

## Onderbouwing van de sulfaat signaalwaarde in grond en/of bagger

Signaalwaarde als trigger voor een nadere bepaling van sulfaat effecten in Rijkswateren



## **Onderbouwing van de sulfaat signaalwaarde in grond en/of bagger**

Signaalwaarde als trigger voor een nadere bepaling van sulfaat effecten in Rijkswateren

### **Auteur(s)**

Miguel Dionisio Pires

Leonard Osté

## Onderbouwing van de sulfaat signaalwaarde in grond en/of bagger

Signaalwaarde als trigger voor een nadere bepaling van sulfaat effecten in Rijkswateren

<b>Opdrachtgever</b>	Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving
<b>Contactpersoon</b>	Koen van Olst en Elmert de Boer
<b>Referenties</b>	--
<b>Trefwoorden</b>	Sulfaat, signaalwaarde, ecosysteem, chloride, zandwinplassen, rivieren, eutrofiëring
<b>Documentgegevens</b>	
<b>Versie</b>	0.4
<b>Datum</b>	13-06-2022
<b>Projectnummer</b>	11206803-018
<b>Document ID</b>	11206803-018-BGS-0006
<b>Pagina's</b>	28
<b>Classificatie</b>	
<b>Status</b>	definitief
<b>Auteur(s)</b>	
	Miguel Dionisio Pires
	Leonard Osté

# Samenvatting

Rijkswaterstaat heeft regelmatig te maken met meldingen om grond/bagger toe te passen (meestal in zandwinplassen), die concentraties zouten kunnen (chloride/sulfaat) bevatten. Meestal komt het materiaal uit brakke/zoute ondergrond of bovengrond. Belangrijkste reden om dus naar deze stoffen te kijken, is de (lokale) verhoging van zoutconcentraties in het oppervlaktewater tijdens en kort na het toepassen. Rijkswaterstaat wil daarom een werkinstructie maken hoe de eventuele effecten van dergelijke partijen grond/bagger te beoordelen.

Deze stoffen wijken af van de gangbare stoffen in het Besluit bodemkwaliteit (Bbk), omdat ze nauwelijks binden aan grond en daardoor zijn sulfaat en chloride vooral in het poriewater/werkwater aanwezig. Daarom is het logisch om het toelaatbare gehalte in bagger te beoordelen op basis van een waarde in oppervlaktewater waaronder grond/bagger depositie toegepast kan worden en waarboven aanvullende berekeningen naar eventuele effecten uitgevoerd moeten worden (signaalwaarde). Deze signaalwaarde (i.e. een waarde waaronder er met zekerheid aan de zorgplicht wordt voldaan, en er dus geen sprake is van nadelige gevolgen voor het oppervlaktewaterlichaam) kan vervolgens gebruikt worden in de benadering die ontwikkeld wordt en waarin deze waarde een rol krijgt als zijnde een trigger om nauwkeuriger te kijken naar mogelijk beïnvloeding van het specifieke oppervlaktewater waarvoor een toepassing beoordeeld wordt. Voor een beoordeling van een specifieke situatie is het immers ook van belang in welke mate er sprake is van een permanente beïnvloeding van het oppervlaktewater ter plekke. Het blijkt echter niet zo eenvoudig om een dergelijke signaalwaarde af te leiden. De  $MTR_{eco}$  voor sulfaat is momenteel 100 mg/L en is gebaseerd op het feit dat de toxiciteit ervan ongeveer gelijk is aan die van chloride ( $MTR_{eco}$  94 mg/L).

Rijkswaterstaat wil graag een betere onderbouwing van de sulfaat signaalwaarde (en 'in de zijlijn' ook chloride) hebben. Aan Deltares is gevraagd deze onderbouwing te verrichten, gericht op de Rijkswateren.

Deltares heeft hiervoor een literatuuronderzoek verricht naar effecten van sulfaatconcentraties op aquatische biota, die onder meer in rivieren voorkomen. Tevens is er gekeken naar achtergrondconcentraties in Nederland en omliggende landen om te zien hoe deze zich verhouden tot de huidige signaalwaarde.

De conclusies van deze studie zijn:

- De achtergrondconcentraties in Rijn en Maas lijken momenteel onder de  $MTR_{eco}$  te liggen. In België en Duitsland zijn ze (soms) hoger.
- Er is weinig tot geen literatuur beschikbaar over de effecten van sulfaatconcentraties op aquatische ecosystemen. Daarom is ook gekeken naar effecten op individuele soorten om toch richting een onderbouwing van de signaalwaarde te kunnen gaan.
- De huidige  $MTR_{eco}$  signaalwaarde voor sulfaatconcentraties van 100 mg/L in oppervlaktewater lijkt genoeg om aquatische biota te beschermen. Dit is gebaseerd op onderzoek uit Canada waarin de gevoeligheid van meerdere organismen voor verschillende sulfaatconcentraties is getest. Datzelfde werk maakte hierin ook een onderscheid in de hardheid van water. Echter, de marge waarin de hardheid van water in Nederland de gevoeligheid van soorten voor sulfaat beïnvloedt is waarschijnlijk gering en dient daarom niet meegenomen te worden in de bepaling van signaalwaarde.
- De huidige  $MTR_{eco}$  voor chloride lijkt vooralsnog betrouwbaar genoeg om een voldoende beschermingsniveau te bieden en kan dus gebruikt blijven worden.

- De  $\text{SO}_4$  en Cl in grond/bagger wordt gemeten door een extractie met water uit te voeren. Met zo'n extractie wordt het opgeloste sulfaat in de grond/bagger gemeten bij een Liquid/Solid (L/S) verhouding van 10. Toetsing aan de signaalwaarde van 100 mg/l komt neer op 4 mg/l voor bagger en 2,2 mg/l voor grond in de schudtest of teruggerekend naar de vaste fase respectievelijk 40 (bagger) of 22 mg/kg (grond). Indien er rekening gehouden wordt met verdunning in de plas, kunnen deze waarden vermenigvuldigd worden met de verdunningsfactor.
- Verhoogde sulfaatbelasting (permanente verhogingen ten opzichte van de aanwezige concentraties) kan leiden tot interne eutrofiëring. Dit speelt vooral in laagveenplassen.

# Inhoud

	<b>Samenvatting</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Methodiek</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Achtergrondconcentraties sulfaat</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Ecologische effecten sulfaat op ecosystemen, organismen en consequenties voor normen</b>	<b>13</b>
4.1	Ecologische effecten sulfaat op ecosystemen en organismen	13
4.2	Ecologische effecten chloride op ecosystemen en organismen	15
4.3	Signaalwaarden	15
<b>5</b>	<b>Indirecte effecten</b>	<b>18</b>
<b>6</b>	<b>Vertaling signaalwaarde waterkwaliteit → signaalwaarde grond/bagger</b>	<b>20</b>
6.1	Signaalwaarde grond/bagger met opgeloste zouten	20
6.2	Waarde voor grond/bagger met slecht oplosbare zouten	21
<b>7</b>	<b>Conclusies</b>	<b>22</b>
	<b>Referenties</b>	<b>24</b>
<b>A</b>	<b>Antwoord RIVM</b>	<b>26</b>

# 1 Inleiding

Het toepassen van grond en bagger is geregeld in het Besluit bodemkwaliteit en de bijbehorende Regeling bodemkwaliteit. Sinds het besluit van kracht is geworden in 2007 worden er grote hoeveelheden grond en bagger toegepast in diepe plassen met als doel om deze te ecologisch te verbeteren of om de stabiliteit te verbeteren. Deze grond en bagger wordt getoetst volgens een standaardstoffenpakket tenzij er een verdenking is dat andere stoffen verhoogd voorkomen, bijvoorbeeld vanwege een bepaalde bron op de locatie van afgraven. Als het gaat om stoffen die niet in het stoffenpakket zitten, maar wel genormeerd zijn in de lijst van de Regeling bodemkwaliteit, wordt getoetst aan de generieke norm in de Regeling. Als het echter gaat om stoffen die niet in de Regeling zijn opgenomen, maakt het bevoegd gezag gebruik van de zorgplicht. Het bekendste voorbeeld van de invulling van de zorgplicht is PFAS.

Naast PFAS heeft Rijkswaterstaat af en toe te maken met meldingen om grond/bagger toe te passen (meestal in zandwinplassen), waarbij het vermoeden is dat er sprake is van verhoogde concentraties zouten (chloride/sulfaat) in vergelijking met de natuurlijke achtergrondconcentraties waar de grond/bagger wordt toegepast. Meestal komt het materiaal uit brakke/zoute ondergrond of bovengrond, of van een locatie waarover daar geen beeld van is. Deze stoffen zijn in het Besluit bodemkwaliteit (Bbk) niet gereguleerd, omdat ze van nature voorkomen in variabele concentraties. Daarnaast bevinden de zouten zich niet in vaste delen, maar in het poriewater en blijven deze stoffen achter in het oppervlaktewater tijdens het toepassen of kort daarna.

