

HUB RESEARCH PAPER

Faculteit Economie & Management

Invloed van hoofdelementen en
substraatkarakteristieken op de
samenstelling van riviersedimenten
in Vlaanderen.

*Valerie De Saedeleer, Valérie Cappuyns,
Ward De Cooman and Rudy Swennen*

HUB RESEARCH PAPER 2008/55
DECEMBER 2008

Invloed van hoofdelementen en substraatkarakteristieken op de samenstelling van riviersedimenten in Vlaanderen.

Abstract

Organische stof en klei worden algemeen als belangrijke voorspellers beschouwd bij het bepalen van de achtergrondwaarden van zware metalen in bodems en sedimenten. In deze studie werden de relaties tussen zware metalen (As, Cr, Cd, Cu, Pb, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Zn) en de hoofdelementensamenstelling van de riviersedimenten en de locatie en/of geologische ondergrond onderzocht. In Vlaanderen is er een duidelijke stijging in het kleigehalte van de riviersedimenten terug te vinden van oost naar west. Met principaal component analyse werd de dataset onderverdeeld in vier componenten: een lithogene component (klei, organische stof, Na, Ca, K, Mg), een samenhang tussen Fe-gehalte en As & Cd, een antropogene factor (Cu, Hg, Pb, Sn en Zn) die door industriële activiteiten verklaard kan worden, en het onopgelost residu. Meervoudige lineaire regressies toonde aan dat naast organische stof en klei ook Fe en Ca belangrijke verklarende variabelen zijn voor de totale concentraties zware metalen in sedimenten. Deze factoren zouden verder onderzocht moeten worden op een grotere dataset en op niet-gecontamineerde stalen om te bepalen of deze elementen eventueel mee kunnen worden opgenomen in de standaardisatie van totale concentraties van zware metalen.

Sleutelwoorden: riviersediment, zware metalen, logistische regressie

1. Inleiding

De concentratie aan sporenelementen in bodems en sedimenten is enerzijds te wijten aan de natuurlijke achtergrondwaarde van deze elementen, anderzijds aan antropogene invloeden. (zie tekstkader 1 voor en toelichting bij de termen "zware metalen en "sporenelementen"). De contaminatie van bodems en sedimenten is voornamelijk het gevolg van bepaalde activiteiten van de sectoren industrie, energie, handel & diensten, maar ze worden evengoed veroorzaakt door gezinnen en door de landbouw" (MIRA, 2007)

Tekstkader 1: Zware metalen en sporenelementen

Zware metalen kunnen gedefinieerd worden als elementen die een zilverachtige glans hebben en goede geleiders zijn voor warmte en elektriciteit (Mc Lean en Bledsoe, 1992). Een andere klassieke definitie is gerelateerd aan de hoge dichtheid van deze elementen, nl. 5-6 g/cm³ (Duffus, 2002). Vele andere definities zijn voorhanden. Veel van deze elementen worden ook wel eens sporenelementen genoemd, waarmee benadrukt wordt dat ze gewoonlijk in relatief lage gehalten (< 0.1 %) in bodems en sedimenten voorkomen. In deze studie verwijst de term 'zware metalen' naar arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), kwik (Hg), lood (Pb), mangaan (Mn), nikkel (Ni), seleen (Se), tin (Sn) en zink (Zn).

De natuurlijke achtergrondwaarde van een element in een bodem of een sediment is de geochemische concentratie van een element dat natuurlijk aanwezig is, zonder menselijke invloed en wordt gebruikt als bodemkwaliteitsreferentie. Bovendien laat het ons toe de contaminatiegraad in te schatten. Dit is ondermeer belangrijk in het kader van de Europese Kaderrichtlijn Water stelt die dat tegen eind 2015 een goede toestand van het oppervlaktewater en grondwater moet bereikt worden (zie tekstkader 2).

Metten van de natuurlijke variatie aan zware metalen en dus de natuurlijke achtergrond is belangrijk voor het beoordelen van bodemcontaminatie (Roca et al., 2008). Niet enkel opname van planten maar ook ingestie van water, bodemdeeltjes, de inademing van

opgewaarde bodemdeeltjes, contact van de huid met water en bodem- of sedimentpartikels kunnen de menselijke gezondheid schaden (MIRA, 2007).

Verskillende factoren spelen een rol bij het ontstaan van een achtergrondwaarde: het moedermateriaal en weersomstandigheden, het reliëf, de organismen en tijd, maar ook het gehalte aan klei en organische stof (De Temmerman et al., 2003; Diez et al., 2007; Horckmans et al., 2004; Roca et al., 2008; Tack et al., 1997). Al deze factoren zorgen ervoor dat het gehalte aan sporenelementen sterk verschilt van regio tot regio. Dit maakt het bijgevolg onmogelijk universele achtergrondwaarden te gebruiken. Normatieve waarden voor milieuwetgeving moeten daarom lokaal bepaald worden .

Tekstkader 2: De Europese Kaderrichtlijn Water

De Europese Kaderrichtlijn Water, die in de Vlaamse wetgeving vertaald is naar het Decreet Integraal Waterbeleid van 18 juli 2003, stelt dat tegen eind 2015 een goede toestand van oppervlaktewater en grondwater moet bereikt worden (VIWC, 2006). Dit beleid beschouwt het watersysteem als een eenheid, bestaande uit grondwater, oppervlaktewater, oevers, waterbodems, technische infrastructuur, planten en dieren die in en rond het water leven en de chemische en biologische processen. Een goede oppervlaktewatertoestand wil zeggen dat zowel de ecologische (biologische leven) als de chemische toestand (afhankelijk van de mate waarin verontreinigde stoffen voorkomen) moeten voldoen aan bepaalde criteria (De Roeck en Smet, 2004). De sanering van de waterbodem vormt in deze doelstelling een onmisbare schakel. Een vervuilde waterbodem kan immers een blijvende bron van verontreiniging zijn en daardoor het verbeteren van de waterkwaliteit en het ecologisch herstel van de waterloop beletten.

