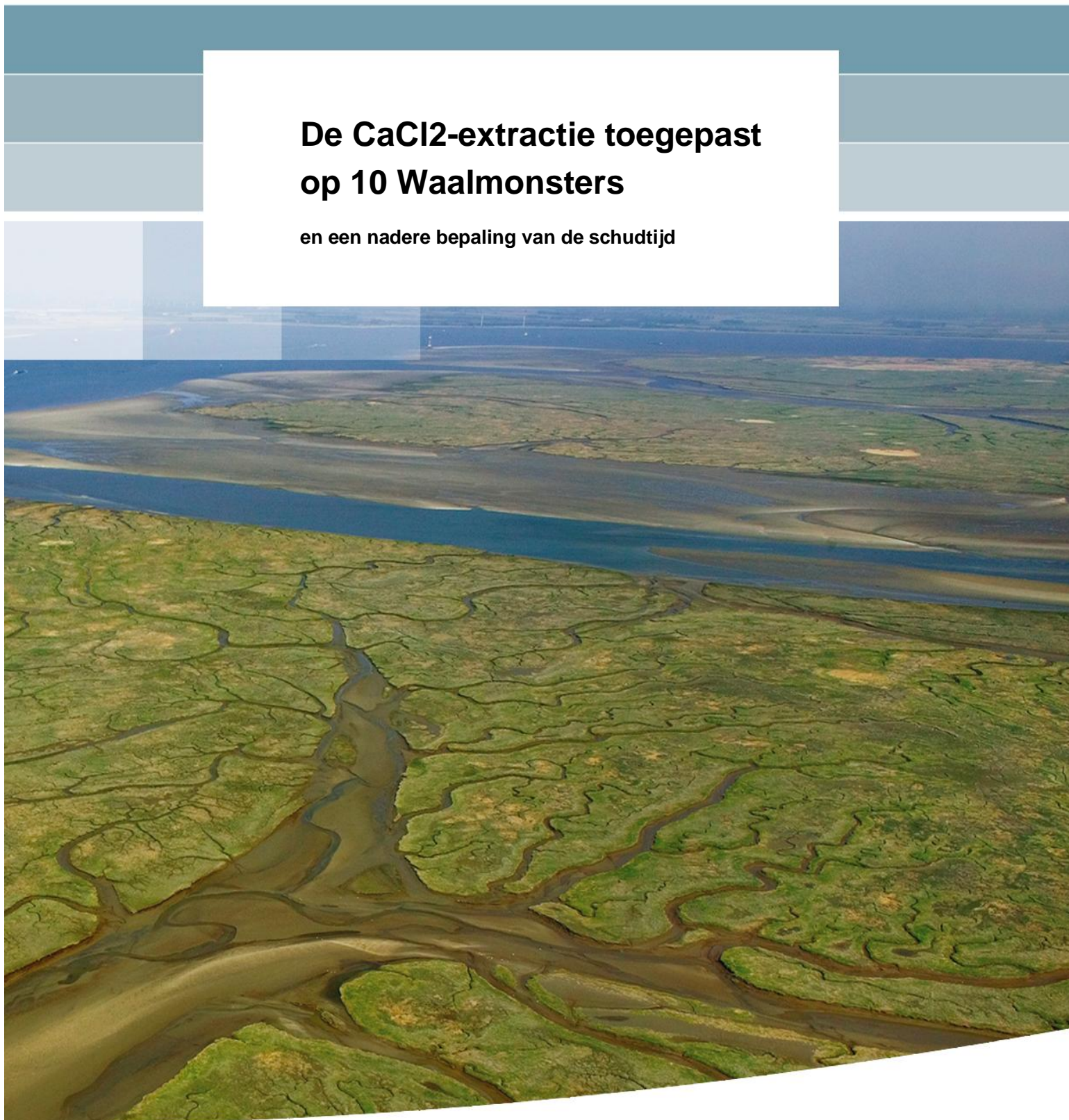


De CaCl₂-extractie toegepast op 10 Waalmonsters

en een nadere bepaling van de schudtijd



De CaCl₂-extractie toegepast op 10 Waalmonsters

en een nadere bepaling van de schudtijd

Leonard Osté


1201526-000

Titel
De CaCl₂-extractie toegepast op 10 Waalmonsters

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
Rijkswaterstaat Waterdienst Postbus 17 8200 AA Lelystad	1201526-000	1201526-000-ZWS-0003	35

Trefwoorden
CaCl₂-extractie, zware metalen, beschikbaarheid, Waal.

Samenvatting
In 2009 is de bruikbaarheid van de CaCl₂-extractie, die is ontwikkeld voor extractie van droge bodems, onderzocht. In dit vervolgonderzoek is de schudtijd nader bekeken aan de hand van 10 sedimentmonsters afkomstig van locaties langs de Waal. Er wordt een schudtijd van 24 uur geadviseerd. Tevens blijkt uit dit rapport dat de spreiding binnen de locaties vele malen groter is dan de spreiding tussen de locaties. Hoewel er een relatie is tussen de CaCl₂-extraheerbare concentratie en het totaalgehalte varieert de relatieve beschikbaarheid in de 10 Waalmonsters bijna een factor 10 (gemiddeld voor alle elementen). Dit bevestigt dat het gebruik van een vaste partiticoëfficiënt (K_d) een relatief grote onzekerheid oplevert in de risicobeoordeling.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
3	Nov. 2010	Leonard Osté		Gerlinde Roskam		Toon Segeren	

Status
definitief

Inhoud

1 Inleiding	1
1.1 Aanleiding	1
1.2 Doel van het onderzoek	1
1.3 Leeswijzer	1
2 Aanpak van het onderzoek	3
2.1 Proefopzet	3
3 Resultaten	5
3.1 Karakterisatie van de sedimenten	5
3.2 Proef A: Bepaling van de optimale schudtijd	5
3.2.1 Praktische aspecten van het protocol	5
3.2.2 Basisparameters	6
3.2.3 Elementen	8
3.2.4 Conclusies	8
3.3 Proef B: toepassing van de CaCl_2 op 10 Waalmonsters	8
3.3.1 Spreiding binnen de sedimentmonsters	8
3.3.2 Resultaten van de 20-uurs- CaCl_2 -extractie	10
3.3.3 Berekening log K_d -waarden	13
4 Discussie en conclusies	15
4.1 Discussie	15
4.1.1 Schudtijd	15
4.1.2 Reproduceerbaarheid	15
4.1.3 Bepaling van veld- K_d -waarden	15
4.1.4 Fe/S en Fe/P-ratio	16
4.2 Conclusies en aanbevelingen	18
5 Referenties	21
Bijlage(n)	
A Bijlage: Protocol	A-1
B Bijlage: Achtergrondinformatie over analytische aspecten	B-1
C Bijlage: Totaalgehalten in de gebruikte sedimenten, incl. rapp.grenzen	C-3
D Bijlage: CaCl_2-extraheerbare concentraties voor de tijdsproef incl. rapp.grenzen	D-1
E Bijlage: CaCl_2-extraheerbare concentraties in de Waalsedimenten incl. rapportagegrenzen	E-1
F Bijlage: Log K_d-waarden in de Waalsedimenten	F-1

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

In het najaar van 2010 verschijnt de nieuwe Handreiking beoordeling waterbodems. De Handreiking is een hulpmiddel voor het beoordelen van waterbodems onder de Waterwet. In de Handreiking wordt een standaardbeoordelingsmethodiek voorgeschreven, waarin gebruik gemaakt wordt van totaalgehalten van stoffen in sediment. Aanvullend kunnen specialistische technieken worden ingezet, bijvoorbeeld om de beschikbaarheid van stoffen te bepalen. Hoewel de waterbeheerder kan kiezen welke methode daarvoor wordt gebruikt, zijn in de Handreiking wel twee voorkeursmethoden beschreven, nl. de Tenax-extractie voor organische microverontreinigingen en de CaCl_2 -extractie voor zware metalen.

Omdat de CaCl_2 -extractie, die is ontwikkeld voor extractie van droge bodems, onvoldoende gevalideerd was voor sediment, is in 2009 onderzoek gedaan naar de prestatie van deze extractie voor sediment (Osté et al., 2009). Belangrijke parameters in het onderzoek waren: de veronderstelde omslag van anaeroob sediment naar een aerobe suspensie, de pH, de schudtijd en de haalbare bepalingsgrenzen.

De conclusie uit dat rapport luidt dat het de voorkeur heeft om 4 gram nat sediment te zwenken in 40 ml 0,0025 M CaCl_2 in een open erlenmeyer gedurende 20 uur. Het protocol is te vinden in bijlage A. Daarbij is wel de kanttekening gemaakt dat de extractieduur van de 20 uur beter kan worden onderbouwd en dat meer ervaring opgedaan moet worden met deze methode. Dat heeft geleid tot de studie die in dit rapport wordt beschreven. Tegelijkertijd was er de wens om voor een tiental locaties beschikbaarheidsmetingen te doen conform de nieuwste inzichten. De doelstelling van dit project is dus tweeledig: methodiekontwikkeling (doelstelling 1, 2 en 3 in de volgende paragraaf) en bepaling van veld- K_d 's.

1.2 Doel van het onderzoek

Dit onderzoek heeft de volgende doelstellingen:

- 1) Bepaling van de definitieve schudtijd voor de CaCl_2 -extractie.
- 2) Een nadere beoordeling van de geadviseerde CaCl_2 -methode ten aanzien van de reproduceerbaarheid.
- 3) Het opstellen van een protocol van de nieuw voorgestelde aanpak.
- 4) Het verkrijgen van veld- K_d 's ter onderbouwing van de risicobeoordeling van de Waallocaties.

Additioneel zijn ook nutriënten gemeten (P) en wordt dit onderdeel in de discussie van dit rapport meegenomen, temeer omdat nutriënten in de waterbodems vanuit de Kaderrichtlijn Water vaker als probleem worden gezien dan microverontreinigingen.

1.3 Leeswijzer

Dit rapport is bedoeld als tussenproduct in de ontwikkeling van de anaerobe CaCl_2 -extractie en tevens ter bepaling van veld- K_d 's voor locaties langs de Waal waar de waterbodembodemkwaliteit beoordeeld wordt. Dat heeft geresulteerd in 2 proeven: proef A ter beoordeling van de optimale extractietijd en proef B ter bepaling van de K_d 's. In hoofdstuk 2 is de proefopzet beschreven, in hoofdstuk 3 zijn de resultaten gepresenteerd en hoofdstuk 4 bevat de discussie en conclusies.

2 Aanpak van het onderzoek

2.1 Proefopzet

In dit onderzoek worden twee experimenten uitgevoerd:

- A. Nadere bepaling van de schudtijd van de CaCl_2 -extractie voor 3 sedimenten.
- B. Meting van de 10 Waalmonsters.

A. Bepaling van de optimale schudtijd van de CaCl_2 -extractie

Deze proef wordt uitgevoerd met 3 sedimenten, namelijk 2 Waalmonsters en 1 monster (DB) dat in eerder onderzoek is gebruikt (Osté et al., 2009):

- Dordtse Biesbosch (DB).
- Haven Brakel (HB).
- Invaart Maas-Waal-kanaal (Inv MWK).

Deze monsters zijn behandeld conform het meest recente protocol (bijlage A) met enkele aanpassingen:

- De schudtijd is gevarieerd, nl: 20, 24, 30 en 48 uur.
- Naast pH is ook Eh gemeten in suspensie op de genoemde analysetijdstippen.
- Er is ook DOC en DIC in het extract gemeten.
- Er is geen ICP-MS-meting gedaan. Voor het bepalen van de optimale schudtijd is alleen een analyse op de ICP-OES voldoende. Belangrijke elementen zoals Fe, P, S en enkele metalen waaronder Zn kunnen hierop goed gemeten worden.

De tijdstippen zijn gekozen omdat eerder onderzoek aantoonde dat schudtijden korter dan 20 uur en langer dan 48 uur geen goede resultaten gaven (Osté et al., 2009). Proef A is in duplo uitgevoerd. In de extracten zijn de volgende metingen uitgevoerd:

- Op de genoemde meettijdstippen is in de suspensies het volgende gemeten:
 - pH;
 - Eh.
- In de extracten is het volgende gemeten:
 - DOC met een Shimadzu TOC-5050A.
 - DIC met een Shimadzu TOC-5050A.
 - Elementen met een SPECTRO CIROS^{CCD} ICP-OES:
 - Gemeten elementen: Totaal Al, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Zn.

