



Vervolgonderzoek Ecologische risico's Noorderbos

Chemische en biologische beschikbaarheid van chroom
Rapportage fase 2

Alterra-rapport 1998
ISSN 1566-7197

J.E. Groenenberg, J. Bloem, J. Faber en R. Dijcker

Vervolgonderzoek Ecologische risico's Noorderbos

In opdracht van de gemeente Tilburg. Dit project is uitgevoerd door Alterra en Witteveen + Bos.

Vervolgonderzoek Ecologische risico's Noorderbos

Chemische en biologische beschikbaarheid van chroom

Rapportage fase 2

J.E. Groenenberg
J. Bloem
J. Faber
R. Dijcker (Witteveen + Bos)

Alterra-rapport 1998

Alterra Wageningen UR
Wageningen, 2009



Referaat

Groenenberg, J.E., J. Bloem, J. Faber, R. Dijcker, 2009. Vervolgonderzoek Ecologische risico's Noorderbos Rapportage fase 2. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1998. 47 blz.; 11 fig.; 11 tab.; 16 ref.

Dit rapport beschrijft de resultaten van het vervolgonderzoek van de chemische en biologische monitoring van de ernstig met chroom vervuilde bodem van het Noorderbos in Tilburg. Er is specifiek aandacht besteed aan de chemische en biologische beschikbaarheid van metalen met name van chroom waarvan de speciatie in oplossing gemeten is. De belangrijkste conclusie van het onderzoek is dat zowel de chemische en biologische beschikbaarheid van chroom laag zijn. Chroom is met name aanwezig in de vorm van Cr(III) en is zeer slecht oplosbaar. Het overgrote deel van het Cr(III) in oplossing is gebonden aan opgelost organisch materiaal waardoor de opname door bodemorganismen waarschijnlijk verminderd wordt. Met de gebruikte bio-assays werden geen toxische effecten vastgesteld.

Trefwoorden: chroom, zware metalen, biobeschikbaarheid, ecologische risico's.

ISSN 1566-7197

Dit rapport is gratis te downloaden van www.alterra.wur.nl (ga naar 'Alterra-rapporten'). Alterra Wageningen UR verstrekt geen gedrukte exemplaren van rapporten. Gedrukte exemplaren zijn verkrijgbaar via een externe leverancier. Kijk hiervoor op www.boomblad.nl/rapportenservice.

© 2009 Alterra Wageningen UR, Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Telefoon 0317 48 07 00; fax 0317 41 90 00; e-mail info.alterra@wur.nl

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

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

Alterra-rapport 1998

Wageningen, februari 2010

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Nieuwe aspecten onderzoek in fase 2	15
3 Methoden	17
3.1 Bemonstering proefvelden	17
3.2 Chemische analyses	17
3.3 Biologische toetsen	19
4 Resultaten	21
4.1 Bodem en grondwater.	21
4.2 Bio-assay regenwormen	26
4.3 Bacteriën	28
4.4 Microtox	29
5 Discussie	31
5.1 Beschikbaarheid Cr in de bodem	31
5.2 Relatie toxische effecten in bio-assays met concentraties metalen in bodem, bodemvocht en gehalten in wormen	33
6 Conclusies	35
Literatuur	37
Bijlage 1 Chemische analyses bodem en bodemvocht	39

Woord vooraf

Dit onderzoek is uitgevoerd door een consortium van Witteveen+Bos en Alterra en maakt deel uit van een opdracht van de gemeente Tilburg dat bestaat uit:

1. Vervolgonderzoek Ecologische risico's Fase 2
2. Gebiedsmonitoring

Dit rapport beschrijft de resultaten van het vervolgonderzoek dat zich richt op de ontwikkeling van een monitoringsplan voor het Noorderbos en in deze fase specifiek gericht was op de chemische en biologische beschikbaarheid van metalen (met name chroom).