Belangrijkste reden om dus naar deze stoffen te kijken, is de (lokale) verhoging van zoutconcentraties in het oppervlaktewater tijdens en kort na het toepassen. Rijkswaterstaat wil daarom in de toekomst een werkinstructie maken hoe de eventuele effecten van dergelijke partijen grond/bagger te beoordelen. Daarbij worden op hoofdlijnen twee stappen voorgeschreven:

- 1 Toetsen aan een signaalwaarde (i.e. een waarde waaronder er met zekerheid aan de zorgplicht wordt voldaan, en er dus geen sprake is van nadelige gevolgen voor het oppervlaktewaterlichaam): gehalten  $\text{SO}_4$  en Cl beneden die waarden mogen worden toegepast.
- 2 Maatwerk met de immissietoets indien de gehalten  $\text{SO}_4$  en/of Cl groter zijn dan de signaalwaarden.

Voor beide stappen geldt dat de betekenis van de extra toevoeging van beide zouten aan het oppervlaktewater bepalend is voor het toelaatbare gehalte in bagger. Het blijkt echter niet zo eenvoudig om een signaalwaarde af te leiden. RIVM heeft in 2008 (Brand et al., RIVM Briefrapport 711701069/2008) geconcludeerd dat *'Gezien de geringe toxiciteit van sulfaat en het ontbreken van relevante literatuur hierover is het lastig om tot een volledige risico-onderbouwing te komen.'* en verder dat: *'de toxiciteit van sulfaat in grote mate gelijk is aan chloride. Een nieuwe ecologische MTR voor sulfaat zal dan ook ongeveer gelijk zijn aan of iets lager zijn dan de MTReco van chloride (94 mg/l). Indicatief kan worden uitgegaan van een MTReco voor sulfaat tussen de 10 en 100 mg/l. De huidige MTReco van 100 mg/L valt binnen dit interval.'*

Rijkswaterstaat wil graag een betere onderbouwing van de signaalwaarde voor sulfaat (en 'in de zijlijn' ook chloride) hebben. Aan Deltares is gevraagd deze onderbouwing te verrichten, gericht op de Rijkswateren (zie Figuur 1.1). Dit is voornamelijk in het oostelijk deel van de grote rivieren.



Figuur 1.1: Ligging van de meestromende diepe plassen in de Rijkswateren (zwarte bolletjes).



Voor dit onderzoek wordt vooral een literatuuronderzoek uitgevoerd. Daarin wordt gezocht naar effecten van sulfaatconcentraties op aquatische biota die in rivieren voorkomen. Verder wordt ook gekeken wat achtergrondconcentraties in de Rijn en Maas en omliggende landen zijn om te verifiëren of de signaalwaarde daarbij aansluit.

### **Afbakening**

- Vanwege de analogie met chloride, zal deze parameter ook meegenomen worden. Hier zal niet uitvoerig onderzoek naar plaatsvinden maar er zal gecontroleerd worden of de huidige MTReco voor chloride betrouwbaar is en gebruikt kan blijven worden.
- Focus ligt in eerste instantie op (meestromende) zandwinplassen langs de grote rivieren. Waar mogelijk kijken we ook of er een differentiatie binnen Nederland moet plaatsvinden, zoals bijvoorbeeld bovenstrooms versus benedenstrooms of Rijn versus Maas.
- Indirecte effecten (i.e. eutrofiëring) zullen worden benoemd maar niet uitgewerkt, want deze lijken minder relevant voor meestromende plassen van rivieren.
- Er zal getracht worden om een zo goed mogelijke onderbouwde signaalwaarde voor sulfaat in oppervlaktewater (mg/l) op te leveren met een optie om deze om te rekenen in mg/kg, maar ook met de voor- en nadelen daarvan.
- Er zal ook iets over eenheden opgenomen worden: Welke meetmethode gebruik je om de concentratie vast te stellen? Rapporteer je in mg/L of mg/kg?
- Er zal niet aangegeven worden hoeveel monsters geanalyseerd moeten worden, want dat betekent dat er ook kennis nodig is over de variatie van concentraties in het milieu en dat is nu nog niet te overzien.

### *Leeswijzer*

Hoofdstuk 2 beschrijft de handelingen die zijn verricht om tot dit product te komen. Hoofdstuk 3 beschrijft achtergrondconcentraties in Nederland en omliggende landen. Hoofdstuk 4 geeft een overzicht van gevonden literatuur over effecten van sulfaatconcentraties op biota en ecosystemen. Hoofdstuk 5 benoemt kort de indirecte effecten van sulfaat. Hoofdstuk 6 geeft een voorzet voor omrekenen van de waterkwaliteitssignaalwaarde naar een signaalwaarde voor bagger/grond. Hoofdstuk 7 tenslotte geeft conclusies en advies weer.

## 2 Methodiek

Voor de sulfaat achtergrondconcentraties is er gekeken in de database van het Waterkwaliteitsportaal van het Informatiehuis Water. Omdat deze studie zich zoveel mogelijk richt op zandwinplassen in het rivierengebied zijn er twee locaties geselecteerd in de Rijn en de Maas: Lobith en Eijsden. Voor deze twee locaties zijn ook calcium concentraties opgezocht (zie Hoofdstuk 4 over het waarom hiervan).

Er is ook gezocht naar informatie over sulfaat achtergrondconcentraties uit de omliggende landen (Duitsland en België). Hierbij is gezocht naar wat er bekend is in zowel grond- als oppervlaktewater.

Via Google Scholar is gezocht naar literatuur over effecten van sulfaat op ecosystemen. Daarvoor zijn de volgende zoektermen gebruikt:

- Sulfate, ecosystem, lake;
- Sulfate, biodiversity, lake;
- Sulfate, “food web”, lake;
- Sulfate, lake, “ecological effects”;
- “Dissolved sulfate”, lake, “ecological effects”;
- Sulfate, “water pollution”, lake;
- Effects of sulfate on aquatic life.

Ook zijn experts benaderd voor beantwoording van een aantal vragen rondom dit thema. De experts zijn Ellen Brand (RIVM), Fons Smolders en Esther Lucassen (B-Ware) en Michiel Kraak (UvA). De volgende vragen zijn gesteld aan de experts:

- 1 Welke effecten op het ecosysteem in zandwinplassen kunnen verwacht worden?
- 2 Wat zijn normale achtergrondconcentraties in NL en in zandwinplassen in het bijzonder?
- 3 Heb je wellicht (grijze) literatuur over effecten van sulfaat op ecosystemen?
- 4 Zijn er secundaire effecten van sulfaat op ecosystemen te verwachten, anders dan versterking eutrofiëring?
- 5 Moeten er voor de normering een regionale differentiatie plaatsvinden (bijvoorbeeld bovenstrooms vs. benedenstrooms of Rijn vs. Maasgebied)?
- 6 Welke methodiek is het beste om sulfaatconcentraties vast te stellen?

B-Ware en RIVM hebben op de vragen gereageerd. Het RIVM heeft dat schriftelijk gedaan en B-Ware mondeling (Esther Lucassen en Fons Smolders). De UvA heeft wat artikelen doorgestuurd (waaraan vooral B-Ware heeft gewerkt). De schriftelijke reactie van het RIVM is opgenomen in Bijlage A van dit rapport. Sommige antwoorden van het RIVM zijn in de tekst verwerkt, zoals de secundaire (indirecte) effecten en differentiatie van de signaalwaarde. Suggesties van het RIVM voor literatuur en data waren door ons zelf al in gang gezet.

## 3 Achtergrondconcentraties sulfaat

### **Nederland**

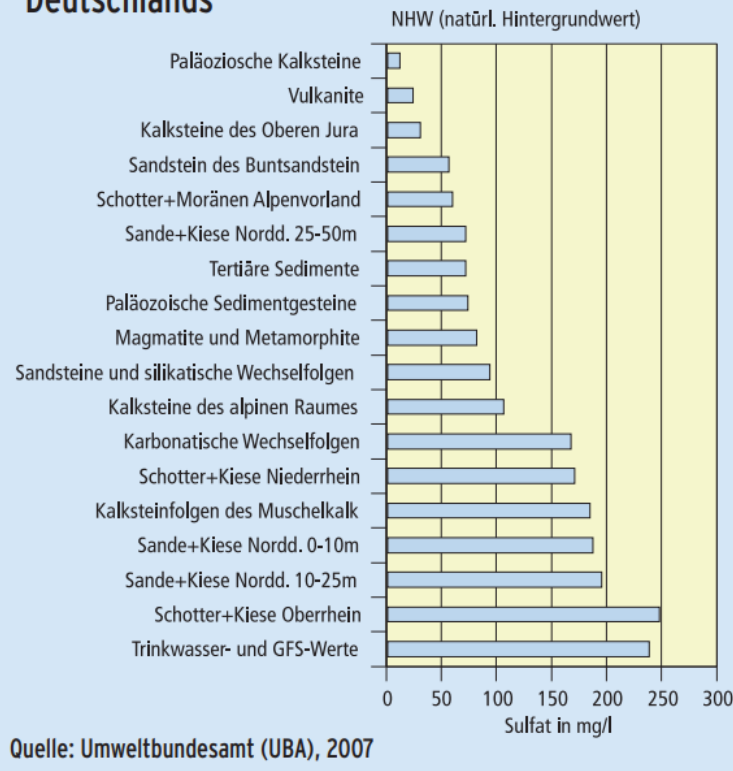
De sulfaat concentraties bij Lobith in 2020 gingen van 38 tot 75 mg/L waarbij 38 mg/L gemeten werd in maart en 75 mg/L ongeveer een maand later. Bij Eijsden gingen de sulfaat concentraties van 16 tot 76 mg/L waarbij 16 mg/L ook in maart werd gemeten en 76 mg/L eind september. Geen enkele keer is in 2020 dus een waarde gemeten die hoger is dan de  $MTR_{eco}$  (100 mg/L). In laagveengebieden zijn de sulfaat concentraties tegenwoordig twee keer zo hoog als rond 1900 (Smolders et al. 2006). Als reden wordt hiervoor gegeven het inlaten van water met relatief hoge sulfaat concentraties (uit de Rijn) in de zomer in laagveengebieden om droogte te voorkomen. Normaliter zou in de zomer geen tot weinig water ingelaten worden en zou er in deze periode dus weinig sulfaat in laagveengebieden moeten indringen. Er is dus tegenwoordig sprake van een extra input van sulfaat (namelijk in de zomer) ten opzichte van 1900 (Smolders et al. 2006).

