/l CaCl₂ onder aerobe condities	50

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Onder de saneringsparagraaf van de Wbb worden waterbodems volgens dezelfde principes beoordeeld als landbodems. Van een geconstateerde ernstige verontreiniging wordt beoordeeld of sanering spoedeisend is vanwege onaanvaardbare risico's voor de mens, de ecologie en/of het oppervlakte- of grondwater. Voor de beoordeling van deze risico's wordt de Richtlijn nader onderzoek gebruikt. Voor de ecologische risico's van metalen in sediment wordt voorgeschreven dat sediment geëxtraheerd moet worden met een 0,01 M CaCl_2 -oplossing. Nat sediment wordt in een afgesloten buis gedurende 2 uur geschud in een oplossing van 0,01 M CaCl_2 (1 g droog sediment : 10 g water) (Vink et al., 2006). De concentratie in het extract wordt ingevoerd in het ecologisch risicomodel OMEGA, op basis waarvan de msPAF (een maat voor effecten op organismen als gevolg van toxische stoffen) kan worden berekend.

Eind 2009 zal de Waterwet in werking treden. Onder de Waterwet is het beheer van de waterbodem, als integraal onderdeel van het beheer van het watersysteem, gericht op het bereiken van de kwaliteitsdoelstellingen die aan het oppervlaktewater gesteld worden vanuit de gebruiksfuncties van het watersysteem. Er gelden onder de Waterwet geen afzonderlijke doelstellingen voor de milieuhygiënische kwaliteit van de waterbodem. De relatie tussen kwaliteitsdoelstellingen voor het oppervlaktewater en de waterbodemkwaliteit wordt momenteel uitgewerkt in de Handreiking beoordeling verontreinigde waterbodems. De interactie tussen sediment, poriewater en oppervlaktewater blijft daarin een cruciale factor. De onzekerheden van de CaCl_2 -extractie waren aanleiding om bij de ontwikkeling van de Handreiking beoordeling verontreinigde waterbodems opnieuw aandacht te schenken aan de kwaliteit van de CaCl_2 -extractie.

De CaCl_2 -extractie is ontwikkeld voor extractie van droge bodems en eigenlijk nooit goed gevalideerd voor sediment. Vooral over de veronderstelde omslag van de redoxpotentiaal van een anaeroob sediment naar een aerobe suspensie en de snelheid van omzettingen van bijvoorbeeld ijzeroxides en metaalsulfides is veel onzekerheid. Bovendien zijn problemen geconstateerd ten aanzien van de bepalingsgrenzen. Het invoeren van bepalingsgrenzen leidde reeds tot overschrijding van het criterium voor ecologische risico's in OMEGA.

1.2 Doel

Deze studie heeft als doel om te komen tot een (in potentie) routinematig uitvoerbare extractie van sediment een CaCl_2 -oplossing onder aerobe condities die als indicatormeting kan worden gebruikt van de beschikbare concentratie zware metalen voor organismen. In dit onderzoek wordt nader ingegaan op het effect van de redox en pH, de schudtijd van de proef en het type sediment. In het voorliggende rapport worden de volgende vragen beantwoord:

- Hoeveel ervaring is er in de wetenschappelijke literatuur met CaCl_2 -extracties op sediment (of met vergelijkbare extracties)?
- wat is de optimale schudtijd (met een maximum van 96 uur)?
- wat is de reproduceerbaarheid na optimale schudtijd?
- is de methode geschikt voor verschillende sedimenten, bijvoorbeeld wat betreft organische stof, lutum of pH?
- blijft de pH tijdens het experiment een waarde houden die onder veldomstandigheden realistisch is?
- voor welke metalen is de methode geschikt?

- wat zijn benodigde rapportagegrenzen en kunnen deze worden gehaald door routinelabs.

Aanvankelijk was ook de vraag over de invloed van het bewaren van sediment in het onderzoek opgenomen, maar omdat de methode tijdens het onderzoek is aangepast was geen vergelijking tussen vers bemonsterd en bewaard sediment mogelijk.

Dit rapport geeft een advies over de technisch-inhoudelijk meest kansrijke methode. In de volgende stap wordt deze methode doorontwikkeld tot een door de markt uitvoerbare methode. Het Ministerie van Verkeer en Waterstaat beslist uiteindelijk of en op welke manier de methode in de Handreiking beoordeling verontreinigde waterbodems wordt opgenomen.

1.3 Leeswijzer

Dit rapport is opgebouwd zoals het onderzoek is uitgevoerd. Na een gebruikelijke inleiding (hoofdstuk 1) en een theoretisch kader (hoofdstuk 2) wordt in hoofdstuk 3 niet alleen de aanpak of materiaal en methoden beschreven. Hoofdstuk 3 is opgebouwd uit 5 proeven (1, a,b,c en 3), die chronologisch zijn beschreven van proefopzet tot conclusies. Hier is voor gekozen omdat de volgende proef steeds is uitgevoerd op basis van de resultaten van de voorgaande proef. In hoofdstuk 4 volgt een algemene discussie over de resultaten. In de discussie wordt specifiek aandacht besteed aan het gebruik van de CaCl_2 -extractie in de Handreiking beoordeling waterbodems die momenteel wordt ontwikkeld. Het rapport wordt afgesloten met conclusies en aanbevelingen (hoofdstuk 5). De laatste versie van het analytische protocol is te vinden in Bijlage 8.

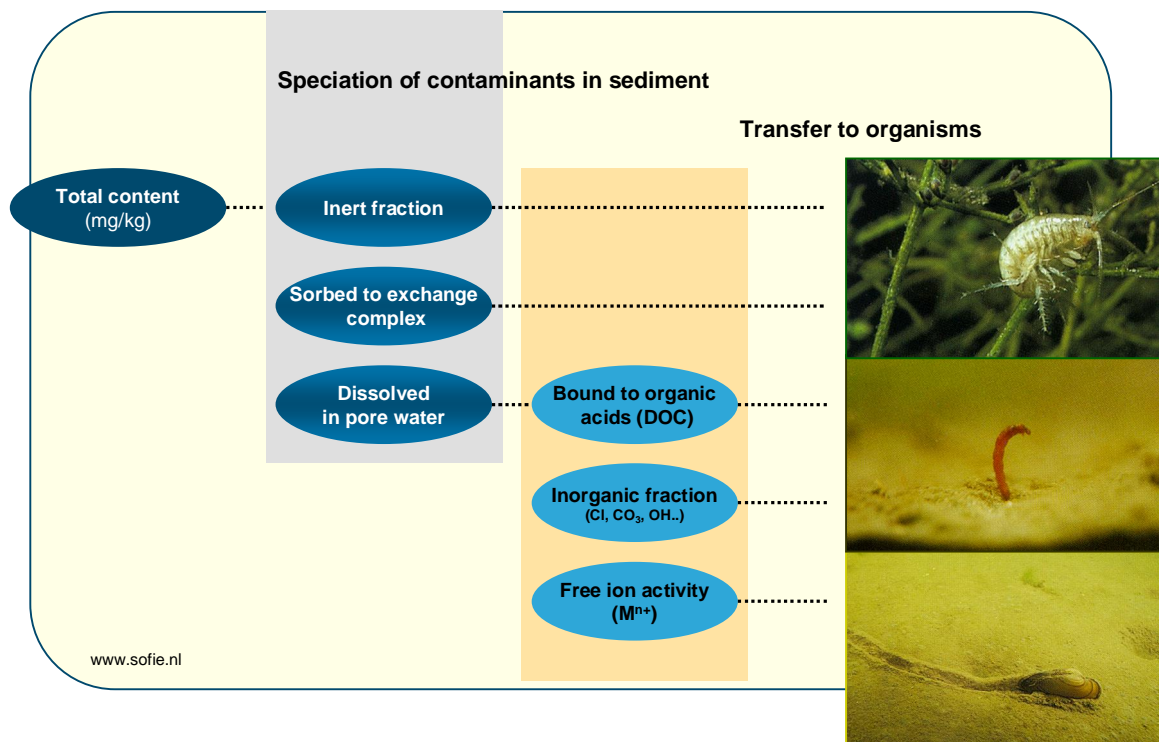
2 Theoretisch kader

2.1 Metaalspeciëatie

Metalen komen in verschillende vormen (species) voor in bodem en water. Niet elke vorm is even schadelijk voor het ecosysteem. Figuur 2.1 **Error! Reference source not found.** toont de verschillende species in de waterbodem. De figuur start aan de linkerkant met het totaalgehalte en dit wordt steeds verder uitgesplitst in verschillende fracties. De inerte fractie is ingebouwd in de vaste fase, de geadsorbeerde fractie is gebonden aan het oppervlak van de vaste fase en de opgeloste fractie bevindt zich in de waterfase. In de opgeloste fractie, na filtratie over 0,45 µm, wordt onderscheid gemaakt tussen:

- metalen gebonden aan DOC,
- metalen gecomplexeerd met bijvoorbeeld chloride, hydroxide, etc., en
- metalen als vrij opgeloste metaalionen.

Er is steeds meer bewijs dat de beschikbaarheid van metalen voor aquatische organismen vooral door de opgeloste fractie wordt bepaald en in het bijzonder door de vrije metaalionen (DiToro et al., 2000). Metalen gebonden aan waterbodem en zwevend stof blijken minder beschikbaar te zijn. Met beschikbaarheid wordt bedoeld dat metalen op of in het organisme terechtkomen. In of gebonden aan het oppervlak van het organisme kunnen ze directe schade veroorzaken of indirecte schade door accumulatie in de voedselketen.



Figuur 2.1 Overzicht van de verschillende metaalvormen (metaalspecies) in water (<http://www.sofie.nl>).

2.2 Blootstellingsroutes

Naast de directe toxiciteit vormen de lagere organismen in de waterbodem een belangrijke voedselbron voor hogere organismen. Soms kunnen concentraties, die niet direct toxisch zijn, wel effecten veroorzaken in hogere organismen. Dit geldt bijvoorbeeld voor cadmium. Ook in die gevallen blijkt de opgeloste concentratie vaak meer relatie te vertonen met gehalten in organismen dan het totaalgehalte in de waterbodem (Vink, 2005; Vink, 2009).

Het meten van vrije metaalionen is niet eenvoudig. Bovendien is het de vraag in hoeverre organismen direct worden blootgesteld aan anaeroob poriewater, omdat ook bodembewonende organismen zuurstof nodig hebben. Soms creëren ze zuurstofhoudende holten of kanaaltjes in het sediment. Andere organismen hebben een buisje waarmee ze in het oppervlaktewater reiken. Door oppervlaktewatermonsters eerst te filtreren over een 0,45 µm-filter kan onderscheid worden gemaakt tussen de totaal-opgeloste fractie en de aan zwevend stof gebonden fractie. Dit is de methode die door de Kaderrichtlijn water wordt voorgeschreven voor metingen van metalen in oppervlaktewater. Van deze totaal-opgeloste fractie dient vervolgens de vrij-opgeloste fractie (=vrije metaalionen) te worden bepaald. Hiertoe staan meerdere technieken ter beschikking variërend van voltammetrische tot ligandmethoden (van Leeuwen et al., 2005). Speciatieberekeningen kunnen een alternatief zijn voor het meten van de vrij-opgeloste fractie.

In principe zou ook voor sediment gefiltreerd kunnen worden, maar dat geeft vaak complicaties omdat filters snel verstopt raken. Belangrijker nog is het feit dat de waterbodem na enkele millimeters anaeroob (zuurstofloos) wordt en dat heeft een groot effect op de speciatie van metalen. Zoals in de vorige alinea is beschreven staan de meeste organismen op een of andere manier in contact met zuurstof. Die constatering zou betekenen dat de metaalconcentratie in de waterfase van een aeroob gemaakte waterbodem een betere schatter is voor effecten dan concentraties in de waterfase van een anaerobe waterbodem.

2.3 Extracties ter bepaling van de beschikbare metaalconcentratie

De CaCl_2 -extractie valt onder de zogenaamde milde extractietechnieken. Hierin wordt grond of sediment geschud met water of een zoutoplossing. Voor de droge bodem zijn er vele technieken bekend (Ettler et al., 2007; Gupta and Sinha, 2007), maar voor de waterbodem wordt veel minder vaak gebruik gemaakt van milde extracties. Bovendien wordt dan vaak een methode uit de droge bodem overgenomen en wordt niet of nauwelijks getest of deze ook voor nat sediment geschikt is. Dit geldt ook voor het huidige protocol voor de CaCl_2 -extractie (zie bijlage 1). Als eerste stap van dit project is een beknopt literatuuronderzoek uitgevoerd om de beperkte ervaring die er is met aerobe milde extracties voor sediment te ontsluiten.

2.3.1 Literatuuronderzoek

Binnen dit project is een zeer beknopt literatuuronderzoek uitgevoerd. Bij het schudden van sedimentmonsters in water wordt aangenomen dat de condities van het sediment geleidelijk meer aeroob worden. In het literatuuronderzoek wordt gezocht naar de tijdsduur die nodig is om stabiel aerobe condities in de buis te krijgen waarin een betrouwbare meting kan worden uitgevoerd.

Hoe snel worden aerobe condities bereikt?

In de literatuur is de overgang van anaeroob sediment naar aerob sediment niet direct uitgezet in de tijd.

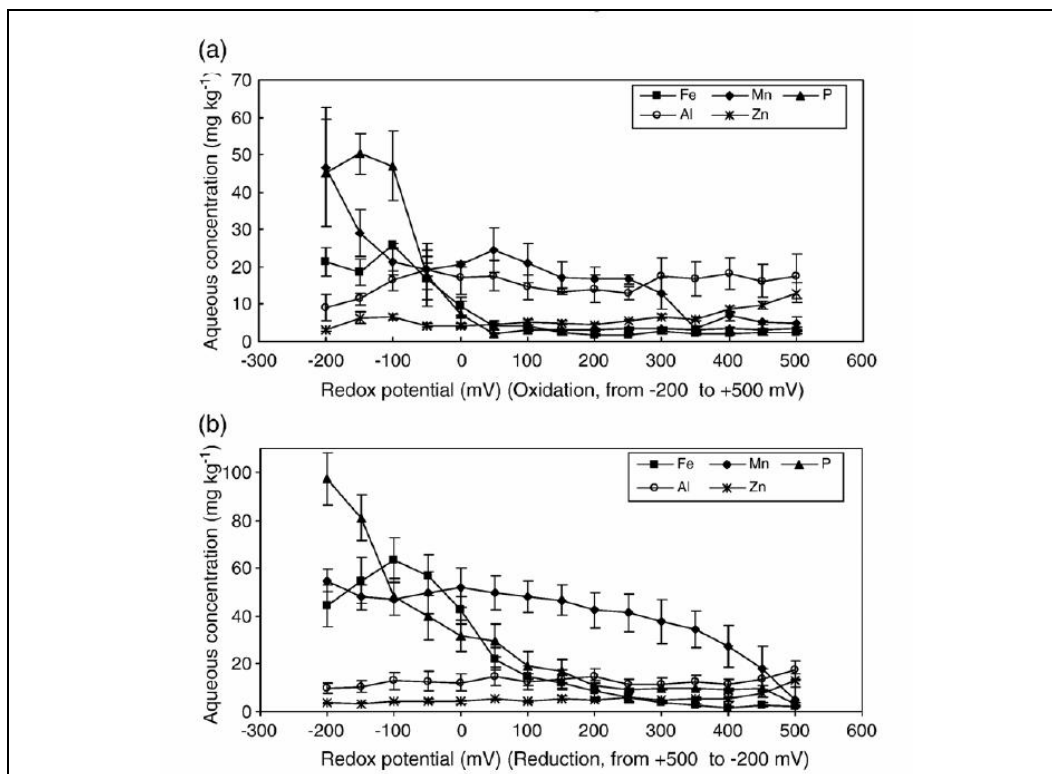
In het onderzoek van (Miao et al., 2006) werd steeds een potentiaalsprong van 50 mV opgelegd. In dat onderzoek werd een stabiele situatie bereikt na 4 dagen schudden (96 uur). Deze tijd wordt voornamelijk in beslag genomen door alle processen om uit te reageren.

In een andere studie (Loska and Wiechula, 2000) is onderzocht hoe snel de pH stabiel wordt in beluchte en niet-beluchte sediment/water monsters. Afhankelijk van de oorspronkelijke pH wordt een stabiele situatie verkregen na 50 tot 100 uur. In deze studie is alleen het effect voor koper onderzocht en de sedimentmonsters zijn niet geschud. De verhouding tussen de hoeveelheid water en sediment die gebruikt is in deze studie is 10:1 uitgaande van het natgewicht van het sediment.

Binding van metalen onder veranderende omstandigheden

In de meeste artikelen waar sedimentmonsters worden geschud met water of zoutoplossingen is het sediment eerst gedroogd. Dit is een wezenlijk verschil met de wijze waarop natte sediment monsters in het huidige onderzoek geanalyseerd worden. Het literatuuronderzoek heeft zich dan ook gericht op aerobe extractie van natte sedimenten. In een dergelijke aanpak verandert de redoxpotentiaal (en eventueel ook de pH), waardoor er veranderingen kunnen optreden in binding van metalen. Figuur 2.1 toont de verschillende metaalspecies waaronder de fractie geadsorbeerd aan uitwisselcomplexen. Dit betreft bijvoorbeeld adsorptie aan organische stof, klei en ijzer-, mangaan- en aluminium(hydr)oxides. Ijzer- en mangaan(hydr)oxides zijn echter alleen maar stabiel onder aerobe condities. Het omgekeerde geldt voor metaalsulfides (precipitaten, waarin de metalen zijn ingebouwd); deze zijn alleen stabiel onder anaerobe condities.

(Miao et al., 2006) hebben de redoxpotentiaal gecontroleerd verlaagd of verhoogd door het toevoegen van lucht of N₂ aan de sedimentsuspensie. Vervolgens is het effect van een dergelijke redoxverandering op de pH, enkele macro-ionen en zink bestudeerd. Te zien is dat bij een toename in redoxpotentiaal de pH afneemt en omgekeerd. In deze studie verlaagt de pH circa 1,5 eenheid in het traject van -200 mV tot +500 mV in geconditioneerde stappen van 50 mV. Hoeveel de potentiaal echter verandert ten opzichte van pH verandering kan sterk verschillen en is afhankelijk van de aanwezige redoxkoppels. Vervolgens is gekeken wat voor invloed de verandering in redoxpotentiaal heeft op een aantal metalen (Fe, Mn, Al en Zn) in de opgeloste fase. Dit levert niet voor ieder metaal hetzelfde beeld op. Ijzer bereikt een stabiele situatie bij circa +200 mV, mangaan bij circa +500 mV, aluminium wordt weinig verstoord door verandering in pH/potentiaal en zink eveneens (Figuur 2.2).



Figuur 2.2 Changes of Fe, Mn, P, Al, and Zn aqueous concentration following (a) oxidation (E_h from -200 mV to $+500$ mV) or (b) reduction (E_h from $+500$ mV to -200 mV) (Miao et al., 2006).

Alleen al deze korte vergelijking maakt duidelijk dat het van belang is dat het sediment geschud wordt tot er volledig aerobe condities zijn bereikt.

Onderstaand overzicht is het resultaat van een kort literatuuronderzoek. In alle gevallen (tenzij anders vermeld) wordt gebruik gemaakt van anaeroob, nat sediment bij kamertemperatuur en neutrale pH. Het sediment wordt geschud/geroerd met (gebiedseigen)water onder aerobe omstandigheden tot een volledig aerob sediment is verkregen.

