

Werkdocument RIKZ/95.137x

ZWEVEND STOF BEMONSTERING

Auteur: P.F.Heesen
Datum: April 1995

INHOUDSOPGAVE

| | |
|--|-----|
| 1. Problematiek rond de bemonstering van zwevend stof. | -1- |
| 2. Normaliseren naar standaard zwevend stof | -2- |
| 3. Opzet experiment | -6- |
| Literatuur | -8- |
| Bijlage: De standaardisering van de (water)bodem. | -9- |

1. Problematiek rond de bemonstering van zwevend stof.

Bij het Rijksinstituut voor Kust en Zee wordt op twee verschillende manieren zwevend stof bemonsterd. De eerste manier is filtratie van oppervlaktewater (meestal 1 liter) over een $1\mu\text{m}$ glasfiberfilter. Hiermee wordt de concentratie aan zwevend stof in water bepaald. De tweede manier is het enige uren centrifugeren van water m.b.v. een doorstroomcentrifuge. Het hiermee verzamelde zwevend stof wordt onderworpen aan een chemische analyse.

De concentraties aan microverontreinigingen in zwevend stof kunnen gebruikt worden voor de beschrijving van de toestand van een gebied, voor het volgen van de veranderingen in de tijd (trenddetectie) en voor normtoetsing. Een mogelijk probleem bij het gebruik van de getallen is dat deze niet zijn genormaliseerd. Het ligt voor de hand dat normalisatie dient plaats te vinden, dit wordt immers ook gedaan bij het zwevend stof en sediment voor de zoete wateren. In hoofdstuk 2 wordt hier dieper op ingegaan.

De gehalten aan zwevend stof en de concentraties microverontreinigingen in zwevend stof worden in de praktijk ook gebruikt voor vrachtberekening. Het zwevend stof meetnet is hier echter niet voor ontworpen. Bij het gebruik van de getallen uit dit zwevend stof meetnet doen zich er daarom twee moeilijkheden.

1) Ten eerste is er een verschil in de bemonstering van het zwevend stof voor de bepaling van het zwevend stof gehalte (filtratie) en voor de bepaling van de concentraties aan microverontreinigingen in zwevend stof (centrifuge).

Dit geeft een verschil in de fysische samenstelling van het bemonsterde materiaal. Bedenk dat het met een centrifuge niet mogelijk is om echt zwevend materiaal te verzamelen, terwijl dat met een filter wel kan. Het zwevend stof dat met de doorstroomcentrifuge is verzameld is gedefinieerd als 'het materiaal dat in de doorstroomcentrifuge is achtergebleven' en niet als 'het materiaal dat op een $1\mu\text{m}$ glasfiberfilter achterblijft'. Of dit verschil in zwevend stof nadelig kan uitpakken bij de vrachtberekeningen is niet duidelijk.

2) De bemonstering van het zwevend stof d.m.v. centrifugeren en filtratie worden op verschillende tijdstippen uitgevoerd. Op het eerste gezicht is het logisch om er naar te streven deze bemonsteringen op hetzelfde moment te laten plaatsvinden om een zo nauwkeurig mogelijk voorspelling van de vrachten te kunnen doen.

Als echter ook de natuurlijke variatie van het zwevend stof en de concentraties aan microverontreinigingen daarin in ogenschouw worden genomen kan een heel ander beeld ontstaan. Zo is de natuurlijke variatie van het PCB-gehalte in zwevend stof ongeveer 25% (Smedes, 1993). Voor het zwevend stof gehalte is de situatie veel erger, de natuurlijke variatie kan gemakkelijk 50% bedragen. Het is duidelijk dat de vrachtberekeningen veel meer beïnvloed worden door het toevallige zwevend stof gehalte dan door de concentraties microverontreinigingen

in het zwevend stof. Om de variatie in het zwevend stof gehalte verder te onderzoeken is in 1994 op een aantal bemonsteringslocaties voor, halverwege en na het centrifugeren ook een watermonster genomen ter bepaling van het zwevend stof gehalte (filtratie). In onderstaande tabel zijn de resultaten samengevat. Uit deze tabel blijkt dat in een tijdsbestek van enkele uren het zwevend stof gehalte gemakkelijk met tientallen procenten verandert! Het heeft voor vrachtberekeningen daarom geen enkele zin om tijdens het centrifugeren het zwevend stof gehalte op discrete tijdstippen te bepalen.