### **Duitsland**

Voor sulfaat concentraties in oppervlaktewater is er geen informatie gevonden. Het lijkt erop dat er in Duitsland vooral naar grondwater gekeken wordt. Voor grondwater zijn wel natuurlijke achtergrondconcentraties beschreven. Figuur 3.1 laat de verdeling van de natuurlijke achtergrondconcentraties van sulfaat zien voor de verschillende hydro-geologische eenheden in Duitsland. Deze gaan van ongeveer 20 tot 250 mg/L. In het gebied van de Nederrijn (Schotter + Kiese Niederrhein) is de natuurlijke achtergrondconcentratie ruim 150 mg/L. Kennelijk neemt deze af voordat het water bij Lobith is.

### Abbildung 36

## Verteilung der natürlichen Hintergrundgehalte von Sulfat in wichtigen Hydrogeologischen Einheiten Deutschlands



Figuur 3.1: Verdeling grondwater achtergrondconcentraties sulfaat over hydro-geologische eenheden in Duitsland. Uit: Bannick et al. (2008).

### België

Voor België was het moeilijk om data over sulfaatconcentraties in oppervlaktewater te vinden. In 2016 varieerde de sulfaatconcentratie in Brabants-Wallonië water tussen 45,3 en 118,9 mg/l (<https://www.inbw.be/parametres-et-normes#sulfates>). Deze waarden gaan dus soms over de  $MTR_{eco}$  in Nederland heen. In België zijn normen voor sulfaat in oppervlaktewater gesplitst: <https://navigator.emis.vito.be/mijn-navigator?wold=10071>. Voor rivieren hanteren ze de volgende sulfaat normen:

- kleine rivier: 90 mg/L;
- grote en zeer grote rivier: 150 mg/L.

Samenvattend: De achtergrondconcentraties in Rijn en Maas in Nederland lijken momenteel onder de  $MTR_{eco}$  te liggen. In België en Duitsland zijn ze (soms) hoger.

## 4 Ecologische effecten sulfaat op ecosystemen, organismen en consequenties voor normen

### 4.1 Ecologische effecten sulfaat op ecosystemen en organismen

William H. Orem (onbekend jaar) van de USGS (Verenigde Staten) geeft aan dat zwavelverbindingen in zoetwatersystemen de volgende effecten kunnen hebben:

- Sulfaat faciliteert methylering van kwik tot methylkwik, de meest giftige vorm;
- Sulfide is giftig voor zowel planten als dieren;
- Sulfaat faciliteert interne eutrofiëring;
- Sulfide bindt metaalionen die dan neerslaan in bodems als metaalsulfides;
- Sulfaat verhoogt biodegradatie van organische grond.

Er zijn niet veel studies bekend die naar de toxische effecten van sulfaat op ecosystemen hebben gekeken. De reden hiervoor kan liggen in het feit dat sulfaat weinig directe risico's kent (Brand et al. 2008). Een andere reden is dat het heel moeilijk is om in het veld effecten van sulfaat concentraties vast te stellen (Dallas & Day 2004). Daarom is hier besloten om toch ook te kijken naar effecten op individuele organismen zelf om zo meer onderbouwing te krijgen voor sulfaatgrenzen.

Sulfaat wordt beschouwd als de minst toxische van de belangrijkste ionen die aanwezig zijn in oppervlaktewaterlichamen (Mount et al. 1997), en de toxicologische effecten ervan op aquatische organismen zijn vaak in verband gebracht met osmotische stress in plaats van toxiciteit door sulfaat zelf (bijvoorbeeld Fort et al. 2014). Sommige onderzoekers hebben echter geconcludeerd dat de invloed van osmotische stress in ongewervelden onder omstandigheden met een hoge elektrische geleidbaarheid ook afhangt van het effect van specifieke ionen zoals  $\text{SO}_4^{2-}$  (Goetsch & Palmer, 1997; Soucek, 2007a; Lasier & Hardin, 2010). In Canada zijn de toxische effecten van  $\text{SO}_4^{2-}$  op representatieve aquatische organismen (drie vissen, één ongewervelde (watervlo), één alg, één amfibie (kikker) en één mosselsoort) geëvalueerd om milieukwaliteitsnormen vast te stellen (Meays & Nordin 2013). Daaruit bleek dat vissen embryos (vooral forel) het gevoeligst (sterfte) waren, gevolgd door de kikker, watervlo (*Ceriodaphnia*), andere vissoorten en tenslotte de mossel. De hardheid van het water was van invloed op de gevoeligheid (zie hieronder).

Van sulfaat is ook gemeld dat het de filtratiesnelheid van de watervlo *Ceriodaphnia dubia* vermindert als gevolg van aanzienlijk lagere zuurstofopname (Soucek, 2007b). Bij de Aziatische korfmossel *Corbicula fluminea* leidde het verhogen van sulfaat concentraties tot een vermindering van voedselopname, wat weer leidde tot een lager metabolisme na voedselopname en uiteindelijk een verminderde groeisnelheid (Soucek, 2007c). Bij gewoon bronmos (*Fontinalis antipyretica*) verminderde blootstelling aan verhoogde sulfaat concentraties de scheutlengte, het drooggewicht en het chlorofyl-a en -b gehalte in de plant (Davies & Hall, 2007).

Er is zeer weinig bekend over de concentraties waarbij sulfaat toxisch wordt. Er is enige informatie beschikbaar voor zoöplankton, macrozoöbenthos, mossen, algen, amfibieën en vissen (zie Tabel 4.1, Zak et al. 2021). De meeste studies die in dit overzicht zijn opgenomen, maken melding van letale concentraties (LC), en soms ook van remmende concentraties (IC) voor de reproductie en groei van diverse soorten. Hierbij viel het Zak et al. 2021 op dat de respons op verhoogde sulfaat concentraties vaak afhankelijk is van de hardheid van het water.

Zo bleek uit laboratoriumtesten dat reeds een sulfaat concentratie van 137 mg L<sup>-1</sup> bij een waterhardheid van 40 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> de voortplanting van de watervlo *Ceriodaphnia dubia* belemmerde (Elphick et al., 2011a).

Tabel 4.1: Gemiddelde remmende/dodelijke concentraties van sulfaat (mg/L) tot 10% (IC/LC 10), 25% (IC/LC 25) en 50% (IC/LC 50) van populaties in experimentele tests met als doel om de sulfaat toxiciteit voor verschillende soorten te bepalen. Waterhardheid (WH) is uitgedrukt als mg CaCO<sub>3</sub>/L. De referenties nummers zijn: 1. Elphick et al. (2011a), 2. Meays & Hardin (2013), 3. Davies & Hall (2007), 4. Lasier & Hardin (2010), 5. Soucek & Kennedy (2005), 6. Soucek (2007c). Tabel afkomstig uit Zak et al. (2021).