Een recente publicatie (Kelderman and Osman, 2007) waarbij uit Nederland afkomstig slib is onderzocht, geeft een van de te verwachten processen. De effecten van een verandering van de redoxpotentiaal voor sediment (71%-82% water, $E_h = -150$ mV, pH = 7,5) is hierin bepaald. De redoxpotentiaal is in ongeveer 1 maand tijd geleidelijk gestegen van -150 mV naar $+200$ mV door continu te roeren. Bij 4 redoxpotentialen is een sequentiële extractie uitgevoerd, waarbij koper, zink en lood zijn geanalyseerd. De interpretatie van sequentiële extracties is niet makkelijk, maar Kelderman and Osman (2007) nemen aan dat ze onderscheid kunnen maken tussen de uitwisselbare fractie, de fractie gebonden aan carbonaten, de fractie gebonden aan Fe/Mn-oxides, de fractie ingebouwd in organische stof en aanwezig als metaalsulfide en tenslotte het residu. De beluchting van nat sediment leidt niet tot grote verschillen in de uitwisselbare fractie (1 M MgCl₂). In de andere fracties treden wel verschuivingen op maar onder veranderende omstandigheden blijkt dat een groot deel van de vrijgekomen metalen wordt gereadsorbeerd.

Conclusies beknopt literatuuronderzoek

- Een eerste indicatie van de benodigde tijdsduur om tot stabiele condities te komen is 50 tot 100 uur.
- Het literatuuronderzoek toont aan dat de omslag van anaeroob naar aerob sediment zeker effect heeft op de binding van zware metalen, maar dat betekent niet dat het effect op makkelijk uitwisselbare concentratie groot is. Een toename van de ene soort binding (metaal sulfides) kan gepaard gaan met een afname van een ander soort binding (adsorptie aan ijzeroxides).

2.3.2 Belangrijke variabelen om te komen tot een betrouwbare CaCl_2 -extractie

Mede op basis van het literatuuronderzoek zijn de volgende variabelen meegenomen in dit onderzoek:

- Schudtijd

In het literatuuronderzoek is vooral gekeken naar de tijd die nodig is om tot relatief stabiele condities te komen, omdat deze nodig zijn voor een reproduceerbare methode. Voor een routinematige extractiemethode spelen echter meer zaken een rol. Op basis van beperkte literatuur wordt gekozen voor schudtijden die variëren tussen 2 en 96 uur. Andere parameters die van belang zijn voor het onderzoek zijn:

- Zoutsterkte

Belangrijk nadeel van het schudden in 0,01 M CaCl_2 is dat in de huidige apparatuur (quadropole ICP-MS), die wordt gebruikt in routinelaboratoria, verstoppingen ontstaan. Bovendien kan een hoge concentratie calcium storings geven voor bepaalde elementen. Nieuwere apparaten blijken minder last te hebben van deze problemen (pers. med. Onno Epema (WD) en Erwin Temminghoff (WUR)), maar dit geldt voor onderzoekslaboratoria. In het huidige protocol wordt voorgeschreven om monsters 10 keer te verdunnen, met als gevolg dat de rapportagegrens 10 keer hoger komt te liggen. Die rapportagegrens blijkt in de praktijk kritisch te zijn. De concentratie van 0,01 M is gekozen omdat de zoutsterkte dan altijd wordt bepaald door de vloeistof en niet door het sediment. Dit maakt resultaten beter vergelijkbaar, onder meer omdat DOC grotendeels coaguleert. In Schipper e.a. (Schipper et al, 2009) is geconstateerd dat de extractie met gebiedseigen water en met 0,01 M CaCl_2 vergelijkbare resultaten geeft. In sedimenten wordt gemiddeld 0,0025 M CaCl_2 gevonden als elektrolytsterkte (Schroder et al., 2005). In het oppervlaktewater van de (zoete) rijkswateren ligt deze concentratie nog iets lager: 0,002 M (Rijkswaterstaat, 2009). Internationaal wordt voor uitlogingsproeven gewerkt met een zoutsterkte van 0,001 M (pers.med. J. Harmsen, Alterra).

In deze proef is gewerkt met 0,0025 M CaCl_2 (dichtbij de concentratie die wordt gevonden in sediment). Door deze elektrolytsterkte te kiezen wordt als het ware het poriewatervolume vergroot, zonder daadwerkelijke extractie van het sediment uit te voeren.

- Type sediment

De eigenschappen van het sediment kunnen invloed hebben op de omzettingsprocessen tijdens de extractie. Relevante parameters zijn organische stof, zwavel, ijzer en het bufferend vermogen (kalk). Er zijn 5 verschillende sedimenten gebruikt in dit onderzoek, waarbij getracht is een grote variatie aan eigenschappen mee te nemen in het onderzoek.

- Te meten parameters

In het extract wordt een groot aantal metalen gemeten. Voor speciatieberekeningen is het wenselijk dat in het extract ook pH, DOC, Mg, Na en Ca worden geanalyseerd. Tevens zijn de redoxpotentiaal, Fe, S en P in het extract gemeten.

- pH

De pH is zeer belangrijk voor de beschikbaarheid van metalen. De pH in de meeste oppervlaktewateren is tussen de 7 en de 8. Onder invloed van de oxidatieprocessen zou de pH kunnen dalen, hetgeen de beschikbaarheid voor de meeste metalen verhoogt. De meeste oppervlaktewateren zullen voldoende gebufferd zijn om dit proces tegen te gaan. Het is dus zaak dat de pH tijdens de extractie een realistische waarde blijft houden. In eerste instantie zal dit gevolgd worden in de uit te voeren experimenten. Indien er afwijkingen optreden zullen mogelijkheden worden gezocht om de methode aan te passen.

- Bewaartijd

In het oorspronkelijke voorstel was ook de bewaartijd een aandachtspunt. In de protocollen van SIKB en NEN wordt voor eigenlijk alle totaalbepalingen (dus ook totaalbepalingen van metalen en fosfor) 28 dagen als maximale bewaartermijn gedefinieerd (SIKB, 2009). Dit is kort indien monsters niet meteen het analysetraject ingaan. Bij nader onderzoeken worden monsters vaak voor nadere analyse bewaard, bijvoorbeeld voor beschikbaarheidsanalyses. Dan wordt de termijn van 28 dagen overschreden. Voor beschikbaarheidsanalyses is er meer reden om te veronderstellen dat bewaartermijnen van belang zijn voor de resultaten dan voor totaalanalyses. Tijdens het bewaarproces zouden veranderingen kunnen optreden die invloed hebben op de extractie(snelheid). De vers bemonsterde sedimenten zouden na een bewaartijd van ca. 4 weken nogmaals worden onderzocht met een CaCl_2 -extractie. Echter, na de eerste proef is de uitvoering zodanig aangepast dat vergelijking onmogelijk was. Deze onderzoeksvraag is daardoor vervallen.

2.4 Keuzes voor de proefopzet

De overwegingen in hoofdstuk 2 hebben geleid tot de volgende keuzes en randvoorwaarden voor het experimentele werk:

- De schudtijd varieert tussen 2 en 96 uur;
- de zoutsterkte is 0,0025 M CaCl_2 en voor ICP-MS-metingen wordt 2 keer verdund;
- er zijn 4 verschillende typen sedimenten gebruikt;
- in het extract worden pH, Eh, DOC, Fe, S, P, Ca en een groot aantal micro-elementen gemeten.

Alle proeven worden in triplo uitgevoerd, behalve als sprake is van gecorreleerde meetpunten (bijvoorbeeld verschillende tijdstippen). In dat geval worden proeven in duplo uitgevoerd.

3 Aanpak, resultaten en conclusies

In de meeste rapporten is een apart hoofdstuk gewijd aan de proefopzet en volgt daarna een hoofdstuk met de resultaten. Aangezien in dit rapport de ene proef afhangt van de resultaten van de vorige proef is dit hoofdstuk per proef ingedeeld. Na een algemene inleidende paragraaf worden per proef de proefopzet, resultaten en conclusies besproken.

3.1 Voorbereiding van de proeven

3.1.1 Monstername

Er zijn monsters genomen op 4 (zie Tabel 3.1) verschillende verontreinigde locaties, conform standaard bemonsteringsprotocollen (toplaag 0-10 cm). Daarnaast zijn er 3 bewaarde sedimentmonsters gebruikt. Tegelijkertijd is ook het oppervlaktewater bemonsterd, om een vergelijking te kunnen maken tussen oppervlaktewater en het resultaat van de CaCl₂-extractie. Naast deze vers bemonsterde sedimenten, zijn ook nog 4 sedimenten gebruikt die in het kader van ander onderzoek waren bemonsterd.

Tabel 3.1 Locaties en coördinaten van de monsters.

Locatie	coördinaten (X,Y)	beschrijving
Dordtse Biesbosch (DB)	(105.935; 418.834)	noordelijk deel
Stadsbuitengracht Utrecht (SU)	(137.335; 455.711)	
Slochtereiland (SE)	(124.812; 491.784)	oostelijk van het eiland
Utrechtse Vecht (UV)	(128.876; 464.933)	ter hoogte van Breukelen
Weurt (WT)*	niet exact bekend	(voormalige zandwinput met verontreinigde bagger)
Noordzeekanaal (NZK)*	niet exact bekend	
Dommel (DM)	niet exact bekend	

*Deze monsters zijn verzameld en gekarakteriseerd voor dit onderzoek, maar uiteindelijk niet gebruikt. Ze zijn wel gekarakteriseerd en deze resultaten zijn in dit rapport vermeld.

3.1.2 Karakterisering sediment

Alle sedimenten uit Tabel 3.1 zijn gekarakteriseerd. Daarvoor is een ontsluiting met HF uitgevoerd en vervolgens is een groot aantal elementen gemeten met een SPECTRO CIROS^{CCD} ICP-OES en met een Thermo element-2 HR-ICP-MS. Gemeten elementen zijn: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Y, Zn. Voor proef 1 wijkt de lijst op een enkel element af (zie bijlage 5), omdat deze monsters door WUR zijn geanalyseerd.

Totaal organisch koolstof (TOC) is gemeten met een LECO SC DR 134 elementair analyser (CS). Verder is met TGA (LECO TGA 601) het gehalte vocht, totaal koolstof en kalk bepaald. Korrelgrootteanalyse vond plaats met behulp van een Malvern 2000 mastersizer. Nadere informatie over analyse-instrumentarium is te vinden in bijlage 2.

Tabel 3.2 geeft eerst de algemene parameters. Het was de bedoeling om enkele lutumrijke en humusrijke monsters mee te nemen in het onderzoek. Dit is matig geslaagd, hoewel moet worden opgemerkt dat de Malvern mastersizer lagere lutumgehaltenes geeft dan de pipetmethode. De fractie kleiner dan 8 µm is beter vergelijkbaar met de lutumfractie volgens de pipetmethode. Op basis van die getallen blijken er wel enkele monsters tussen te zitten met een behoorlijk percentage lutum. Het organischestofgehalte varieert tussen 2 en 20%, hetgeen een redelijke range is. Vooral het Vechtmonster (UV) had weinig moeten zijn, maar is zeer zandig. Verder valt het hoge percentage kalk op in de Dordtse Biesbosch, maar dit werd ook in de tweede meting geconstateerd. Het wordt bovendien bevestigd door het Ca-gehalte.

Tabel 3.2 Algemene parameters en totaalgehalten in 7 sedimentmonsters (afkortingen zie Tabel 3.1).

Parameters*	DB	DM	NZK	SE	SU	UV	WT
fractie < 2 µm**	5,6	2,3	4,2	4,7	1,8	1,5	4,5
fractie < 8 µm**	18,1	10,2	16,7	24,6	9,2	6,6	17,3
fractie > 63 µm	24,0	73,7	47,5	23,2	73,9	86,0	60,0
% OC	2,3	6,6	1,2	11,5	4,4	1,2	1,9
% CaCO ₃	29	0,49	6,9	4,3	10	6,4	8,9
Ca (g/kg)	117	4,3	46	33	21	30	35
Fe (g/kg)	30	33	16	35	18	9,0	25
Na (g/kg)	5,0	2,2	11	6,5	5,0	5,1	6,1
P (g/kg)	2,0	3,1	0,59	1,6	3,3	0,54	1,2
S (g/kg)	2,6	1,9	5,7	20	3,8	1,4	2,1
micro-elementen							
As (mg/kg)	56,1	874	9,4	63,9	14,0	4,7	15,9
Ba (mg/kg)	802	236	277	340	466	283	524
Cd (mg/kg)	9,7	140	0,5	1,7	1,6	0,4	1,6
Cu (mg/kg)	145	76	23	95	82	27	48
Pb (mg/kg)	211	478	337	402	175	98	88
Zn (mg/kg)	937	2364	108	463	629	136	342

* De volledige lijst is vermeld in bijlage 3

** De korrelgrootteverdeling is bepaald met een Malvern 2000 mastersizer. Dit is niet gelijk aan de pipetmethode, die is voorgeschreven in de Rbk. Een beter vergelijkbare waarde kan worden verkregen door de fractie <8 µm van de Malvern te nemen. Daarom is deze toegevoegd aan de tabel.

De invloed van zout water is duidelijk zichtbaar in de macro-elementen in het Noordzeekanaal (NZK). Het hoge zwavelgehalte bij Slochtereiland (SE) wordt verklaard door de stort van zwavelhoudende afvalstoffen (o.m. zuurteer).

De verontreinigingsgraad van de monsters varieert sterk. NZK en UV zijn slechts licht verontreinigd, terwijl DB en DM hoge gehalten bevatten. M.n. het gehalte Cd en As in de Dommel is zeer hoog (10 keer interventiewaarde). Bij toetsing aan de normen van het Besluit bodemkwaliteit (Bbk) overschrijdt DM voor As, Cd en Zn de maximale waarde klasse B (= interventiewaarde). Daarbij is Ba (cf. recente ontheffing in het Bbk) niet getoetst. Toetsing van Ba geeft overschrijding van de maximale waarde klasse B voor DB en SU.

3.1.3 Analyses oppervlaktewater en extracten

Er zijn op de locaties die voor dit onderzoek bemonsterd zijn (DB, SE, SU, UV) naast sedimentmonsters ook oppervlaktewatermonsters genomen. De oppervlakte monsters zijn (abusievelijk) ongefiltreerd gemeten, terwijl dit voorgeschreven is voor normtoetsing en een betere vergelijking geeft met de resultaten van de CaCl_2 -extractie. De resultaten zijn vermeld in bijlage 4. Voor de klassieke verontreinigingen (Cd, Cu, Zn) is het oppervlaktewater van de Utrechtse Vecht het meest verontreinigd. Voor de minder bekende verontreinigingen (B, Li, Mo, V) scoort Slochtereiland het hoogst.

Tijdens de proeven zijn de pH en Eh bepaald met electrodes (Cole-Parmer). De gecentrifugeerde en gefiltreerde extracten zijn aangezuurd en vervolgens 2 keer verdund. De monsters van proef 1 zijn op de ICP-MS van WUR geanalyseerd. Alle overige analyses zijn door het BGS-lab van Deltares/TNO uitgevoerd. Dat betreft analyses van DOC, DIC en elementen op ICP-OES als ICP-MS. Gemeten elementen zijn: Totaal Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cl, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na Ni, P, Pb, S, Si, Sb, Sr, U, V, Zn.

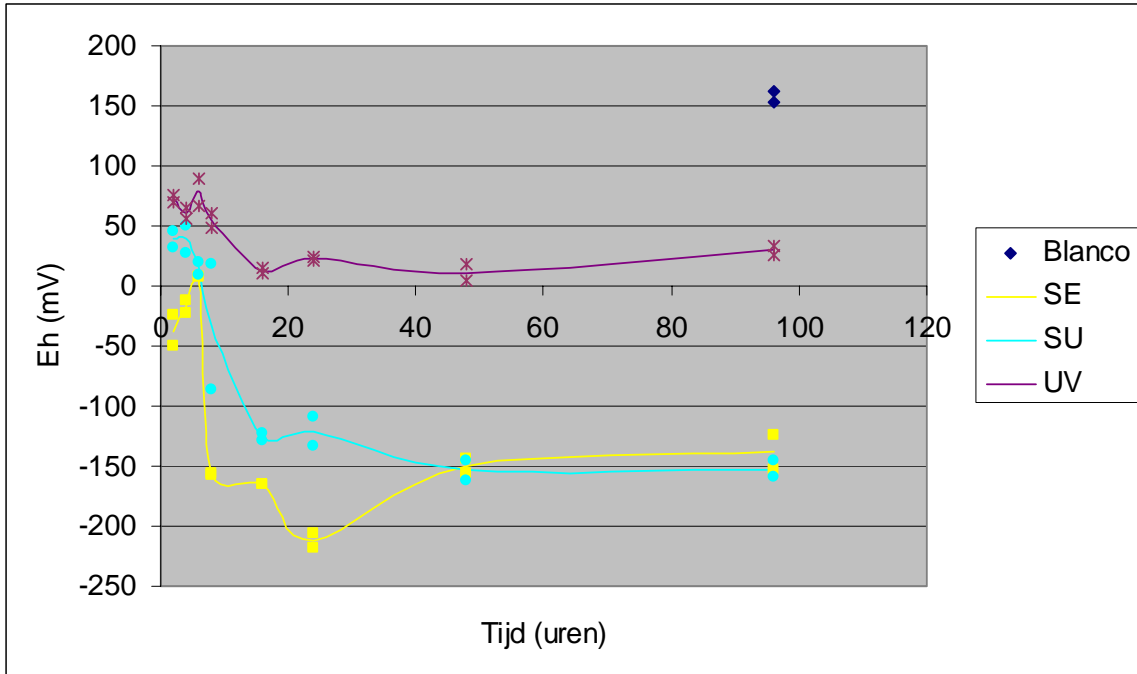
3.2 Proef 1: nat sediment 2 uur schudden in gesloten buizen

3.2.1 Proefopzet proef 1

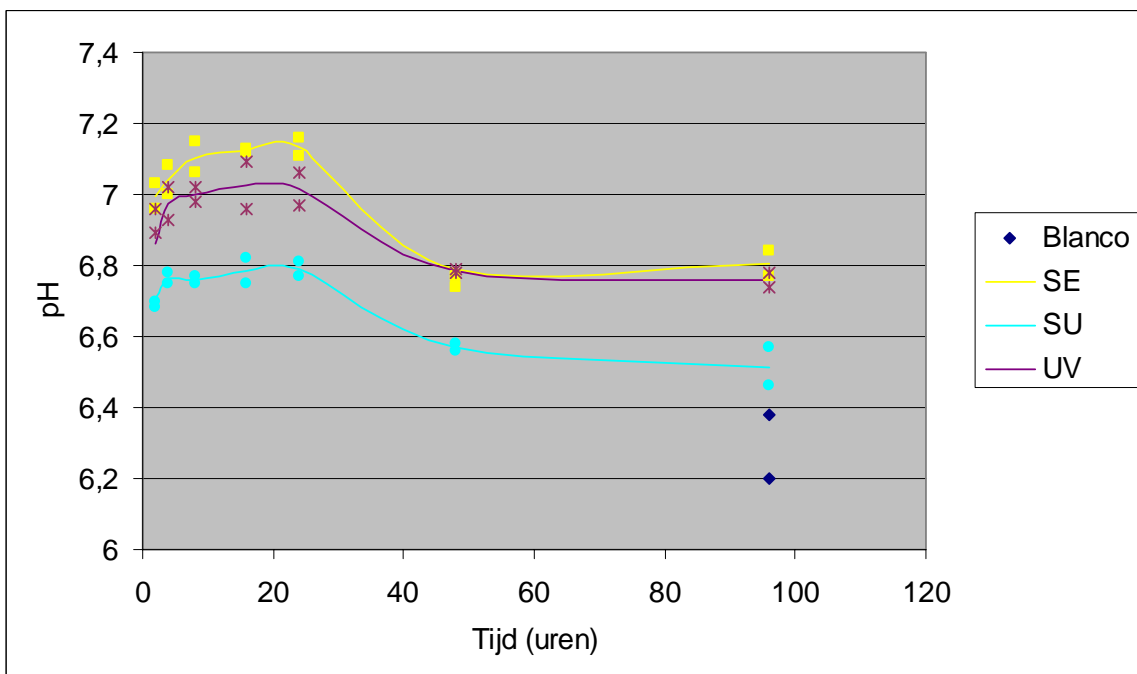
Bij de uitvoering van de experimenten zal zoveel mogelijk aangesloten worden bij gangbare methoden en materialen die in routinelabs worden gebruikt. Tevens fungeert het meest recente RIZA-protocol (zie Bijlage 1) als uitgangspunt, uiteraard met de genoemde aanpassingen (verlaging van de concentratie CaCl_2 van 0,01 M naar 0,0025 M en variatie in schudtijd). Het doel van proef 1 is om te bepalen of het variëren van de schudtijd effect heeft op het resultaat. Er is een experiment uitgevoerd met 3 verse sedimenten (SE, SU en UV) in duplo waarin de schudtijd varieerde.