Naast de auteurs hebben de volgende personen meegewerkt aan de totstandkoming van dit onderzoek en het rapport:

- A. van de Toorn (Alterra, veldwerk)
- G. Koopmans (Alterra, DMT-analyses)
- A. van der Hout en J. van de Pol (beiden Alterra, bioassay regenwormen)
- M. de Lange (Alterra, statistische analyse bioassay regenwormen)
- P. Bolhuis, M. Veninga en A. Vos (Alterra, microbiologie)
- Chemisch en Biologisch laboratorium Wageningen UR (chemische analyses)
- Aquasense (microtox)
- W. Hendriks (Witteveen+Bos, projectleiding consortium)
- B. Lacroix (contactpersoon gemeente Tilburg).

Samenvatting

Dit onderzoek maakt deel uit van een reeks van onderzoeken naar het opzetten van een chemisch en ecologisch monitoringssysteem voor de verontreinigde locatie Noorderbos te Tilburg. Op deze locatie die verontreinigd is met chroom, arseen en zware metalen is in 2000 een parkbos aangelegd. Hoewel het hier een ernstige bodemverontreiniging betreft is er voor gekozen het gebied te beheren in landgebruik als grasland geen ecologische effecten aangetoond konden worden en plaats van de verontreiniging te saneren. Hiervoor is gekozen vanwege het feit dat bij het voormalige sanering van het gebied zeer hoge kosten met zich mee zou brengen. Omdat door de aanplant van bos de omstandigheden veranderen (zoals de zuurgraad van de bodem) is in het bodembeheerplan voorzien in chemische en ecologische monitoring van het gebied.

In het eerste onderzoek (Muijs et al., 2001) is de beginsituatie van het gebied zowel chemisch als ecologisch vastgesteld. Zoals in eerder onderzoek waren er geen aantoonbare ecologische effecten. In de eerste fase van het onderzoek zijn de metingen na vijf jaar herhaald en is ter aanvulling chemisch en ecologisch onderzoek gedaan naar kunstmatig verzuurde veldplots (Groenenberg et al., 2007). Als gevolg van de bosaanplant bleek de pH in de gewone veldplots gedaald te zijn. In deze plots konden nog steeds geen effecten aangetoond worden. In de kunstmatig verzuurde plots werden duidelijk verhoogde concentraties van chroom en andere metalen in oplossing gemeten. In de sterkst verontreinigde verzuurde plots werden effecten gemeten in bioassays met regenwormen, de soorten-samenstelling van nematoden en de groeisnelheid van bacteriën. Er kon niet vastgesteld worden welk metaal of combinatie van metalen verantwoordelijk waren voor de toxische effecten.

In dit rapport wordt de tweede fase van het vervolgonderzoek beschreven. De belangrijkste doelstellingen van deze fase zijn:

1. Het verkrijgen van een beter inzicht in de mechanismen die de beschikbaarheid van metalen (met name chroom) in de bodem bepalen. Dit om meer inzicht te krijgen in de verandering van de toxiciteit als gevolg van veranderende omstandigheden zoals de zuurgraad en vast te kunnen stellen welke processen de oplosbaarheid van chroom in de bodem bepalen zodat in de toekomst kwantitatieve voorspellingen over metaaluitspoeling uit de bodem van het Noorderbos uitgevoerd kunnen worden.
2. Meer inzicht te krijgen door welke metaal of metalen de in Fase 1 gemeten toxiciteit bepaald wordt.
3. Het vaststellen van signaalwaarden (kritische grenzen) voor de te gebruiken monitoringstoetsen, waarbij tot verdere actie overgegaan moet worden.

Om dit te bereiken zijn de meeste metingen en toetsen die vanaf het begin van de monitoring gebruikt zijn herhaald en is aanvullend onderzoek gedaan naar de chemische vorm waarin de metalen in de bodem voorkomen (speciatie) en zijn interne concentraties metalen gemeten in wormen in de bioassays.

