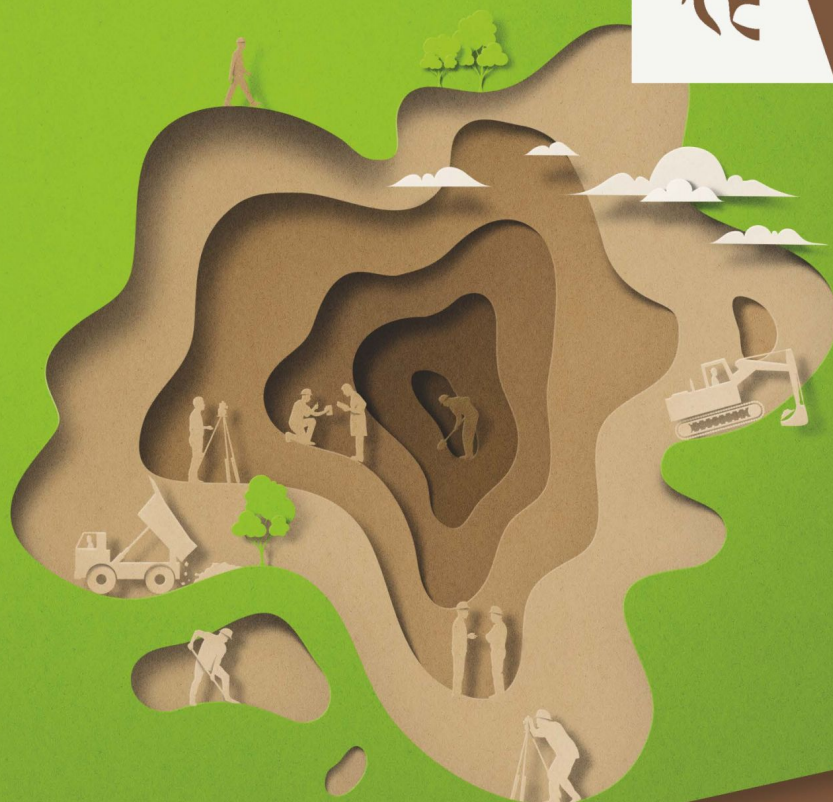




Vlaanderen
is bodembewust



ONDERZOEK RELATIE WATERBODEM- OPPERVLAKTEWATER

LITERATUURSTUDIE

SAMEN MAKEN WE
MORGEN MOOIER

OVAM

WWW.OVAM.BE

////////////////////////////////////

ONDERZOEK RELATIE WATERBODEM - OPPERVLAKTEWATER

Literatuurstudie
publicatiedatum / 31.12.2020

////////////////////////////////////

In samenwerking met:



DOCUMENTBESCHRIJVING

- | | |
|--|---|
| 1 <i>Titel van publicatie:</i>
Onderzoek relatie waterbodem-
oppervlaktewater – Literatuurstudie | 2 <i>Verantwoordelijke Uitgever:</i>
OVAM |
| 3 <i>Wettelijk Depot nummer:</i> D/2020/5024/18 | 4 <i>Trefwoorden:</i>
waterbodem, waterbodemonderzoek,
oppervlaktewater, sediment |
| 5 <i>Samenvatting:</i>
Deze brochure is een literatuurstudie over de relatie en de uitwisseling tussen de waterbodem en het oppervlaktewater. Deze studie beschrijft de uitwisselingsprocessen en een aantal modellen en methodes die de relatie tussen waterbodem en oppervlaktewater modelleren en evalueren. | |
| 6 <i>Aantal bladzijden:</i> 69 | 7 <i>Aantal tabellen en figuren:</i>
5 tabellen / 13 figuren |
| 8 <i>Datum publicatie:</i>
2020 | 9 <i>Prijs*:</i> / |
| 10 <i>Begeleidingsgroep en/of auteur:</i>
Marnix Vangheluwe – Arche Consulting
Johnny Teuchies – Universiteit Antwerpen
Jaap Postma – Ecofide
Leonard Osté – Deltares
Charlotte Nys – Arche Consulting
Matthias Vanhamel – Arche Consulting | 11 <i>Contactpersonen:</i>
Katrien Van de Wiele – OVAM
Marnix Vangheluwe – Arche Consulting |
- 12 *Andere titels over dit onderwerp:* Onderzoek van waterbodem en oevers – code van goede praktijk

U hebt het recht deze brochure te downloaden, te printen en digitaal te verspreiden.
U hebt niet het recht deze aan te passen of voor commerciële doeleinden te gebruiken.

De meeste OVAM-publicaties kunt u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website:
<http://www.ovam.be>

* Prijswijzigingen voorbehouden.

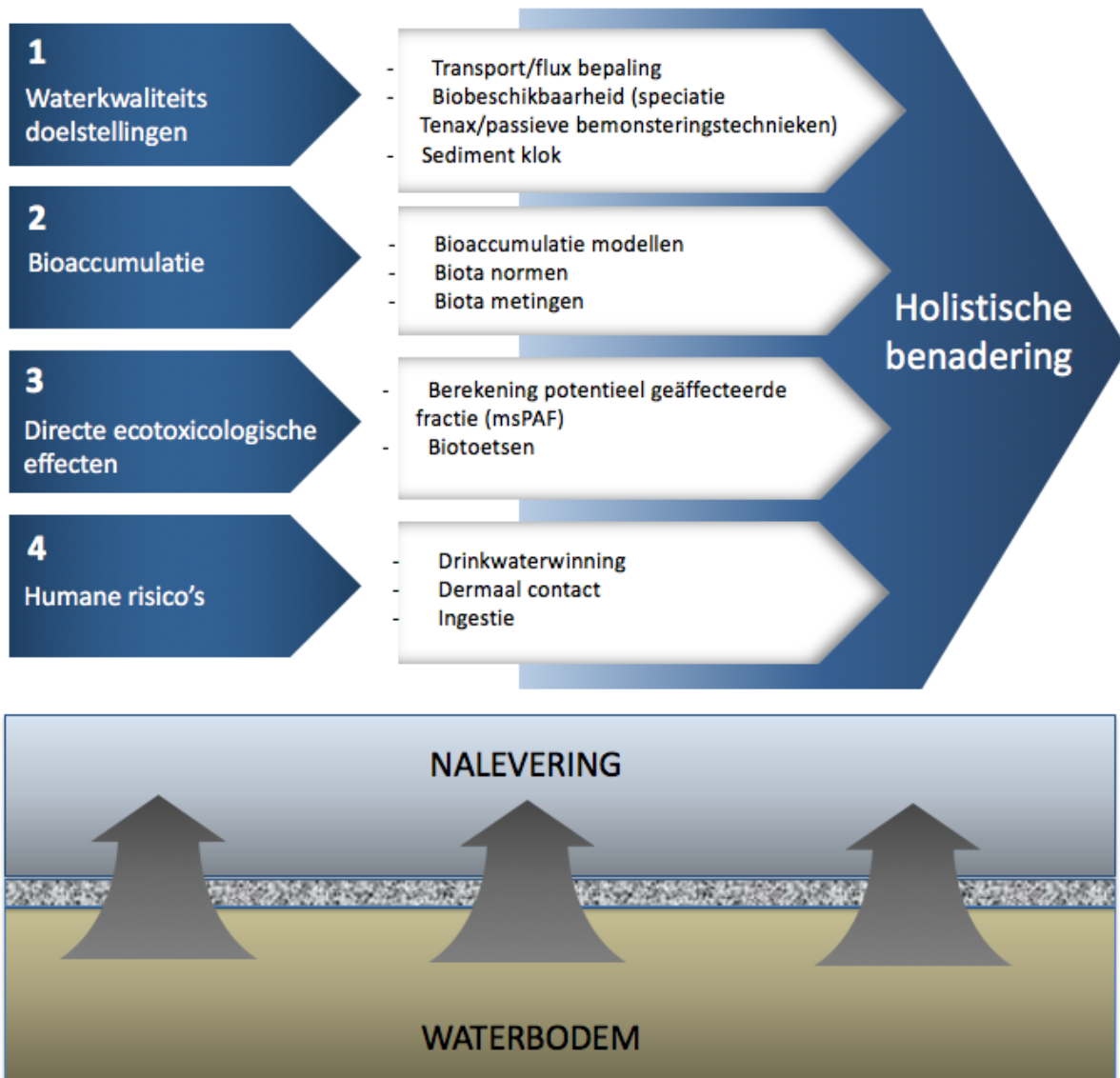
INHOUD

1	Inleiding	6
2	Relatie en uitwisseling tussen waterbodem en oppervlaktewater in relatie met de vigerende Europese wetgeving	9
3	Beschrijving van de processen die de nalevering van de waterbodem naar de waterkolom kunnen beïnvloeden.....	11
3.1	Inleiding	11
3.2	Diffusie processen	12
3.2.1	Sorptie-desorptie processen	12
3.2.2	Moleculaire diffusie	13
3.2.3	Moleculaire diffusie	14
3.3	Advectieve processen	15
3.4	Bioturbatie-biodiffusie-Bioirrigatie	18
3.5	Biobeschikbaarheid	19
3.5.1	Biobeschikbaarheid en langetermijngedrag van organische stoffen	19
3.5.2	Biobeschikbaarheid en langetermijngedrag van metalen	21
3.5.3	Biobeschikbaarheid en langetermijngedrag van nutriënten	24
3.6	Afbraakprocessen (Abiotisch en Biotisch)	25
4	Modelleren van de uitwisseling tussen waterbodem en oppervlaktewater	27
4.1	Euses	27
4.2	Focusmodel voor gewasbeschermingsmiddelen	28
4.3	Merlin-Expo	29
4.4	Ticket Uw	29
4.5	Ecodocks-model	32
4.6	Sedias-model	33
4.7	Waterbodemimmissietoets (wit)	34
4.8	Vergelijking modellen	36
5	Metten van de uitwisseling tussen waterbodem en oppervlaktewater	37
6	Relatie waterbodem bioaccumulatie en biota-normen.....	39
6.1	Algemeen	39
6.2	Beoordelingsmethoden	39
7	Overzicht methodologieën reeds in gebruik in het buitenland	46
7.1	Noorwegen	47
7.1.1	Beoordelingskader	47
7.1.2	Verspreiding van opgeloste stoffen	47
7.1.3	Verspreiding via bodempartikels	48
7.1.4	Verspreiding via de voedselketen	49
7.1.5	Berekening van de invloed van de verspreiding	50
7.2	Nederlandse “Handreiking beoordelen waterbodems” (Ministerie van infrastructuur & milieu; 2010)	51

7.2.1	Beoordelingskader	51
7.2.2	Verspreiding van opgeloste stoffen	53
7.2.3	Verspreiding via bodempartikels	54
8	Aanbevelingen inzake verdere selectie sleutelprocessen voor opstellen Vlaamse handreiking	55
9	Referenties.....	58

1 INLEIDING

Waterbodems kunnen als een bezinkingsbekken maar even goed als een bron van milieuverontreinigingen naar het oppervlaktewater fungeren. Hierbij situeert de bezorgdheid zich vooral voor chemische stoffen met PBT of zPzB eigenschappen (persistente, bioaccumulerende en toxische/zeer persistente en zeer bioaccumulerende stoffen) maar waterbodems kunnen in stagnante waters ook een belangrijke nalevering vormen van nutriënten zoals bijvoorbeeld fosfor. Het gedrag van chemische stoffen (en nutriënten) in een waterbodem varieert in tijd en ruimte maar is ook functie van stofspecifieke eigenschappen, type waterbodem en type watersysteem. Verontreinigingen kunnen jarenlang in het sediment aanwezig blijven zonder biobeschikbaar of mobiel te zijn, maar kunnen door veranderingen in fysicochemische omstandigheden of verstoring (bijvoorbeeld baggerwerken of biologische activiteit, bioturbatie) toch biologisch beschikbaar worden of naar het oppervlaktewater migreren waarbij ze een bedreiging kunnen vormen voor de aan het watersysteem gestelde doelen. Deze doelen zijn bijvoorbeeld vastgelegd in de Europese Kader Richtlijn Water, maar kunnen ook voortkomen uit meer specifieke gebruiksfuncties als recreatieve functies, natuurdoelen of (beroeps)visserij. Om deze doelen te beschermen wordt standaard verschillende risicosporen bekeken (humane risico's, directe ecotoxicologische effecten, bioaccumulatie/doorvergiftiging en bedreiging waterkwaliteitsdoelen). De impact van de eventuele nalevering van contaminanten vanuit de waterbodem moet voor elk van deze risicosporen apart bekeken worden maar in een finaal beoordelingskader ten opzichte van elkaar afgewogen worden (figuur 1).



Figuur 1: Holistische benadering nalevering waterbodem-oppervlaktewater

De ernst en risico's van verontreinigde waterbodems werden in het verleden vaak modulair beoordeeld waarbij zowel de waterkolom als de waterbodem wordt beschouwd als een alleenstaand compartiment. Bij de beoordeling werd van een of meerdere parameters gebruik gemaakt (zoals concentraties aan verontreinigingen in de waterbodem, ecotoxicologische en/of ecologisch gegevens), maar werd niet of nauwelijks gekeken naar de samenhang tussen de waterbodem en de rest van het watersysteem.

Het gebruik van complementaire en soms volledige afzonderlijke beoordelingsmethoden voor het oppervlaktewater- en waterbodemcompartiment mag dan het voordeel hebben van de eenvoud van toepassing maar het gaat voorbij de ecologische realiteit. Ecosysteemrisicobeoordelingen hebben baat bij een meer holistische manier waarbij de risicobeoordeling van ecosystemen niet wordt gezien als een reeks aanvullende maar afzonderlijke risicobeoordelingen voor pelagische organismen en voor het waterbodemcompartiment maar waarbij de waterbodem wordt gezien als essentieel en onlosmakelijk onderdeel van het watersysteem. Dat zorgt ervoor dat bij een beslissing over bijvoorbeeld een eventuele saneringsingreep ook specifiek wordt gekeken naar de vraag in welke mate de verontreinigde waterbodem zorgt voor bedreigingen van de aan het watersysteem gestelde doelen rekening houdend met de eventuele aanvoer van verontreinigingen via het zwevend stof, bijvoorbeeld van bovenstrooms gelegen gebieden.

De OVAM wenst daarom een integrale methodiek te ontwikkelen om als basis te kunnen dienen voor de evaluatie van de uitwisseling tussen waterbodem en oppervlaktewater voor waterlopen in Vlaanderen. Hiertoe werd de opdracht gegeven om allereerst via een beknopte literatuurstudie een algemeen beeld te schetsen van de interacties die kunnen optreden tussen de waterbodem en de waterkolom waarbij in eerste instantie het relatief belang van verschillende transport- en chemische processen wordt ingeschat die een belemmering kunnen vormen voor het bereiken van de gestelde chemische of ecologische waterkwaliteitsdoelen en/of eventuele specifieke gebruiksfuncties. Maar ook een overzicht van de methodieken en de methodes die reeds gebruikt worden in het buitenland komen aan bod. Deze literatuurstudie heeft niet de ambitie om allesomvattend te zijn wat over dit complex onderwerp kan gevonden worden maar moet ons de kennis en handvaten aanreiken om in een tweede fase toe te laten een pragmatisch getrappt systeem uit te werken voor de verschillende risicosporen geënt op de Vlaamse situatie. Een dergelijk systeem zal een aantal vereenvoudigingen en keuzes inhouden om het geheel eenvoudig te kunnen implementeren. De verschillende trappen zullen in de beginsituatie helpen om via conservatieve aannames snel te kunnen beslissen of nalevering al dan niet een probleem kan opleveren. De verdere stappen laten dan toe om via het verzamelen en/of meten van bijkomende parameters tot een beter onderbouwde beslissing te komen. Deze keuzes en de verdere uitwerking van de methodiek zal verder worden uitgewerkt in de tweede fase van het project in nauw overleg met de opdrachtgever. Tenslotte zal aan de hand van drie gevalstudies de methodiek getoetst worden aan de praktijk.

2 RELATIE EN UITWISSELING TUSSEN WATERBODEM EN OPPERVLAKTEWATER IN RELATIE MET DE VIGERENDE EUROPESE WETGEVING

De Kaderrichtlijn Water (KRW) is de belangrijkste Europese milieurichtlijn ter bescherming van het aquatische ecosysteem (KRW-2000/60/EG, Kwok et al, 2014). Het doel van de richtlijn is het veilig stellen van de watervoorraden en het bereiken van een goede kwaliteit voor grondwater en oppervlaktewater in Europa tegen 2027. Voor oppervlaktewater wordt er een onderscheid gemaakt tussen natuurlijke en kunstmatige of sterk veranderde waterlichamen. Natuurlijke waterlichamen moeten voldoen aan een goede ecologische toestand, kunstmatige waterlichamen aan een goed ecologisch potentieel. Het oppervlaktewater van alle waterlichamen moet echter aan dezelfde chemische kwaliteit voldoen. Voor het bereiken van een goede chemische waterkwaliteit zet de KRW in op een combinatie van het controleren en terugdringen van emissies bij de bron en het monitoren van de chemische waterkwaliteit waarbij er wordt getoetst aan milieukwaliteitsnormen (MKN). De KRW voorziet hierbij in een uniform beleid waarbij maatregelen om de goede ecologische en chemische kwaliteit te bereiken worden uitgewerkt op niveau van rivierbekkens in stroomgebiedsbeheersplannen over de grenzen van de lidstaten heen.

Een lijst van MKN voor 45 stoffen en de Europese visie omtrent het behalen van de goede waterkwaliteit worden beschreven in de dochterrichtlijn 'prioritaire stoffen' (2013/39/EU). Voor de meerderheid van de 45 stoffen zijn de MKN opgesteld als (opgeloste) concentraties in het water. Voor enkele stoffen (11) werden er ook MKN voor concentraties in biota afgeleid. Hierbij worden concentraties gemeten in vis, schelp- of weekdieren getoetst aan hun respectievelijke biota MKN. Deze normen worden voornamelijk opgesteld voor stoffen die moeilijk oplosbaar zijn in water, bioaccumuleren in aquatische organismen en daarbij ook een risico vormen voor topredatoren, inclusief de mens, die worden blootgesteld door consumptie van de aquatische organismen. De concentraties in de biota kunnen worden teruggerekend naar waterconcentraties via verschillende constanten, maar dit kan een grote onzekerheid met zich meebrengen. Daarom werd er geopteerd om de concentraties aan verontreinigende stoffen rechtstreeks te meten in de biota en te toetsen aan een biota MKN.

In de dochterrichtlijn 'prioritaire stoffen' worden geen MKN voor de matrix 'sediment' opgenomen. Lidstaten kunnen echter voor elke stof opteren om een MKN af te leiden en toe te passen voor een andere matrix (water, waterbodem, biota) dan de matrix die wordt vermeld. De lidstaten moeten daarbij kunnen aantonen dat de opgestelde MKN voor de alternatieve matrix minstens hetzelfde beschermingsniveau biedt. Aangaande de chemische monitoring volgens de richtlijnen van de KRW zijn lidstaten dus niet verplicht om concentraties aan verontreinigingen in waterbodem te meten, te toetsen of te rapporteren. Waterbodem is echter een belangrijk onderdeel van het aquatische ecosysteem. Het is een habitat voor tal van bentische (micro)organismen en ondersteunt tal van functies zoals substraat voor macrophyten, kringloop van nutriënten of voedselvoorziening.

Bovendien zorgen de eigenschappen van de waterbodem ervoor dat de meeste verontreinigende stoffen die in het aquatische milieu terecht komen zich op de bodem vastzetten. Waterbodem wordt dan ook beschouwd als de meest relevante matrix betreffende monitoring van verontreiniging in relatie tot het behalen van de ecologische doelen binnen de KRW (Borja, 2004). Ook als de waterkwaliteit verbeterd is historische verontreiniging immers nog vaak aanwezig in de waterbodem en kan als een secundaire bron fungeren. De verschillende KRW richtlijnen benadrukken het belang van diffuse- en puntbronnen, maar onderschatten de rol van sediment als belangrijke secundaire bron waarbij op een langere termijn contaminanten over grote afstanden kunnen verspreiden (Förstner, 2002).

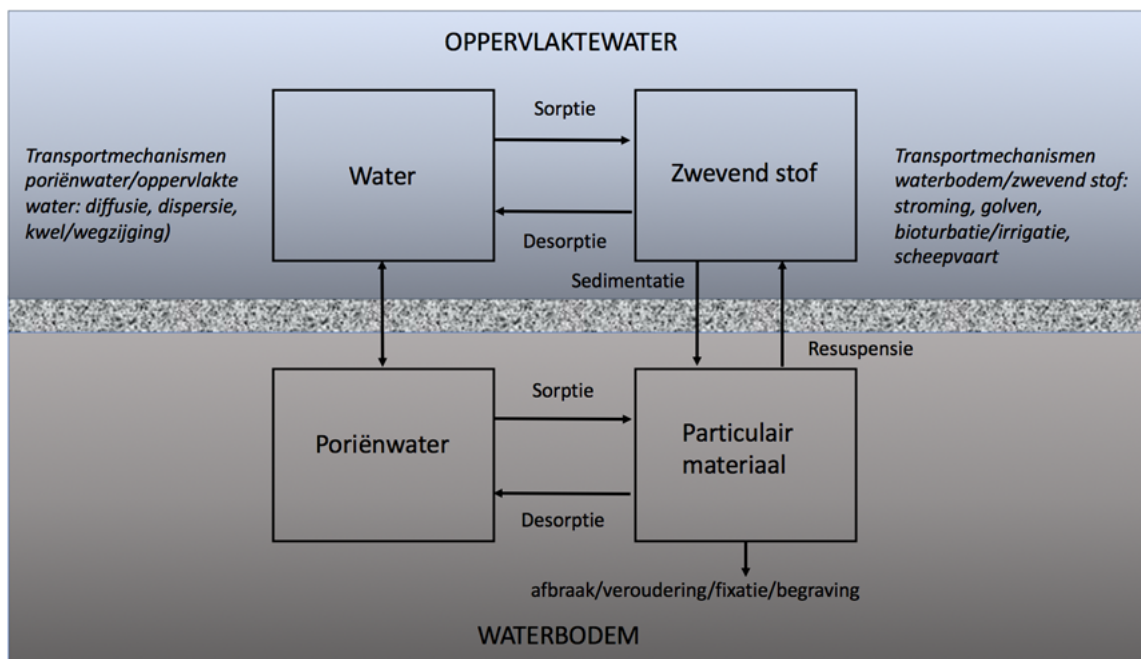
De Europese Commissie (EC) onderschrijft echter wel het belang van verontreinigde waterbodems in het niet halen van de KRW doelen. Er werd een 'Technisch Begeleidend Document' opgesteld ter ondersteuning van 'Chemische monitoring van waterbodems en biota onder de KRW'. In dit document wordt onder meer het belang aangehaald van waterbodemmonitoring als kosteneffectieve manier om risicozones te lokaliseren in een eerste verkennend onderzoek. Experts van de EC vermelden echter dat door een gebrek aan ecotoxicologische gegevens voor benthische soorten en de onzekerheden in verband met blootstellingsroutes in waterbodem het momenteel niet mogelijk is om robuuste MKN voor waterbodems af te leiden (Brils, 2008). Als de waterbodemverontreiniging de oorzaak is van het niet halen van de goede ecologische toestand of bijdraagt tot overschrijdingen van de MKN voor water of biota moeten er passende maatregelen worden genomen. De EC legt hiervoor de verantwoordelijkheid bij de lidstaten. Deze zijn verantwoordelijk voor het achterhalen van de impact van de waterbodemverontreiniging op het aquatische ecosysteem aan de hand van monitoring en het uitwerken van mogelijke oplossingen.

Naast de KRW zijn er ook andere Europese wetgevingen waar concentraties van chemische stoffen in de waterbodem worden geëvalueerd. Voor REACH moeten bijvoorbeeld voor alle stoffen die geproduceerd of geïmporteerd worden in de EU boven de 100 ton, data worden aangeleverd over hun gedrag in de waterbodem en boven de 1000 ton moeten effect data op waterbodemorganismen worden aangeleverd (ECHA, 2006). De berekeningen worden hier uitgevoerd met het multimedia model EUSES (4.1). Dit model wordt ook gebruikt als basis voor de berekeningen voor biociden. Voor gewasbeschermingsmiddelen is het eveneens noodzakelijk om de kwaliteit van het waterbodemcompartiment in ogenschouw te nemen (EFSA, 2015). Modelberekeningen worden hier uitgevoerd met FOCUS modellen (4.2).

3 BESCHRIJVING VAN DE PROCESSEN DIE DE NALEVERING VAN DE WATERBODEM NAAR DE WATERKOLOM KUNNEN BEÏNVLOEDEN

3.1 INLEIDING

Verschillende processen in de waterbodem en het oppervlaktewater bepalen de mogelijke nalevering. In figuur 2 wordt het conceptueel model weergegeven (adaptatie van het conceptueel model gehanteerd in het geavanceerd blootstellingsmodel MERLIN-Expo, Ciffroy et al, 2016).