3.2.2 Resultaten proef 1

Tijdens het experiment zijn de redoxpotentiaal en de pH gemeten. Bovendien is opgelost organisch (DOC) en anorganisch (DIC) koolstof gemeten. Figuur 3.1 toont dat de redoxpotentiaal na 6 tot 8 uur een scherpe daling vertoont, zeker in de sedimenten met wat meer organische stof. Het is een bekend fenomeen dat het fysieke effect van het schudden leidt tot ontsluiting van de reactieve bodemdeeltjes, waaronder organisch stof. Het chemisch zuurstofverbruik neemt dan snel toe vooral vanwege de oxidatie van ferri-verbindingen, sulfide (pyriet) en nitrificatie. Na ca. 20 uur volgt een pH-daling (Figuur 3.2).

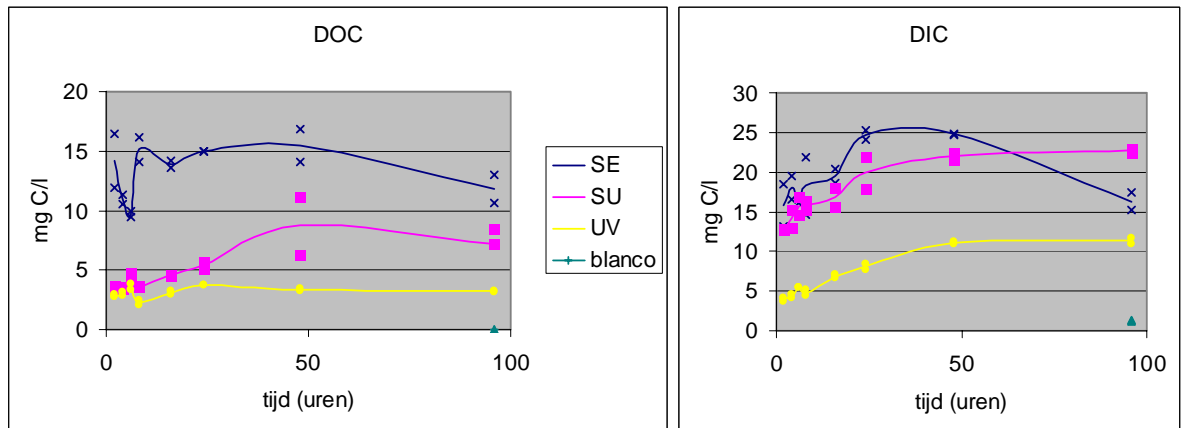


Figuur 3.1 De redoxpotentiaal op verschillende tijdstippen. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.



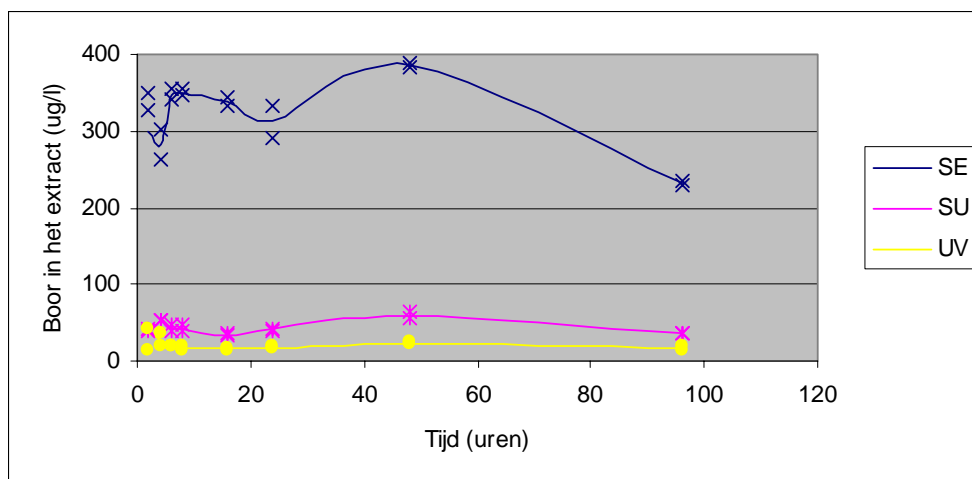
Figuur 3.2 De pH op verschillende tijdstippen. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.

De opgeloste koolstoffracties zijn weergegeven in Figuur 3.3. De DOC-concentratie is constant gedurende de proef. De (bi)carbonaatconcentraties (aangeduidt door DIC) nemen toe als gevolg van het in oplossing gaan van kalk dat door schudden wordt ontsloten van de sediment matrix.



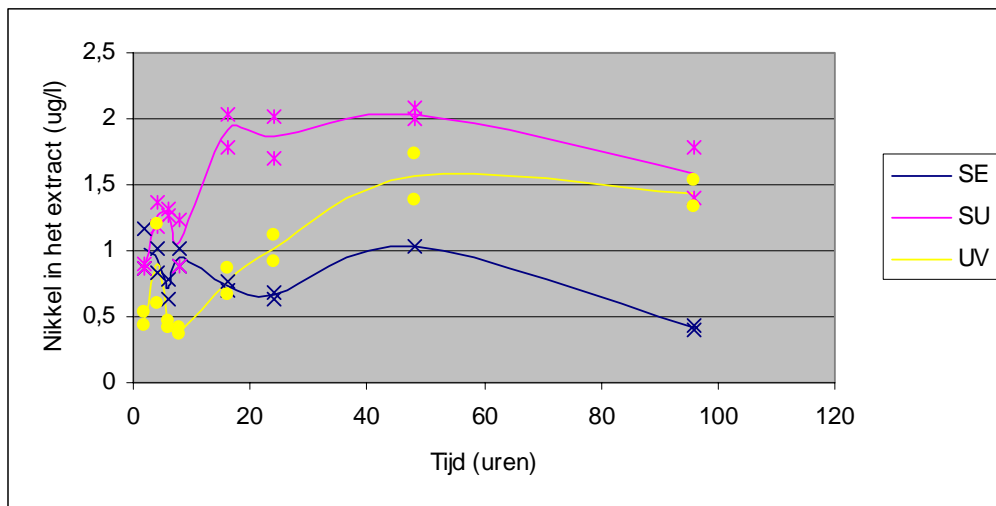
Figuur 3.3 DOC- en DIC-concentraties op verschillende tijdstippen. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.

Bovenstaande figuren geven duidelijk aan dat er op deze termijn geen stabiele oxidische omgeving ontstaat in de buizen. Dit wordt ondersteund door overig geanalyseerde stoffen. Enkele elementen lijken betrekkelijk ongevoelig voor de schudtijd. Een voorbeeld is boor (Figuur 3.4). Voor boor wordt wel een duidelijk verschil gevonden tussen de monsters. SE bevat veruit het meeste boor, maar overschrijdt niet het MTR (MTR = 650 $\mu\text{g/l}$). Een vergelijkbaar gedrag, zij het niet altijd even consequent, wordt geconstateerd voor Al, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mo, Pb en V.



Figuur 3.4 De concentratie boor op verschillende tijdstippen. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.

Een aantal metalen vertoont voor SU en UV een stijging ergens tussen de 8 en 48. Dit wordt geïllustreerd voor Ni in Figuur 3.5.



Figuur 3.5 De concentratie nikkel op verschillende tijdstippen. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.

Tabel 3.3 geeft een overzicht van de trends in de tijd voor alle elementen. Elementen die voornamelijk onder de detectiegrens lagen zijn in deze tabel buiten beschouwing gelaten.

Tabel 3.3 Een overzicht van de trends in de tijd per metaal.

Trend	Elementen
vlak	Al, B, Ba, Cl, Cr, Cu, Li, Mg, Mo, Pb, V
stijging	As, (niet voor UV), Ca, Co (niet voor SE), Mg (niet voor UV), Ni, P, S, Si, Sr, Zn
onduidelijk	Fe, U,

3.2.3 Conclusies proef 1

De conclusie van proef 1 is dat er binnen de gekozen tijdspanne geen stabiele aerobe condities zijn bereikt en dat de metaalanalyses geen eenduidig beeld laten zien. In de tijd lijkt er een stabiele tot stijgende concentratie zichtbaar te zijn. De uitkomsten van proef 1 leidden tot aanpassing van het onderzoek. Eerst zijn enkele kleinere experimenten uitgevoerd, om te komen tot stabiele aerobe condities.

3.3 Proef 2a: zwenken van suspensies in open erlenmeyers

3.3.1 Proefopzet proef 2a

In proef 1 trad een sterke verlaging van de redoxpotentiaal op, veel sterker dan verwacht. Daarom is het onderzoek na de eerste proef aangepast. Er is een aantal kleine proeven gedaan om de condities tijdens het experiment beter onder controle te krijgen. De volgende aspecten zijn achtereenvolgens onderzocht:

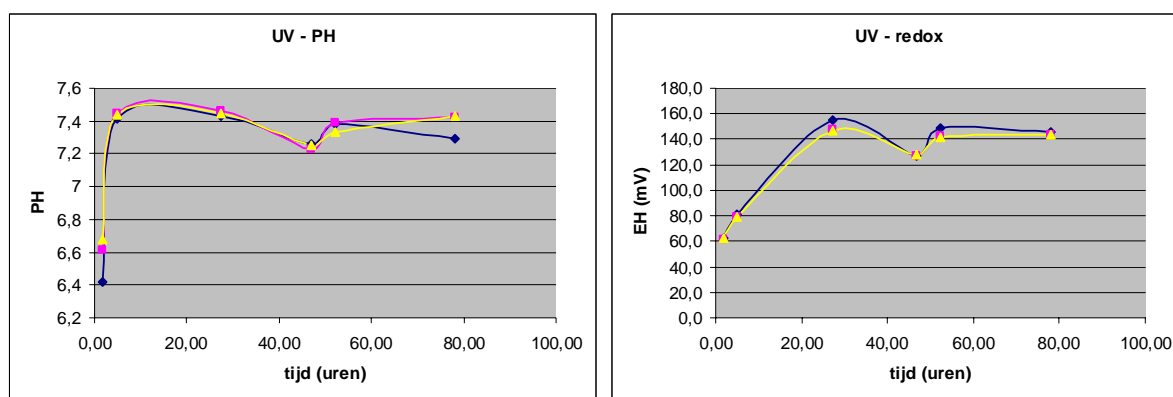


In proef 2a is getracht de beschikbaarheid van zuurstof tijdens het experiment verhogen door te schudden in open erlenmeyers die rechtstandig gezwenkt werden (zie bovenaanzicht op de foto).

De proef werd in triplo uitgevoerd. Behalve de schudmethode werd proef 2a zoveel mogelijk uitgevoerd volgens het protocol in bijlage 1. Wel moest bij langere schudtijden (> 24 uur) de vloeistof aangevuld worden met bidest vanwege verdamping. Verder werd aan het einde van de proef de suspensie overgeschonken in een centrifugebuis. Hierbij bleef wat materiaal achter, maar dit is voor de evenwichtinstelling geen probleem. Proef 2a is uitgevoerd met DB, SE, SU en UV. In proef 2a is alleen de pH en redoxpotentiaal gemeten, omdat deze metingen goedkoop en direct beschikbaar zijn. Bovendien kunnen meerdere metingen in dezelfde erlenmeyer plaatsvinden.

3.3.2 Resultaten proef 2a

De volledige resultaten van heel proef 2 zijn te vinden in bijlage 6. De foto in paragraaf 3.3.1 toont de opstelling van proef 2a. In eerste instantie is in de open erlenmeyers alleen Eh en pH gemeten. Figuur 3.6 geeft de resultaten voor sediment UV. In tegenstelling tot de eerste proef stijgt de redoxpotentiaal gedurende de proef. In alle sedimenten werd een Eh tussen de 120 en 160 mV bereikt. De pH laat in sedimenten DB en UV een snelle stijging zien van ca. 0,5 pH-eenheid. Voor SU stijgt de pH slechts 0,1 eenheid en voor SE daalt de pH 0,1 tot 0,3 eenheid. In enkele aanvullende series (op verschillende dagen ingezet en gemeten) wordt dit beeld bevestigd: De Eh stijgt gedurende een etmaal en wordt daarna constant. De pH is na ca. 4 uur op een min of meer constant niveau. Na ca. 40 uur gaan de waarden meer variëren.



Figuur 3.6 pH en Eh in de tijd voor sediment Utrechtse Vecht. De verschillende lijnen geven de triplo-metingen weer.

3.3.3 Conclusies proef 2a

De methode met open erlenmeyers werkt doeltreffend, maar is niet de meest gebruiksvriendelijke methode. Het vereist erlenmeyers en een schudmachine die kan zwenken. Bovendien is de methode wat gevoeliger voor verontreiniging vanuit de lucht en voor verdamping. Dit was reden om met een aangepaste versie van gesloten buizen te werken, namelijk door meer lucht in de buizen te laten (dus minder vol) en door het toegevoegde water vooraf te beluchten.

3.4 Proef 2b: buizen met meer *head space* en belucht water

3.4.1 Proefopzet proef 2b

De uitvoering in open erlenmeyers is bewerkelijker dan in centrifugebuizen. Als de hoeveelheid lucht in de buis (*head space*) groter zou zijn en de hoeveelheid sediment kleiner kan mogelijk voorkomen worden dat de redoxpotentiaal gaat dalen.

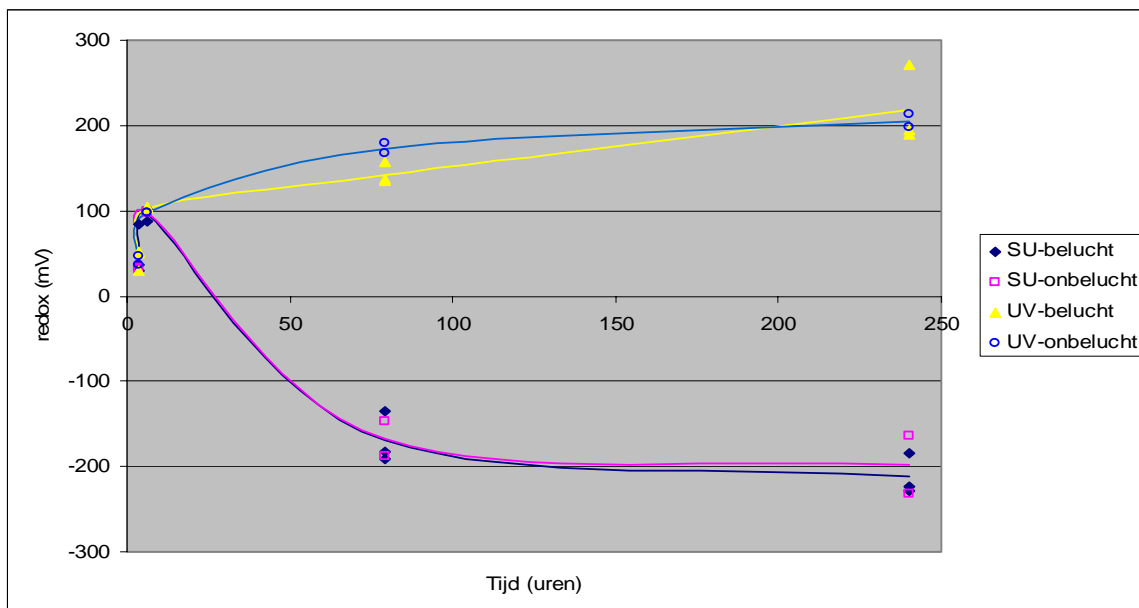
Voor de sedimenten SU en UV beoordeeld of een aanpassing in de proef in gesloten 50 ml-buizen mogelijk zou zijn. Nadeel van deze optie is dat er minder analysevloeistof overblijft. In plaats van 4 gram sediment en 40 ml CaCl_2 -oplossing is gewerkt met respectievelijk 3 gram en 30 ml. Verder was de uitvoering exact volgens proef 1.

Behalve de mogelijkheid om met meer *head space* extra zuurstof te introduceren, is proef 2b ook uitgevoerd met een CaCl_2 -oplossing die vooraf met lucht is doorborreld. De reden hiervoor is de snelle stijging van de Eh in proef 2a in het begin. Er werd verondersteld dat zuurstof in het begin van de proef beperkend is, omdat het milli-Q water dat wordt gebruikt voor het maken van de CaCl_2 -oplossing te weinig zuurstof zou bevatten.

3.4.2 Resultaten proef 2b

Figuur 3.7 toont aan dat ook meer *head space* in een buis onvoldoende zuurstof levert in het SU-monster. Dit leidt tot een daling van de redoxpotentiaal, terwijl deze in het UV monster licht stijgt, vergelijkbaar met de erlenmeyerproef (2a). Dit zou te maken kunnen hebben met de omzetting van sulfide in sulfaat en Fe^{2+} in Fe^{3+} . De gehalten Fe en S kunnen indicatief zijn voor de hoeveelheid omzetting. De gehalten van Fe en S zijn in SU resp. 18 en 3,7 g/kg en in UV resp. 9 en 1,4 g/kg. De hogere gehalten Fe en S in SU komen overeen met de sterkere daling van de redoxpotentiaal.

In Figuur 3.7 is ook te zien dat het starten met belucht water geen effect heeft ten opzichte van onbelucht water.



Figuur 3.7 Eh op verschillende tijdstippen voor sedimenten SU en UV met toevoeging van vooraf belucht of niet-belucht water. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.

3.4.3 Conclusies proef 2b

Proef 2b geeft geen alternatief voor open erlenmeyers. Vooraf beluchten van water helpt niet en ook met meer *head space* werd niet voor alle sedimenten een aerob systeem gecreëerd. De enige optie die overbleef om toch met gesloten buizen te werken, was vooraf het sediment te drogen. Daarom is proef 2c uitgevoerd.