Type	Species	Endpoint	WH	IC/LC 10	IC/LC 25	IC/LC 50	Reference
Cladoceran	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Survival	40			914	1
			80			1267	1
			160			1551	1
			320			1619	1
		Reproduction	40	137	246	465	1
			80	622	855	1129	1
			160	1174	1212	1257	1
			320	402	542	843	1
			44		496/625	715/766	4
			93		1060	1252	4
Cladoceran	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Survival	90	1759		2050	5
			194	2173		3000	5
			288	2389		2946	5
			390	2744		3174	5
			484	2793		3516	5
			578	2547		3288	5
Cladoceran	<i>Daphnia magna</i>	Survival	25			1194	3
			50			1551	3
			75			3342	3
			100			3203	3
Rotifer	<i>Brachionus calyciflorus</i>	Reproduction	40	703	997	1214	1
			80	245	1824	2200	1
			160	678	1292	> 1,800	1
			320	844	1027	> 1,800	1
			80	2069	2246	2461	1
Amphipod	<i>Hyalella asteca</i>	Survival	80	2069	2246	2461	1
		Reproduction	80	300	1056	> 2,412	1
Amphipod	<i>Hyalella asteca</i>	Survival	25			599	3
			50			1448	3
			75			1500	3
			123			3144	3
			250			5259	3
Amphipod	<i>Hyalella asteca</i>	Survival	90	262		512	5

Type	Species	Endpoint	WH	IC/LC 10	IC/LC 25	IC/LC 50	Reference
Insect	<i>Chironomus tentans</i>	Survival	90	11682		14134	6
Mollusk	<i>Sphaerium simile</i>	Survival	90	1502		2078	6
Fish	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	Embryo	15	941	1264	1755	1
Fish	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Embryo-alevin	15	356	501	734	1
Fish	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Embryo survival	6	174	289	507	2
			50	299	475	792	2
		Survival	100	419	683	1182	2
			250	673	993	1522	2
			6	363	619	1122	2
			50	367	907	2477	2
			100	771	2036	3670	2
			250	1224	1813	2797	2
			40	559	933	1,649	1
			80	1555	2183	2938	1
160	3231	3801	4553	1			
320	2451	> 5,250	> 5,250	1			
Fish	<i>Pimephales promelas</i>	Survival	40	388	752	1,244	1
			80	1342	1,95	2,591	1
			160	2491	3077	3,892	1
			320	1323	3463	> 5,250	1
			15	719	1190	> 1,850	1
Amphibian	<i>Pseudacris regilla</i>	Survival	80	985	1205	1507	1
			15	1342	1560	1853	1
			80	1252	1348	1510	1
Green algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Cell yield	10	700	1112	1430	1
			80	1345	1763	2742	1
			320	1377	1727	2518	1
Aquatic moss	<i>Pontinalis anápyrenica</i>	Chlorophyll	15 (test 1)	53/716	176/820	290/1029	1
		Growth	15 (test 1)	297/531	849	> 2,575	1

Er zijn aanwijzingen dat de gevoeligheid voor sulfaat sterk afneemt naarmate de hardheid van het water en de chlorideconcentraties toenemen (Davies & Hall, 2007; Soucek, 2007c; Elphick et al., 2011a, zie ook Tabel 4.1). In Canada zijn daarom verschillende sulfaat milieukwaliteitsnormen voor verschillende waterhardheidsniveaus afgeleid (Tabel 4.2, Meays & Nordin 2013).

Tabel 4.2: Milieunormen voor sulfaatconcentraties in oppervlaktewater in relatie tot hardheid (CaCo<sub>3</sub>) water (uit Meays & Hardin 2013).

Water hardness* (mg/L)	Sulphate guideline (mg/L)
Very Soft (0-30)	128
Soft to moderately soft (31-75)	218
Moderately soft/hard to hard (76-180)	309
Very hard (181-250)	429
>250	Need to determine based on site water**

Als mechanistische verklaring suggereerden Soucek en Kennedy (2005) dat verhoogde Ca-concentraties bij hogere waterhardheidsniveaus de epitheliale permeabiliteit kunnen verminderen waardoor er minder passieve diffusie plaatsvindt en er minder energie nodig is voor osmoregulatie (regeling van de osmotische waarde van de vloeistoffen van een organisme om de homeostase te behouden). Dezelfde auteurs voerden ook aan dat lage chlorideconcentraties waarschijnlijk de osmoregulatie belemmeren. Dit was waargenomen bij *C. dubia*. Elphick et al. (2011a) merken op dat de verminderde sulfaat toxiciteit bij hoge waterhardheid te maken kan hebben met concurrentie met andere ionen tijdens de ionenopname. Verlaagde toxiciteit van sulfaat bij hoge waterhardheid is echter niet waargenomen voor alle soorten (bijv. de alg *Raphidocelis subcapitata*, het raderdiertje *Brachionus calyciflorus* en de kikker *Pseudacris regilla*; Tabel 4.1). Waarschijnlijk is dit het gevolg van fysiologische verschillen tussen organismen (Elphick et al., 2011a). Verschillen in gerapporteerde IC- en LC-waarden voor hetzelfde organisme en/of bij vergelijkbare waterhardheden (zie bijvoorbeeld de overleving van *C. dubia* in Tabel 4.1) kunnen worden verklaard door de samenstelling van het verdunningswater dat bij de tests werd gebruikt. Verdunningswater kan verschillende chlorideconcentraties hebben en daardoor de toxiciteit van sulfaat wijzigen, ondanks vergelijkbare waterhardheden. Evenzo kan verdunningswater met vergelijkbare waterhardheden een verschillende Ca:Mg-verhouding hebben, waardoor het effect van de waterhardheid op de sulfaat toxiciteit weer anders kan zijn (Davies & Hall, 2007). Er lijkt consensus te bestaan dat calcium de belangrijkste component is die sulfaat toxiciteit buffert (Davies & Hall, 2007). Over de onderliggende mechanismen bestaat echter nog geen goede verklaring. Mogelijk beïnvloedt calcium de ion-permeabiliteit in de kieuwmembranen van vissen en ongewervelden (Penttinen et al., 1998). De vorming van Ca<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionenparen verklaart echter slechts gedeeltelijk een vermindering van de toxiciteit (Davies & Hall, 2007).

## 4.2 Ecologische effecten chloride op ecosystemen en organismen

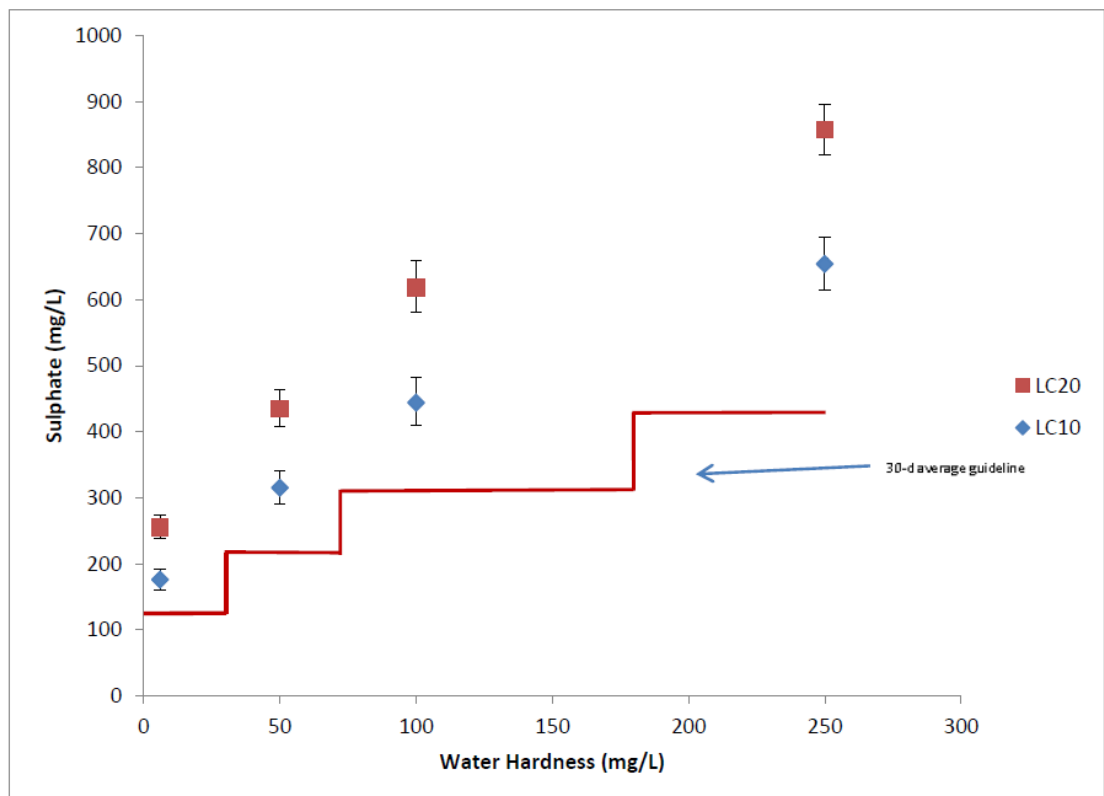
Verbruggen et al. (2008) hebben voor chloride in zoetwater (oppervlaktewater) op basis van ecotoxicologische testen bij 21 soorten aquatische organismen een MTR<sub>eco, water</sub> voorgesteld van 94 mg/L. Elphick et al. (2011b) stelden, op basis van soortgelijke testen voor oppervlaktewater in de Verenigde Staten, een chloride zoetwaterrichtlijn voor van 307 mg/L. net zoals voor sulfaat, is ook hier de hardheid van water van belang. In relatie met de hardheid van water stelden Elphick et al. (2011b) voor dat de chloride richtlijn een range zou moeten hebben van 64 mg/L bij 10 mg/L CaCo<sub>3</sub> tot 388 mg/L bij 160 mg/L CaCo<sub>3</sub>. Op basis van deze studie en de hardheid concentraties in Lobith en Eijsden (zie volgende paragraaf) lijkt het dat de huidige MTR<sub>eco</sub> voor chloride vooralsnog hanteerbaar is als een waarde, die gebruikt wordt als trigger ten behoeve van een nauwkeurigere beoordeling.