Figuur 2: Conceptueel model voor oppervlaktewater-waterbodem interacties (adaptatie MERLIN-Expo model, Ciffroy et al, 2016). De lichtgrijze zone stelt de overgang tussen vaste en vloeibare fase voor.

De volgende processen worden onderscheiden:

- Diffusie processen:
 - 1 sorptie en desorptie van de chemische verontreinigingen tussen het oppervlaktewater en het zwevend stof en
 - 2 sorptie en desorptie van de chemische verontreinigingen tussen het poriewater en het particulier materiaal en
 - 3 moleculaire diffusie tussen het poriewater en het oppervlaktewater.
- Advectieve transportprocessen: zoals
 - 1 turbulente dispersie waardoor lokale drukverschillen op de waterbodem ontstaan (stroming ten gevolge van wind, golfstromingen) en
 - 2 resuspensie (advectief transport van sediment van het sedimentcompartiment naar het water compartiment door stroming en scheepvaart) en
 - 3 begraving (advectief transport van sediment naar diepere sedimentlagen) en
 - 4 advectie als gevolg van grondwaterstroming (kwel of inzijging).
- Bioturbatie/biodiffusie/bio-irrigatie.
- Verandering in biobeschikbaarheid/verouderings-/fixatie processen.
- Afbraakprocessen (abiotisch en biotisch).

De verschillende processen worden in de volgende hoofdstukken in meer detail besproken.

3.2 DIFFUSIE PROCESSEN

3.2.1 Sorptie-desorptie processen

Verontreinigingen kunnen in een waterloop terechtkomen door directe puntmissies maar ook bodemerrosie, regenwater overstorten, kwelwater en atmosferische depositie dragen bij tot de meer diffuse verontreiniging. Eénmaal in de waterkolom zal afhankelijk van de fysico-chemische eigenschappen van een stof een herverdeling plaats vinden resulterend in een opgeloste fractie en een fractie gebonden aan vast materiaal zoals zwevend stof en particulier materiaal in de waterbodem. De affiniteit voor een chemische stof om zich te binden met de vaste fase wordt vaak gemodelleerd aan de hand van partitie- of verdelingcoëfficiënten (K_p of K_d). Deze parameter reflecteert

- 1 de mate van binding van de chemische stof aan het grensvlak met een deeltje (adsorptie) en
- 2 de verdere opname van de chemische stof in het deeltje (absorptie).

De adsorptiecapaciteit van klei is hierbij groter dan van zand doordat klei een groter specifiek bindingoppervlakte heeft.

$$K_p = \frac{C_{\text{vaste stof}}}{C_{\text{water}}}$$

K_p = Partiticoëfficiënt

C : concentratie

- 1 In realiteit wordt in dynamische systemen zelden een evenwichtssituatie bereikt en treden ook verouderingseffecten op waarbij stoffen sterker gebonden worden. De vraag die dan ook moet gesteld worden is hoe algemeen bruikbaar zijn generisch afgeleide partiticoëfficiënten, en
- 2 of de heersende milieucondities wel toelaten om een evenwicht in te stellen (bijvoorbeeld hoe frequent gebeuren er resuspensie-events, hoe belangrijk zijn de lokale bioturbatieprocessen die zuurstof naar diepere lagen kunnen pompen en zo redoxgradiënten kunnen beïnvloeden. Algoritmes dienen ontwikkeld te worden om coëfficiënten te berekenen van basisparameters gemeten in water en waterbodem. (ECHA, 2014).

Voor niet-ionische neutrale organische chemicaliën is partitionering in sedimenten over het algemeen gerelateerd aan organische koolstof, die wordt beschouwd als de belangrijkste sorberende fase. Hiervoor is de partiticoëfficiënt K_{oc}/K_{poc} een goede maatstaf (ECHA, 2013, De Lange, 2006). Voor sedimenten met een organische materiaal fractie hoger dan 1% is sorptie aan de minerale fase zelfs verwaarloosbaar (Schwarzenbach et al, 1993). De Freundlich adsorptievergelijking wordt vaak gebruikt om dit sorptieproces te beschrijven. Er zijn echter ook problemen opgemerkt met deze theoretische benadering. Bijvoorbeeld als er andere bindingsfasen aanwezig zijn zoals "black carbon" (zwart koolstof: bronnen zijn bijvoorbeeld roet, houtskool) of als de sorptie/desorptie kinetiek relatief traag is ten opzichte van transportprocessen (Parsons, 2020).

In het geval van metalen en andere ioniseerbare verbindingen wordt algemeen aangenomen dat K_d waarden of verdelingscoëfficiënten meer geschikt zijn voor het voorspellen van de verdeling over de opgeloste fractie en deze gebonden aan zwevend stof en waterbodempartikels. De kanttekening moet echter gemaakt worden dat deze verdelingscoëfficiënten meerdere ordegrottes kunnen verschillen tussen waterbodems. Dit is te wijten aan het feit dat deze verdelingscoëfficiënten de binding van metalen met meerdere bindingsfracties integreren. Vooral voor anaerobe waterbodems kunnen verdelingscoëfficiënten de binding aan het sediment moeilijk voorspellen omdat bijvoorbeeld de aanwezigheid van sulfides een extreem hoge affiniteit hebben om te binden met sommige divalente kationen. Inschatting van de verdeling kan vaak sterk verbeterd worden door een meer gedetailleerde beschrijving van de chemische speciatie in acht te nemen (bijvoorbeeld metaal complexatie met inorganische liganden zoals Cl^- , SO_4^{2-} of niet-lineaire sorptie aan opgelost en particulier koolstof, complexatie/precipitatiereacties met zuurvluchtige sulfides en ijzer/mangaan oxy-hydroxide fasen enz.)

3.2.2 Moleculaire diffusie

Het transport van de opgeloste vorm van een chemische stof van het waterbodemcompartiment naar de waterkolom en vice versa wordt bepaald door moleculaire diffusie waarbij de richting van de flux (van hoge concentratie naar lage concentratie) wordt bepaald door het verschil in concentratie tussen het poriewater en oppervlaktewater. De flux als gevolg van moleculaire diffusie kan het best beschreven worden door de wet van Fick (Sakaguchi, 2018).

$$F = - \frac{\delta C}{\delta X}$$

K_p = Partiticoëfficiënt

C : concentratie

In realiteit wordt in dynamische systemen zelden een evenwichtssituatie bereikt en treden ook verouderingseffecten op waarbij stoffen sterker gebonden worden. De vraag die dan ook moet gesteld worden is

- 1 hoe algemeen bruikbaar zijn generisch afgeleide partiticoëfficiënten, en
- 2 of de heersende milieu condities wel toelaten om een evenwicht in te stellen (bijvoorbeeld hoe frequent gebeuren er resuspensie-events, hoe belangrijk zijn de lokale bioturbatieprocessen die zuurstof naar diepere lagen kunnen pompen en zo redoxgradiënten kunnen beïnvloeden).

Algoritmes dienen ontwikkeld te worden om coëfficiënten te berekenen van basis parameters gemeten in water en waterbodem. (ECHA, 2014).

Voor niet-ionische neutrale organische chemicaliën is partitionering in sedimenten over het algemeen gerelateerd aan organische koolstof, die wordt beschouwd als de belangrijkste sorberende fase. Hiervoor is de partiticoëfficiënt K_{oc}/K_{poc} een goede maatstaf (ECHA, 2013, De Lange, 2006). Voor sedimenten met een organische materiaalfraction hoger dan 1% is sorptie aan de minerale fase zelfs verwaarloosbaar (Schwarzenbach et al, 1993). De Freundlich adsorptie vergelijking wordt vaak gebruikt om dit sorptie proces te beschrijven. Er zijn echter ook problemen opgemerkt met deze theoretische benadering. Bijvoorbeeld als er andere bindingsfasen aanwezig zijn zoals "black carbon" (zwart koolstof: bronnen zijn bijv. roet, houtskool) of als de sorptie/desorptie kinetiek relatief traag is ten opzichte van transportprocessen (Parsons, 2020).

In het geval van metalen en andere ioniseerbare verbindingen wordt algemeen aangenomen dat K_d waarden of verdelingscoëfficiënten meer geschikt zijn voor het voorspellen van de verdeling over de opgeloste fractie en deze gebonden aan zwevend stof en waterbodem partikels. De kanttekening moet echter gemaakt worden dat deze verdelingscoëfficiënten meerdere ordegroottes kunnen verschillen tussen waterbodems. Dit is te wijten aan het feit dat deze verdelingscoëfficiënten de binding van metalen met meerdere bindingsfracties integreren. Vooral voor anaerobe waterbodems kunnen verdelingscoëfficiënten de binding aan het sediment moeilijk voorspellen omdat bijvoorbeeld de aanwezigheid van sulfides een extreem hoge affiniteit hebben om te binden met sommige divalente kationen. Inschatting van de verdeling kan vaak sterk verbeterd worden door een meer gedetailleerde beschrijving van de chemische speciatie in acht te nemen (bijvoorbeeld metaalcomplexatie met inorganische liganden zoals Cl^- , SO_4^{2-} of niet-lineaire sorptie aan opgelost en particulier koolstof, complexatie/precipitatiereacties met zuurvluchtige sulfides en ijzer/mangaan oxy-hydroxide fasen enz.)

3.2.3 Moleculaire diffusie

Het transport van de opgeloste vorm van een chemische stof van het waterbodemb compartiment naar de waterkolom en vice versa wordt bepaald door moleculaire diffusie waarbij de richting van de flux (van hoge concentratie naar lage concentratie) wordt bepaald door het verschil in concentratie tussen het poriewater en oppervlaktewater. De flux als gevolg van moleculaire diffusie kan het best beschreven worden door de wet van Fick (Sakaguchi, 2018).

$$F = - \frac{\delta C}{\delta X}$$

F = diffusieflux

D = diffusiecoëfficiënt

C = concentratie

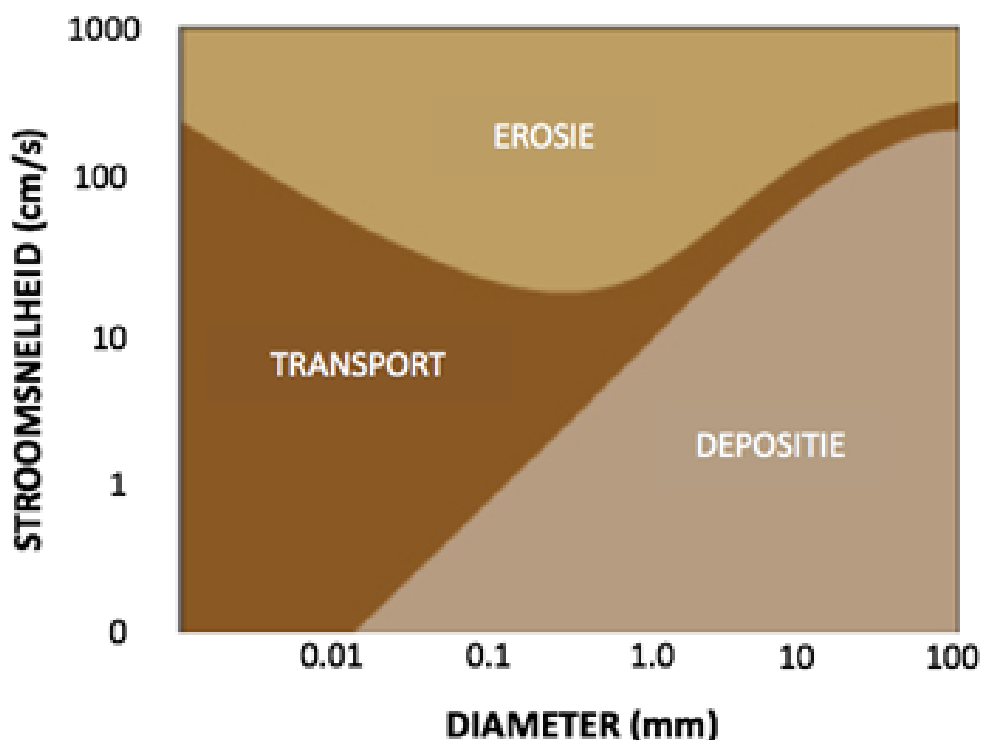
X = afstand

Het relatief belang van deze flux in een dynamisch systeem zoals kan worden aangetroffen op het grensvlak waterbodemb-oppervlaktewater is echter klein ten opzichte van andere processen. De snelheid van moleculaire diffusie is alvast vertraagd ten gevolge van de heersende sorptie-desorptie processen maar de fluxen die de moleculaire diffusie flux in meerdere grootteordes kunnen overschrijden zijn deze van de bulk resuspensie van de waterbodemb en het poriewater (Zhu et al, 2014).

3.3 ADVECTIEVE PROCESSEN

Advectief transport omvat sedimentatie, resuspensie in de waterkolom en begraving in diepere sedimentlagen. Het is het proces waarbij een chemische stof van één compartiment naar een ander wordt getransporteerd door een drager die fysisch vloeit van één compartiment naar het ander. In het algemeen levert advectief transport de grootste bijdrage aan de totale flux. De waterbodemb staat voortdurend onder invloed van de bewegingen in het bovenstaande water wat aanleiding kan geven tot drie effecten (resuspensie sedimentmenging en turbulente dispersie) (De Lange et al, 2006). Door de wind veroorzaakte golven, die een orbitale beweging in het water veroorzaken, zijn het overheersende natuurlijke proces dat resuspensie veroorzaakt (Dillard, 2008). Bij deze opwerveling treden er twee fenomenen op. Enerzijds is er een directe menging van het poriewater met het oppervlaktewater en anderzijds kunnen de geresuspendeerde deeltjes een bron zijn om contaminanten in oplossing te brengen. Bijvoorbeeld wanneer deeltjes oxideren kunnen ze metalen in opgeloste vorm vrijstellen (Kalnejais et al. 2007, 2010). De menging tussen het poriewater en oppervlaktewater gebeurt over een korte tijdsperiode terwijl desorptie van contaminanten van het fijne gesuspendeerde materiaal typisch over een langere tijdsperiode gebeurt (Zhu et al, 2014). De initiële poriewater flux kan daarbij verschillende grootteordes groter zijn dan de moleculaire diffusieflux. De bijdrage van de desorptie van de het gesuspendeerde materiaal kan gelijkaardig zijn met de flux afkomstig van het poriewater in de initiële fase (Zhu et al, 2014).

De impact op de waterkwaliteit hangt echter sterk af van de hydrodynamische condities en de waterbodemenkenmerken. Voor stromend oppervlaktewater is de hoeveelheid waterbodemen dat geërodeerd, getransporteerd en uiteindelijk weer afgezet wordt afhankelijk van de stroomsnelheid en de diameter van het gesuspendeerde materiaal. Voor riviersystemen met een hoge stroomsnelheid wordt de waterbodemen grotendeels geërodeerd. Voor rivieren met een lagere stroomsnelheid worden de kleinere partikels stroomafwaarts getransporteerd en gaan de grotere partikels afgezet worden in de waterbodemen. In het standaard "European Union System for the Evaluation of Substances" (EUSES) model dat in voor de registratie van stoffen onder REACH en de biocide wetgeving standaard gebruikt wordt om oppervlaktewater en sediment concentraties te modelleren wordt als standaardwaarde voor de stroomsnelheid van een stromende rivier 18000 m³/d of 0,2 m³/s gebruikt wat een watersnelheid tussen 10 cm/s en 100 cm/s oplevert. Onder deze condities zullen waterbodemenpartikels deels getranpoteerd, deels gesedimenteerd en deels resuspendeerd worden door erosie (figuur 3).



Figuur 3: Het type van deeltjestransport is functie van stroomsnelheid en partikelgrootte (diameter)

De stroomsnelheid waarbij significante erosie gebeurt is niet voor alle waterbodems gelijk. In zandige waterbodems gedragen de partikels zich als individuele korrels (niet-cohesief sediment) (Radder, 1979, Bjerkgeng, 2002) terwijl in waterbodems met meer fijn materiaal door cohesieve krachten grotere aggregaten kunnen gevormd worden (cohesief sediment) die ervoor zorgen dat alhoewel ze reeds bij lage stroomsnelheden kunnen opgelicht worden deze niet direct verder getransporteerd worden stroomafwaarts. Er wordt eerder een zachte sedimentsluier gevormd. De kritische erosiesnelheid voor cohesieve waterbodems varieert tussen 0.1–1 m/s (Bjerkgeng et al, 2002)

Opwerveling van waterbodemdeeltjes gebeurt niet enkel op natuurlijke wijze maar ook door scheepvaart en baggerwerken. Resuspensie door scheepvaart gebeurt vooral bij schepen met geringe kielspeling en treedt vooral op in havens, bij sluizen en in sommige (ondiepere) waterwegen (De Lange et al, 2006). Of er opwerveling optreedt is redelijk te voorspellen, maar de hoeveelheid waterbodem die door scheepvaart geresuspendeerd wordt en de tijdsduur dat deeltjes in suspensie blijven varieert sterk en is moeilijk te voorspellen (Breedveld et al, 2018). De resuspensie wordt beïnvloed door het soort aandrijving (schroefaandrijving of waterstraalaandrijving), het volume dat door het schip in het water volume wordt weg geduwd, de diepte van het watersysteem en het type waterbodem.

In de meeste Nederlands watersystemen overheerst de sedimentatie ten opzichte van de resuspensie en ziet men een gestage aangroei van de toplaag (De Lange et, 2006). Voor de Vlaamse situatie wordt hetzelfde verwacht waarbij de waterbodem eerder als een bezinkingsbekken fungeert. In tabel 1 wordt een beknopt overzicht gegeven van in de literatuur gerapporteerde sedimentatiesnelheden.

Studie	Type	Sedimentatie snelheid (mm jaar-1)
Gasiorowski, 2008	Ondiep meer	2,3 – 3,4
Tockner et al., 2009	Rivier bron	0,5 – 0,8
	Rivier net voor een dam	1,5
Saarse, 2015	Meer	1,01
Web & Web III 1988	Gemiddelde voor meren in de US	0,65
Schmidt et al, 1993	Gemiddelde sedimentatie in meren	5,3
Hoffman et al, 2007	Natuurlijke sedimentatie snelheid	0,1 - 1

Tabel 1: Beperkt literatuuroverzicht van sedimentatiesnelheden

De netto gemiddelde sedimentatiesnelheid is rond 3 mm/jaar. Dit betekent dat elk jaar een verse sedimentlaag van 3 mm dik wordt afgezet en dat de waterbodem van vorig jaar dieper wordt begraven. Een waterbodemdikte van 30 mm of 3 cm zou dus overeenkomen met een accumulatie van afgezet zwevend materiaal over 10 jaar. Deze jaarlijkse aangroeisnelheid kan de keuze van de standaarddiepte van waterbodem gebruikt in de verschillende blootstellingsmodellen beter kaderen. In de biocidenwetgeving en de REACH wetgeving wordt aldus als standaard een diepte van 3 cm gebruikt in het EUSES model. In het FOCUS model dat gebruikt wordt bij de gewasbeschermingswetgeving wordt een effectieve sorptiediepte van 1 cm genomen terwijl het TICKET UNIT world model dat gebruikt wordt voor metalen gebruik maakt van een actieve diepte van 10 cm. Dus er is in het algemeen nog een gebrek aan harmonisatie tussen verschillende regulatorische kaders.

3.4 BIOTURBATIE-BIODIFFUSIE-BIOIRRIGATIE

Alhoewel sedimenttransport vaak alleen beschouwd wordt als het gevolg van een fysisch proces ten gevolge van wijzigende hydrodynamische omstandigheden, kan het sedimenttransport ook sterk beïnvloed worden door de aanwezigheid van biota. De biologische activiteit in waterbodems kan zowel een stabiliserend als een destabiliserend effect hebben (Hir et al, 2007). Macrofyten en hun wortels verminderen de erodeerbaarheid van de waterbodem terwijl extracellulaire polymerische kleverige substanties uitgescheiden door microfytobenthos (bijvoorbeeld diatomeën) de waterbodem ook kunnen stabiliseren (Le Hir et al, 2007, Cozzoli et al, 2019). Het effect van biostabilisatie door benthische diatomeën is echter seizoenaal en zijn minimaal in de winter. Daarboven wordt het effect ook deels teniet gedaan door begrazing van de diatomeën door benthische invertebraten (Dedeckere et al, 2000). In de meeste gevallen zorgt macro-benthos voor een destabiliserend effect door activiteiten zoals graven, zwemactiviteit, begrazing, ingestie en uitscheiding van waterbodempartikels (Peterson et al, 1996, Dedecker et al, 2001, Le Hir et al, 2007, Cozzoli et al, 2019). De term die vaak gebruikt wordt om deze activiteiten te beschrijven is bioturbatie. Macro-invertebraten kunnen echter ook een stabiliserend effect hebben wanneer ze de wanden van hun tunnels met mucus verstevigen (Cozzoli et al, 2019).

Deze biologische activiteit (bioturbatie) geeft aanleiding tot een mengeling van advectieve processen en biodiffusie waarbij de aanwezige waterbodem fauna/flora de toplaag en ook iets diepere lagen mengt en zo poriewater en ook waterbodemdeeltjes verplaatsen. Dit kan dus net als bij fysische processen een invloed hebben op het vrijstellen van verontreinigingen uit de waterbodem. Deze flux kan tot tienmaal meer intens zijn dan de pure moleculaire diffusie (Breedveld et al, 2018). Onder anaerobe omstandigheden zal de bioturbatie minimaal zijn en zal er weinig verschil zijn tussen biodiffusie en fysische diffusie.

Niettemin kunnen fenomenen zoals bio-irrigatie de redoxsituatie van de diepere lagen beïnvloeden. Bio-irrigatie bevordert het transport van poriewater en opgeloste zuurstof naar dieper gelegen anoxische lagen door het ventileren van gangen en holtes door organismen (De Lange et al, 2006). Het pompen van vers zuurstofrijk water naar de diepere lagen vergroot dus het waterbodenvolume waar aerobe processen kunnen plaatsvinden (Wrede et al, 2018).

Bioturbatie is een diffuus/advectief proces maar kan grotendeels met de wet van Fick beschreven worden. Studies met verschillende benthische soorten toonden een transfer aan van minerale olie van de toplaag naar een diepte van 5 cm door continue biodiffusie en een niet-continu biotransport (Cuny et al, 2011). De herverdeling van de minerale olie was verschillend voor de vier soorten omdat elk op zich een ander effect hadden op de re-distributie van het particulier materiaal in de toplaag van de waterbodem.

Bio-irrigatie is geen diffuus proces. De flux van tributyltin van de waterbodem naar het oppervlaktewater nam met een factor 10 toe indien bio-irrigatie in rekening werd gebracht (Hamer & Karius, 2005).

Naast macro-benthos kunnen foeragerende benthische vissoorten zoals brasem en karpers ook de waterbodem omwoelen wat tevens een vorm van bioturbatie is (De Lange et al, 2006) en wat kwantitatief, voor stoffen met een hoge K_{ow} waarbij de KRW-norm voor oppervlaktewater de zwevende stof gebonden fractie meeneemt, het effect van vissen (veel) belangrijker is dan macrofauna.

3.5 BIOBESCHIKBAARHEID

Het potentieel voor het optreden van spontane fysico-chemische processen zoals diffusie, sorptie en partitionering wordt in grote mate bepaald door de vrije opgeloste fractie of de chemische activiteit en is nauw gelinkt met de term fugaciteit (ECHA, 2014). In-situ passieve bemonsteringstechnieken zijn geschikt om deze chemische activiteit of vrij oplosbare concentratie te meten. De chemische activiteit reflecteert echter niet de opname van een stof in biota. Biobeschikbaarheid is immers niet alleen functie van de waterbodemkarakteristieken maar ook afhankelijk van het type organisme. Naast opname van de vrije opgeloste fractie kan ook ingestie een rol spelen bij de fractie die beschikbaar is voor bijvoorbeeld biodegradatie, bioaccumulatie of voor het induceren van toxische effecten. Totaalconcentraties reflecteren deze biobeschikbaarheid niet. Een mogelijke benadering is het gebruik van mildere extractietechnieken.

De meeste sedimenten bevatten complexe micro-omgevingen die kunnen variëren in ruimte en tijd. Typisch bestaat een waterbodem uit een aerobe toplaag waar soms reeds 2 mm onder de toplaag of dieper een anaerobe laag zich bevindt. Maar evenzeer ontstaan er aerobe nissen ontstaan door het graven van gangen door aquatische organismen. Veranderingen in redoxtoestand bepalen in ruime mate de mobiliteit van metalen in de waterbodem. Onder aerobe condities overheersen de adsorptiereacties. Onder anaerobe condities overheersen bij metalen de precipitatiereacties, met name met sulfiden (De Lange et al, 2006) (3.5.2).

Daarnaast bevat de waterbodem ook een belangrijke organische component bestaande uit particulier organisch materiaal en opgelost organisch koolstof die als belangrijkste sorbent zal optreden voor organische verbindingen.

