



ALTERRA

WAGENINGEN UR

Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen ten gevolge van uitspoeling uit de bodem

L.T.C. Bonten
B. van der Grift
J. Klein



Alterra-rapport 1636, ISSN 1566-7197



Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen ten gevolge van uitspoeling uit de bodem

In opdracht van RIZA

Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen ten gevolge van uitspoeling uit de bodem

L.T.C. Bonten
B. van der Grift (TNO)
J. Klein (TNO)

Alterra-rapport 1636

Alterra, Wageningen, 2007

REFERAAT

Bonten, L.T.C., B. van der Grift, J.Klein, 2008. *Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen tgv uitspoeling uit de bodem*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1636. 42 blz.; 7 fig.; 17 tab.; 5 ref.

Uitspoeling van van nature in de bodem aanwezige metalen leiden tot een belasting van het oppervlaktewater. Modelberekeningen zijn uitgevoerd om deze achtergrondbelasting te schatten. Deze modelberekeningen zijn gebaseerd op schattingen van achtergrondgehalten in de bodem voor de bovengrond en ondiepe ondergrond en voor schattingen van achtergrondconcentraties in het grondwater voor de diepere ondergrond. Uit de modelberekeningen volgt dat op nationaal niveau de achtergrondbelasting afhankelijk van het metaal tussen de 55% en 67% uitmaakt van de totale uitspoeling. Vooral in gebieden met een lage grondwaterstand is de uitspoeling nauwelijks beïnvloed door menselijke activiteiten. De mogelijkheden voor maatregelen om de uitspoeling te verminderen zijn in deze gebieden dan ook beperkt.

Trefwoorden: zware metalen, uitspoeling, oppervlaktewater, achtergrondbelasting

ISSN 1566-7197

Dit rapport is digitaal beschikbaar via www.alterra.wur.nl. Een gedrukte versie van dit rapport, evenals van alle andere Alterra-rapporten, kunt u verkrijgen bij Uitgeverij Cereales te Wageningen (0317 46 66 66). Voor informatie over voorwaarden, prijzen en snelste bestelwijze zie www.boomblad.nl/rapportenservice

© 2008 Alterra
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

Samenvatting	7
1 Inleiding	9
2 Methode	11
2.1 Achtergrondgehalten in de bovengrond en ondiepe ondergrond	11
2.1.1 Data	11
2.1.2 Relatie tussen achtergrondgehalte in de bodem en de eigenschappen van de bodem	13
2.1.3 Vergelijking met andere schattingen van achtergrondgehalten	15
2.2 Achtergrondconcentraties in het grondwater	16
2.2.1 Bewerkingen dataset	17
2.2.2 Geografische indeling	20
2.2.3 Achtergrondconcentraties in het grondwater	23
2.3 Achtergronduitspoeling	24
3 Resultaten	25
3.1 Achtergrondbelasting versus totale belasting	25
3.1.1 Landelijk beeld	25
3.1.2 Regionale bijdrage van achtergrondbelasting	26
3.2 Kanttekeningen	28
3.2.1 Onzekerheid in uitspoeling	28
3.2.2 Onzekerheid in invoerdata	28
3.2.3 Onzekerheid in processen	29
4 Conclusies	31
Literatuur	33
Bijlage 1 Uitspoeling van zware metalen, verschillen tov. versie 2006.	35
Bijlage 2 Bijdrage van achtergrondbelasting aan oppervlaktewater-kwaliteit	37
Bijlage 3 Aantoonbaarheidsgrenzen grondwateranalyses	39
Bijlage 4 Achtergrondconcentraties grondwater	41

Samenvatting

Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied levert een belangrijke bijdrage aan de belasting van het oppervlaktewater. Voor een aantal zware metalen, vooral koper, nikkel en zink, leidt de belasting van het oppervlaktewater tot overschrijding van de geldende normen voor oppervlaktewaterkwaliteit. Deze metalen zijn deels van antropogene en deels van natuurlijke oorsprong. Deze rapportage is een bijdrage om de natuurlijke belasting te kwantificeren ten behoeve van modelberekeningen voor de uitspoeling van zware metalen. Op basis van deze rapportage wordt derhalve niet de relatie onderzocht tussen normoverschrijdingen in het oppervlaktewater en natuurlijke achtergrondbelasting.

Om deze natuurlijke achtergrondbelasting te kunnen schatten zijn modelberekeningen uitgevoerd. Deze modelberekeningen zijn gebaseerd op schattingen van achtergrondgehalten in de bodem voor de bovengrond en ondiepe ondergrond en voor schattingen van achtergrondconcentraties in het grondwater voor de diepere ondergrond.

Uit de modelberekeningen volgt dat op nationaal niveau de achtergrondbelasting afhankelijk van het metaal tussen de 55% en 67% uitmaakt van de totale uitspoeling. Lokaal kan de bijdrage kleiner dan wel groter zijn. Vooral in gebieden met een relatief lage grondwaterstand waar de kwaliteit van het grondwater niet of nauwelijks door menselijk handelen is beïnvloed is de totale uitspoeling nagenoeg gelijk aan de achtergrondbelasting. Dit betekent dat voor deze gebieden de mogelijkheden om de belasting door uitspoeling te verminderen beperkt zijn.

De onzekerheden in de achtergrondbelasting zijn in het bijzonder op regionale schaal groot en worden veroorzaakt door onzekerheden in de achtergrondgehalten en achtergrondconcentraties. Op landelijk niveau wordt de uitspoeling van koper en lood mogelijk overschat door een onderschatting van de sorptie van deze metalen aan de bodem.

1 Inleiding

Probleemstelling

Modelberekeningen (Bonten et al., 2004; Bonten en Brus, 2006; Römken et al., 2003) geven aan dat uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied een belangrijke bijdrage kan leveren aan de belasting van het oppervlaktewater. Voor een aantal zware metalen, vooral koper, nikkel en zink, leidt de huidige belasting van het oppervlaktewater tot overschrijding van de heersende normen voor oppervlaktewaterkwaliteit. Echter, deze belasting ten gevolge van uitspoeling kent een natuurlijke en een antropogene component. Dit onderzoek richt zich op de kwantificering van het aandeel van de van nature in de bodem aanwezige zware metalen in de uitspoeling uit de bodem.

Doelstelling

De doelstelling van dit onderzoek is dan ook een eerste stap om een onderscheid te kunnen maken tussen de menselijke bijdrage van zware metalen in het oppervlaktewater en de natuurlijke bijdrage. Middels modelberekeningen wordt getracht een inschatting te geven van de landsdekkende achtergrondbelasting door uitspoeling van zware metalen uit de bodem.

Globale aanpak

Voor het berekenen van de achtergronduitspoeling wordt uitgegaan van de achtergrondgehalten in de bodem voor de bovengrond en ondiepe ondergrond (tot de gemiddeld laagste grondwaterstand = GLG). Voor de diepere ondergrond wordt gebruik gemaakt van achtergrondconcentraties in het grondwater. De achtergrondgehalten worden geschat door relaties af te leiden tussen bodemeigenschappen en metaalgehalten aan de hand van een dataset met bodemonsters van de ondergrond. Achtergrondconcentraties worden geschat door grondwatermonsters met een natuurlijke samenstelling te selecteren uit een dataset met analyses van grondwatermonster van landelijke en provinciale grondwatermeetnetten.

De uiteindelijke uitspoeling wordt op vergelijkbare wijze berekend als bij de eerdere schattingen van de uitspoeling door gebruik te maken van de hydrologie van het model STONE.

Leeswijzer

In hoofdstuk 2 wordt de aanpak voor het berekenen van de achtergronduitspoeling beschreven. In paragraaf 2.1 wordt het afleiden van achtergrondgehalten voor de bovengrond en ondiepe ondergrond beschreven. In paragraaf 2.2 is weergegeven de selectiemethode voor natuurlijke grondwatermonsters en regionale toekenning van concentraties in het grondwater. De aanpak voor de uiteindelijke berekening van de uitspoeling is beschreven in paragraaf 2.3.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten van de modeberekeningen weergegeven en besproken. De berekende landelijke achtergronduitspoeling en totale uitspoeling en de regionale verschillen hiertussen zijn weergegeven in paragraaf 3.1. Tenslotte worden in paragraaf 3.2 de onzekerheden in de berekeningsresultaten en de factoren die van invloed zijn op de onzekerheden besproken.

2 Methode

Samenvatting en leeswijzer

Om een schatting te kunnen maken van de achtergronduitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater zijn vernieuwde schattingen gemaakt van de achtergrondgehalten in de bovengrond en ondiepe ondergrond (paragraaf 2.1). Hiertoe zijn verschillende datasets verzameld met ondergrondmonsters waarin zware metaalgehalten en bodemeigenschappen zijn bepaald (2.1.1). Vervolgens is getracht relaties af te leiden tussen bodemeigenschappen en metaalgehalten (2.1.2). Het kleigehalte blijkt, zoals verwacht, de beste voorspeller voor achtergrondgehalten van zware metalen. Er kon geen onderscheid worden gemaakt voor wat betreft de geologische oorsprong van de monsters. De schattingen zijn vervolgens vergeleken met andere schattingen van achtergrondgehalten (2.1.3).

Verder is voor de diepe ondergrond (beneden GLG) gebruik gemaakt van regionale schattingen van achtergrondconcentraties in het grondwater (paragraaf 2.2). Hiertoe zijn data van landelijk en provinciale grondwatermeetnetten verzameld. In deze data is een onderscheid gemaakt tussen natuurlijke en antropogeen beïnvloede monsters op basis van drie verschillende criteria (2.2.1). Tenslotte zijn de monsters geografisch ingedeeld (2.2.2) waarbij per deelgebied gemiddelde concentraties zijn berekend (2.2.3).

De uiteindelijke uitspoeling (paragraaf 2.3) is berekend door gehalten in bovengrond en ondiepe ondergrond met behulp van transferfuncties om te rekenen naar concentraties in het bodemvocht. Deze concentraties in het bodemvocht zijn samen met de geschatte concentraties in het diepere grondwater gecombineerd met hydrologische fluxen van het STONE model (versie 2.3), wat de uitspoeling naar het oppervlaktewater oplevert.