| Zwevend stof gehalte voor, halverwege, en na de centrifuge in de bemonsteringen van 1994. Seizoen 1=februari, 2=mei, 3=augustus, 4=november | | | | | | | |
|--|---------|---------------------|------------|-----|---------|---------|--------|
| Locatie | seizoen | Zwevend stof (mg/l) | | | gemidd. | st.dev. | % V.C. |
| | | voor | halverwege | na | | | |
| WS100 | 1 | 119 | 102 | 56 | 92 | 33 | 35 |
| | 2 | 36 | 37 | 14 | 29 | 13 | 45 |
| WS130 | 1 | 107 | 97 | 78 | 94 | 15 | 16 |
| | 2 | 47 | 48 | 35 | 43 | 7 | 17 |
| WS160 | 1 | 48 | 54 | | 51 | 4 | 8 |
| | 2 | 11 | 10 | 18 | 13 | 4 | 34 |
| NZRNW10 | 1 | 12 | 13 | 14 | 13 | 1 | 8 |
| | 3 | 4 | 4 | 5 | 4 | 1 | 13 |
| WZ60 | 1 | 92 | 91 | 73 | 85 | 11 | 13 |
| | 2 | 21 | 34 | 10 | 22 | 12 | 55 |
| WZ420 | 1 | 158 | 411 | 84 | 218 | 171 | 79 |
| | 2 | 62 | 84 | 63 | 70 | 12 | 18 |
| WZ590 | 1 | 164 | 139 | 94 | 132 | 35 | 27 |
| | 2 | 54 | 58 | 112 | 75 | 32 | 43 |
| ED155 | 1 | 59 | 45 | 31 | 45 | 14 | 31 |
| | 2 | 110 | 109 | 156 | 125 | 27 | 21 |

2. Normaliseren naar standaard zwevend stof

Bij sedimenten blijkt de bindingscapaciteit, en daarmee de concentraties aan microverontreinigingen in het sediment, af te hangen

van de deeltjes-grootte verdeling en de (geochemische) samenstelling van de deeltjes. Het is aannemelijk dat dit ook voor zwevend stof geldt, zwevend stof is immers nog niet bezonken sediment en zal qua chemische en fysische eigenschappen overeenkomsten met sediment vertonen. Het zwevend stof kan, voor wat de deeltjesgrootte verdeling en de geochemische samenstelling betreft, in tijd en ruimte variëren. T.b.v. normtoetsing en geografische vergelijking van verontreinigingen in zwevend stof lijkt het daarom belangrijk om de concentraties aan microverontreinigingen in het zwevend stof te normeren.

Hoe normalisatie precies in zijn werk zou moeten gaan is niet duidelijk. Er zijn verschillende manieren waarop genormaliseerd kan worden. Hieronder volgt een opsomming van een aantal mogelijkheden (RWS, 1989; WL: 1992):

- 1) vergelijking met conservatieve elementen
- 2) afscheiden van deeltjesgrootte fractie
- 3) extrapolatie van concentraties naar 50 massa% (t.o.v. totaal aan monster) van een bepaalde (fijne) fractie
- 4) vergelijking met een standaard medium

Optie 1:

Deze optie is vooral interessant als blijkt dat vooral de zeer kleine deeltjes verantwoordelijk zijn voor de binding van microverontreinigingen en optie 2 niet werkt omdat het praktisch moeilijk is om voldoende materiaal van de kleine deeltjesfracties te verzamelen voor een chemische analyse. Mogelijke (conservatieve) parameters zijn aluminium, lithium, ijzer en mangaan. De twee geochemische parameters ijzer en mangaan hebben net als organisch stof invloed op de bindingscapaciteit van microverontreinigingen aan sediment (en dus zwevend stof). Aluminium en lithium blijken goed te correleren met de fijne fractie in het sediment en kunnen dus voor het deeltjesgrootte effect corrigeren (JMG, 1994; Loring en Windom). Mogelijk zijn deze ook te gebruiken voor zwevend stof. Wel moet worden opgemerkt dat de gebruikte onsluitingsmethode bij de bepaling van aluminium, welke van laboratorium tot laboratorium kan verschillen, invloed heeft op de afsnede (grafiek concentratie microverontreiniging-aluminium) waardoor de normalisatie in negatieve zin wordt beïnvloed (Smedes, 1994).