De belangrijkste conclusies van het onderzoek zijn:

Cd, Zn en Ni spoelen versneld uit als gevolg van verzuring. De uitspoeling is groot in vergelijking met de aanwezige hoeveelheid waardoor de concentraties in de loop van de tijd zullen dalen. De verhoogde uitspoeling heeft mogelijk overschrijding van normen in grondwater en oppervlaktewater tot gevolg. Dit effect is tijdelijk door uitputting van de voorraad in de bodem.

Chroom concentraties veranderen langzaam in de bodem. Er moet van uitgegaan worden dat de Cr-verontreiniging in de bodem honderden jaren aanwezig zal blijven. Doordat chroom in de bodem aanwezig is

als Cr(III) en dit mogelijk aanwezig is in een zeer slecht oplosbare fase samen met ijzer, zijn de concentraties in oplossing laag. Uit onderzoek naar metaalspeciatie in oplossing blijkt chroom voornamelijk aanwezig te zijn als Cr(III) waarvan het overgrote deel gebonden is aan opgeloste organische stof. De beschikbaarheid van Cr voor opname door organismen is hierdoor waarschijnlijk laag. Er is echter nog enige onzekerheid over de dynamiek van de Cr(VI)-concentratie in oplossing.

De significant toxische effecten in de zowel verontreinigde als verzuurde plots zoals gemeten in Fase 1 van het onderzoek worden niet bevestigd met de metingen in Fase 2.

1 Inleiding

Situatie en probleemstelling

In de gemeente Tilburg vindt natuurontwikkeling plaats op verontreinigde gronden. Het Noorderbos, een parkbos, is aangelegd op de voormalige vloeivelden 'Zandley' ten noorden van de stad. Deze vloeivelden zijn in het verleden gebruikt voor de zuivering van het huishoudelijk en industrieel afvalwater uit de stad Tilburg. Hierdoor is de bovengrond in het gebied (circa 100 hectare) licht tot sterk verontreinigd met chroom, arseen en zware metalen. Uit risicostudies is gebleken dat bij het toenmalige landgebruik (grasland met beweiding) geen sprake was van significant aantoonbare ecologische effecten ondanks de lokaal zeer hoge concentraties. Dit is het gevolg van de geringe beschikbaarheid en de chemische vorm van de aanwezige verontreiniging, met name die van chroom (Groenenberg et. al, 1999a en 1999b). Als gevolg van de ontwikkeling van het bos zal de bodem verzuren. Uit eerder onderzoek van Alterra blijkt dat de bodem van dit gebied gevoelig is voor verzuring. Als gevolg van verzuring zal de beschikbaarheid van de aanwezige verontreiniging met metalen en arseen toenemen. De verhoogde beschikbaarheid heeft mogelijk ongewenste ecologische effecten en uitspoeling naar grond- en oppervlaktewater als gevolg.

Het voorgestelde beheer in het bodembeheerplan (Witteveen+Bos, 1999) voorziet daarom in het bekalken van de bodem om verzuring en de daaraan gerelateerde ecologische effecten tegen te gaan. Daarnaast zal het gebied gemonitord worden om veranderingen in de beschikbaarheid van de verontreiniging te kunnen volgen en het mogelijk optreden van ecologische effecten vroegtijdig vast te stellen. Het bodembeheerplan is nog open wat betreft de manier waarop het gebied gemonitord moet worden. Hiervoor zijn geen pasklare methoden voorhanden. Het bekalken van de bodem heeft als nadeel dat het geen duurzame oplossing is en eens in de vijf tot tien jaar herhaald moet worden.

SKB-project

Tegelijkertijd met de aanleg van het bos is een onderzoeksproject (Muijs et al., 2002) gestart in het kader van het onderzoeksprogramma van de Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB). De belangrijkste doelstellingen van dat project waren:

- Het ontwikkelen van een monitoringssysteem voor het Noorderbos.
- Het vastleggen van de beginsituatie, zowel bodemchemisch als ecologisch.
- Het onderzoeken van de mogelijkheid van duurzame alternatieven voor het bekalken van de bodem.