Nadere informatie over analyse-instrumentarium is te vinden in bijlage B.

B. Meting van de 10 Waalmonsters

De Waterdienst heeft 10 veldvochtige gehomogeniseerde sedimentmonsters geleverd aan Deltares. In deze monsters zijn de volgende bepalingen uitgevoerd:

- 1) Karakterisering.
 - korrelgrootteverdeling (incl. lutum) vond plaats met behulp van een Malvern 2000 mastersizer.
 - organisch koolstof (OC). Totaal organisch koolstof (TOC) is gemeten met een LECO SC DR 134 elementair analyser (CS).
 - Kalkgehalte, vochtgehalte. Met TGA (LECO TGA 701) is het gehalte vocht en kalk bepaald.

- totaalgehalten door middel van een koningswaterextractie; de volgende elementen zijn gemeten met een SPECTRO CIROS^{CCD} ICP-OES en met een Thermo element-2 HR-ICP-MS: 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.

Nadere informatie over analyse-instrumentarium is te vinden in bijlage B.

- 2) De 20-uurs CaCl₂-extractie is uitgevoerd in triplo. Deze monsters zijn behandeld conform het meest recente protocol (bijlage A) met enkele aanpassingen:
- Aan het eind is naast pH ook Eh gemeten in suspensie.
 - Er is ook DOC en DIC in het extract gemeten.

Het totale meetpakket ziet er dus als volgt uit:

- Aan het einde van de proef is in de suspensies het volgende gemeten:
 - pH;
 - Eh.
- In de extracten is het volgende gemeten:
 - DOC met een Shimadzu TOC-5050A.
 - DIC met een Shimadzu TOC-5050A.
 - Metalen:
 - Gemeten elementen een SPECTRO CIROS^{CCD} ICP-OES en met een Thermo element-2 HR-ICP-MS: 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.

Nadere informatie over analyse-instrumentarium is te vinden in bijlage B.

3 Resultaten

3.1 Karakterisatie van de sedimenten

In dit onderzoek zijn 11 sedimenten gebruikt. Tien sedimenten zijn afkomstig van locaties langs de Waal en vanuit het eerdere onderzoek (Osté et al., 2009) is de Dordtse Biesbosch meegenomen. De invaart Maas-Waalkanaal (MWK) is een zeer zandig monster. De overige monsters kunnen omschreven worden als kalkrijke monsters met een redelijk gemiddelde range aan organische stof (6 – 12%) en lutum (18 – 38%).

Tabel 3.1 Algemene karakteristieken van de 10 Waal monsters en de Dordtse Biesbosch. De fractie <2 en <8 μm zijn beide gepresenteerd, omdat de Malvern-analyser afwijkt van de pipetmethode. Voor de bodemtypecorrectie wordt aangeraden de <8 μm -fractie te nemen als lutumgehalte (Konert en VandenBerghe, 1997).

monsternaam	DB	Inv MWK	Hv Brakel	blinde duplo	Klijf-W	Inv ARK	Inv St And	Boral N-B	Boral N-E	Kr Waal 1	Kr Waal 2
deeltjes <2 μm (%)	5,6	0,1	4,2	7,5	6,2	6,5	4,5	3,7	3,1	8,9	6,1
deeltjes <8 μm (%)	18,1	2,3	18,1	37,8	28,7	29,0	21,7	21,1	17,5	37,3	19,6
TOC (%)	2,3	0,5	4,6	6,3	5,4	6,2	3,3	6,0	5,3	7,2	4,4
OS (%) (berekend)	3,9	0,9	7,9	10,9	9,3	10,7	5,7	10,3	9,1	12,4	7,6
vocht (%)	50	25	49	47	48	50	39	43	36	47	23
CaCO ₃ (%)	29	1	10	14	12	14	8	14	12	16	10

Een overzichtstabel met alle elementen en detectiegrenzen is opgenomen in bijlage C. Tabel 3.2 geeft een indicatie van de mate van verontreiniging. De locaties Klijfwaard-West en Invaart Amsterdam-Rijnkanaal geven de meeste overschrijdingen. De locaties Invaart Maas-Waalkanaal en Kribvak Waal 2 geven geen overschrijdingen. Voor alle overige gemeten elementen zijn geen bijzonderheden geconstateerd. Voor zover achtergrondwaarden bekend zijn, worden die nauwelijks overschreden.

Tabel 3.2 Toetsing van individuele stoffen aan de normen voor het Besluit bodemkwaliteit.

locatie	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Inv MWK	A	B	B	B	A	B
Haven van Brakel	A	B	B	B	B	B
Klijfwaard-West	NT	NT	B	NT	NT	NT
Invaart ARK	NT	NT	B	NT	NT	NT
St Andries	A	NT	B	B	B	B
Boral Bijenwaard	B	NT	NT	NT	B	B
Boral Erlecom	NT	B	B	B	B	B
Kribvak Waal 1	B	B	A	B	NT	NT
Kribvak Waal 2	B	B	B	NT	B	B

NT = niet toepasbaar (>interventiewaarde)

B = klasse B

A = klasse A

AW = vrij toepasbaar

3.2 Proef A: Bepaling van de optimale schudtijd

Proef A is bedoeld ter verbetering van het protocol. De proef is primair gericht op de schudtijd, maar er is breder gekeken naar optimalisatie van het protocol. Paragraaf 3.2.1 gaat in op de algemene uitvoeringsaspecten, terwijl in paragraaf 3.2.2 en 3.2.3 het effect van de schudtijd wordt besproken.

3.2.1 Praktische aspecten van het protocol

Deze proef is de eerste ervaring met het gebruik van het nieuwe CaCl₂-protocol.

Het is lastig om een representatief monster van 4 gram droog sediment te nemen in pot met nat ongezeefd monster. In mindere mate gold dit ook voor de gehomogeniseerde vochtige monsters die door de Waterdienst zijn geleverd. Er wordt geadviseerd om de proeven uit te voeren in grotere hoeveelheden, bijvoorbeeld 100 g droog sediment in 1 liter CaCl_2 -oplossing.

De aangeleverde hoeveelheid monstermateriaal was krap, maar in de meeste gevallen wel voldoende. Belangrijker was dat de potjes lang niet vol waren. Ca. 80 a 90% van het volume was gevuld met lucht. In de potjes zal enige oxidatie van sediment hebben plaatsgevonden. Het is niet te controleren of dit effect heeft gehad op de resultaten. In het protocol moet worden opgenomen dat de monsters zo min mogelijk mogen worden blootgesteld aan lucht.

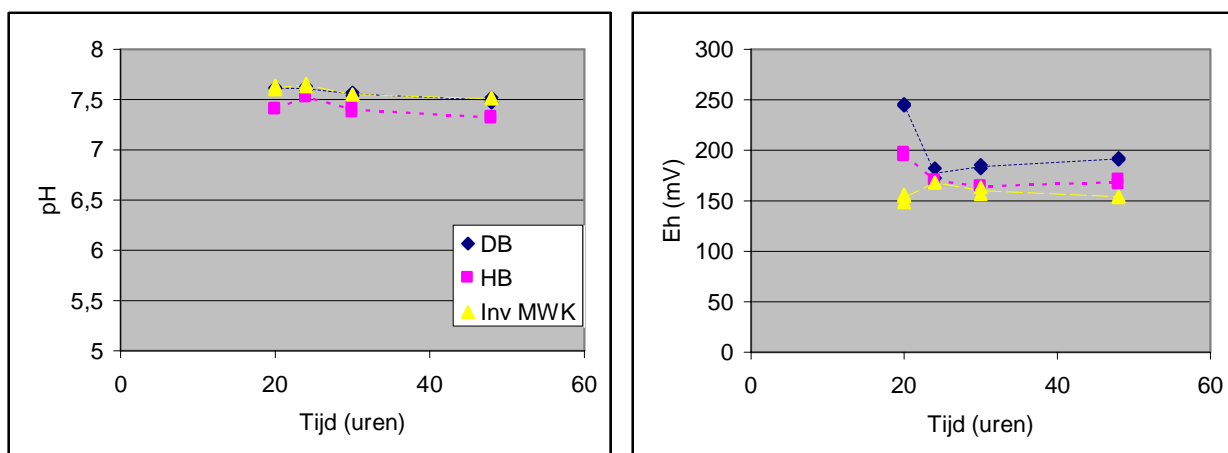
Het inwegen van nat materiaal en verdamping tijdens de proef vragen enige zorg om een goede vast-vloeistofverhouding te krijgen. Na toevoeging van 4 g sediment, wordt 40 min de hoeveelheid vocht in het sediment in milliliters CaCl_2 -oplossing toegevoegd.

Het filtreren kost veel moeite. Wegens verstopping werden in sommige gevallen 5 of 6 filters gebruikt. Bij filtratie over een deels dichtgeslibd filter is de poriegrootte kleiner dan de gespecificeerde $0,45 \mu\text{m}$. Door het gebruik van meerdere filters is het mogelijk dat verontreinigingen afkomstig uit het filter een rol gaan spelen. Hoewel er op dit moment geen aanwijzingen zijn dat deze processen hebben geleid tot afwijkende concentraties, is het niet ideaal en bovendien is het bewerkelijk. Langer centrifugeren of op hogere snelheid zou daarvoor een oplossing bieden.

Het gebruik van celluloseacetaathoudende filters geeft zeker bij gebruik van meerdere filters fouten in de gemeten DOC-concentraties. Een specificatie wat betreft het type filter zal vermeld worden in het protocol.

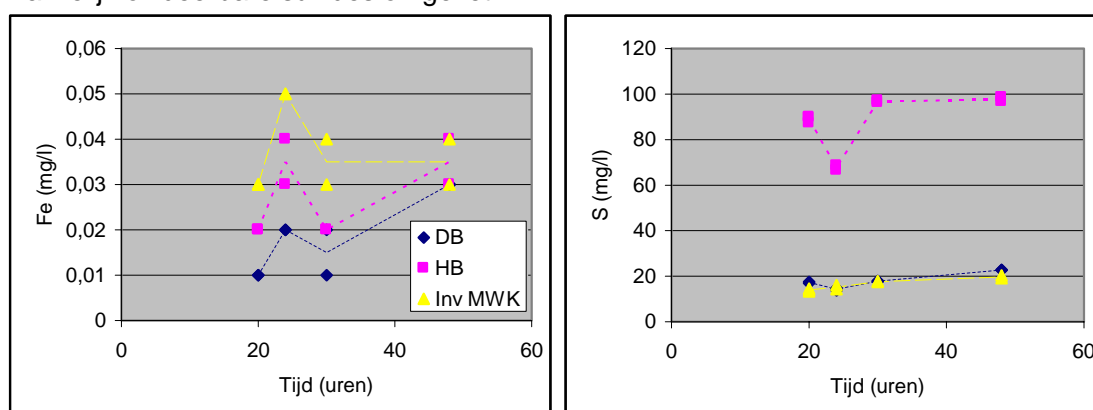
3.2.2 Basisparameters

Op basis van de resultaten uit het eerdere onderzoek (Osté et al., 2009) zijn in deze proef schudtijden van 20 tot en met 48 uur getest. Allereerst worden parameters bekeken die iets zeggen over de condities op genoemde tijdstippen in de erlenmeyers. De redoxpotentiaal zegt iets over de mate van aerobie en het pH-verloop indiceert het optreden van chemische reacties. De redoxpotentiaal in Figuur 3.1 geeft aan dat de condities goed aeroob zijn. Vanaf 24 uur zijn de metingen stabiel. De 20-uursmetingen geven voor Dordtse Biesbosch en in mindere mate voor de Haven Brakel een hogere Eh-waarde. Hier is geen duidelijke verklaring voor. De pH geeft voor alle sedimenten een zeer lichte daling. Dit zou kunnen duiden op enige reactiviteit door chemische omzettingen (omzetting van sulfides of organische stof), maar mogelijk ook fysische effecten van het zwenken.



Figuur 3.1 Verloop van de pH en de redoxpotentiaal (Eh) in 3 verschillende sedimenten (DB = Dordtse Biesbosch, HB = haven Brakel, Inv MWK = Invaart Maas-Waal-kanaal) op 4 verschillende tijdstippen.