In Vlaanderen legt bijlage III van het Besluit van de Vlaamse regering van 14 december 2007 behoudende de vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering en bodembescherming (VLAREBO, B.S. 22 april 2008) de streefwaarden en achtergrondwaarden vast voor de bodemkwaliteit. Ook voor waterbodems zijn achtergrondwaarden vastgelegd, waarbij gecorrigeerd wordt voor het klei- en organische stofgehalte. Naast het organische stofgehalte en het kleigehalte kunnen er echter nog andere belangrijke factoren een rol spelen, die het gehalte aan sporenelementen en microverontreinigingen in bodems en sedimenten beïnvloeden. Dit komt duidelijk naar voor in de statistieken van Tack et al. (1997) die de totale gehalten aan sporenelementen weergeven in functie van klei en organische stof. De R^2 -waarden zijn echter eerder laag. Dit wijst erop dat beide onafhankelijke variabelen in het model maar deels de totale variantie verklaren en dat ook andere factoren het totale gehalte bepalen. In het onderzoek van Baize en Sterckeman (2001) werd aangetoond dat in de door hen onderzochte bodems het Fe-gehalte lineair samenhangt met de concentratie aan As, Co, Mo, Ni en Pb. Zhao et al. (2007) vonden een grote invloed van de bodemtextuur op sporenelementen. Zwaar getextureerde bodems vertoonden een hogere concentratie aan Cd, Co, Cr, Cu, Ni en Zn dan lichte bodems. Ook vonden zij een sterke associatie tussen de sporenelementen Co, Cr en Ni met de macroelementen Al en Fe. In bodems ontwikkeld op leisteen in het onderzoek van Horckmans et al. (2004) werd een verband teruggevonden tussen Fe en As waardoor volgens Horckmans Fe een belangrijke factor kan zijn om in rekening te brengen wanneer achtergrondwaarden bepaald worden.

In 1985 werd door de directeurs van de West-Europese Geologische Studies (WEGS, nu het FORum van Europese Geologische Studies, FOREGS) een werkgroep opgericht voor het ontwikkelen van een strategie voor de regionaal geochemische kartering van West Europa aan de hand van riviersedimenten. Het doel was het opstellen van een atlas met data waaruit achtergrondwaarden konden worden afgeleid en waarmee de pollutie van riviersedimenten kon beoordeeld worden. Ter ondersteuning van dit initiatief werd een geochemische studie van België en Luxemburg uitgevoerd door Swennen et al. (1997), gebruik makend van overstromings- en riviersedimenten (waterbodems). Overstro-

mingsedimenten zijn opgebouwd uit gesuspendeerde sedimenten die op de oever worden afgezet wanneer de watermassa de capaciteit van het rivierkanaal overstijgt. Als het gevolg van overstromingen accumuleren overstromingssedimenten langsheen de oever van een rivier. Swennen et al. (1997) maakt gebruik van de overstromingssedimenten en waterbodems om de contaminatiegraad van rivierbekkens in België te evalueren en achtergrondwaarden af te leiden. Het belangrijkste resultaat van deze studie was dat er een significant verschil was tussen het zuiden en het noorden van België. Het noorden van België (Vlaanderen) werd gekenmerkt door een hogere contaminatiegraad, maar door lagere achtergrondwaarden van sporenelementen in vergelijking met het zuiden van België.

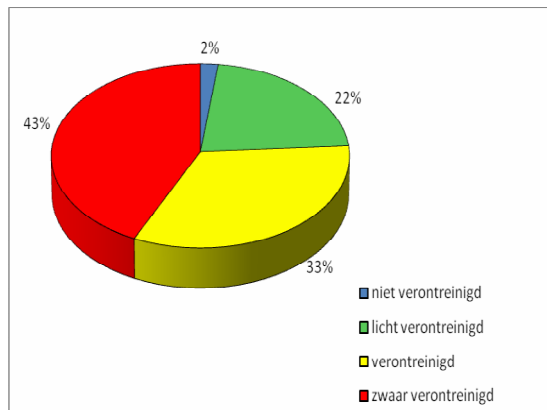


Fig. 1: Procentuele verdeling van de triadekwaliteits-beoordeling van het waterbodemmeetnet (2003 – 2006).
Bron: Smet (2007)

Sinds maart 2000 analyseert de VMM systematisch de Vlaamse waterlopen m.b.v. de TRIADE methode om de kwaliteit van rivierbodems (fysiochemisch, biologisch en ecotoxicologisch) te evalueren (Smet ed., 2007). De Vlaamse waterlopen waar zo ruim 24 miljoen ton sediment zit, zijn (sterk) verontreinigd. Uit de metingen van de triademethode 2003-2006, die de kwaliteit van de Vlaamse waterbodems opvolgt is gebleken dat 43 % van de onderzochte meetplaatsen sterk verontreinigd is, 55 % is licht verontreinigd tot verontreinigd en slechts 2 % is niet verontreinigd (Figuur 1).

Vooral de bekkens van de IJzer en de Leie scoren slecht (Smet, 2007). Het achtergrond-document Bodem, aangepast in december 2007 spreekt over zo'n 18,158,000 ton sediment dat verontreinigd is, wat overeenkomt met 76 % (MIRA, 2007).