2.1 Achtergrondgehalten in de bovengrond en ondiepe ondergrond

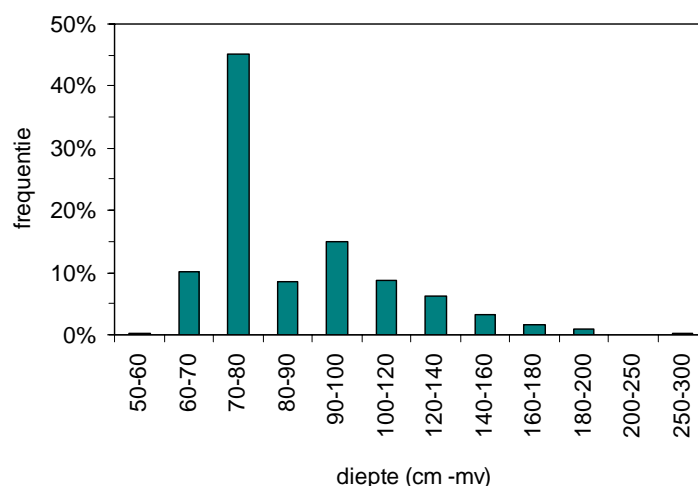
2.1.1 Data

Voor het afleiden van achtergrondgehalten zijn gegevens uit verschillende datasets gebruikt. Van deze datasets zijn alleen gegevens gebruikt van monsters die dieper dan 50 cm –mv genomen zijn, waarbij is aangenomen dat vanaf deze diepte de gehalten niet meer verhoogd zijn door menselijke bronnen. Voor enkele monsters waren de gehalten echter duidelijk verhoogd ten opzichte van de andere monsters. Deze monsters, die afkomstig bleken te zijn van specifiek verontreinigde locaties, zijn niet meegenomen bij het schatten van achtergrondgehalten. De volgende datasets zijn gebruikt:

- AW2000 (100 monsters)
- Landelijke Steekproef Kaarteenheden (86 monsters)
- Provinciaal meetnet bodem Noord-Holland (92 monsters)
- Provinciaal meetnet bodem Zuid-Holland (7 monsters)
- Alterra-SEO dataset (23 monsters)

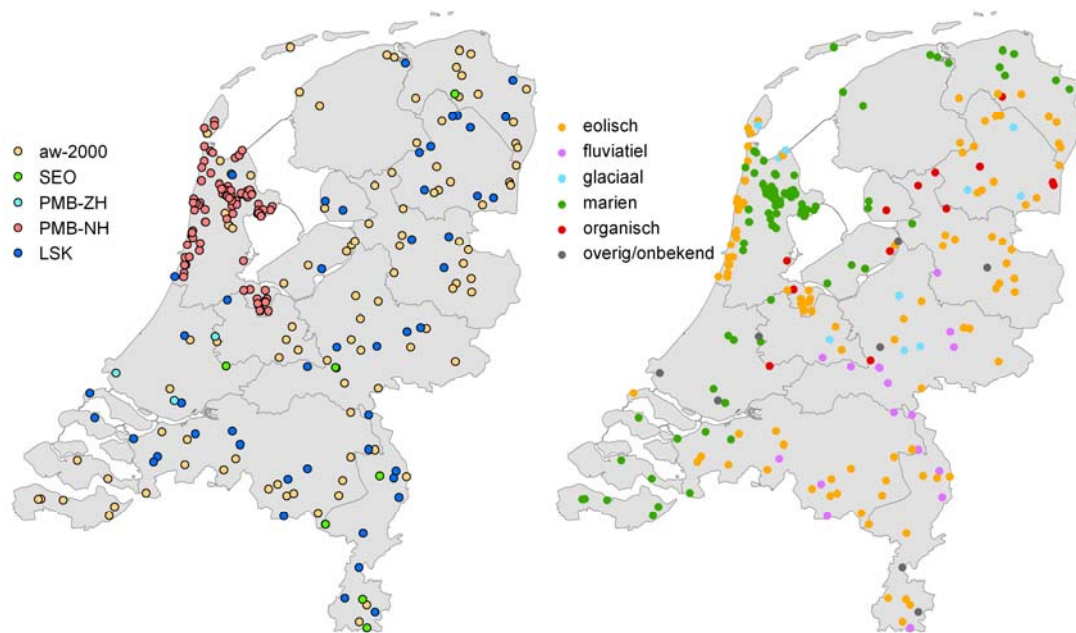
In deze monsters zijn bodemeigenschappen (org. stof, klei, pH) en zware metaalgehalten gemeten. Verder is bij de bemonstering, muv. PMB Z-Holland, de geologische oorsprong van monsters bepaald.

In onderstaande figuur is de verdeling van de monsters over de verschillende dieptes weergegeven. Hierbij is uitgegaan van de gemiddelde diepte van het bemonsteringstraject. Uit deze figuur blijkt dat de meeste monsters genomen zijn in het traject 70-80 cm -mv. Dit betreft vooral de AW-2000 monsters die zijn genomen voor het traject 50-100 cm (gem. diepte is 75 cm -mv). Ondanks dat de meeste monsters zijn genomen over een relatief beperkt traject, wordt verwacht dat de monsters, voor wat betreft achtergrondgehalten, ook representatief zijn voor grotere dieptes. De reden hiervoor is dat de geologische oorsprong en geochemische samenstelling van afzettingen op dieptes tot GLG in de meeste gevallen niet wezenlijk zal verschillen van dieptes aan maaiveld. Voor grotere dieptes geldt natuurlijk wel dat daar veel oudere afzettingen voorkomen met een mogelijk andere samenstelling.



Figuur 2.1. Frequentieverdeling mbt. bemonsteringsdiepte van ondergrondmonsters voor bepaling achtergrondgehalten

In onderstaande figuren is de ligging van de verschillende monsterpunten weergegeven. Verder is aangegeven uit welke dataset de monsters afkomstig zijn en wat de geologische oorsprong van de monsters is. Uit deze figuren volgt dat de provincie N-Holland relatief oververtegenwoordigd is voor wat betreft het aantal meetpunten, terwijl er in de provincies Z-Holland en Friesland relatief weinig monsterpunten zijn. Verder zijn er ook relatief weinig monsters in het rivierengebied.



Figuur 2.2. Geografische ligging van monsterpunten met onderscheid naar dataset (links) en naar geologische oorsprong (rechts). Coördinaten van PMB-NH en PMB-ZH zijn afgerond op hele kilometers.

2.1.2 Relatie tussen achtergrondgehalte in de bodem en de eigenschappen van de bodem

Voor een aantal monsters zijn ook in de ondergrond de gehalten van zware metalen toch door menselijk handelen verhoogd. Deze verhoging is in de meeste gevallen duidelijk zichtbaar en deze monsters zijn dan ook niet meegenomen bij de schatting van de achtergrondgehaltenes.

Voor het schatten van de natuurlijke achtergrondgehaltenes zijn vervolgens verschillende relaties afgeleid tussen (combinaties van) bodemeigenschappen en zware metaalgehaltenes. Alleen een relatie tussen het kleigehalte en het zware metaalgehalte bleek significant. Parameters zijn afgeleid voor de volgende algemene relatie tussen kleigehalte en zware metaalgehalte:

$$Me = a \cdot klei + b \quad (1)$$

Op basis van de metingen kan geen significant onderscheid worden gemaakt tussen de verschillen in de geologische oorsprong.

In onderstaande tabel zijn voor de metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn de waardes voor de parameters a en b weergegeven.

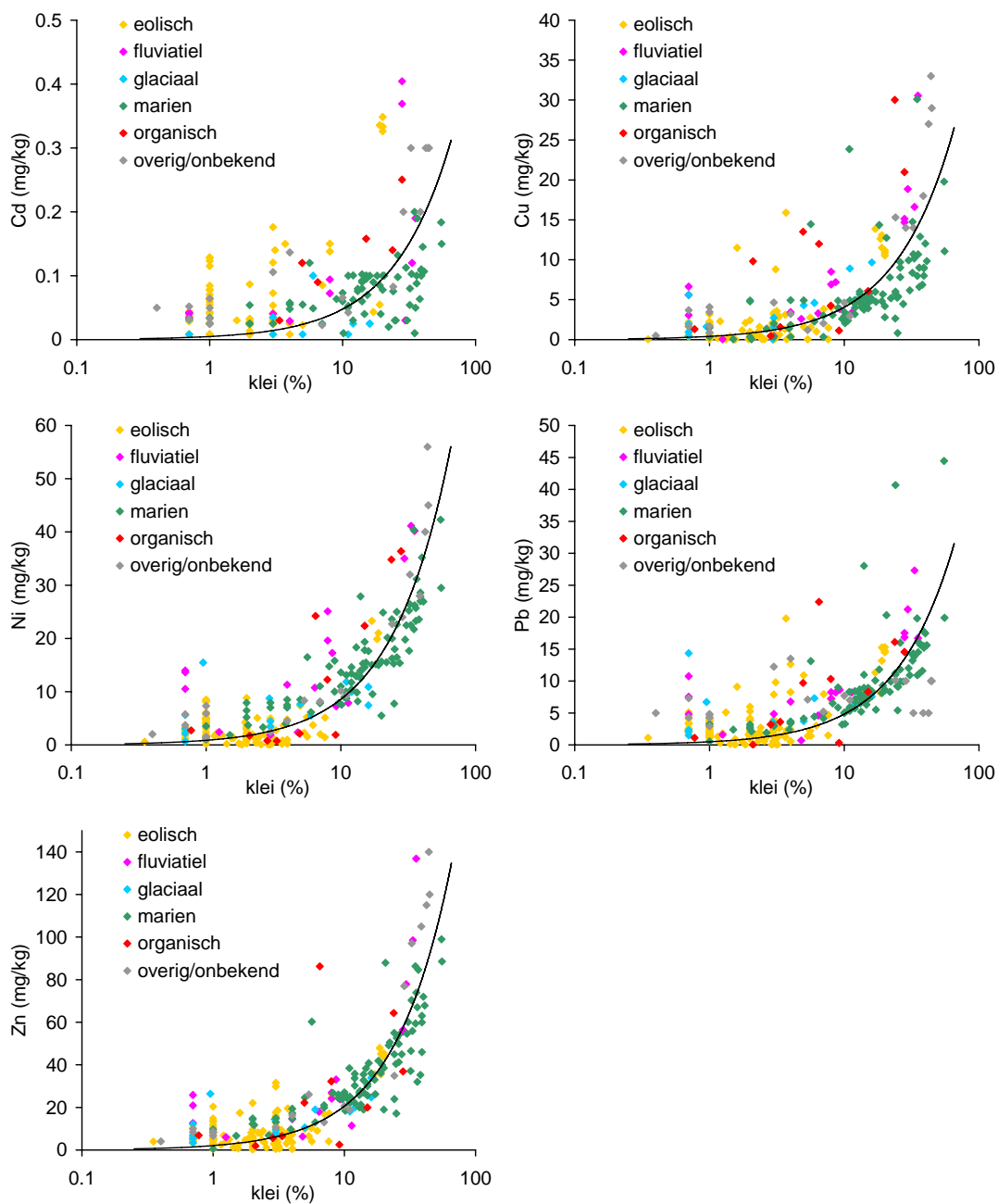
Tabel 2.1 Regressie parameters voor bepaling achtergrondgehaltes van zware metalen in bovengrond en ondiepe ondergrond op basis van kleigehalte

metaal	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²
Cd	0.0029	0.0517	0.26
Cu	0.339	1.71	0.47
Ni	0.759	2.39	0.78
Pb	0.388	2.77	0.55
Zn	1.86	4.76	0.76

De lage waarde voor R² voor cadmium komt doordat veel bij metingen het cadmiumgehalte in de bodem dicht bij de detectiegrens liggen, waardoor de onzekerheid in de cadmiumgehaltes groot is.

In onderstaande figuren zijn de meetpunten en de bijbehorende regressielijnen weergegeven. Tevens is per meetpunt de geologische karakteristiek weergegeven.