Optie 2:

Deze optie wordt in het Joint Monitoring programme toegepast voor sediment. Daarbij worden sedimenten gezeefd over een 63µm zeef. De fractie <63µm wordt geanalyseerd op microverontreinigingen. Deze normalisatie alleen kan echter onvoldoende zijn. Er blijft namelijk nog steeds een afhankelijkheid bestaan tussen de concentraties in de fractie <63 µm en de deeltjesgrootte verdeling in deze fractie (WL, 1992, blz 8). Er dient dus verder te worden genormaliseerd. Misschien moet een nog fijnere fractie worden genomen of moeten andere geochemische parameter bij de normalisatie worden betrokken. Het nadeel

van deze methode voor sediment is de hoeveelheid die nodig is om voldoende van de fractie $<63 \mu\text{m}$ te verkrijgen. Voor zwevend stof kan dit ook een probleem zijn omdat bij een bemonstering over het algemeen weinig zwevend stof wordt verzameld (afhankelijk van de locatie). Een groot gedeelte van het zwevend stof is echter wel kleiner dan $63 \mu\text{m}$.

Optie 3:

Deze optie komt niet in aanmerking voor zwevend stof. De belangrijkste reden hiervoor is de hoge kosten. Er moeten namelijk meerdere monsters per locatie worden genomen omdat a) er een zo groot mogelijke spreiding in het gehalte van deeltjes kleiner dan een bepaalde diameter (in μm) moet zijn en b) omdat de regressie niet door de oorsprong gaat. Dit laatste is natuurlijk geen goed argument als de asafsnede gebieds-onafhankelijk blijkt te zijn. Wanneer bij deze normalisatie methode voor 50 massa% van de deeltjes $<16\mu\text{m}$ zou worden gekozen valt er verder tegen dit laatste argument in te brengen dat de fout die wordt gemaakt door verschil in asafsnede van de verschillende zwevend stof monsters klein zal zijn. Het lijkt er namelijk op dat de samenstelling van zwevend stof dicht in de buurt van $50\%<16\mu\text{m}$ ligt. Dit blijkt uit een dataset van de directie Zeeland (Directie Zeeland, 1994) welke een bemonsteringsronde omvat in september-oktober 1992 van een vijftal locaties op de Oosterschelde en een vijftal locaties op de Noordzee in de stroomgeulen voor de Oosterscheldemond.

Optie 4:

Deze optie is een variant op optie 3. Een voorbeeld hiervan is de standaard terrestrische bodem en zoete waterbodem ontwikkeld door VROM in samenwerking met V&W (WL, 1992; stoffen en normen 1993-1994). De normalisering van de (water)bodem wordt in de bijlage uitgelegd en houdt in dat er wordt genormaliseerd op een deeltjesgrootte fractie en organisch stof. Deze standaard is niet aanvaard voor de zoute waterbodems (Duijts, 1990). Bij het RIZA wordt eenzelfde aanpak voor het zwevend stof in de zoete wateren gebruikt. Hierbij wordt een standaard zwevend stof bij 40 gewichts procenten lutum en 20 gewichtsprocenten organisch stof gedefinieerd. Dit zijn gemiddelde waarden die gevonden worden in een aantal zoete wateren zoals de Rijn en veengebieden.

In een onderzoek naar de normering van marine sedimenten (WL, 1992) is gebleken dat toepassing van het standaard bodem concept voor metalen in de zoute waterbodem (bij 25% lutum en 10% organisch stof) de concentraties nog steeds afhankelijk zijn van de deeltjesgrootte verdeling van het totale monster. Het ging hier om sedimenten uit het westelijk deel van de Waddenzee. Bovendien bleken er relatief grote verschillen tussen locaties in een gebied die een globaal gelijke verontreinigingsgraad heeft. Misschien moet er op een andere manier of op meer dan twee parameters genormaliseerd worden. Hierbij moet worden opgemerkt dat wanneer men naast organisch stof een conservatief element zoals aluminium of ijzer bij de normering betreft, deze conservatieve elementen waarschijnlijk niet veel zullen bijdrage aan de normering.