Het meetnet waterbodems van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM) omvat een 600-tal meetplaatsen in Vlaanderen die in een vierjaarlijkse cyclus onderzocht worden. Aangezien de kwaliteit van de waterbodems traag evolueert – tenzij bepaalde saneringen of verontreinigingen plaatsvinden – en rekening houdend met de complexiteit van het onderzoek door het grote aantal parameters, wordt jaarlijks één vierde (150) van de meetplaatsen bemonsterd. Hiermee geeft de VMM door middel van de TRIADE-beoordeling een ecologisch oordeel over de kwaliteit van de waterbodems, en dit op basis van drie aspecten: een fysisch-chemisch component, een ecotoxicologische beoordeling en een biologische beoordeling. Dit laat toe de waterbodems te rangschikken, gaande van niet verontreinigd tot sterk verontreinigd, in functie van toenemende prioriteit voor saneringsonderzoek in het kader van het ecologisch herstel van rivieren. (Smet, 2007). In het kader van de TRIADE methodologische studie wordt bij de beoordeling van de meest gekende chemische verontreinigingen (de fysisch chemische component van de triade beoordeling) een standaardisatie doorgevoerd voor zware metalen en organische microverontreinigingen t.o.v. organische stof (5%) en klei (11%). Organische stof en klei worden immers aanvaard als significante voorspellers van sporenelementen door hun metaalbindingseigenschappen en laten daarmee toe bodem- en sedimentstalen te vergelijken.

Naargelang de gemeten aanrijking van bepaalde microverontreinigingen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se, Ni, Sn, Zn, polychloorbifenylen (PCB's), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), organochloorpesticiden (OCP's), minerale olie en extraheerbare organohalogeene-verbindingen (EOX) t.o.v. een bepaalde referentiewaarde, worden de waterbodems ingedeeld in vier fysisch-chemische klassen gaande van 'niet afwijkend' tot 'sterk afwijkend' (tabel 1 en 2)¹ (Vlaamse Milieumaatschappij, n.d.). Daarnaast worden ook nog de granulometrie, het totaal fosforgehalte (Pt), de Kjeldahlstikstof (Kj-N), het droge stofgehalte (DS) en de hoeveelheid organische stof (in %) gemeten (Smet, 2007).

Tabel 1: Referentiewaarden voor de verschillende variabelen en de verschillende niveaus ter indeling van de klassen. Bron: Vlaamse Milieumaatschappij, n.d.

Microverontreiniging	Referentiewaarde	X	Y	Z	
Arseen	11	27.5	69.3	173.8	mg/kg DS
Cadmium	0.38	1.0	2.4	6.0	mg/kg DS
Chroom	17	42.5	107.1	268.6	mg/kg DS
Koper	8	20.0	50.4	126.4	mg/kg DS
Kwik	0.05	0.1	0.3	0.8	mg/kg DS
Lood	14	35.0	88.2	221.2	mg/kg DS
Nikkel	11	27.5	69.3	173.8	mg/kg DS
Zink	67	167.5	422.1	1058.6	mg/kg DS
APKWS	37	92.5	233.1	584.6	mg/kg DS
EOX	31	77.5	195.3	489.8	mg/kg DS
Som OCP	3.9	9.8	24.6	61.6	µg/kg DS
Som 7 PCB's	5.1	12.8	32.1	80.6	µg/kg DS
6 PAK's van Borneff	0.220	0.6	1.4	3.5	mg/kg DS

lager dan X: klasse 1; tussen X en Y: klasse 2; tussen Y en Z: klasse 3; hoger dan Z: klasse 4

Tabel 2: Fysisch chemische klassen. Bron: Vlaamse Milieumaatschappij, n.d.

Log VTR	Aanrijking	Klasse	Kleur	Betekenis t.o.v referentie
< 0.4	< 2.5	1	blauw	Niet afwijkend
0.4-0.8	2.5-6.3	2	groen	Licht afwijkend
0.8-1.2	6.3-15.8	3	geel	Afwijkend
> 1.2	> 15.8	4	rood	Sterk afwijkend

De hoofddoelstelling van deze studie was om aan de hand van een meer gedetailleerde analyse van waterbodems na te gaan of er een verband kon gevonden worden tussen de concentraties van zware metalen, de concentraties van hoofdelementen (Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn), fysico-chemische sedimenteigenschappen (vb. pH, organische stof, kationenuitwisselingscapaciteit (CEC),...) en de geologische ondergrond. Op die manier werd er nagegaan of er, naast klei en organische stof, nog andere factoren zijn die de aanwezigheid van zware metalen in waterbodems kunnen verklaren en die eventueel mee kunnen opgenomen worden in standaardisatie van zware metaalconcentraties in waterbodems.

2. Methoden

¹ Bij de indeling in fysisch-chemische klassen worden arbitraire aanrijkningsniveau's t.o.v. referentiewaarden aangenomen (tabel 1). De referentiewaarden zijn het geometrisch gemiddelde van 12 streng geselecteerde referentiewaterlopen in Vlaanderen. De berekende VTR is de verhouding van een variabele t.o.v. de referentiewaarde (=aanrijking). De log-VTR varieert tussen de grenzen 0 en 2. M.a.w. het aanrijkningsniveau varieert tussen 0 en 100. Tussen de grenzen worden arbitrair 4 klassen gedefinieerd (tabel 2). Bron: Vlaamse Milieumaatschappij, n.d.

2.1 Stalen

Voor deze studie wordt gebruik gemaakt van 105 stalen die door de VMM bemonsterd werden in de Vlaamse rivierbekkens in de periode van maart tot juni 2006. (figuur 2)(het getal tussen haakjes geeft het aantal geanalyseerde stalen): Benedenscheide (8), Bovenscheide (1), Brugse polders (11), Demer (5), Dender (7), Dijle Zenne (14), Leie (13), Maas (13), Nete (14), Gentse kanalen (4) en IJzer (15).



Fig. 2: De 11 rivierbekkens in Vlaanderen. Bron: CIW Vlaanderen, 2006.

Op elke meetplaats wordt op een diepte van maximum 20 cm gemiddeld 20 deelstalen genomen, goed voor ongeveer 45 liter waterbodem dat met behulp van een inox mortelroerder gehomogeniseerd wordt. Drie liter hiervan wordt als substaal gebruikt voor de fysisch-chemische analyses (De Cooman en Detemmerman, 2003).