Uit bovenstaande figuren blijkt dat er relatief veel monsters uit zeekleigebieden in de gebruikte dataset aanwezig zijn, waardoor de regressie sterk wordt bepaald door deze monsters. De gehalten van de meeste metalen in mariene gronden lijken gemiddeld lager dan de gehalten in gronden met een fluviatiele en organische oorsprong. Door het geringe aantal monsters van deze laatste twee gronden is het echter niet mogelijk om voor deze gronden een afzonderlijke regressie uit te voeren. Dit betekent dat voor deze gronden de geschatte gehalten van zware metalen iets te laag kunnen zijn.



Figuur 2.3. Gehaltes van cadmium, koper, nikkel, lood en zink in de bodem versus kleigehalte. Kleuren geven verschil in geologische oorsprong weer. Doorgetrokken lijn is lineaire fit (zie ook verg. 1 en Tabel 2.1)

2.1.3 Vergelijking met andere schattingen van achtergrondgehalten

Door Mol en Spijker (2007) zijn eerder ook schattingen gemaakt van de natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen. Zij maakten echter gebruik van het aluminiumgehalte in de bodem als voorspellende parameter in plaats van het

kleigehalte. Het voordeel hiervan is dat het aluminiumgehalte veel nauwkeuriger te bepalen is dan het kleigehalte, in het bijzonder bij lage waarden. Het nadeel is echter dat het aluminiumgehalte in zandgronden niet gerelateerd is aan het kleigehalte, maar bepaald wordt door andere verbindingen als aluminiumoxiden, veldspaten, etc., waarbij de zware metaalgehalten in deze verbindingen meestal afwijken van de gehalten in kleimineralen. Verder geldt dat er geen landsdekkende informatie beschikbaar is over het aluminiumgehalte in de bodem, waardoor het gebruik in landsdekkende berekeningen nog niet mogelijk is. Een ander verschil is nog dat Mol en Spijker uitgaan van het daadwerkelijk totaalgehalte aan zware metalen, bepaald via XRF of ontsluiting met HF, terwijl in deze studie wordt uitgegaan van een pseudo-totaal gehalte bepaald door een ontsluiting met Aqua Regia. Deze laatste is een minder volledige ontsluiting. Voor 'echte' totaalgehalten zijn er echter nog geen regressievergelijkingen voor berekening van concentraties in de bodemoplossing afgeleid, waardoor deze niet bruikbaar zijn voor berekeningen van de uitspoeling.

Een vergelijking tussen beide methodes is wel mogelijk, door een aanname te doen voor aluminiumgehalte in kleimineralen. Voor illiet-mineralen, welke de meest voorkomende kleimineralen in Nederland zijn, geldt dat het aluminiumgehalte gemiddeld 0.133 g Al/g klei bedraagt. Op basis van deze aanname zijn door Mol en Spijker voor de metalen Cd, Cu, Ni en Pb de volgende waarden voor a en b (hier a' en b' genoemd) afgeleid:

Tabel 2.2. Regressierelatie tussen kleigehalte en zware metaalgehalte in de bodem volgens Mol en Spijker (2007).

metaal	a'	b'
Cd	0.00035	0.0023
Cu	0.244	-1.273
Ni	0.880	-7.66
Pb	0.434	2.38

Ondanks de verschillen tussen beide methodes, komen de waarden voor de hellingen, a en a' , goed overeen. De a -afsnedes, b en b' , verschillen sterk. Dit laatste zal voor een belangrijk deel worden veroorzaakt doordat, zoals reeds vermeld, er bij lage kleigehalten geen goede relatie meer is tussen het aluminiumgehalte en het kleigehalte.

2.2 Achtergrondconcentraties in het grondwater

In deze paragraaf worden achtergrondconcentraties in het grondwater afgeleid voor de metalen cadmium, koper, nikkel, lood en zink. Een opmerking die hierbij geplaatst moet worden is dat uiteindelijk gemiddelde waarden van gemeten concentraties worden gebruikt als maat voor de achtergrondconcentraties. Het gemiddelde is echter niet het gebruikelijke statistische kenmerk voor het afleiden van een achtergrondconcentratie. Echter, voor de berekening van de uitspoeling is de gemiddelde waarde echter de beste schatter van de uitspoelende concentraties. De natuurlijke achtergrondconcentraties die in dit onderzoek zijn verkregen moeten daarom niet zomaar voor andere doeleinden gebruikt worden.

Voor het schatten van de achtergrondconcentraties zijn metingen gebruikt van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) en de Provinciale Meetnetten Grondwaterkwaliteit van de provincie Noord-Brabant (PMG-NB) voor de jaren 2005 en 2006. De metingen zijn voor het merendeel afkomstig van monsters uit filters tussen 7-10 m-mv (ondiep grondwater) en tussen 20-25 m-mv (diep grondwater).

2.2.1 Bewerkingen dataset

Om te zorgen voor een consistente dataset met achtergrondconcentraties zijn op de gebruikte data een aantal bewerkingsstappen toegepast.

Metingen beneden de aantoonbaarheidsgrens

De monsters zijn geanalyseerd in verschillende meetseries. Per meetserie is er een aantoonbaarheidsgrens voor de verschillende metalen vastgesteld. In 0 staan de verschillende aantoonbaarheidsgrenzen voor de verschillende metalen en de verschillende meetseries. De aantoonbaarheidsgrens kan sterk verschillen tussen de verschillende meetseries. Dit komt door verdunning of door gevoeligheid van het apparaat. Zo wordt een monster met een EC groter dan 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verdund, zodat de EC dan rond de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ komt te liggen. Een verdunning van 10 maal, geeft echter een 10 keer zo grote aantoonbaarheidsgrens.

In de dataset met gemeten concentraties van zware metalen is per meting apart aangegeven of de meetwaarde kleiner is dan de aantoonbaarheidsgrens. Per meetserie zijn de volgende criteria gebruikt om met waardes kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens om te gaan:

- een waarde kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens krijgt de helft van de waarde van de aantoonbaarheidsgrens (ook als voor de aantoonbaarheidsgrens een waarde van 0 wordt gehanteerd; meetwaarde is dan dus ook 0);
- in enkele gevallen kan het zijn dat staat aangegeven dat de meetwaarde kleiner is dan de aantoonbaarheidsgrens, terwijl de feitelijke waarde groter is dan de aantoonbaarheidsgrens. Dit kan o.a. komen doordat de EC heel hoog is, maar ook door onnauwkeurigheid van het meetapparaat, in dit geval kan de werkelijke waarde 20% afwijken van de gerapporteerde waarde. In deze gevallen wordt de oorspronkelijke meetwaarde gehanteerd.

Opgemerkt dient te worden dat het toekennen van een waarde van 0,5 maal de aantoonbaarheidsgrens aan waarden die lager zijn dan de aantoonbaarheidsgrens enigszins arbitrair is en dat vooral de gemiddelde concentratie hierdoor beïnvloed kan worden.

Duplo-metingen en dubbele filters

Bij de duplo-metingen is gecontroleerd of beide monsters uit hetzelfde filter niet te veel van elkaar afwijken. Dit was bij geen enkele duplo het geval; alle duplo-metingen zijn uit de dataset verwijderd om dubbeltellingen te voorkomen. Filters die dubbel voorkomen zijn eveneens verwijderd.

Verwijderen van antropogeen beïnvloede monsters

Voor een aantal monsters geldt dat de samenstelling hiervan door menselijk handelen is beïnvloed. Om deze monsters uit de dataset te verwijderen zijn drie verschillende selectiemethodes toegepast: de EU-methode, de STONE-methode en de Tritium-methode. De EU-methode is een methode die in het Europese project BRIDGE is ontwikkeld (hier voor het gemak dus EU-methode genoemd; Passier et al., 2005). In het BRIDGE project is een methodiek ontwikkeld voor het afleiden van drempelwaarden voor bepaalde stoffen. In deze methode wordt de achtergrondwaarde afgeleid door middels een statistische bewerking monsters te verwijderen die antropogeen beïnvloed zijn. De STONE-methode is een methode die is ontwikkeld door Griffioen et al. (2006) voor de parameterisatie van het model STONE. Hierbij worden aan de hand van nitraat- en chlorideconcentraties monsters uitgesloten die antropogeen beïnvloed zijn. De grenzen van de nitraat- en chlorideconcentraties waarbij de monsters worden bestempeld als “antropogeen beïnvloed” zijn aangepast nadat er onderzoek is gedaan naar de regionale karakterisering van de grondwatersamenstelling voor 1945 in geotopgebieden in Nederland (Klein et al., 2007). De Tritium-methode is gebaseerd op de tritiumconcentratie in het grondwater. Doordat rond de jaren 50 een aantal waterstofbommen tot ontploffing zijn gebracht, vertoonde de concentratie tritium in de lucht, maar ook in het grondwater, vanaf toen opeens een sterke piek (halfwaardetijd is 12,26 jaar). In dit onderzoek zijn alleen die monsters geselecteerd die geen tritium bevatten en dus ouder zijn dan ca. 1950.

De volgende drie bewerkingen zijn op de dataset uitgevoerd om antropogeen beïnvloede monsters te verwijderen:

EU-methode:

- Brak/zout grondwater ($Cl > 200$ mg/l):
 - o $Cl/SO_4 < 19.07$ [mmol/l /mmol/l] verwijderen; $NO_3 > 10$ mg/l verwijderen;
- Zoet grondwater ($Cl < 200$ mg/l):
 - o Oxidatiecapaciteit > 2 mmol/l verwijderen, waarbij $OXC = 7[SO_4] + 5[NO_3]$ [mmol/l,mmol/l].

STONE methode:

- Voor de gebieden met ondiep brak of zout grondwater (kustzone vanaf Zeeland tot en met Groningen, inclusief de IJsselmeerpolders) zijn analyses met meer dan 2 mg NO_3 /l uit de dataset verwijderd;
- Voor de gebieden met alleen zoet grondwater (Pleistoceen Nederland, Limburg en het rivierengebied) zijn de volgende criteria gehanteerd bij de karakterisering van de semi-natuurlijke grondwatersamenstelling: $Cl \leq 20$ mg/l en $NO_3 \leq 2$ mg/l.

Tritium methode:

Monsters, waarbij de tritiumconcentratie is geclassificeerd als “T2”, zijn geselecteerd. Deze monsters bevatten namelijk geen tritium.

Bij de EU-methode zijn de formules als volgt tot stand gekomen (Passier et al., 2005): in zout grondwater is de mariene ratio ($Cl/SO_4=19,07$) leidend voor de sulfaatconcentratie. Als deze verhouding lager wordt (meer sulfaat ten opzichte van chloride), zit er dus meer sulfaat in het grondwater dan aan de hand van zeewater verwacht zou worden. Verder is nitraat een stof die door menselijke invloeden sterk verhoogd in het grondwater voor kan komen. Voor zoet grondwater is de oxidatiecapaciteit leidend om antropogene invloed uit de dataset te verwijderen. De waarden 7 en 5 verwijzen naar de hoeveelheid elektronen die betrokken is bij respectievelijk de reductie van NO_3 naar N_2 of de reductie van SO_4 naar FeS_2 . Het gebruik van de oxidatiecapaciteit geeft inzicht als nitraatreductie samengaat met pyrietoxidatie: grondwaterverontreiniging door nitraat wordt gemaskeerd als nitraat gereduceerd wordt, hierdoor kan pyriet echter geoxideerd worden en ontstaat er sulfaat. Het criterium is op een OXC van 2 mmol/l gesteld. Deze grens is gebaseerd op de gemiddelde N en SO_4 concentratie in regenwater voor 1945, nadat er een correctie is uitgevoerd voor de verdamping van neerslag naar grondwater. Voor deze verdampingsfactor wordt in Nederland een waarde van 2,5 aangehouden.