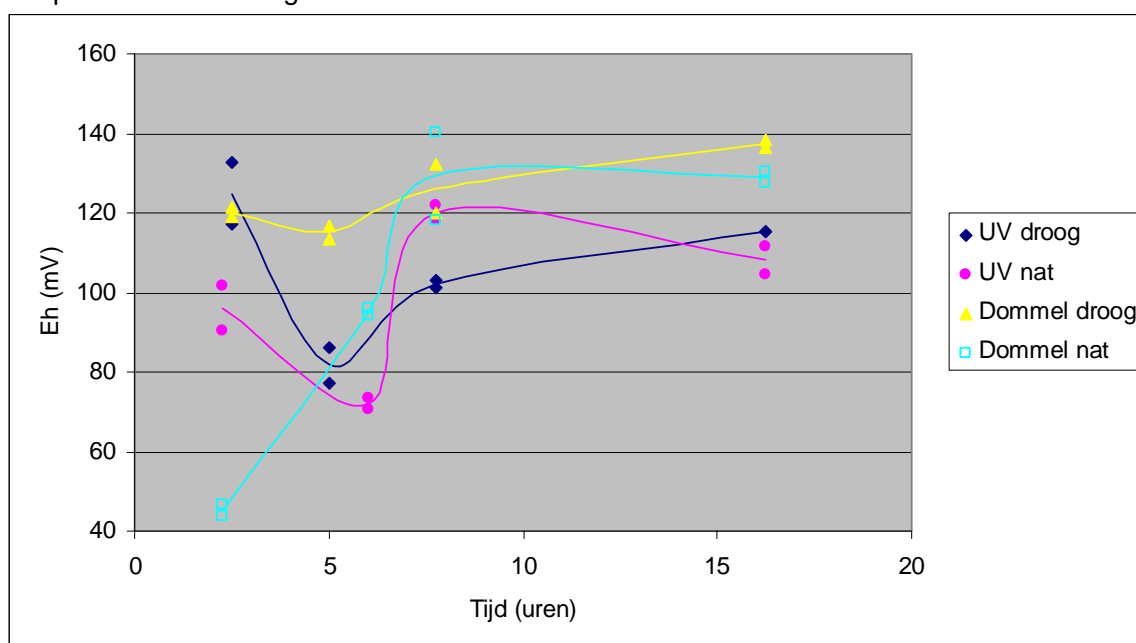
3.5 Proef 2c: nat versus gedroogd sediment

3.5.1 Proefopzet proef 2c

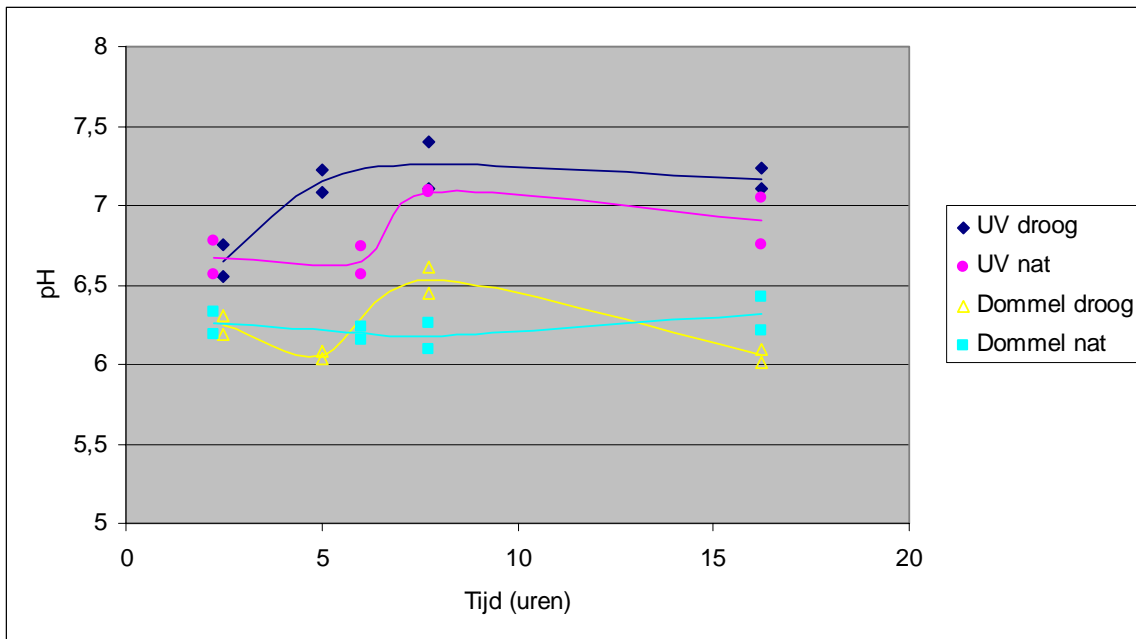
Voor proef 2c zijn gedroogde monsters (gedroogd bij 105°C) geschud in gesloten buizen en ter vergelijking zijn natte sedimenten gezwenkt in open erlenmeyers. In beide monsters is op verschillende tijdstippen (2, 5, 8 en 16 uur) de pH en Eh gemeten. De tijdstippen 2, 5 en 8 uur zijn in dezelfde buis gemeten en voor het tijdstip 16 uur is een apart monster ingezet (om 17.00 uur) en de volgende dag na 16 uur bemonsterd. Alle experimenten zijn in duplo uitgevoerd.

3.5.2 Resultaten proef 2c

Figuur 3.8 toont de redoxpotential in de erlenmeyers met natte en gedroogde sedimenten. Zowel voor de gedroogde als de natte sedimenten is de Eh in de eerste uren niet stabiel. Na 8 uur lijkt er meer stabiliteit op te treden. Dit geldt niet alleen voor de redoxpotential, maar ook voor de pH (zie Figuur 3.9). Uit proef 1 is echter gebleken dat voor sommige elementen er een duidelijk verschil is tussen extractie van gedroogd en nat materiaal (Co, Mn, Ni, U, V). Daarom kan de keuze voor gedroogd of nat sediment niet alleen gemaakt worden op basis van pH- en redoxmetingen.



Figuur 3.8 Eh op verschillende tijdstippen voor sedimenten UV en DM. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.



Figuur 3.9 pH op verschillende tijdstippen voor sedimenten UV en DM. De meetwaarden zijn als punten weergegeven en de lijnen verbinden de gemiddelde meetwaarden.

3.5.3 Conclusies proef 2c

De variatie in deze deelproef (ook tussen de duplo's) is groter dan verwacht, maar het tijdstraject is wel het traject waarin het moeilijk is om stabiele resultaten te krijgen. In elk geval is er geen duidelijk verschil te zien tussen gedroogde sedimenten in gesloten buizen en natte sedimenten in open erlenmeyers. Op basis van proef 2a en 2c is gekozen voor een slotproef (proef 3), waarin 20 uur is geschud met gedroogde sedimenten in gesloten buizen en natte sedimenten in open erlenmeyers. In deze proef zijn ook alle metalen gemeten

3.6 Proef 3: nat en gedroogd sediment 20 uur schudden

3.6.1 Proefopzet proef 3

Op basis van de resultaten van proef 2 (zie paragraaf 3.3 tot en met 3.5) is besloten om zowel gedroogd materiaal (bij 105°C gedroogd) in afgesloten buizen als nat materiaal in erlenmeyers mee te nemen in de laatste proef. Er is 20 uur geschud en de proef is in triplo uitgevoerd. De proef is uitgevoerd met sedimenten DM, SE, SU en UV.

3.6.2 Resultaten proef 3

De resultaten van proef 3 zijn te vinden in bijlage 7. In proef 3 is 20 uur geschud. In proef 1 was op 16 en 24 uur een monster genomen. Om voor proef 1 ook meetpunten op 20 uur te krijgen is het gemiddelde van 16 en 24 uur genomen. Daardoor was het mogelijk om drie proeven met elkaar te vergelijken:

- gesloten buizen met nat sediment: nat dicht (proef 1)
- open erlenmeyers met nat sediment: nat open (proef 3)
- gesloten buizen met droog sediment: droog dicht (proef 3)

In de grafieken is proef 1 steeds als vergelijking meegenomen. Sediment DM is alleen in proef 3 meegenomen, dus daarvoor kon geen vergelijking worden gemaakt met de extractie van nat sediment in dichte buizen.

Spreiding van de resultaten in proef 3

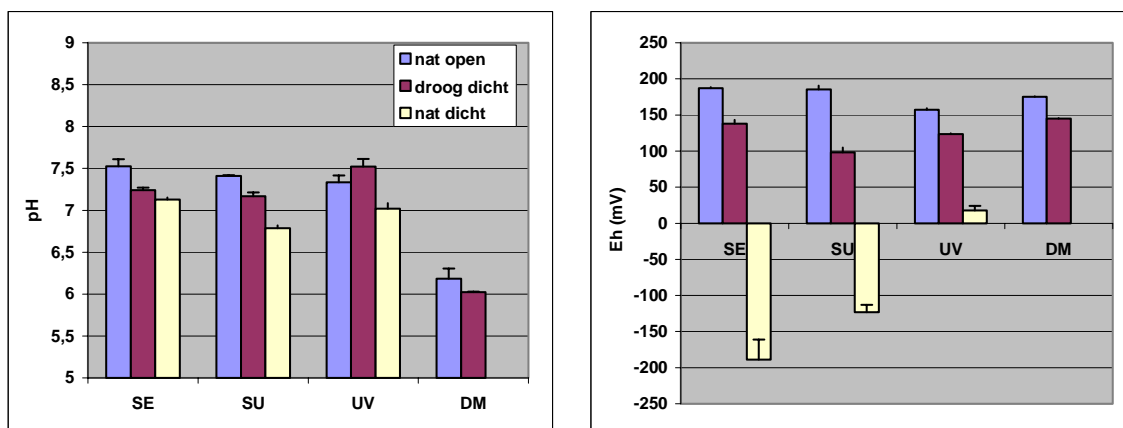
Proef 3 is volledig in triplo uitgevoerd. De spreiding binnen de triplo's was voor nat open en droog dicht orde van grootte gelijk. Tabel 3.4 geeft voor nat open de standaarddeviatie weer als percentage van de gemiddelde waarde per element:

Tabel 3.4 Gemiddelde standaarddeviatie voor 4 sedimenten (methode nat open) per element als percentage van de gemiddelde waarde (n=12)

categorie	Elementen
Standaarddeviatie < 5% van het gemiddelde	Ca, Cl, Li, Na, Sc, Sr,
Standaarddeviatie 5-10% van het gemiddelde	B, Ba, Co, K, Mg, P, S, Si, Sb, As
Standaarddeviatie 10-25% van het gemiddelde	Al, Mn, Ni, Mo, Cd, U, V, Cr, Zn
Standaarddeviatie 25-50% van het gemiddelde	Fe, Pb, Cu

pH en redoxpotentiaal

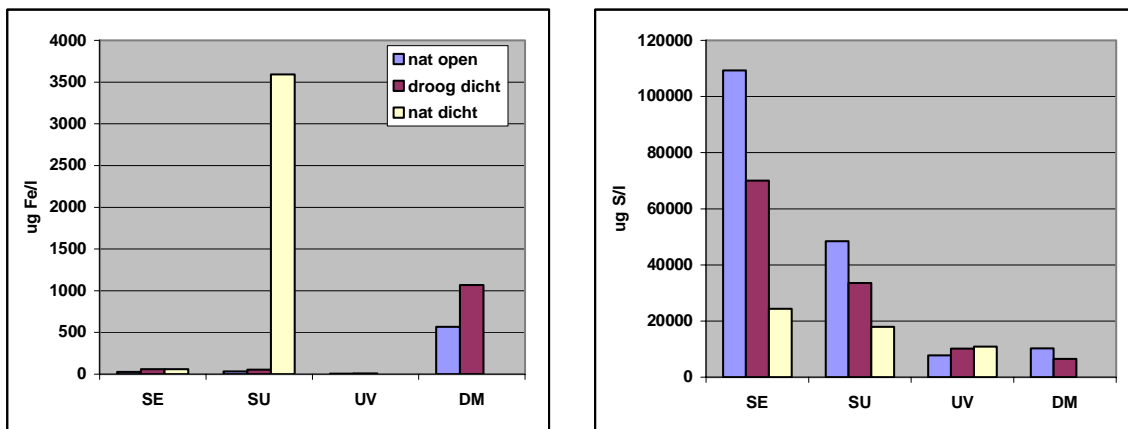
Figuur 3.10 geeft twee basisparameters weer: pH, Eh. Voor de pH zijn de verschillen niet erg groot. De dichte buizen met nat sediment geven een iets lagere pH. In alle gevallen heeft de eind pH een realistische waarde. Voor de Eh zijn de verschillen een stuk groter. Zoals in paragraaf 3.2 is beschreven, daalt de Eh in de dichte buizen met nat sediment. Het probleem van een dalende redoxpotentiaal is grotendeels opgelost als het sediment eerst wordt gedroogd, maar de open erlenmeyers met nat sediment geven de hoogste Eh. Continu contact met de lucht blijkt dus noodzakelijk om aerobe omstandigheden te creëren.



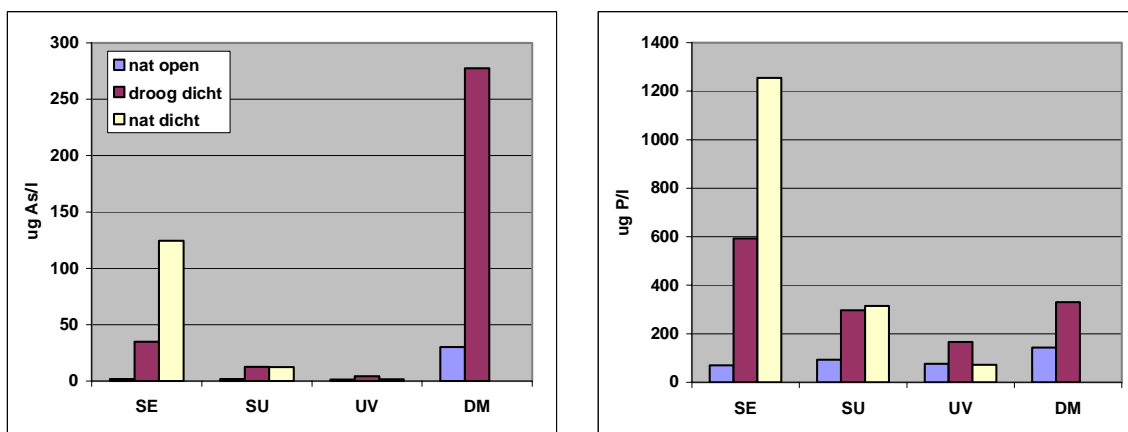
Figuur 3.10 pH en Eh gemeten na 20 uur in verschillend uitgevoerde extracties. De foutenbalken geven 1 keer de standaarddeviatie weer.

De Eh-metingen worden ondersteund door redoxgevoelige elementen zoals Fe en S (Figuur 3.11). S in de oplossing is vooral sulfaat dat vrijkomt bij de oxidatie van sulfides. Het is daarom logisch dat in de meest aerobe systemen de hoogste concentraties S voorkomen (blauwe balken). Fe lost juist op onder anoxische omstandigheden. De verwachting was dat hoge Fe gemeten zouden worden in zowel SE als SU, maar dit is alleen het geval in SU. Mn, dat zich vergelijkbaar gedraagt als Fe, geeft wel in beide sedimenten een veel hogere waarde in de gesloten buis met nat sediment.

Andere elementen die gerelateerd kunnen worden aan de redoxpotentiaal zijn As, P, Si en U, die een hogere concentratie geven bij lagere redoxpotentiaal. Het omgekeerde gebeurt ook: Ba en Sr geven juist een hogere concentratie bij een hogere redoxpotentiaal. Verder toont Figuur 3.11 ook dat de Fe-concentraties in sediment DM veel hoger zijn voor de behandelingen nat open en droog dicht.



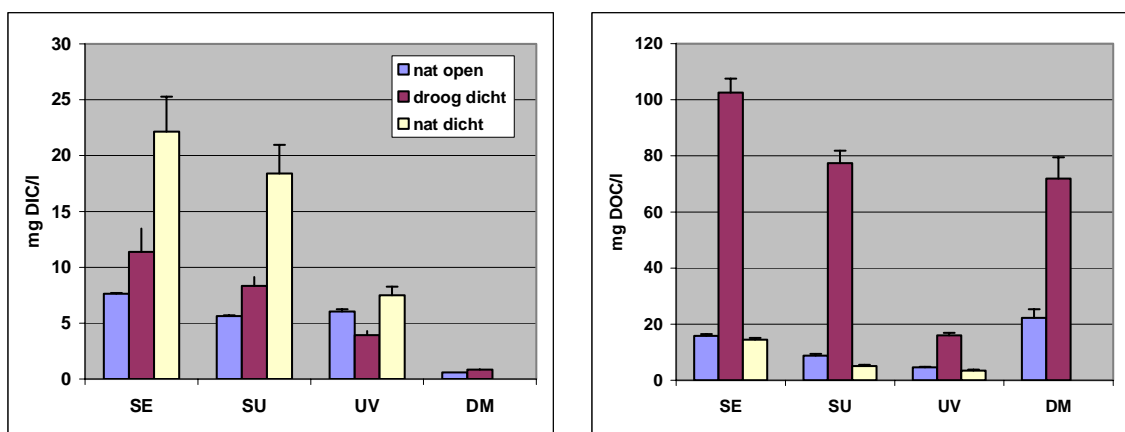
Figuur 3.11 Fe en S gemeten na 20 uur in verschillend uitgevoerde extracties.



Figuur 3.12 As en P gemeten na 20 uur in verschillend uitgevoerde extracties.

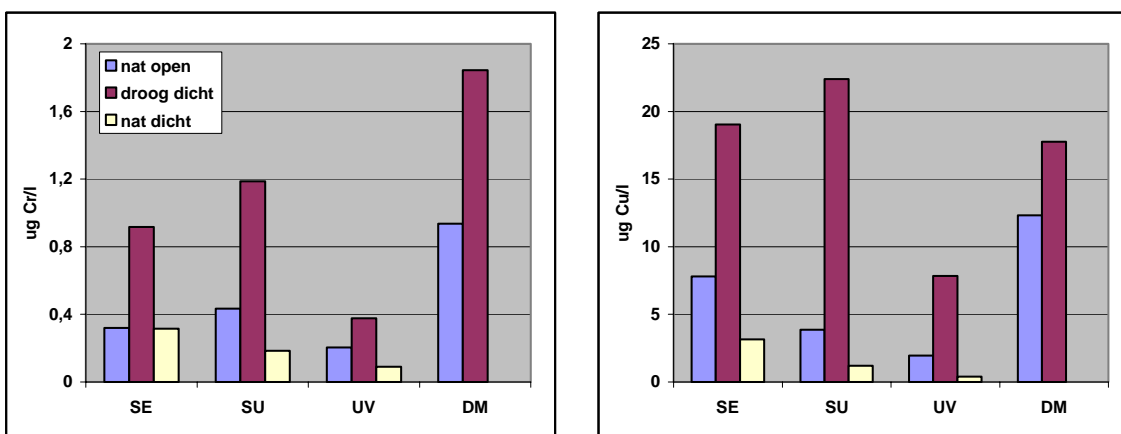
Koolstof

Figuur 3.13 toont de concentraties opgelost anorganisch koolstof (DIC), opgelost organisch koolstof (DOC). De opgeloste koolstofconcentraties in het extract laten grote verschillen zien. Waar in de afgesloten buizen met nat sediment een hoge bicarbonaatconcentratie ontstaat, is dit in de andere extracties veel minder het geval. Verder onderscheidt het Dommel monster zich met zeer lage DIC-concentraties. Dit is logisch omdat Dommelsediment een lagere pH heeft en nauwelijks kalk bevat. Verder blijkt uit Figuur 3.13 dat drogen een sterke invloed heeft op de organische stof. Sediment bevat relatief veel gemakkelijk afbreekbaar organische stof. Bij blootstelling aan lucht wordt dat materiaal afgebroken tot kleinere verbindingen die in een daaropvolgende schudproef gedeeltelijk als DOC worden teruggevonden. Dit proces zal onder natuurlijke omstandigheden niet plaatsvinden. Het is wel mogelijk dat in luchtdroge monsters (bijv. bij 30°C) het effect minder groot is, maar ook daar is een verhoging van DOC te verwachten.



Figuur 3.13 DIC en DOC gemeten na 20 uur in verschillend uitgevoerde extracties. De foutenbalken geven 1 keer de standaarddeviatie weer.

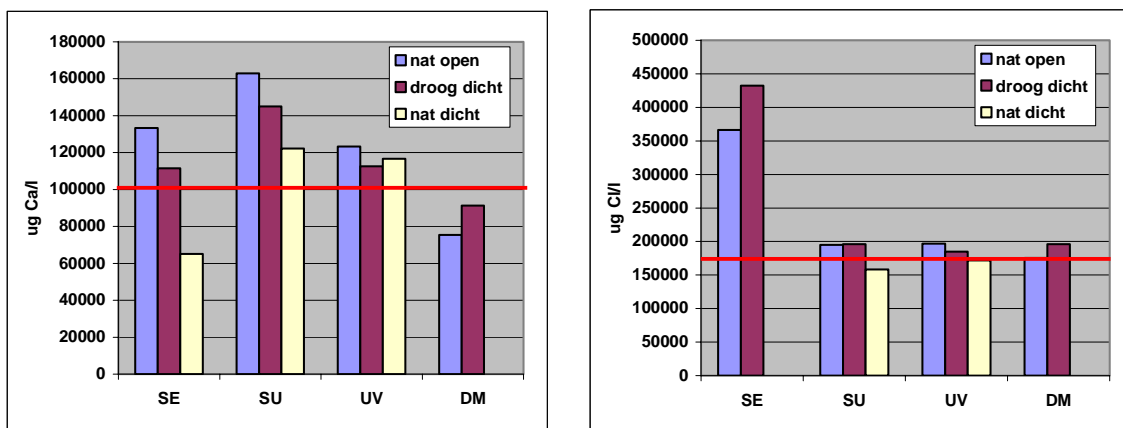
De verhoogde DOC-concentraties hebben effect op metalen die sterk binden aan organische stof. Figuur 3.14 geeft dit effect weer voor Cu en Cr, maar dit geldt ook voor: Cd, Co, Mo, Ni, Sb, V en Zn. Voor deze stoffen geldt tevens dat de extractie met nat sediment in open erlenmeyers hogere concentraties geeft dan in gesloten buizen. Alleen voor Co en Mo is het verschil tussen open of gesloten buizen onduidelijk.