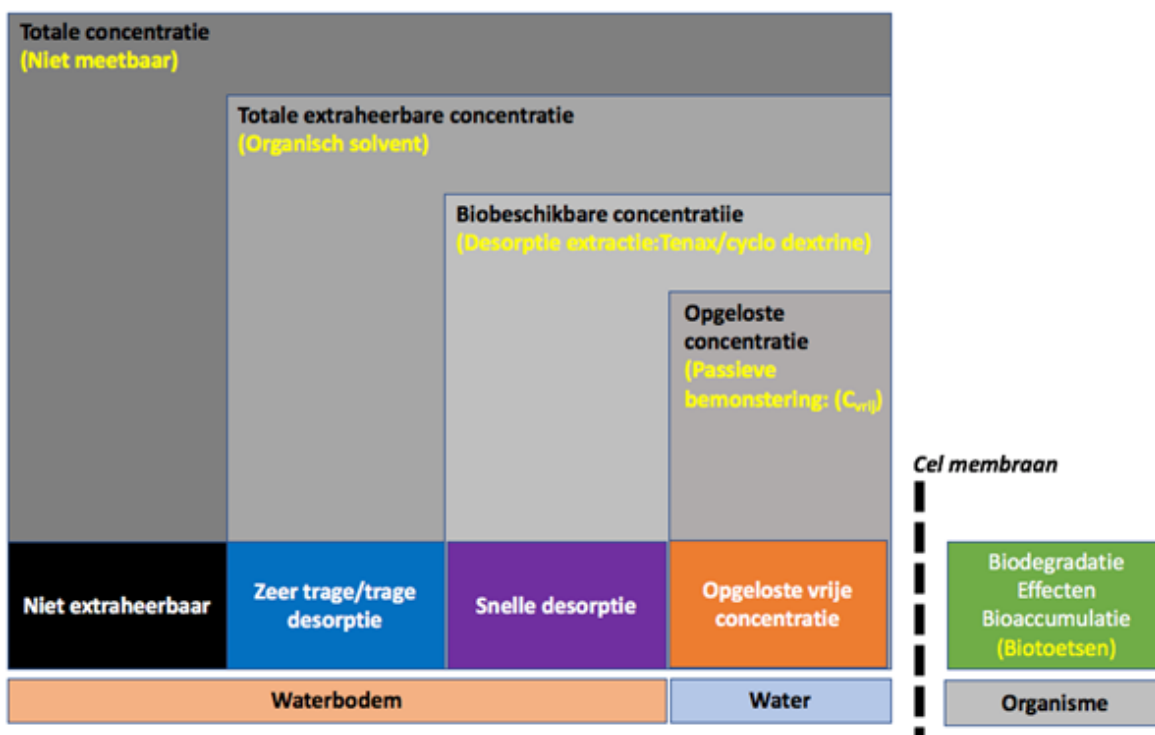
3.5.1 Biobeschikbaarheid en langetermijngedrag van organische stoffen

Niet-polaire organische stoffen binden bij voorkeur met het organisch koolstof. Afhankelijk van de oorsprong van het organisch materiaal kunnen organische verontreinigingen extra sterk sorberen. Het gaat dan om roetachtig materiaal (roet, kool, houtskool) of olie/teerachtige fasen (Parsons, 2020). Deze aanwezigheid kan de actuele bindingssterkte met wel een factor 1000 verhogen (Jonker et al, 2002; Cornelissen et al, 2005). Het één en ander is overigens afhankelijk van het type verontreiniging. Met name PAKs (stoffen die gelijktijdig met roet/kool/olie worden gevormd) zijn doorgaans zeer sterk gebonden (Jonker et al, 2003).

Naast een preferentiële sterkere binding met bepaalde fracties van het organisch materiaal is er ook het algemeen verschijnsel waarbij verontreinigingen (organische en inorganische stoffen) in waterbodems sterker absorberen over tijd (Calvo et al, 2015). Processen die hierbij een rol spelen zijn diffusie in micro-poriën, inclusie in mineraalstructuren, occlusie door precipitaten of organisch materiaal enz. Dit ‘verouderingseffect’ kan zorgen voor een circa maximaal 10 maal sterkere sorptie (Alexander, 2000) en is ook direct de reden waarom berekeningen gebaseerd op in het laboratorium afgeleide partiticoëfficiënten vaak een overschatting geven van de werkelijke nalevering van een waterbodem naar de bovenliggende waterkolom.

Maar vele polaire en ioniseerbare organische stoffen (bijvoorbeeld perfluorooctaansulfonzuur, farmaceutische stoffen) hebben een lagere affiniteit om te binden met de organische koolstoffractie in het sediment. Ioniseerbare organische stoffen kunnen bijvoorbeeld een hogere affiniteit hebben om te binden met kleimineralen (ECHA, 2014). Andere stoffen vormen een fase op zich zoals C24 gechlorineerde verbindingen of micel vormende chemische stoffen. Ook nano-partikels kunnen zich anders gedragen (ECHA, 2014). Dit benadrukt nogmaals dat het gebruik van totaalconcentraties in combinatie met de conventionele partitioneringsbenadering gebaseerd op Kow of Koc weinig geschikt is bij deze stoffen en dat alternatieve methoden om biobeschikbaarheid in kaart te brengen nodig zijn.

In figuur 4 wordt een schematisch overzicht gegeven van de verschillende methodes om beschikbaarheid van organische stoffen te bepalen.



Figuur 4: Biobeschikbaarheid van organische stoffen (Calvo et al, 2015).

Organische stoffen in waterbodems kunnen conceptueel in vier beschikbaarheidsklassen worden ingedeeld: de niet extraheerbare fractie, de zeer trage tot trage desorbeerbare fractie, de snel desorbeerbare fractie en de opgeloste fractie. Deze verschillende fracties kunnen met verschillende chemische methodes gemeten worden. Standaard zijn de huidige totaalconcentraties gebaseerd op een solventextractie. De snelle desorbeerbare fractie en de vrije opgeloste poriewaterconcentratie worden echter als de meest geschikte parameter beschouwd om biobeschikbaarheid uit te drukken. Er zijn twee categorieën biologische beschikbaarheidsbepalingen voor organische stoffen. De zogenaamde snel desorbeerbare fractie die een inschatting kan leveren van de concentratie die potentieel beschikbaar is voor opname in organismen en afbraak door micro-organismen wordt bepaald door desorptie van de chemische stof van de waterbodem naar een onbeperkte absorptie bron zoals tenax- en cyclodextrine (Reid et al, 2000, Cornelissen et al, 2001, De Lange et al, 2006b, Wang et al, 2017, Peijnenburg, 2020). In 2018 is er een ISO/TS16751 (2018) standaard verschenen hieromtrent voor bodem. De zogenaamde 'vrij opgeloste concentratie' in het poriewater kan bepaald worden aan de hand van passieve bemonsteringstechnieken zoals SPME (Solid Phase Micro Extraction) en POM-SPE (PolyOxyMethylene Solid Phase Extraction) (Ter Laak et al, 2006, De Lange et al, 2006b, ECHA, 2014). De vrij opgeloste concentratie is de actuele biologisch beschikbare concentratie en kan direct worden vertaald naar concentraties in organismen. Volgens vergelijkingsstudies (Van der Heijden et al 2009; Muijs and Jonker, 2011 en Gomez et al, 2012, Peijnenburg et al, 2014, Peijnenburg, 2020) leveren passieve bemonsteringstechnieken de meest nauwkeurige inschattingen van de beschikbaarheid voor opname in organismen en mogelijke effecten. Resultaten van beide typen methoden kunnen echter naar mekaar worden omgerekend.

Het gebruik van passieve bemonsteringstechnieken kan hier een betere oplossing bieden maar deze hebben op hun beurt beperkingen zoals het negeren van de ingestieroute of het negeren van eventuele andere biologische barrières. Dit kan dan weer opgevolgd worden aan de hand van het uitvoeren van biotoetsen, bioaccumulatie en biodegradatietesten.

3.5.2 Biobeschikbaarheid en langetermijngedrag van metalen

Net zoals voor organische stoffen is het grootste gedeelte van metalen in een waterbodem aanwezig in een fractie die weinig mobiel is. Metalen kunnen bijvoorbeeld ingebouwd zijn in de structuur van kleimineralen of andere residuele fracties die van nature uit aanwezig zijn in waterbodems (Du Laing et al., 2009; Lin et al., 2013). De biobeschikbaarheid en dus ook de toxiciteit van metalen is functie van de aanwezigheid en cycli van verschillende vaste fase liganden aanwezig in de waterbodem. Metalen kunnen worden gecompliceerd en gecoprecipiteerd door gereduceerde zwavelverbindingen, gechelateerd door functionele groepen op organische moleculen, en/of geadsorbeerd aan ijzer (oxy)hydroxide en mangaanoxidemineralen. De speciatie van metalen is bovendien gerelateerd aan de heersende fysisch-chemische omstandigheden (bijvoorbeeld pH, redoxpotentiaal) die variabel zijn in functie van tijd en ruimte (Costello et al, 2015). Door veranderingen op korte termijn kunnen metalen in eerste instantie zelfs meer biologisch beschikbaar zijn.

De binding van metalen aan waterbodems is echter niet volledig omkeerbaar, omdat een deel van de metalen na verloop van tijd geïmmobiliseerd /gefixeerd wordt door verouderingsprocessen (3.5.1) wat betekent dat ze niet in het poriënwater terechtkomen. (Cappuyns et al 2006). Verouderingsprocessen herverdelen de geadsorbeerde metalen naar de interne stabiliteit van de sorptieplaatsen van organische en minerale substraten (Burton et al., 2006) en verhogen als dusdanig de retentie van metalen (Cappuyns en Swennen, 2006) en afname van toxiciteit (Costello et al, 2015; Costello et al, 2016). Op een aantal aspecten wordt in de volgende paragrafen dieper op ingegaan.

3.5.2.1 Invloed veranderingen in Redox-condities

Anaerobe waterbodems

Onder anoxische condities binden sulfides, geproduceerd door sulfaatreductie, met Fe^{2+} en Mn^{2+} ionen om precipitaten te vormen van ijzer- en mangaansulfide (Chapman et al, 1999). De amorfe ijzermonosulfiden, vaak aangeduid met de term zuurvluchtige sulfiden (Acid Volatile Sulfides: AVS), worden beschouwd als de meer reactieve sulfidepool die door andere metalen (bijvoorbeeld zilver, kwik, cadmium, koper, nikkel, lood, zink) kan worden verplaatst op moleculaire basis, waardoor stabielere onoplosbare sulfidecomplexen worden gevormd met een minimale biologische beschikbaarheid (Ankley et al., 1996). Op basis van dit principe hebben Di Toro et al. (1990, 1992) het SEM-AVS-model voorgesteld om situaties te voorspellen waarin metaaltoxiciteit niet zou mogen optreden. SEM staat voor de simultaan geëxtraheerde metalen (Simultaneously extracted metals) bij een zwak zure HCl extractie waarbij sulfiden en metalen gelijktijdig worden gemeten. In het algemeen is het model een goede voorspeller gebleken van de niet-toxiciteit van metalen in sedimenten en is het in deze context meestal gebruikt. Als al het metaal in sedimenten in de vorm van $Me_2/nS(s)$ is (d.w.z. AVS in overmaat), dan wordt de vrije metaalionenactiviteit gecontroleerd door het in oplossing komen van deze $Me_2/nS(s)$ fractie. Nalevering zal dan eerder verwaarloosbaar zijn (De Lange et al, 2006).

Sulfiden zijn echter niet de enige vaste fase ligand die in anoxische sedimenten aanwezig is om metalen te binden. Vooral organische koolstof (POC) in het bulksediment en opgeloste organische koolstof (DOC) in het poriënwater zijn even belangrijk bij het binden van metalen. De vluchtige aard van sulfiden onder variërende (tijdelijke en ruimtelijke) omstandigheden hebben aanleiding gegeven tot de vrees dat metalen opnieuw kunnen worden gemobiliseerd, afhankelijk van de omstandigheden. Deze kwestie wordt besproken in paragraaf 3.5.2.2.

Aerobe waterbodems

Ijzer(oxy)hydroxiden en organische stofdeeltjes (koolstof) zijn de twee belangrijkste sedimentcomponenten voor de partitionering van metalen in aerobe waterbodems (Yu et al., 2001). Binding aan organisch materiaal, Fe-Mn-oxiden, klei of slib kan inderdaad metalen stabiliseren in waterbodems onder omstandigheden met een verhoogd oxidatie-reductievermogen (ORP) (Zhang et al., 2014). Onder oxische condities worden sporenelementen sterk door ijzer- en mangaanoxidefasen opgevangen en zullen adsorptie- en (co)neerslagprocessen resulteren in de binding van deze metalen (Cappuyns en Swennen 2006).

Organische stof (OM) afkomstig van verschillende bronnen zoals verval van plantaardig materiaal, dierlijke detritus en fecaliën heeft ook een significante invloed op de oplosbaarheid van sporenmetalen en de biobeschikbaarheid in een waterbodem. Talrijke studies hebben het belang van POC bij het verminderen van de metaal toxiciteit in waterbodems aangetoond, waarbij de normalisering van de concentraties van de metaaleffecten op de fractie organische koolstof in waterbodems de voorspelling van de metaal toxiciteit heeft verbeterd (Mahony et al., 1996, Correia en Costa, 2000, Besser et al., 2003). Ten slotte is de pH van het bovenliggende water en de waterbodem ook een van de belangrijkste parameters die de metaalmobiliteit in sedimenten bepalen (Cappuyens en Swennen, 2008). Adsorptieplaatsen in waterbodems zijn pH-afhankelijk, waarbij het aantal negatieve plaatsen dat beschikbaar is voor kationensorptie afneemt naarmate de pH daalt. Onder alkalische omstandigheden kunnen spoormetalen neerslaan als oxiden, hydroxiden, carbonaten en fosfaten. De pH-afhankelijke sorptiereacties van kationische metalen zijn deels te wijten aan de preferentiële sorptie van gehydrolyseerde metaalsoorten in vergelijking met het vrije metaalion.

In veel waterbodems zal een mix van oxische en anoxische gelaagde micro-omgevingen naast elkaar bestaan waarbij hogere AVS concentraties in de diepere anaerobe lagen wordt aangetroffen terwijl in de oxische toplaag de AVS concentratie nul of minimaal is (Van Den Berg et al, 1998). De oxische fractie van de slibvormige waterbodems strekt zich meestal uit tot een diepte van 2 tot 5 mm. Op grotere diepten wordt de waterbodem suboxisch en bevat het mengsel van oxische vaste fasen (bijvoorbeeld ijzer- en mangaan(hydr)oxiden in evenwicht met gereduceerde opgeloste fasen (Fe^{2+} en Mn^{2+}) (Simpson en Batley, 2003). Zodra de gemakkelijk reduceerbare ijzer- en mangaan(hydr)oxidenfasen zijn uitgeput, reduceren bacteriën het sulfaat tot sulfide. De oplosbaarheid van de metalen wordt dan gecontroleerd door de oplosbaarheid van de metaalsulfidefasen. Dit wil niet zeggen dat de vrije metaalionen uit de oxische laag alleen naar het bovenstaande water kunnen diffunderen. Er kan ook een flux naar beneden gericht zijn omdat de anoxische lagen als een metaalbindende laag fungeert (Rader et al, 2019).

3.5.2.2 Remobilisatie en fixatie

Korte termijn effecten

Metaalverbindingen zijn niet permanent vastgelegd in een waterbodem (Kalnejais 2007). De graafactiviteit van organismen, hydrologische gebeurtenissen (verhoogde stroomsnelheid, storm) of menselijke activiteiten (bijvoorbeeld baggerwerken) zijn allemaal processen die vaak resuspensie van waterbodems zullen veroorzaken. Tijdens dit proces zullen redox gestratificeerde waterbodems zich vermengen met zuurstofrijk bovenliggend water, waardoor de compartimentering en speciatie van het metaalsediment en de speciatie veranderen (Simpson en Batley, 2007). Maar ook seizoensgebonden veranderingen in de redoxzonering zullen een uitgesproken invloed hebben op de chemische faseverdeling. Zo wordt bijvoorbeeld in de winter de penetratie van zuurstof in de waterbodem geacht van invloed te zijn op diepere lagen.

Verschillende studies hebben de chemische samenstelling en de veranderingen die optreden wanneer sedimentaire metaalfasen in zuurstofrijk water worden gesuspendeerd onderzocht (Fetters et al, 2016, Kalnejais et al, 2007; Kalnejais et al, 2010, Kalnejais et al, 2015; Van Den Berg et al, 2001 enz). Sulfiden zijn thermodynamisch onstabiel in oxiderende omgevingen, wat leidt tot een mogelijke eerste afgifte van metalen aan de opgeloste fase (De Jonge et al, 2012; Simpson et al, 2012, Kaljenais, 2007).

De vrijkomende spoormetalen worden echter op hun beurt sterk door ijzer- en mangaanoxidefasen geadsorbeerd, zodat de precipitatie van deze oxiden dicht bij het waterbodempoppervlaktewater grensvlak kan leiden tot een verrijkte laag spoormetalen dicht bij het waterbodempoppervlaktewater grensvlak (Sutherland et al., 2007). Costello et al. (2015) gaven aan dat koper dat vrijkomt bij CuS-oxidatie niet verloren gaat uit de waterbodem, maar wordt vastgehouden door andere vaste-fase-liganden, waarschijnlijk organisch materiaal en Fe- en Mn-oxiden. Het relatieve belang van deze tegengestelde processen zal uiteindelijk het netto effect op de biologische beschikbaarheid van spoormetalen bepalen.

Lange termijn effecten

De binding van metalen aan waterbodems is niet volledig omkeerbaar, omdat een deel van de metalen na verloop van tijd geïmmobiliseerd raakt, wat betekent dat ze niet in het poriewater terechtkomen. (Cappuyns et al 2006). In dit verband is de adsorptietijd een factor die in aanmerking moet worden genomen bij de verdeling van de metalen. Het is aangetoond dat de langdurige veroudering van metalen in sedimenten of bodems een belangrijke factor is bij het bepalen van hun beschikbaarheid: de uitwisselbare en carbonaatfracties nemen af terwijl de meer resistente fracties toenemen (Guo et al., 2011; Jones et al., 2008; Peng et al., 2009; Zhong et al., 2012). Zo kan de veroudering de geadsorbeerde metalen herdistribueren naar de interne stabiliteit van sorptiesites van organische en minerale substraten (Burton et al., 2006) en als zodanig de retentie van metalen verhogen (Cappuyns en Swennen, 2006). Een term die wordt gebruikt om de verhoogde retentie van metalen met verouderingstijd aan te duiden is fixatie. Fixatie van metalen vindt plaats door de langzame diffusie van metalen in Fe-(hydr)oxiden (Brümmer et al., 1988) en (hydr)oxyoxiden van Al en Mn (Trivedi en Axe, 2000), kleimineralen (Ma en Uren, 1998) en door diffusie of coprecipitatie in carbonaten (Nakhone en Young, 1993).

Naast de verschillende chemische omzettingprocessen die op lange termijn in de waterbodem plaatsvinden, moet men ook sedimentatie- en begraaftprocessen in de vergelijking opnemen. Bij een evenwichtssituatie, bereikt op lange termijn, zal de influx van een metaal via sedimentatie en de outflux via resuspensie een evenwicht bereiken. Op lange termijn zullen de metalen, naarmate ze naar diepere sedimentlagen worden getransporteerd, ook minder gevoelig zijn voor resuspensie. Het begraaftproces en de toenemende onomkeerbare binding van de metalen in de waterbodemmatrix duiden erop dat nalevering van metaalvervuiling op de lange termijn beperkt zal blijven.

3.5.3 Biobeschikbaarheid en langetermijgedrag van nutriënten

Ook nutriënten (fosfor, stikstof) in de waterbodem kunnen van invloed zijn op het niet behalen van de natuurdoelen bijvoorbeeld door het veroorzaken van eutrofiëring. Vooral fosfor bindt sterk aan sedimentdeeltjes (vooral kleimineralen). Ook met de aanwezige metalen in de waterbodem vormt fosfor onoplosbare zouten. Precipitatie treedt vooral op met calcium, ijzer en aluminium. Naast de minerale fractie is er ook de organische fosfor die wordt geassocieerd met levende systemen, waaronder planten, microben, detritus en organisch materiaal, en die vaak een grote fractie van de totale fosfor vertegenwoordigt (Watson et al, 2018).

Fosfor kan echter opnieuw vrijgesteld worden, wat kan bijdragen tot eutrofiëring van de waterkolom. Yang en al (2020) toonde aan dat fosfor vrijgesteld werd van het sediment door bioturbatie van waterslakken en dat dit het gevolg was van een indirect effect namelijk de reductie en het oplossen van Fe(III) oxy-hydroxiden. Ook omwoelende vissen kunnen de mineralisatiesnelheid bevorderen. Een ruwe schatting is dat brasem een P-flux van 2-4 mg P/m².d kan veroorzaken (persoonlijke mededeling vermeld in De Lange et al (2006)). De kans op nalevering van P kan bepaald worden met de verhouding tussen Fe en P. Als vuistregel kan gesteld worden dat zolang de Fe:P verhouding (massa) boven de drempelwaarde van 15 is, het sediment fosfaat zal binden. Komt de ratio hieronder dan kan er nalevering optreden (Söndergaard et al, 2003).

Stikstof is een andere belangrijke nutriënt. Als organisch materiaal wordt afgebroken komt stikstof vrij onder de vorm van ammonium. Dit kan onder aerobe omstandigheden weer geoxideerd worden tot nitraat door nitrificerende bacteriën en zo opnieuw verwijderd worden door inbouw in organisch materiaal. In anaerobe sedimenten vindt denitrificatie plaats waarbij N₂O en N₂-gassen gevormd worden die uit het waterecosysteem verdwijnen. Dat stikstof door omzettingsprocessen uit het systeem kan verdwijnen is een belangrijk verschil met fosfor dat in het sediment-water system blijft circuleren (De Lange et al, 2006). Nalevering van stikstof vanuit het sediment door de omzettingsprocessen is echter moeilijker te voorspellen dan deze van fosfor.

In stromende wateren is eutrofiëring meestal geen probleem voor het systeem zelf. Ook voor traag stromende wateren, zoals kanalen, wordt gesteld dat de waterbodem lokaal niet kan leiden tot eutrofiëringsproblemen. De externe belasting is in die gevallen de belangrijkste factor. Dit betekent dat, indien de waterverblijftijd gedurende 90% van het jaar minder is dan 1 maand, de bijdrage van de waterbodem ondergeschikt is aan de externe belasting.

3.6 AFBRAAKPROCESSEN (ABIOTISCH EN BIOTISCH)

In waterbodems zijn er verschillende afbraak-/degradatieprocessen actief waarbij verontreinigingen en organisch materiaal worden afgebroken (Derrien et al, 2019, Ghattas et al, 2017, ECHA, 2014). Degradatieprocessen zijn vooral relevant voor organische verbindingen en omvatten een heel scala van processen. Zowel biotische processen (anaerobe en/of aerobe biodegradatie) maar ook abiotische processen (hydrolyse, fotolyse) zorgen er voor dat covalente bindingen verbroken worden en dat de moeder molecule wordt omgevormd tot metabolieten en nevenproducten die meestal minder toxisch zijn. Waar mogelijk zou er echter ook een inschatting moeten gemaakt worden wat de kans is dat er meer toxische en eventueel meer mobiele metabolieten gevormd worden (ECHA, 2014). Metalen, zijn natuurlijk voorkomende persistente stoffen en zijn niet biodegradeerbaar. Metalen gaan wel snel hydroliseren waarbij vaak minder mobiele speciatievormen ontstaan die neerslaan wat ook kan leiden tot een detoxificatie.

De focus van de meeste studies is op aerobe degradatie processen omdat aerobe condities in het algemeen meer effectief zijn voor de biodegradatie processen (Ghattas et al, 2017). In niet verstoorde gestratificeerde waterbodems zal de aerobe afbraak enkel plaatsvinden in de toplaag van het sediment dat meestal maar een paar mm bedraagt (Cuny et al, 2011). De meeste afbraak zal gebeuren onder suboxische anoxische omstandigheden. Over de degradatie in de transitie zone tussen oxische en anoxische sedimenten is weinig bekend. Sommige organische stoffen zoals gehalogeneerde verbindingen worden echter beter afgebroken onder anaerobe condities (Vogel et al, 1987). Biodegradatiedata afkomstig van laboratoriumexperimenten kunnen het biodegradatiepotentieel in het veld dus overschatten omdat de aerobe testcondities aangetroffen in het laboratorium niet steeds optreden in realiteit. De lokale condities zoals de aanwezigheid van redoxprofielen zou in de analyse mee beschouwd moeten worden.

Naast het feit dat degradatieprocessen er kunnen voor zorgen dat verontreiniging worden afgebroken (organische verbindingen) of getransformeerd worden tot minder beschikbare vormen (metalen) kan degradatie van het natuurlijk aanwezig organisch materiaal er echter ook voor zorgen dat organische verontreinigingen gebonden worden aan opgelost organisch materiaal (DOM) en zo een flux naar de waterkolom kunnen vormen (De Lange et al, 2006). Gefaciliteerd transport via DOM is vooral van belang voor sterk hydrofobe verontreinigingen maar ook voor metalen zoals koper kan bijvoorbeeld colloïdaal organisch materiaal een belangrijke rol spelen (Bao et al, 2019, Deng et al, 2019). Voor organische verontreinigingen met een $\log K_{ow} < 3$ wordt de flux nauwelijks vergroot. Voor stoffen met een $\log K_{ow}$ van 4 wordt de flux met 40% vergroot, voor $\log K_{ow} > 6$ is deze flux zelfs vertienvoudigd (Naes et al, 2001).