Binnen dat onderzoek zijn in het gebied een tweetal proeflocaties ingericht (zie figuur 2 in hoofdstuk 2). Deze proeflocaties bestaan uit drie proefveldjes waarvan er één sterk, één matig en één licht verontreinigd is. Deze proefvelden zijn gebruikt voor chemisch en ecotoxicologisch onderzoek ten behoeve van het ontwikkelen van het monitoringssysteem en voor het vaststellen van de uitgangssituatie. Binnen de proefvelden zijn proefvakken aangelegd voor het testen van een aantal, op basis van literatuur- en laboratoriumonderzoek geselecteerde, additieven die kunnen dienen als alternatief voor kalk door de binding van metalen. Daarnaast zijn er verspreid over het hele gebied monitoringslocaties uitgezet. Op deze locaties zijn peilbuizen geplaatst voor de bemonstering van het grondwater en is de bodem bemonsterd voor bodemchemisch onderzoek. Zodoende is ook de uitgangssituatie voor het gebied als geheel vastgesteld.

Samengevat zijn de belangrijkste resultaten van dat onderzoek:

- De uitgangssituatie van het gebied is zowel chemisch als ecotoxicologisch vastgelegd.
- Met geen van de gebruikte ecotesten zijn effecten in het gebied aangetoond. Dit resultaat ondersteunt de resultaten uit eerder onderzoek van Alterra dat was uitgevoerd met een beperktere set ecotesten.

- De ecotesten gaven alle valide resultaten. Doordat er geen effecten aangetoond konden worden en alle testen in dezelfde richting wezen kon op basis van dit onderzoek geen selectie van de voor de monitoring te gebruiken tests gemaakt worden.
- De geteste additieven zeoliet en ijzer bleken beide de concentraties van tweewaardige metalen in oplossing te verlagen. IJzer verlaagt juist ook de concentratie van het driewaardig Cr en het als anion voorkomende As.

Omdat verzuring van de bodem een langzaam proces is (meer dan tien jaar), konden nog geen effecten als gevolg van verzuring in het veld vastgesteld worden. Verder bleek tijdens de bemonstering dat het onttrekken van (voldoende) bodemvocht met de geïnstalleerde poriewatercups regelmatig niet succesvol was.

Vervolgonderzoek

In 2005 is gestart met het vervolgonderzoek. Dit onderzoek heeft als doel de ontwikkeling van de chemische en ecologische monitoring voort te zetten. Testen die gestart zijn in het SKB-onderzoek werden herhaald om een tijdreeks op te bouwen en deelaspecten zijn nader onder de loep genomen. Het vervolgonderzoek moet uiteindelijk inzicht geven in de te gebruiken methoden voor monitoring en de signaalwaarden, behorende bij de geselecteerde toetsen, waar bij overschrijding verdere actie ondernomen moet worden. Om inschattingen te kunnen maken over mogelijke toekomstige effecten en voor het testen van de gebruikte testen zijn in 2002 een aantal veldjes kunstmatig verzuurd. Deze veldjes zijn voor het eerst bemonsterd in het vervolgonderzoek van 2005.

Het vervolgonderzoek is opgedeeld in twee fasen. Fase 1 is uitgevoerd en gerapporteerd (Groenenberg et al., 2007). Deze rapportage behelst Fase 2 van het vervolgonderzoek. De belangrijkste doelstellingen van het vervolgonderzoek (Fase 1 + 2) zijn:

1. Vaststellen van de uitgangssituatie in het Noorderbos en referenties opbouwen voor toekomstige monitoring.
2. Het vaststellen van de verandering van de chemische beschikbaarheid en concentraties in oplossing van de metalen in de bodem als gevolg van bodemverzuring.
3. Het vaststellen of onder verzuurde omstandigheden ecologische effecten optreden voor:
 - micro-organismen (nematoden en bacteriën);
 - bodemfauna (nematoden, springstaarten en regenwormen);
 - gewas (gras).
4. Onderzoek naar de bruikbaarheid van goedkope bio-assays voor het monitoren van ecologische effecten.
5. Het vaststellen van de snelheid van verzuring van de bodem van het Noorderbos
6. Inzicht te verschaffen in de uitspoeling van metalen als gevolg van verzuring.