2.2 Analyses

In deze studie werd gebruik gemaakt van de resultaten van de fysiochemische analyses die door de VMM uitgevoerd werden in het kader van de TRIADE-beoordeling. Volgende componenten uit het standaardanalysepakket (De Deckere et al. (2000) werden onderzocht: As, Cd, Cr, P, Cu, Hg, Pb, Ni, Se, N, Sn, Zn, droge stof gehalte, kalk en organische stof (OS), kleigehalte, pH, temperatuur, zuurstofgehalte. De afdeling Geologie van de K.U.Leuven voerde verdere analyses uit. Zij bepaalden het onopgelost residu en de totale gehalten van enkele hoofdelementen (Ca, Fe, Mg, Mn, Na en K).

De droogrest (D.S (%)) werd bepaald om de analyseresultaten te kunnen omrekenen naar het droge stofgehalte. Alle gegevens die in deze studie gebruikt worden zijn gecorrigeerd met het drogestofgehalte. De textuurbepaling werd uitgevoerd op de fijne aarde (<2mm), na afscheiding van de grove elementen en verwijdering van alle cementeerde materialen zoals organisch materiaal en CaCO_3 en eventueel ijzeroxiden. De fijne fracties (leem en klei) worden gescheiden van het zand door middel van natte zeving op een zeef van $50\mu\text{m}$. De fractie kleiner dan $2\mu\text{m}$ wordt bepaald volgens de pipetmethode van Robinson-Köhn. Het totale organische koolstofgehalte (TOC) werd bepaald met een infrarood detectie na oxidatie van de organische koolstof tot CO_2 . De pH werd rechtstreeks in het natte sediment gemeten aan de hand van een pH-elektrode. Voor de bepaling van de sporenelementen (As, Cd, Cr, P, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, N, Sn en Zn) wordt een destructie- of ontsluitingsmethode toegepast (De Deckere et al., 2000) met koningswater en werden de elementen gemeten met inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES).

De hoofdelementen (Na, K, Fe, Ca, Mg en Mn) werden gemeten met Atomaire absorptie spectroscopie (AAS), na ontsluiting van de stalen met 4 sterke zuren (HNO_3 , HCl , HClO_4 en HF).Tevens werd de massa van het staal bepaald dat overbleef na

behandeling met de 4 sterke zuren (aangeduid met "IR (insoluble residue) en uitgedrukt in gewicht%).

2.3 Statistische analyses

De statistische berekeningen werden uitgevoerd aan de hand van het softwarepakket SPSS 15.0 voor Windows. Descriptieve statistieken (gemiddelde, minimum, maximum, variantie en standaardafwijking) werden berekend. De normaalverdeling van de analyseresultaten werd gecheckt door middel van histogrammen en de Kolomogorov-Smirnov (K-S) test en indien nodig log-getransformeerd om outliers te elimineren (Diez et al., 2007). Lineaire relaties werden getest door middel van de two-tailed Pearson correlatie coëfficiënt op de log-getransformeerde waarden. ANOVA werd gebruikt om gemiddelden tussen rivierbekkens te vergelijken en zo de invloed van de geografische locatie te bepalen. Vervolgens werd de principaal component analyse (PCA) uitgevoerd, die een algemeen zicht geeft over de relaties tussen variabelen. PCA wordt wereldwijd gebruikt voor de interpretatie van milieudata en het onderscheiden van natuurlijke en antropogene waarden (Mico et al., 2006; Salonen et al., 2007; Zhao et al., 2007). Als laatste werden meervoudige lineaire regressies uitgevoerd om eventuele causale verbanden te achterhalen. Bij de statistische analyse werd rekening gehouden met de aanbevelingen van Webster (1997, 2001).

3. Resultaten en Discussie

3.1 Descriptieve statistiek

Descriptieve statistische berekeningen werden uitgevoerd op de reeks van geanalyseerde sporenelementen en hoofdelementen van de 105 onderzochte waterbodemstalen in Vlaanderen. De Kolomogorov-Smirnov (K-S) test toonde aan dat niet alle gemeten parameters normaal verdeeld waren. Alle niet normaal verdeelde variabelen die in de K-S test een significantie vertoonden van <0.10 werden log-getransformeerd: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Se, Sn, Zn, organische stof (OS), klei, P, N, Ca, Fe, Mg, Mn en Na en I.R. Droge stof, pH, temperatuur, zuurstofgehalte en kalium vertoonden een normale verdeling (Tabel 3).

Tabel 3: Descriptieve statistiek

Variabele	Symbool	Eenheid	Gem	Stdv	Min	Max	p-waarde K-S test
Klei		%	7.5	6.6	1	32	.008
Organische stof	OS	%	10.0	8.0	0	42	.006
Droge stof	DS	%	59.8	15.1	23	85	.328
Zuurtegraad	pH		7.7	0.5	6.5	9.2	.605
Zuurstof	O ₂	mg/l	8.2	3.6	0.4	17.0	.822
Temperatuur		°C	12.6	4.6	3.3	25.1	.908
Onopgelost residu	I.R.	%	3.4	2.2	0.1	12.4	.107
Arseen	As	mg/kg	9.7	8.5	1	61	.005
Cadmium	Cd	mg/kg	1.3	1.5	0.1	7.5	.000
Chroom	Cr	mg/kg	32.8	27.4	1.8	172	.048
Koper	Cu	mg/kg	27.6	34.1	2.2	189	.000
Kwik	Hg	mg/kg	0.2	0.3	.01	1.86	.000
Lood	Pb	mg/kg	43.9	52.2	3.8	364.0	.000
Nikkel	Ni	mg/kg	13.3	10.4	1.5	67.0	.010
Selenium	Se	mg/kg	2.6	1.6	0.5	6.5	.000
Tin	Sn	mg/kg	3.0	5.9	0.3	54.0	.000
Zink	Zn	mg/kg	252	348	14	2380	.000

Mangaan	Mn	mg/kg	200	15	30	951	.045
Calcium	Ca	mg/kg	1.4	0.2	0.1	7.8	.001
IJzer	Fe	mg/kg	1.4	0.1	0.2	7.7	.001
Magnesium	Mg	mg/kg	1.7	0.1	0.2	7.9	.017
Natrium	Na	mg/kg	0.4	0.03	0.1	1.8	.001
Kalium	K	mg/kg	0.8	0.03	0.2	1.8	.535
Fosfor	P	mg/kg	1300	1615	113	11970	.000
Stikstof	N	mg/kg	1290	1128	104	4910	.016

Gem: gemiddelde, stdv: standaarddeviatie, min: minimum, max: maximum, K-S test: Kolmogorov-Smirnov test, mg/kg = waarden verrekend naar het droge stof gehalte.