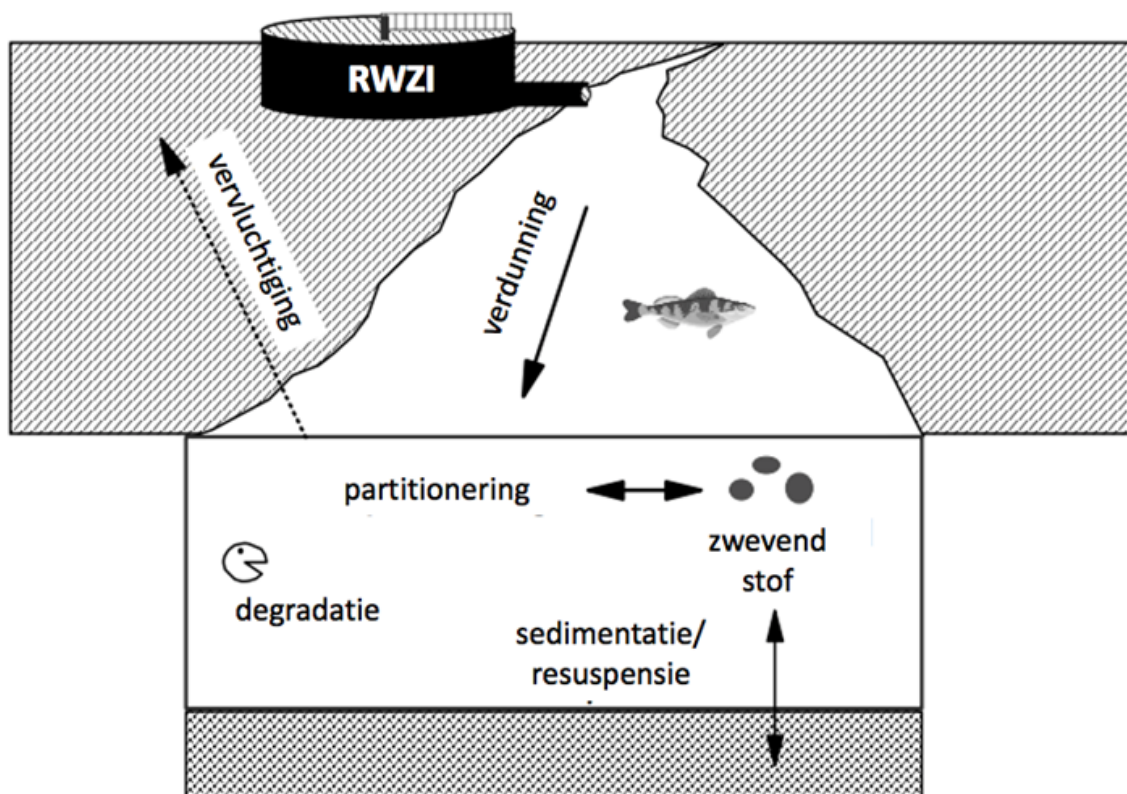
Recent, werd ook gekeken naar het gefaciliteerd transport van contaminanten met gasbellen gevormd tijdens anaerobe degradatie (Viana et al, 2018). Uit deze studie met een sediment klok werd aangetoond dat transport van PAK's en metalen via de gasfase een belangrijke bron was voor vrijstelling in de waterkolom die even groot of zelfs groter kan zijn dan de directe vrijstelling uit de waterbodem.

4 MODELLEREN VAN DE UITWISSELING TUSSEN WATERBODEM EN OPPERVLAKTEWATER

De transportprocessen van chemische stoffen tussen verschillende milieucompartimenten worden vaak beschreven aan de hand van multimediamodelen waarbij gelijktijdig gekeken wordt naar chemische partitie, transport en reactiviteit (Mackay, 1979, 1991 en Mackay et al, 1991). Een aantal modellen worden hieronder kort besproken.

4.1 EUSES

Het model EUSES ("European Union System for the Evaluation of Substances") wordt gebruikt als blootstellingsmodel voor de risicobeoordeling van chemische stoffen/biociden binnen REACH en de biociden wetgeving (EC, 2004). Het is een Mackay level III-model waarbij aquatische, sediment- en bodemconcentraties worden berekend voor zowel een lokale als een regionale schaal. Figuur 5 toont de voornaamste processen die opgenomen zijn in het EUSES-model.



Figuur 5: Overzicht voornaamste processen in oppervlaktewater

Het model berekent in eerste instantie de verdunning van een puntlozing in de waterkolom om te komen tot een waterconcentratie na volledige menging. Waterbodemconcentraties worden gelijkgesteld aan de concentratie geadsorbeerde chemische stof aan het zwevend stof dat verwijderd wordt uit de waterkolom. Processen zoals degradatie, sedimentatie en resuspensie worden in eerste instantie niet meegenomen. Pas in tweede instantie bij een verdere verfijning en ook bij de regionale berekeningen worden deze processen meegenomen.

4.2 FOCUSMODEL VOOR GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN

De FOCUS-simulatiemodellen worden gebruikt om de concentratie in waterkolom en waterbodem te berekenen van gewasbeschermingsmiddelen via specifieke gebruiksscenario's waarbij onder andere bijkomende processen zoals drift en bodem run-off meegenomen worden. FOCUS is de afkorting voor "Forum for Coordination of pesticide fate models and their Use". De submodule "FOCUS Surface Water Modeling" detailleert een stapsgewijze procedure voor de berekening van de concentratie van gewasbeschermingsmiddelen in het oppervlaktewater en is beschreven in het rapport van de FOCUS-werkgroep voor oppervlaktewatermodellering. De procedure bestaat uit vier stappen, waarbij de eerste stap een zeer eenvoudige aanpak is met behulp van een eenvoudige kinetiek en uitgaande van een belasting die gelijk is aan een maximale jaarlijkse toepassing. De tweede stap is de schatting van de tijdsgewogen concentraties, waarbij rekening wordt gehouden met een opeenvolging van ladingen, en de derde stap is gericht op een meer gedetailleerde modellering, waarbij rekening wordt gehouden met realistische "worst case" hoeveelheden die via relevante routes in het oppervlaktewater terechtkomen (afspoeling, sproeidrift, drainage, atmosferische depositie) (EFSA, 2013).

Adsorptie/desorptie aan het waterbodemcompartiment en biodegradatie wordt reeds meegenomen in stappen 1 en 2 in analogie met de bestaande risicobeoordelingsmethoden binnen de EU en de bestaande eisen inzake ecotoxiciteitstesten voor sedimentbewonende organismen. Voor de verdeling van de chemicaliën over water en waterbodem wordt echter een effectieve sorptiediepte van slechts 1 cm overwogen. De waterbodemeigenschappen werden geselecteerd om een relatief kwetsbare sedimentlaag met een laag organisch koolstofgehalte te vertegenwoordigen voor kleine oppervlaktewateren in landbouwgebieden. De afvoer/erosie/afvoer wordt onmiddellijk verdeeld tussen het water en het sediment op het moment van de belading volgens de Koc van de verbinding. Op deze manier worden verbindingen van hoge Koc direct aan het sediment toegevoegd, terwijl verbindingen van lage Koc aan de waterkolom in het "run-off/drainage" water worden toegevoegd. De degradatie in oppervlaktewater en waterbodem wordt verondersteld een eenvoudige eerste orde kinetiek te volgen. In de laatste stap wordt transport naar de diepere lagen ook meegenomen.

4.3 MERLIN-EXPO

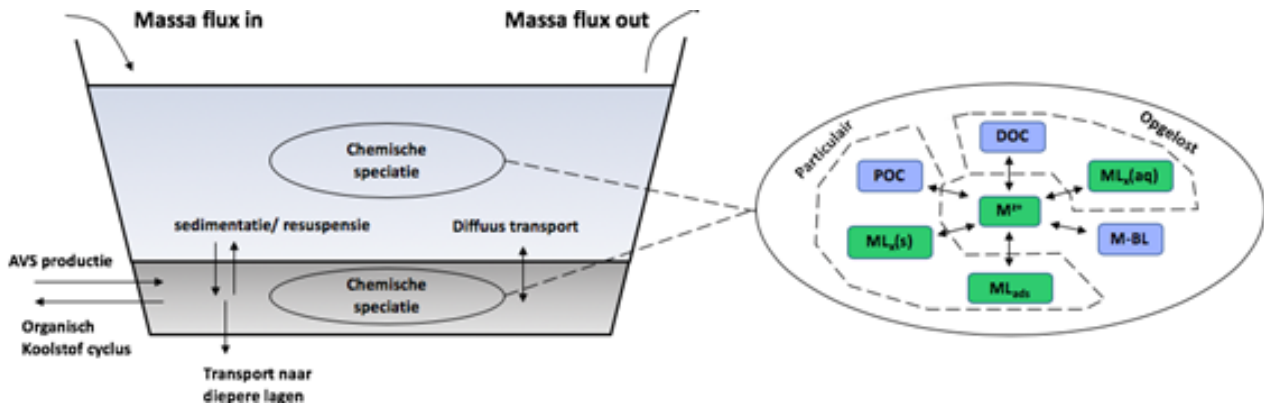
In het kader van een EU-onderzoeksproject 4FUN werd een geavanceerde blootstellingstool MERLIN-Expo (Modelling Exposure to chemicals for Risk assessment: a comprehensive Library of multimedia and PBPK models for Integration, Prediction, uNcertainty and Sensitivity analysis) ontwikkeld. MERLIN-Expo is, in vergelijking met EUSES, een complexer model dat doorgaans wordt gebruikt bij beoordelingen op hogere niveaus. De MERLIN-Expo tool en achtergrond documentatie is vrij beschikbaar op <https://merlin-expo.eu/> (Ciffroy et al., 2016).

4.4 TICKET UW

Net als bij het EUSES model staat bij het Unit World Model (UWM) het fugaciteitsmodel van Mackay centraal. Aangezien deze modellen vooral werden ontwikkeld om het gedrag van organische stoffen te kunnen ingeschat werd een UWM toegespitst op metalen ontwikkeld waarbij effecten van metaalspeciatie en biobeschikbaarheid werden geïncorporeerd (Farley et al, 2011). Het numeriek model is gebaseerd op het "Tableau Input Coupled Kinetic Equilibrium Transport model (Farley et al, 2008) vandaar de benaming (TICKET-UWM) en beschouwt een standaard meer (maar kan ook gebruikt worden om traagstromende waterlichamen te modelleren). De specifieke processen die beschouwd worden zijn:

- Opgelost en particulier transport tussen het overliggend water en waterbodem.
- Metaalbinding aan anorganische liganden zoals ijzerhydroxiden (Dzombak en Morel, 1990), mangaanhydroxiden (Tonkin et al, 2004), opgeloste koolstof (DOC) en particuliere koolstof (POC) door gebruik te maken van het WHAM VII speciatieprogramma (Tipping en Hurley, 1992, Tipping, 1994).
- Metaalbinding aan biologische receptoren door gebruik te maken Biologische Ligand modellen (Di Toro et al, 2001, Santore te al, 2001).
- Metaalprecipitatie als (hydr)oxides, carbonaten en sulfiden (gemodelleerd met MINEQL+ software) (Schecher en McAvoy, 2003).
- Dissolutie kinetiek vastefasen (metaal poeders/massief enz.).
- Jaarlijkse cyclus organisch materiaal en sulfideproductie in het meer.
- Vereenvoudigde gehydrateerde ijzeroxy(hydroxide) (HFO) en gehydrateerde mangaanoxide (HMO) cycli (HydroQual en Manhattan College, 2010).

Het conceptueel kader voor het model is weergegeven in figuur 6.



Figuur 6: Conceptueel TICKET Unit World Model voor metalen in meren

In het TICKET-UW model wordt het watercompartiment beschreven met één enkele oxidische waterkolom en één sedimentlaag. De redoxsituatie kan worden ingesteld door de gebruiker als oxidisch of anoxisch. Voor oxidische waterbodems worden sulfideproductie en metaalsulfiden neerslagreacties niet in rekening gebracht. Enkel de sorptie aan POC, HFO en HMO in de waterbodem en de neerslagreacties als carbonaat, hydroxides en sulfaten worden beschouwd. Voor anoxische waterbodems wordt de metaalbinding aan HFO en HMO niet in rekening gebracht. Wel de sorptie aan POC en de neerslagreacties met sulfiden, carbonaten, hydroxides en sulfaten.

Metalen komen in de waterkolom terecht via oppervlakte afspoeling, land erosie, overstorten, atmosferische depositie en/of directe lozings. De metaalspeciatie in de waterkolom en de waterbodem worden via chemische evenwichtsmodellen (rekening houdend met de heersende waterkarakteristieken) berekend om zo de verdeling over de ionische vorm, opgeloste anorganische complexen, opgeloste organische complexen, de geadsorbeerde en neergeslagen metaalconcentraties en de concentratie van het metaal dat kan binden aan het biotisch ligand te berekenen. Het particulier organisch materiaal en de AVS-cycli worden beschreven door netto productie en consumptiesnelheden in acht te nemen en het transport van chemische stoffen (metalen, POC en DOC) wordt beschreven aan de hand van flux vergelijkingen. Voor elke flux wordt de transfer tussen het overliggende water en de sediment toplaag beschreven door diffuus transport. Particulare vormen zijn onderhevig aan sedimentatie, resuspensie en begravingsprocessen naar diepere lagen. Het verlies aan metalen is geassocieerd met de verwijdering uit het systeem via stroming van opgelost en particuliere metaalvormen en van het transport naar diepere lagen.

Voor de verwijdering van metalen uit de waterkolom via adsorptie en absorptie kan in het model twee methoden gebruikt worden:

- 1 de klassieke lineaire partitiemethode en
- 2 de speciatiemethode.

In de eerste methode wordt de metaaladsorptie beschreven door gebruik te maken van een constante empirische partiticoëfficiënt (log Kd waarde). Dit is de standaard methode die ook gebruikt wordt voor organische stoffen. Het grote nadeel van deze methode is dat deze log Kd waarden niet noodzakelijk de condities weerspiegelen van een lokale site. Kennis van site-specifieke condities is nochtans voor metalen in waterbodems van primordiaal belang. Het is bijvoorbeeld bekend dat gemeten Kd waarden van metalen in waterbodems afhangt van de redoxsituatie en de concentratie AVS. De gemeten Kd waarden voor nikkel, cadmium en zink was invers gecorreleerd met de exces SEM concentratie (= SEM-AVS). De totale variatie in Kd waarden was maar liefst 6 grootteordes (Lee et al, 2000). Verder is de Kd waarde ook afhankelijk van de gehanteerde extractie techniek (HF vs HNO₃ bijv.) als ook van de voorzorgen genomen om veranderingen in redox te voorkomen bij de staalname en het transport van de waterbodem naar het laboratorium.

In de speciatiemethode wordt wel rekening gehouden met de lokale watercondities (bijvoorbeeld pH, DOC, kationen en anionen) en particuliere bindingsfasen doordat de metaal log Kd waarden worden berekend via de TICKET-UWM WHAM VII module bij elke stap van de simulatie. Deze methode houdt dus rekening met het niet-lineaire partitiedrag geassocieerd met wijzigende totaal metaalconcentraties alsook competitie-effecten tussen metalen, protonen en waterhardheidskationen (calcium en magnesium). Het gebruik van deze methode is natuurlijk op zijn beurt gelimiteerd door de onzekerheid inherent aan de speciatieberekeningen.

Meestal zijn de TICKET-UWM gemodelleerde Kd waarden lager dan de empirische Kd waarden terwijl voor het sedimentcompartiment de gemodelleerde waarden juist hoger uitvallen. Beide methodes (empirische Kd waarden en via een speciatie model gemodelleerde Kd waarde) hebben dus hun tekortkomingen maar de metaalspeciatie benadering wordt als de meest robuuste benadering beschouwd. Beiden worden echter gebruikt in het TICKET-UW model.

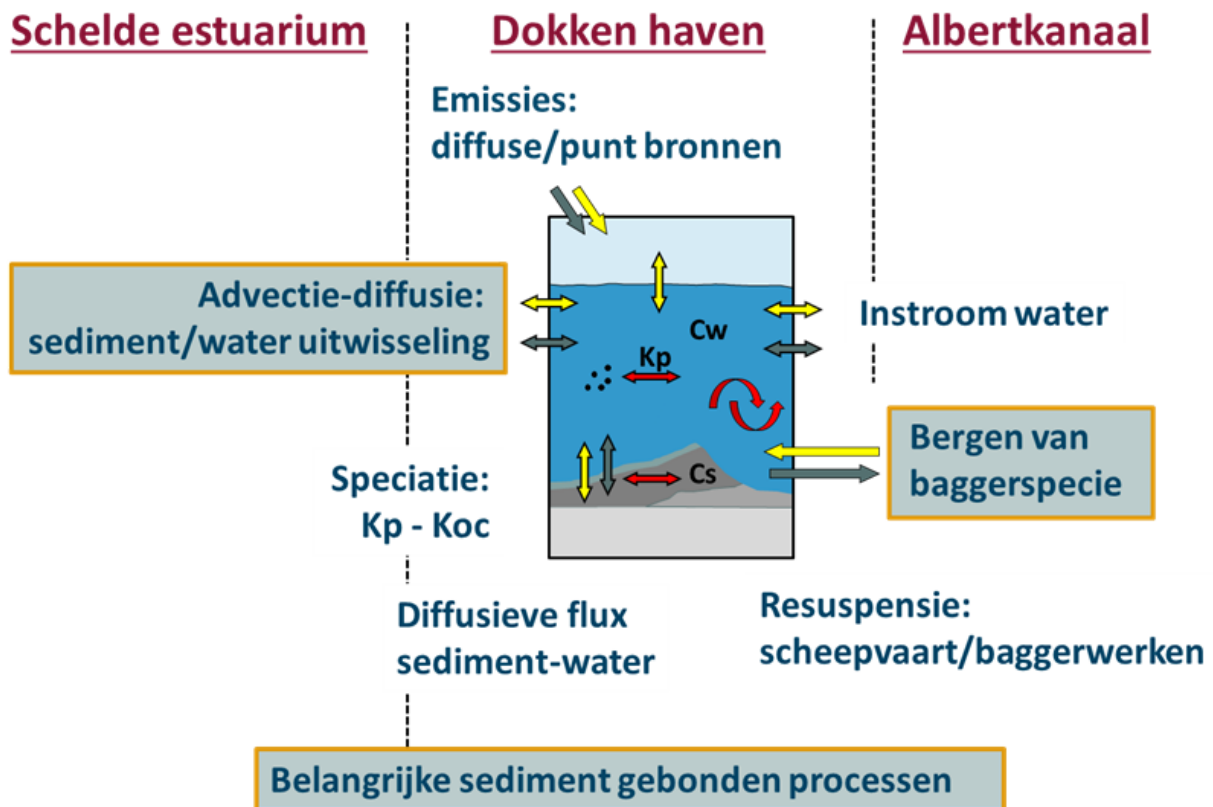
De TICKET-UW model berekeningen houden ook rekening met resuspensie maar dan uitgedrukt als een gemiddelde jaarlijkse resuspensie (Diamond et al, 1990) waarbij er wordt van uitgegaan dat elk metaalsulfide partikel dat opgewerveld wordt onmiddellijk oplost en opnieuw verdeeld wordt over het sedimentend materiaal en de waterkolom. Eventuele binding aan oplosbare sulfides in de waterkolom wordt niet in rekening gebracht. Parameters voor sedimentatie, resuspensie, diffusie en transport naar diepere sedimentlagen zijn afkomstig van de EUSES module voor meren. Korte termijn resuspensiegebeurtenissen veroorzaakt door activiteiten zoals baggeren, scheepvaart en stormen zijn niet opgenomen in het model.

Naast het TICKET-UWM is ook nog een tweede model beschreven in de literatuur die metaalspecifieke processen mee opneemt in de berekeningen en dat is het IDMM-AGV3 (Intermediate Complexity Dynamic Model for Metals) model voor bodem en via bodemerrosie uiteindelijk ook zoetwater en waterbodem) (Lofts et al, 2013, Lofts en Walker, 2016). Dit model werd echter specifiek ontwikkeld voor de koper- en zinkindustrie en is niet vrij beschikbaar.

4.5 ECODOCKS-MODEL

In samenwerking met het Havenbedrijf Antwerpen werd een sitespecifiek model uitgewerkt om de risico's gerelateerd aan verontreiniging in de waterbodem in kaart te brengen. Het model is ontwikkeld voor alle dokken van de rechteroever van de haven van Antwerpen. De berekeningen in het model geven inzicht in:

- 1 de bijdrage van de waterbodem tot verontreiniging van de waterkolom;
- 2 het risico van de verontreiniging ten opzichte van grenswaarden;
- 3 het risico van resuspensie bij baggerwerken en manoeuvres van grote schepen;
- 4 het risico op verspreiding van verontreiniging geassocieerd met de waterbodem naar het Schelde estuarium en;
- 5 de belangrijkste vrachten in en uit het systeem op niveau van het volledige dokkencomplex (figuur 7).



Figuur 7: Overzicht van de belangrijkste processen die in rekening worden gebracht in het Ecodocks model. C_w = concentratie in het water; C_s = concentraties in het sediment; K_p = partitie of verdelingscoëfficiënt.

Het model heeft als doel alle beschikbare informatie met betrekking tot het risico van verontreiniging in de dokken te bundelen, makkelijk te raadplegen en te gebruiken om een risicobeoordeling uit te voeren op een geïntegreerde manier. Zo wordt het risico van verontreiniging in de waterbodem niet enkel bepaald door concentraties aan verontreinigingen in de waterbodem, maar wordt dit gekaderd binnen de beschikbare kennis over processen en bronnen. Het model en de bevindingen geven enerzijds inzicht in het aquatische systeem op het niveau van het dokkencomplex rechteroever (RO). Anderzijds is het model zo opgebouwd dat de beschikbare informatie op een eenvoudige manier kan gebruikt worden om een risicoanalyse van een bepaalde zone uit te voeren. De risicoanalyse is gebaseerd op ecotoxicologische risico's en risico op verspreiding. Humaan toxicologisch risico's worden niet geëvalueerd.

Het Ecodocks-model is uitgewerkt in Excel. De risico's van waterbodemverontreiniging kunnen berekend worden voor een zone naar keuze en zijn gebaseerd op berekeningen en gegevens die worden weergegeven in verschillende tabbladen. De vrachten van verontreinigingen in het dokkencomplex zijn een weergave van uitwisseling tussen de compartimenten water en waterbodem, uitwisselen tussen aangrenzende waterlichamen, instroom via verschillende bronnen en uitstroom via verbruik van oppervlaktewater en verwijderen van baggerspecie. In het kader van dit project wordt er enkel verder ingegaan op de processen die gerelateerd zijn aan de uitwisseling van verontreinigde stoffen tussen waterbodem en oppervlaktewater. Een eerste berekening is gebaseerd op diffusie. Daarvoor wordt er een poriewaterconcentratie berekend met Koc waarden en het gehalte aan organische stof voor de organische pollutanten en Kd waarden voor metalen. De Kd waarden zijn site specifieke waarden gebaseerd op veldmetingen. Met de berekende poriewaterconcentratie, een gekende oppervlaktewaterconcentratie en een diffusiecoëfficiënt wordt de uitwisseling tussen beide compartimenten berekend. Voor een specifieke zone in de dokken wordt in het model de bijdrage van deze flux tot de concentraties in het water berekend en vergeleken met andere bronnen. Ook de nalevering op basis van scheepvaart en baggerwerken werd bepaald op basis van site specifieke metingen. Voor verschillende scheepvaartbewegingen (doorvaart, aanleggen, afmeren, manoeuvres) en baggerwerken (slephopperzuiger, slepen, waterinjectie, baggerkraan en storten onder water) werden er specifieke Kd waarden en zwevende stof concentraties bepaald. Deze waarden laten toe op basis van lokale concentraties in de waterbodem de invloed van deze activiteiten op uitwisseling met de waterkolom te bepalen. De veldmetingen gaven echter aan dat deze processen erg variabel zijn in tijd en ruimte wat voorspellen niet eenvoudig maakt.

4.6 SEDIAS-MODEL

In Nederland werd in het kader van de "Handreiking Beoordelen Waterbodems" (Ministerie van Infrastructuur & Milieu, 2010) (7.2) een model/excel-rekenblad ontwikkeld SEDIAS (SEDimentASsistent) genaamd. SEDIAS is een hulpmiddel om tot een zo goed mogelijke beoordeling van de waterbodem te komen. Het is de gebruiker toegestaan om wijzigingen aan te brengen in SEDIAS, die (voor de specifieke situatie) een betere beoordeling van de relatie waterbodemkwaliteit versus waterkwaliteit geven.