Andere parameters die de stabiliteit van het systeem kunnen weergeven zijn ijzer en zwavel. Onder aerobe omstandigheden zou ijzer geoxideerd moeten zijn en dus nauwelijks meetbaar in het extract. Voor sulfides geldt juist het omgekeerde. Een aanzienlijk deel van de sulfides wordt omgezet in sulfaat en dat is goed oplosbaar. Figuur 3.2 geeft de waarden voor ijzer en sulfaat. De ijzerconcentraties zijn inderdaad laag en vertonen nauwelijks een trend. De zwavelconcentraties zijn hoog. In anaeroob poriewater is S doorgaans nauwelijks meetbaar. Echter, als het totaalgehalte S in sediment volledig omgezet zou worden (zie Tabel 3.3) zouden de concentraties nog minstens een factor 3 hoger moeten liggen. Dit heeft te maken met kinetiek. Het is bekend dat in de voormalige sedimenten uit de Zuiderzee (nu Flevopolders) nog altijd aanzienlijke hoeveelheden (tot 50% van de oorspronkelijke gehalten) sulfides aanwezig zijn. In deze proef worden dus alleen de makkelijk oxideerbare sulfides omgezet.



Figuur 3.2 IJzer en zwavel in de extracten voor 3 sedimenten op 4 verschillende tijdstippen (1 mg S/l komt overeen met 3 mg SO_4 /l). Voor ijzer geldt een rapportagegrens van 0,009 mg/l, maar de analyseresultaten zijn slechts beschikbaar met 1 significant cijfer. Dit maakt de spreiding relatief groot.

Tabel 3.3 Gehalten van S in 3 sedimenten en de berekende concentraties S in het extract als alle sulfides in het sediment zouden worden geoxideerd.

Locatie	DB	Inv MWK	Hv Brakel
S (mg/kg)	2600	1000	3100
S (mg/l)*	260	100	310

* Indien alle S in het sediment wordt omgezet in SO₄ en in oplossing gaat.

3.2.3 Elementen

De basisparameters (pH, Eh, Fe, S) geven aan dat na 24 uur redelijk stabiele condities zijn bereikt. Veel andere elementen vertonen evenmin een trend in de tijd tussen 20 en 48 uur (voor de data zie bijlage D). Enkele metalen tonen een lichte stijging (Zn en Sr). Dit is waarschijnlijk gecorreleerd aan een stijging van DOC. Voor de DOC-data moet een voorbehoud worden gemaakt. Er zijn alleen goede data voor t=20 en t=30. De andere twee tijdstippen zijn gefiltreerd met andere filters, maar die bleken celluloseacetaathoudend te zijn, waardoor veel te hoge DOC-concentraties werden gemeten. Dit heeft verder geen consequenties voor de overige metingen. Tussen t=20 en t=30 (dus in de correcte metingen) is wel een significante stijging te zien. De stijging van Zn en Sr wordt dus waarschijnlijk veroorzaakt door DOC-gebonden metalen. Verder geeft Cl een lichte stijging van ca. 190 naar 210 mg/l (10%). Deels kan dit worden verklaard door verdamping. Na 30 uur is 1–3,5% verdampt, afhankelijk van de breedte van de hals. Na 48 uur zou dan ca. 5% verdampt zijn, hetgeen ongeveer de helft van de chloridestijging kan verklaren.

3.2.4 Conclusies

Nu de tijdreeks tussen 20 en 48 nauwkeuriger is bekeken kan inderdaad gesteld worden dat de omstandigheden die bereikt worden na 20 uur stabiel zijn. Alleen op basis van de redoxpotentiaal zou een langere schudtijd zinvol zijn. De zwavelconcentraties geven nog een zeer langzame toename van de concentratie in het extract, maar omdat minimaal 65% van de totale zwavelvoorraad nog aanwezig is in de vaste fase, is het goed mogelijk dat de zwavel nog een zeer lange tijd langzaam blijft doorstijgen. Een tweede parameter die nog lijkt te stijgen is DOC. Dit wordt geconstateerd op basis van een beperkt aantal metingen. Door metaalbinding aan DOC kan een verhoging van de DOC-concentratie resulteren in hogere metaalconcentraties in het extract. Dat laatste is juist een argument om de schudtijd niet te lang te maken. Op basis van dit experiment heeft een schudtijd van 24 uur de voorkeur. Omdat de proeven, volgens de wens van de opdrachtgever, parallel zijn uitgevoerd, is proef B niet met de voorkeursduur van 24 uur uitgevoerd, maar met een schudtijd van 20 uur. Echter, de verschillen tussen 20 en 24 uur zijn relatief klein; de resultaten van proef B zijn zeker indicatief voor de beschikbaarheid van metalen op de betreffende Waallocaties.

3.3 Proef B: toepassing van de CaCl₂ op 10 Waalmonsters

3.3.1 Spreiding binnen de sedimentmonsters

Proef B is in triplo uitgevoerd. Dat geeft inzicht in de robuustheid van de proef. Bovendien is er een blinde duplo toegevoegd, dat wil zeggen: een extra potje met een monster dat gelijk is aan een van de andere monsters. Deze blinde duplo is net als alle andere monsters behandeld en in triplo geëxtraheerd. Helaas was er van de blinde duplo onvoldoende materiaal en is er minder ingewogen (waarbij de schudverhouding gelijk is gehouden). Dit heeft niet zo zeer tot structureel andere waarden geleid, maar wel tot grotere spreiding in de blinde duplo. Bij het indelen van elementen in de categorieën in Tabel 3.4 is de blinde duplo niet meegeteld.

De standaarddeviatie voor pH en Eh bedraagt maximaal enkele procenten. Voor DOC en DIC blijft de spreiding onder de 10%, behalve voor de DOC-concentraties in monster Kribvak Waal1. In Tabel 3.4 zijn de metalen ingedeeld in 4 klassen van de relatieve grootte van de standaarddeviatie. Tabel 3.4 toont voor alle elementen de range aan standaarddeviaties waarbij maximaal 1 monsters buiten de range mocht vallen. De tabel vertoont zeer veel gelijkens met een soortelijke tabel in de vorige studie (Osté et al., 2009). In deze studie is de standaarddeviatie van sommige elementen lager dan in de vorige studie, maar er blijven dezelfde probleemelementen over. Voor sommige elementen komt dat vooral door de lage waarden (Fe, Ti, Se). Voor deze elementen is onzekerheid in de praktijk niet erg, omdat de concentratie in oplossing toch niet relevant is. Echter, frequent gemeten metalen zoals Cd (standaarddeviatie gemiddeld 10%), Cu (7%), Pb (12%) en Zn (11%) blijven in de categorie tot 25% spreiding en dat is eigenlijk te hoog. Het is wenselijk dat de spreiding binnen de triplo's altijd onder de 10% blijft. Hoewel de spreiding voor elementen zoals Cd, Cu en Zn weliswaar aan de hoge kant is, zal in paragraaf 3.3.2 blijken dat de verschillen tussen de monsters vele malen groter zijn dan de spreiding binnen de monsters.

Tabel 3.4 Standaarddeviatie voor de verschillende elementen (waarbij elementen maximaal 1 waarde boven de range mogen hebben).

categorie	Elementen
Standaarddeviatie 0-5%	B, Ba, Ca, Cl, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Sb, Sc, Si, Sr,
Standaarddeviatie 0-10%	As, Co, Mn, Mo, Ni, P, V
Standaarddeviatie 0-25%	Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti, U, Zn
Standaarddeviatie 0-50%	Fe, Ga, La, Se*, Sn, Ti, Y

*Veroorzaakt door problemen met de rapportagegrens.

Blinde duplo

Hoewel niet bekend was welk monster de blinde duplo was, vertoonde een van de monsters een opvallende gelijkens. Er is een vergelijking gemaakt tussen het gemiddelde van de 'blinde' duplo en het monster Kribvak Waal1. In totaal zijn 84 parameters vergeleken. Bij 54 parameters was het verschil kleiner dan 10%. De parameters die een groter verschil vertoonden zijn weergegeven in Tabel 3.5. De resultaten van de CaCl₂-extractie vertonen een hogere spreiding dan de totaalgehalten, waarbij de elementen met een relatief groot verschil altijd een hogere waarde geven in de blinde duplo. Tevens zijn de elementen met hoge afwijking in hoge mate gelijk aan de elementen met hoge standaarddeviaties in Tabel 3.5.

Tabel 3.5 Elementen met een grotere afwijking dan 10% tussen het gemiddelde (n=3) van de blinde duplo en Kribvak Waal 1.

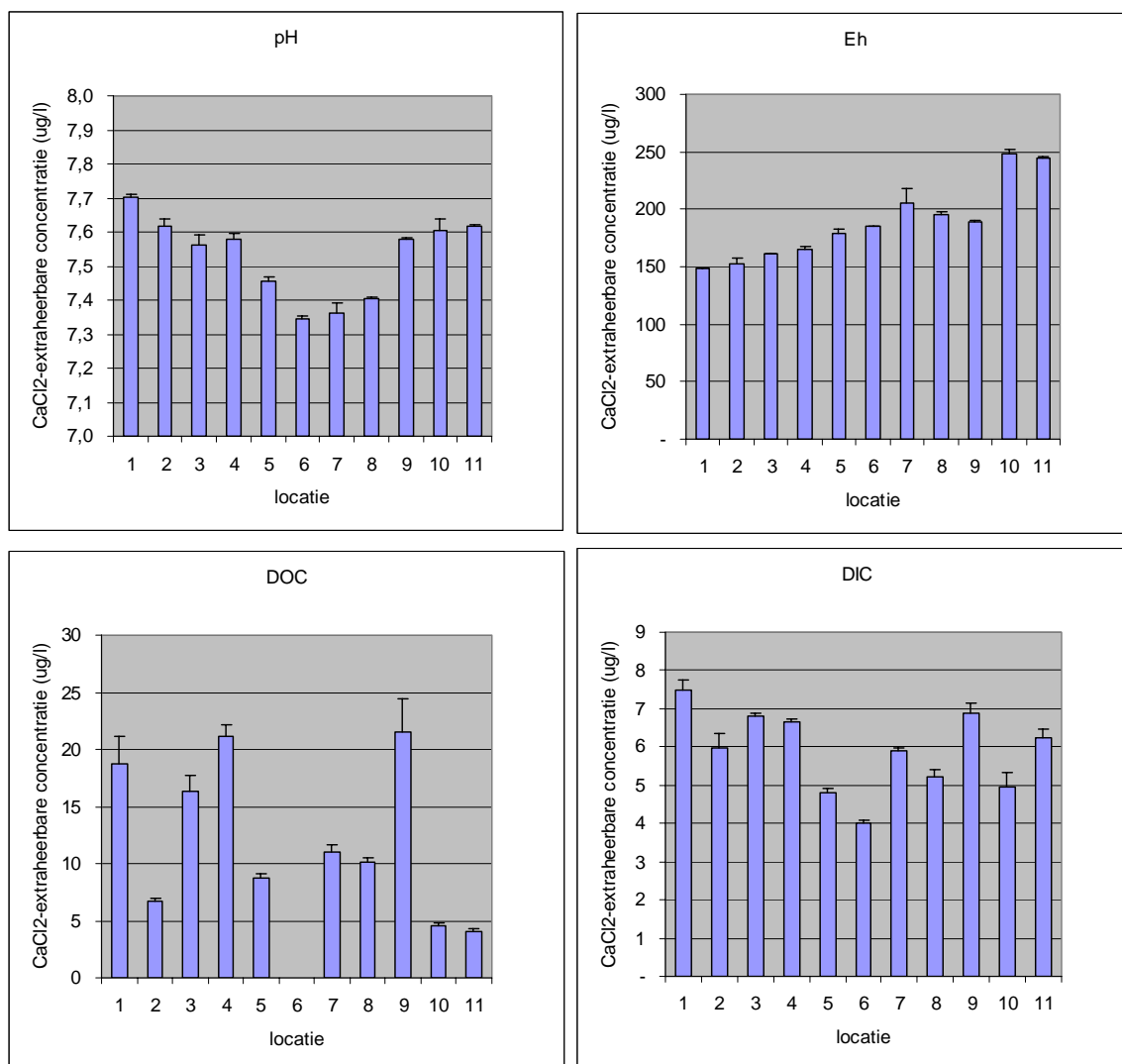
Parameter	eenheid	blinde duplo	Kr Waal 1
Karakterisatie			
deeltjes <2um	%	7,5	8,9
TOC	%	6,3	7,2
OS (berekend)	%	10,9	12,4
CaCO3	%	14	16
totaalgehalten	mg/kg	3,8	4,6
Co	mg/kg	14	13
K	g/kg	3,7	4,3
Mo	mg/kg	0,9	0,8
Sn	mg/kg	33	27
Tl			
CaCl2-extraheerbaar			
Eh	mV	148,33	189,40
DOC	mg C/l	18,70	21,53
Al	ug/l	148,33	79,00
Cd	ug/l	0,87	0,77
Cr	ug/l	3,07	1,72
Fe	ug/l	65,17	34,97
Cu	ug/l	19,01	17,18
La	ug/l	0,08	0,04
Li	ug/l	17,17	14,97
Mo	ug/l	2,16	1,96
P	ug/l	92,30	75,73
Pb	ug/l	4,88	2,74
Sc	ug/l	2,40	2,10
Si	mg/l	1,84	2,21
Sn	ug/l	0,60	0,37
Ti	ug/l	2,43	1,57
V	ug/l	1,37	1,17
Y	ug/l	0,07	0,04