Figuur 3.14 Cr- en Cu-concentraties in de verschillende extracties.

Zoutsterkte

De zoutsterkte is ten opzichte van de tot nu toe gebruikte methode verlaagd van 0,01 M CaCl_2 naar 0,0025 M CaCl_2 . Figuur 3.15 laat zien dat de concentraties Ca licht varieert afhankelijk van de methode en het sediment. Voor chloride geldt dat veel minder, behalve dat in SE een flinke hoeveelheid NaCl aanwezig is (natrium laat namelijk ook sterk verhoogde concentraties zien). Dit hoort niet in het Noord-Hollands kanaal. Zoute kwel lijkt niet zo waarschijnlijk. Het moet een eigenschap van de verontreiniging zijn. Slochtereiland werd namelijk tot de zeventiger jaren van de vorige eeuw gebruikt als stortplaats voor industrieel en chemisch afval. Een van deze afvalproducten bevat waarschijnlijk veel zout.



Figuur 3.15 Concentraties Ca en Cl in de verschillende extracties. De rode lijnen geven de toegevoegde concentraties (0,0025 M Ca en 0,005 M Cl) weer. SE-nat-dicht is niet weergegeven omdat de concentraties boven het bereik van de meetserie lagen (>350 mg/l).

Overige elementen

Er blijven enkele elementen over waarvan het gedrag niet gerelateerd kan worden aan de redoxpotentiaal of aan DOC. Voor B, Li, K, Na, Cl en Al heeft de extractiemethode weinig invloed op de resultaten.

3.6.3 Conclusies proef 3

De methode in gesloten buizen laat voor zowel nat als gedroogd sediment ongewenste effecten zien. Na het drogen van sediment is de DOC-concentratie in het extract veel hoger en bij het schudden van nat sediment wordt de redoxpotentiaal na verloop van tijd lager. Dat leidt tot de conclusie dat het schudden in open erlenmeyers de voorkeur geniet.

4 Discussie

4.1 Theoretisch kader

Het onderzoek toont aan dat schudproeven met sediment zorgvuldig beoordeeld moeten worden om tot een goede interpretatie te komen. De primaire vraag is op welke manier de waterbodem de oppervlaktewaterkwaliteit en de ecologie beïnvloedt.

De waterbodem is weliswaar grotendeels anaeroob, maar het aerobe top laagje is zeer belangrijk bij de interactie tussen de waterbodem en het oppervlaktewater. Dit wordt geïllustreerd door het vrijkomen van veel fosfaat als er onderin de waterkolom zuurstoftekort ontstaat. Het ijzergebonden fosfaat in die paar millimeter aerobe toplaag komt vrij en leidt tot sterke toename van de fosfaatconcentratie in oppervlaktewater. In de normale situatie bevat de waterkolom voldoende zuurstof en wordt de afgifte van fosfaat sterk gelimiteerd door vastlegging in de grenslaag. Een anaerobe poriewatermeting kan dus een andere concentratie aangeven dan de concentratie die beschikbaar is voor nalevering uit de waterbodem en voor effecten op organismen.

Ook de (waterbodem)ecologie bevindt zich in belangrijke mate in de grenslaag. Bodembewonende organismen halen zuurstof en voedsel uit de aerobe waterlaag vlak boven het sediment of oxideren hun omgeving door actieve en passieve ventilatie.

Zowel voor de interactie tussen bodem en water als voor de interactie tussen bodem en organismen geldt, dat de waterfase in geoxideerd sediment een betere indicator is dan anaeroob poriewater. Dat betekent dat een extractie van nat sediment in een gesloten buis niet voldoet, omdat na korte tijd zuurstoftekort ontstaat met daling van de redoxpotential als gevolg.

4.2 Voorkeursmethode voor de aerobe extractie

De centrale vraag in dit onderzoek is hoe een eenvoudige en betrouwbare aerobe extractie eruit ziet. Zowel een extractie met nat sediment in open erlenmeyers als een extractie met gedroogd sediment voldoen aan het criterium van een aerobe extractie. Echter, in de extracties met gedroogd sediment werden verhoogde DOC-concentraties gemeten. Deze verhoogde DOC-concentratie had sterke effecten op de concentraties van veel metalen. De DOC-gebonden fractie maakt namelijk deel uit van het analyse-extract. Aangezien een dergelijke verhoging van DOC in het veld niet zal voorkomen, heeft het drogen van sediment niet de voorkeur.

Het nat schudden in open erlenmeyers lijkt het dichtst bij de praktijk te blijven: een simulatie van anaeroob sediment dat op het grensvlak aeroob wordt. De spreiding van de data varieert per element, maar is in het algemeen acceptabel. Verder is de methode, hoewel niet standaard, goed uitvoerbaar. De schudtijd van 20 uur is gebaseerd op pH en Eh-metingen. Die geven aan dat na 20 uur redelijk stabiele condities zijn bereikt. Hoewel bijna alle processen die spelen de redoxpotential en/of de pH beïnvloeden, is het toch verstandig om te checken of ook de metalen een stabiele waarde geven na 20 uur. Indien dat laatste het geval is, kan in elk geval gesteld worden dat de methode past bij de visie op beschikbaarheid van verontreinigingen in sediment en analytisch reproduceerbare resultaten geeft.

De belangrijkste vraag die overblijft is of deze methode daadwerkelijk gerelateerd kan worden aan effecten in de praktijk.

Hiervoor is praktijkervaring nodig op monsters waarvan veel gegevens bekend zijn en waar (eventueel achteraf) deze nieuwe CaCl_2 -extractie ook is uitgevoerd. Dit kunnen veldmonsters zijn, maar gebruik van SOFIE-cellen zou ook een mogelijkheid zijn. Deze vraag valt echter buiten dit onderzoek.

4.3 Rapportagegrenzen

Vanwege het routinematige karakter van deze bepaling moeten de benodigde rapportagegrenzen haalbaar zijn voor routine labs. Als de vereiste rapportagegrenzen worden ingevoerd in OMEGA, het model voor voorspelling van ecologische effecten, mag dat niet leiden tot een overschrijding van het criterium. De rapportagegrens mag maximaal 1% PAF opleveren voor elke individuele stof. Momenteel wordt door de Waterdienst gewerkt aan een update van de PAF-curves. Aangezien de nieuwe PAF-curves nog niet beschikbaar zijn is het in dit stadium lastig om de vereiste rapportagegrenzen te bepalen. In elk geval geeft deze methode 5 keer lagere rapportagegrenzen (extract wordt 2 keer i.p.v. 10 keer verdund). Signalen vanuit laboratoria geven aan dat de moderne apparaten onverdund geanalyseerd kan worden en dat daardoor een 10 keer lagere rapportagegrens gehaald kan worden ten opzichte van de huidige methode.

4.4 Geschiktheid van de methode voor verschillende elementen

De methode is analytisch geschikt voor alle elementen, maar indien elementen een heel specifiek speciatiegedrag hebben, geeft de totale concentratie in oplossing onvoldoende informatie over de mogelijke toxische effecten. As en Cr kennen bijvoorbeeld verschillende valenties, waarvan de ene veel toxischer is dan de andere. Dat geldt ook voor Hg en Sn waar de organische vorm (methylkwik, TBT) toxischer is. Het is daarom niet aan te raden om de CaCl_2 -extractie als routinemethode in te zetten voor deze elementen.

4.5 Nadere beschouwing van gemeten Kd's

In de handreiking beoordeling waterbodems wordt de CaCl_2 -methode voor meerdere risicoberekeningen gebruikt. De belangrijkste rol is dat de meting in het extract de standaardpartitievergelijking (met behulp van Kd's) vervangt. In dit onderzoek is de sediment-specifieke Kd in alle sedimenten bepaald. Voor nutriënten is nog weinig ervaring met beschikbaarheidsmethodieken. Mogelijk zou de CaCl_2 -extractie daar ook een rol in kunnen spelen.

Tabel 4.1 Gemiddelde log Kd's (L/kg) afgeleid uit de methode nat sediment in erlenmeyers (nat open) in dit onderzoek en eerder bepaalde log Kd's.

Metaal	log Kd nat open (SU, SE, UV)	log Kd nat open (DM)	log Kd OMEGA 6.0	log Kd (gemidd. Vink en De Weert, 2009)
Arseen	4,2	4,5	3,8	3,3
Cadmium	4,5	4,5	4,9	4,6
Chroom	5,2	4,6	5,3	4,3
Koper	4,2	3,8	4,5	4,3
Nikkel	4,2	3,5	3,7	3,7
Lood	5,3	4,8	5,6	5,4
Zink	4,6	3,7	4,9	4,3
Barium	3,3	3,4	3,0	
Cobalt	4,4	3,1	3,6	
Molybdeen	2,2	2,9	2,9	
Vanadium	4,6	4,5	3,6	

In Tabel 4.1 zijn de resultaten voor nat sediment in dichte buizen (nat dicht) en droog sediment in dichte buizen (droog dicht) niet getoond, maar in alle gevallen, behalve As, is de K_d (nat dicht) > K_d (nat open) > K_d (droog dicht). De ruwe data zijn wel weergegeven in bijlage 7. Dit correspondeert met de algemene aanname dat metalen onder anaerobe omstandigheden doorgaans sterker gebonden worden dan onder aerobe omstandigheden. As laat duidelijk een groot verschil zien tussen nat dicht en nat open. Van As is bekend dat het onder anaerobe omstandigheden zeer mobiel is, terwijl het onder oxische omstandigheden in een immobiele vorm aanwezig is. De relatief hoge K_d voor droog dicht is waarschijnlijk te wijten aan de hoge DOC-concentraties waaraan As is gebonden.

Tabel 4.1 toont de gemiddeldes, waarbij vermeld moet worden dat de spreiding van K_d 's groot is. Dat geldt niet alleen voor dit onderzoek, maar ook voor de literatuurdata. De standaarddeviatie is vaak in dezelfde orde van grootte als de waarde zelf. De huidige K_d -waarden die in OMEGA worden gebruikt zijn niet gelijk, maar grote verschillen zijn er niet. De K_d -waarden voor As, Ni, Ba, Co en V komen in dit onderzoek hoger uit dan nu gebruikt in OMEGA. Voor Cd, Cr, Cu, Pb, Zn en Mo geldt het omgekeerde. Daarbij moet worden opgemerkt dat het Dommelsediment vaak afwijkt van de overige sedimenten. Voor de klassieke metalen was de K_d voor Dommelsediment in bijna alle gevallen veel lager (zie Tabel 4.1). De metalen zijn in het Dommelsediment dus relatief mobiel. Dit komt vermoedelijk door de lagere pH.

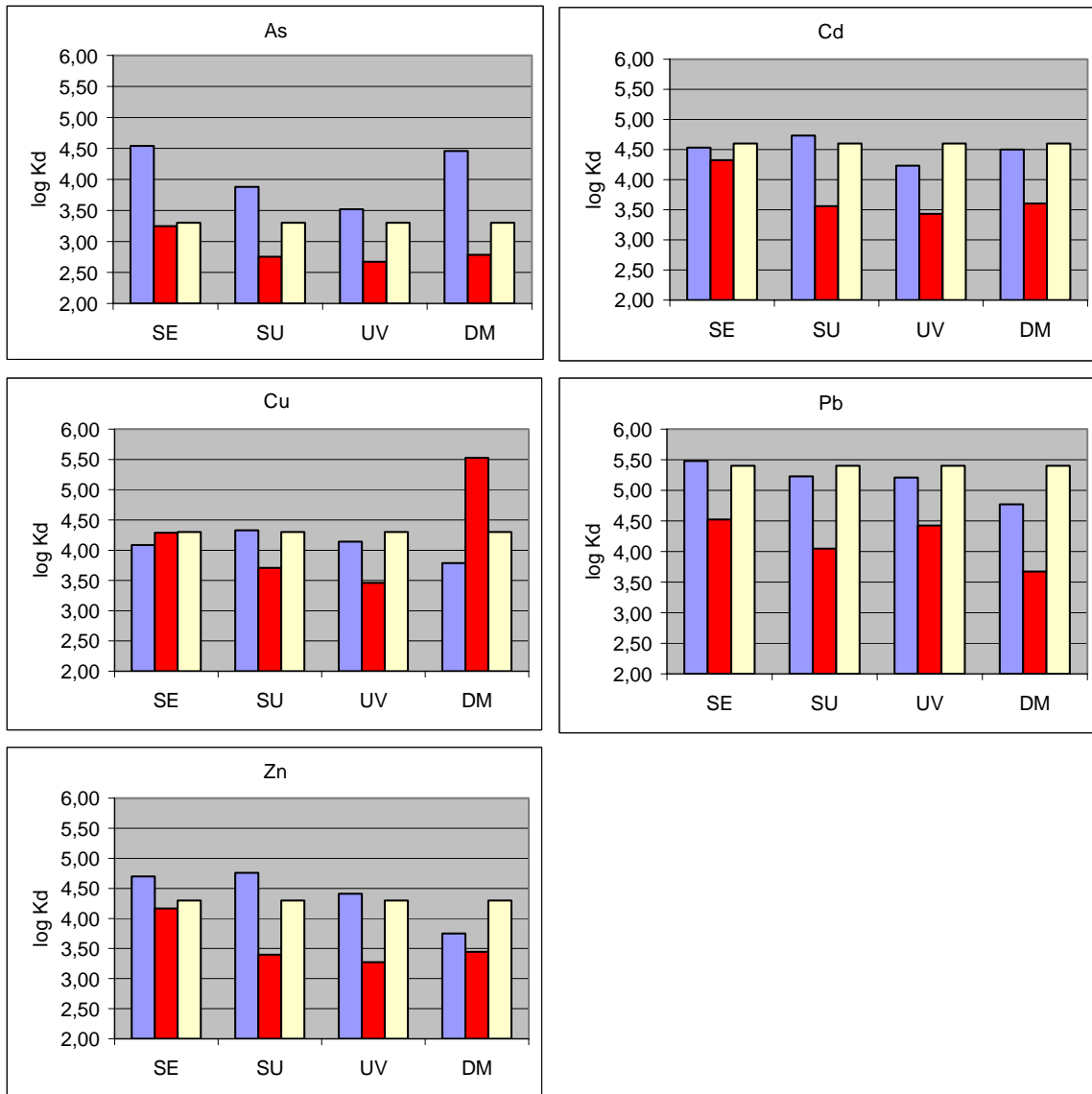
Recent hebben (Vink and De Weert, 2009) op basis van een grote database met metaalgegevens opnieuw gekeken naar K_d 's voor metalen. De afgeleide K_d 's op basis van poriewaterconcentraties in diepere en ondiepe sedimentmonsters zijn allen (licht) lager dan de in OMEGA gebruikte waarden maar niet van een andere orde.

(Vink and De Weert, 2009) hebben bekeken of het mogelijk was om op basis van statistische analyses bepaalde stuurparameters af te leiden. Als deze sturende parameters bekend zijn kunnen ze gebruikt worden om transferfuncties af te leiden. Op die manier kunnen K_d 's worden berekend voor een specifiek sediment op basis van sedimenteigenschappen. Voor een aantal metalen kon een relatie worden gevonden (Tabel 4.2).

Tabel 4.2 Afgeleide transferfuncties voor het bepalen van de K_d

Element	Functie
As	$\text{Log } K_d = 2.461 + 0.032 [\text{lutum } (\%)]$
Cd	$\text{Log } K_d = 0.05 [\text{lutum } (\%)] + 3.1$
Cu	$\text{Log } K_d = 10.4 - [\text{pH}] + 0.04 [\text{Fe } (\text{g/kg})]$
Pb	$\text{Log } K_d = 4.22 + 0.08 [\text{lutum } (\%)] - 0.002 [\text{Mn } (\text{mg/kg})]$
Zn	$\text{Log } K_d = 2.94 + 0.05 [\text{lutum } (\%)]$

Lutum blijkt een belangrijke stuurparameter te zijn. Voor Cu is de pH een belangrijke variabele. Cu geeft bij een hogere pH anorganische complexen (kopercarbonaten) in oplossing, waardoor de concentratie toeneemt bij hogere pH. Als deze transferfuncties worden toegepast, worden (behalve voor Cu in Dommelsediment) lagere K_d -waarden gevonden (rode staven) dan voor de gemeten K_d 's (blauwe staven) en gemiddelde K_d 's (gele staven).



Figuur 4.1 Gemeten Kd (blauwe staven) vergeleken met Kd's op basis van transferfuncties afgeleid in Vink en De Weert (2009) (rode staven) en gemiddelde Kd's afgeleid door Vink en De Weert (2009) (gele staven).

4.6 Nadere beschouwing van Fe/P en Fe/S-ratio's

Voor nutriënten is de eerste beoordeling van de Handreiking beoordeling waterbodems gebaseerd op de Fe/S en Fe/P-ratio's op basis van totaalgehalten. In een tweede stap kan de CaCl_2 -extractie wellicht een rol spelen. Uiteindelijk is niet de totale hoeveelheid P in de waterbodem cruciaal, maar de hoeveelheid die nageleverd wordt aan de waterkolom. De proeven laten zien dat in de erlenmeyers (methode nat open) het ijzer oxideert en fosfaat gebonden wordt (Figuur 3.11 en Figuur 3.12). De fosfaatconcentratie die in oplossing blijft, is een indicatie voor de concentratie die de waterbodem kan naleveren. Deze varieert tussen 0,07 en 0,14 mg/l. De normen voor het halen van het MEP (maximaal ecologisch potentieel) in M-typen variëren van 0,04-0,07 en voor het GEP (goed ecologisch potentieel) van 0,1-0,5 mg/l. Op het eerste zicht is het met de concentraties gemeten in CaCl_2 goed mogelijk om een goed ecologisch potentieel te halen. Verdere toetsing is echter noodzakelijk voordat harde conclusies kunnen worden getrokken.

Tabel 4.3 P in de CaCl_2 -extracten bij uitvoering in open erlenmeyers (nat open)

Locatie	P (mg/l)
SE	0,07
SU	0,09
UV	0,08
DM	0,14

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusie

Vanuit een theoretisch perspectief is een aerobe extractie met een waterachtige oplossing de beste indicator voor de beschikbaarheid van metalen in sediment. Het literatuuronderzoek gaf als eerste indicatie een benodigde tijdsduur van 50 tot 100 uur om tot stabiele aerobe condities te komen. De omslag van anaeroob naar aerob sediment heeft zeker effect op de binding van zware metalen, maar de afname van het ene bindingsmechanisme wordt vaak gemaskeerd door andere mechanismen. Een omslag van anaeroob naar aerob betekent daarom niet per definitie dat de concentratie in oplossing sterk verandert.

Uit dit onderzoek blijkt dat in de huidige methode (nat sediment schudden in gesloten buizen) de redoxpotentiaal daalt en dat daarom geen sprake is van aerobe omstandigheden. Het schudden in open erlenmeyers geeft voor alle sedimenten een aerob systeem vanaf ca. 20 uur. Het vooraf drogen van sediment geeft een sterk verhoogde DOC-concentratie, hetgeen invloed heeft op de metaalconcentraties in oplossing. Het beluchten van de extractievloeistof had geen effect op de redoxpotentiaal. De methode is analytisch geschikt voor alle elementen, maar indien elementen een heel specifiek speciatiegedrag hebben, geeft de totale concentratie in oplossing onvoldoende informatie over de mogelijke toxische effecten. As en Cr kennen bijvoorbeeld verschillende valenties, waarvan de ene veel toxischer is dan de andere. Dat geldt ook voor Hg en Sn waar de organische vorm (methylkwik, TBT) toxischer is.