## 4.3 Signaalwaarden

Paragraaf 4.2 noemt dat de gevoeligheid van aquatische organismen voor sulfaat soms afhangt van de hardheid van water.

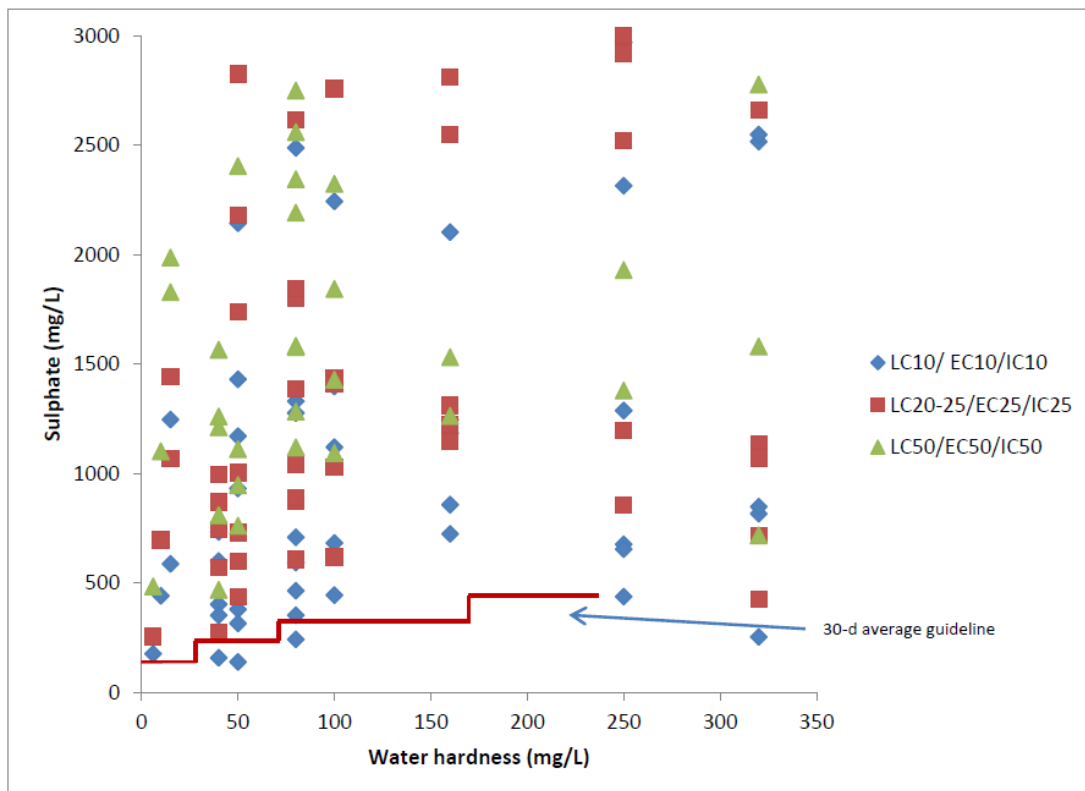
Een aantal studies concludeerden dat waterhardheid (maar ook het gehalte zwevend stof of geleidbaarheid) een effect heeft op de toxiciteit van sulfaat voor in het water levende organismen (Soucek en Kennedy 2005, Soucek 2007a, Davies 2007, Lasier & Hardin 2010, Elphick et al. 2011a). Een consistente relatie tussen sulfaat toxiciteit en de hardheid van water is (nog) niet gevonden (Meays & Hardin 2013). Deels komt dit door de het lage aantal organismen dat in experimenten gebruikt werd.

Meays & Hardin (2013) hebben uit een combinatie van eigen tests en data van o.a. Elphick et al. (2011a) de normen voor sulfaatconcentraties in oppervlaktewater aangepast in relatie tot de hardheid van water. Deze staan in Tabel 4.2 vermeld. De onderbouwing daarvoor wordt gegeven in Figuren 4.1 en 4.2. Uit Figuur 4.1 blijkt dat de gevoeligheid van forel embryo's en/of larven voor sulfaat toxiciteit minder wordt met een toenemende hardheid van water en dat de nieuw afgeleide normen lager liggen dan de concentratie dan de sulfaat concentratie waarbij 10 en 20% van de populatie overlijdt. Ook in Figuur 4.2 is te zien dat deze normen meestal onder de gevoeligheid voor andere soorten (en type reactie (sterfte, remming groei)) ligt.



Figuur 4.1: Berekende sulfaat toxiciteit uitgezet tegen water hardheid voor 21 dagen oude forel embryo's en/of larven (nog met dooierzak) voor Canadese wateren. Zie tabel 4.2 voor de categorieën van de hardheid van water. Figuur uit Meays & Hardin (2013).





Figuur 4.2: Zelfde als Figuur 4.1 maar nu voor alle door Meays & Hardin geteste of gerapporteerde soorten (drie vissen, één ongewervelde (watervlo), één alg, één amfibie (kikker) en één mosselsoort) en verschillende responsen (sterfte, remming groei, etc.). Zie tabel 4.2 voor de categorieën van de hardheid van water. Figuur uit Meays & Hardin (2013).

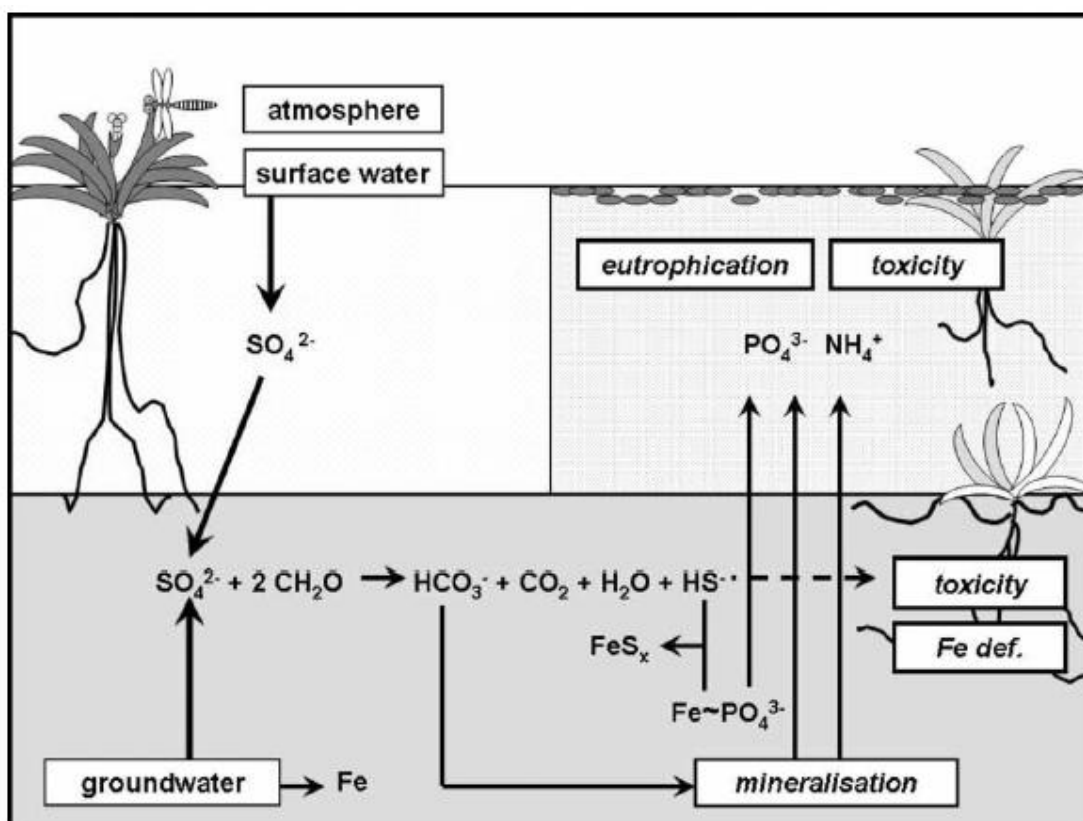
Hoewel het onderzoek van Meays & Hardin (2013) van toepassing is in Canada, komen een aantal soorten ook in Nederland voor en is het niet geheel ondenkbaar dat ze in Nederland een soortgelijke gevoeligheid voor sulfaat toxiciteit hebben. Calcium concentraties in 2020 bij Eijsden en Lobith waren respectievelijk 40-85 en 50-85 mg/L. De huidige  $MTR_{eco}$  voor sulfaat van 100 mg/L zou dan voldoende bescherming bieden. Op basis van het onderzoek van Meays & Hardin (2013), zou overwogen kunnen worden om bij hogere hardheden van water de signaalwaarde voor sulfaatconcentraties bij te stellen. De resultaten van Meays & Hardin (2013) zijn echter niet altijd éénduidig. Om hardheid van water bij toepassingen in Nederland mee te nemen zou er daarom eerst onderzoek moeten plaatsvinden met in Nederland voorkomende soorten en mogelijk in combinatie met andere factoren (bijvoorbeeld concentratie chloride, zie paragraaf 4.1). De verwachting is bovendien dat de marge in een eventuele herziening van de huidige signaalwaarde van sulfaat niet met een factor 2 of hoger zou stijgen. Daarom adviseren we om de huidige signaalwaarde voor sulfaat aan te houden.