Verschil 10-25%

Verschil >25%

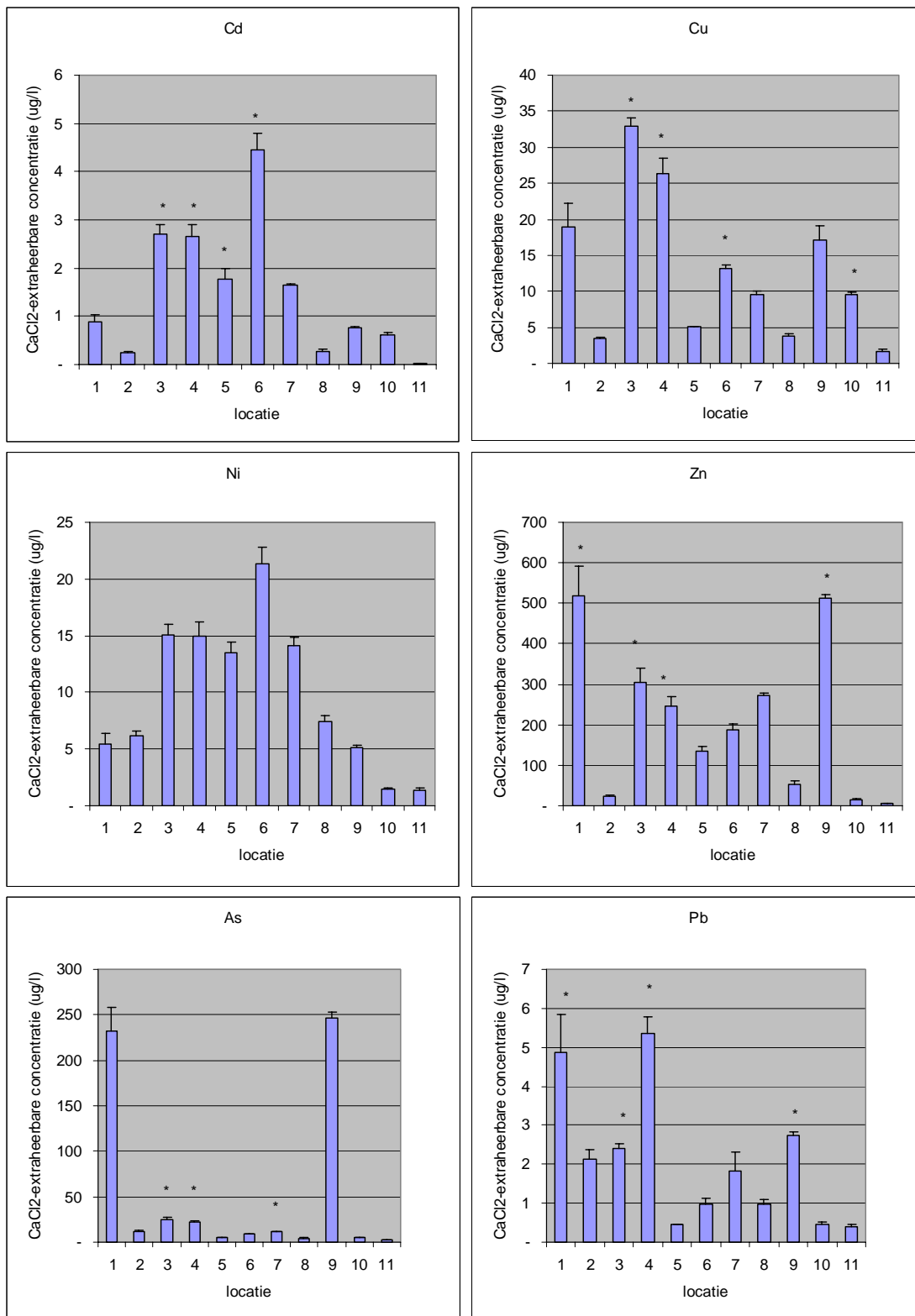
3.3.2 Resultaten van de 20-uurs-CaCl₂-extractie

De meetdata van 11 sedimenten in triplo waarin pH, Eh, DOC, DIC en 38 elementen zijn gemeten, zijn te vinden in bijlage E. In de figuren worden de basisparameters gepresenteerd en enkele metalen. Figuur 3.3 toont de pH, EH, DOC en DIC. De pH varieert een paar tienden. In dit traject (7,3 – 7,7) heeft dat waarschijnlijk geen grote effecten op de beschikbaarheid van metalen. De Eh laat voor locatie 10 en 11 Eh-waarden zien, die vergelijkbaar zijn met de blanco (234 mV). De overige Eh-waarden liggen iets lager, maar allen boven 150 mV. Het meest opvallend in Figuur 3.3 zijn de verschillen in DOC. De locaties 3, 4 en 9 zijn het hoogst.



Figuur 3.3 Gemiddelde pH, Eh, DOC en DIC voor de 10 locaties. De locatienummers komen overeen met: 1. blinde duplo, 2 Invaart MWK, 3 Klijwaard-West, 4 Invaart ARK, 5 Invaart St Andries, 6 Boral Beijenwaard, 7 Boral Erlecom, 8 Haven Brakel, 9 Kribvak Waal1, 10 Kribvak Waal2, 11 Dordtse Biesbosch. De foutenbalken zijn gelijk aan 1x de standaarddeviatie.

In Figuur 3.4 is te zien dat de metaalconcentraties van Cd, Cu, Ni en Zn sterk variëren tussen de monsters en dat de verdeling per element heel verschillend is. Waar monsters 1 en 9 hoog scoren voor Zn, scoren ze laag voor Cd.



Figuur 3.4 Gemiddelde CaCl_2 -extraheerbare concentraties voor 6 elementen voor de 10 locaties. De locatienummers komen overeen met: 1. blinde duplo, 2 Invaart MWK, 3 Klifwaard-West, 4 Invaart ARK, 5 Invaart St Andries, 6 Boral Beijenwaard, 7 Boral Erlecom, 8 Haven Brakel, 9 Kribvak Waal1, 10 Kribvak Waal2, 11 Dordtse Biesbosch. De foutenbalken zijn gelijk aan 1x de standaarddeviatie. Op locaties met een * is de IW voor het betreffende element overschreden.

De locaties met interventiewaardenoverschrijdingen (zie Tabel 3.2) zijn voorzien van een *. Er is een zekere trend zichtbaar: hoge totaalgehalten geven in dit onderzoek ook hogere CaCl₂-extraheerbare concentraties behalve voor As. Dat komt omdat As onder oxidische omstandigheden weinig mobiel is.

Het is wel zo dat op de locaties 3, 4 en 9 de DOC-concentratie hoog is, dus dat voor die locatie ook DOC-gebonden metaal kan bijdragen aan hogere concentraties in het extract. Dit geldt zeker voor Cu, waarvan bekend is dat het sterk bindt aan DOC.

Tenslotte valt op dat de Mn-concentratie op locatie Invaart St Andries zeer hoog is (in alle triplo's 1,86 mg/l; zie bijlage E). Dit suggereert dat er in dat monster enigszins gereduceerde omstandigheden heersen, maar dit wordt niet bevestigd door de redoxmetingen. Er is geen sluitende verklaring voor.

3.3.3 Berekening log K_d-waarden

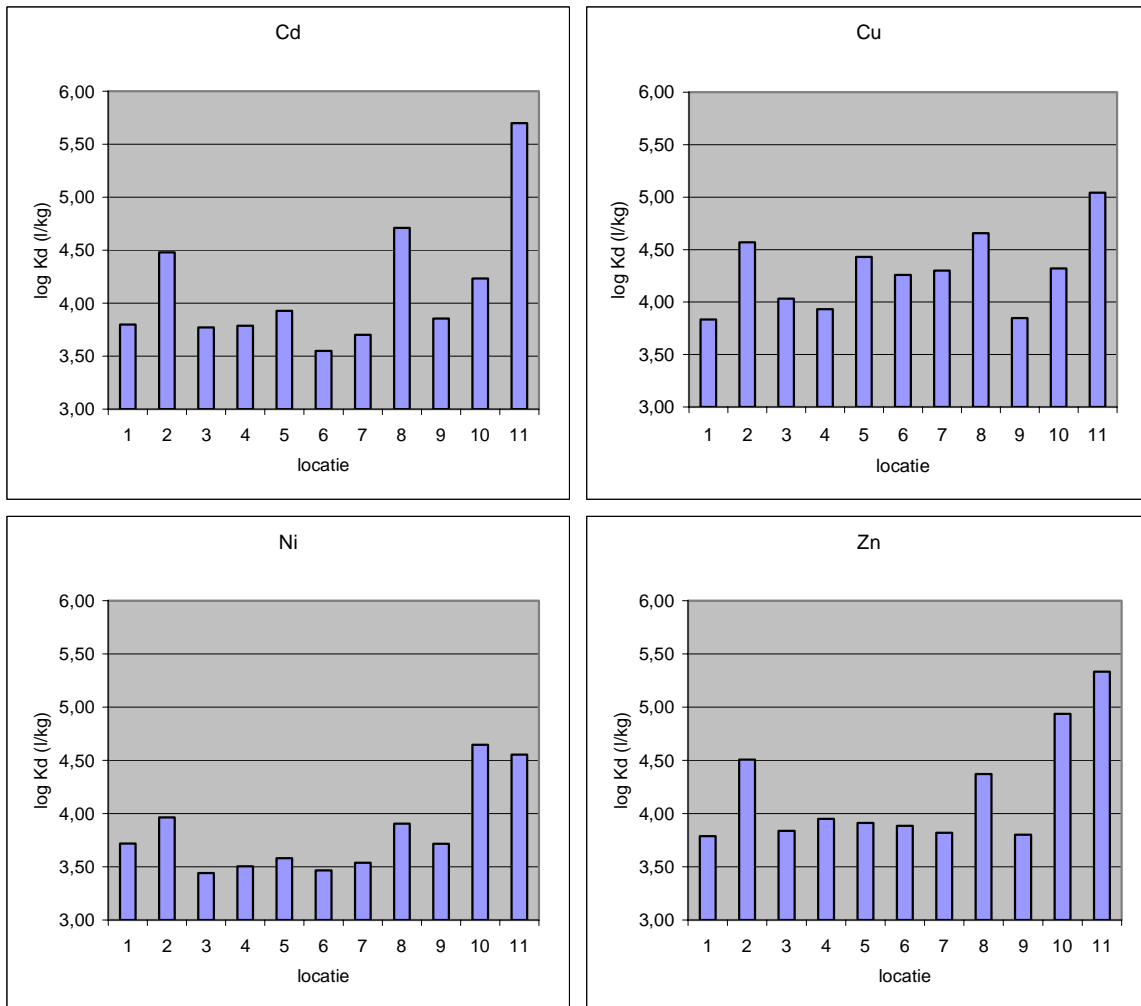
Als de CaCl₂-extraheerbare concentraties gerelateerd zijn aan de totaalgehalten zou de K_d minder spreiding tussen de verschillende monsters moeten geven. Daarom is het interessant om per element de gemiddelde K_d-waarde te berekenen. Deze worden berekend volgens de formule:

$$K_d \text{ (l/kg)} = [\text{gestandaardiseerd gehalte sediment (mg/kg)}] / [\text{concentratie CaCl}_2\text{-extract (mg/l)}].$$

De log K_d voor elk van de 4 elementen (Cd, Cu, Ni, Zn) is te zien in Figuur 3.5. Allereerst valt op dat het Dordtse Biesboschmonster (en dit geldt voor bijna alle elementen) een extreem hoge K_d heeft. Dit is niet direct verklaarbaar uit karakteristieken van het monster. Alleen het kalkgehalte is hoger dan in de andere monsters, maar dit verklaart niet meteen de veel hogere binding van bijvoorbeeld Cd en Zn. Het organische stofgehalte en lutumgehalte liggen binnen de range van de overige 10 monsters. Het Dordtse Biesboschmonster is wel het enige monster dat echt nat bewaard is.