Uiteindelijk bleek het schudden (zwenken) in een open erlenmeyer gedurende 20 uur de beste methode te zijn. De standaarddeviatie is voor de helft van de metalen minder dan 10% en voor de meeste overige metalen minder dan 25%. Ook voor parameters zoals de pH en Eh werd een beperkte variatie gemeten tussen de replica's. Er zijn in deze methode geen structurele verschillen geconstateerd tussen de verschillende sedimenten.

Bovenstaande heeft geleid tot een geactualiseerd protocol dat is vermeld in bijlage 8.

5.2 Aanbevelingen

De onderbouwing van de schudtijd zou nog verbeterd kunnen worden. Er is vastgesteld dat de pH en Eh redelijk constant zijn bij een schudtijd van 20 uur, maar in die proeven zijn niet de stoffen gemeten om vast te stellen of er nog oxidatie van ammonium, gereduceerd Fe en sulfide plaatsvindt. Dat zou moeten worden vastgesteld door Fe, S en evt. N-NO₃ te meten in een tijdsrange van 20 tot 40 uur. Een ander aspect dat buiten beschouwing is gebleven is de bewaartijd van monsters. Tenslotte moet de relatie tussen deze CaCl₂-extractie en effecten beter worden onderbouwd door een database aan te leggen van locaties waarin zowel CaCl₂-extracties en effectmetingen (bioassays of veldinventarisaties) zijn uitgevoerd.

In de routinematige extractie kan meting van Eh, DOC, DIC achterwege blijven, zodat een pH-meting en een ICP-OES- en ICP-MS-analyse voldoende is. In het geactualiseerde protocol (bijlage 8) is dit al doorgevoerd

Indien voldoende data zijn verzameld met deze methode kan wellicht toegewerkt worden naar een voorspellingsmethode van de K_d (bijvoorbeeld afhankelijk van concentratieniveau, pH, etc.).

Referenties

- DiToro, D. M., et al. (2000). The BLM: a computational approach for assessing the ecological effects of Cu and other metals in the aquatic systems. New York, International Copper Association Ltd.
- Ettler, V., M. Mihaljevic, O. Sebek, and T Gryger. (2007). "Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments - Analytical and thermodynamic approaches." Analytica Chimica Acta **602**(1): 131-140.
- Gupta, A. K. and S. Sinha (2007). "Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to Brassica juncea L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil." Journal of Hazardous Materials **149**(1): 144-150.
- Kelderman, P. and A. A. Osman (2007). "Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands)." Water Research **41**(18): 4251-4261.
- Loska, K. and D. Wiechula (2000). "Effects of pH and aeration on copper migration in above-sediment water." Polish Journal of Environmental Studies **9**(5): 433-437.
- Miao, S. Y., R. D. DeLaune, and A. Jugsujinda (2006). "Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake." Science of the Total Environment **371**(1-3): 334-343.
- Rijkswaterstaat. (2009). "www.waterstat.nl."
- Schipper, C. A. e. a. (2009). Nalevering van stoffen vanuit de waterbodem naar oppervlaktewater. Delft, Deltares: 112.
- Schroder, T. J., T. Hiemstra, J.P.M. Vink, and S.E.A.T.M. van der Zee (2005). "Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers Rhine and Meuse." Environmental Science & Technology **39**(18): 7176-7184.
- SIKB (2009). Conserveringsmethoden en conserveringstermijnen voor milieumonsters SIKB, Gouda. **PROTOCOL 3001, versie 3, 03-09-2009**.
- van Leeuwen, H. P., et al. (2005). "Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems." Environmental Science & Technology **39**(22): 8545-8556.
- Vink, J. P. M. (2005). Heavy metal uptake rates among sediment dwelling organisms; Where do sediment-dwellers get their metals? Water Encyclopedia. New York, John Wiley: p. 211.
- Vink, J. P. M. (2009). "The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation." Environmental Pollution **157**(2): 519-527.
- Vink, J. P. M. and J. De Weert (2009). Verdelingscoëfficiënten van zware metalen in aquatische systemen. rapport 9282087, Deltares, Utrecht.
- Vink, J. P. M., L. A. Osté, and V. Smit. (2006). De extractie van sediment met 0,01 mol/l CaCl₂ onder aerobe condities. Werkvoorschrift versie 0.1. Lelystad, RWS-RIZA.

Bijlage 1: Protocol dat als basis is gebruikt voor dit onderzoek.

LET OP: DIT IS NIET HET PROTOCOL VOOR DE GEADVISEERDE METHODE

De extractie van sediment met 0,0025 mol/l CaCl₂ onder aërobe condities (afgeleid van bestaand protocol door Vink et al, 2006).

1 Doel en Toepassingsgebied

1.1 Doel

Deze notitie beschrijft een methode voor de extractie van metalen m.b.v. 0,0025 mol/l CaCl₂-oplossing. De methode is in een hogere zoutsterkte afkomstig uit de droge bodem¹. Totaalgehalten aan zware metalen in sediment geven weinig informatie over biologisch beschikbare metalen. Bij de extractie van sediment met 0.01 mol/l calciumchloride wordt hier wel een indruk van verkregen². Om diverse redenen is de zoutsterkte aangepast naar 0,0025 mol/l.

1.2 Toepassingsgebied

Deze notitie is van toepassing op sediment. Om een extractie te krijgen die een indruk geeft van de biologische beschikbaarheid dient de ionsterkte van het extractiemiddel dezelfde orde van grote te zijn als het poriewater. Deze wordt over het algemeen benaderd met 0,0025 mol/l CaCl₂ (100 mg/l Ca) maar kan worden aangepast.

2 Beginsel

Het natte sediment monster wordt 2 uur geschud in een 1:10 (m/V) verhouding met 0,0025 mol/l CaCl₂. Nadat het evenwicht bereikt is wordt in de suspensie de pH gemeten, gecentrifugeerd, afgepipeteerd en geconserveerd met geconcentreerd ultrapuur HNO₃. De analyse van metalen vindt plaats met behulp van ICP-MS (W8140 4.330).

3 Analytische kengrootheden.

.. n.v.t.

4 Chemicaliën

¹ Soil analysis Procedures Extraction with 0.01 M CaCl₂, Wageningen Agricultural University, Houba e.a., Februari 1999.

² Naar een nieuwe beoordeling van zware metalen in sediment. RIZA Werkdocument 99.111X, RIZA en AKWA, J.P.M. Vink, C. van de Guchte, J.J.G. Zwolsman, L.M. van der Heijdt, J.M. van Steenwijk, J. Tuinstra., Lelystad november 1999

4.1 Benodigde chemicaliën

Volgnr.	Stofnaam	Fabrikant	Kwaliteit	Bestelnr.	DMCH-nr.
4.1.1.	Calciumchloride	Merck	p.a.	30.04.04	2511LS
4.1.5	Buffer pH10	Merck	-	109478	2513LS
4.1.8	Salpeterzuur 70.-71,0%	Baker	Instra-analyzed	9598	0251LS

4.2 Reagentia en hulpstoffen

- 4.2.1 Demi-dest.
Gedemineraliseerd water dat is gedestilleerd.
- 4.2.4 Calciumchloride-oplossing ca. 0.1 mol/l
Weeg nauwkeurig 14.70 g calciumchloride (4.1.1) af. Spoel dit kwantitatief over in een maatkolf van 1 L , los op in demi-dest (4.2.1) en vul aan.
- 4.2.5 Calciumchloride-oplossing 0,0025 mol/l

5 Apparatuur en hulpmiddelen

- 5.1 Analytische balans
- 5.2 Automatische doseereenheid (Dosimat 665 (W7100 1.007))
- 5.3 Roermotor met verwarming
- 5.4 Schudmachine
- 5.5 pH-meter (Consort C833(W7100 4.404))
- 5.6 Centrifuge (Mistral 3000E (W7100 1.030))
- 5.7 Gebruikelijk laboratoriumglaswerk dat voor gebruik gespoeld is met warm spoelzuur.
- 5.8 Greiner centrifugebuizen van 50 ml.
- 5.9 Greiner autosamplerbuizen van 50 ml
- 5.10 PALL Aquaprep 4270, Disc-spuitfilter (0,45 μ m) met Thermopor (polyester versterkt polysulfon) membraan.
- 5.11 Kunststof Spuiten 50 ml.

6 Werkwijze

- 6.1 Veiligheid

Bij de werkzaamheden moeten de gebruikelijke laboratoriumveiligheidsregels in acht worden genomen (SA 2010).

6.3 Extractie

6.3.1 Reken met behulp van het drogestofgehalte uit hoeveel nat sediment overeenkomt met 4g droge stof. Weeg dit af in een Greiner buis (5.10) en pipetteer er 40.0 ml 0,0025 mol/l CaCl_2 -oplossing bij (4.2.5).

6.3.2 Schud de buizen 120 minuten bij kamertemperatuur (5.4).

6.3.3 Meet de pH in de suspensie (5.5).

6.3.4 Centrifugeer de buizen 15 minuten bij 5000 g (5.6).

6.3.5 Haal de centrifugebuizen uit de centrifuge en pipetteer het centrifugaat af tot ca. 1 cm boven het vast materiaal.

6.3.6 Filtreer het centrifugaat over het voorgeschreven disc-spuifilter (5.10).

6.3.7 Pipetteer 10.0 ml in een buis en conserveer met 0.1 ml geconcentreerd ultrapuur salpeterzuur (4.1.8)

6.3.8 Analyseer de monsters bij voorkeur met ICP-MS.

6.3.9 Neem als blanco 40.0 ml 0,0025 mol/l CaCl_2 -oplossing (4.2.5) en behandel dit als de monsters van stap 6.3.6 tot en met 6.3.8.

6.3.9 Eventueel kan het sediment nog gedestruerd worden met 0.43 M HNO_3 ten behoeve van de bepaling van de totaalgehalten minus het CaCl_2 -extraheerbare deel.

7 **Kwaliteitscontrole**

n.v.t.

8 **Berekening van de analyseresultaten**

Corrigeer de resultaten voor de blanco (6.3.9), verdunningen door de conservering (6.3.6) en eventuele verdunningen voor de analyse (6.3.7). Rapporteer de resultaten in $\mu\text{g/L}$ in het CaCl_2 -extract.

Bijlage 2: Achtergrondinformatie over analytische aspecten

DOC

Deze methode volgt NEN-EN 1484. Bij 680 °C en met behulp van een catalysator wordt organisch koolstof in water tot CO₂ geoxideerd. Het CO₂ wordt bepaald met een infrarooddetector. Het monster wordt voor de meting aangezuurd en de ontstane CO₂ uitgeblazen.

Definities koolstof:

Totaal koolstof (TC = Total Carbon): De som van organisch gebonden en anorganisch gebonden koolstof aanwezig in water, inclusief elementair koolstof.

Totaal anorganisch koolstof (TIC = Total Inorganic Carbon): De som van anorganisch koolstof in water, bestaande uit elementair koolstof totaal koolstofdioxide, koolstofmonoxide, cyanide, cyanaat en thiocynaat. De TOC analyser registreert als TIC alleen de CO₂, die afkomstig is van waterstofcarbonaten en carbonaten.

Totaal organisch koolstof (TOC = Total Organic Carbon): De som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water, gebonden met opgelost of gesuspendeerde stof. Cyanaat, elementair koolstof en thiocynaat worden ook gemeten.

Opgelost organisch koolstof (DOC = Dissolved Organic Carbon): De som van organisch gebonden koolstof opgelost in water, die na filtratie over een 0.45 µm filter (8.9) in een waterig monster aanwezig is.

ICP-MS

Volgens dit werkvoorschrift wordt gemeten met een Thermo element-2 HR- ICP-MS, een massaspectrometer gekoppeld met een plasma als ionenbron. Dit apparaat geeft simpele massa spectra van alle stabiele isotopen van alle elementen. Detectiegrenzen bedragen ongeveer 10 ppt (ngram/kg) voor een monoisotoop element. Naar gelang het voorkomen van een bepaalde isotoop en het optreden van eventuele storingen die kunnen optreden door moleculaire interferenties kunnen de detectiegrenzen variëren.

De te analyseren monsters worden in een monsterwisselaar geplaatst. De opname van de monsters vindt plaats door middel van een slangenpomp. De opgenomen vloeistof komt via verstuiving een verstuiverkamer terecht. Vervolgens wordt het gevormde aërosol via een kwarts toorts in het Argon plasma gebracht, waarna detectie van de ingestelde massa's met de quadropool massaspectrometer volgt. In totaal worden 82 massa's, van 59 elementen, geanalyseerd.

ICP-OES

Volgens dit werkvoorschrift wordt gemeten met een SPECTRO CIROS^{CCD} ICP-Spectrometer met een Radiaal plasma als ionenbron. De CIROS kenmerkt zich door de aanwezigheid van een Paschen-Runge spectrometer, welke bestaat uit een dubbelrooster optisch systeem met 22 CCD detectors. De optiek van de ICP spectrometer zit in een gesloten kamer gevuld met argon bij een lichte overdruk. Argon wordt continu gecirculeerd door een filter die zuurstof, waterdamp en andere verbindingen adsorbeert aan elektromagnetische straling in het VUV gebied. Dit garandeert een hoge optische transmissie voor golflengtes vanaf 125 nm en beschermt het systeem voor contaminatie afkomstig uit de atmosfeer. Emissie in het spectrale gebied tussen 125 nm en 770 nm kan worden gemeten.

Argon wordt gebruikt om het plasma (de emissiebron) te maken en in stand te houden. Deze analysetechniek is gebaseerd op de meting van de emissie-intensiteit van vrije atomen of ionen van de te meten elementen in het argon-plasma. In een groot meetbereik is de emissie-intensiteit evenredig met de concentratie van de te bepalen elementen. De detectiegrenzen voor de verschillende elementen liggen tussen de 1 en 100 ppb. Deze detectiegrenzen zijn afhankelijk van het te meten element, maar ook van de matrix van de meetoplossing en eventuele spectrale interferenties.

De te analyseren monsters worden in een monsterwisselaar (8.14) geplaatst. De opname van de monsters vindt plaats door middel van een slangenpomp. De opgenomen vloeistof komt via verstuiving door middel van een cross flow nebulizer (8.15) in een cyclonische verstuiverkamer terecht. Vervolgens wordt de gevormde aerosol via een kwarts toorts in het argon plasma gebracht, waarna detectie van de ingestelde golflengtes met de 22 CCD's volgt. Per analyse worden drie opeenvolgende metingen uitgevoerd. In totaal worden er 32 elementen gemeten.

TGA

Kwantatieve bepaling van het gewichtsverlies bij 105 °C, 450 °C, 550 °C, 800 °C en 1000 °C in sedimenten en vaste bodemmonsters met behulp van een geautomatiseerde thermogravimetrische analysator (LECO TGA 601). De methode is van toepassing op alle soorten sediment en vaste bodemmonsters behandeld volgens (NEN 5751). Het vochtgehalte van een bodemmonster is het gewichtsverlies in grammen tussen gewicht luchtdroog monster en het constante drooggewicht bij 105°C (NEN 5748). Het vochtgehalte wordt uitgedrukt als percentage van het constante drooggewicht bij 105°C.

Het gloeiverlies (Loss of Ignition, LOI) van een bodemmonster is het gewichtsverlies in grammen tussen het constante drooggewicht bij 105°C en het constante gewicht bij 1000°C. Het gloeiverlies wordt uitgedrukt als percentage van het constante drooggewicht bij 105°C.

Het organische stofgehalte van een bodemmonster is het gewichtsverlies in grammen tussen het constante drooggewicht bij 105°C en het constante gewicht bij 450 of 550°C (Rapport KIWA en TNO-NITG: NITG 99-121-B; KIWA koa 00.21). Het organische stof gehalte wordt uitgedrukt als percentage van het constante drooggewicht bij 105°C (1).

Het carbonaatgehalte van een bodemmonster is het gewichtsverlies in grammen tussen constante gewicht bij 550°C en constante gewicht bij 800°C vermenigvuldigt met 100/44. Het carbonaatgehalte wordt uitgedrukt als percentage van het constante drooggewicht bij 105 °C.

Korrelgrootte

Korrelgrootte analyse vond plaats met behulp van een Malvern 2000 mastersizer. Deze techniek is gebaseerd op de correlatie tussen de verstrooiingshoek van een laserstraal met de korrelgrootte. Ongeveer 5 gram monster wordt in een ultrasoon bad geplaatst. Dit bad is verbonden met de meetcel die voor de laser geplaatst is. Het gesuspendeerde monster wordt nu gedurende 5 minuten door de meetcel gepompt. In het geval van een droge meting wordt het monster als droog poeder door onderdruk door de meetcel gezogen. De snelheid kan geregeld worden door een instelbare trilgoot. Het verstrooide licht en de rechtdoorgaande straal vallen op een lens die de bundel verdeelt over de detector. Deze lens zorgt voor een fourier transformatie van de verschillende lichtstralen waarbij een diffractie patroon gevormd wordt op het brandvlak van de lens. Op dit brandvlak bevindt zich een detector met 52 concentrische sectoren die het verstrooide licht opvangt. Op basis van de verdeling wordt daarna de korrelgrootteverdeling berekend volgens het Fraunhofer model.