Veel onderzoek naar effecten van sulfaatconcentraties vinden in Nederland plaats in laagveengebieden (zie ook volgend hoofdstuk). Uit één van die onderzoeken blijkt dat er een drempelwaarde gedefinieerd kan worden voor het voorkomen van een soortenrijke onderwatervegetatie (start voor het verlandingsproces) (Vermaat et al. 2012). Daaruit bleek dat die drempelwaarde rond de 10-15 mg  $SO_4-S L^{-1}$  ligt. Hoewel zandwinplassen ook ondiepe zones kennen, hebben ze geen veenbodem, en moet een drempelwaarde voor onderwatervegetatie in dit soort systemen nog onderzocht worden.

## 5 Indirecte effecten

Een verhoogde sulfaatbelasting kan leiden tot eutrofiëring, ijzeregebrek, sulfidetoxiciteit en ammoniumtoxiciteit. Doordat echter de effecten vaak een gevolg zijn van de combinatie aan factoren, kunnen soorten multi-stress verschijnselen ondervinden die moeilijk aan één enkele factor te wijden zijn (Smolders et al. 2003). Zo gaat een toename in sulfaat vaak gepaard met een toenemende eutrofiëring, maar deze relatie is niet 1 op 1 (Vermaat et al. 2012).

Sulfaat kan in bodems gereduceerd worden tot het toxische sulfide. Indien er niet voldoende ijzer beschikbaar is om dit sulfide te binden, kan aan ijzer gebonden fosfaat worden verdrongen en vrijkomen in het oppervlaktewater en zo interne eutrofiëring veroorzaken of versterken (Smolders et al. 2006).



Figuur 5.1: het effect van omzetting van sulfaat naar sulfide en als gevolg daarvan het vrijkomen van fosfaat in het oppervlaktewater, leidend tot een ecologisch ongewenste toestand (dominantie van algen en drijvende planten in plaats van wortelende soorten zoals Krabbescheer). Figuur uit: Smolders et al. (2006).

Dit speelt vooral in laagveenplassen en afgesloten zeearmen (via het brakke verleden maar vaak is hier de ijzer concentratie hoog genoeg, R. Noordhuis pers. comm.) en B-Ware onderzoekers adviseren hiervoor een richtconcentratie van maximaal 10-19 mg/L te hanteren (RIVM 2008), zeker in het geval van een lage Fe:PO<sub>4</sub> ratio in het bodemvocht van het gebied. Deze richtconcentratie lijkt in overeenstemming met de door Vermaat et al. (2012) genoemde richtconcentratie van 10-15 mg SO<sub>4</sub>-S L<sup>-1</sup> (zie paragraaf 4.2).

Als er in plaats van ijzer, zware metalen worden gebonden aan het sulfide kan dit mogelijke ophoping van de metalen voor de toekomst betekenen.

Indien een locatie veel zware metalen bindt, maar in de toekomst niet meer in staat is deze metalen vast te houden, zullen aantasting van het ecosysteem en uitspoeling van de metalen naar het grondwater reële gevaren zijn (RIVM 2008).

B-Ware (persoonlijke communicatie, Esther Lucassen) adviseert om niet enkel naar sulfaat te kijken maar ook zwavel zelf mee te nemen. Hun advies:

Een deel van zwavel in slib wordt namelijk direct omgezet in sulfaat als het in contact komt met zuurstof, nitraat of roest. Zwavel en sulfaat moeten daarom niet los van elkaar gezien worden. Het zou dan minstens moeten gaan om de gereduceerde hoeveelheid zwavel plus de hoeveelheid die al geoxideerd is. En dat afgezet tegen buffercapaciteit ook.

Verder:

IJzer-sulfiden die oxideren leiden tot sulfaatmobilisatie maar ook tot zuurproductie waarbij het zuur weer carbonaten kan oplossen (bijvoorbeeld uit het slib zelf of andere bodemlagen in de plas) en kan leiden tot verandering in CO<sub>2</sub> beschikbaarheid voor planten. Je kunt dan bijvoorbeeld planten krijgen die er niet thuishoren en/of hoge biomassa's die kunnen leiden tot problemen. Maar ook metalen kunnen oplossen afhankelijk van de pH.

In een tweede overleg met B-Ware (Fons Smolders) werd aangegeven dat zwavel in zandwinplassen nauwelijks een probleem is (anders dan in het veengebied van West-Nederland). Wat echter wel een probleem zou kunnen geven is als het te storten materiaal afkomstig is uit veengebieden waarin de ijzer:zwavel verhouding hoog is (ijzer zal dan mogelijk veel binden aan fosfaat waardoor je relatief meer vrij zwavel krijgt). Het advies van B-Ware hier is om de ratio ijzer:zwavel te meten, in plaats van de sulfaatconcentratie. Ons advies is om hier niet naar te kijken omdat het dit een effect op de lange termijn is terwijl deze studie uitging van effecten die optreden tijdens en kort na het toepassen van bagger/grond depositie.

Het RIVM geeft aan dat in de huidige MTR<sub>eco</sub> voor sulfaat, indirecte effecten, zoals eutrofiëring en sulfide vorming, niet inbegrepen zijn en dat de huidige MTR<sub>eco</sub> dus voorbij gaat aan het feit dat deze effecten kunnen optreden. Omdat het onduidelijk is of en wanneer deze indirecte effecten optreden adviseert het RIVM om per locatie een afweging te maken, vooral als er sprake is van grote hoeveelheden grond of bagger met hoge sulfaat concentraties. Dan kan immers afhankelijk van de lokale situatie rekening gehouden worden met de achtergrondconcentraties, toepassing in gesloten of open systemen, eventuele aanwezigheid van fosfaat etc. Ons advies is om dit niet mee te nemen in de landelijke signaalwaarde omdat het optreden van indirecte effecten nog te onduidelijk is en het de verwachting is dat deze niet zullen optreden kort na of tijdens het toepassen van bagger/grond depositie.

## 6 Vertaling signaalwaarde waterkwaliteit → signaalwaarde grond/bagger

Rijkswaterstaat heeft ook gevraagd om een vertaling van de waterkwaliteitswaarde naar een waarde in grond/bagger zodat berekend kan worden wat de maximale toevoeging mag zijn aan bagger/grond. Sulfaat bindt niet aan grond. Het zit in het poriewater of het kan als onoplosbaar zout ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  → gips) voorkomen. Dit laatste zal in reguliere Nederlandse grond niet snel gebeuren, maar in bijv. thermische gereinigde grond kan dit wel aanwezig zijn en mogelijk ook als het om ondergrondmateriaal (uit het buitenland) gaat (zie 6.2).

### 6.1 Signaalwaarde grond/bagger met opgeloste zouten

Als grond/bagger in oppervlaktewater wordt toegepast met veel sulfaat en/of chloride in het poriewater zal een groot deel van het sulfaat tijdens het toepassen mengen met het oppervlaktewater in de plas. Dit zal leiden tot een concentratieverhoging die goed te berekenen is met de immisietoets. Daarvoor is het wel nodig dat de hoeveelheid sulfaat/chloride in de toe te passen grond/bagger wordt bepaald. De hoeveelheid kan worden bepaald door twee factoren:

- Concentraties in (*in situ*) poriewater van het toe te passen materiaal.
- Concentraties in het water dat erbij komt bij het baggeren.

In onderstaande aanpak gaan we ervanuit dat het poriewater evenveel sulfaat/chloride bevat als het werkwater.

We adviseren om aan te sluiten bij de gangbare strategieën ten aanzien van het analyses per partij vergelijkbaar met totaalgehaltebepaling, pH, organische stof e.d..

De  $\text{SO}_4$  en Cl in grond/bagger wordt gemeten door een extractie met water<sup>1</sup> uit te voeren. Met zo'n extractie wordt het opgeloste sulfaat in het poriewater van de grond/bagger gemeten bij een Liquid/Solid (L/S) verhouding van 10. Deze meetwaarde dient te worden verbonden met de signaalwaarde van 100 mg/l die in dit rapport is bevestigd. De meest strikte vertaling is dat daarom ook het water dat in de plas wordt toegepast een concentratie van maximaal 100 mg/l mag hebben. Er wordt dan geen rekening gehouden met verdunning.

We gaan daarom uit van twee scenario's:

- Grond met een porositeit van 35%. Omdat het vaak om diepere ondergrond gaat, wordt aangenomen dat de grond wel verzadigd is met water. De porositeit is daarmee gelijk aan de volume fractie water.
- Bagger die na baggeren minder geconsolideerd is en een porositeit heeft van 50%. Ook bagger is waterverzadigd, dus is de porositeit gelijk aan de volume fractie water.