Naast de Dordtse Biesbosch laten ook andere monsters uitschieters zien in de K_d. Monster 10 (Kribvak Waal2) geeft een hoge K_d voor Co, Cu, Mo, Ni, Tl, U en Zn. Verder zijn er nog enkele incidentele uitschieters: locatie 3: Ba, locatie 6: U, locatie 7: Tl, locatie 8: Cd.

In elk geval liggen de meest verontreinigde sedimenten, locaties 3 en 4, nu midden in de range. Voor de meeste stoffen, ook voor elementen die hier niet zijn getoond, varieert de K_d voor de Waalsedimenten ongeveer een factor 10.



Figuur 3.5 Gemiddelde log Kd-waarden op basis van gestandaardiseerde totaalgehalten voor 4 elementen voor de 10 locaties. De locatienummers komen overeen met: 1. blinde duplo, 2 Invaart MWK, 3 Klijfwaard-West, 4 Invaart ARK, 5 Invaart St Andries, 6 Boral Beijenwaard, 7 Boral Erlecom, 8 Haven Brakel, 9 Kribvak Waal1, 10 Kribvak Waal2, 11 Dordtse Biesbosch.

4 Discussie en conclusies

4.1 Discussie

4.1.1 Schudtijd

Op basis van eerder onderzoek (Oste et al., 2009) is de schudtijd in dit experiment afgebakend van 20 tot 48 uur. In ISO-verband wordt 48 uur als minimum beschouwd (mond. med. Rob Comans, ECN). Dit onderzoek geeft aan dat na 1 etmaal de basisparameters constant zijn. Enige kinetiek is nooit uit te sluiten. Vooral de afbraak van organische stof en omzetting van sulfiden kan nog een tijd doorgaan, maar bijeffecten van langdurig schudden zijn ook niet uit te sluiten.

4.1.2 Reproduceerbaarheid

Ten opzichte van het protocol zoals vermeld in bijlage A is de tijdsduur van de extractie gevarieerd. De spreiding tussen de triplo's is op alle tijdstippen ongeveer hetzelfde. De proef met de Waalsedimenten laat zien dat de standaarddeviatie voor pH en Eh maximaal enkele procenten bedraagt. Tabel 3.4 toont de range in standaarddeviatie (niet de gemiddelde standaarddeviatie) binnen de triplo's van de Waalmonsters. De standaarddeviatie is voor een aantal metalen nog wat aan de hoge kant, maar uitgaande van een spreiding van 10% voor de totaalgehalten en 25% voor de CaCl_2 -extraheerbare concentratie, kan de maximale spreiding voor de K_d een factor 2 bedragen (0,3 logeenheid). Dat is veel beter dan de spreiding van een factor 10 tot 100 die in het algemeen wordt gevonden tussen verschillende K_d 's.

4.1.3 Bepaling van veld- K_d -waarden

Bijlage F toont de gemiddelde log K_d -waarde per element inclusief de standaarddeviatie vermeld voor de monsters 2 t/m 10 (de blinde duplo wordt niet meegenomen om dubbeltelling te voorkomen). Een selectie uit bijlage F is opgenomen in de laatste kolom van Tabel 4.1. Verder zijn recent afgeleide waarden op basis van studies van Osté et al. (2009) en de database van OMEGA 6.0 vergeleken. Er is een behoorlijke variatie te zien in Tabel 4.1, per element ongeveer een log-eenheid. Hierbij moet bedacht worden dat het om gemiddelde waarden gaat. De individuele waarden lopen aanzienlijk meer uiteen. Het loont dus de moeite om een K_d in het veld te bepalen.

Tabel 4.1 Overzicht van de Log K_d voor verschillende elementen, zoals gevonden in recente studies (de Log K_d nat open is afkomstig van Osté et al, 2009, de Log K_d OMEGA6.0 is afkomstig uit de database van het model OMEGA versie 6.0).

Metaal	log K_d nat open (SU, SE, UV)	log K_d nat open (DM)	log K_d OMEGA 6.0	log K_d deze studie monsters 2 t/m 10
Arseen	4,2	4,5	3,8	3,6
Cadmium	4,5	4,5	4,9	4,0
Chroom	5,2	4,6	5,3	4,9
Koper	4,2	3,8	4,5	4,3
Nikkel	4,2	3,5	3,7	3,8
Lood	5,3	4,8	5,6	5,4
Zink	4,6	3,7	4,9	4,1
Barium	3,3	3,4	3,0	4,1
Cobalt	4,4	3,1	3,6	3,9
Molybdeen	2,2	2,9	2,9	2,4
Vanadium	4,6	4,5	3,6	4,1

4.1.4 Fe/S en Fe/P-ratio

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. De Fe/S en Fe/P-ratio's voor de 10 Waalsedimenten zijn weergegeven in Tabel 4.2. De Handreiking beoordeling waterbodems schrijft voor dat de Fe/S-ratio groter moet zijn dan 1, omdat een hoog gehalte zwavel ten opzichte van ijzer kan betekenen dat het ijzer is vastgelegd als IJzersulfide, waardoor het ijzer niet beschikbaar is om fosfaat te binden. Voor alle monsters is de Fe/S-ratio ruimschoots groter dan 1. Vervolgens wordt de Fe/P-ratio berekend. De Fe/P-ratio is indicatief voor de bindingscapaciteit van de waterbodems voor P. Hoe meer ijzer aanwezig is, hoe sterker fosfaat wordt gebonden. Uit onderzoek blijkt dat er een laag risico op eutrofiëringsproblemen is als de Fe/P-ratio > 20. Tussen de 10 en 20 is er een matig risico en onder de 10 is er een hoge potentie voor nalevering. De meeste Waalmonsters geven een matig risico; alleen Invaart St Andries en Boral N-B geven net een hoog risico. Aangezien het hier om een stromend systeem gaat met relatief korte verblijftijden, is de kans op eutrofiëringsverschijnselen niet zo groot, maar het geeft wel enig gevoel voor deze ratio's in de praktijk.

Tabel 4.2 Fe/S- en Fe/P-ratio's in de 10 Waalsedimenten

monsternaam	Fe/S	Fe/P
blinde duplo	10	20
Invaart Maas-Waalkanaal	14	11
Klijfwaard-West	11	17
Invaart Amsterdam-Rijnkanaal	11	12
Invaart kanaal Sint Andries	9	9
Boral Nedusa-Beijenwaard	10	8
blanco	10	17
Boral Nedusa-Erlecom	11	10
Haven Brakel	10	19
Kribvak Waal 1	41	13
Kribvak Waal 2	11	15

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 fosfaatconcentratie die onder aerobe omstandigheden in oplossing blijft, is een indicatie voor de concentratie die de waterbodem kan naleveren. In Tabel 4.3 is te zien dat de concentraties in dezelfde orde van grootte zijn, als de KRW-norm van 0,14 mg/l voor de R7-wateren (Tabel 4.4). Alleen kribvak 2 (en de blinde duplo) liggen boven de 0,2.

Tabel 4.3 P in de CaCl_2 -extracten van de verschillende monsters

Locatie	P (mg/l)
blinde duplo	0,29
Invaart Maas-Waalkanaal	0,17
Klijfwaard-West	0,13
Invaart Amsterdam-Rijnkanaal	0,19
Invaart kanaal Sint Andries	0,17
Boral Nedusa-Beijenwaard	0,16
Boral Nedusa-Erlecom	0,10
Haven Brakel	0,19
Kribvak Waal 1	0,12
Kribvak Waal 2	0,25
Dordtse Biesbosch	0,06

Tabel 4.4 Overzicht huidige situatie en referentiewaarden R7 wateren van de algemeen fysisch-chemische kwaliteitselementen (RWS, 2009. Brondocument waterlichaam Bovenrijn, Waal (NL93_8).

Parameter	Eenheid	GET	GEP	Matig	Ontoe-reikend	Slecht	Huidig (2006 t/m 2008)	
							Lobith	Vuren
Temperatuur	(Celsius)	25	25	27,5	30	>30	23,80	27,34
Zuurstof	(%)	70-120	70-120	60-70 / 120-130	50-60 / 130-140	<50 / >140	100,84	94,27
Chloride	(mg/l)	150	150	200	250	>250	73,60	75,97
pH		6,0-8,5	6,0-8,5	8,5-9,0 / <6,0	9,0-9,5	>9,5	7,89	8,02
Doorzicht							n.v.t	n.v.t
P	(mg/l)	0,14	0,14	0,19	0,42	>0,442	0,14	0,13
N	(mg/l)	2,5	2,5	5	7,5	>7,5	2,64	2,51

4.2 Conclusies en aanbevelingen

Het rapport onderscheidt 4 doelen:

1. Tijdsduur van de proef. Hoewel de kinetiek langer duurt dan 24 uur wijst dit onderzoek uit dat een extractieduur van 24 uur voldoende is voor een reproduceerbare meting. Er zijn geen aanwijzingen dat de reproduceerbaarheid van de proef bij 48 uur beter is dan na 24 uur.

2. Reproduceerbaarheid. De reproduceerbaarheid van de extractiemethode is bepaald op basis van de verschillen tussen de triplo's en op basis van een blinde duplo die het gehele analysetraject parallel is meegenomen. De reproduceerbaarheid varieert per metalen. Ruim de helft van de stoffen heeft nauwelijks standaarddeviaties boven de 10%. De andere elementen hebben uitschieters, maar de gemiddelde standaarddeviatie schommelt rond de 10%. Op basis van het blinde duplo-monster en de variatie binnen de triplo's, kan gesteld worden dat de CaCl_2 -extractie onvoldoende resultaten geeft voor: Al, Cr, Fe, Ga, La, Pb, Sn, Ti, Y. Voor Se geldt dat de detectiegrens te hoog ligt om een conclusie te kunnen trekken. Deze elementen gaven ook slechte resultaten in het eerdere onderzoek (Osté et al., 2009).

3. Nieuw protocol

Het huidige protocol is op zich uitvoerbaar, maar kent wel een aantal moeilijkheden.

- a) Ten eerste is de inweeg erg laag (4 gram droge stof), zeker als het gaat om een slecht gehomogeniseerd, nat, ongezeefd monster. Het is dus aan te raden meer in te wegen, maar dan moet wel gecheckt worden of na 24 uur een aerob systeem is verkregen.
- b) Ten tweede is het noodzakelijk om anaeroob materiaal te gebruiken, dus natte baggerspecie in een afgesloten pot/emmer met een minimum aan lucht. Aan de lucht droge geeft hogere DOC-concentraties en heeft invloed op lange-termijn-kinetiek. Dat geeft een slecht vergelijkbaar experiment.
- c) Ten derde is het verstandig om ca. 10 ml extra vloeistof toe te voegen in verband met verdamping. De eindsituatie kan iets afwijken van een $L/S=10$ is, maar de vast-vloeistofverhouding is niet het meest kritische punt van de extractie.
- d) Ten vierde kost het filtreren veel moeite. Wegens verstopping worden in sommige gevallen 5 of 6 filters gebruikt. Hoewel er in deze experimenten geen aanwijzingen zijn dat dit leidt tot afwijkende concentraties, is het niet ideaal en bovendien is het bewerkelijk. Langer centrifugeren of op hogere snelheid zou daarvoor een oplossing bieden.
- e) Voorwaarde bij de filtratie is dat geen cellulosehoudende filters worden gebruikt in verband met verhoogde DOC-concentraties.

Bovenstaande aspecten zijn niet verwerkt tot een nieuw protocol, omdat de RWS-WD inmiddels zelf verder werkt aan een NEN-protocol voor de CaCl_2 -extractie, waarin een andere inweeg wordt gebruikt en om die reden ook een andere methode van beluchten (doorborrelen). Overige genoemde knelpunten en aanbevelingen uit dit rapport worden bij de ontwikkeling van het NEN-protocol meegenomen, evenals het effect van bewaren van monsters.