In de gebruikte datasets wordt de tritiumconcentratie weergegeven als T0, T1 of T2. T0 wil zeggen dat de tritiumconcentratie niet bepaald is. Monsters waarbij de tritiumconcentratie als T1 staat weergegeven bevatten tritium en monster waarbij de tritiumconcentratie als T2 staat weergegeven bevatten geen tritium.

In de onderstaande tabel staat weergegeven hoeveel monsters er bij de verschillende selectiecriteria zijn verwijderd en overgebleven.

Tabel 2.3. Aantallen grondwatermonsters in datasets, totaal, antropogeen beïnvloed en natuurlijk op basis van verschillende selectiemethodes

	LMG 2005	LMG 2006	PMG-NB 2005 en 2006
Totaal aantal monsters	356	325	197
Verwijderd door STONE methode	193	208	143
Totaal aantal monsters na selectie	163	117	54
Verwijderd door EU-methode	202	204	168
Totaal aantal monsters na selectie	154	121	29
Verwijderd door tritium-methode	246	237	157
Totaal aantal monsters na selectie	110	88	40

Na selectie van representatieve locaties met niet antropogeen beïnvloede monsters, zijn per methode alle datasets samengevoegd.

Verwijderen van uitschieters

Vervolgens is voor elk metaal gekeken of er hoge concentraties in de dataset voorkomen. Dit is gedaan door per metaal de dataset te selecteren op waarde en te kijken welke monsters afwijken van de andere monsters met een hoge waarde. Van

monsters waarin een hoge concentratie aan een bepaald metaal is aangetoond, is een tijdreeks bekeken. In de meeste gevallen bleek dat de desbetreffende hoge metaalconcentratie al in meerdere jaren voorkwam; deze waarde is in de dataset niet uitgesloten. In enkele gevallen was de desbetreffende metaalconcentratie eenmalig hoog; de desbetreffende waarde is uit de dataset verwijderd.

Aangezien het grondwater uit een aantal filters zowel in 2005 als 2006 is bemonsterd en geanalyseerd, is de mediaan over de tijd berekend, zodat elk filter slechts eenmaal in de dataset voorkomt.

2.2.2 Geografische indeling

Voor de regionale schatting van de achtergrondconcentraties wordt er uitgegaan van een indeling in een aantal zogenaamde geotopgebieden (zie tekstkader). Deze geotopgebieden zijn in Figuur 2.4 weergegeven.

Geotop
Ten behoeve van de regionale, geowetenschappelijke karakterisering van de ondiepe ondergrond heeft TNO de geotop gedefinieerd. De geotop omvat het bovenste deel van de ondergrond dat zich bevindt vanaf maaiveld tot 15-30 meter diep afhankelijk van de geologische opbouw, de hydrogeologie en de geochemie van een gebied. Nederland is opgedeeld in 27 gebieden gegroepeerd in 7 hoofdgebieden (Vermooten et al., 2005) die van elkaar te onderscheiden zijn door verschillen in regionale geologische en hydrogeologische opbouw en in afzettingmilieu van de afzetting die aan het oppervlak ligt.



Figuur 2.4. Geotop gebieden

Aangezien bij de verschillende methoden niet in alle geotopgebieden genoeg filters liggen (10 of meer) zijn een aantal gebieden samengevoegd aan de hand van de geologie en geohydrologie. De gebieden die op deze manier zijn overgebleven en zullen worden beschouwd zijn:

- De kustzone en westelijk Noord-Brabant (gebieden 1a+1b+1c+1d+4d2). De gehele kustzone (hoofdgebied 1) is samen genomen, hierbij is ook Holoceen westelijk Noord-Brabant (gebied 4d2) genomen, omdat dit allen gebieden zijn in het westelijk deel van Laag Nederland met ondiep en brak en zout water;
- Rijndelta en IJssel (gebied 2a);
- Twente, Achterhoek en IJsselvallei (gebieden 2b+6a+6b). Al deze gebieden liggen in Pleistoceen Oost-Nederland;
- Noordoostpolder, Flevopolder en Gelderse Vallei – Holoceen (gebied 2c en 3c). Deze gebieden liggen allemaal in Laag Nederland met ondiep zout en brak grondwater in het midden van Nederland;
- Stuwwallen en Gelderse Vallei – dekzand (gebieden 3a+3b). Deze gebieden vormen een aaneengesloten gebied rond de stuwwallen;
- Noord-Brabant en Limburg (alle gebieden in 4 en 7, behalve 4d2). Aangezien Limburg te weinig monsters bevat, is het samengevoegd met hoofdgebied 4 (Noord-Brabant);
- Drents Plateau en Hunzedal (gebieden 5a1+5b1+5c1). Dit zijn allen gebieden in Pleistoceen Noord-Nederland;
- Fries-Groningse kuststrook (gebieden 5a2+5b2+5c2). Dit zijn alle drie gebieden in Laag Nederland met ondiep zout en brak grondwater in het noorden van Nederland;

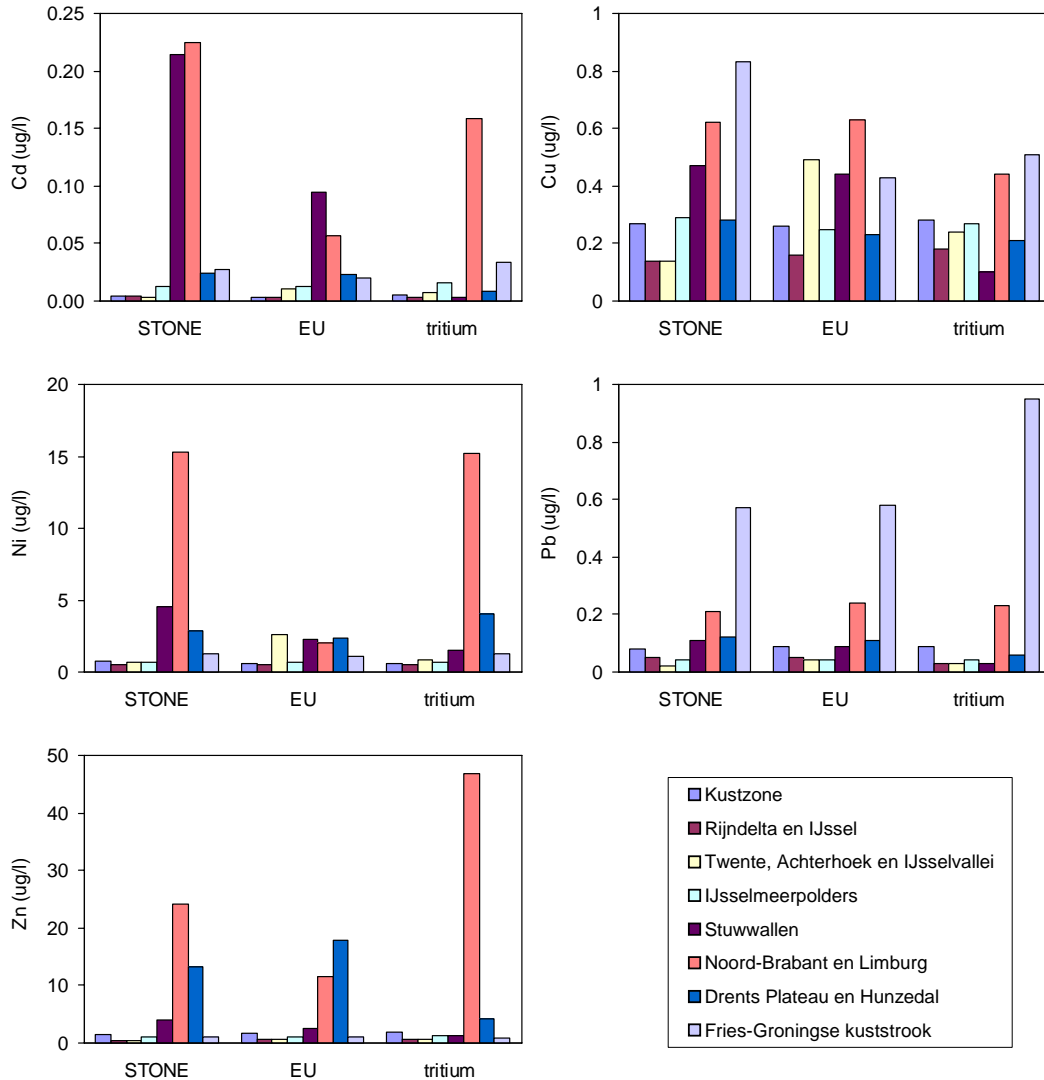
Aangezien in de gebieden 2b+6a+6b weinig waarnemingen zitten (in de STONE-methode maar 9) en in de gebieden 3a+3b ook (Tritium-methode maar 9 waarnemingen) zijn deze gebieden, naast apart bekeken te zijn, ook nog samen genomen. Dit gebied wordt “Twente, Achterhoek, IJsselvallei, Stuwwallen en Gelderse Vallei – dekzand” genoemd.

In de onderstaande tabel staat een overzicht van het aantal grondwatermonsters in de verschillende deelgebieden.

Tabel 2.4 Aantal geselecteerde grondwatermonsters per deelgebied voor de verschillende selectiemethodes

Gebied	STONE methode	EU methode	Tritium methode
1+4d2	76	42	55
2a	11	18	24
2b+6	9	11	13
2c+3c	20	16	19
3a+3b	10	9	20
4+7	49	28	26
5a1+5b1+5c1	26	29	48
5a2+5b2+5c2	53	39	36
<i>2b+3a+3b+6</i>	<i>19</i>	<i>20</i>	<i>33</i>
Totaal aantal filters	254	192	241

Het gemiddelde en de mediaan zijn per deelgebied voor elk metaal berekend voor de drie datasets. Deze waarden zijn weergegeven in 0. Bovendien zijn in de grafieken in figuur 2.5 de gemiddelde grondwaterconcentraties van de verschillende metalen weergegeven voor de verschillende gebieden en verschillende methoden.



Figuur 2.5. Gemiddelde grondconcentraties voor de verschillende metalen, verschillende methoden en verschillende gebieden (voor het gemak zijn de namen van de verschillende gebieden ingekort).

In het algemeen is de mediaan lager dan het gemiddelde en komen de waarden van de verschillende selectietechnieken redelijk goed overeen (bij de mediaan beter dan bij het gemiddelde). Tussen de verschillende gebieden kunnen de verschillen wel groot zijn. Voor de afzonderlijke metalen geldt het volgende:

- Cadmium: met name de STONE-methode geeft relatief hoge gemiddelde cadmiumconcentraties bij de Stuwwallen en Noord-Brabant/Limburg. Bij de Tritium-methode heeft Noord-Brabant/Limburg een hoge gemiddelde

concentratie en is de cadmiumconcentratie in de stuwwallen relatief laag. Ook in de EU-methode hebben de stuwwallen en Noord-Brabant/Limburg relatief hoge waarden ten opzichte van de andere gebieden, maar deze waarden zijn een stuk lager dan in de STONE-methode. De kustzone, het rivierengebied en Twente/Achterhoek hebben lagere gemiddelde concentraties dan de overige gebieden.