Bijlage 3: Karakterisering van de sedimenten

monsternaam	vocht	CaCO ₃	OC	OS (berekend)	korrelgrootte			pH-CaCl ₂
					<2 um	<8 um	>63 um	
	%	%	%	%	%	%	%	
Weurt	42	8,9	1,9	3,2	4,5	17,3	60,0	nb
UV	28	6,4	1,2	2,0	1,5	6,6	86,0	6,8
Dommel	63	0,5	6,6	11,4	2,3	10,2	73,7	6,3
SE	82	4,3	11,5	19,8	4,7	24,6	23,2	7,0
SU	60	3,8	4,4	7,6	1,8	9,2	73,9	6,7
DB	50	29,2	2,3	3,9	5,6	18,1	24,0	7,0
NKZ	40	6,9	1,2	2,1	4,2	16,7	47,5	nb

ICP-OES

monsternaam	Al mg/kg	Ca mg/kg	Ce mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Li mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	P mg/kg	S mg/kg	Ti mg/kg	Y mg/kg	Zr mg/kg
Weurt	43043	34604	48	24959	18042	43	6764	632	6087	1211	2138	2471	12,7	64,2
UV	22751	29660	24	8997	12017	19	2486	163	5112	536	1411	929	5,6	26,1
Dommel	20809	4283	60	33234	7603	15	1206	678	2229	3093	1905	1367	22,8	46,5
SE	38685	33346	47	34735	13082	34	7947	830	6534	1573	19560	2397	13,8	65
SU	26667	21108	33	17785	11830	23	4234	453	4964	3321	3784	1752	8,3	35,9
DB	33071	116989	50	29601	12326	34	7368	610	4961	2003	2646	2793	14,6	84,8
NKZ	34121	46195	45	16131	13355	24	7240	376	10616	595	5669	2280	12,7	73

ICP-MS

monsternaam	As mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mn mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sn mg/kg	Sr mg/kg	Tl mg/kg	Zn mg/kg
Weurt	15,9	523,6	1,6	12,6	120,1	48,2	668	1	38,2	87,6	8,2	145,2	1,1	342,5
UV	4,7	282,9	0,4	4,2	25,9	26,8	172	0,4	12,6	98,3	2,7	100,4	0,5	135,9
Dommel	873,8	236,3	139,8	40,4	40,4	75,8	690,7	2,8	44,8	478,2	7,5	46,7	4,6	2363,9
SE	63,9	339,5	1,7	15,6	61,9	94,9	836,3	1,5	34,8	402,1	13,2	160,7	2	463,2
SU	14	465,5	1,6	7,1	58,8	82,3	467,5	0,9	27,6	175,3	8	109,7	0,8	629,4
DB	56,1	802,2	9,7	16,3	318	144,8	637,9	1,1	39	211,1	13,5	290,3	1,7	937,4
NKZ	9,4	276,6	0,5	6,2	46,2	22,9	395,3	0,8	20,8	33,7	3,9	156,2	0,4	108

Bijlage 4: Meetwaarden in het oppervlaktewater (ongefiltreerd)

ICP_OES		Al	B	Ba	Ca	Cl	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Sr
		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	µg/l	µg/l
SU	opp. water	189	43	73	70670	69000	570	4400	9	10205	100	35300	160	16100	3480	347
SE	opp. water	119	222	48	126140	502000	540	16500	17	45672	302	274400	220	39500	3370	658
UV	opp. water	165	56	62	66550	70000	480	6500	8	9258	113	38600	260	16500	3680	304
DB	opp. water	131	57	80	65150	85000	350	4300	10	10965	86	40000	140	15700	1090	388

ICP MS		Ag	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	U	V	Zn
		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	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
SU	opp. water	0,02	2,98	80,0	113	0,10	0,58	1,72	4,34	16,5	160	1,66	2,76	3,30	<1.8	1,28	2,24	23,6
SE	opp. water	<0.01	4,04	352	57,2	0,02	0,72	0,78	2,20	25,8	360	2,50	2,62	4,34	<1.8	1,03	3,10	5,60
UV	opp. water	0,02	2,86	106,4	95,6	0,08	0,86	1,60	4,74	14,1	191	1,74	5,54	4,46	<1.8	1,06	2,32	28,4
DB	opp. water	<0.01	8,60	105,2	152	0,56	1,20	12,24	10,7	15,6	196	1,68	3,50	16,6	<1.8	1,53	2,70	80,4

Bijlage 5: Analyseresultaten van proef 1

pH, Eh, DOC, DIC, ICP-OES-data t/m 6 uur

locatie	status	duplo	Tijd uren	pH	Eh mV	DOC mg C/l	DIC mg C/l	Al µg/l	B µg/l	Ba µg/l	Ca µg/l	Cl µg/l	Fe µg/l	K µg/l	Li µg/l	Mg µg/l	Mn µg/l	Na µg/l	P µg/l	S µg/l	Si µg/l	Sr µg/l	Zn µg/l
SU	droog	A	2	6,67	116,1	35,57	2,796	50	50	153	118980	183000	<10	4860	3	7156	266	7300	300	25000	1160	488	6
SU	droog	B	2	6,78	108,4	28,25	3,908	50	60	155	120300	186000	<10	4270	<3	7288	259	7700	310	25200	1150	496	6
SE	droog	A	2	6,44	143,1	32,74	4,453	30	420	114	149370	>512000	<10	24590	11	54100	608	200900	520	>116000	1400	881	<5
SE	droog	B	2	6,53	138,3	33,93	4,496	30	410	109	138730	>468000	<10	22890	11	50272	576	179200	490	>106600	1340	816	<5
UV	droog	A	2	6,75	129,2	7,26	1,435	70	30	127	97740	177000	<10	4740	<3	2006	131	2400	90	4700	320	227	<5
UV	droog	B	2	6,85	133,6	6,468	1,624	70	<30	130	98610	175000	<10	4580	<3	1873	124	2100	80	5500	290	230	<5
DB	droog	A	2	6,94	139,8																		
DB	droog	B	2	7,01	142,7																		
SU	nat	A	2	6,7	32,2	3,658	12,81	40	40	144	111130	166000	<10	2990	3	6955	828	7500	80	7900	1230	487	<5
SU	nat	B	2	6,68	45,8	3,475	12,74	40	40	147	114310	169000	<10	2980	4	6989	780	7400	60	8600	1170	499	<5
SE	nat	A	2	6,96	-24,6	11,96	18,46	50	320	71	60110	>322000	<10	18010	8	27068	645	122900	90	13500	2840	416	<5
SE	nat	B	2	7,03	-50,3	16,42	13,12	60	370	76	60110	>334000	<10	19390	9	28684	676	139800	80	16200	3220	432	<5
UV	nat	A	2	6,89	70,1	2,981	3,763	50	<30	121	97360	170000	<10	4640	<3	2348	174	2700	50	2700	340	248	<5
UV	nat	B	2	6,96	76,2	2,725	4,105	50	<30	119	96210	167000	<10	4670	<3	2381	166	2700	40	2600	350	251	<5
DB	nat	A	2	6,87	107,7																		
DB	nat	B	2	6,82	111,6																		
SU	nat	A	4	6,75	50,1	3,473	12,99	40	40	154	123130	168000	<10	2860	4	7378	880	7100	80	13700	1280	528	<5
SU	nat	B	4	6,78	27,6	3,581	15,29	40	50	151	121900	169000	<10	2960	4	7568	1083	7500	60	12100	1390	536	<5
SE	nat	A	4	7	-22,7	11,34	19,46	60	330	68	58420	>316000	<10	18640	8	28088	692	128600	350	15000	3490	415	<5
SE	nat	B	4	7,08	-11,8	10,57	16,57	60	290	73	65370	>311000	<10	15860	6	26609	684	116000	220	13800	2770	428	<5
UV	nat	A	4	6,93	55,6	3,117	4,594	50	<30	131	96390	166000	<10	4630	<3	2364	145	3300	40	3000	370	261	<5
UV	nat	B	4	7,02	65,4	2,876	4,119	50	<30	128	95600	166000	<10	4410	<3	2255	137	2600	50	2900	350	250	<5
DB	nat	A	4	6,86	104,6																		
DB	nat	B	4	6,88	115,4																		
SU	nat	A	6	6,19	9,1	4,7	16,8	40	60	130	98290	168000	70	2930	4	6781	1081	40500	60	13400	1240	445	<5
SU	nat	B	6	6,26	19,9	3,911	14,61	50	90	152	118850	160000	20	2680	3	7023	1072	6800	60	13500	1180	511	<5
SE	nat	A	6	6,73	7,2	9,94	16,75	50	380	84	68510	291000	<10	16950	8	29556	755	111600	70	30000	1880	466	<5
SE	nat	B	6	6,76	7,3	9,43	16,18	40	370	86	70470	292000	<10	16530	7	29159	757	111400	<40	29400	1750	471	<5
UV	nat	A	6	6,74	66,4	3,393	5,467	50	<30	140	97540	168000	<10	4540	<3	2635	110	3100	40	2700	400	277	<5
UV	nat	B	6	6,78	89,9	3,798	5,413	50	60	143	96340	164000	<10	4590	<3	2745	129	3300	60	2700	460	288	<5
DB	nat	A	6	6,74	115,6																		
DB	nat	B	6	6,93	123,2																		

ICP-MS-data t/m 6 uur

locatie	status	duplo	Tijd uren	Ag µg/l	As µg/l	B µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Li µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l	U µg/l
SU	droog	A	2	0,06	5,82	46,8	132,4	0,04	1,04	0,28	3,26	3,24	224	4,98	3,02	0,3	3,48	1,82	5,48	0,052
SU	droog	B	2	0,02	5,76	45	131,6	0,04	0,94	0,28	3	3,3	212	4,7	2,72	0,32	3,04	1,78	4,18	0,048
SE	droog	A	2	<0.01	12,22	370	83,6	<0.01	0,6	0,2	1,8	10,42	424	8,7	2,44	0,5	11,7	2,82	2,68	0,018
SE	droog	B	2	<0.01	12,46	380	84,4	<0.01	0,64	0,2	1,86	10,34	442	9,12	2,52	0,46	13,02	2,76	2,26	0,022
UV	droog	A	2	<0.01	2,16	24,6	112	0,02	0,32	0,14	0,94	1	112	1,74	1,04	0,22	2,06	0,86	1,2	0,036
UV	droog	B	2	<0.01	1,82	14,4	114	0,02	0,32	0,14	0,86	0,88	102,8	1,52	1,04	0,22	1,66	0,76	<0.6	0,038
SU	nat	A	2	<0.01	1,68	35,2	118,6	0,02	0,4	0,1	0,46	3,9	652	1,74	0,86	0,24	2,24	0,66	1,2	0,234
SU	nat	B	2	<0.01	1,54	34	119,4	0,02	0,38	0,1	0,46	3,9	598	1,76	0,9	0,28	1,44	0,68	1,52	0,248
SE	nat	A	2	<0.01	29,8	282	62,4	0,06	0,1	0,22	3,82	8,46	502	7,5	0,86	1,04	10,04	2,02	2,66	0,24
SE	nat	B	2	<0.01	40,4	318	61,8	<0.01	0,1	0,26	4,52	9,14	516	8,36	1,16	1,2	8,66	1,26	2,96	0,214
UV	nat	A	2	<0.01	5,7	58,2	93,2	<0.01	0,1	0,1	0,82	2,78	208	3,08	0,54	0,48	3,82	0,64	<0.6	0,19
UV	nat	B	2	<0.01	1,24	15,78	104,2	<0.01	0,12	0,08	0,4	1,86	140,2	2,28	0,44	0,24	2,66	0,38	1,14	0,222
SU	nat	A	4	<0.01	1,84	52	121	0,02	0,46	0,16	0,68	4,54	670	2,02	1,36	0,32	<1.8	0,76	2,58	0,206
SU	nat	B	4	<0.01	2,36	53	119,8	0,02	0,54	0,14	0,46	4,42	826	2,06	1,18	0,24	<1.8	0,72	1,98	0,212
SE	nat	A	4	<0.01	57,2	302	58	0,04	0,12	0,3	2,7	8,9	546	7,26	1,02	1	10,04	0,88	2,38	0,134
SE	nat	B	4	<0.01	26,2	264	59,4	0,04	0,14	0,24	2,58	7,56	542	6,68	0,84	0,9	9,86	1,2	1,92	0,18
UV	nat	A	4	<0.01	1,34	35,2	111,8	0,02	0,14	0,3	0,52	2,32	124	2,6	1,2	0,34	2,74	0,46	1,76	0,228
UV	nat	B	4	<0.01	1,24	20,6	110,6	0,02	0,14	0,28	7,42	1,84	113,8	2,7	0,6	0,28	3,84	0,36	0,64	0,2
SU	nat	A	6	<0.01	5,2	47,2	104,2	0,02	0,68	0,12	1,26	3,62	842	2,74	1,26	0,28	<1.8	0,54	<0.6	0,254
SU	nat	B	6	<0.01	2,92	38,8	122,2	0,02	0,66	0,12	1,26	3,3	862	2,04	1,32	0,38	<1.8	0,64	<0.6	0,228
SE	nat	A	6	<0.01	32	354	74	0,04	0,12	0,16	2,44	8,64	616	11,82	0,64	0,64	11,76	0,76	<0.6	0,166
SE	nat	B	6	<0.01	14,16	340	71,4	0,04	0,12	0,14	2,64	8,1	598	10,34	0,78	0,74	10,94	0,6	1,06	0,156
UV	nat	A	6	<0.01	1,12	19,58	122,4	0,02	0,16	0,06	0,28	1,36	91,6	2,84	0,46	0,2	3,82	0,46	<0.6	0,272
UV	nat	B	6	<0.01	1,32	20,4	124,6	0,02	0,16	0,06	0,3	1,64	109,2	2,82	0,42	0,26	2,96	0,58	<0.6	0,276

ICP-MS-data 8 t/m 96 uur

locatie	status	duplo	Tijd uren	Ag µg/l	As µg/l	B µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Li µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l	U µg/l
SU	nat	A	8	<0.01	6	40	125	0,02	0,72	0,08	0,32	4,68	992	2,46	1,24	0,16	<1,8	0,3	<0,6	0,212
SU	nat	B	8	<0.01	2,16	46,6	127,2	0,02	0,52	0,06	0,3	3,9	708	1,82	0,88	0,16	1,96	0,66	0,74	0,212
SE	nat	A	8	<0.01	114,8	354	59	0,04	0,1	0,3	3,62	22,6	574	9,86	1,02	1	4,34	0,62	1,04	0,162
SE	nat	B	8	<0.01	111,8	348	58,6	0,04	0,12	0,26	3,56	10,26	544	9,56	0,88	1	4,52	0,82	1,04	0,154
UV	nat	A	8	<0.01	1,32	18,3	112,4	0,02	0,16	0,06	0,4	1,76	133,6	2,16	0,42	0,2	2,7	0,54	<0,6	0,142
UV	nat	B	8	<0.01	1,3	13,32	105,6	0,02	0,14	0,06	0,3	1,58	168,8	2	0,36	0,16	2,2	0,4	<0,6	0,142
SU	nat	A	16	<0.01	11,24	35,6	128,6	0,02	0,84	0,18	1,4	4,24	1162	2,5	2,04	0,48	<1,8	0,36	<0,6	0,258
SU	nat	B	16	<0.01	10,32	33,8	128,8	0,02	0,88	0,18	1,22	4,64	1172	2,5	1,78	0,52	<1,8	0,62	<0,6	0,212
SE	nat	A	16	<0.01	131,2	334	58	<0.01	0,08	0,3	3,12	9,86	630	9,16	0,7	2,18	<1,8	0,72	2,08	0,132
SE	nat	B	16	<0.01	106	344	63,2	<0.01	0,08	0,32	3,3	9,72	660	10,34	0,76	2,4	<1,8	0,54	2,32	0,14
UV	nat	A	16	<0.01	1,04	15,12	122,4	0,02	0,24	0,04	0,3	1,84	185	2,52	0,66	0,42	3,08	0,46	<0,6	0,216
UV	nat	B	16	<0.01	1,64	17,48	141,2	0,02	0,28	0,06	0,36	1,86	82	3,08	0,86	0,3	3,6	0,52	<0,6	0,356
SU	nat	A	24	<0.01	14,06	43,2	122,6	0,02	0,68	0,2	1,1	4,84	1228	2,12	1,7	0,44	<1,8	0,34	0,36	0,21
SU	nat	B	24	<0.01	14,06	39,2	120	0,02	0,72	0,18	1,06	4,46	1226	2,14	2,02	0,62	<1,8	0,24	0,12	0,276
SE	nat	A	24	<0.01	92,2	292	51,8	0,04	0,1	0,32	3,06	9,42	602	7,44	0,68	1,66	<1,8	0,52	1,72	0,106
SE	nat	B	24	<0.01	168,2	332	52,8	0,04	0,1	0,32	3,16	9,56	626	9,54	0,64	1,72	<1,8	0,54	1,84	0,126
UV	nat	A	24	<0.01	1,46	19,22	142,4	0,02	0,4	0,08	0,44	1,88	82,4	2,74	0,92	0,26	3,88	0,86	1,32	0,306
UV	nat	B	24	<0.01	1,76	17	133,2	0,02	0,52	0,18	0,5	2,06	103,4	3,26	1,12	0,32	4,4	0,68	1,28	0,322
SU	nat	A	48	<0.01	25,6	54,6	121	0,02	0,72	0,26	2,8	5,66	1572	2,26	2	0,42	<1,8	0,54	3,34	0,278
SU	nat	B	48	0,06	29,2	63,8	174	0,06	0,8	0,22	6,76	5,34	1564	2,28	2,08	0,44	<1,8	0,86	38	0,342
SE	nat	A	48	<0.01	115	384	166,2	0,04	0,18	2,62	3,7	10,6	1054	8,28	3,42	1,8	<1,8	0,86	28,8	0,154
SE	nat	B	48	<0.01	107,6	388	144	0,04	0,14	0,38	3,26	10,58	1124	8,76	1,04	1,22	<1,8	0,64	23,8	0,162
UV	nat	A	48	<0.01	1,78	22	140,2	0,02	0,5	0,08	0,42	6,14	104,4	2,68	1,38	0,2	4,12	0,96	5,86	0,48
UV	nat	B	48	<0.01	2,02	23,8	197,2	0,02	0,64	0,08	0,44	3,44	109	3,34	1,74	0,36	5,62	0,86	10,18	0,546
SU	nat	A	96	<0.01	16,58	37,2	58,2	0,02	0,62	0,18	1,42	5,3	1414	1,86	1,78	0,26	<1,8	0,32	3,54	0,216
SU	nat	B	96	<0.01	17,04	35,2	65	0,02	0,6	0,18	1,34	4,84	1418	1,9	1,4	0,22	<1,8	0,26	<0,6	0,24
SE	nat	A	96	<0.01	109,8	234	45,8	0,02	0,1	0,32	2,22	6,86	710	5,34	0,44	1,22	<1,8	0,66	1,04	0,056
SE	nat	B	96	<0.01	119,2	230	53,4	0,02	0,08	0,22	2,72	6,74	660	5,68	0,4	0,72	<1,8	0,4	1,88	0,056
UV	nat	A	96	<0.01	2,18	14,06	178	0,02	0,4	0,12	0,72	2,86	23,4	2,78	1,54	0,42	4,96	0,86	13,66	0,576
UV	nat	B	96	<0.01	1,44	18,96	173,4	0,02	0,44	0,1	0,66	2,9	88,8	2,76	1,34	0,24	3,6	0,9	6,34	0,544
Blanco	nat	A	96	0,18	0,02	1,28	3,34	0,04	0,02	0,16	1,44	<0,26	1	0,18	0,44	0,24	7,72	0,06	2,54	0,016
Blanco	nat	B	96	0,22	0,04	<1,2	3,46	0,04	0,04	0,18	2,02	<0,26	1,12	0,06	0,06	0,78	<1,8	0,2	7,18	<0,008