4. Veld- K_d 's

Het is algemeen bekend data de verhouding tussen gebonden metalen en metalen in oplossing, weergegeven door de K_d , sterk varieert. Het meten van een veld- K_d kan daardoor een sterke verbetering geven van een generieke K_d . Zoals verwacht zit er een behoorlijke spreiding tussen de K_d 's van verschillende locaties (gemiddelde standdeviatie van de $\log K_d$ tussen de locaties = 0,33). Ter vergelijking: de gemiddelde standdeviatie van de $\log K_d$ van de triplo's=0,04. Het bepalen van de veld K_d verbetert de kwaliteit van de risicobeoordeling aanzienlijk ten opzichte van een vaste K_d .

5. Nutriënten

De P-concentratie in de CaCl_2 -extracten ligt dichtbij de concentratie in het oppervlaktewater. Dat indiceert een evenwicht tussen waterbodem en oppervlaktewater. De Handreiking beoordelen waterbodems geeft enkele parameters die indicatief zijn voor interne eutrofiering. De effecten van interne eutrofiering spelen nadrukkelijker in wateren met een lange verblijftijd, maar het meten van P in een CaCl_2 -extract kan wel een indicatie geven van de concentraties die in de Rijkswateren worden gemeten. De meeste locaties worden beoordeeld als matig naleverend (Fe/S-ratio > 1 en een Fe/P-ratio tussen de 10 en 20).

5 Referenties

Konert, M. en J. VandenBerghe, 1997. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis; a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology*, 44, 523-535. 1997.

Osté, L.A., S. Morelis, N. de Boorder, 2009. Metingen van beschikbare metalen in sediment. De CaCl₂-extractie nader bekeken. Deltaresrapport 1201332-000-ZWS-0004. 9 december 2009.

A Bijlage: Protocol

voor de extractie van sediment met 0,0025 mol/l CaCl_2 onder aerobe condities ter bepaling van de anorganische verontreinigingen

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 CaCl_2 -oplossing. De methode is in een hogere zoutsterkte afkomstig uit de droge bodem¹. 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 CaCl_2 -oplossing 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 CaCl_2 (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 CaCl_2 . 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 afgepipetteerd³ en geconserveerd met geconcentreerd ultrapuur HNO_3 . De desbetreffende zware metalen worden geanalyseerd met behulp van ICP-OES en indien gewenst met ICP-MS.

3. Chemicaliën

3.1. Benodigde chemicaliën

- o Calciumchloride dihydraat
- o Buffer pH4

¹ Houba et al., 1999. *Soil analysis Procedures Extraction with 0.01 M CaCl_2* , Wageningen Agricultur University,

² 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.

³ 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

- Buffer pH7
- Buffer pH10
- 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 Smitfilter 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 ongeveer 44 gram suspensie (4 gram sediment en 40 ml vocht) in de erlenmeyer zit.
- Neem als blanco 40 ml van de 0.0025 mol/l CaCl₂-oplossing zonder sediment en laat die dezelfde stappen doorlopen als de monsters

- o Zwenk de niet afgesloten erlenmeyers 20 uur bij kamertemperatuur
- o Meet de pH in de suspensie
- o 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.
- o Centrifugeer 15 minuten bij 2800 g
- o Haal de centrifugebuizen uit de centrifuge en pipetteer het centrifugaat af tot ongeveer 1 cm boven het vast materiaal
- o Filtreer het centrifugaat over een 0.45 µm spuitfilter
- o Pipetteer 10 ml van het gefiltreerde centrifugaat in een buis en conserveer dit met 0.1 ml geconcentreerd ultrapuur HNO₃
 - o Analyseer de monsters met de ICP-OES
 - o 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
 - o 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.

B Bijlage: 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 waterstofbicarbonaat en carbonaat.

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.

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 dat zuurstof, waterdamp en andere verbindingen adsorbeert. 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.

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 701). 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 de (natte) inweeg en het constante drooggewicht bij 105°C (NEN 5748).

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. Het sediment wordt met waterstofperoxide behandeld om aanwezige organische stof te oxideren. Daarna volgt een behandeling met zoutzuur om aanwezige carbonaten in oplossing te brengen. Het gesuspendeerde monster wordt nu gedurende 5 minuten door de meetcel gepompt. 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.

C Bijlage: Totaalgehalten in de gebruikte sedimenten, incl. rapp.grenzen

instrument	rapp.grens	monsternaam	DB	Inv MWK	Hv Brakel	blinde duplo	Klijfw-W	Inv ARK	Inv St Andr	Boral N-B	Boral N-E	Kr Waal 1	Kr Waal 2
ICP OES	0,005	Al (g/kg)	33	6	22	20	19	26	17	19	17	22	24
ICP MS	0,047	As (mg/kg)	56	15	21	59	209	133	19	59	120	63	41
ICP MS	1,801	B (mg/kg)	ng	12	33	20	20	65	28	28	26	21	28
ICP OES	0,1	Ba (mg/kg)	802	392	835	1242	2545	1797	797	1256	1683	1348	961
ICP OES	0,1	Be (mg/kg)	ng	0,7	1,5	1,6	1,3	1,7	1,3	1,4	1,1	1,7	1,6
ICP OES	0,003	Ca (g/kg)	117	16	47	96	83	76	45	51	63	94	40
ICP MS	0,008	Cd (mg/kg)	10	4	13	6	16	17	13	15	8	6	9
ICP OES	3	Ce (mg/kg)	50	20	43	36	39	44	39	51	31	37	48
ICP MS	0,022	Co (mg/kg)	16	7	15	14	25	26	16	18	19	13	20
ICP MS	0,047	Cr (mg/kg)	318	101	203	135	267	304	218	381	237	128	258
ICP MS	0,034	Cu (mg/kg)	145	60	144	160	372	244	118	226	163	150	173
ICP OES	0,0004	Fe (g/kg)	30	13	33	37	41	46	29	35	33	37	37
ICP MS	0,002	Ga (mg/kg)	ng	1,8	5,6	5,8	5,1	6,4	4,3	5,4	4,7	6,4	6,6
ICP OES	0,053	K (g/kg)	12,3	1,4	4,9	3,7	3,7	5,7	3,8	4,3	4,1	4,3	4,8
ICP MS	0,002	La (mg/kg)	ng	9	21	15	17	19	16	23	15	16	21
ICP MS	0,32	Li (mg/kg)	34	12	35	26	25	39	27	29	28	28	36
ICP OES	0,001	Mg (g/kg)	7,4	2,9	9,1	8,9	8,4	10,7	7,1	8,2	7,0	9,0	8,8
ICP OES	0,0001	Mn (g/kg)	0,6	0,3	0,9	1,8	1,4	1,4	1,2	0,8	0,8	1,8	0,9
ICP MS	0,006	Mo (mg/kg)	1,1	0,9	2,3	0,9	1,3	2,2	2,5	2,3	1,4	0,8	1,4
ICP OES	4	Na (mg/kg)	4961	130	371	419	460	665	359	367	521	420	292
ICP MS	0,017	Nb (mg/kg)	ng	1,2	3,0	1,6	1,7	2,6	3,2	1,7	1,4	1,5	1,8
ICP MS	0,037	Ni (mg/kg)	39	20	48	39	46	53	47	55	38	36	56
ICP OES	0,008	P (g/kg)	2,0	1,2	3,5	1,9	2,5	3,7	3,3	4,2	1,9	1,9	2,9
ICP MS	0,016	Pb (mg/kg)	211	86	278	819	610	621	222	372	412	873	291
ICP MS	0,061	Rb (mg/kg)	ng	11	36	35	29	41	28	31	29	35	39
ICP MS	0,0001	Re (mg/kg)	ng	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ICP OES	0,037	S (g/kg)	2,6	1,0	3,1	3,6	3,9	4,4	3,1	3,5	3,2	3,9	0,9
ICP MS	0,002	Sb (mg/kg)	ng	1,1	1,8	1,7	4,6	3,5	1,7	3,1	2,9	1,8	2,0
ICP MS	0,102	Sc (mg/kg)	ng	4	13	12	12	15	11	12	11	14	14
ICP MS	1,179	Se (mg/kg)	<rg	<rg	<rg	<rg	3,4	4,5	1,5	4,0	3,1	<rg	<rg
ICP MS	0,006	Sn (mg/kg)	ng	6	16	33	28	21	12	20	11	27	12
ICP MS	0,647	Sr (mg/kg)	14	53	142	242	229	211	126	154	146	243	128
ICP OES	0,4	Ti (mg/kg)	2793	379	713	335	443	769	787	872	446	366	708
ICP MS	0,004	Tl (mg/kg)	1,7	0,5	1,1	3,8	2,3	2,8	1,0	2,0	2,3	4,6	1,4
ICP MS	0,0002	U (mg/kg)	ng	0,6	1,5	1,0	1,5	1,8	1,3	1,5	1,6	1,1	1,3
ICP MS	0,095	V (mg/kg)	53	18	50	44	47	62	43	55	45	45	56
ICP MS	0,002	Y (mg/kg)	15	5	12	12	12	14	10	13	11	12	13
ICP OES	2	Zn (mg/kg)	937	310	1036	4082	2253	2392	982	1329	1487	4190	1135
ICP MS	0,358	Zr (mg/kg)	85	5	13	4	6	13	14	10	6	4	6

D Bijlage: CaCl₂-extraheerbare concentraties voor de tijdsproef incl. rapp.grenzen

labcode sediment	afkorting	vocht (%)	duur uren	rapportagegrens -->		0,6	0,6	0,02	0,02	0,001	0,07	7	0,03	0,009
				pH	Eh	DOC mg/l	IC mg/l	Al mg/l	B mg/l	Ba mg/l	Ca mg/l	Cl mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l
blanco	blanco	0		20	7,27	269,8	1,9 < 0,6	< 0,02	< 0,02	0,04	109,96	203 < 0,03		0,01
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		20	7,61	245,9	4,2	6,4 < 0,02	0,03	0,22	121,5	191 < 0,03		0,01
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		20	7,62	244,2	3,9	6,1 < 0,02	0,03	0,22	123,17	192 < 0,03		0,01
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		24	7,59	182,2	21,6	6,3 < 0,02	< 0,02	0,28	118,88	199 < 0,03		0,02
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		24	7,63	172,4	22,2	7 < 0,02	0,1	0,23	118,88	186 < 0,03		0,02
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		30	7,54	182,1	5,6	5,9 < 0,02	< 0,02	0,23	121,03	190 < 0,03		0,01
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		30	7,57	185,5	4,3	6,8 < 0,02	< 0,02	0,23	123,83	193 < 0,03		0,02
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		48	7,47	190,7	29,3	6,9	0,04	0,03	0,25	129,74	199 < 0,03	0,03
Dordtse Biesbosch	DB	52,66		48	7,52	192,5	27	6,2	0,04	0,03	0,25	133,62	203 < 0,03	0,03
Haven Brakel	HB	49,22		20	7,4	197,5	9,7	5,2	0,03	0,07	0,09	170,34	191 < 0,03	0,02
Haven Brakel	HB	49,22		20	7,41	195,5	10	5,4	0,04	0,07	0,1	167,55	191 < 0,03	0,02
Haven Brakel	HB	49,22		20	7,4	193,9	10,5	5	0,04	0,07	0,1	168,55	194 < 0,03	0,02
Haven Brakel	HB	49,22		24	7,53	170,1	33,4	5,5	0,07	0,08	0,09	141,15	181 < 0,03	0,04
Haven Brakel	HB	49,22		24	7,52	170,2	60,8	5,3	0,06	0,08	0,09	138,68	176 < 0,03	0,03
Haven Brakel	HB	49,22		30	7,37	164,4	15,7	4,4	0,03	0,08	0,13	191,21	233 < 0,03	0,02
Haven Brakel	HB	49,22		30	7,43	164	13,4	4,6	0,03	0,08	0,11	186,22	206 < 0,03	0,02
Haven Brakel	HB	49,22		48	7,31	166,1	39,2	4,6	0,05	0,09	0,11	193,13	212 < 0,03	0,03
Haven Brakel	HB	49,22		48	7,33	171,1	40,5	4,7	0,06	0,09	0,12	192,34	217 < 0,03	0,04
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		20	7,64	148,5	6,5	5,9	0,06 < 0,02		0,19	104,65	185 < 0,03	0,03
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		20	7,6	154,6	7	6,4	0,06 < 0,02		0,19	109,06	200 < 0,03	0,03
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		20	7,61	156,3	6,7	5,6	0,06 < 0,02		0,18	97,66	176 < 0,03	0,03
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		24	7,66	168	24,2	6,2	0,1	0,05	0,19	100,7	183 < 0,03	0,05
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		24	7,63	168,1	32	6,4	0,08	0,04	0,21	113,59	202 < 0,03	0,05
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		30	7,55	163,5	7,7	6	0,07 < 0,02		0,18	111,58	197 < 0,03	0,03
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		30	7,55	156,5	7,6	5,1	0,08 < 0,02		0,19	116,25	200 < 0,03	0,04
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		48	7,51	154,6	17,3	6,4	0,08	0,03	0,24	126,02	220 < 0,03	0,04
Invaart Maas-Waalkanaal	Inv MWK	24,6		48	7,52	153,5	18,5	6,1	0,15	0,03	0,23	120,46	213 < 0,03	0,03