- Koper: in de gemiddelde koperconcentratie zit behoorlijk wat spreiding. In Noord-Brabant/Limburg en de Fries-Groningse kuststrook komen over het algemeen de hoogste concentraties voor.
- Nikkel: bij de kustzone, Rijndelta en IJssel, Twente/Achterhoek (behalve in EU-methode) en de Noordoostpolder is de gemiddelde concentratie kleiner dan 1 µg/l. Bij de overige gebieden is de gemiddelde nikkelconcentratie hoger dan 1 µg/l, met in Noord-Brabant/Limburg concentraties die veruit het hoogste zijn. De mediaan ligt in alle gebieden en voor alle methodes wel lager dan 1 µg/l.
- Lood: de gemiddelde loodconcentraties in de verschillende gebieden komen voor de drie verschillende methoden goed overeen. Met name in de Fries-Groningse kuststrook en in mindere mate in Noord-Brabant/Limburg worden zeer hoge loodconcentraties gemeten (in de Tritium-methode is de loodconcentratie het hoogst). De overige gebieden lijken redelijk op elkaar qua gemiddelde loodconcentratie.
- Zink: de laagste gemiddelde zinkconcentraties worden in alle drie de methoden gemeten in de Rijndelta en IJssel en in Twente/Achterhoek. De hoogste gemiddelde concentraties worden gemeten in Noord-Brabant, maar ook in het Drents Plateau/Hunzedal komen hoge zinkconcentraties voor. In de overige gebieden komen er over het algemeen lage zinkconcentraties voor.

2.2.3 Achtergrondconcentraties in het grondwater

Voor de uiteindelijke toekenning van achtergrondconcentraties aan de verschillende deelgebieden is gebruik gemaakt van de gemiddelde waarde van de data volgens de EU-selectiemethode. Deze waarden zijn in onderstaande tabel 2.5 weergegeven. Er is gekozen voor het gemiddelde omdat het voor de berekening van fluxen naar het oppervlaktewater (waar het voor STONE uiteindelijk om draait) het meest logisch is om van gemiddelde concentraties uit te gaan. Dit is immers het meest representatief voor een integrale verdeling van de concentratie over een compartiment. Er is gekozen voor de EU-methode omdat bij deze methode over het algemeen de minste uitschieters in hoge concentraties aanwezig zijn bij de verschillende metalen. Waarschijnlijk is bij deze methode de meeste antropogene invloed uit de dataset gehaald.

Tabel 2.5. Achtergrondconcentraties in het grondwater ten behoeve van schatting achtergronduitspoeling

deelgebied	Cd ($\mu\text{g/l}$)	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Ni ($\mu\text{g/l}$)	Pb ($\mu\text{g/l}$)	Zn ($\mu\text{g/l}$)
kustzone en westelijk Noord-Brabant	0.003	0.26	0.61	0.09	1.71
Rijndelta en IJssel	0.003	0.16	0.54	0.05	0.55
Twente, Achterhoek en IJsselvallei	0.010	0.49	2.57	0.04	0.55
Noordoostpolder, Flevopolder en Gelderse Vallei – Holoceen	0.013	0.25	0.66	0.04	1.09
stuwwallen en Gelderse Vallei – dekzand	0.095	0.44	2.26	0.09	2.46
Noord-Brabant en Limburg	0.057	0.63	2.03	0.24	11.62
Drents Plateau en Hunzedal	0.023	0.23	2.36	0.11	17.89
Fries-Groningse kuststrook	0.020	0.43	1.10	0.58	0.95

2.3 Achtergronduitspoeling

De achtergronduitspoeling is op een zelfde wijze berekend als bij de eerdere uitspoelingsberekeningen (Bonten en Brus, 2006). Kort samengevat zijn de volgende berekeningsstappen uitgevoerd:

- aan iedere bodemlaag van iedere STONE-plot zijn zware metaalgehalten toegekend volgens vergelijking 1 (zie pagina 13);
- per bodemlaag is de concentratie van zware metalen in het bodemvocht berekend door gebruik te maken van zogenaamde partitierelaties (Römken et al., 2004);
- voor dieptes beneden GLG zijn niet meer de concentraties op basis van transferfuncties gebruikt, maar de achtergrondconcentraties zoals bepaald uit metingen van de grondwaterkwaliteit (paragraaf 2.2). In eerder berekeningen is deze stap niet uitgevoerd en is gebruik gemaakt van concentraties op basis van partitierelaties;
- voor iedere bodemlaag zijn de concentraties in het bodemvocht vermenigvuldigd met de gemiddelde hydrologische fluxen volgens STONE (versie 2.3, van Bakel et al., 2007) voor de periode 1971-2000;
- de aldus berekende uitspoelende metaalvrachten zijn vervolgens voor alle bodemlagen gesommeerd, wat de totale belasting van het oppervlaktewater in mg/ha/jr oplevert.

N.B. Doordat voor deze berekeningen gebruik is gemaakt van STONE versie 2.3, in tegenstelling tot eerdere berekeningen waarbij STONE 2.1 is gebruikt, zijn ook de schattingen voor de totale uitspoeling een beetje veranderd. Verder geldt dat in dit onderzoek nieuwe relaties zijn afgeleid voor achtergrondconcentraties. Ook voor de berekeningen van de totale uitspoeling wordt voor diepere bodemlagen gebruik gemaakt van deze achtergrondconcentraties. Ook dit leidt tot een kleine verandering in de schattingen voor de totale uitspoeling. De invloed van de veranderingen in de STONE-hydrologie en in de achtergrondconcentraties op de totale uitspoeling wordt toegelicht in Bijlage 1.

3 Resultaten

Samenvatting en leeswijzer

Uit de modelberekeningen volgt dat op nationaal niveau de achtergrondbelasting afhankelijk van het metaal tussen de 55% en 67% uitmaakt van de totale uitspoeling (paragraaf 3.1.1). Welke consequentie dit resultaat heeft voor normoverschrijdingen van zware metalen in het oppervlaktewater is met dit onderzoek nog niet helder, aangezien het een algemene uitspraak betreft over de uitspoeling én niet over de belasting van het oppervlaktewater.

Lokaal kan de bijdrage kleiner dan wel groter zijn. Vooral in gebieden met een relatief lage grondwaterstand waar de kwaliteit van het grondwater niet of nauwelijks door menselijk handelen is beïnvloed is de totale uitspoeling nagenoeg gelijk aan de achtergrondbelasting. In de veengebieden in west en noord Nederland wordt een relatief kleine bijdrage aan de totale belasting berekend (3.1.2).

De relatief grote bijdrage van achtergronduitspoeling in veel gebieden kan er toe leiden dat het onmogelijk en/of onwenselijk is om maatregelen te treffen om oppervlaktewaterbelasting door uitspoeling te verminderen (3.2). De onzekerheid in de achtergrondbelasting is echter in het bijzonder op regionale schaal groot en wordt vooral bepaald door onzekerheid in de achtergrondconcentraties in het grondwater en achtergrondgehalten in de bodem (3.2.1). Op landelijke schaal speelt vooral de onzekerheid en/of onvolledigheid in de beschrijving van processen een rol. Vooral voor koper en lood wordt sorptie in de ondergrond mogelijk onderschat. De uitspoeling wordt hiermee waarschijnlijk overschat (3.2.3).

3.1 Achtergrondbelasting versus totale belasting

3.1.1 Landelijk beeld

In onderstaande tabel is de achtergronduitspoeling en de totale uitspoeling weergegeven voor de metalen cadmium, koper, nikkel, lood en zink.

Tabel 3.1 Achtergronduitspoeling en totale uitspoeling voor geheel Nederland

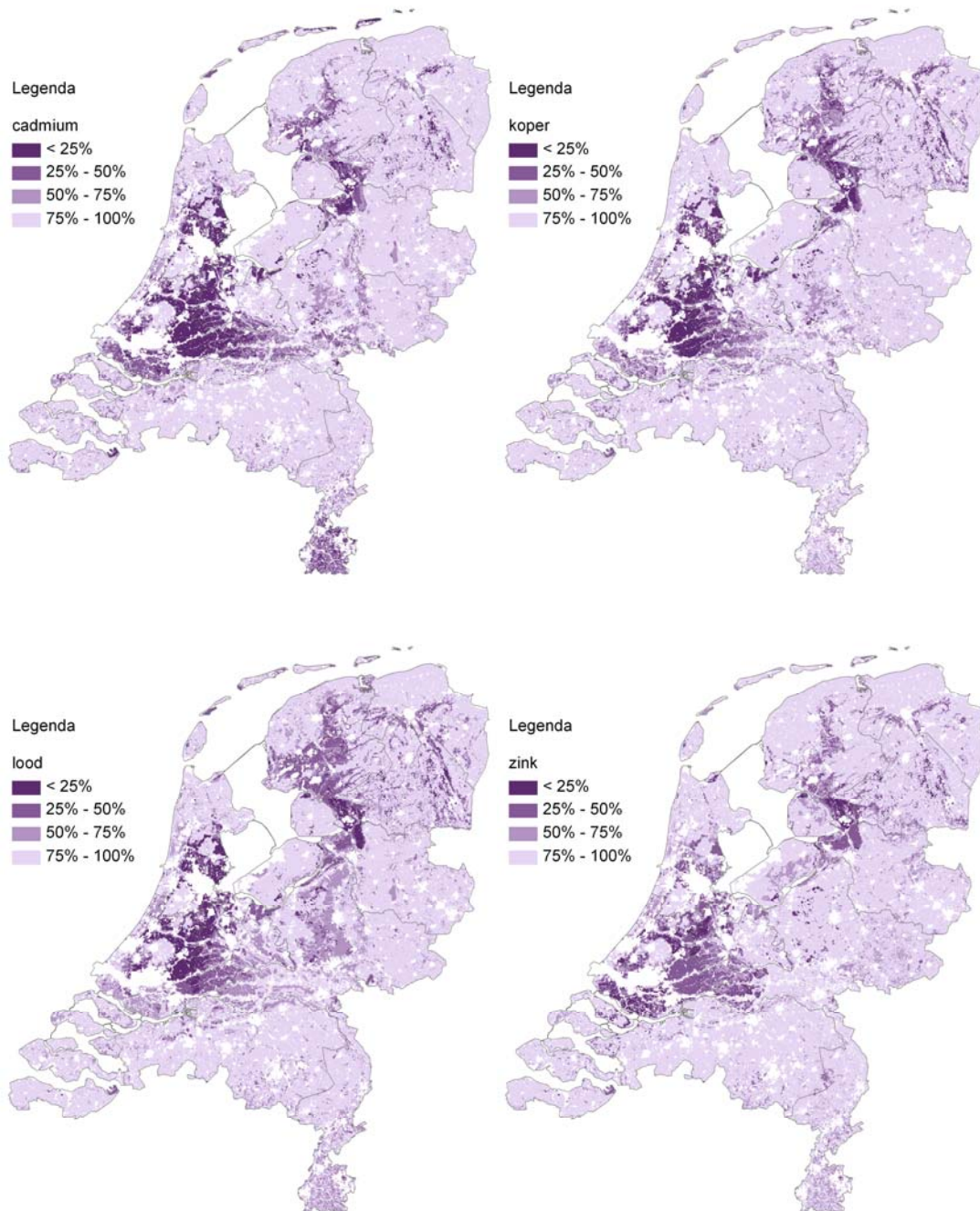
metaal	achtergronduitspoeling (kg/jr)	totale uitspoeling (kg/jr)
Cd	0.22	0.33
Cu	13.5	24.6
Ni	37.2	37.2
Pb	23.6	35.3
Zn	100	164

Uit deze tabel blijkt dat de achtergronduitspoeling tussen de 55 en 67 procent van de totale uitspoeling uitmaakt voor cadmium, koper, lood en zink. Voor nikkel is de achtergronduitspoeling per definitie gelijk aan de totale uitspoeling, omdat er op basis van de beschikbare data geen onderscheid gemaakt kan worden tussen achtergrondgehalten en totale gehalten van nikkel in de bodem.