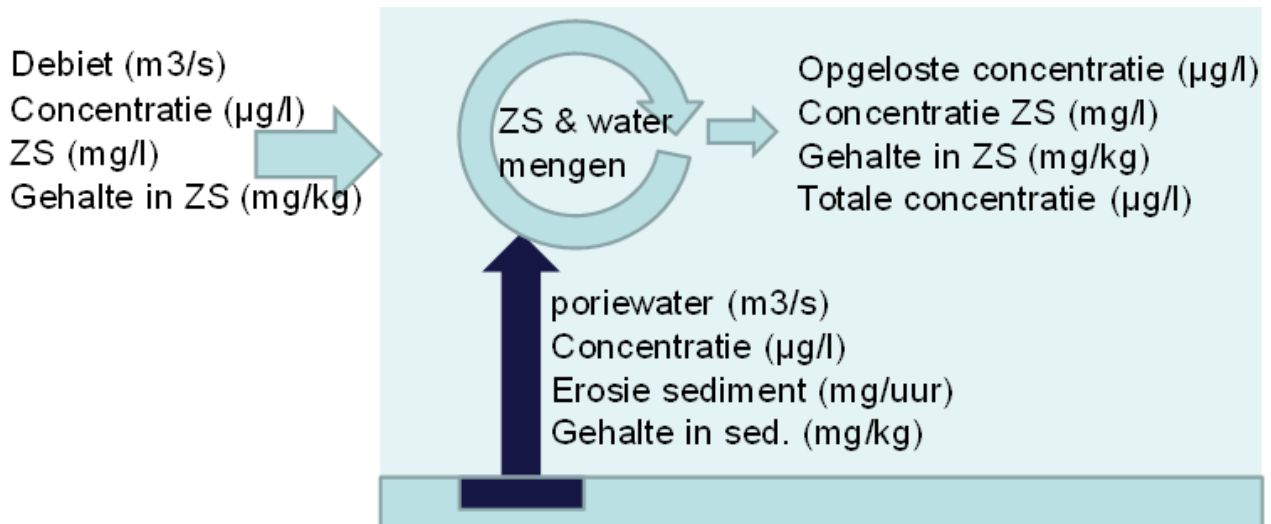
Het model beschouwt verschillende processen. Totaalgehalten worden via evenwichtspartitie omgerekend naar een concentratie in het poriewater. De partitiemodule maakt gebruik van Koc waarden voor organische stoffen en Kd waarden voor metalen. Voor de berekening van de contaminantflux wordt rekening gehouden met diffusie-/dispersieprocessen alsook kwel/wegzijing en kan de bijdrage via het advectioneel transport eveneens berekend worden.

Het advectioneel transport weergegeven door de bijdrage van zwevend stof ten gevolge van resuspensie door scheepsvaart, bioturbatie en wind wordt voor organische verontreinigingen belangrijker geacht dan voor metalen. Wat echter nog ter discussie staat. Voor wat mobielere organische contaminanten is het echter ook relevant om het transport van de opgeloste fractie te verdelen. De berekende risico's voor biota kunnen tenslotte berekend worden door de berekende blootstellingsconcentratie in de msPAF-model in te voeren. Hierbij wordt de potentieel aangetaste fractie (PAF) voor meerdere stoffen (multi substances: ms) berekend. Het gaat hierbij vooral om directe effecten op (lagere) waterorganismen. Er kan ook een msPAF-doorvergiftiging worden berekend, maar die zijn gebaseerd op data uit de jaren '90. Om die reden wordt in hoofdstuk 6 uitgebreider aandacht besteed aan de recente ontwikkelingen ten aanzien van bioaccumulatie.

De kracht van SEDIAS is dat de tool op een eenvoudige manier alle relevante processen modelleert. Dat heeft echter ook beperkingen. Naast de eenvoud waarmee bijvoorbeeld processen zoals opwerveling zijn gemodelleerd, maakt SEDIAS gebruik van een constante flux. Vooral in wateren met een langere verblijftijd kan dit resulteren in een overschatting van de flux, omdat er geen rekening wordt gehouden met het opladen van de waterfase, waardoor de gradiënt tussen poriewater en oppervlaktewater kleiner wordt en de flux afneemt. Uiteindelijk ontstaat er in dergelijke gevallen een evenwicht zonder netto transport. Een ander probleem is de steile redoxovergang op het grensvlak sediment-water. Vooral voor elementen die sterk binden aan ijzeroxiden, zoals arseen, fosfaat en seleen, is het transport daardoor zeer ingewikkeld.

4.7 WATERBODEMIMMISSIETOETS (WIT)

In het Nederlandse emissiebeheer worden lozingen op het oppervlaktewater getoetst met de emissie-, immissietoets (<https://www.immissietoets.nl/index.php/main#version=nl-nl>). Op een gegeven moment is geconstateerd dat de nieuwe bodem bij verdiepingen, verbredingen of nieuwe aantakkingen zou kunnen zorgen voor een 'nieuwe lozing'. Vervolgens is een emissie-, immissietoets voor de lozingen uit waterbodems ontwikkeld (<https://www.helpdeskwater.nl/onderwerpen/applicaties-modellen/applicaties-per/vergunningverlening/vergunningverlening/artikel/>). Deze tool is niet procesgericht, maar veronderstelt een bepaalde menging tussen sediment en oppervlaktewater. Voor dat 'mengsel' wordt opnieuw de evenwichtsconcentratie (opgelost en gebonden aan zwevend stof) berekend (zie figuur 8). Standaard wordt aangenomen dat in dynamische wateren (bijvoorbeeld grotere rivieren) ca 20 cm sediment/jaar mengt met oppervlaktewater en in stagnante wateren 5 cm/jaar.



Figuur 8: Essentie van de waterbodemmimmissietoets

Het voordeel van deze aanpak is dat vaak kleine, maar wel realistische effecten van een verontreinigde bodem worden berekend. De buffering van het watersysteem, bijvoorbeeld dat opgeloste stoffen uit de waterbodem weer aan zwevend stof binden, is namelijk relatief goed verdisconteerd. De achilleshiel zit vooral in de dikte van de sedimentlaag die wordt gemengd met oppervlaktewater. Daar is nauwelijks onderbouwing voor.

4.8 VERGELIJKING MODELLEN

In de vorige sectie werden een aantal modellen opgelijst. In tabel 2 wordt een vergelijkend overzicht gegeven van de gemodelleerde processen in de verschillende modellen.

Proces	EUSES		FOCUS			MERLIN-Expo	TICKET-UWM	ECODOCKS	SEDIAS	WIT
	Lokaal	Regionaal	Stap 1	Stap 2	Stap 3					
Adsorptie/desorptie zwevend stof	X	X			X	X	X	X	X	X
Adsorptie/desorptie waterbodem	(X) ¹	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Sedimentatie en resuspensie		X			X	X	X	X	X	X
Transport naar diepere lagen		X			X		X			
Kwel/wegzijing									X	
Degradatie in water		X (org)	X (org)	X (org)	X (org)	X (org)				
Degradatie waterbodem			X (org)	X (org)	X (org)	X (org)				
Berekening ecotoxicologische effecten	X	X				X			X	
Bioaccumulatie & humane risico's	X	X				X			X	

Tabel 2: Overzicht beschouwde processen over de verschillende modellen heen.

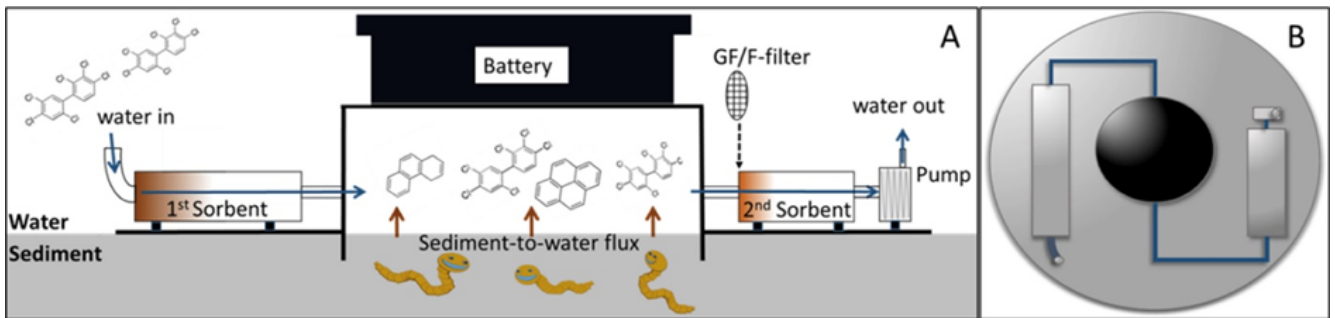
¹ Adsorptie/desorptie watersedimentproces is niet geïntegreerd in de PEC waterberekeningen

5 METEN VAN DE UITWISSELING TUSSEN WATERBODEM EN OPPERVLAKTEWATER

Op basis van de verschillende theoretische hoofdstukken en beschreven modellen wordt duidelijk dat het transport van verontreinigende stoffen tussen de waterbodem en het oppervlaktewater een complex proces is dat wordt bepaald door zeer veel factoren en niet zo eenvoudig te voorspellen is. Om een nauwkeuriger beeld te krijgen van de uitwisseling onder specifieke omstandigheden kan er voor geopteerd worden om de uitwisseling te meten (Liu et al. 2014).

In het geval van opgeloste stoffen wordt de uitwisseling op de meest eenvoudige wijze berekend op basis van een verschil in concentratie tussen het poriewater en het oppervlaktewater (diffusie). De poriewaterconcentratie kan worden berekend door de totale concentratie in de waterbodem te delen door een verdelingscoëfficiënt (K_d). Deze K_d waarde is echter zeer variabel en het is nauwkeuriger om de locatiespecifieke poriewaterconcentratie te meten. Poriewater kan bekomen worden door een waterbodemstaal te centrifugeren of door een specifieke extractie op de waterbodem uit te voeren (bijvoorbeeld een Tenax-extractie voor organische contaminanten of een CaCl_2 -extractie voor metalen). Manipulatie door staalname en centrifugeren of door de extractie kunnen er echter voor zorgen dat de samenstelling van het poriewater verandert ten opzichte van deze van de veldcondities. Technieken waarbij het poriewater rechtstreeks in het veld wordt bemonsterd hebben de voorkeur, maar zijn veel minder eenvoudig uit te voeren (Chapman et al. 2002). Steeds vaker worden passieve bemonsteringstechnieken gebruikt om de concentratiegradiënt over de sediment-water interface te bepalen (Liu et al. 2013, Liu et al. 2014, Belles et al. 2017, Apell et al. 2018, Peijnenburg, 2020). Deze samplers worden op de sediment-water interface geplaatst en accumuleren de 'vrije opgeloste concentratie' aan verontreinigende stoffen in het poriewater en het oppervlaktewater. Door de geaccumuleerde concentraties te meten op verschillende diepten kan accuraat de in situ concentratiegradiënt worden bepaald. De concentratiegradiënt is de drijvende kracht en bepaalt de richting van de uitwisseling van verontreinigende stoffen tussen waterbodem en waterkolom, maar er zijn veel andere factoren die een invloed hebben op de totale uitwisseling. Dus ook als de concentratiegradiënt gekend is, blijft het een uitdaging om de uitwisseling correct te berekenen. Een andere mogelijkheid is om de uitwisseling rechtstreeks te meten door gebruik te maken van een sedimentklok (benthic chamber) (figuur 9). Dit doosvormig toestel wordt in situ op de waterbodem geplaatst zodat een deel van de waterbodem met bovenstaand oppervlaktewater wordt geïsoleerd. De binnenzijde van de klok wordt meestal voorzien van een sorptiemiddel waarop de verontreinigende stoffen kunnen adsorberen. Het voordeel van deze techniek is dat de nalevering van verontreinigende stoffen rechtstreeks kan gemeten worden onder de veldomstandigheden zonder sterke verstoring. Hetzelfde principe kan ook worden toegepast in een laboratoriumopstelling. Hierbij worden de concentraties aan verontreinigde stoffen gemeten in water dat over een onverstoord waterbodem steekmonster stroomt (Josefsson et al. 2010). Het nadeel van de sedimentklok is echter dat het oppervlaktewater is afgesloten van de omgeving waardoor de invloed van stroming, golfslag of scheepvaart niet wordt meegenomen. Ook de zuurstofconcentratie in de sedimentklok neemt af wat een invloed zal hebben op het gedrag van de verontreinigende stoffen en de aanwezige organismen en daarbij ook de bioturbatie (Mustajarvi et al. 2017).

De sedimentklok kan daarbij enkel gebruikt worden om nalevering vanuit de waterbodem te meten en niet het transport van stoffen vanuit de waterkolom naar de waterbodem. Door de aanwezigheid van het sorptiemiddel met een grote sorptiecapaciteit wordt de concentratie in het oppervlaktewater laag gehouden en wordt er dus een maximale nalevering gemeten (Liu et al. 2014). Enkele van de opgenoemde nadelen van de sedimentklok werden opgelost door een nieuw type dat recent werd ontwikkeld (figuur 9) (Mustajarvi et al. 2017). In dit type wordt er continue oppervlaktewater doorheen de sedimentklok gepompt waardoor de zuurstofconcentratie en samenstelling in het water onder de klok hetzelfde blijven als het water dat de klok omringt.



Figuur 9: Schematische weergaven van een sedimentklok, zijaanzicht (A) en bovenaanzicht (B) (Mustajarvi et al. 2017).

6 RELATIE WATERBODEM BIOACCUMULATIE EN BIOTA-NORMEN

6.1 ALGEMEEN

De fysisch/chemische eigenschappen, die maken dat stoffen zich aan het organisch materiaal in waterbodems binden (zoals een $\log K_{ow} \geq 3$), kunnen er ook voor zorgen dat deze stoffen in organismen ophopen (bioaccumuleren). Als dit proces van ophoping ook in de voedselketen plaatsvindt (biomagnificatie) kan dat er toe leiden dat toppredatoren zoals de otter nadelige effecten gaan ondervinden bij concentraties in het oppervlaktewater, die nog geen directe effecten op de aquatische ecologie (macrofyten, macrofauna enz.) veroorzaken. Ditzelfde geldt ook voor de gezondheid van de mens, evenzo een toppredator die via bijvoorbeeld visconsumptie kan worden blootgesteld. In de Europese normstelling wordt daarom naar alle drie beschermingsdoelen gekeken: aquatische ecologie, toppredatoren en humane gezondheid.

Er is geen algemene standaard methodologie om doorvergiftiging in te schatten (Brand en Mesman, 2015). Voor aquatische organismen en organische stoffen wordt vaak de $\log K_{ow}$ naar voor geschoven als indicator of een stof bioaccumulatie potentieel heeft of niet. Vaak wordt de drempelwaarde om een stof als bioaccumulerend te bestempelen gelegd op een $\log K_{ow}$ van meer dan 4,5 (ECHA, 2017) wat overeenstemt met een bioconcentratie factor (BCF) van 2000. Tussen een $\log K_{ow}$ 4 en een $\log K_{ow}$ 5 wordt een lineair verband tussen de BCF waarde en $\log K_{ow}$ gevonden. Vanaf een $\log K_{ow} > 6$ wordt een afnemende relatie waargenomen en daalt het bioaccumulatiepotentieel door onder andere sterische hinder.

$\log K_{ow}$ is niet bruikbaar voor anorganische stoffen maar ook deze kunnen bioaccumuleren (bijvoorbeeld cadmium, kwik, lood). In het algemeen is er voor anorganische metalen meestal geen sprake van biomagnificatie (eerder een afname in concentratie naarmate men hoger in de voedselketen zit (Cardwell et al, 2013). Kwik is hierop een uitzondering, hetgeen grotendeels wordt veroorzaakt doordat kwik ook in gemethyleerde vorm kan voorkomen. Deze gemethyleerde vorm gedraagt zich meer als een organische stof en is bepalend voor de bioaccumulatie.

6.2 BEOORDELINGSMETHODEN

In de kaderrichtlijn water (KRW) worden de risico's voor de mens en toppredatoren beoordeeld op basis van de maximale gehalten, die in hun voedsel aanwezig mogen zijn (mg/kg). Deze waarden worden vervolgens via evenwichtspartitie omgezet in een maximale concentratie voor oppervlaktewater ($\mu\text{g/L}$). Voor veel stoffen kan op deze manier een voldoende betrouwbare norm worden opgesteld en kunnen eventuele risico's vanuit een verontreinigde waterbodem ook op basis van transport naar en concentraties in het oppervlaktewater beoordeeld worden. Voor sommige stoffen is tijdens de normstelling echter geconstateerd dat deze omrekening tot te grote onzekerheden leidt (bijvoorbeeld omdat de te gebruiken parameterwaarden als de BCF of $\log K_{ow}$ onzeker zijn). Voor die stoffen is er naast een KRW-norm voor oppervlaktewater ook een zogenaamde biotanorm vastgesteld. Dit betreft een norm op basis van de maximale gehalten in organismen als vissen of schelpdieren.

In de KRW is vastgelegd dat biotamonitoring moet worden uitgevoerd om zo de chemische toestand van deze prioritaire stoffen beter te kunnen beoordelen. Worden de biotanormen overschreden dan is dit een sterke aanwijzing dat de betreffende stof in sediment tot risico's kan leiden. In de KRW zijn voor 11 prioritaire stoffen biotanormen vastgesteld (tabel 3). Voor Vlaanderen wordt de biotamonitoring uitgevoerd door de Universiteit Antwerpen en het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek. In 2015 - 2017 is de bemonstering uitgevoerd op in totaal 33 locaties (Teunen et al., 2017; 2018; 2019). Uit de resultaten blijkt dat de gehalten van PBDE, kwik, PFOS en heptachloor + epoxide op vrijwel alle locaties (>90%) hoger zijn dan de biotanorm. Voor dioxines en beide PAK's (fluorantheen en benzo(a)pyreen) worden de normen in 20-30% van de locaties overschreden, terwijl er voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen, dicofol en HBCDD (vrijwel) geen overschrijdingen zijn vastgesteld. Biotamonitoring is daarmee geen louter administratieve oefening maar brengt serieuze waterkwaliteitsproblemen aan het licht, die hoogstwaarschijnlijk zijn gekoppeld aan verontreinigingen in het sediment en/of zwevende stof.

Stof	Biotanorm ² (µg/kg vers)	Monitoring 2016-2017 (µg/kg vers)		Aantal locaties > norm
		Gem.	Max	%
Som PBDE	0,0085	8,7	86	100
Fluorantheen	30	23	107	33
Hexachloorbenzeen	10	2,9	12	9
Hexachloorbutadieen	55	< 0,1	< 0,1	0
Kwik	20	107	332	100
Benzo(a)pyreen	5	5,0	27	33
Dicofol	33	< 20	< 20	0
Perfluorooctaansulfonaat	9,1	27	132	94
Som 29 dioxines	0,0065	0,0067	0,038	24
Hexabroomcyclododecaan	167	13	412	3 ³
Σheptachloor en -epoxide	0,0067	5	24	96

Tabel 3: Prioritaire stoffen met een biotanorm in de KRW en een vergelijking met de resultaten van de uitgevoerde biotamonitoring in Vlaanderen (Teunen et al., 2017; 2018; 2019).

■ : waarde rondom KRW-biotanorm

■ : waarde >KRW-biotanorm.

² Meeste normen gelden voor de gehalten in vis (µg/kg vers). Hierbij gelden aanvullende voorwaarden voor het vetgehalte van de vis en het trofisch niveau van de vissoort. Voor PAK's heeft de biotanorm betrekking op de gehalten in mossel (of kreeftachtigen) omdat gewervelde dieren PAK's kunnen afbreken.

³ In slechts één van de 64 geanalyseerde monsters werd een gehalte >167 µg/kg vers vastgesteld (paling uit de Bovenschelde, 2015). Daarmee lijkt het probleem niet heel erg groot.

In hoofdlijn zijn er drie manieren waarop men in de risicobeoordeling van verontreinigd sediment rekening kan houden met de doorvergiftigingsrisico's van stoffen met een biotanorm (voor de andere stoffen zijn deze risico's voor toppredatoren en mensen verdisconteerd in de jaargemiddelde norm voor oppervlaktewater), namelijk:

- a. Kwalitatieve methode
- b. Kwantitatief vanuit evenwichten en algemene fysisch/chemische parameters en
- c. Kwantitatief, vanuit veldstudies

a. Kwalitatief

Als er geen (betrouwbare) methoden zijn om de relaties tussen een verontreinigde waterbodem en doorvergiftigingsrisico's (toppredatoren en mensen) kwantitatief te beoordelen, is een kwalitatieve methode de enige optie. De Nederlandse "Handreiking Beoordelen Waterbodems" (Ministerie van Infrastructuur & Milieu, 2010) is hier een voorbeeld van, aangezien de benodigde kwantitatieve relaties tijdens het opstellen hiervan nog niet beschikbaar waren.

In deze methodiek wordt het overschrijden van biotanormen als één van de mogelijke risico's van een verontreinigde waterbodem benoemd. Door een gebrek aan kennis kon er echter geen getalsmatige uitwerking worden gegeven. Op hoofdlijn werd gesteld dat als i) biotanormen in vis worden overschreden en ii) de betreffende stof in sterk verhoogde gehalten in de waterbodem aanwezig is (in ieder geval als de gehalten groter dan de Nederlandse interventiewaarden zijn), de verontreinigde waterbodem een belangrijke oorzaak voor de geconstateerde overschrijding van de biotanorm is en dit risico in de algehele beoordeling moet worden meegewogen. Als de biotanorm betrekking heeft op de gehalten in (pelagische) schelpdieren (dit geldt voor de PAK's) is de primaire oorzaak in de kwaliteit van het zwevende stof gelegen en kan secundair worden nagegaan of dat zwevende stof een lokale oorsprong kent (stagnant water) of juist van andere gebieden afkomstig is (stromend water). Deze nuancering moet worden meegewogen in het eindoordeel over de rol van de verontreinigde waterbodem als causale factor. Voor een verdere getalsmatige onderbouwing is het nodig om een kwantitatieve relatie te leggen tussen de gehalten in de waterbodem en in de aanwezige biota. Redenerend vanuit de biotanormen kan hiermee een veilige (al dan niet indicatieve) grenswaarde voor de gehalten in de waterbodem worden afgeleid. Beschikbare studies (zie hieronder) geven aan dat deze veilige grenswaarden voor waterbodem wel eens (veel) lager zijn dan bijvoorbeeld de Nederlandse interventiewaarden.

b. Kwantitatief vanuit evenwichten en algemene fysisch/chemische parameters

Deze aanpak maakt gebruik van theoretische evenwichtsprocessen en veronderstelde relaties. In de basis kan men met de evenwichtpartitietheorie vanuit een waterbodemgehalte de poriewaterconcentratie berekenen om vervolgens met een geschikte BCF-waarde de vertaling van een waterconcentratie naar een gehalte in vis te maken. Een voorbeeld is te vinden in de Noorse methode (Norwegian Environ. Agency, 2018).

In deze beoordelingssystematiek, gericht op mariene waterbodems, wordt een aanpak gevolgd waarbij de beoordeling in drie stappen steeds verder verfijnd kan worden.

In de eerste stap gaat het met name om directe toxiciteit op blootgestelde organismen en wordt bioaccumulatie naar hogere organismen en/of mensen nog niet in ogenschouw genomen. In de tweede stap wordt de bioaccumulatie via standaardformules ingeschat door eerst vanuit sedimentgehalten de poriewaterconcentraties te berekenen ($\text{Conc}_{\text{poriewater}} = \text{Conc}_{\text{sediment}} / K_d$), vervolgens via hierboven beschreven processen (bioturbatie, diffuse, stroming, verdunning enz.) een concentratie in bovenstaand water te berekenen om ten slotte via een BCF_{vis} -waarde de gehalten in vis te berekenen⁴. Daarnaast kunnen in deze stap ook gemeten gehalten in organismen betrokken worden. In de laatste stap kan de beoordeling via aanvullende metingen worden verfijnd door bijvoorbeeld de poriewaterconcentratie te analyseren in plaats van te schatten (geeft een K_d -waarde) of via een bioaccumulatietest ook de BSAF⁵ experimenteel vast te stellen. In onderstaande tabel 4 zijn de KRW biotnormen op basis van de in deze methode genoemde BCF-waarden terug gerekend naar een concentratie in oppervlaktewater. Niet onverwacht komen deze op orde grootte overeen met de opgestelde JG-MKN waarden. Ook deze zijn ten slotte vanuit een gehalte in organisme berekend⁶. Voor de stoffen waar geen JG-MKN voor is opgesteld, geldt om dezelfde reden dat de berekende concentratie in oppervlaktewater hoogstens indicatieve waarde heeft. Als de omrekening voldoende betrouwbaar zou zijn geweest, was er namelijk in de Europese normafleiding ook een JG-MKN vastgesteld.