Elke variabele wordt gekenmerkt door meerdere uitschieters in de dataset die bepaald werden door middel van het boxplot. Zo zijn in Westerlo en Hulshout verhoogde concentraties aan ijzer, respectievelijk 7.49% en 7.66% terug te vinden die verklaard kunnen worden door de ijzerzandsteenbanken en de glauconietrijke tertiaire ondergrond (Glauconiet is een Fe-, K-rijke en Al-arme mica van marine biologische oorsprong (Deer et al., 1992) en de aanwezigheid van authigeen sediment (zie tekstkader 3). In 2003 werd een lichte verontreiniging van As, Cr en Zn teruggevonden op het perceel van de RWZI van Hulshout (VMM, n.d.). Verhoogde concentraties aan As (50 mg/kg ds) in Hulshout (Netebekken), (achtergrondwaarde = 15.25 mg/kg ds) zouden ook het gevolg kunnen zijn van een sterke aanwezigheid van ijzer (7.66%) in de sedimenten. Cappuyns et al. (2002) vonden een positieve correlatie tussen Fe- en As-concentraties in de riviersedimenten van de Grote Beek (Demerbekken). Ook Horckmans et al. (2004) vond een lineaire samenhang tussen Fe en As in de bodems van Groot Hertogdom Luxemburg.

De gemiddelde waarden voor de totale concentratie aan de zware metalen vertonen in dalende lijn volgende volgorde: Zn > Mn > Pb > Cr > Cu > Ni > As > Sn > Se > Cd > Hg (Tabel 3).

Tekstkader 3: Authigeen sediment

Definitie: "Authigeen sediment is het sediment dat zich bevindt op de plaats waar het oorspronkelijk gevormd werd". Het wordt gevormd wanneer componenten in oplossing neerslaan, dankzij de wijzigende omgevingscondities. Het Fe-rijke grondwater van de Nete dat in de rivier uitmondt, komt terecht in een oxisch milieu met hogere pH-waarden. Hierdoor zal Fe^{2+} omgezet worden tot $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ dat zal neerslaan als colloïden, die later vlokken vormen en dus het authigeen sediment. De vlokken kunnen opgeloste contaminanten en nutriënten aan zich binden via ad- en absorptieprocessen (Vanlierde et al., 2007).

3.2 Variatie in klei en organische stof en Fe-gehalte per bekken

De resultaten uit de ANOVA test, waarmee de invloed van de locatie (het rivierbekken) werd nagegaan voor de verschillende variabelen, toonden aan dat voor organische stof de populatiegemiddeldes van de rivierbekkens gelijk zijn (F-toets = 1.365 met $p = 0.209$). Het kleigehalte was echter wel significant verschillend per bekken (F-toets = 2.397 met $p = 0.014$). Daarom had het geen zin om de achtergrondwaarden van Vlarebo per bekken om te rekenen daar OS niet significant verschilde. Ondanks het resultaat van de ANOVA test voor klei is er tussen de gemiddeldes van de bekkens weinig variatie terug te vinden. De range gaat van 1 % tot 32 % klei. Enkele uitschieters zijn terug te vinden in de Beneden-Schelde (32%), de IJzer (30%, 21%) en de Brugse Polders (22-24-25%). Bovendien is een duidelijke stijging in kleigehalte te merken van het oosten naar het westen van Vlaanderen. De laagste gemiddelde waarden zijn terug te

vinden in de Maas, Nete, Demer en Dije-Zenne. De hoogste gemiddelde waarden in het bekken van de IJzer, de Gentse Kanalen en de Brugse Polders.

De ANOVA test toonde aan dat het Fe-gehalte niet significant verschilde tussen de verschillende rivierbekkens. Fe komt zowel voor onder de vorm van Fe-(hydr)oxiden en als component van kleimineralen. Binnen een bekken kunnen echter wel grote verschillen voorkomen. Zo kon er een range binnen het IJzer-bekken teruggevonden worden van 0.49 tot 4.20 % Fe.

3.2 Principaal component analyse (PCA)

Zowel uit de Kaiser-Meyer-Olkin test (0.893) als uit de Barlett's test (chi-kwadraat = 2125.95 met $p = 0.000$) is gebleken dat er voldoende samenhang is tussen de variabelen om een factoranalyse uit te voeren. De resultaten van de PCA voor zware metalen, hoofdelementen, organische stof, klei en droge stofgehalte worden weergegeven in tabel 4. De variabelen pH, zuurstof, temperatuur en de geografische locatie zijn bewust uit de analyse gehouden omdat deze niet belangrijk zijn voor de fysiochemische analyse, maar eerder voor de ecotoxicologische analyses die niet in dit artikel besproken worden. De eigenwaarden van de vier componenten zijn groter dan één zowel voor als na de rotatie. Als gevolg kunnen de opgenomen variabelen gegroepeerd worden in vier componenten, die in totaal 74% van de totale variantie verklaren.

De eerste principaal component (PC 1) kan als lithogene component beschouwd worden, die tevens samengaat met enkele zware metalen. Deze component, die OS, klei, DS, N, Ca, Mg, Na, K en Ni, Hg, Pb, Cu, Cr, Mn omvat verklaart 53% van de totale variantie in de dataset en is hierbij de belangrijkste component. Ca, Mg, Na en K zijn bouwstenen van klei, het is dan ook niet onwaarschijnlijk dat deze samen voorkomen in één component. OS en klei worden al aanvaard als belangrijke determinanten bij het evalueren van sporenelementen in bodems. Het verband tussen de zware metalen en OS en klei wordt verder geanalyseerd door middel van de lineaire regressies.