Dat komt omdat de concentratie van deze elementen afhankelijk blijken te zijn van het organisch stof gehalte. De normering van zoute waterbodems voor organische microverontreinigingen is overigens goed mogelijk.

Op bovenstaande manieren zou zwevend stof genormaliseerd kunnen worden. Er moet echter eerst worden bepaald of de concentraties afhangen van de samenstelling (deeltjesgrootte verdeling en/of geochemische parameters) van het zwevend stof. Als dit bevestigend kan worden beantwoord kunnen de volgende vragen worden gesteld:

- 1) is het mogelijk om te normaliseren op een bepaalde fractie?
- 2) zijn er geochemische parameters die correleren met deze fractie en/of die geschikt zijn om op te normaliseren (lithium, ijzer, organisch stof...)?
- 3) zijn formules 1 en 2, met eventueel andere waarden voor %lutum en %organisch stof, of met eventueel een andere of een extra parameter, te gebruiken voor de standaardisering van het zwevend stof?
- 4) is het zinvol om te normaliseren: maakt het veel uit en wat zijn de extra kosten?

Er is weinig literatuur dat ingaat op de problematiek van het bemonsteren van zwevend stof in zoute wateren. Er zijn twee datasets die nuttig kunnen zijn voor het onderzoek naar de bemonstering van zwevend stof. Eén dataset is afkomstig uit een notitie van de directie Zeeland (Directie Zeeland, 1994) en de andere is de dataset van het zwevend stof meetnet van het RIKZ.

De dataset van de directie Zeeland omvat een bemonsteringsronde in september-oktober 1992 van een vijftal locaties op de Oosterschelde en een vijftal locaties op de Noordzee in de stroomgeulen voor de Oosterscheldemond. De bemonsteringen zijn uitgevoerd met een doorstroomcentrifuge en de analyses waren uitgevoerd door ALcontrol, een milieulaboratorium te Raamsdonksveer. Na voorbereiding met waterstofperoxyde en zoutzuur werd met behulp van een sedigraaf de deeltjesgrootte fracties $\%<2\mu\text{m}$, $\%<16\mu\text{m}$ en $\%<63\mu\text{m}$ bepaald. Het volgende werd vastgesteld:

-Het gemiddelde organisch stof gehalte op de 10 locaties is $9 \pm 2\%$ (std) en het gemiddelde lutum gehalte ($\%<2\mu\text{m}$) is $24 \pm 8\%$. Dit komt overeen met de standaard bodem (...).

-Het gemiddelde $\%<16\mu\text{m}$ gehalte is $46 \pm 9\%$.

-Het gemiddelde $\%<63\mu\text{m}$ bedraagt $54 \pm 7\%$.

-Het gemiddelde $\%>63\mu\text{m}$ bedraagt maximaal $12 \pm 6\%$.

(= $100 - \% \text{calciet} - \% \text{organische stof} - \%<63\mu\text{m}$)

-Er zijn correlaties berekend tussen microverontreinigingen en de parameters kalk, ijzer, organisch stof, gloeirest, droge stof, en deeltjesgrootte fractie (cumulatief en normaal). Deze correlaties zijn berekend door de dataset in tweeën te spitsen; de Oosterschelde en de Noordzee. Er is geen duidelijke relatie tussen de

deeltjesgrootteverdeling en concentraties aan microverontreinigingen. -er blijken relaties te bestaan tussen het ijzergehalte en de concentraties aan microverontreinigingen. N.b. microverontreinigingen in sediment zijn voornamelijk geadsorbeerd aan kleimineralen, ijzer- en mangaan-hydroxides, en aan organische stof (JMG, 1994).

Bij de zwevend stof dataset uit de jaren 1989-1992 werden geen duidelijke relaties gevonden tussen het organisch koolstof gehalte en de concentraties aan cadmium, fluorantheen, en PCB153 op de afzonderlijke bemonsteringslocaties.