Bijlage 6: Analyseresultaten van proef 2

proef 2a: nat sediment in open erlenmeyers

tijd	SE	SE	SU	SU	DB	DB	UV	UV
uren	PH	EH (mV)	PH	EH (mV)	PH	EH (mV)	PH	EH (mV)
1,7	7,33	11,2	7,05	10,7	6,88	52,9	6,42	62,0
1,7	7,39	10,7	7,05	12	7,03	59,6	6,61	61,7
1,7	7,46	11,7	7,06	20,7	7,10	63,0	6,68	62,4
4,8	7,08	60,1	7,2	50,0	7,31	66,1	7,41	81,1
4,8	7,27	46,5	7,16	43,4	7,41	81,6	7,45	79,4
4,8	7,41	45,4	7,19	43,2	7,42	86,9	7,44	79,5
27,2	6,96	106,2	7,21	140,6	7,37	156,8	7,43	155,3
27,2	7,19	91,1	7,18	147,2	7,43	162,8	7,46	147,3
27,2	7,34	91,5	7,17	149,6	7,44	167,6	7,45	146,7
46,8	7,16	188,3	7,22	135,1	7,3	124,3	7,26	127,1
46,8	7,31	184,9	7,15	135,6	7,12	125,2	7,23	126,7
46,8	7,34	193,6	7,14	133,8	7,33	122,3	7,25	128
52,3	7,36	145,3	7,14	223,1	7,28	197,7	7,38	148,6
52,3	7,40	142,9	7,08	209,7	7,47	201,3	7,39	142,3
52,3	7,44	136,1	7,02	204,6	7,49	207,1	7,33	141,1
78,0	6,73	123,5	7,19	138,5	7,5	143,9	7,29	145,2
78,0	7,02	119,8	7,17	145,9	7,38	150,5	7,42	143,4
78,0	7,26	119,1	7,18	148,9	7,36	151,6	7,43	143,7

proef 2b: nat sediment in buizen met meer head space en/of vooraf belucht water

sediment	triplo	tijd uren	behandeling	pH	EH mV
SU	1	3,8	belucht	6,67	84,4
SU	2	3,8	belucht	6,77	29,8
SU	3	3,8	belucht	6,82	36,9
SU	1	6,3	belucht	6,77	99,9
SU	2	6,3	belucht	6,85	87,5
SU	3	6,3	belucht	6,84	101,2
SU	1	79,0	belucht	6,79	-183,5
SU	2	79,0	belucht	6,85	-191,3
SU	3	79,0	belucht	6,75	-134,6
SU	1	240,3	belucht	6,61	-223,5
SU	2	240,3	belucht	6,44	-227,9
SU	3	240,3	belucht	6,3	-184,3
SU	1	3,8	onbelucht	6,77	32,1
SU	2	3,8	onbelucht	6,79	32,4
SU	1	6,3	onbelucht	6,82	98
SU	2	6,3	onbelucht	6,85	98,6
SU	1	79,0	onbelucht	6,87	-188,5
SU	2	79,0	onbelucht	6,81	-147,3
SU	1	240,3	onbelucht	6,38	-232,1
SU	2	240,3	onbelucht	6,21	-164

sediment	triplo	tijd uren	behandeling	pH	EH mV
UV	1	3,8	belucht	7,18	30,5
UV	2	3,8	belucht	7,28	52,6
UV	3	3,8	belucht	7,33	49,5
UV	1	6,3	belucht	7,16	103,6
UV	2	6,3	belucht	7,21	104,1
UV	3	6,3	belucht	7,23	102,4
UV	1	79,0	belucht	6,83	134,6
UV	2	79,0	belucht	6,96	136,1
UV	3	79,0	belucht	7,02	157
UV	1	240,3	belucht	6,54	194,8
UV	2	240,3	belucht	6,71	270,7
UV	3	240,3	belucht	6,74	189,8
UV	1	3,8	onbelucht	7,37	47,4
UV	2	3,8	onbelucht	7,39	36,8
UV	1	6,3	onbelucht	7,19	97,8
UV	2	6,3	onbelucht	7,22	98,1
UV	1	79,0	onbelucht	7,07	167,7
UV	2	79,0	onbelucht	7,05	178,6
UV	1	240,3	onbelucht	6,77	197,2
UV	2	240,3	onbelucht	6,7	212,7

proef 2c: nat sediment in erlenmeyers versus gedroogd sediment in buizen

sediment	tijd (uren)	EH (mV)	PH	sediment	tijd (uren)	EH (mV)	PH
UV droog 1	2,50	132,5	6,55	UV nat 1	2,25	101,7	6,57
UV droog 2	2,5	117,3	6,75	UV nat 2	2,25	90,3	6,78
UV droog 1	5,00	77,4	7,08	UV nat 1	6	70,6	6,56
UV droog 2	5,00	86	7,22	UV nat 2	6	73,2	6,74
UV droog 1	7,75	102,9	7,4	UV nat 1	7,75	118,3	7,09
UV droog 2	7,75	101,4	7,11	UV nat 2	7,75	121,7	7,08
UV droog 1	16,25	115,2	7,11	UV nat 1	16,25	111,5	7,05
UV droog 2	16,25	115,5	7,23	UV nat 2	16,25	104,6	6,75
Dommel droog 1	2,5	121,5	6,31	Dommel nat 1	2,25	43,7	6,33
Dommel droog 2	2,5	118,9	6,19	Dommel nat 2	2,25	46,6	6,19
Dommel droog 1	5	113,5	6,08	Dommel nat 1	6,00	94,2	6,24
Dommel droog 2	5	116,7	6,04	Dommel nat 2	6,00	95,8	6,15
Dommel droog 1	7,75	119,8	6,61	Dommel nat 1	7,75	118,2	6,26
Dommel droog 2	7,75	132,2	6,45	Dommel nat 2	7,75	140,3	6,1
Dommel droog 1	16,25	138,2	6,01	Dommel nat 1	16,25	130,3	6,42
Dommel droog 2	16,25	136,3	6,1	Dommel nat 2	16,25	127,7	6,21

Bijlage 7: Analyseresultaten van proef 3

pH, Eh, DOC, DIC, ICP-OES-data

sediment	nat/droog	triplo	pH	Eh mV	TIC mg C/l	TOC mg C/l	Al mg/l	B mg/l	Ba mg/l	Ca mg/l	Cl mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Li mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	P mg/l	S mg/l	Sc mg/l	Si mg/l	Sr mg/l	Zn mg/l
DM	nat	1	6,29	174,1	0,6	19,6	0,098	0,063	0,091	76,5	178	0,319	20,3	0,011	8,137	2,189	17,4	0,11	10,5	0,007	3,52	0,228	0,346
DM	nat	2	6,21	175	< 0,6	21,6	0,172	0,063	0,095	74,2	176	0,728	22,8	0,011	8,044	2,488	17,4	0,16	10,1	0,007	3,92	0,232	0,33
DM	nat	3	6,05	175,9	< 0,6	25,6	0,178	0,073	0,105	75,5	173	0,657	21,5	0,013	7,483	3,02	17,6	0,16	10,2	0,007	4,49	0,232	0,518
SE	nat	1	7,43	184,9	7,5	16,8	0,074	0,421	0,139	137,7	372	0,032	20,2	0,014	45,366	0,011	147	0,07	115,6	0,007	1,27	0,89	< 0,002
SE	nat	2	7,55	186,8	7,6	16	0,067	0,401	0,129	128,9	361	0,023	17,6	0,013	42,396	0,01	139,9	0,07	102,9	0,007	1,22	0,836	< 0,002
SE*	nat	3	7,6	189,7	7,8	14,8	0,627	0,404	0,134	127,6	361	0,602	16,8	0,013	41,821	0,023	138,8	0,11	98,2	0,007	1,85	0,82	0,012
SU	nat	1	7,41	185,1	5,6	9	0,07	0,044	0,265	158,1	194	0,042	4,6	0,007	7,063	0,009	6,3	0,09	44,7	0,007	1,27	0,707	0,01
SU	nat	2	7,42	180,7	5,7	9,2	0,055	0,048	0,287	164,8	192	0,027	4,7	0,007	7,784	0,012	6,9	0,09	51,3	0,007	1,21	0,765	0,009
SU	nat	3	7,4	190,7	5,6	8	0,055	0,044	0,283	165,7	199	0,028	4,8	0,007	7,619	0,012	6,8	0,1	49,3	0,007	1,25	0,759	0,009
UV	nat	1	7,24	156,8	6,2	4,8	0,057	0,031	0,152	123,7	194	0,011	3,8	0,006	3,751	0,065	4,3	0,08	9,3	0,007	1,18	0,366	0,006
UV	nat	2	7,36	159,5	5,8	4,5	0,065	0,036	0,162	125,8	200	0,006	3	0,006	3,269	0,09	4,3	0,08	6,9	0,007	1,26	0,365	0,004
UV	nat	3	7,4	155,1	6,1	4,5	0,052	0,034	0,155	120,5	196	0,005	3,3	0,006	3,403	0,032	4,1	0,07	7,1	0,007	1,22	0,325	0,005
DM	droog	1	6,02	144,5	0,8	64,8	0,289	0,06	0,086	92,1	193	0,811	17,1	0,01	7,8	3,983	12,6	0,29	5,7	0,007	5,36	0,227	0,788
DM	droog	2	6,02	144,7	0,8	71,2	0,372	0,064	0,089	92,0	197	1,242	17,6	0,01	7,95	4,109	13,2	0,35	6,5	0,007	5,97	0,231	0,845
DM	droog	3	6,03	145,6	0,9	79,8	0,366	0,106	0,094	89,9	198	1,148	20,4	0,01	8,673	4,305	15,8	0,35	7,3	0,007	7	0,236	0,873
SE	droog	1	7,24	138,6	11,3	101,5	0,047	0,633	0,115	122,4	497	0,052	21,8	0,018	49,555	1,104	208,5	0,59	75,1	0,007	3,33	0,771	0,008
SE	droog	2	7,21	132,4	13,5	108	0,054	0,645	0,105	109,9	418	0,061	20,9	0,018	45,226	1,054	173,2	0,62	71,3	0,007	3,34	0,687	0,007
SE	droog	3	7,27	142,8	9,3	98,1	0,06	0,577	0,093	102,4	382	0,064	19,1	0,016	40,091	0,925	154,1	0,57	63,8	0,007	3,1	0,619	0,005
SU	droog	1	7,22	105,9	9,1	82,2	0,054	0,089	0,245	149,3	209	0,057	20,1	0,009	8,228	0,735	7,2	0,31	35	0,007	2,66	0,659	0,107
SU	droog	2	7,15	95	7,5	76,6	0,042	0,077	0,204	143,1	191	0,045	5,5	0,009	7,71	0,685	6,3	0,3	32,6	0,007	2,49	0,62	0,086
SU	droog	3	7,13	94,2	8,4	73,5	0,059	0,074	0,207	142,8	188	0,058	5,4	0,008	7,554	0,681	5,9	0,28	33,1	0,007	2,61	0,623	0,091
UV	droog	1	7,59	122,4	3,6	15,6	0,06	0,039	0,141	110,4	182	0,011	3,4	0,006	3,175	0,207	3,7	0,18	9,9	0,007	1,33	0,349	0,009
UV	droog	2	7,56	124,6	3,9	15,5	0,061	0,041	0,143	113,1	186	0,011	4	0,006	3,318	0,209	3,9	0,16	9,1	0,007	1,3	0,342	0,01
UV	droog	3	7,42	123,5	4,3	17	0,046	0,043	0,14	114,3	186	0,007	4,3	0,006	3,441	0,223	4,3	0,16	11,4	0,007	1,44	0,37	0,01
techniek			electrode		CS-analyzer	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
rapportagegrens					0,6	0,6	0,009	0,009	0,0003	0,05	5	0,005	0,5	0,002	0,003	0,001	0,2	0,05	0,2	0,002	0,02	0,0003	0,002

ICP-MS-data

sediment	nat/droog	triplo	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	U	V	Zn
			ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l
DM	nat	1	22,21	63,1	88,8	3,28	28,47	0,85	7,56	309,3	9,9	8193,9	2215	4,63	14,77	79,51	4,84	1,82	0,04	1,38	351,58
DM	nat	2	35,43	67,3	91,6	3,85	27,71	0,96	16,63	693,4	9,9	8361,2	2475	4,05	14,1	124,18	10,34	1,68	0,05	1,74	334,32
DM	nat	3	33,13	76,1	98,5	6,07	38,95	1	12,8	626,4	11,1	7243,8	2917	2,94	17,04	127,41	9,19	1,74	0,05	1,79	583,95
SE	nat	1	1,91	403,2	141,8	0,06	0,34	0,31	11,03	21,5	13	45022,6	11,11	7,59	1,35	32,04	1,74	9,41	0,09	0,91	12,04
SE	nat	2	1,77	385,9	130,8	0,04	0,31	0,33	4,56	19,2	12,4	41903,6	10,96	7,16	1,42	31,82	0,94	9,19	0,08	0,74	6,56
SE*	nat	3	4,92	383,1	135,9	0,1	0,66	1,18	12,41	834	13	41128,7	25,3	4,74	2,15	92,48	20,66	6,98	0,11	2,28	25,69
SU	nat	1	1,85	45,2	256,5	0,03	0,25	0,37	4,22	33,9	5,5	7033,5	9,72	4,38	1,98	61,8	1,78	2,8	0,11	0,77	11,29
SU	nat	2	1,79	49,4	278,4	0,03	0,45	0,54	5,1	36,4	5,5	7573,2	14,77	4,18	2,84	68,9	0,7	2,34	0,1	1,07	10,51
SU	nat	3	1,95	44,8	277,7	0,03	0,22	0,39	2,26	25,9	5,6	7585,5	12,53	4,15	2	65,2	0,63	2,49	0,11	0,8	10,71
UV	nat	1	1,44	31,6	147,4	0,03	0,42	0,25	2,27	13	3,9	3394,6	65,17	4,29	1,32	56,44	0,84	3,92	0,39	0,92	5,67
UV	nat	2	1,41	37	158,1	0,02	0,42	0,19	1,92	9,4	3,5	2985,8	89,59	3,45	1,39	56,47	0,57	3,96	0,58	0,55	5,31
UV	nat	3	1,37	34,3	151,5	0,02	0,35	0,17	1,64	9	3,6	3088,6	31,65	3,66	1,09	52,36	0,42	3,17	0,39	0,72	4,81
DM	droog	1	251,81	59,2	77,7	14,5	58,15	1,64	16,87	756,8	7,6	7370,6	3865	8,2	38,52	251,84	10,08	3,52	0,12	2,64	867,78
DM	droog	2	288,84	65,2	81,6	16,24	62,8	1,96	18,18	1132,2	7,7	7827,3	3993	7,42	41,61	301,09	15,1	3,69	0,13	3,31	937,02
DM	droog	3	291,82	72,6	83,8	16,11	65,55	1,93	18,21	1046,6	8,1	8379,8	4180	7,27	42,97	305,29	14,86	3,88	0,13	3,35	967,54
SE	droog	1	36,02	589	113,2	0,13	2,59	0,83	19,28	52,7	17,1	49628,2	1081	22,36	7,19	593,42	1,91	22,75	0,13	7,29	26,82
SE	droog	2	34,47	604	102,2	0,12	2,6	1,15	20,77	65,1	17,3	45273,7	1036	26,57	7,66	607,89	2,21	27,27	0,17	7,15	21,2
SE	droog	3	34,02	540,4	89,9	0,11	2,13	0,77	17,05	65,7	15,9	39406,8	917,4	20,7	6,17	551,95	2,19	22,04	0,12	6,64	17,72
SU	droog	1	13,03	86,9	237,2	0,14	4,37	1,22	23,42	57,7	7,4	8168,9	735,3	12,35	12,59	289,42	0,87	4,89	0,18	2,44	112,32
SU	droog	2	12,53	77,1	202,1	0,12	3,86	1,12	21,04	48,6	6,8	7676,6	686,4	11,47	10,99	270,77	0,71	4,56	0,14	2,3	91,91
SU	droog	3	12,52	75,8	205,3	0,13	4,41	1,22	22,71	60,4	6,8	7528,8	687,7	10,8	11,67	267,96	0,84	4,74	0,17	2,27	99,61
UV	droog	1	5,03	39,4	140,9	0,1	1,14	0,52	7,57	21,9	4	2965	226,9	4,92	3,18	153,63	0,47	5,2	0,15	1,66	12,01
UV	droog	2	3,84	41,3	142,5	0,03	0,87	0,32	7,91	13,8	3,8	3051,1	207,8	4,96	3,18	130,04	0,37	3,91	0,16	1,36	9,68
UV	droog	3	3,98	45,2	136,5	0,04	0,97	0,29	8,05	13,9	3,8	3138,7	221,2	4,84	3,68	140,45	0,37	4,77	0,17	1,33	9,39
techniek			ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
rapportagegrens			0,02	0,7	0,2	0,002	0,006	0,02	0,03	0,2	0,3	0,1	0,02	0,008	0,02	0,06	0,009	0,01	0,0001	0,02	0,06

Bijlage 8: Geactualiseerd protocol voor de extractie van sediment met 0.0025 mol/l CaCl₂ onder aerobe condities

1. Doel en toepassingsgebied

1.1 Doel

Dit protocol beschrijft een methode voor de extractie van zware metalen m.b.v. 0.0025 mol/l CaCl₂-oplossing. De methode is in een hogere zoutsterkte afkomstig uit de droge bodem³. Totaalgehalten aan zware metalen in sediment geven weinig informatie over de biologische beschikbaarheid van de metalen. Bij de extractie van sediment met 0.01 mol/l CaCl₂-oplossing wordt hier wel een indruk van verkregen⁴. Om diverse redenen is de zoutsterkte aangepast naar 0.0025 mol/l.

1.2 Toepassingsgebied

Deze notitie is van toepassing op sediment. Om een extractie te krijgen die een indruk geeft van de biologische beschikbaarheid dient de ionsterkte van het extractiemiddel dezelfde orde van grote te zijn als het poriewater. Deze wordt over het algemeen benaderd met 0.0025 mol/l CaCl₂ (100 mg/l Ca) maar kan worden aangepast.

2. Beginsel

Het natte sedimentmonster wordt 20 uur geschud in een 1:10 (kg/L) verhouding met 0.0025 mol/l CaCl₂. Er wordt gecorrigeerd voor het vocht dat in het sediment zit, waardoor de zoutsterkte iets kan afwijken. Na 20 uur wordt in de suspensie de pH gemeten. De suspensie wordt daarna gecentrifugeerd, het bovenstaande water wordt afgepipetteerd⁵ en geconserveerd met geconcentreerd ultrapuur HNO₃. De desbetreffende zware metalen worden geanalyseerd met behulp van ICP-OES en indien gewenst met ICP-MS.

3. Chemicaliën

3.1. Benodigde chemicaliën

- Calciumchloride dihydraat
- Buffer pH4
- Buffer pH7
- Buffer pH10

³ Houba et al., 1999. *Soil analysis Procedures Extraction with 0.01 M CaCl₂*, Wageningen Agricultur University,

⁴ J.P.M. Vink, C van de Guchte, J.J.G. Zwolsman, L.M. van der Heijdt, J.M. van Steenwijk, J. Tuinstra, 1999. *Naar een nieuwe beoordeling van zware metalen in sediment*, RIZA Werkdocument 99.111X, Lelystad.

⁵ Indien DOC en DIC ook gemeten worden dient een extra monster te worden genomen dat niet wordt aangezuurd en waarin snel opgelost koolstof wordt gemeten

- Ultrapuur HNO₃

3.2 Reagentia en hulpstoffen

- Milli-Q Water
- Calciumchloride-oplossing 0.0025 mol/l
Weeg nauwkeurig 0.735 gram calciumchloride af. Spoel dit kwantitatief over in een maatkolf van 2 liter, los op in Milli-Q Water en vul aan.

4 Apparatuur en hulpmiddelen

- Analytische balans
- Schudmachine of schudincubator, geschikt voor het rechtstandig zwenken van 100 ml Erlenmeyers.
- pH-meter
- Centrifuge
- Erlenmeyers van 100ml
- Greiner centrifugebuizen van 50ml
- Whatman Spuitfilter SPARTAN 30/0.45 RC
- Kunststof spuiten 20 ml

5. Werkwijze

5.1 Veiligheid

Bij de werkzaamheden moeten de gebruikelijke laboratoriumveiligheidsregels in acht worden genomen.

5.2 Extractie

- Reken met behulp van het drogestofgehalte uit hoeveel nat sediment overeenkomt met 4 gram droge stof. Weeg dit af in een erlenmeyer (nat monster) van 100 ml en pipetteer er zoveel ml 0.0025 mol/l CaCl₂-oplossing bij dat er totaal 44 gram suspensie (4 gram sediment en 40 ml vocht) in de erlenmeyer zit. Hierbij wordt geen rekening gehouden met vochtverlies door verdamping.
- Neem als blanco 40 ml van de 0.0025 mol/l CaCl₂-oplossing zonder sediment en laat die dezelfde stappen doorlopen als de monsters
- Zwenk de niet afgesloten erlenmeyers 20 uur bij kamertemperatuur

- Meet de pH in de suspensie
- Giet de suspensie in centrifugebuizen. Spoel niet na, omdat de waterfase dan verdund wordt. Het is niet erg als er wat sediment achterblijft in de erlenmeyer.
- Centrifugeer 15 minuten bij 4000 g
- Haal de centrifugebuizen uit de centrifuge en pipetteer het centrifugaat af tot ongeveer 1 cm boven het vast materiaal
- Filtreer het centrifugaat over een 0.45 µm spuitfilter
- Pipetteer 10 ml van het gefiltreerde centrifugaat in een buis en conserveer dit met 0.1 ml geconcentreerd ultrapuur HNO₃
 - Analyseer de monsters met de ICP-OES
 - Analyseer de monsters met ICP-MS indien niet alle gewenste elementen voldoende nauwkeurig zijn gemeten. Afhankelijk van de ICP-MS kan het nodig zijn om 2 keer te verdunnen
 - Indien speciatieberekeningen in het extract gemaakt worden om bijvoorbeeld de vrije ionconcentratie te berekenen, is het noodzakelijk dat in het extract ook opgelost organisch koolstof (DOC) en bicarbonaat (DIC) te meten. Daarvoor extra monster nodig.

6. Berekening van de analyseresultaten

Corrigeer de resultaten voor de blanco, verdunningen door de conservering en eventuele verdunningen voor de analyse. Rapporteer de resultaten in µg/L in het CaCl₂-extract.