Met de tweede component (PC 2) wordt 9% van de variantie verklaard door As, Cd en Fe.

De derde component (PC 3) kan verklaard worden als antropogene factor. Cd, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn en Zn zijn zware metalen die door industriële activiteiten in de rivierbodem terecht kunnen komen. In de dataset worden deze elementen gekenmerkt door meerdere uitschieters. Bovendien overschrijden de uitschieters en meerdere andere waarden de achtergrondwaarden aangegeven door Vlarebo.

De laatste principaal component, PC 4 omvat het onopgelost residu. Dit is het residu dat achterblijft na behandeling van het staal met vier sterke zuren. Het onoplosbaar residu bestaat uit niet opgeloste kwartskorrels en niet opgeloste kleimineralen.

Tabel 4: De totale verklarende variantie en componentmatrix voor zware metalen en hoofdelementen.

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of variance	Cumulative (%)	Total	% of variance	Cumulative (%)	Total	% of variance	Cumulative (%)
1	11.694	53.154	53.154	11.694	53.154	53.154	7.577	34.439	34.439
2	2.038	9.262	62.416	2.038	9.262	62.416	4.001	18.188	52.626
3	1.404	6.382	68.798	1.404	6.382	68.798	3.007	13.668	66.294
4	1.066	4.847	73.645	1.066	4.847	73.645	1.617	7.351	73.645
5	.940	4.273	77.918						
6	.695	3.158	81.076						
7	.679	3.087	84.162						
8	.489	2.223	86.386						
9	.428	1.945	88.330						

Element	Component matrix				Rotated component matrix			
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
As	.764		.230	-.300	.406	.748		
Cd	.602	.428		-.411		.722	.430	
Cr	.848				.629	.473	.319	
DS	-.741			-.222	-.724	-.241		
P	.735	.386	.221		.399	.643	.321	.260
Kalk+OS	.838				.710	.466		
Cu	.854			.242	.698	.264	.508	
Klei	.844		.200		.827	.337		
Hg	.792		-.266		.535	.346	.503	-.210
Pb	.798		-.307		.584	.229	.611	
Ni	.887				.680	.398	.443	
Se		.441	.367					.579
N	.845			.241	.796	.307	.224	
Sn	.402	.389	-.627				.812	
Zn	.488	.538	-.389	.219	.200		.793	.213
I.R.	-.273	.516	.384	.466				.812
Ca	.772	-.385			.753			-.370
Fe	.729		.391	-.369	.396	.822		
Mg	.854	-.334			.753	.409		-.327
Mn	.789				.573	.497	.246	
Na	.655	-.544		.282	.856			-.269
K	.804	-.310			.710	.431		-.273

Extraction Method: Principal Component Analysis. Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

Enkel de componenten die < 90% van de totale variantie verklaren worden opgenomen.

3.3 Correlatie matrix

Two-tailed pearson correlaties werden berekend op de log-getransformeerde waarden. Alle variabelen vertoonden een significante correlatie op een 0.01 niveau met OS en klei, met uitzondering van de elementen Se en Zn. Selenium vertoont heel zwakke correlaties met andere elementen. Enkel met Cd is een verband met 1% significantie terug te vinden. De elementen Mg, Na, K en Ca, die bouwelementen zijn van kleimineralen, hangen onderling zeer sterk met elkaar samen en vertonen een sterk verband met klei. Daarnaast zijn sterke correlaties terug te vinden tussen de zware metalen Cu, Cr, Hg, Ni en Pb. Er wordt een sterk lineair verband teruggevonden (op 0.01 niveau) tussen het Fe-gehalte en de concentraties aan As (0.709) en Cr (0.654), en een correlatiecoëfficiënt van gemiddeld 0.5 (0.01 niveau) met Cd, Cu, Hg en Ni. De studie van Horckmans (2004) in de regio Zuid-Luxemburg vond tevens een lineaire relatie tussen Fe en As. Baize en Sterckeman (2001) gaven voor de bodems van het gebied Dornach (Zwitserland) aan dat, hoe hoger Fe-gehalte van de bodem, hoe waarschijnlijker het is van nature hoge concentraties aan Cu, Co, Cr, Ni, Pb en Zn terug te vinden. IJzer kan een belangrijke factor zijn om mee rekening te houden bij de bepaling van achtergrondconcentraties (Horckmans et al., 2004).

3.4 Meervoudige lineaire regressies

Volgend op de resultaten van de PCA wordt meervoudige lineaire regressie uitgevoerd. Fe, Ca, I.R., OS en klei werden als mogelijke onafhankelijke variabelen geselecteerd. Organische stof en klei werden geselecteerd omdat deze variabelen al worden opgenomen in de standaardisatie van bodems door de VMM (VLAREBO, 5 maart 1996) en als belangrijke voorspellers worden aanvaard. Fe is een component van Fe(hydr)oxiden en kleimineralen, Ca is eveneens een basiscomponent van kleimineralen

en calciumcarbonaat (CaCO_3). Tenslotte werd ook het onoplosbaar residu meegenomen (I.R.) omdat deze variable als een verklarende factor uit de PCA naar voor kwam.

Volgende regressievergelijkingen konden worden opgesteld volgens de stepwise-methode (Carlon et al., 2003) zodat enkel de meest significante onafhankelijke variabelen werden opgenomen in het model (Tabel 5).