---

<sup>1</sup> Prestatieblad SG.XII Bepaling van het gehalte aan chloride in grond; onderdeel van Accreditatieprogramma Keuring van partijen grond, bouwstoffen en korrelvormige afvalstoffen Onderdeel: Samenstelling Grond AP04 – SG) De chloridebepaling betreft: "Extractie met water, werkwijze: ca. 10 gram monster wordt gesuspenseerd in 100 ml demiwater. De suspensie wordt gedurende 1 uur geschud en vervolgens gefiltreerd over een vouwfilter. Het filtraat wordt geanalyseerd."

Om de acceptabele signaalwaarde van 100 mg/l in poriewater om te rekenen naar een toegestane concentratie in een schudtest zijn de volgende stappen nodig:

*1. het (water)bodemmonster wordt gedroogd*

Het aanwezige SO<sub>4</sub>/Cl in het poriewater (maximaal 100 mg/l) droogt op als een zout en kan dus berekend worden als gehalte in de droge stof (ds) volgens:

$$(\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{ds}} = (\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{poriewater}} \times (f_{\text{vocht}}/f_{\text{ds}}) \times (\text{dichtheid}_{\text{vocht}}/\text{dichtheid}_{\text{ds}})$$

waarin:

$$(\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{poriewater}} = (\text{maximaal}) 100 \text{ mg/l}$$

$$f_{\text{ds}} = \text{volumefractie droge stof (l/l)}$$

$$f_{\text{vocht}} = \text{volumefractie vocht (l/l)}$$

$$\text{dichtheid}_{\text{vocht}} = 1 \text{ kg vocht/l}$$

$$\text{dichtheid}_{\text{dst}} = 2,5 \text{ kg ds/l}$$

$$\text{Voor grond: } (\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{ds}} = 100 \times (0,35/0,65) \times (1/2,5) = 21,5 \text{ mg/kg ds}$$

$$\text{Voor bagger: } (\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{ds}} = 100 \times (0,5/0,5) \times (1/2,5) = 40 \text{ mg/kg ds}$$

*2. het gedroogde monster wordt geanalyseerd middels een waterextractie met 1 deel grond en 10 delen water (op massabasis).*

Als deze grond/bagger middels een L/S=10 schudtest moet worden geanalyseerd mag er maximaal de volgende concentratie in de vloeistoffase van de schudtest zitten:

$$\text{Voor grond: } (\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{vloeistof L/S=10}} = 21,5 / 10 = 2,2 \text{ mg/l}$$

$$\text{Voor bagger: } (\text{SO}_4 \text{ of Cl})_{\text{vloeistof L/S=10}} = 40 / 10 = 4,0 \text{ mg/l}$$

Normering kan plaatsvinden op basis het testresultaat (dus 2,2 of 4 mg/l) of worden teruggerekend naar de bodem/bagger (22 of 40 mg/kg droge stof).

Indien er rekening gehouden wordt met verdunning in de plas, kunnen de waarden vermenigvuldigd worden met de verdunningsfactor.

## 6.2 Waarde voor grond/bagger met slecht oplosbare zouten

Als het gaat om grond die geprecipiteerde sulfaat-zouten bevat, ligt het ingewikkelder. Ook dan zal een deel oplossen bij toepassen in water, maar het zou goed kunnen dat een deel van de precipitaten niet instantaan oplost, maar dat zal dan op termijn wel gebeuren. De kans is echter klein dat dit met zo'n grote snelheid gebeurt dat het leidt tot problemen in plassen die een verbindingen hebben met de rivier. Om deze reden is daarom het uitrekenen van een waarde voor grond/bagger met slecht oplosbare zouten niet uitgewerkt.

## 7 Conclusies

Rijkswaterstaat heeft regelmatig te maken met meldingen om grond/bagger toe te passen (meestal in zandwinplassen), die concentraties zouten kunnen (chloride/sulfaat) bevatten en daardoor voor een lokale verhoging van sulfaat en chloride kunnen zorgen tijdens en kort na het toepassen. Chloride en sulfaat binden nauwelijks aan grond en zijn daardoor vooral in het poriewater/werkwater aanwezig. Daarom is het logisch om het toelaatbare gehalte in bagger te beoordelen op basis van een waarde in oppervlaktewater waaronder grond/bagger depositie toegepast kan worden en waarboven aanvullende berekeningen naar eventuele effecten uitgevoerd moeten worden (signaalwaarde). Deze waarde kan vervolgens gebruikt worden in de benadering die ontwikkeld wordt en waarin deze waarde een rol krijgt als zijnde een trigger om nauwkeuriger te kijken naar mogelijk beïnvloeding van het specifieke oppervlaktewater waarvoor een toepassing beoordeeld wordt. Voor een beoordeling van een specifieke situatie is het immers ook van belang in welke mate er sprake is van een permanente beïnvloeding van het oppervlaktewater ter plekke. Het blijkt echter niet zo eenvoudig om een dergelijke signaalwaarde af te leiden. De  $MTR_{eco}$  voor sulfaat is momenteel 100 mg/L en is gebaseerd op het feit dat de toxiciteit ervan ongeveer gelijk is aan die van chloride ( $MTR_{eco}$  94 mg/L).

Zodoende wilde Rijkswaterstaat daarom graag een betere onderbouwing van de sulfaat signaalwaarde (en 'in de zijlijn' ook chloride) hebben. Aan Deltares is gevraagd deze onderbouwing te verrichten, gericht op de Rijkswateren.

Deltares heeft hiervoor een literatuuronderzoek verricht naar effecten van sulfaatconcentraties op aquatische biota, die onder meer in rivieren voorkomen. Tevens is er gekeken naar achtergrondconcentraties in Nederland en omliggende landen om te zien hoe deze zich verhouden tot de huidige signaalwaarde.

De conclusies van deze studie zijn:

- De achtergrondconcentraties in Rijn en Maas lijken momenteel onder de  $MTR_{eco}$  te liggen. In België en Duitsland zijn ze (soms) hoger.
- Er is weinig tot geen literatuur beschikbaar over de effecten van sulfaatconcentraties op aquatische ecosystemen. Daarom is ook gekeken naar effecten op individuele soorten om toch richting een onderbouwing van de signaalwaarde te kunnen gaan.
- De huidige  $MTR_{eco}$  signaalwaarde voor sulfaatconcentraties van 100 mg/L in oppervlaktewater lijkt genoeg om aquatische biota te beschermen. Dit is gebaseerd op onderzoek uit Canada waarin de gevoeligheid van meerdere organismen voor verschillende sulfaatconcentraties is getest. Datzelfde werk maakte hierin ook een onderscheid in de hardheid van water. Echter, de marge waarin de hardheid van water in Nederland de gevoeligheid van soorten voor sulfaat beïnvloedt is waarschijnlijk gering en dient daarom niet meegenomen te worden in de bepaling van signaalwaarde.
- De huidige  $MTR_{eco}$  voor chloride lijkt voorsnog betrouwbaar genoeg om een voldoende beschermingsniveau te bieden en kan dus gebruikt blijven worden.

- De SO<sub>4</sub> en Cl in grond/bagger wordt gemeten door een extractie met water uit te voeren. Met zo'n extractie wordt het opgeloste sulfaat in de grond/bagger gemeten bij een Liquid/Solid (L/S) verhouding van 10. Toetsing aan de signaalwaarde van 100 mg/l komt neer op 4 mg/l voor bagger en 2,2 mg/l voor grond in de schudtest of teruggerekend naar de vaste fase respectievelijk 40 (bagger) of 22 mg/kg (grond). Indien er rekening gehouden wordt met verdunning in de plas, kunnen deze waarden vermenigvuldigd worden met de verdunningsfactor.
- Verhoogde sulfaatbelasting (permanente verhogingen ten opzichte van de aanwezige concentraties) kan leiden tot interne eutrofiëring. Dit speelt vooral in laagveenplassen.