De modelberekeningen geven dus aan dat op landelijk niveau een groot deel van de uitspoeling van metalen uit de bodem afkomstig is van van nature aanwezige metalen in de bodem.

3.1.2 Regionale bijdrage van achtergrondbelasting

De mate waarin de achtergronduitspoeling bijdraagt aan de totale uitspoeling is sterk afhankelijk van de lokale cq. regionale hydrologische situatie. In gebieden met lage grondwaterstanden, waar de concentraties van zware metalen in het uitspoelende grondwater nauwelijks beïnvloed zijn door menselijke activiteiten zal de achtergronduitspoeling nagenoeg volledig de totale uitspoeling bepalen. Dit blijkt ook uit Figuur 3.1 waar voor de metalen cadmium, koper, lood en zink de verhouding tussen de achtergronduitspoeling en de totale uitspoeling is weergegeven. De kleinste bijdrage van natuurlijke uitspoeling aan de totale uitspoeling wordt hierbij berekend voor de natte veengebieden in west en noord Nederland.



Figuur 3.1. Relatieve bijdrage van achtergronduitspoeling aan totale uitspoeling voor de metalen Cd, Cu, Pb en Zn.

3.2 Kanttekeningen

Uit bovenstaande blijkt dat voor grote delen van Nederland natuurlijke uitspoeling de belangrijkste bron van uitspoeling in het landelijk gebied is. Dit bepaalt in belangrijke mate de mogelijkheden (of onmogelijkheden) om maatregelen te nemen om de belasting vanuit het landelijke gebied naar het oppervlaktewater te verminderen.

De noodzaak voor maatregelen wordt bepaald door de mate waarin de geldende normen voor oppervlaktewaterkwaliteit worden overschreden. In Bijlage 2 is daarom voor de metalen koper en zink, die de meeste normoverschrijdingen laten zien, weergegeven in welke mate de norm (MTR) reeds door de achtergrondbelasting wordt opgevuld of overschreden.

In gebieden waar de achtergrondbelasting relatief hoog is, zal het nauwelijks mogelijk zijn en waarschijnlijk ook niet wenselijk zijn om de belasting van het oppervlaktewater door uitspoeling te verminderen. Omdat de relatieve bijdrage van achtergronduitspoeling belangrijk kan zijn voor het al dan niet nemen van maatregelen, is enig inzicht in de onzekerheid van deze bijdrage noodzakelijk.

3.2.1 Onzekerheid in uitspoeling

De onzekerheid in de achtergronduitspoeling en totale uitspoeling wordt bepaald door ten eerste de onzekerheid in de invoerparameters, dwz. achtergrondgehalten, achtergrondconcentraties en hydrologie en ten tweede door de onzekerheid of onvolledigheid in de beschrijving van de processen.

3.2.2 Onzekerheid in invoerdata

Voor wat betreft de onzekerheid in de invoerparameters geldt dat vooral de onzekerheid in de achtergrondconcentraties en achtergrondgehalten relatief groot is. De onzekerheid in de achtergrondconcentraties kan worden afgeleid uit variaties tussen de afzonderlijke metingen. De onzekerheid in de geschatte achtergrondgehalten in de bodem kan worden afgeleid uit de onzekerheid van de regressierelaties (zie oa. Figuur 2.3).

De onzekerheden in achtergrondconcentraties en achtergrondgehalten leiden tot een relatief grote onzekerheid van de uitspoeling op plotniveau. Het effect op de uitspoeling op landelijk niveau is echter klein doordat onzekerheden worden uitgemiddeld.

3.2.3 Onzekerheid in processen

Met onzekerheid in de processen bedoelen wij dat de bodemprocessen die uitspoeling bepalen niet of onvoldoende bekend zijn. Hierbij moet worden gedacht aan:

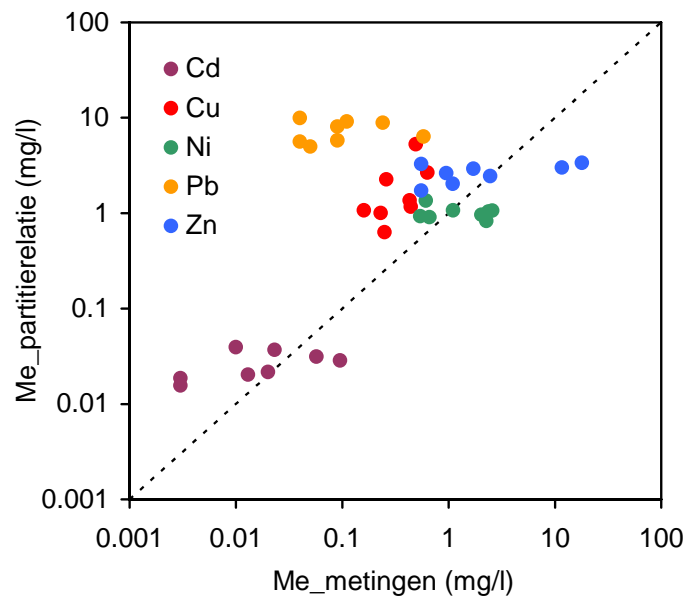
- i. het sorptie-evenwicht, dat beschreven wordt met partitierelaties die afgeleid zijn op basis van bovengrondmonsters. Niet bekend is of deze relaties ook voldoen voor de (deels anaerobe) ondergrond;
- ii. oppervlakkige afspoeling wat niet meegenomen wordt in de huidige berekeningen. De bijdrage van oppervlakkige afspoeling aan de totale belasting is niet bekend;
- iii. retentie van uitspoelende metalen in waterbodems.

Het effect van deze onzekerheden is moeilijk te kwantificeren. Wel is het mogelijk om voor de afzonderlijke processen kwalitatief aan te geven wat de mogelijke invloed op de achtergronduitspoeling, de totale uitspoeling en de verhouding tussen beiden is.

ad i. Onzekerheden in de beschrijving van het sorptie-evenwicht. Voor de berekeningen van concentraties in het bodemvocht op basis van gehalten in de bodem wordt gebruik gemaakt van zogenaamde partitierelaties. Deze relaties geven een verband tussen gehalten in de bodem, concentraties in het bodemvocht en bodemeigenschappen (Römkens et al., 2004). Deze relaties zijn afgeleid op basis van een grote dataset, welke voornamelijk bestaat uit monsters uit de bovengrond. Bovengrondmonsters kunnen op een aantal punten verschillen van ondergrondmonsters:

- in de bovengrond is de bodem meestal aëroob, terwijl in de ondergrond ook anaerobe omstandigheden kunnen voorkomen. Onder bepaalde condities kunnen bij anaerobe omstandigheden zware metalen worden vastgelegd als sulfides, waarbij de concentraties in het bodemvocht sterk afnemen. De partitierelaties overschatten dan de daadwerkelijke concentraties;
- organische stofgehalten in de ondergrond kunnen veel lager zijn dan organische stofgehalten in de bovengrond, waardoor de partitierelaties sterk moeten worden geëxtrapoleerd.

Een indruk van de onzekerheden in de beschrijving van het sorptie-evenwicht kan worden verkregen door met de partitierelaties berekende concentraties te vergelijken met gemeten concentraties in de ondergrond. Voor deze studie betekent dat de berekende concentraties in de onderste lagen van de STONE-profielen kunnen worden vergeleken met de schattingen van de achtergrondconcentraties in het grondwater op basis van metingen (zie paragraaf 2.2). Idealiter komen beide concentraties overeen. In onderstaande figuur zijn beide concentraties weergegeven voor de verschillende metalen en de verschillende deelgebieden.



Figuur 3.2. Concentraties zware metalen in het grondwater, schattingen obv. partitierelaties versus schattingen obv. metingen.

Uit bovenstaande figuur blijkt dat voor cadmium, nikkel en zink de concentraties redelijk overeenkomen. Voor cadmium en zink zijn voor twee deelgebieden (“Noord-Brabant en Limburg” en “Drents Plateau en Hunzedal”) de metingen gemiddeld hoger dan de concentraties op basis van de partitierelaties. Voor de overige deelgebieden zijn de gemeten concentraties lager of vergelijkbaar. Grote verschillen tussen beide concentraties zijn er voor de metalen koper en lood. Hierbij overschatten de partitierelaties de gemeten concentraties. Voor lood zijn deze verschillen het grootst. Voor de achtergronduitspoeling en totale uitspoeling betekent dit dat deze voor koper en lood waarschijnlijk worden overschat.

ad ii. Het niet meenemen van oppervlakkige afspoeling kan vooral van invloed zijn op de totale belasting. Oppervlakkige afspoeling zal leiden tot een toename van de totale belasting. Dit geldt in principe ook voor de achtergrondbelasting, maar doordat achtergrondgehalten in de bovengrond veel lager zijn daadwerkelijke gehalten zal de achtergrondbelasting veel minder toenemen. De daadwerkelijke bijdrage van oppervlakkige afspoeling is echter tot dusver niet bekend. Toekomstig onderzoek zal hier meer duidelijkheid in moeten geven.

ad iii. Retentie van zware metalen in waterbodems betekent dat de uiteindelijke concentraties in het oppervlaktewater lager zullen zijn dan de concentraties in het uitspoelende grondwater. Waterbodems zijn meestal sterk reactieve zones met hoge gehalten organisch stof waaraan zware metalen kunnen binden. Daarnaast zijn de waterbodems vaak anaeroob, waardoor ook vastlegging van zware metalen in de vorm van sulfides kan optreden. Beide effecten kunnen ervoor zorgen dat een deel van de zware metalen die uitspoelen niet het oppervlaktewater bereikt maar achterblijven in de waterbodem. We verwachten echter dat het effect van waterbodems niet noemenswaardig verschilt voor achtergronduitspoeling en totale uitspoeling, voor zover bij retentie dit onderscheid gemaakt kan worden.