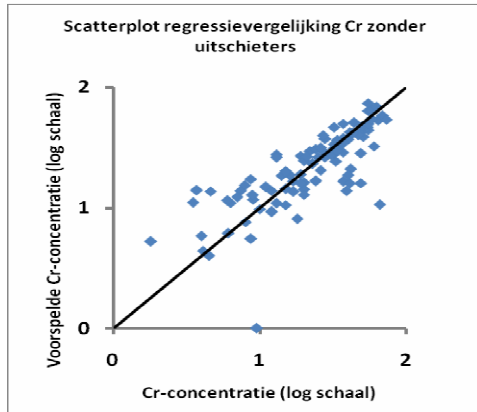


Fig. 3: Scatterplot Cr zonder uitschieters

Op basis van OS, klei, Fe en Ca kunnen zware metalen goed voorspeld worden, met uitzondering van Sn en Zn. Een voorbeeld voor Cr is terug te vinden in figuur 3. De zwarte lijn stelt de 1-1 lijn voor, wat overeenkomt met een perfecte fit. Zoals aangegeven in de literatuur hangt ook in deze studie As lineair samen met Fe. Ook Cd is afhankelijk van Fe. Voor beide zware metalen speelt de tweede factor, OS ook een rol. Bij de analyse van gecontamineerde bodems in Engeland en Wales vindt Zhao et al. (2007) sterke correlaties tussen de sporenelementen Co, Cr en Ni met de hoofdelementen Al en Fe. Meervoudige regressie verklaarde 62-85% van de variatie in de zware metalen concentraties (Zhao et al., 2007).

In de huidige studie werd eveneens een verband teruggevonden tussen Fe, Cr en Ni. Voor deze elementen lijken klei en Ca echter ook een belangrijke rol te spelen. Zn en Sn vertoonden een lineair verband OS, maar de verklarende waarde hangt licht slechts rond de 30%. Voor de zware metalen Mn, Ni, Hg, Pb, Cu en Cr is er wel een verband met het gehalte aan OS, klei en Ca en/of Fe.

Het verwijderen van de uitschieters zorgt niet voor grote veranderingen in de regressievergelijkingen. Voor As, Cd, Cr en Mn is een stijging terug te vinden in de verklarende waarde, voor de andere zware metalen daalt R^2 licht. Hierbij moet bovendien vermeld worden dat de dataset zonder uitschieters (waarden die binnen het bereik liggen van het gemiddelde \pm twee maal de standaardafwijking) nog steeds waarden bevat die volgens Vlarebo niet voldoen aan de streefwaarden.

Tabel 5: Regressievergelijkingen op de log-getransformeerde waarden (a) op de gehele dataset (b) na het weglaten van de uitschieters d.m.v. boxplot, en hun verklarende waarde, R^2 .

Element	Regressievergelijking	R^2 -waarde
Log (As)	$a = 0.512 + 0.441 \log(\text{Fe}) + 0.375 \log(\text{OS})$	0.760
	$b = 0.482 + 0.396 \log(\text{OS}) + 0.384 \log(\text{Fe})$	0.775
Log (Cd)	$a = -0.111 + 0.656 \log(\text{Fe})$	0.560
	$b = -0.370 + 0.354 \log(\text{Fe}) + 0.188 \log(\text{OS})$	0.627
Log (Cr)	$a = 1.101 + 0.390 \log(\text{klei}) + 0.342 \log(\text{Fe}) + 0.188 \log(\text{Ca})$	0.785
	$b = 1.129 + 0.317 \log(\text{klei}) + 0.375 \log(\text{Fe}) + 0.193 \log(\text{Ca})$	0.809

Log (Cu)	$a = 0.524 + 0.425 \log(\text{klei}) + 0.320 \log(\text{Ca}) + 0.331 \log(\text{OS}) + 0.189 \log(\text{I.R.})$	0.751
	$b = 0.667 + 0.270 \log(\text{OS}) + 0.288 \log(\text{Ca}) + 0.334 \log(\text{klei})$	0.739
Log (Hg)	$a = -1.549 + 0.577 \log(\text{OS}) + 0.387 \log(\text{Ca})$	0.689
	$b = -1.454 + 0.392 \log(\text{Ca}) + 0.394 \log(\text{OS})$	0.676
Log (Pb)	$a = 1.107 + 0.475 \log(\text{klei}) + 0.338 \log(\text{Ca})$	0.696
	$b = 1.135 + 0.319 \log(\text{Ca}) + 0.367 \log(\text{klei})$	0.681
Log (Mn)	$a = 2.063 + 0.270 \log(\text{Ca}) + 0.325 \log(\text{Fe}) + 0.190 \log(\text{klei})$	0.775
	$b = 2.012 + 0.295 \log(\text{Ca}) + 0.311 \log(\text{Fe}) + 0.181 \log(\text{klei}) + 0.126 \log(\text{I.R.})$	0.787
Log (Ni)	$a = 0.696 + 0.432 \log(\text{klei}) + 0.147 \log(\text{Ca}) + 0.155 \log(\text{Fe})$	0.795
	$b = 0.696 + 0.421 \log(\text{klei}) + 0.138 \log(\text{Ca}) + 0.151 \log(\text{Fe})$	0.794
Log (Se)	$a = 0.312 + 0.131 \log(\text{I.R.})$	0.207
Log (Sn)	$a = 0.286 + 0.254 \log(\text{Ca})$	0.271
	$b = -0.095 + 0.329 \log(\text{OS})$	0.248
Log (Zn)	$a = 1.811 + 0.409 \log(\text{OS})$	0.346
	$b = 1.822 + 0.310 \log(\text{OS})$	0.319

4. Conclusies

Onderzoek naar de contaminatie van bodems en sedimenten concentreert zich vaak enkel op de concentraties aan zware metalen, andere (organische) contaminanten en het klei- en organische stof gehalte. In deze studie werd het mogelijke verband tussen de totale concentraties aan hoofdelementen en zware metalen onderzocht. Meervoudige lineaire regressie liet toe alle significante voorspellers voor elk zwaar metaal te selecteren.