De belangrijkste conclusies van het onderzoek in Fase 1 van het vervolgonderzoek waren:

1. De pH van de bodem is sinds de bosaanplant in 2000 in vijf jaar met ongeveer een halve pH-eenheid gedaald. Deze verzuring heeft geleid tot een lichte stijging van de metaalconcentraties in oplossing. Verdergaande verzuring, zoals onderzocht in de kunstmatig verzuurde plots, leidt tot meetbaar negatieve effecten bij regenwormen, bacteriën en nematoden. Dit laat zien dat de toxische druk toeneemt bij verzuring. Het uitgevoerde onderzoek kan niet aangeven welk metaal of combinatie van metalen hiervoor verantwoordelijk is.

Fase 2 van het vervolgonderzoek heeft naast de algemene doelstellingen zoals geformuleerd voor het vervolgonderzoek de volgende specifieke doelstellingen:

1. Het verkrijgen van een beter inzicht in de mechanismen die de beschikbaarheid van metalen (met name chroom) in de bodem bepalen. Dit om meer inzicht te krijgen in de verandering van de toxiciteit als gevolg van veranderende omstandigheden zoals de zuurgraad en vast te kunnen stellen welke processen de oplosbaarheid van chroom in de bodem bepalen zodat in de toekomst kwantitatieve voorspellingen over metaaluitspoeling uit de bodem van het Noorderbos uitgevoerd kunnen worden.

2. Meer inzicht te krijgen door welke metaal of metalen de in Fase 1 gemeten toxiciteit wordt bepaald.
3. Het vaststellen van signaalwaarden (kritische grenzen) voor de te gebruiken monitoringstoetsen, waarbij tot verdere actie overgegaan moet worden.

Om een beter inzicht te krijgen in de mechanismen die de beschikbaarheid bepalen zijn naast de metingen van totaalconcentraties zoals in Fase 1 ook metingen uitgevoerd om de chemische vorm van de metalen (met name chroom) in oplossing te bepalen. Om te bepalen welk metaal de toxiciteit veroorzaakt worden in Fase 2 ook de interne concentraties metalen in de wormen van de bio-assay gemeten.

Parallel aan dit onderzoek is ook een gebiedsmonitoring uitgevoerd (Witteveen+Bos, 2008). In deze monitoring wordt op twaalf meetpunten de totale en beschikbare fracties aan metalen in grond en grondwater bepaald en een eenvoudige ecotest (microtox-test) gedaan. Daarnaast is in dit onderzoek op enkele punten de kwaliteit van de waterbodem in de sloten onderzocht.

Op basis van het onderzoek aan de proefvelden en de gebiedsmonitoring is een advies uitgebracht voor toekomstig beheer en monitoring van het Noorderbos.

Opbouw van het rapport

Het rapport is als volgt opgebouwd:

- hoofdstuk 2 geeft een korte inleiding in de nieuwe aspecten van het onderzoek, met name de beschikbaarheid van chroom
- in hoofdstuk 3 wordt vervolgens ingegaan op de gebruikte methoden
- de resultaten zijn gerapporteerd in hoofdstuk 4
- de discussie van de resultaten in hoofdstuk 5
- hoofdstuk 6 geeft de uiteindelijke conclusies.