# Referenties

- Bannick, C., B. Engelmann, R. Fendler, J. Frauenstein, H. Ginzky, C. Hornemann, O. Ilvonen, B. Kirschbaum, G. Penn-Bressel, J. Rechenberg, S. Richter, L. Roy, R. Wolte (2008) Grundwasser in Deutschland. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Brand, E., A.J. Baars, E.M.J. Verbruggen & J.P.A. Lijzen (2008) Afleiding van milieurisicogrenzen voor sulfaat in oppervlaktewater, grondwater, bodem en waterbodem. RIVM Briefrapport 711701069/2008.
- Dallas, H.F. & J.A. Day (2004) The effect of water quality variables on aquatic ecosystems: a review. WRC report TT 224/04.
- Davies, T.D., Hall, K.J., (2007) Importance of calcium in modifying the acute toxicity of sodium sulphate to *Hyalella azteca* and *Daphnia magna*. Environ. Toxicol. Chem. 26, 1243–1247.
- Elphick, J.R., Davies, M., Gilron, G., Canaria, E.C. (2011a) An aquatic ecotoxicological evaluation of sulfate: the case of considering hardness as a modifying factor in setting water quality guidelines. Environ. Toxicol. Chem. 30, 247–253.
- Elphick, J.R.F., K.D. Bergh & H.C. Bailey (2011b) Chronic toxicity of chloride to freshwater species: effects of hardness and implications for water quality guidelines. Environmental Toxicology & Chemistry 30: 239-246.
- Fort, D.J., Mathis, M.B., Walker, R., Tuominen, L.K., Hansel, M., Hall, S., Richards, R., Grattan, S.R., Anderson, K. (2014) Toxicity of sulfate and chloride to early life stages of wild rice (*Zizania palustris*). Environ. Toxicol. Chem. 33, 2802–2809.
- Goetsch, P.A., Palmer, C.G. (1997) Salinity tolerances of selected macroinvertebrates of the Sabie River, Kruger National Park, South Africa. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 32, 32–41.
- Lasier, P.J., Hardin, I.R. (2010) Observed and predicted reproduction of *Ceriodaphnia dubia* to chloride, sulfate and bicarbonate. Environ. Toxicol. Chem. 29, 347–358.
- Meays, C. & R. Nordin (2013) Ambient Quality Guidelines for Sulphate. British Columbia Ministry of Environmental.
- Mount, D.R., Gulley, D.D., Hockett, J.R., Garrison, T.D., Evans, J.M. (1997) Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fathead minnows). Environ. Toxicol. Chem. 16, 2009–2019.
- Orem, W.H. (onbekend jaar) Sulfate as a contaminant in freshwater ecosystems: sources, impacts and mitigation. USGS presentatie.
- Penttinen, S., Kostamo, A., Kukkonen, J.V.K. (1998) Combined effects of dissolved organic material and water hardness on toxicity of cadmium to *Daphnia magna*. Environ. Toxicol. Chem. 17, 2498–2503.
- Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Den Hartog C., Roelofs J.G.M. (2003) Mechanisms involved in the decline of *Stratiotes aloides* L. in the Netherlands: sulphate as a key variable. Hydrobiologia 506/509, 603-610.
- Smolders, A.J.P., L.P.M. Lamers, E.C.H.E.T. Lucassen, G. van der Velde, & J.G.M. Roelofs (2006) Internal eutrophication: how it works and what to do about it – a review. Chemistry and Ecology 22: 93-111.



- Soucek, D.J. (2007a) Sodium sulfate impacts feeding, specific dynamic action, and growth rate in the freshwater bivalve *Corbicula fluminea*. *Aquat. Toxicol.* 83, 315–322.
- Soucek, D.J. (2007b) Bioenergetic effects of sodium sulfate on the freshwater crustacean, *Ceriodaphnia dubia*. *Ecotoxicology* 16, 317–325.
- Soucek, D.J. (2007c) Comparison of hardness- and chloride-regulated acute effects of sodium sulfate on two freshwater crustaceans. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 773–779.
- Soucek, D.J., Kennedy, A.J. (2005) Effects of hardness, chloride, and acclimation on the acute toxicity of sulfate to freshwater invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1204–1210.
- Verbruggen, E.M.J., C.T.A. Moermond, J.A. Janus & J.P.A. Lijzen (2008) Afleiding van milieurisicogrenzen voor chloride in oppervlaktewater, grondwater, bodem en waterbodem. RIVM rapport 711701075/2008.
- Vermaat, J., J. Harmsen, F. Hellmann, H. van der Geest, J. de Klein, S. Kosten, F. Smolders & J. Verhoeven (2012) Zwaveldynamiek in het West-Nederlandse laagveengebied – met het oog op klimaatverandering. Vrije Universiteit rapport AE-12/01.
- Zak, D., M. Hupfer, A. Cabezas, G. Jurasinski, J. Audet, A. Kleeberg, R. McInnes, S.M. Kristiansen, R.J. Petersen, H. Liu & T. Goldammer (2021) Sulphate in freshwater ecosystems: a review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation. *Earth-Science Reviews* 212: 103446.

# A Antwoord RIVM

## 1) Welke effecten op het ecosysteem in zandwinplassen kunnen verwacht worden?

Vooraf de secundaire effecten van sulfaat en chloride kunnen van invloed zijn op het ecosysteem (zie vraag 4). De directe effecten van sulfaat (en chloride) op waterorganismen zullen niet zo schadelijk zijn ten opzichte van andere stoffen die mogelijk in het bagger zitten (metalen, PFAS, organische verontreinigingen).

Mocht je meer willen weten over de algemene effecten van het verondiepen van zandwinplassen op de lokale ecologie, zou je contact op kunnen nemen met Laura Seelen (NIOO-KNAW). Zij is gepromoveerd op dit onderwerp.

## 2) Wat zijn normale achtergrondconcentraties in NL en in zandwinplassen in het bijzonder?

Dit kan heel erg variëren. Er zijn veel verschillende factoren die de concentraties aan ionen in het oppervlaktewater beïnvloeden. Dit kunnen natuurlijke factoren zijn zoals de mate van zeewaterintrusie, verversing watersysteem (bv via grondwater), samenstelling van de ondergrond, depositie; maar ook antropogene factoren zoals lozingen van sulfaten/zwavelhoudende stoffen of zure regen. De invloed van deze factoren heeft tot gevolg dat er grote regionale verschillen bestaan in sulfaatconcentraties (zie bijvoorbeeld ook de geochemische kaarten van Foregs database: [Maps \(gtk.fi\)](#)). Voor zandwinplassen specifiek hebben wij niet scherp of er data is, maar vanuit het waterkwaliteitsportaal is er wel informatie over de aanwezigheid van sulfaat in watersystemen (<https://www.waterkwaliteitsportaal.nl/WKP.WebApplication/Beheer/Data/Bulkdata>).

## 3) Heb je wellicht (grijze) literatuur over effecten van sulfaat op ecosystemen?

Dit is een heel breed en complex onderwerp. Als je op zoek bent naar literatuur kun je het beste wat review artikelen doornemen.

- Kijk bijvoorbeeld eens naar [Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation - ScienceDirect](#).
- Vorige week is er toevallig ook een artikel verschenen over de effecten van sulfaat uit gips (calciumsulfaat) op de biota in een rivier in Finland ([Risk Assessment of Gypsum Amendment on Agricultural Fields: Effects of Sulfate on Riverine Biota - Rantamo - - Environmental Toxicology and Chemistry - Wiley Online Library](#)).
- Verder kan je zoekacties doen in de ECOTOX-database van de EPA ([ECOTOX | Home \(epa.gov\)](#)). Via deze website kan je snel veel ecotoxicologische gegevens ophalen van een bepaalde stof. Volgens mij kan je ook filteren op effecten op het ecosysteem. Desalniettemin moet je voorzichtig zijn met het uitsluiten van ecotoxtesten die in het lab zijn uitgevoerd. Deze zijn noodzakelijk om een volledig beeld te krijgen van de toxiciteit van een stof onder gecontroleerde omstandigheden. Bovendien kun je met standaard ecotoxtesten de meest gevoelige soorten signaleren, die weer bepalend kunnen zijn voor het ecosysteem.

Als je met de EPA ECOTOX-database gaat werken, houd er dan rekening mee dat je niet alleen zoekacties doet met sulfaat, maar ook de sulfaat-zouten (kaliumsulfaat, natriumsulfaat, calciumsulfaat, etc). Voor deze zouten geldt dat het positieve ion geen (of weinig) toegevoegde toxiciteit oplevert. Bij andere (organische) sulfaatverbindingen bestaat wel de kans dat er additionele toxiciteit op kan treden t.o.v. sulfaat.

#### **4) Zijn er secundaire effecten van sulfaat op ecosystemen te verwachten, anders dan versterking eutrofiëring?**

Ik zou hiervoor het artikel van Ellen Brand raadplegen, hier is destijds al naar gekeken. In dat artikel wordt naast de bij rol van sulfaat bij eutrofiëring ook de afbraak van sulfaat tot meer schadelijke sulfiden beschreven als secundair effect. In het verlengde daarvan kan er ook meer uitspoeling van zware metalen naar het milieu plaatsvinden.

#### **5) Moeten er voor de normering een regionale differentiatie plaatsvinden (bijvoorbeeld bovenstrooms vs benedenstrooms of Rijn vs Maasgebied)?**

Een norm (per compartiment) moet beschermend zijn voor alle situaties. Wel geldt dat er vaak een verschil zit in de norm voor zoetwater en zoutwater, dit vanwege het feit dat er in zoutwater meer soorten aanwezig zijn en de norm hiervoor vaak beter beschermend moet zijn.

De complexiteit van dit vraagstuk maakt het echter onmogelijk om elk scenario aan de hand van eenzelfde normering te benaderen. Als je de effecten van de toename van sulfaat (als gevolg van verondieping met bagger) in een ecosysteem wil inzien, zul je dit per situatie moeten onderzoeken.

#### **6) Welke methodiek is het beste om sulfaatconcentraties vast te stellen?**

Turbidimetrische methode met Bariumchloride of ionchromatografie zijn twee analytische methodes om sulfaatconcentraties in water te bepalen. Je zou een van de milieulaboratoria kunnen benaderen voor deze vraag (bijvoorbeeld Eurofins, AL-West, SGS, oid.). Voor real-time monitoring zou je bijvoorbeeld HACH kunnen benaderen.

Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

**Deltares**

[www.deltares.nl](http://www.deltares.nl)