Resultaten uit deze studie op 105 waterbodemplaten tonen aan dat naast, organische stof en klei, ook Fe en Ca belangrijke voorspellers kunnen zijn voor de totale concentraties aan zware metalen. Door het beperkt aantal onderzochte platen (105) in deze studie zal verder onderzoek op een grotere dataset moeten aantonen of de gevonden resultaten te veralgemenen zijn en/of Fe en Ca voldoende relevante factoren zijn om mee te nemen in de standaardisatie van bodems en sedimenten. Fe en Ca (en ander hoofdelementen) zouden best aan het standaardanalysepakket worden toegevoegd zodat analyses van deze elementen steeds voorhanden zijn voor later onderzoek. Doordat deze studie gebruik maakt van zowel niet gecontamineerde als gecontamineerde riviersedimenten, kan er nog geen uitspraak gemaakt worden of deze elementen moeten worden opgenomen bij de standaardisatie van bodems. De invloed die contaminatie heeft op de gevonden resultaten zal dan ook verder onderzocht moeten worden om sluitende beslissingen te kunnen nemen. Naast het gebruik van een algemene standaardisatie zou er ook gewerkt kunnen worden met logaritmische vergelijkingen, aangepast aan elk zwaar metaal, gelijkaardig aan het hier beschreven onderzoek. Op deze manier kan de invloed van hoofdelementen, klei en organische stof op elk zwaar metaal afzonderlijk beoordeeld worden.

Referenties

- Baize, D., & Sterckeman, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment*, 264 (1-2), 127-139.
- Cappuyens, V, Swennen, R., & De Nil, K. (2002). *Heavy metals and arsenic in alluvial sediments of the Grote Beek river: Contribution of natural and antropogenic sources*. Aardk. Mededel., 12, 227-230.
- Carlou, C., Dalla Valle, M., & Marcomini, A. (2003). Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. *Environmental Pollution*, 127 (1), 109-115.
- CIW Vlaanderen (2006). *Figuur waterbekkens*. Geraadpleegd op 14 maart 2008, van <http://www.volvanwater.be/bekkens>
- De Cooman, W., & Detemmerman, L. (2003). Waterbodemonderzoek in Vlaanderen: Hoe gaan we te werk en wat zijn de eerste meetresultaten? *Water*, 6, 1-7.
- De Deckere, E., De Cooman, W., Florus, M., & Devroede-Vander Linden, M.P. (2000). *Handboek voor de karakterisatie van de bodems van de Vlaamse waterlopen, volgens TRIADE*. Brussel: Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap.
- Duffus, J. (2002). "Heavy metals" – A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74 (5), 793-807.
- De Roeck, L., & Smet, K. (2004). Het decreet integraal waterbeleid. Mijlpaal voor het Vlaamse waterbeleid. Vlaamse Milieumaatschappij, Aalst. Publicatie nummer D/2004/6871/016.
- De Temmerman, L., Vanongeval, L., Boon, W., Hoenig, M., & Geypens, M. (2003). Heavy metal content of arable soils in Northern Belgium. *Water,- Air,- and Soil Pollution*, 148, 61-76.
- Diez, M., Simon, M., Dorronsoro, C., Garcia, I., & Martin, F. (2007). Background arsenic concentrations in Southeastern Spanish soils. *Science of the Total Environment*, 378 (1-2), 5-12.
- Horckmans, L., Swennen, R., Deckers, J., & Maquil, R. (2004). Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, 59 (3), 279-304.
- McLean J.E., Bledsoe B.E. (1992). Ground water issue: behavior of metals in soils. Superfound technology support center for ground water, US EPA/540/S-92/018, Washington DC.
- Micó, C, Recatalá, L., Peris, M., & Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65 (5), 863-872.
- MIRA (2007) Milieurapport Vlaanderen, Achtergronddocument 2007. Bodem, Bomans K., Dewaelheyns V., Goffings M., Gulinck H., Govers G., Heremans S., Lambié B., Meeus S., Notebaert B., Poesen J., Ruyschaert G., Stalpaert L., Van den Bulck, S., Vandendriessche H., Van Rompaey A., Verstraeten G., Vlaamse Milieumaatschappij.
- Roca, N., Susana Pazos, M., & Bech, J. (2008). The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, 96 (2-3), 77-85.
- Salonen, V.-P., & Korkka-Niemi, K. (2007). Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. *Applied Geochemistry*, 22 (5), 906-918.

- Smet, K. (ed.). (2007). *Jaarrapport Water 2006 - Water- en waterbodempkwaliteit - Lozingen in het water - Evaluatie saneringsinfrastructuur*. Aalst: Vlaamse Milieumaatschappij.
- Swennen, R., van der Sluys, J., Hindel, R., & Brusselmans, A. (1997). Geochemistry of overbank and high-order stream sediments in Belgium and Luxembourg: a way to assess environmental pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 62 (1-2), 67-79.
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Vanmechelen, L., & Van Ranst, E. (1997). Baseline concentrations levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *Science of the Total Environment*, 201 (2), 113-123.
- Vanlierde, E. De Schutter, J., Jacobs, P., Mostaert, F. (2007). Estimating and modeling the annual contribution of authigenic sediment tot the Total suspended sediment load in the Kleine Nete Basin, Belgium. *Sedimentary Geology*, 202, 317-332.
- Vlaamse Milieumaatschappij (n.d.). *Meetnet waterbodems*. Geraadpleegd op 13 oktober 2007, van http://www.vmm.be/water/toestand-watersystemen/waar-meten-we-het-water/meetnet_waterbodems.html
- VIWC (2006). *De Europese Kaderrichtlijn Water 2000/60/EG: een leidraad*. 33 pp.
- Webster, R. (1997). Regression and functional relations. *European Journal of Soil Science*, 48, 557-566.
- Webster, R. (2001). Statistics to support soil research and their presentation. *European Journal of Soil Science*, 52, 331-340.
- Zhao, F.J., McGrath, S.P., & Merrington, G. (2007). Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. *Environmental Pollution*, 148 (1), 221-229.

Auteurs:

Valerie De Saedeleer¹, Valérie Cappuyens^{1,3}, Ward De Cooman², Rudy Swennen³

¹Hogeschool-Universiteit Brussel, Centrum voor Duurzaam Ondernemen (CEDON)

²Vlaamse Milieumaatschappij

³Katholieke Universiteit Leuven, Departement Aard- en Omgevingswetenschappen