duur	afkorting	0,8	0,01	0,001	0,002	0,09	0,01	0,05	0,3	0,01	0,03	0,0008	0,005	0,01	0,005	0,003
		K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Sc	Si	Sr	Ti	V	Y	Zn
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
	20 blanco	< 0.8	< 0.01	0,01 < 0.002			0,22 < 0.01	< 0.05	< 0.3		< 0.03		0,03	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	20 DB		3 < 0.01	6,11 < 0.002			8,39 < 0.01		0,05	17 < 0.01		2,29	0,63	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	20 DB		3 < 0.01	6,21 < 0.002			8,6 < 0.01		0,06	17,5 < 0.01		2,32	0,63	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	24 DB		15,4 < 0.01	5,79 < 0.002			8,15 < 0.01		0,05	13,8 < 0.01		2,17	0,61	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	24 DB		3 < 0.01	5,91 < 0.002			8,08 < 0.01		0,06	14,8 < 0.01		2,26	0,61	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	30 DB		3,4 < 0.01	6,2 < 0.002			8,62 < 0.01		0,06	17,9 < 0.01		2,38	0,64	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	30 DB		3 < 0.01	6,2 < 0.002			8,59 < 0.01		0,05	17,7 < 0.01		2,38	0,64	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	48 DB		3 < 0.01	6,36 < 0.002			8,95 < 0.01		0,06	22,7 < 0.01		2,63	0,68	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	48 DB		2,9 < 0.01	6,44 < 0.002			8,91 < 0.01		0,06	22,8 < 0.01		2,63	0,68	0,01 < 0.01	< 0.005	< 0.003
	20 HB		5,8 < 0.01	10,93	0,24		11,62 < 0.01		0,18	87,3 < 0.01		1,87	0,63	0,01 < 0.01	< 0.005	0,04
	20 HB		6 < 0.01	11,09	0,23		11,54 < 0.01		0,19	89,7 < 0.01		1,8	0,62	0,01 < 0.01	< 0.005	0,03
	20 HB		5,9 < 0.01	10,96	0,24		11,59	0,06	0,2	89,9 < 0.01		1,79	0,63 < 0.008	< 0.01	< 0.005	0,03
	24 HB		5,1 < 0.01	9,43	0,08		10,12 < 0.01		0,2	68,6 < 0.01		1,91	0,55	0,01 < 0.01	< 0.005	0,03
	24 HB		5 < 0.01	9,16	0,08		10,04 < 0.01		0,2	66,5 < 0.01		1,9	0,54	0,01 < 0.01	< 0.005	0,03
	30 HB		20,6 < 0.01	12,47	0,18		13,12 < 0.01		0,18	97,1 < 0.01		2,05	0,74	0,01 < 0.01	< 0.005	0,05
	30 HB		6,3 < 0.01	12,1	0,19		12,64 < 0.01		0,19	96,3 < 0.01		2,04	0,7	0,01 < 0.01	< 0.005	0,05
	48 HB		6 < 0.01	12,23	0,06		12,89 < 0.01		0,21	96,7 < 0.01		2,2	0,74	0,02 < 0.01	< 0.005	0,06
	48 HB		6 < 0.01	12,11	0,06		12,74 < 0.01		0,2	98,6 < 0.01		2,16	0,73	0,01 < 0.01	< 0.005	0,05
	20 Inv MWK		2,8 < 0.01	4,7	0,15		3,68 < 0.01		0,17	14,1 < 0.01		1,54	0,36	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	20 Inv MWK		2,8 < 0.01	4,9	0,16		3,79 < 0.01		0,17	14,6 < 0.01		1,56	0,37	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	20 Inv MWK		2,6 < 0.01	4,4	0,14		3,4 < 0.01		0,17	13,3 < 0.01		1,58	0,34	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	24 Inv MWK		2,6 < 0.01	4,62	0,09		3,79 < 0.01		0,18	14,3 < 0.01		1,54	0,36	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	24 Inv MWK		2,9 < 0.01	5,24	0,12		4,31 < 0.01		0,18	16,1 < 0.01		1,82	0,4	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	30 Inv MWK		3 < 0.01	5,03	0,13		3,85 < 0.01		0,18	17,5 < 0.01		1,83	0,38	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	30 Inv MWK		3 < 0.01	5,15	0,14		3,84 < 0.01		0,19	17,8 < 0.01		1,9	0,4	0,02 < 0.01	< 0.005	0,01
	48 Inv MWK		3,4 < 0.01	5,78	0,14		4,31 < 0.01		0,2	20,3 < 0.01		2,75	0,45	0,01 < 0.01	< 0.005	0,02
	48 Inv MWK		3,2 < 0.01	5,42	0,12		4,04	0,03	0,18	19,1 < 0.01		2,5	0,43	0,01 < 0.01	< 0.005	0,03

E Bijlage: CaCl₂-extraheerbare concentraties in de Waalsedimenten incl. rapportagegrenzen

labcode sediment	vocht (%)	duur	rapportagegrens			ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	mg/l	ug/l	mg/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l
			pH	Eh	DOC	IC	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	Ga
blinde duplo	47,49	20	7,71	147,7	20,8	7,3	116	257,96	107	90,7	131,88	1	219	1,32	3,03	22,13	51,8	0,12
blinde duplo	47,49	20	7,7	147,9	19,2	7,8	198	232,76	103	90,4	121,73	0,94	207	1,25	3,07	19,33	64,6	0,13
blinde duplo	47,49	20	7,7	149,4	16,1	7,4	131	207,43	92	85,8	107,51	0,68	181	1,28	3,1	15,57	79,1	0,17
Invaart MWK	24,6	20	7,64	148,5	6,5	5,9	65	12,02	37	192,4	104,65	0,25	185	2,05	3,78	3,68	26	0,4
Invaart MWK	24,6	20	7,6	154,6	7	6,4	72	12,87	39	193,8	109,06	0,26	200	2,36	4,1	3,49	30,4	0,35
Invaart MWK	24,6	20	7,61	156,3	6,7	5,6	87	12,24	40	187,4	97,66	0,2	176	2,05	3,57	3,23	30,8	0,34
Klijfwaard-West	49,71	20	7,53	161,6	17,9	6,8	76	26,92	79	80,1	162,43	2,8	188	1,71	4,39	34,27	35,9	0,24
Klijfwaard-West	49,71	20	7,56	160,8	15,3	6,7	71	22,95	76	79,2	165,67	2,84	184	1,75	4,19	31,7	34,9	0,22
Klijfwaard-West	49,71	20	7,59	160,8	15,8	6,9	56	25,56	76	77,6	148,24	2,5	171	1,79	4,05	32,58	39,3	0,2
Invaart ARK	50	20	7,57	162,4	21,8	6,6	108	21,51	129	84,6	121,33	2,75	190	3,15	6,43	25,5	61,2	0,36
Invaart ARK	50	20	7,57	165,6	21,6	6,7	139	22,48	134	84,7	120,5	2,83	186	3,6	8,19	28,79	82,3	0,45
Invaart ARK	50	20	7,6	167,3	20	6,7	119	24,04	129	80,5	109,38	2,38	175	3,2	6,96	24,95	71,2	0,43
Invaart Sint Andries	39,38	20	7,47	176	9,1	4,7	65	4,95	44	91,8	199,25	1,95	195	6,6	1,27	5,09	9,2	0,47
Invaart Sint Andries	39,38	20	7,45	179,4	8,6	4,8	54	5	44	89,8	194,64	1,84	190	6,14	1,28	5,02	8	0,44
Invaart Sint Andries	39,38	20	7,45	182,5	8,5	4,9	59	4,6	50	85	186,15	1,55	174	5,89	1,36	5,03	9	0,45
Boral N-Beijenw.	43,53	20	7,35	184,6	10,8	4,1	46	8,96	77	76	181,27	4,47	185	1,51	2,91	12,94	16	0,3
Boral N-Beijenw.	43,53	20	7,34	185,7	37,6	4	61	9,7	79	74,5	191,44	4,78	192	1,6	3,6	13,64	25,3	0,3
Boral N-Beijenw.	43,53	20	7,35	185,5	44,3	3,9	62	9,23	74	71,9	175,07	4,1	176	1,56	3,01	13,11	20,3	0,27
blanco	0	20	5,85	234,2	3,8 < 0,6		34 < 0,06		9	9	95,94	0,06	174	0,04 < 0,07		0,6	1,2	0,01
Boral N-Erlecom	40,95	20	7,32	184,6	9,8	5,8	59	12,01	67	86,3	239,78	1,62	187	3,08	2,15	8,97	17,5	0,32
Boral N-Erlecom	40,95	20	7,34	202	11,2	5,9	88	12,19	72	85,9	234,44	1,65	189	3,38	2,97	10,04	40,5	0,38
Boral N-Erlecom	40,95	20	7,38	209	10,7	5,9	80	12,28	70	84	245,7	1,65	198	3,29	2,64	8,94	38,3	0,3
Haven Brakel	49,22	20	7,4	197,5	9,7	5,2	70	4,22	98	90,3	170,34	0,34	191	2,39	1,78	4,08	23,1	0,31
Haven Brakel	49,22	20	7,41	195,5	10	5,4	49	4,52	105	94,1	167,55	0,25	191	2,38	1,59	3,42	17,1	0,26
Haven Brakel	49,22	20	7,4	193,9	10,5	5	75	4,53	103	94,4	168,55	0,24	194	2,33	1,83	3,76	21,1	0,31
Kribvak Waal 1	47,95	20	7,57	190,1	24,4	7,1	77	247,85	98	81,8	123,19	0,78	189	1,24	1,81	18,66	39	0,12
Kribvak Waal 1	47,95	20	7,58	190	21,6	6,6	79	252,64	98	82	125,37	0,77	192	1,23	1,82	17,75	33,9	0,17
Kribvak Waal 1	47,95	20	7,58	188,1	18,6	7	81	240,03	96	82,5	126,1	0,76	189	1,27	1,54	15,12	32	0,12
Kribvak Waal 2	23,52	20	7,64	244,1	4,4	5,3	56	4,59	29	199	101,28	0,58	187	0,09	2,25	9,75	19,5	0,06
Kribvak Waal 2	23,52	20	7,6	246,5	4,9	4,6	55	4,28	29	183,3	109,91	0,6	196	0,08	2,15	9,22	15,6	0,06
Kribvak Waal 2	23,52	20	7,57	253	4,4	5	54	5,03	27	202,4	107,46	0,66	196	0,08	2,58	9,7	23,8	0,08
Dordtse Biesbosch	52,66	20	7,61	245,9	4,2	6,4	38	2,28	42	217,1	121,5	0,03	191	0,15	0,39	1,85	10,1	0,08
Dordtse Biesbosch	52,66	20	7,62	244,2	3,9	6,1	41	2,27	43	214,7	123,17	0,02	192	0,13	0,49	1,5	8,8	0,05
blanco	0	20	7,27	269,8	1,9 < 0,6		30 < 0,07		6	38,9	109,96	0,03	203	0,04 < 0,06		0,44	0,8 < 0,002	