Stof	Biotanorm (µg/kg vers)	BCF (L/kg ww)	Conc. in oppervlaktewater (berekend)	JG-MKN	RIVM ⁷
Som PBDE	0,0085	35000 ⁸	0,24 µg/l	-	
Fluorantheen	30	4800	6,3 ng/l	6,3 ng/l	
Hexachloorbenzeen	10	42000	0,24 ng/l	-	0,026 ng/l
Hexachloorbutadien	55	17000	3,2 ng/l	-	0,55 ng/l
Kwik	20	100	0,2 µg/l	-	0,07 ng/l
Benzo(a)pyreen	5	11138	0,45 ng/l	0,17 ng/l	
Dicofol	33	-	-	-	
Perfluorooctaansulfonaat (PFOS)	9,1	2790	3,3 ng/l	0,65 ng/l	
Som 29 dioxines	0,0065	41540	0,16 µg/l	-	
Hexabroomcyclododecaan	167	18100	9,2 ng/l	1,6 ng/l	
Σheptachloor en -epoxide	0,0067	-	-	-	

Tabel 4: KRW biotnormen terug gerekend naar een concentratie in oppervlaktewater

⁴ In feite gaat het over de BioaccumulatieFactor (BAF). Deze is gelijk aan het product van de BCF en de biomagnificatiefactor (BMF).

⁵ BSAF = Biota Sediment Accumulatie Factor ($\text{BCF} = \text{BSAF} * K_d$)

⁶ Voor fluorantheen, benzo[a]pyreen en PFOS waren de humane risico's bepalend; Voor HBCD toppredatoren.

⁷ Moermond & Verbruggen 2012; Verbruggen et al., 2015; https://rvs.rivm.nl/sites/default/files/2018-05/Notitie%20SG%20normvoorstellen%20water%20en%20lucht_26juni2014_aangepast%2014november2016.pdf.

⁸ Op basis van pentabroomdifenyylether

Voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en kwik heeft ook het RIVM op basis van de biotnorm een indicatieve grenswaarden voor oppervlaktewater afgeleid (Moermond & Verbruggen 2012; Verbruggen et al., 2015; <https://rvs.rivm.nl>). Ook zij geven aan dat deze gegevens en berekeningen grote variaties kennen. Het maximale verschil met de waarden in de Noorse studie is een factor 10 (hexachloorbenzeen). Daarnaast wordt de onzekerheid van de uiteindelijke risicobeoordeling nog vergroot doordat ook de berekeningen om van sedimentgehalten naar een concentratie in oppervlaktewater te komen onzekerheden kent. Samenvattend wordt geconcludeerd dat deze berekeningen zeker het inzicht in mogelijke risico's op doorvergiftiging vergroten, maar tegelijkertijd dat men bij de interpretatie van risico's met een grote onzekerheid rekening moet houden.

Om doorvergiftiging door te rekenen kan er dus gebruik gemaakt worden van een modelmatige benadering waarbij gemodelleerde concentraties getoetst worden aan een veilige grenswaarde. De grootste data gap is echter vaak het ontbreken van een deftige PNEC oraal op basis van toxiciteitsdata van vogels en zoogdieren. Daarnaast moeten er ook aannames gedaan worden over de aanwezige relevante voedselketens (en de grootte van het fourageergebied van de soorten die in beschouwing genomen worden). Omdat soorten hun voedsel niet alleen zullen zoeken op de verontreinigde locatie wordt vaak aangenomen dat de lokale contributie 50% bedraagt en dat 50% uit een niet gecontamineerde regio wordt geconsumeerd. Bij gebruik van bioconcentratie factoren (BCF) en trofische magnificatie factoren (TMF) moet de opmerking gemaakt worden dat deze voor metalen vaak zeer uiteenlopend en variabel zijn. Voor metalen wordt bijvoorbeeld een inverse relatie gevonden tussen BCF waarden en de gemeten milieu concentraties (McGeer et al, 2003) en zijn deze waarden dus zeer onzeker. Een alternatief is een meer locatiespecifieke benadering. Hierbij worden organismen verzameld in het veld om bioaccumulatiemetingen uit te voeren. De gemeten concentraties kunnen dan weer als input gebruikt worden voor verschillende modellen.

Ook Fletcher et al (2008) beschrijven methoden om de risico's van bioaccumulatie naar hogere organismen te beoordelen. Zij geven aan dat een case-by-case aanpak hiervoor noodzakelijk is en dat men, vanwege de vele onzekerheden, het best van conservatieve aannames gebruik kan maken. Ook deze methode is in een eerste stap gebaseerd op bekende/geschatte bioaccumulatie maten zoals de Trophic Magnification Factor (TMF). Kortenkamp et al (2018) gebruiken dergelijke gegevens over bioaccumulatie en biomagnificatie om humane risico's te modelleren bij de consumptie van blootgestelde vis. In de basis gaat het model uit van een BCF-waarde voor fytoplankton (verhouding tussen concentratie in fytoplankton en oppervlaktewater) om vervolgens middels Trophic Magnification Factors te komen tot een gehalte in vis. In hun studie wordt tevens uitgebreid aandacht besteed aan de verschillen tussen vissoorten zoals in hun vetgehalte en hun trofisch niveau om zo te komen tot een drietal scenario's voor de risicobeoordeling. Tegelijkertijd zijn er ook onderzoekers, die twijfels hebben bij de belangrijke rol van TMF-waarden in dergelijke berekeningen van bioaccumulatie risico's. Jonker (2012) vraagt zich bijvoorbeeld af of het verschil in de interne gehalten van organismen met een verschillend trofisch niveau niet eerder/meer wordt veroorzaakt doordat de verschillende organismen een verschillende vet-samenstelling hebben, aangezien niet alle vetsoorten eenzelfde affiniteit voor organische microverontreinigingen hebben.

Samenvattend betekent dit dat dergelijke kwantitatieve berekeningen vanuit evenwichten en algemene fysisch/chemische parameters meerwaarde hebben en in ieder geval ordegrottes kunnen aanduiden. Tegelijkertijd is er nog onvoldoende kennis over de variatie die aan deze berekeningen is verbonden, zoals variatie tussen locaties, organismen en stoffen.

c. Kwantitatief, vanuit veldstudies

Relaties tussen de gehalten in sediment en biota kunnen ook op (soms heel grootschalige) veldstudies worden gebaseerd. Hier zijn meerdere varianten in te onderscheiden. Zo kunnen bestaande datasets gebruikt worden met als voordeel dat deze meestal een groot aantal locaties omvatten, waardoor de altijd aanwezige ruimtelijke variatie enigszins wordt ontsloten. Daarnaast zijn er soms meer gerichte studies, die naar de gehalten van een bepaalde stof in het hele voedselweb kijken en op basis daarvan bijvoorbeeld Trofische Magnification Factors afleiden. Een voorbeeld hiervan betreft een studie naar de doorvergiftiging van kwik op basis van Nederlandse data (Glorius *et al.*, 2010). De California Waterboard (2018) beschrijft een meer gedetailleerde methode waarbij op basis van bestaande datasets met sediment en visgegevens, BSAF-waarden worden berekend voor verschillende vissoorten en bij verschillen organisch stof gehalten in sediment. Deze uitwerking is beschikbaar voor PCB's, DDT's, chloordaan en dieldrin.

Glorius *et al.* (2010) hebben een data-analyse uitgevoerd naar de relaties tussen de kwikgehalten in waterbodem, zwevende stof en paling. Vanuit de aangetroffen relaties hebben de onderzoekers de biotanorm van kwik (20 µg/kg) teruggerekend naar een gestandaardiseerd gehalte in zwevende stof tussen de 0,13-0,18 mg Hg/kg resp. een gestandaardiseerd gehalte in sediment tussen de 0,11-0,14 mg Hg/kg. Bij de standaardisatie is voor zwevende stof gerekend met 40% lutum en 20% organisch stof, terwijl voor sediment is gerekend met 25% lutum en 10% organisch stof. De gebruikte dataset kende veel variatie, bijvoorbeeld als gevolg van ruimtelijke en temporele variatie, maar ook als gevolg van verschillen in de lengte en het vetgehalte van de paling. De afgeleide relaties kennen daarmee een grotere onzekerheid, waardoor de grenswaarde als indicatief gezien moeten worden. De voor sediment afgeleide waarde komt vrijwel overeen met de Nederlandse achtergrondwaarde van 0,15 mg/kg. Dit geeft aan dat de biotanorm voor paling zeer hoge eisen stelt aan de chemische kwaliteit van de leefomgeving. Tegelijkertijd strookt deze conclusie met de eerste resultaten uit de Vlaamse biotamonitoring (tabel 3, die aangeven dat de biotanorm voor kwik ook in andere vissoorten in alle locaties wordt overschreden. Als indicatieve waarde voor mogelijke risico's vanuit verontreinigd sediment heeft deze waarde daarom zeker betekenis.

Ook Osté (2016) heeft gebruik gemaakt van uitgebreide datasets met in het veld verzamelde monitoringsgegevens om een relatie te leggen tussen een biotanorm (in dit geval voor dioxines) en gehalten in sediment en zwevende stof. Als eerste stap is gekeken naar de relatie tussen het PCB-153 en het dioxine-TEQ gehalte in vis. Vervolgens is een overzicht gegeven van BSAF-waarden uit de literatuur en zijn ook deze vergeleken met Nederlandse monitoringsdata. Op basis van deze gegevens wordt de volgende afleiding voorgesteld: De KRW-norm van 6,5 ng TEQ/kg vers gewicht vis komt overeen met 72 µg PCB153/kg vers gewicht vis. Deze waarde is vergelijkbaar met een PCB153 gehalte van 1444 µg/kg vet in vis en tenslotte wordt deze waarde met de afgeleide BSAF-waarde omgerekend naar een triggerwaarde voor sediment van 361 µg PCB153/kg organisch koolstof dan wel 20,9 µg PCB153/kg drooggewicht (als het sediment 10% organisch materiaal bevat).

Bovenstaande methoden zijn generiek (onafhankelijk van factoren als het watersysteem en de betreffende contaminant) toepasbaar, maar de betrouwbaarheid van de uitkomsten verschilt onderling en tevens in relatie tot de betreffende contaminant. De kwalitatieve methode vergt geen specifieke kennis, maar levert ook niet meer dan een aanname om vanuit het voorzorgsprincipe met doorvergiftigingsrisico's rekening te houden. De tweede methode (kwantitatief vanuit evenwichten en algemene fysisch/chemische parameters) geeft een verdere getalsmatige onderbouwing maar kent grote onzekerheden. Dit zit niet alleen in de betrouwbaarheid van de parameters, maar bijvoorbeeld ook in de aanname dat de rol van voedsel in de bioaccumulatie in verontreinigd sediment beperkt is. In een multicriteria aanpak levert deze methode wel aanvullende inzichten en onderbouwing. De derde methode (kwantitatief, vanuit veldstudies) vergt omvangrijke datasets (om variaties tussen watertypen, milieus, voedselwebben enz. te ondervangen) maar als deze beschikbaar zijn, geeft dit wel de meest betrouwbare beoordeling.

7 OVERZICHT METHODOLOGIEËN REEDS IN GEBRUIK IN HET BUITENLAND

De afgelopen decennia zijn wereldwijd meerdere methoden ontwikkeld om de ernst van verontreinigde waterbodems te beoordelen, maar richt het merendeel van deze methoden zich primair/uitsluitend op de waterbodem zelf en houdt niet/nauwelijks rekening met het watersysteem als geheel (bijvoorbeeld Clapcott et al., 2011; Simpson & Batley, 2016). Daarmee verschillen deze methoden wezenlijk van de nu beoogde methodiek, waarbij de risico's van een verontreinigde waterbodem in samenhang met het watersysteem als geheel worden beschouwd.

Om te voldoen aan de Europese richtlijnen onder de KRW worden lidstaten niet verplicht de concentraties aan verontreinigende stoffen in waterbodem te meten, te toetsen of te rapporteren. Het belang van waterbodems en zijn mogelijke verontreiniging in het al dan niet halen van de ecologische en chemische doelen opgesteld binnen de KRW worden wel breed erkend (Borja, 2004, Brils 2008). Het is voornamelijk door de complexiteit van de betrokken processen en het ontbreken van kennis over relaties tussen concentraties aan verontreinigende stoffen in de waterbodem en de ecologische toestand dat er geen MKN voor de waterbodem werden opgesteld binnen de KRW. Omdat het de verantwoordelijkheid is van de lidstaten om de risico's verbonden aan verontreiniging van de waterbodem in kaart te brengen werd er in verschillende lidstaten, op nationaal niveau wel een beoordelingskader uitgewerkt. Ook de EC publiceerde een 'Technisch Begeleidend Document' opgesteld ter ondersteuning van 'Chemische monitoring van waterbodems en biota onder de KRW'. Dit document beschrijft enkel de technische richtlijnen betreffende het bepalen van concentraties aan verontreinigende stoffen in de matrices 'biota' en 'waterbodem' zonder echter in te gaan op mogelijke relaties met de KRW doelen.

De invloed van verontreiniging in de waterbodem op de KRW doelen kan op verschillende manieren plaatsvinden. Rechtstreeks via nalevering naar het oppervlaktewater (chemische toestand) en via bioaccumulatie (chemische toestand via biotanormen en ecologische toestand) door opname via oppervlaktewater, poriewater of rechtstreeks vanuit de waterbodem. In de meeste beoordelingskaders wordt verontreiniging van de waterbodem als matrix op zich geëvalueerd zonder deze in relatie tot het volledige aquatische ecosysteem te beschouwen. De risico-evaluatie is in de meeste situaties gebaseerd op het bepalen van de concentraties aan verontreinigende stoffen in de waterbodem (chemische beoordeling), soms uitgebreid met metingen van de biobeschikbaarheid, bioaccumulatie, ecotoxiciteit of biologische diversiteit van benthische organismen. Nalevering van verontreinigende stoffen vanuit de waterbodem naar de waterkolom wordt zelden meegenomen in de risicobeoordeling. De beleidskaders voor de evaluatie van verontreinigde waterbodem uitgewerkt in Noorwegen en Nederland zetten wel sterk in op de het bepalen van mogelijke nalevering en verspreiding van de verontreinigende stoffen in de waterbodem. De manier waarop de verspreiding wordt berekend en welke rol deze krijgt in de risicobeoordeling in beide landen wordt hier verder besproken.

7.1 NOORWEGEN

7.1.1 Beoordelingskader

In Noorwegen werd er een uitgebreid beleidsdocument opgesteld waarin wordt beschreven op welke manier de risico's gerelateerd aan waterbodemonverontreiniging dienen gekarakteriseerd worden (Breedveld et al., 2018). Deze systematiek werd voornamelijk uitgewerkt met het oog op karakterisatie van risico's in mariene ecosystemen. In dit document wordt beschreven welke stappen er in de risico-evaluatie moeten uitgevoerd worden om te beslissen of een verontreinigde waterbodem al dan niet moet gesaneerd worden. Er wordt een getrapte benadering (*tiered approach*) gehanteerd in drie niveaus. Elke overgang naar een volgend niveau gaat gepaard met het bekomen van bijkomende informatie waarbij er meer rekening wordt gehouden met de sitespecifieke omstandigheden en er een beter onderbouwde en minder conservatieve risicobeoordeling kan worden uitgevoerd.

- **Niveau 1:** De eerste stap in de risico-evaluatie betreft een louter ecotoxicologische evaluatie. Deze bestaat uit het meten van concentraties aan verontreinigende stoffen in de waterbodem en het uitvoeren van minstens twee toxiciteitstesten met blootstelling aan water, dit kan poriewater of een waterbodem extract zijn. Evaluatie van de meetresultaten gebeurt door toetsen van de resultaten aan vooropgestelde grenswaarden. Welke stoffen er dienen gemeten en getoetst te worden en welke ecotoxiciteitstesten dienen uitgevoerd te worden is afhankelijk van de karakteristieken van de te onderzoeken site. In het kader van deze studie gaan we hier niet verder op in. Als er grenswaarden worden overschreden dient de beoordeling van niveau 2 te worden uitgevoerd.
- **Niveau 2:** In deze fase worden de risico's van verspreiding van verontreinigende stoffen in het sediment naar andere delen van het ecosysteem gekarakteriseerd. Het gaat daarbij over transport van stoffen naar de waterkolom en opname door biota, inclusief de mens, rechtstreeks via oppervlaktewater, waterbodem of via de voedselketen. Dit onderdeel wordt in de volgende sectie uitgebreid besproken. Voor de risico-evaluatie niveau 2 worden bijkomend ook sediment contact ecotoxiciteitstesten uitgevoerd.
- **Niveau 3:** In deze fase kan de risico-evaluatie uitgevoerd tijdens niveau 1 en 2 verder worden uitgediept. Het gaat hierbij voornamelijk over bijkomende veldmetingen waarbij de generieke waarden opgenomen in de beoordeling worden vervangen door site specifieke meetwaarden.

7.1.2 Verspreiding van opgeloste stoffen

De verspreiding van verontreinigende stoffen naar de waterkolom wordt berekend op basis van concentraties in de matrices waterbodem (gemeten) en poriewater (gemeten of berekend) en een reeks aan constanten. Hierbij worden er verschillende processen in rekening gebracht. Een eerste proces dat in rekening wordt gebracht is transport van opgeloste stoffen vanuit het poriewater naar de waterkolom. Hier wordt voornamelijk rekening gehouden met diffusie, terwijl advectie, onder invloed van grondwaterstromingen, niet verder wordt besproken. Transport van opgeloste stoffen gerelateerd aan advectie veroorzaakt door stromingen in het oppervlaktewater komen in mariene systemen nagenoeg niet voor. In de berekening wordt rekening gehouden met bioturbatie die het proces van diffusie in grote mate kan versnellen (biodiffusie).

De flux als gevolg van (bio)diffusie wordt berekend aan de hand van volgende vergelijking (zie tabel x voor generieke waarden):

$$F_{diff} = \frac{n}{\tau} \cdot a \cdot D_s \cdot \frac{C_{pw}}{\Delta x} \cdot 3.15 \cdot 10^8$$

F_{diff} = (bio)diffusie (mg/m²/jaar)

n = porositeit

n = turtuositeit of poriënconnectiviteit

a = factor die mate van bioturbatie weergeeft

D_s = moleculaire diffusiecoëfficiënt (waarde per stof)

C_{pw} = poriewaterconcentratie (mg/L, gemeten of berekend via C_{sed} (mg/kg)/Kd)

Δx = diffusielengte

De poriewaterconcentraties worden in eerste instantie berekend op basis van de gemeten concentraties in de waterbodem en de verdelingscoëfficiënten (Kd). Voor metalen worden de berekeningen uitgevoerd met constante Kd waarden per element. Voor de organische componenten zijn de Kd waarden afhankelijk van het gehalte aan organische stof en worden berekend door de stof specifieke koolstof-water verdelingscoëfficiënt (Koc) te vermenigvuldigen met het gehalte aan organische koolstof (OC) in de waterbodem. Voor alle constanten worden generieke waarden weergegeven om de (bio)diffusie te berekenen.

7.1.3 Verspreiding via bodempartikels

Naast het transport van opgeloste stoffen worden ook de risico's gerelateerd aan transport van verontreinigende stoffen gebonden aan waterbodempartikels, veroorzaakt door opwerveling of erosie, in rekening gebracht. In de risico-evaluatie gehanteerd in Noorwegen wordt enkel de bijdrage door scheepvaart in geëvalueerd, berekend aan de hand van volgende vergelijking:

$$F_{ship} = \frac{2 \cdot N_{ship} \cdot m_{sed} \cdot C_{sed} \cdot (f_{diss} + f_{susp})}{A_{ship}}$$

F_{ship} = verspreiding veroorzaakt door scheepvaart (mg/m²/jaar)

2 = factor die aanmeren en vertrekken in rekening brengt

N_{ship} = aantal bezoekende schepen per jaar

C_{sed} = concentratie in de waterbodem (mg/kg ds)

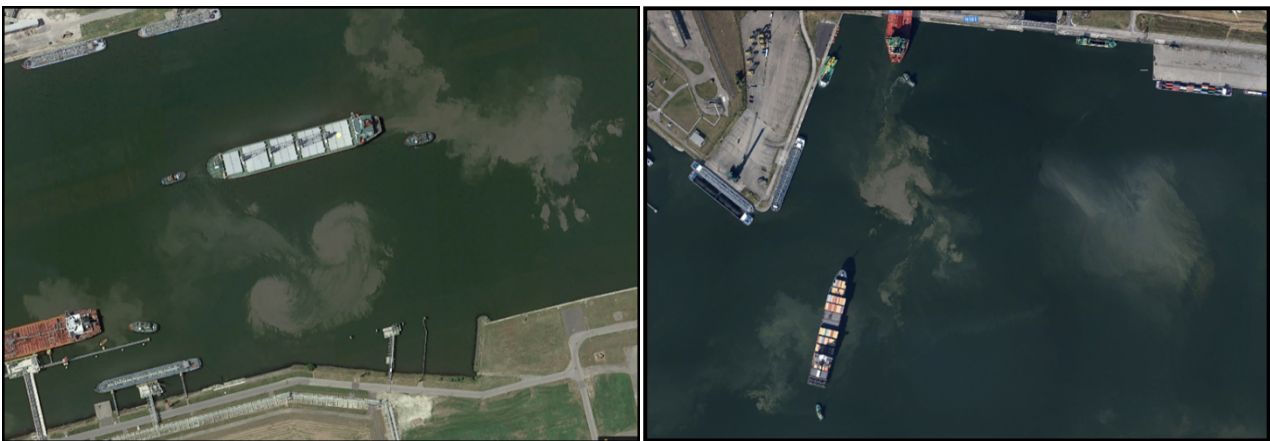
f_{diss} = proportie van de pollutant in de waterbodem die in oplossing kan gaan (berekend als 10/Kd of gemeten aan de hand van een schudtest)

f_{susp} = aandeel van het sediment dat wordt opgewoeld (aandeel waterbodem met een korrelgrootte < 2 µm)

A_{ship} = totale oppervlakte van de waterbodem die onderhevig is aan invloed van de scheepvaart

m_{sed} = de massa van de fijne sediment fractie die in resuspensie wordt gebracht (generieke waarden afhankelijk van het type haven, schip en ondergrond (waterbodem klei en leem, zand of rotsachtig). Waarden variëren tussen 1 en 2000 kg ds sediment per maneuver.

Zoals beschreven in voorliggende literatuurstudie wordt ook in het Noorse rapport vermeld dat de hoeveelheid sediment die in de waterkolom wordt gebracht door toedoen van scheepvaart erg variabel en moeilijk te voorspellen is. Naast het gebruik van bovenstaande vergelijking in de standaard risicobeoordeling op niveau 2 wordt een handleiding voorzien om de verspreiding van verontreinigende stoffen veroorzaakt door scheepvaart nauwkeuriger te berekenen (risicobeoordeling niveau 3). In deze berekening kan de hoeveelheid sediment die in resuspensie wordt gebracht berekend worden voor individuele schepen. Hierbij worden karakteristieken van het schip (schroef diepte en romp breedte), diepte van de waterkolom en eigenschappen van de waterbodem (diepte en aandeel deeltjes kleiner dan 63 μm) gebruikt om de hoeveelheid sediment dat er in resuspensie wordt gebracht te berekenen. In combinatie met gegevens over scheepsbewegingen kan de hoeveelheid sediment in resuspensie per jaar berekend worden. Figuur 10 geeft een visuele weergave van opwerveling door schepen.



Figuur 10: Resuspensie van waterbodem door manoeuvres van schepen in de dokken haven van Antwerpen, luchtfoto bekomen van Google Maps).

7.1.4 Verspreiding via de voedselketen

Verontreinigende stoffen in de waterbodem kunnen ook verspreiden via opname door benthische organismen en zo via predatie in de voedselketen terecht komen. Dit kan verspreiding naar hogere trofische niveau inclusief terrestrische organismen en de mens tot gevolg hebben. De verspreiding via de voedselketen (bioaccumulatie) wordt berekend aan de hand van volgende vergelijking:

$$F_{org} = \frac{C_{bio}}{OC_{cbio}} (OC_{sed} \cdot (1-d) - OC_{resp}) \cdot \frac{1}{1000}$$

F_{org} = verspreiding als gevolg van bioaccumulatie ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{jaar}$)

C_{bio} = weefselconcentratie in benthische organismen ($\text{mg}/\text{kg ds}$, gemeten of berekend, zie onder)

OC_{cbio} = aandeel organische koolstof (OC) in de biomassa van benthische organismen ($0,25 \text{ g OC}/\text{g ds}$)

OC_{sed} = aanvoer van organische koolstof (OC) naar de waterbodem via externe bronnen ($200 \text{ g OC}/\text{m}^2/\text{jaar}$)

d = aandeel organische koolstof dat niet verdwijnt als gevolg van respiratie ($0,47 \text{ g OC}/\text{g OC}$)

OC_{resp} = organische koolstof die verdwijnt uit het sediment als gevolg van respiratie ($31 \text{ g OC}/\text{m}^2/\text{jaar}$)

Deze methode berekent de biomassa van benthische organismen aan de hand van een constante, geschatte hoeveelheid organische koolstof die jaarlijks ter beschikking is voor opname door deze organismen. Hierbij wordt er verondersteld dat alle organische koolstof die, na respiratie, beschikbaar is in het sediment wordt omgezet in biomassa van benthische organismen. De hoeveelheid organische koolstof in de waterbodem en de jaarlijkse hoeveelheid die wordt aangevoerd zijn dus constante waarden. In mariene ecosystemen is de hoeveelheid organische koolstof in de waterbodem vaak laag en vertoont minder ruimtelijke variatie. In rivierecosystemen is er echter veel meer variatie in de jaarlijkse aanvoer van de totale hoeveelheid organische koolstof in de waterbodem. Deze manier om de biomassa van benthische organismen te voorspellen zal dan ook minder nauwkeurig zijn voor rivieren. Om de verspreiding van verontreinigende stoffen via bioaccumulatie te berekenen wordt er verder verondersteld dat alle verontreinigende stoffen die bioaccumuleren in benthische biota in de voedselketen terecht komen door predatie.