4 Conclusies

De doelstelling van dit onderzoek was om een inschatting te maken van de belasting van het oppervlaktewater ten gevolge van de natuurlijk uitspoeling van zware metalen uit de bodem.

Uit dit onderzoek volgt dat:

- op nationaal niveau de achtergronduitspoeling vanuit het landelijk gebied afhankelijk van het metaal tussen de 55 en 67% uitmaakt van de totale uitspoeling voor de cadmium, koper, lood en zink. Voor nikkel is de achtergronduitspoeling nagenoeg gelijk aan de totale uitspoeling;
- op regionaal niveau wordt vooral in de zandgebieden de totale uitspoeling bijna volledig bepaald door de achtergronduitspoeling;
- in gebieden met een oppervlakkige grondwaterstand, vooral de veengebieden in west en noord Nederland, is achtergronduitspoeling veel minder belangrijk;
- de relatief grote bijdrage van achtergronduitspoeling zorgt ervoor dat het in veel gebieden onmogelijk en/of onwenselijk is om maatregelen te treffen om oppervlaktewaterbelasting door uitspoeling te verminderen;
- de onzekerheid in de achtergrondbelasting is op regionale schaal groot en wordt vooral bepaald door onzekerheid in de achtergrondconcentraties in het grondwater en achtergrondgehalten in de bodem;
- op landelijke schaal speelt vooral de onzekerheid en/of onvolledigheid in de beschrijving van het sorptie-evenwicht in de ondergrond een rol. Vooral voor koper en lood wordt sorptie in de ondergrond mogelijk onderschat en daarmee de uitspoeling overschat. Toetsing en verdere ontwikkeling van de evenwichtsrelaties voor de ondergrond is dan ook gewenst;
- het niet (kunnen) meenemen van oppervlakkige afspoeling in de modelberekeningen heeft tot gevolg dat vooral de antropogene bijdrage kan worden onderschat.

Literatuur

Bakel, P.J.T. van, H.Th.L. Massop, J.G. Kroes, J. Hoogewoud, R. Pastoors & T. Kroon, 2007. *Actualisatie Hydrologie voor Stone 2.3; Aanpassing randvoorwaarden en parameters, koppeling tussen NAGROM en SWAP, en plausibiliteitstoets*. Wageningen, Alterra, *in prep.*

Bonten, L.T.C., P.F.A.M. Römkens & G.B.M. Heuvelink, 2004. *Uitspoeling van zware metalen uit het landelijk gebied. Modelling van uitspoeling op regionale schaal: modelaanpak, resultaten modelberekeningen en modelvalidatie*. Alterra-rapport 1044, Wageningen.

Bonten, L.T.C. & D.J. Brus, 2006. *Belasting van het oppervlaktewater in het landelijk gebied door uitspoeling van zware metalen. Modelberekeningen t.b.v. emissieregistratie 2006 en invloed van redoxcondities*. Alterra-rapport 1340, Wageningen.

Bonten, L.T.C., 2008, *Toetsing modelberekeningen van uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijke gebied*. Alterra-rapport 1637, Wageningen.

Griffioen, J., R. Heerdink, L. Maring, S. Vermooten, D. Maljers, J.Hettelaar, 2006. *Enkele (hydro)geochemische karakteristieken van het topsysteem van de Nederlandse ondergrond t.b.v. parametrisering van het nutriëntenmodellensysteem STONE*. TNO-rapport 2006-U-R0161/A, Utrecht.

Klein, J., J. Griffioen, S. Vermooten, 2007. *Karakterisering van de regionale grondwatersamenstelling voor 1945 in geotopgebieden in Nederland*. TNO-rapport 2007-U-R0335/A, Utrecht.

Passier, H.F., M.E. van Vliet, J. Griffioen, 2005. *Groundwater natural background levels and threshold definition in Rijn-West (The Netherlands). Case study report*. TNO-report 2006-U-R0170/A, Utrecht.

Römkens, P.F.A.M., J.E. Groenenberg, L.T.C. Bonten & W. de Vries, J. Bril, 2004. *Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions*. Alterra-report 305, Wageningen.

Römkens, P.F.A.M., L.T.C. Bonten, R.P.J.J. Rietra, J.E. Groenenberg, A.C.C. Plette & J. Bril, 2003, *Uitspoeling van zware metalen uit landbouwgronden. Schatting van de bijdrage van uitspoeling uit landbouwgronden aan de belasting van het oppervlaktewater: modelaanpak en resultaten*. Alterra-rapport 791/RIZA-rapport 2003.018, Wageningen.

Bijlage 1 Uitspoeling van zware metalen, verschillen tov. versie 2006.

Ten behoeve van de emissieregistratie zijn in 2006 berekeningen uitgevoerd van de uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater. In dit onderzoek is de aanpak van de uitspoelingsberekeningen op twee punten gewijzigd, waardoor ook de uiteindelijke schatting van de totale uitspoeling wijzigt. Omdat in de berekeningen van de achtergronduitspoeling ook deze wijzigingen zijn doorgevoerd, is het logisch om de berekende achtergronduitspoeling te vergelijken met de gewijzigde totale uitspoeling en dus niet met de resultaten van de voorgaande berekeningen.

In deze bijlage worden de wijzigingen en de invloed van deze wijzigingen op de totale uitspoeling van zware metalen toegelicht. De twee wijzigingen zijn:

- een verbetering van de hydrologische berekeningen in STONE. Voor de berekeningen in dit rapport is gebruik gemaakt van STONE versie 2.3, terwijl voor de voorgaande berekeningen gebruik is gemaakt van STONE 2.1. Een uitgebreide beschrijving van de verbeteringen in de STONE-hydrologie is te vinden in (van Bakel, et al, 2007);
- een nieuwe schatting van de achtergrondgehalten in de ondiepe ondergrond en een schatting van de achtergrondconcentraties in het grondwater voor de diepere ondergrond. Bij de voorgaande berekeningen zijn voor het gehele profiel de achtergrondconcentraties in het grondwater geschat op basis van gehalten in de bodem. Deze gehalten zijn weer geschat op basis van een relatief beperkte dataset met enkel monsters van de ondiepe ondergrond.

In onderstaande tabel is de totale belasting van het oppervlaktewater weergegeven zoals berekend met de hydrologie van STONE 2.1 en STONE 2.3. De schematisatie van metaalgehalten in de bodem is voor beide berekeningen gelijk aan de schematisatie voor berekeningen voor de emissieregistratie 2006 (zie Bonten en Brus, 2006). Verder is ook de gemiddelde uitspoeling weergegeven zoals berekend met én de nieuwe hydrologie volgens STONE 2.3 én de nieuwe achtergrondgehalten, zoals weergegeven in dit rapport.

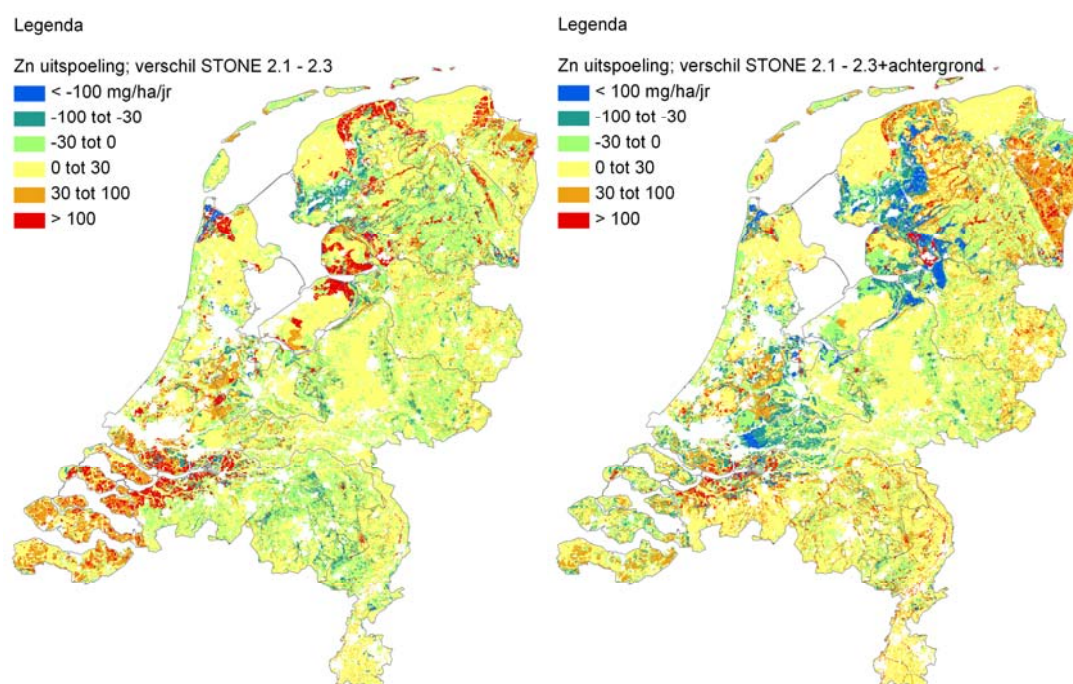
Tabel.A.1. Landelijke uitspoeling op basis van STONE 2.1, STONE 2.3 en STONE 2.3 inclusief nieuwe achtergrondgehalten en concentraties

metaal	gem. uitspoeling obv STONE 2.1 (mg/ha/jr)	gem. uitspoeling obv STONE 2.3 (mg/ha/jr)	gem. uitspoeling obv STONE 2.3 plus nieuwe achtergrondgehalten (mg/ha/jr)
cadmium	0.082	0.107	0.118
koper	7.3	8.9	8.8
nikkel	7.6	8.0	13.3
lood	15.3	18.2	12.6
zink	52.0	66.6	58.4

Uit deze tabel blijkt dat de verbeteringen in de hydrologie leiden tot een iets hogere schatting van de berekende uitspoeling. Dit komt doordat in de hydrologie van STONE 2.1 een groter aantal plots als 'te droog' is berekend, waardoor uitspoeling uit ondiepe bodemlagen, met hoge zware metaalconcentraties, niet is meegenomen.

Wanneer tevens de nieuwe schematisatie van de achtergrondgehalten en achtergrondconcentraties in het grondwater wordt meegenomen, wordt voor alle metalen een hogere uitspoeling berekend met uitzondering van lood. De verschillen tussen de 'oude' berekeningsresultaten en de 'nieuwe' zijn het grootst voor nikkel. Dit effect wordt bijna volledig veroorzaakt door de nieuwe schematisatie van de achtergrondgehalten, die voor nikkel gelijk zijn aan de totale gehalten.

Regionaal kunnen de verschillen tussen de berekende uitspoelingsvrachten groter zijn dan de gemiddelde verschillen voor heel Nederland, zoals die in bovenstaande tabel zijn weergegeven. Voor zink zijn daarom in onderstaande figuur de verschillen tussen de berekende vrachten voor geheel Nederland weergegeven.