	mg/l	ug/l	ug/l	mg/l	ug/l	ug/l	mg/l	ug/l	mg/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	mg/l	ug/l	ug/l	ug/l	mg/l	ug/l	mg/l
	ICP OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP OES	ICP-MS	ICP OES
labcode sediment	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P-OES	P-MS	Pb	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Si	Sn	Sr
	0,8	0,002	0,3	0,001	0,07	0,006	0,09	0,04	0,05	0,2	0,02	0,06	0,0001	0,3	0,002	0,1	1	0,03	0,006	0,0008
blinde duplo	12,5	0,07	16,9	19,3	24,6	2,33	14,13	6,52	0,31	87,8	3,9	55,34	0,01	127,9	7,66	2 < 1		1,92	0,52	0,61
blinde duplo	10,5	0,07	20,3	17,86	20,04	2,1	12,42	4,96	0,26	95	4,91	52,1	0,01	118	7,29	3,1	3	1,79	0,58	0,58
blinde duplo	9,6	0,09	14,3	15,8	21,69	2,05	11,01	4,84	0,31	94,1	5,82	49,43	0,01	106,4	7,42	2,1	3	1,82	0,69	0,5
Invaart MWK	2,8	0,13	4,6	4,7	158,27	10,19	3,68	5,98	0,17	120,4	2,05	7,75	< 0.0001	14,1	10,17	1,5	4	1,54	0,2	0,36
Invaart MWK	2,8	0,16	4,5	4,9	168,77	10,66	3,79	6,61	0,17	122,5	2,41	8,28	< 0.0001	14,6	10,1	1,5	5	1,56	0,23	0,37
Invaart MWK	2,6	0,13	4,3	4,4	148,35	9,98	3,4	5,92	0,17	126,7	1,97	7,93	< 0.0001	13,3	9,88	1,5	2	1,58	0,19	0,34
Klijfwaard-West	5,7	0,06	6,9	19,15	16,84	6,54	10,84	16,13	0,13	91,4	2,3	22,37	0,01	115,9	24,1	2,1	3	2,28	0,34	0,58
Klijfwaard-West	5,7	1,03	6,9	19,14	18,88	6,77	10,67	14,77	0,13	86,5	2,33	20,85	0,01	118,6	22,95	2,1	4	2,15	0,37	0,58
Klijfwaard-West	5,4	0,07	6,7	17,3	17,8	6,5	9,87	14,4	0,14	90,2	2,55	20,55	0,01	107,6	23,04	2,1	3	2,16	0,38	0,53
Invaart ARK	10,8	0,17	9,1	21,47	75,67	12,48	13,89	14,64	0,19	135	4,95	28,97	0,01	114,9	22,1	2,2	2	2,25	0,4	0,56
Invaart ARK	10,3	0,17	9,9	21,25	80,13	12,86	13,67	16,39	0,18	166,4	5,79	30,99	0,01	113,1	22,08	2,4	7	2,19	0,51	0,54
Invaart ARK	9,9	0,14	9,2	19,25	70,44	11,94	12,86	13,95	0,19	145,5	5,34	28,61	0,01	107,6	21,8	2,3	6	2,27	0,47	0,5
Invaart Sint Andries	4,6	0,03	10,7	11,76	1775,62	12,83	7,17	14,31	0,16	130,4	0,45	9,28	0,01	98,5	16,9	2,3	5	2,19	0,36	0,63
Invaart Sint Andries	4,4	0,03	10,6	11,38	1663,08	11,97	7,11	13,82	0,17	127,7	0,44	8,22	0,01	95,2	16,89	2,2	2	2,18	0,37	0,61
Invaart Sint Andries	4,3	0,03	9,8	10,61	1626,88	11,07	6,48	12,47	0,17	132,5	0,47	7,96	0,01	91,9	15,88	2,2	2	2,2	0,35	0,57
Boral N-Beijenw.	4,3	0,06	8,1	10,77	39,48	7,89	7,67	21,22	0,16	130,8	0,83	10,84	0,01	94,8	16,44	2	3	1,96	0,12	0,62
Boral N-Beijenw.	4,3	0,09	7,9	11,58	43,86	8,09	8,4	22,88	0,17	139,2	1,13	11,8	0,01	101,7	16,4	2	3	1,95	0,15	0,65
Boral N-Beijenw.	4	0,08	7,3	10,44	44,12	7,94	7,67	19,9	0,16	130,9	0,99	11,17	0,01	92,3	16,15	1,9	5	1,87	0,1	0,6
blanco	< 0.8	0,04 < 0.4	< 0.001	0,96	0,15	0,25	0,19	< 0.05		5,3	0,46	0,14	< 0.0001	< 0.3	0,02	0,3	2 < 0.03		0,02	0,03
Boral N-Erlecom	1	0,03	8,1	15,79	139,1	8,14	7,55	13,58	0,1	65,7	1,02	0,92	0,02	86,4	12,94	2 < 1		1,86	0,08	0,61
Boral N-Erlecom	1,1	0,06	8,1	15,62	157,62	8,26	7,42	14,82	0,1	78,7	1,93	2,01	0,02	86,2	13,05	2,1 < 2		1,85	0,18	0,59
Boral N-Erlecom	1,1	0,05	8,2	16,3	158,18	8,24	7,7	13,4	0,1	74,1	1,75	1,2	0,02	90,6	13,08	2	4	1,94	0,13	0,63
Haven Brakel	5,8	0,07	6,9	10,93	249,37	12,3	11,62	8,05	0,18	155,2	1,06	12,86	0,01	87,3	14,12	1,9	4	1,87	0,17	0,63
Haven Brakel	6	0,05	6,9	11,09	242,81	14,13	11,54	7,07	0,19	152,8	0,83	13,94	0,01	89,7	15,1	1,8	2	1,8	0,16	0,62
Haven Brakel	5,9	0,07	6,9	10,96	252,7	13,93	11,59	7,14	0,2	162	1	13,51	0,01	89,9	15,21	1,9 < 1		1,79	0,22	0,63
Kribvak Waal 1	10,8	0,04	15	18,25	25,53	1,98	12,13	5,3	0,12	79,7	2,77	52,2	0,01	120,5	7,03	2,1 < 1		2,21	0,36	0,58
Kribvak Waal 1	10,8	0,04	15,1	18,16	21,21	1,94	12,11	4,83	0,11	72,7	2,64	49,06	0,01	122,7	7,07	2,1 < 2		2,24	0,39	0,58
Kribvak Waal 1	10,6	0,04	14,8	18,4	24,93	1,96	11,98	5,18	0,12	74,8	2,81	50,24	0,01	121,8	7,45	2,1 < 2		2,19	0,35	0,58
Kribvak Waal 2	< 0.8	0,04	6,3	6	0,8	1,97	4,42	1,58	0,24	200,9	0,51	1,04	< 0.0001	3,4	1,5	3,3	4	3,68	0,05	0,46
Kribvak Waal 2	< 0.8	0,03	6,2	6,34	0,7	1,9	4,54	1,47	0,26	199,1	0,36	0,87	< 0.0001	3,2	1,57	3,1	2	3,8	0,03	0,48
Kribvak Waal 2	< 0.8	0,04	6,6	6,35	0,8	2	4,6	1,43	0,25	204,3	0,48	1	< 0.0001	3,5	1,57	3,2 < 2		3,79	0,05	0,49
Dordtse Biesbosch	3	0,02	7,2	6,11	2,02	1,53	8,39	1,23	0,05	16,8	0,43	2,55	0,01	17	1,41	2,1	2	2,29	0,02	0,63
Dordtse Biesbosch	3	0,03	7,1	6,21	1,88	1,43	8,6	1,48	0,06	17,5	0,35	2,65	0,01	17,5	1,42	2,1 < 1		2,32	0,03	0,63
blanco	< 0.8	0,01 < 0.3	0,01	0,65	0,12	0,22	0,26	< 0.05		4	0,23	0,15	< 0.0001	< 0.3	0,01	0,2	2 < 0.03		0,02	0,03

F Bijlage: Log K_d -waarden in de Waalsedimenten

Locatie	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	La	Li	Mg	Mn	Mo
Invaart Maas-Waalkanaal	4,92	3,33	2,50	3,88	2,19	4,48	4,03	4,69	4,57	5,66	3,70	2,72	4,80	3,42	2,80	0,33	1,92
Klijfwaard-West	5,45	3,90	2,42	4,46	2,72	3,77	4,11	4,77	4,03	6,05	4,37	2,82	4,63	3,57	2,66	1,90	2,28
Invaart Amsterdam-Rijnkanaal	5,33	3,74	2,70	4,28	2,81	3,79	3,85	4,59	3,93	5,81	4,19	2,74	5,07	3,62	2,72	1,27	2,24
Invaart kanaal Sint Andries	5,45	3,65	2,79	4,00	2,37	3,93	3,47	5,25	4,43	6,52	3,97	2,93	5,73	3,42	2,80	-0,15	2,32
Boral Nedusa-Beijenwaard	5,53	3,82	2,56	4,29	2,44	3,55	4,12	5,11	4,26	6,24	4,27	3,01	5,47	3,58	2,87	1,26	2,47
Boral Nedusa-Erlecom	5,30	4,05	2,57	4,42	2,42	3,70	3,87	5,00	4,30	5,93	4,14	3,57	5,44	3,54	2,64	0,72	2,23
Haven Brakel	5,53	3,73	2,51	4,06	2,45	4,71	3,92	5,13	4,66	6,21	4,28	2,92	5,52	3,70	2,92	0,55	2,23
Kribvak Waal 1	5,45	2,32	2,34	4,07	2,88	3,86	3,87	4,78	3,85	6,02	4,67	2,60	5,61	3,27	2,69	1,88	2,59
Kribvak Waal 2	5,64	3,99	3,00	3,78	2,58	4,23	5,47	5,09	4,32	6,28	4,99	3,78	5,75	3,75	3,15	3,09	2,85
gemiddelde	5,40	3,62	2,60	4,14	2,54	4,00	4,08	4,94	4,26	6,08	4,29	3,01	5,34	3,54	2,81	1,21	2,35
standaarddeviatie	0,21	0,53	0,20	0,24	0,22	0,39	0,56	0,23	0,28	0,26	0,38	0,40	0,41	0,15	0,16	0,98	0,26
Locatie	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Y	Zn
Invaart Maas-Waalkanaal	1,55	3,96	3,85	4,81	3,12	1,84	2,03	3,40		5,02	2,17	4,76	3,08	3,19	3,91	4,81	4,51
Klijfwaard-West	1,64	3,44	4,27	5,39	3,14	1,53	2,29	3,76	3,01	4,85	2,61	5,33	2,79	3,36	4,26	5,37	3,84
Invaart Amsterdam-Rijnkanaal	1,69	3,51	4,30	5,04	3,14	1,59	2,20	3,81	2,96	4,61	2,60	4,76	2,75	3,63	3,97	5,06	3,95
Invaart kanaal Sint Andries	1,71	3,58	4,30	5,73	3,52	1,51	2,02	3,69	2,69	4,56	2,32	5,80	3,26	3,94	3,88	4,83	3,91
Boral Nedusa-Beijenwaard	1,67	3,47	4,41	5,60	3,44	1,56	2,29	3,78	3,04	5,27	2,39	5,68	3,01	4,25	3,99	5,40	3,89
Boral Nedusa-Erlecom	1,84	3,54	4,29	5,40	4,25	1,55	2,34	3,72	3,01	4,99	2,38	5,32	4,24	3,37	4,43	4,47	3,82
Haven Brakel	1,51	3,91	4,26	5,51	3,43	1,54	2,07	3,85		5,05	2,36	5,47	3,30	3,95	3,94	5,40	4,37
Kribvak Waal 1	1,54	3,72	4,22	5,43	2,85	1,50	2,41	3,81		4,72	2,62	5,37	2,78	3,57	4,45	5,49	3,80
Kribvak Waal 2	1,81	4,65	4,07	5,85	4,60	2,43	3,10	3,64		5,52	2,43	5,88	4,13	4,36	4,42	5,55	4,94
gemiddelde	1,66	3,75	4,22	5,42	3,50	1,67	2,31	3,72	2,94	4,95	2,43	5,37	3,26	3,73	4,14	5,15	4,11
standaarddeviatie	0,12	0,38	0,16	0,33	0,57	0,30	0,33	0,14	0,14	0,31	0,15	0,40	0,56	0,41	0,25	0,38	0,40

Voor alle elementen zijn K_d berekend. De vorm waarin een element in de vaste fase aanwezig is van grote invloed op mechanismen en evenwichtsprocessen. Voor elementen als Al en S heeft de K_d bijvoorbeeld weinig betekenis.