De concentratie aan verontreinigende stoffen in benthische organismen kan gemeten worden of berekend worden door volgende vergelijking:

$$C_{bio} = \frac{C_{sed} \cdot BCF_{fish} \cdot 5}{K_d}$$

C_{bio} = weefselconcentratie in benthische organismen (mg/kg ds)

C_{sed} = concentratie in de waterbodem (mg/kg ds)

BCF_{fish} = bioconcentratie factor water/vis (l/kg natgewicht (ww), stof afhankelijke constante)

K_d = verdelingscoëfficiënt sediment/water (l/kg, stof afhankelijke constante)

5 = factor waarmee de BCF_{fish} wordt omgerekend van natgewicht (ww) naar drooggewicht (ds)

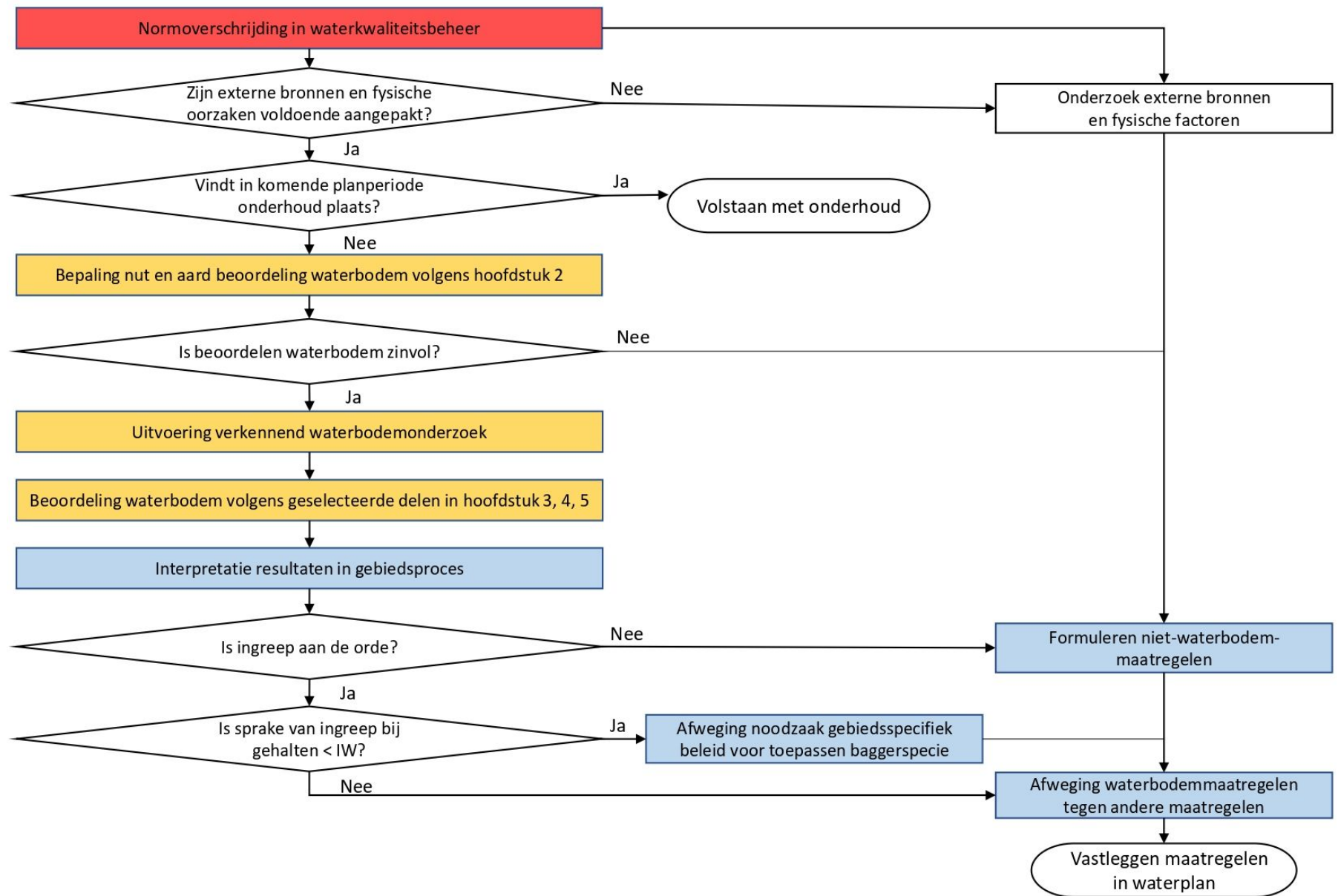
7.1.5 Berekening van de invloed van de verspreiding

Het totale gehalte aan verontreinigende stoffen die verspreiden vanuit de waterbodem (F_{tot} , mg/m²/jaar) wordt berekend door de bijdrage van de afzonderlijke processen op te tellen: biodiffusie (F_{diff}) + scheepvaart (F_{ship}) + bioaccumulatie (F_{bio}). Deze verspreiding of flux kan gebruikt worden om de bijdrage van de waterbodem aan de concentratie aan verontreinigende stoffen in de waterkolom te berekenen (C_w , in mg/L). Hiertoe wordt de verspreiding via biodiffusie en via scheepvaart (mg/m²/jaar) vermenigvuldigd met de oppervlakte van de verontreinigde zone (m²) en het oppervlaktewater waarin de verontreiniging terecht komt (verblijftijd (jaar) gedeeld door het volume (L)). Diffusie is een proces waarbij stoffen zich verplaatsen van hogere naar lagere concentraties. In deze berekeningen wordt de concentratie in het oppervlaktewater niet in rekening gebracht en wordt bijgevolg de maximale diffusie berekend, waarbij de concentratie in het oppervlaktewater als 0 wordt beschouwd.

7.2 NEDERLANDSE “HANDREIKING BEOORDELEN WATERBODEMS” (MINISTERIE VAN INFRASTRUCTUUR & MILIEU; 2010)

7.2.1 Beoordelingskader

De handreiking Beoordelen Waterbodems werd opgemaakt in 2010 en wordt in Nederland gebruikt als leidraad voor het uitvoeren van onderzoek naar de risico's verbonden aan verontreinigende stoffen en nutriënten in de waterbodem. Aan de hand van dit document kan beoordeeld worden in welke mate de verontreiniging in de waterbodem er voor zorgt dat de chemische en ecologische kwaliteitsnormen niet worden bereikt. Verschillende oorzaken kunnen aanleiding geven tot onderzoek van de waterbodem. In de eerste plaats een normoverschrijding in het oppervlaktewater (vertrekpunt water). Indien er geen gegevens van verontreinigende stoffen in het oppervlaktewater voorhanden zijn, kan ook gekende waterbodemverontreiniging de aanleiding zijn voor verder onderzoek indien een bepaald doel voor de waterloop (chemisch of ecologisch) in het gedrang komt (vertrekpunt bodem). In beide gevallen wordt er onderzocht in welke mate de waterbodem bijdraagt aan het niet halen van de normen of doelen (ecologisch of chemisch). De beoordeling van de waterbodem wordt enkel uitgevoerd als mogelijke externe bronnen en fysische oorzaken van het niet halen van de doelen voldoende werden aangepakt en als de beoordeling zinvol wordt geacht (figuur 11). In deze literatuurstudie worden deze voorwaarden die aanleiding geven tot waterbodem onderzoek niet verder besproken. In volgende delen wordt beschreven op welke wijze de bijdrage van de waterbodem tot het niet halen van de chemische en ecologische doelen wordt berekend.



Figuur 11: Toelichting rol handreiking bij de afweging of een ingreep in de waterbodem moet plaatsvinden.

7.2.2 Verspreiding van opgeloste stoffen

Aan de hand van het Excel rekenblad SEDIAS (sediment assistent) wordt de verspreiding van opgeloste verontreinigende stoffen naar de waterkolom berekend op basis van concentraties in de matrices waterbodembodem (gemeten), poriewater (gemeten of berekend), oppervlaktewater (gemeten) en een reeks aan constanten. Het transport door kwel en moleculaire diffusie worden berekend en de invloed van bioturbatie wordt in rekening gebracht via een factor.

Flux als gevolg van moleculaire diffusie wordt berekend aan de hand van volgende vergelijking:

$$F_{diff} = \frac{n}{\tau} \cdot a \cdot D_s \cdot \frac{C_{pw} - C_{sw}}{\Delta x}$$

F_{diff} = flux door diffusie (mg/m²/dag)

n = porositeit

τ = turtuositeit of poriënconnectiviteit

a = factor die mate van bioturbatie weergeeft

D_s = moleculaire diffusiecoëfficiënt (m²/dag)

C_{pw} = poriewaterconcentratie (µg/L, gemeten of berekend via C_{sed} (mg/kg)/Kd)

C_{sw} = oppervlaktewater concentratie (µg/L, gemeten)

Δx = diffusie lengte (m)

Vergelijkbaar met de methode in Noorwegen worden de poriewaterconcentraties in eerste instantie berekend op basis van de gemeten concentraties in de waterbodembodem en de verdelingscoëfficiënten (Kd). Voor metalen worden de concentraties in de waterbodembodem eerst herrekend naar een standaard waterbodembodem met organische stof gehalte van 10% en een kleigehalte van 25% een aan constante Kd waarde per element. Voor organische componenten zijn de verdelingscoëfficiënten afhankelijk van het gehalte aan organische stof en worden berekend door de stof specifieke koolstof-water verdelingscoëfficiënt (Koc) te vermenigvuldigen met het gehalte aan organische koolstof (OC) in de waterbodembodem. Om een nauwkeurige beeld te krijgen van de poriewaterconcentraties wordt aangeraden deze concentraties te meten aan de hand van een Tenax-extractie voor organische contaminanten en een CaCl₂-extractie voor metalen.

De mogelijke nalevering van opgeloste verontreinigende stoffen vanuit de waterbodembodem veroorzaakt door kwel wordt berekend op basis van volgende vergelijking:

$$F_k = C_{pw} \cdot k \cdot \frac{d_p}{d_b}$$

F_k = flux door kwel (mg/m²/dag)

C_{pw} = poriewaterconcentratie (µg/L, gemeten of berekend via C_{sed} (mg/kg)/Kd)

k = doorlatendheid bodem (m/dag, afhankelijk van bodemtype, 0.001 voor klei tot 0.01 voor zand)

d_p = potentiaal- of hoogteverschil (m)

d_b = dikte bodemlaag (m)

De berekende verspreiding veroorzaakt door diffusie en kwel wordt vervolgens gebruikt in SEDIAS om de bijdrage aan de concentratie in het oppervlaktewater van het te onderzoeken waterlichaam te berekenen. De totale flux ($F_{diff} + F_k$, mg/m²dag) vermenigvuldigd met het oppervlak van de verontreinigde zone (m²) en gedeeld door het debiet in het ontvangende waterlichaam (m³/dag) resulteert dan in de toename in concentratie in het oppervlaktewater veroorzaakt door diffusie en kwel (µg/L).

7.2.3 Verspreiding via bodempartikels

Door verschillende natuurlijke en antropogene processen kunnen de verontreinigende stoffen geassocieerd met de waterbodem worden opgewerveld en in de waterkolom terecht komen. Voornamelijk voor stoffen waarvoor de norm een totale concentratie is (alle polluenten behalve de metalen binnen de KRW), kan dit bijdragen tot het overschrijden van de norm. In SEDIAS worden de processen wind, scheepvaart en bioturbatie door benthische vissen in rekening gebracht. Voor deze processen wordt er in eerste instantie berekend hoeveel zwevende stof ze in het oppervlaktewater brengen.

Voor de factor wind wordt het gehalte aan zwevende stof in de waterkolom berekend aan de hand van constanten die bepalen of de wind golfslag zal doen ontstaan en zo tot opwerveling van bodempartikels kan leiden. De berekening resulteert in een waarde in mg/L zwevende stof.

Om de invloed van scheepvaart te berekenen wordt aan de hand van karakteristieken van individuele schepen (onder meer lengte, diepgang, vermogen) en eigenschappen van de waterloop (diepte) de stroomsnelheid aan de bodem berekend die wordt veroorzaakt door het passerende schip. Via constanten gerelateerd aan de eigenschappen van de bodem (kritieke schuifspanning, erosiecoëfficiënt), gegevens over de scheepsmanoeuvres (aantal schepen, snelheid) en wordt berekend hoeveelheid sediment er lokaal in suspensie wordt gebracht (mg/L).

De invloed van bioturbatie wordt berekend door de hoeveelheid benthische vissen (kg/ha) te vermenigvuldigen met een constante volgend een relatie opgesteld aan de hand van veldgegevens (Meijer et al. 1990). Bioturbatie wordt voornamelijk geacht een invloed te hebben in ondiepe systemen met stagnant water.

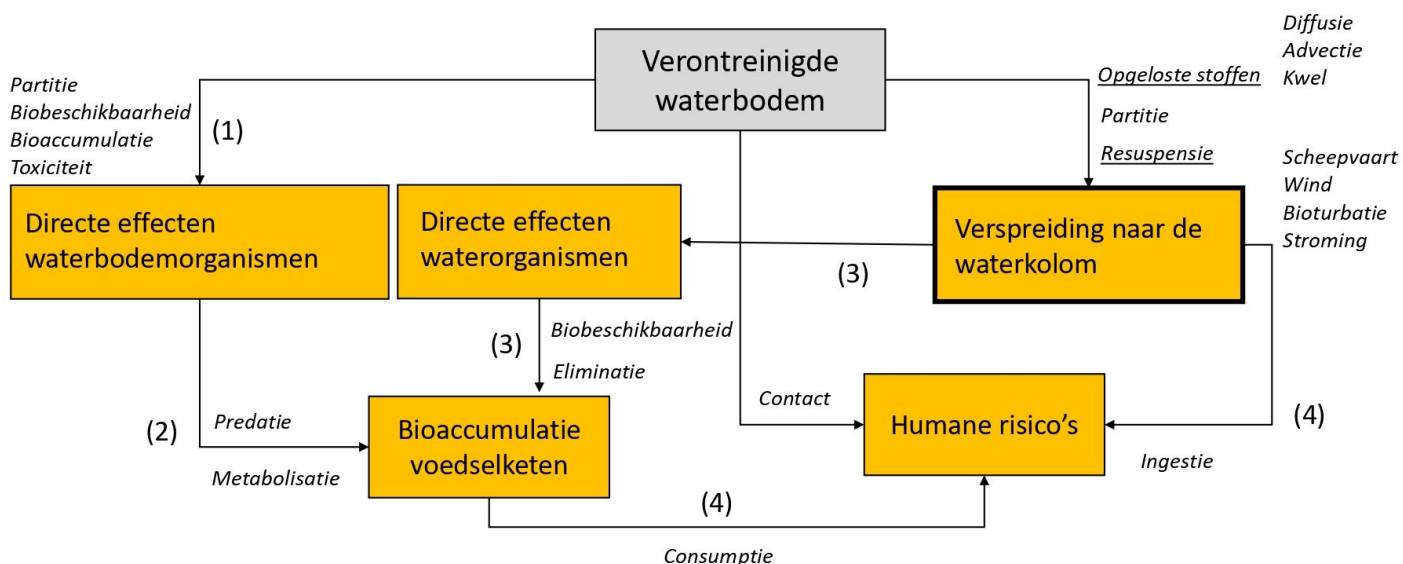
Vervolgens wordt berekend wat de invloed is van de opwerveling van bodempartikels door wind, scheepvaart en bioturbatie op de concentraties aan verontreinigende stoffen in de waterkolom. De gemiddelde toename in zwevende stof in de waterkolom (g/L) veroorzaakt door de drie processen wordt vermenigvuldigd met de concentratie van de verontreinigende stoffen in de waterbodem (µg/g) wat resulteert in een concentratie in het water (µg/L). Zoals eerder vermeld wordt dit enkel berekend voor stoffen waarvoor een norm als totale concentratie wordt gehanteerd.

8 AANBEVELINGEN INZAKE VERDERE SELECTIE SLEUTELPROCESSEN VOOR OPSTELLEN VLAAMSE HANDREIKING

Verontreiniging in de waterbodem kan op verschillende manieren een negatieve invloed uitoefenen op het functioneren van het aquatische ecosysteem.

- 1 De verontreinigende stoffen kunnen rechtstreeks worden opgenomen door organismen die in nauw contact leven met de waterbodem en zo mogelijk ecotoxicologische effecten veroorzaken.
- 2 Predatie op deze benthische organismen kan er verder voor zorgen dat de verontreinigende stoffen bioaccumuleren en in de aquatische en terrestrische voedselketens terechtkomen.
- 3 Door verschillende processen kunnen de stoffen vanuit de waterbodem naar de waterkolom migreren en zo ook een negatieve invloed uitoefenen op aquatische biota.
- 4 En via direct contact en ingestie van verontreinigd sediment of water of via consumptie van verontreinigde vis of schaaldieren kan een verontreinigde waterbodem ook tot huumaantoxische effecten leiden.

Deze verschillende risicosporen zijn onlosmakelijk met elkaar verbonden (figuur 12). Bij de risicobeoordeling van een verontreinigde waterbodem is het dan ook belangrijk dat verschillende processen en risicosporen worden onderzocht om tot een holistische beoordeling te komen.



Figuur 12: Risicosporen (kaders) gerelateerd aan waterbodem verontreiniging en de belangrijkste processen (cursief).

Zoals reeds aangegeven in hoofdstuk 1 ligt in deze literatuurstudie de nadruk op het risicospoor 'nalevering naar de waterkolom'. De verschillende transportprocessen, bestaande modellen, de relatie met bioaccumulatie, mogelijke meettechnieken en bestaande kaders met betrekking tot nalevering werden besproken. Het werd duidelijk dat de uitwisseling van verontreinigende stoffen tussen de waterbodem en het oppervlaktewater een complex proces is dat nog veel onzekerheden kent, wordt bepaald door een combinatie van factoren en niet zo eenvoudig te voorspellen is. Tabel 5 geeft een eerste kwalitatieve beoordeling maar zal in de loop van het project naar mate onze ervaringen met de gevalstudies verder worden aangepast volgens het voortschrijdend inzicht (Tabel 5).

		Complexiteit	Relatief belang flux	Huidige kennis	Praktische implementatie	Onzekerheid
Transport						
Diffusie	Adsorptie/desorptie	#	###	###	###	##
Advectie	Turbulente dispersie	##	#	#		###
	Resuspensie (wind)	###	##	#	#	###
	Resuspensie (baggerwerken)	###	#		#	###
	Resuspensie (scheepvaart)	###	##	#	#	###
	Kwel/zuiging	###	#	#	#	###
	Bioturbatie	###	##	#	#	###
Biobeschikbaarheid	Metalen	###	n.v.t.	###	##	##
	Organisch	###	n.v.t.	##	##	##
Meetmethodes	TENAX/cyclo dextrine	##	n.v.t.	##	###	#
	Passieve bemonstering	###	n.v.t.	##	##	#
	SEM-AVS	#	n.v.t.	###	###	##
	Sedimentklok	#	n.v.t.	#	#	##
Bioaccumulatie		###	n.v.t.	##	##	##

Tabel 5: Overzicht huidige kennis, onzekerheden, relatief belang en complexiteit (n.v.t. = niet van toepassing).

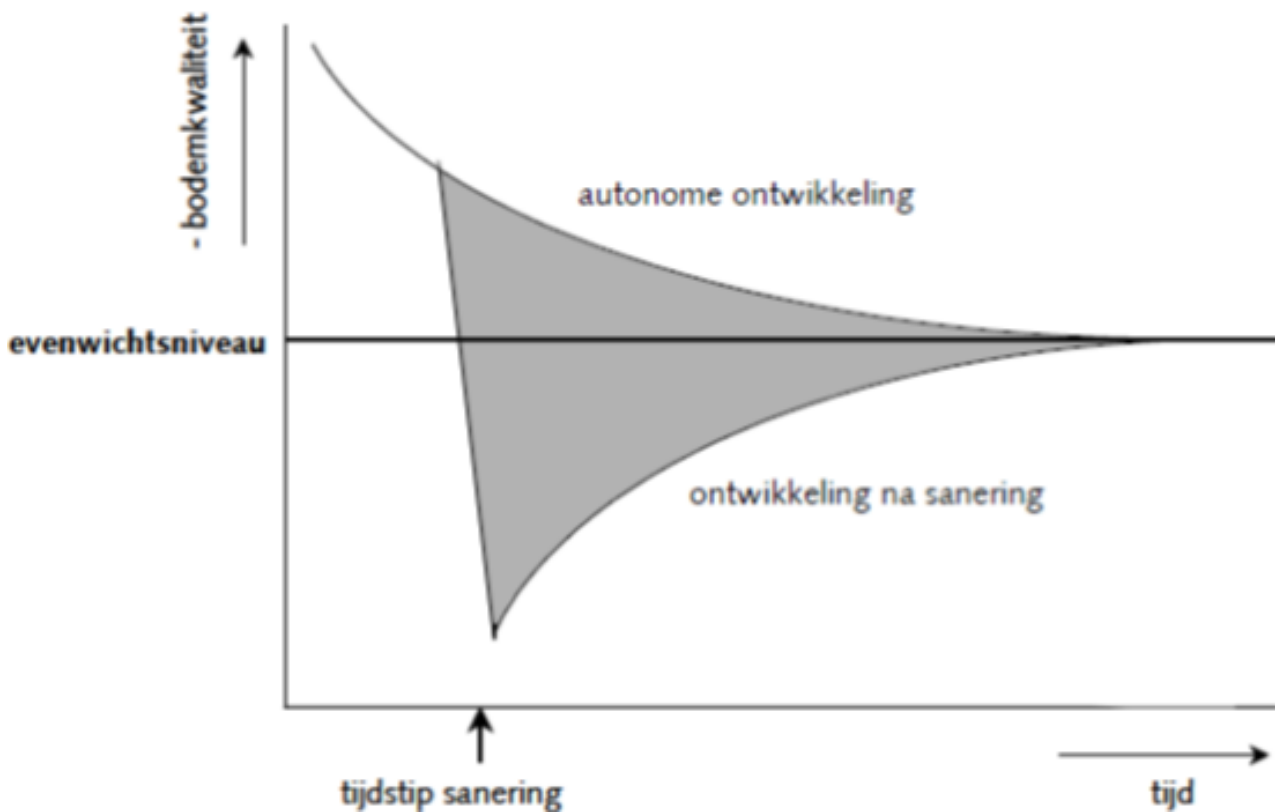
Het is belangrijk om het risico van nalevering te verankeren in een holistische risicobeoordeling die ook de andere sporen in rekening brengt. Deze kadering geeft richting en is noodzakelijk om de handreiking met betrekking tot nalevering verder uit te werken. In de literatuurstudie worden de verschillende modellen en meettechnieken beschreven die voorhanden zijn om de processen gerelateerd aan nalevering te berekenen of te meten. In een volgende fase van het onderzoek zal de nalevering worden bepaald tijdens verschillende veldstudies. In deze gevalstudies zal de nalevering worden berekend met de verschillende modellen en worden gemeten met de beschreven technieken. Dit geeft de mogelijkheid te bepalen wat de meest geschikte meettechnieken, de beste rekenformules en meest realistische rekenparameters zijn voor het bepalen van nalevering in aquatische ecosystemen in Vlaanderen. Zo kunnen er onderbouwde keuzes gemaakt worden in de handreiking die zal worden uitgewerkt.

Het is aan te raden dat hierbij ook gekeken wordt naar de eventuele milieuwinst die kan gemaakt worden alvorens over te gaan tot een waterbodemsaneringsproject. De vraag of een ingreep zin heeft wordt bepaald door twee criteria:

- 1 is er sprake van een risico? en
- 2 levert een ingreep voldoende milieuwinst op?

Milieuwinst is het in de tijd gecumuleerde verschil tussen de kwaliteit van de toplaag bij autonome ontwikkeling en de ontwikkeling van de toplaag na een sanering (het grijze vlak in figuur 13).

Milieuwinst speelt dus niet zo zeer een rol bij het beoordelen van de verontreinigingssituatie, maar wel voor de beoordeling van de eventueel te treffen maatregelen.



Figuur 13: : Het grijze vlak geeft milieuwinst weer. In deze figuur is het evenwichtsniveau constant. In werkelijkheid kan het evenwichtsniveau verbeteren of verslechteren afhankelijk van de uitputting of oplading van de waterbodem.