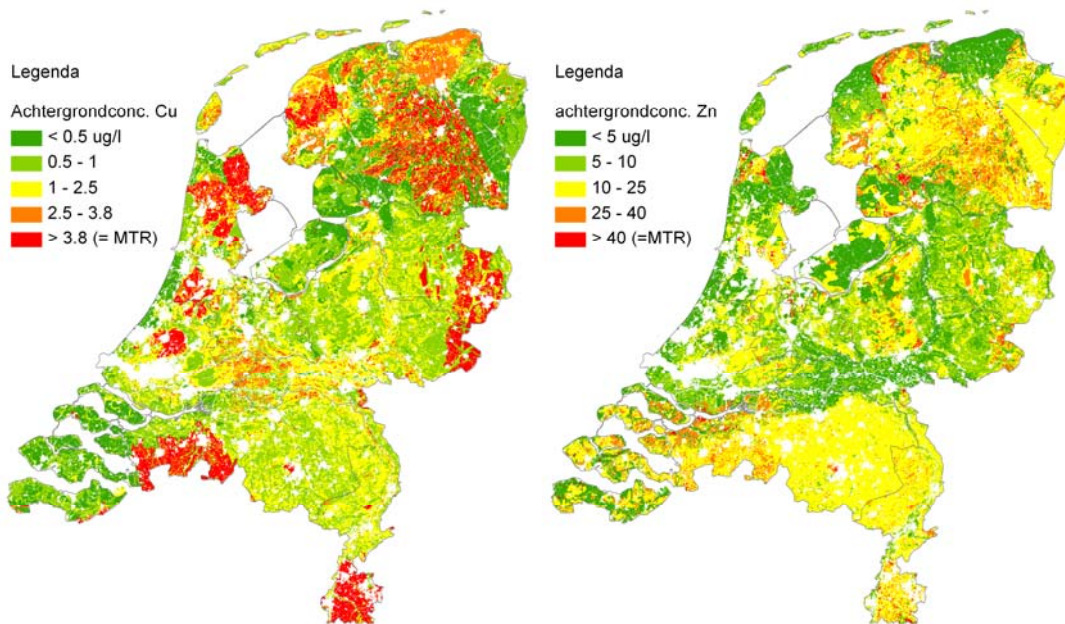
Figuur A.1. Verandering in berekende zinkuitspoeling door gebruik van verbeterde hydrologie (links) en door gebruik van verbeterde hydrologie plus nieuwe schematisatie achtergrondgehalten (rechts).

Uit bovenstaande figuren volgt dat het gebruik van de STONE 2.3 hydrologie voor een aantal gebieden in Zuidwest-Nederland en in Noord-Nederland leidt tot een hogere uitspoeling. In de zandgebieden zijn de veranderingen geringer en worden zowel hogere als lagere uitspoelingsvrachten berekend. Wanneer echter ook de nieuwe schematisatie van de achtergrondgehalten en -concentraties wordt meegenomen ontstaat er een ander beeld. De eerder berekende toename in de genoemde gebieden wordt minder groot terwijl in een aantal gebieden in het Groene Hart en vooral in Noord-Nederland een veel lagere concentratie wordt berekend. Verder wordt nu ook een hogere uitspoeling in de veenkoloniale gebieden berekend.

Bijlage 2 Bijdrage van achtergrondbelasting aan oppervlaktewaterkwaliteit

De achtergrondbelasting van het oppervlaktewater heeft tot gevolg dat de normen voor oppervlaktewaterkwaliteit reeds gedeeltelijk worden opgevuld (of zelfs overschreden). De mate waarin deze normen worden opgevuld bepaalt welk deel van de oppervlaktewaterbelasting zeer moeilijk door maatregelen kan worden aangepakt. In onderstaande figuren is daarom voor de twee belangrijkste probleemmetalen, koper en zink, weergegeven wat de bijdrage is van de achtergrondbelasting aan de oppervlaktewaterkwaliteit. Hierbij is de concentratie in het oppervlaktewater weergegeven die op zou treden bij uitsluitend achtergrondbelasting. Een rode kleur betekent dat achtergrondbelasting reeds leidt tot een overschrijding van het MTR-niveau.

Opmerking: De weergegeven concentraties zijn een worst-case situatie. In de meeste oppervlaktewatersystemen zal een deel van de zware metalen door retentie niet in het oppervlaktewater terechtkomen. De werkelijke concentraties zullen daardoor lager zijn. Door retentie kunnen meer dan de helft van zware metalen uit het oppervlaktewater verdwijnen (zie Alterra-rapport 1637).



Figuur A.2. Bijdrage van de achtergrondbelasting aan opvulling van de normen voor oppervlaktewaterkwaliteit. Weergegeven is concentraties (in ug/l) in het oppervlaktewater t.g.v. achtergronduitspoeling. Koper (links) en zink (rechts).

Uit bovenstaande figuren volgt dat de achtergrondbelasting van koper in een groot aantal gebieden reeds kan leiden tot een overschrijding van het MTR-niveau in het oppervlaktewater. Voor zink worden nauwelijks overschrijdingen van de MTR voorspeld. Wel wordt voor zink de MTR voor een kwart tot meer dan helft opgevuld in de zandgebieden in Noord- en Zuid-Nederland.

Bijlage 3 Aantoonbaarheidsgrenzen grondwateranalyses

In onderstaande tabel zijn de aantoonbaarheidsgrenzen voor de analyses van grondwatermonsters uit het LMG en PMG-NB weergegeven voor de verschillende metalen. Onderscheid is gemaakt voor diverse meetseries.

Tabel A.2. Aantoonbaarheidsgrenzen voor de diverse meetseries van grondwatermonsters

	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Ni (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)
LMG 2005	0.002	0.01	0.004	0.05	0.02
	0	0.1	0.002	0.12	0.01
	0	0	0.001	0	0.09
	0	0	0	0	0
	0.001	0.01	0.002	0.02	0.08
	0.001	0	0.001	0.01	0.01
	0.001	0.04	0.002	0.45	0.12
LMG 2006	0.002	0.04	0.007	0.008	0.05
	0.001	0.01	0.1	0.006	0.03
	0.001	0.006	0.03	0.01	0.02
	0.001	0.002	0.0005	0.007	0.007
	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	0.003	0.03	0.008	0.006	0.03
PMG 2005/2006	0.0003	0.04	0.003	0.06	0.09
	0.001	0.003	0.002	0.006	0.04

Bijlage 4 Achtergrondconcentraties grondwater

In onderstaande tabellen zijn de gemiddelde en mediane achtergrondconcentraties in het diepe en ondiepe grondwater van de metalen cadmium, koper, nikkel, lood en zink weergegeven. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen de verschillende deelgebieden (zie paragraaf 2.2.2) en de verschillende methoden (zie paragraaf 2.2.1).

Tabel A.3. De kustzone en westelijk Noord-Brabant (gebieden 1a+1b+1c+1d+4d2)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	0.74	0.61	0.58	0.27	0.26	0.28	1.42	1.71	1.92	0.004	0.003	0.005	0.08	0.09	0.09
Mediaan	0.56	0.53	0.53	0.22	0.21	0.23	0.65	0.69	0.67	0.002	0.002	0.003	0.04	0.06	0.06
Aantal	76	55	42	76	55	42	76	55	42	68	49	36	76	55	42

Tabel A.4. Rijndelta en IJssel (gebied 2a)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	0.47	0.54	0.50	0.14	0.16	0.18	0.47	0.55	0.61	0.004	0.003	0.003	0.05	0.05	0.03
Mediaan	0.43	0.50	0.50	0.09	0.14	0.16	0.50	0.52	0.54	0.003	0.003	0.003	0.03	0.03	0.03
Aantal	11	24	18	11	24	18	11	24	18	6	17	11	11	24	18

Tabel A.5. Twente, Achterhoek en IJsselvallei (gebieden 2b+6a+6b)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	0.71	2.57	0.86	0.14	0.49	0.24	0.46	0.55	0.73	0.003	0.010	0.007	0.02	0.04	0.03
Mediaan	0.52	0.53	0.44	0.13	0.17	0.14	0.52	0.53	0.52	0.002	0.005	0.004	0.02	0.02	0.02
Aantal	9	13	11	9	13	11	9	13	11	7	7	4	9	13	11

Tabel A.6. Noordoostpolder, Flevopolder en Gelderse Vallei – Holocene (gebied 2c en 3c)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	0.68	0.66	0.69	0.29	0.25	0.27	1.01	1.09	1.18	0.013	0.013	0.016	0.04	0.04	0.04
Mediaan	0.59	0.52	0.61	0.22	0.23	0.26	0.81	0.80	0.81	0.006	0.005	0.006	0.03	0.03	0.03
Aantal	20	19	16	20	19	16	20	19	16	13	13	10	20	19	16

Tabel A.7. Stuwvallen en Gelderse Vallei – dekzand (gebieden 3a+3b)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	4.57	2.26	1.50	0.47	0.44	0.10	3.90	2.46	1.26	0.214	0.095	0.003	0.11	0.09	0.03
Mediaan	0.88	0.57	0.56	0.10	0.12	0.08	3.06	0.79	0.66	0.021	0.011	0.000	0.04	0.04	0.03
Aantal	10	20	9	10	20	9	10	20	9	5	12	4	10	20	9

Tabel A.8. Noord-Brabant en Limburg (alle gebieden in 4 en 7, behalve 4d2)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	15.3	2.03	15.2	0.62	0.63	0.44	24.2	11.6	46.8	0.225	0.057	0.159	0.21	0.24	0.23
Mediaan	0.61	0.51	0.55	0.13	0.10	0.21	1.61	1.21	1.18	0.002	0.001	0.003	0.07	0.07	0.11
Aantal	49	26	28	49	26	28	48	26	27	46	24	27	49	26	28

Tabel A.9. Drents Plateau en Hunzedal (gebieden 5a1+5b1+5c1+5c3)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	2.85	2.36	4.02	0.28	0.23	0.21	13.3	17.8	4.16	0.024	0.023	0.008	0.12	0.11	0.06
Mediaan	0.51	0.51	0.43	0.19	0.15	0.18	0.85	0.69	0.59	0.006	0.004	0.003	0.05	0.04	0.03
Aantal	26	48	29	26	48	29	26	48	29	10	26	8	26	48	29

Tabel A.10. Fries-Groningse kuststrook (gebieden 5a2+5b2+5c2)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	1.24	1.10	1.27	0.83	0.43	0.51	1.11	0.95	0.83	0.027	0.020	0.034	0.57	0.58	0.95
Mediaan	0.64	0.59	0.77	0.27	0.27	0.33	0.66	0.65	0.54	0.011	0.008	0.018	0.16	0.16	0.23
Aantal	53	36	39	53	36	39	53	36	39	38	25	28	52	35	38

Tabel A.11. Twente, Achterhoek, IJsselvallei, Stommallen en Gelderse Vallei – dekzand (gebieden 2b+3a+3b+6a+6b)

	Ni			Cu			Zn			Cd			Pb		
	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr	St	EU	Tr
Gemiddelde	2.74	2.38	1.15	0.32	0.46	0.18	2.27	1.71	0.97	0.091	0.064	0.005	0.07	0.07	0.03
Mediaan	0.53	0.53	0.49	0.13	0.13	0.13	0.59	0.62	0.53	0.004	0.006	0.002	0.03	0.03	0.02
Aantal	19	33	20	19	33	20	19	33	20	12	19	8	19	33	20