Op basis van bovenstaande waarnemingen zou je kunnen afleiden dat het deeltjesgrootte effect niet zo'n grote rol speelt bij het zwevend stof. Er is echter nog maar een beperkte hoeveelheid informatie voorhanden zodat nog geen harde conclusies kunnen worden getrokken. Bovendien zal een verband tussen de deeltjesgrootte verdelingen of organisch koolstofgehalte en concentraties worden vertroebeld door covariabelen zoals temperatuur, golfhoogte, primaire productie enz. Om de materie verder te onderzoeken is in het volgende hoofdstuk een onderzoekje geformuleerd.

3. Opzet experiment

Bij de bemonstering begin februari 1995 zal van alle 9 bemonsteringslocaties een gedeelte van het zwevend stof monster vanuit Haren naar Middelburg worden gebracht. Het gaat om maximaal 5 gram materiaal. Mogelijk zou ook met minder kunnen worden gewerkt in het geval er erg weinig is bemonsterd (Noordzee). In Middelburg worden van de 9 monsters de deeltjesgrootte verdelingen bepaald m.b.v. de Sedigraaf (range: ≈ 1 tot $\approx 60 \mu\text{m}$). We zijn daarbij vooral geïnteresseerd in $\% < 2 \mu\text{m}$ en $\% < 16 \mu\text{m}$ en als het mogelijk is ook in $\% < 63 \mu\text{m}$. De bepaling met de Malvern zou ook goed zijn maar deze is momenteel nog niet operationeel voor het meten van de fijne fracties ($< 16 \mu\text{m}$). Om ook de variabiliteit in de deeltjesgrootte verdeling in de tijd te onderzoeken zou ook in volgende bemonsteringsronden de deeltjesgrootte verdeling kunnen worden bepaald. De meest geschikte periode om de deeltjesgrootteverdeling te bepalen lijkt de winter en de herfst (bemonstering 1 en 4) omdat er in de lente en zomer interferentie is met de algenbloei.

Mocht na dit experiment een duidelijke deeltjesgrootte effect worden waargenomen dan zou de bepaling van de deeltjesgrootte verdeling in het vervolg voor elke bemonstering kunnen plaats vinden. Daarnaast zou eventueel een tweede experiment kunnen worden gestart waarbij de concentraties aan microverontreinigingen in verschillende fracties worden gemeten. Het doel hiervan is om het deeltjesgrootte effect verder te onderzoeken en een eventuele normalisatie goed te onderbouwen. Aanbevelingen voor de opzet van zo'n vervolg onderzoek zijn:

Aanbevelingen

1) Verzamel zwevend stof:

Laat op een aantal locaties één of enkele malen in een bepaalde periode de doorstroomcentrifuge extra lang bemonsteren. Geschikte locaties zijn ED155 en WS130, waar over het algemeen hoge concentraties aan zwevend stof worden gevonden. De bemonstering zou het best in de winter kunnen worden uitgevoerd i.v.m. hogere concentraties en beperkte algenbloei ten opzichte van de andere seizoenen.

2) Scheid het zwevend stof in fracties:

In het laboratorium te Haren worden de monsters m.b.v. doekfilters in verschillende fracties gescheiden, bijvoorbeeld de fracties $<16\mu\text{m}$ en $<63\mu\text{m}$. Een voorwaarde voor deze scheiding is dat er dan minimaal ongeveer 1 kg aan droge zwevend stof (≈ 3 kg nat gewicht) beschikbaar is omdat anders de opbrengst voor de grotere fractie te laag is.

3) Bepaal de deeltjesgrootte verdeling:

In het laboratorium te Middelburg wordt de deeltjesgrootte verdeling bepaald van het oorspronkelijke monster en eventueel ook van de verschillende fracties. Hierbij moet worden opgemerkt dat zeven een fysische deeltjesgrootte scheiding geeft. Bij bepaling van de deeltjesgrootte verdeling krijgen we een "chemische" deeltjesgrootte verdeling (de bepaling wordt voorafgegaan door een chemische bewerking: waterstofperoxyde, aanzuren, en peptidase). Aangezien we bij de normalisatie geïnteresseerd zijn in de "chemische" deeltjesgrootte verdeling (vooropgesteld dat er een relatie bestaat tussen de "chemische" deeltjesgrootte verdeling en het aantal adsorptie plaatsen) zouden we van elke fractie apart de deeltjesgrootte verdeling kunnen bepalen.