9 REFERENTIES

Ankley GT, Di Toro DM, Hansen DJ, Berry WJ, 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (2): 2056-2066.

Alexander M, 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology* 34 (20), 4259-4265.

Apell JN, Shull DH, Hoyt AM and Gschwend PM, 2018. Investigating the Effect of Bioirrigation on In Situ Porewater Concentrations and Fluxes of Polychlorinated Biphenyls Using Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 52: 4565-4573.

Bao, T, Wang P, Hu B, Shi Y, 2019. Investigation on the effects of sediment resuspension on the binding of colloidal organic matter to copper using fluorescence techniques. *Chemosphere*, volume 236.

Belles A, Alary C, Criquet J, Ivanovsky A and Billon G, 2017. Assessing the transport of PAH in the surficial sediment layer by passive sampler approach. *Sci. Total Environ.* 579: 72-81.

Besser JM, Brumbaugh WG, May TW, Ingersoll CG, 2003. Effects of organic amendments on the toxicity and bioavailability of cadmium and copper in spiked formulated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22: 805-815.

Bjerkeng B, 2002. Erosion and spreading of polluted sediments caused by ship traffic. Literature study and field surveys in Kristiansand harbour. Norwegian Environment Agency rep. TA 1869/2002, 144 pp.

Borja A, Valencia V, Franco J, Muxika I, Bald J, Belzunce MJ and Solaun O, 2004. The water framework directive: water alone, or in association with sediment and biota, in determining quality standards? *Mar. Pollut. Bull.* 49: 8-11.

Brand E, Mesman M, 2015. Doorvergiftiging in de voedselketen door bodemverontreiniging: toepassing in bodembeleid. Inventarisatie van knelpunten, praktijkervaringen en oplossingen. RIVM 2015-0037.

Breedveld G, Ruus A, Bakke Torgeir, Kibsgaard A, Arp HP, 2018. Guidelines for risk assessment of contaminated sediments, The Norwegian Environment Agency, M-Report 1132, 106 pages.

Brils J, 2008. Sediment monitoring and the European Water Framework Directive. *Annali Dell Istituto Superiore Di Sanita* 44: 218-223.

Brix KV, DeForest DK, Adams WJ, 2011. Review: The sensitivity of aquatic insects to divalent metals: a comparative analysis of laboratory and field data. *Science of the Total environment* 409: 4187-4197.

Burton ED, Phillips IR, Hawker DW, 2006. Factors controlling the geochemical partitioning of trace metals in estuarine sediments. *Soil and Sediment Contamination*, 15: 253-276

California Waterboards, 2018. Staff Report Including Substitute Environmental Documentation for Amendments to the Water Quality Control Plan for Enclosed Bays and Estuaries – Part 1 Sediment Quality (Sediment Quality Provisions).

Cappuyens V, Swennen R, Verhulst J, 2004. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the total Environment* 333: 233-247.

Cappuyens V, Swennen R, 2006. Comparison of metal release from recent and aged Fe-rich sediments. *Geoderma* 137: 242–251

Cappuyens V, Swennen R, 2008. The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158, 185–195.

Cardwell RD, DeForest DK, Brix KV, Adams WJ, 2013. Do Cd, Cu, Ni, Pb and Zn biomagnify in aquatic ecosystems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 226:101-121

Chapman PM, Wang F, Adams WJ, Green A, 1999. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3937-3941.

Chapman PM, Wang F, Germano JD and Batley G, 2002. Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Mar. Pollut. Bull.* 44: 359-366.

Ciffroy P, Alfonso B, Altenpohl A, Banjac Z, Bierkens J, Brochot C, Critto A, De Wilde T, Fait G, Fierens T, Garratt J, Giubilato E, Grange E, Johansson E, Radomyski A, Reschwann K, Suci N, Tanaka T, Verdonck F, 2016. Modelling the exposure to chemicals for risk assessment: a comprehensive library of multimedia and PBPK models for integration, prediction, uncertainty and sensitivity analysis – the MERLIN-Expo tool. *Science of the Total Environment*, 568, 770-784.

Clapcott J, Young R, Harding J, Matthaai C, Quinn J, Death R, 2011. Sediment assessment methods. Protocols and guidelines for assessing the effects of deposited fine sediment on in-stream values. Cawthron Institute, New Zealand.

Cornelissen G, Rigterink H, Ten Hulscher TEM, Vrind BA, Van Noort PCM, 2001. A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (4), 706-711.

Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli TD, Jonker MTO, Koelmans AA, Van Noort PCM, 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science and Technology*. 39 (18), 6881-6895.

Correia AD, Costa MH, 2000. Effects of sediment geochemical properties on the toxicity of copper-spiked sediments to the marine amphipod *Gammarus locusta*. *Science of the total environment*, 247: 99-106

Costello DM, Burton GA, Hammerschmidt CR, Rogevich EC, Schlegel CE, 2011. Nickel phase partitioning and toxicity in field-deployed sediments. *Environmental science & technology*, 45: 5798-5805.

Costello DM, Hammerschmidt CR, Burton GA, 2015. Copper Sediment Toxicity and Partitioning during Oxidation in a Flow-Through Flume. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6926–6933

Costello DM, Hammerschmidt CR, Burton GA, 2016. Nickel Partitioning and Toxicity in Sediment during Aging: Variation in Toxicity Related to Stability of Metal Partitioning *Environ. Sci. Technol.* 50 (20): 11337-11345

Cozzoli, F, Gjoni V, Del Pasqua M, Hu Z, Ysebaert T, Herman PMJ, Bouma T, 2019. A process based model of cohesive sediment resuspension under bioturbators' influence. *Science of the Total Environment* 670: 18-30.

Cuny P, Cravp-Laureau C, Grossi V, Gilbert F, Militon C, 2011. Biodegradation of Hydrocarbons in Bioturbated Marine Sediments

de Deckere EMGT, van de Koppel J, Heip CR, 2000. The influence of *Corophium volutator* abundance on resuspension. *Hydrobiologia*, 426: 37-42.

de Deckere EMGT, Tolhurst J, de Brouwer JFC, 2001. Destabilisation of cohesive intertidal sediments by infauna. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53, 665–669.

Deforest DK, Meyer JS, 2015. Critical review: toxicity of dietborne metals to aquatic organisms. *Environmental Science and Technology*, 45: 1176-1241.

De Jonge M, Dreesen F, De Paepe J, Blust R and Bervoets , 2009. Do Acid Volatile Sulfides (AVS) influence the accumulation of sediment-bound metals to benthic invertebrates under natural field conditions. *Enviro. Sci. Technol.*, 43, 4510-4516.

De Jonge M, Blust R and Bervoets L, 2010. The relation between Acid Volatile Sulfides (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates : implications of feeding behavior and ecology. *Environmental Pollution* 158, 1381-1391

- De Jonge M, Eyckmans M, Blust R, Bervoets L, 2011. Are accumulated sulfide-bound metals metabolically available in the benthic oligochaete *Tubifex tubifex*? *Environmental science & technology* 45, 3131-3137.
- De Jonge M, Teuchies J, Meire P, Blust R, Bervoets L, 2012. The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. *Water research* 46: 2205-2214.
- De Lange HJ, De Wit CCF, Harmsen J, Koelmans AA, 2006a. Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A. Een literatuurstudie naar processen. Wageningen, Alterra, Alterra rapport 1404, ISSN 1566-7197.
- De Lange HJ, Harmsen J, Koelmans AA, 2006b. Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport B. Beoordelingsstrategie om nalevering te meten. Wageningen, Alterra en Wageningen Universiteit, Alterra rapport 1405, ISSN 1566-7197.
- Derrien M, Shin KH, Hur J, 2019. Biodegradation-induced signatures in sediment pore water dissolved organic matter: Implications from artificial sediments composed of two contrasting sources. *Science of the Total Environment*, 694, 133714.
- Diamond ML, Mackay D, Corentt RJ, Chant L, 1990. A model of the exchange of inorganic chemicals between water and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 713-722.
- Dillard S, 2008. Resuspension events and seabed dynamics in the Neuse River Estuary, NC. MSc. Thesis, East Carolina University, p. 131.
- Ding J, Cheng Y, Hua Z, Yuan C, Wang X, 2019. The effect of Dissolved Organic Matter (DOM) on the release and distribution of endocrine disrupting chemical (EDCs) from sediment under hydrodynamic forces, a case study of bisphenol A (BPA) and nonylphenol (NP). *Int. Journal Environ. Res Public Health*, 16 (10):1724.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, Redmond MS, 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9 (12): 1487-1502.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT, 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science & Technology*, 26, 96-101.
- Di Toro DM, Allen HE, Bergman HL, Meyer JS, Paquin PR, Santore RC. 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environ Toxicol Chem.* 20(10):2383-2396.
- Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Meers E, Tack FM, 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the total environment*, 407: 3972-3985.

Dzombak DA, Morel FMM. 1990. Surface complexation modeling : Hydrous ferric oxide. New York: Wiley.

EC (2004) European Union System for the Evaluation of Substances 2.0 (EUSES 2.0). Prepared for the European Chemicals Bureau by the National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands (RIVM Report no. 601900005).

ECHA, 2006. REACH regulation, EC 1907/2006.

ECHA, 2017. Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment. Chapter R.11: PBT/vPvB assessment. Version 3.0, June 2017.

EFSA PPR (2013) (EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues), Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. EFSA Journal 2013;11(7):3290, 268 pp. doi:10.2903/j.efsa.2013.3290..

EFSA, 2015. Scientific Opinion on the effect assessment for pesticides on sediment organisms in edge-of-fields surface water. EFSA panel on Plant Protection Products and their Residues. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy.

Farley KJ, Rader KJ, Miller BE, 2008. Tableau Input Coupled Kinetics Equilibrium Transport (TICKET) model. Environ. Sci. Technol.42, 838-844.

Farley KJ, Carbonaro RF, Fanelli CJ, Costanzo R, Rader KJ, Di Toro DM.,2011. Ticket-uwm: A coupled kinetic, equilibrium, and transport screening model for metals in lakes. Environ Toxicol Chem. 30(6):1278-1287.

Fettters KJ, Costello DM, Hammerschmidt CR, Burton Jr GA, 2016. Toxicological effects of short-term resuspension of metal-contaminated freshwater and marine sediments. Environmental toxicology and chemistry 35 (3): 676-686.

Fletcher R, Welsh P, Fletcher T, 2008. Guidelines for identifying, assessing and managing contaminated sediments in Ontario: An integrated approach. Ontario Ministry of the Environment.

Förstner U, 2002. Sediments and the European water framework directive. J. Soils Sediments 2: 54.

Gasiorowski M. 2008. Deposition rate of lake sediments under different alternative stable states. Geochronometrica, 2008.

Ghattas AK, Fischer F, Wick A, Ternes TA, 2017. Review: Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. Water Research 116, 268-295

Glorius S, Kotterman M, Schobben JHM, 2010, Risico's van kwik in het Zwarte Water; studie naar de relatie tussen gehalten in zwevend stof en waterbodem. IMARES rapport C153/10.

Gomez-Eyles JL, Jonker MTO, Collins CD, Hodson ME, 2012. Passive samplers provide a better prediction of PAH bioavailability to earthworms and plants than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions. *Environmental Science and Technology* 46 (2),962-969.

Guo G, Yuan T, Wang W, Li D, Wang J, 2011. Effect of aging on bioavailability of copper on the fluvo aquatic soil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8: 715-722.

Hamer K, Karius V, 2005. Tributyl release from harbor sediments- modelling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven. *Marine pollution bulletin*, 50, 980-992.

Hoffmann T, Erkens G, Cohen KM, Houben P, Seidel J, Dikau R. 2007. Holocene floodplain sediment storage and hillslope erosion within the Rhine catchment. *The Holocene*, 17(1).

Hou D, He J, Lü C, Ren L, Fan Q, Wang J, Xie Z, 2013. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 93: 135-144.

ISO/TS 16751, 2018. Soil quality: Environmental availability of non-polar organic compounds-Determination of the potential bioavailable fraction and the non-bioavailable fraction using a strong adsorbent or complexing agent.

Jones RP, Hassan SM, Rodgers Jr JH, 2008. Influence of contact duration on sediment-associated copper fractionation and bioavailability. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71: 104-116.

Jonker MTO, Koelmans AA, 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment mechanistic considerations. *Environmental Science and Technology*. 36 (17), 3725-3734.

Jonker MTO, Sinke AJC, Brils JM, Koelmans AA ,2003. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment: Unresolved complex? *Environmental Science and Technology*. 37 (22), 5197-5203.

Jonker MTO, Koelmans AA, 2001. Polyoxymethylene Solid Phase Extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environmental Science and Technology* 35 (18), 3742-3748.

Jonker MTO, 2012. What is causing biomagnification of persistent hydrophobic organic chemicals in the aquatic environment? *Environmental Science and Technology*. 46, 110-111.

Josefsson S, Leonardsson K, Gunnarsson JS and Wiberg K, 2010. Bioturbation-Driven Release of Buried PCBs and PBDEs from Different Depths in Contaminated Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 44: 7456-7464.

Kalnejais LH, Martin WR, Signall RP, Bothner MH, 2007. Role of sediment resuspension in the remobilization of particulate-phase metals from coastal sediments. *Environmental Science and Technology*, 41(7), 2282-2288.

Kalnejais LH, Martin WR, Bothner MH, 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Marine Chemistry*, 121(1-4), 224-235.

Kalnejais LH, Martin WR, Bothner MH, 2015. Porewater dynamics of silver, lead and copper in coastal sediments and implications for benthic metal fluxes. *Science of the Total Environment* 517: 178-194.

Kortenkamp A, Ermler S, Scholze M, Faust M, Backhaus T, Posthuma L, De Zwart D, Focks A, Baveco H, Van Gils J, 2018. Common assessment framework for HRA and ERA higher tier assessments including fish and drinking water and multi-species ERA via SSD, population-level ERA via IBM and food web vulnerability ERA. Deliverable D18.1 EU-project Solutions.

Kwok KWH, Batley GE, Wenning RJ, Zhu L, Vangheluwe M, Lee S, 2014. Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving sediment management. *EnvironSci Pollt Res*, 21, 17-27.

Lee BG, Lee JS, Luoma SN, Choi HJ, Koh CH, 2000a. Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environmental science & technology* 34: 4517-4523.

Lee JS, Lee BG, Luoma SN, Choi HJ, Koh CH, Brown CL 2000. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Environmental science & technology* 34:4511-4516.

Le Hir P, Monbet Y and Orvain F, 2007. Sediment erodability in sediment transport modelling: can we account for biota effects? *Continental Shelf Research*, 27, 116-1142.

Liu HH, Bao LJ, Zhang K, Xu SP, Wu FC and Zeng EY, 2013. Novel Passive Sampling Device for Measuring Sediment-Water Diffusion Fluxes of Hydrophobic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 47: 9866-9873.

Liu HH, Bao LJ and Zeng EY, 2014. Recent advances in the field measurement of the diffusion flux of hydrophobic organic chemicals at the sediment-water interface. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 54: 56-64.

Lofts S, Tipping E, Lawlor AJ, Shotbolt L, 2013. An intermediate complexity dynamic model for predicting accumulation of atmospherically deposited metals (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) in catchment soils: 1400 to present. *Environmental Pollution*, 180, 236-245.

Lofts S and Walker L, 2016 IDMM-ag v3: an improved model for prediction of metal concentrations in soils and receiving waters of agricultural catchments. Lancaster, NERC/Centre for Ecology and Hydrology, 53pp. (CEH Project no. C04709) (Unpublished).

Lin YC, Chang-Chien GP, Chiang PC, Chen WH, Lin YC, 2013. Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine pollution bulletin* 76: 266-275.

Mackay D. 1979. Finding fugacity feasible. *Environ Sci Technol.* 13(10):1218-1223.

Mackay D. 1991. *Multimedia environmental models : The fugacity approach.* Chelsea, Michigan: Lewis Publishers.

Mackay D, Paterson S. 1991. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A level iii fugacity model. *Environ Sci Technol.* 25(3):427-436.

Mahony JD, Di Toro DM, Gonzalez AM, Curto M, Dilg M, De Rosa LD, Sparrow LA, 1996. Partitioning of metals to sediment organic carbon. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15: 2187-2197.

Meijer M-L, de Haan MW, Breukelaar AW and Buiteveld H, 1990. Is reduction of the benthivorous fish an important cause of high transparency following biomanipulation in shallow lakes? *Hydrobiol.* 200: 303-315. Ministerie van Infrastructuur & Milieu – DG Water (2010). *Handreiking Beoordelen Waterbodems.* 4 november 2010.

Moermond CTA, Verbruggen EMJ, 2012. An Evaluation of Bioaccumulation Data for Hexachlorobenzene to Derive Water Quality Standards According to the EU-WFD Methodology. *Int. Environ. Ass. Man.* 9(1): 87-97.

Muijs B, Jonker MTO, 2011. Assessing the Bioavailability of Complex Petroleum Hydrocarbon Mixtures in Sediments. *Environmental Science and Technology* 45, 3554-3561.

Mustajarvi L, Eek E, Cornelissen G, Eriksson-Wiklund AK, Undeman E and Sobek A, 2017. In situ benthic flow-through chambers to determine sediment-to-water fluxes of legacy hydrophobic organic contaminants. *Environ. Pollut.* 231: 854-862.

Naes K, Bakke T, Sternbeck J, Verta M, 2001. Organochlorines in marine sediments, mobility and bioavailability. Report to the Nordic Council of ministers, 66 P.

Nakhone LN, Young SD, 1993. The significance of (radio-) labile cadmium pools in soil. *Environmental Pollution*, 82(1): 73-7.

Norwegian Environmental Agency, 2018. Risk assessment of contaminated sediments; guidelines.

Osté L, 2016. PCB's in the sediment discharge test. The relationship between sediment and biota. Deltares report 1220101-005.

Peng JF, Song YH, Yuan P, Cui XY, Qiu GL, 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of hazardous materials* 161: 633-640.

Parsons, 2020. Impact of sorption to dissolved organic matter on the bioavailability of organic chemicals. In *Bioavailability of Organic Chemicals in Soil and Sediment*, Hdb Env Chem (Jose Julio Ortega-Calvo and John Robert Parsons, eds.).

Peijnenburg WJGM, 2020. Implementation of bioavailability in prospective and retrospective risk assessment of chemicals in soils and sediments. In *Bioavailability of Organic Chemicals in Soil and Sediment*, Hdb Env Chem (Jose Julio Ortega-Calvo and John Robert Parsons, eds.).

Peijnenburg WJGM, Teasdale PR, Reible D, Mondon J, Bennet WW, Campbell GC, 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: state of the science for metals. *Integrated Environ. Assessment and Management*, 10 (2), 179-196.

Peterson GS, Ankley GT, Leonard EN, 1996. Effect of bioturbation on metal sulfide oxidation in surficial freshwater sediments, 1996. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), 2147-2155.

Rader KJ, Carbonaro RF, van Hullebosch ED, Baken S, Delbeke K, 2019. The fate of copper added to surface water: field, laboratory and modeling studies. *Environ. Toxicol. Chem.*, 38 (7), 1386-1399.

Radder AC, 1979. Onderzoek zwevend-sediment transport in rivieren. Technische hogeschool Delft, Afdeling Civiele Techniek, Vakgroep Vloeistof mechanica. Intern rapport N° 8-79.

Rainbow PS, 2007. Trace metal bioaccumulation: models, metabolic activity and toxicity. *Environ. Int* (33 (4): 576-582.

Reid BJ, Stokes JD, Jones KC, Semple KT, 2000. Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability. *Environmental Science and Technology* (34) (15) 3174-3179.

Saarse L, 2015. Cyclic sedimentation pattern in Lake Veetka, southeast Estonia: a case study. *Geologos* 21(1).

Sakaguchi I. (2018) Fick's Law. In: White W. (eds) *Encyclopedia of Geochemistry*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham

Santore RC, Di Toro DM, Paquin, PR, Allen HE, Meyer JS, 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and *Daphnia*. *Environ. Toxicol. Chem*, 20, 2397-2402

Schmidt JC, Rubin DM, Ikeda H. 1993. Flume simulation of recirculating flow and sedimentation. *Water Resources Research* 29(8), 2925-2939.

Simpson SL, Batley GE, 2003. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing of iron (II)-rich estuarine pore waters and whole sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22: 424-432.

Simpson SL, Batley GE, 2007. Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3: 18-31.

Simpson SL, Batley GE, 2016. *Sediment quality assessment. A practical guide.* CSIRO publishing.

Simpson SL, Ward D, Strom D, Jolley DF, 2012. Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*. *Chemosphere*, 88: 953-961.

Sondergaard, M., J.P. Jensen, & E. Jeppesen, 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 506-509, 135-145.

Sutherland TF, Petersen SA, Levings CD, Martin AJ, 2007. Distinguishing between natural and aquaculture-derived sediment concentrations of heavy metals in the Broughton Archipelago, British Columbia. *Marine pollution bulletin* 54: 1451-1460

Ter Laak TL, Agbo SO, Barendregt A, Hermens JLM, 2006. Freely dissolved concentrations of PAHs in soil pore-water: Measurements via Solid Phase Extraction and consequences for soil tests. *Environmental Science and Technology* 40 (4), 1307-1313.

Teunen L, Belpaire C, Dardenne F, Blust R, Covaci A, Bervoets L, 2017. Veldstudie naar de monitoring van biota in het kader van de rapportage van de chemische toestand voor de Kaderrichtlijn Water 2015-2016. In opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM).

Teunen L, Belpaire C, Dardenne F, Blust R, Covaci A, Bervoets L, 2018. Veldstudie naar de monitoring van biota in het kader van de rapportage van de chemische toestand voor de Kaderrichtlijn Water 2016-2017. In opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM).

Teunen L, Belpaire C, Dardenne F, Blust R, Covaci A, Bervoets L, 2019. Veldstudie naar de monitoring van biota in het kader van de rapportage van de chemische toestand voor de Kaderrichtlijn Water 2017-2018. In opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM).

Tipping E. 1994. Wham--a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput Geosci.* 20(6):973-1023.

- Tipping E, Hurley MA. 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim Cosmochim Acta*. 56(10):3627-3641.
- Tockner K, Uehlinger U, Robinson CT, Siber R, Tonolla D, Peter FD, 2009. European Rivers. In: Gene E. Likens, (Editor) *Encyclopedia of Inland Waters*. volume 3, pp. 366-377 Oxford: Elsevier.
- Tonkin JW, Balistrieri LS, Murray JW, 2004. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Appl Geochem*. 19(1):29-53.
- Trivedi P, Axe L, 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environmental science & technology*, 34(11): 2215-2223.
- Van Den Berg GA, Loch JP, Van Der Heijdt LM, Zwolsman JG, 1998. Vertical distribution of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river Meuse in the Netherlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 (4): 758-763.
- Van der Heijden SA, Jonker MTO, 2009. PAH bioavailability in field sediments: Comparing different methods for predicting in situ bioaccumulation. *Environmental Science and Technology* 43 (10), 3757-3763.
- Verbruggen EMJ, van Herwijnen R, Smit CE, 2015. Derivation of a water-based quality standard for secondary poisoning of mercury. RIVM Letter report 2015-0058.
- Viana P, Yin K, Rockne K, 2018. Comparison of direct benthic flux to ebulliation-facilitated flux of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals measured in the field. *Journal of Soils and Sediments*, 18: 1729-1742.
- Wang B, Xu X, Chen X, Ji F, Hu B, 2017. Extraction techniques using isopropanol and Tenax to characterize polycyclic aromatic hydrocarbons bioavailability in sediment. *Science of the Total Environment*, 579, 238-244.
- Watson SJ, Cade-Menun BJ, Needoba J, Peeterson TD, 2018. Phosphorous forms in sediments of a river dominated estuary. *Front. Mar.Sci.*, 4 september 2018.
- Webb RS, Webb III T, 1988: Rates of sediment accumulation in pollen cores from small lakes and mires of eastern North America. *Quaternary Research* 30, 284-297.
- WFD, 2000. Water Framework Directive 200/60/EC. European Commission
- Wrede A, Beermann J, Dannheim J, Gutow L and Brey T, 2018. Organisms functional traits and ecosystem supporting services- a novel approach to predict bioirrigation. *Ecological Indicators* 91, 737-743.

Yang Y, Zhang J, Liu L, Wang G, Chen M, Zhang Y, Tang X, 2020. Experimental study on phosphorus release from sediment with fresh-water snail (*bellamya aeruginosa*) bioturbation in eutrophic lakes. *Journal of soils and sediments*, 20, 2526-2536.

Yu KC, Tsai LJ, Chen SH, Ho ST, 2001. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research* 35 (10): 2417-2428

Zhang C, Yu ZG, Zeng GM, Jiang M, Yang ZZ, Cui F, Zhu MY, Shen LQ, Hu L, 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international* 73: 270-281

Zhong H, Kraemer L, Evans D, 2012. Effects of aging on the digestive solubilization of Cu from sediments. *Environmental pollution* 164: 195-203.

Zhu HW, Wang DZ, 2014. Relative roles of resuspended particles and pore water in release of contaminants from sediment. *Water Science and Engineering*.