4) Bepaal concentraties:

- in de verschillende fracties, en in het totaal kunnen vervolgens PAK's, PCB's en metalen worden gemeten.
- van macroscopische parameters zoals organisch stof.

Literatuur

Directie Zeeland, 1994,

Kwaliteit zwevend stof en bodemslib Oosterschelde, Ministerie van verkeer en waterstaat, Directie Zeeland, Notitie AXW-93.014

Duijts, H., 1990

Rapportage van het contaminantenonderzoek in het sediment van de Waddenzee in 1988, RWS, nota GWWS-90.010

Smedes, F., 1993

Zwevend stof meetnet, RIKZ, werkdocument GW10 93.610x

Smedes, F., 1994

Zeven voor een betere normalisering van contaminanten in het mariene milieu, RIKZ, Werkdocument RIKZ/IT-94.604x

IHE, 1989

De chemische kwaliteit van baggerspecie in de Westerschelde en de Zeeschelde tussen de Drempel van Krankeloon en de Sluissche Hompels, Deel 1: Tekst, Instituut voor Hygiene en Epidemiologie, Groep voor toegepaste ecologie.

JMG, 1994

Oslo and Paris commissions, Principles and methodology of the Joint Monitoring Programme, hoofdstuk A13, monitoring of sediment, p7/12

Loring, D.H. and H. Windom,

Regional applicability of Al and Li normalization procedures, Bedford institute of oceanography Dartmouth and Skidaway institute of oceanography

RWS, 1989

Contaminants in sediments of North sea and Wadden sea, GWWS-90.011

Stoffen en Normen, 1993-1994

Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid, 1993-1994, Differentiatie naar bodemtype, p.26-28, VROM

WL, 1992

Normering van marine sedimenten, Vertaling concentraties gemeten in fractie <math> < 63 \mu\text{m}</math> gecorrigeerd naar gehalten voor samenstelling standaardbodem, T537, Waterloopkundig Laboratorium

Bijlage: De standaardisering van de (water)bodem.

Bij de standaardisering van de (water)bodem dient de lutumfractie (fractie kleiner dan 2 µm) en het organisch stof¹ gehalte bekend te zijn.

De lutumfractie wordt hier gebruikt omdat de deeltjes in deze fractie het grootste oppervlak per massa-eenheid hebben waardoor ze vooral verantwoordelijk zijn voor de binding van microverontreinigingen. Bij cogenetische monsters zal de concentratie daarom toenemen met de toename van de lutumfractie (een evenwicht situatie wordt verondersteld).

De berekening voor metalen gaat volgens:

$$C_{\text{standaard}} = C_{\text{gemeten}} * \frac{a+b*25+c*10}{a+b*\%lutum+c*\%org.stof} \quad (1)$$

waarin:

- $C_{\text{standaard}}$ lutum) = gehalte in standaardbodem (bij 10% organisch stof en 25%
- C_{gemeten} = gemeten gehalte in bodem
- $\%lutum$ = gemeten % lutum in de bodem
- $\%org.stof$ = gemeten % organisch stof in de bodem
- a, b en c = constanten, afhankelijk van het metaal

De berekening voor organische microverontreinigingen gaat volgens:

$$C_{\text{standaard}} = C_{\text{gemeten}} * \frac{10}{\%org.stof} \quad (2)$$

- $C_{\text{standaard}}$ = gehalte in standaardbodem (bij 10% organisch stof)
- C_{gemeten} = gemeten gehalte in bodem
- $\%org.stof$ = gemeten % organisch stof in de bodem

Hierin is het lutumgehalte niet meegenomen omdat de bindingscapaciteit van de bodem met betrekking tot de organische microverontreinigingen voornamelijk bepaald wordt door het organisch stofgehalte. Als de bodem voor minder dan 2% of meer dan 30% uit organisch stof bestaat wordt het organisch stofgehalte van respectievelijk 2% en 30% aangehouden.

Noot 1 Hier wordt niet het organisch koolstof gehalte bedoeld. Indien het organische stof gehalte niet bekend is wordt soms het organisch stof gehalte berekend uit het elementair koolstof gehalte: elementair koolstof * 1,724 (Directie Zeeland, 1993; IHE, 1989)