2 Nieuwe aspecten onderzoek in fase 2

Beschikbaarheid

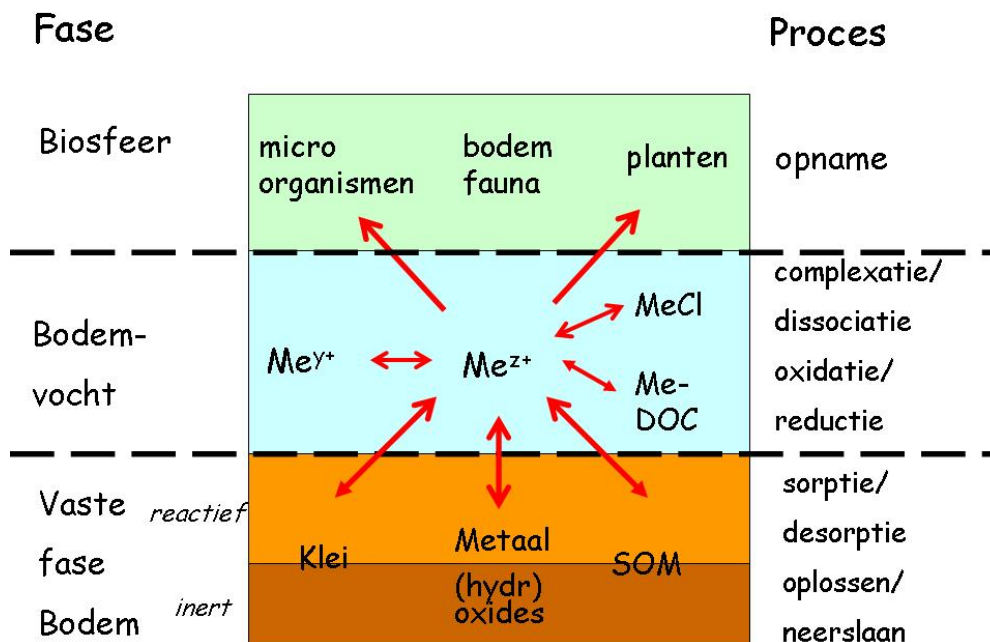
In de fase 2-meetronde is verder ingezoomd op de chemische en biologische beschikbaarheid van metalen en met name chroom in de bodem. Belangrijke vragen die beantwoord moeten worden zijn:

1. wat is de beschikbaarheid van metalen (met name chroom) voor het bodemleven (biota) en de plantengroei?
2. wat is de beschikbaarheid van metalen (met name chroom) voor uitspoeling naar het oppervlaktewater?
3. hoe verandert de beschikbaarheid in relatie tot effecten op biota en uitspoeling als gevolg van verzuring van de bodem?

Figuur 1 geeft een schematisch beeld van beschikbaarheid van metalen in de bodem. De belangrijkste opname-route van planten, micro-organismen en (weekhuidige) bodemfauna is via opname uit het bodemvocht. Ook vindt door transport via de waterfase uitspoeling van metalen naar grond- en oppervlakte- water plaats.

Figuur 1

Schematische weergave van (bio) beschikbaarheid. (Me^{z+} symboliseert het vrije metaalion in oplossing, de overgang van Me^{z+} naar Me^{y+} geeft een verandering in redoxstaat weer (bijvoorbeeld oxidatie van Cr(III) naar Cr(VI)), $MeCl$ symboliseert alle anorganische complexen, DOC is opgeloste organische stof, SOM de organische stof in de vaste fase en $Me-DOC$ geeft metalen gecomplexeerd met opgeloste organische stof weer)



Het grootste deel van de metalen in de bodem is aanwezig in de vaste fase van de bodem. In de vaste fase maken we onderscheid tussen een reactief deel en een inert deel van de metalen. Het totaal van deze beide delen is het totaalgehalte zoals dat geëxtraheerd wordt met aqua regia. Het reactieve gehalte (ook wel potentieel beschikbaar gehalte) is het totale gehalte dat beschikbaar is voor uitwisseling met de vloeistoffase via processen zoals adsorptie-desorptie en oplossen-neerslaan. De belangrijkste fasen waaraan metalen gebonden worden in de bodem zijn organische stof, klei en ijzer, aluminium en mangaan (hydr)oxiden. Metalen kunnen ook aanwezig zijn in de vorm van metaalhydroxiden (zoals bijvoorbeeld $\text{Cr}(\text{OH})_3$) of precipitaten met andere anionen (bijvoorbeeld fosfaat). Het reactieve gehalte kan bijvoorbeeld bepaald worden met een verdunde zure extractie (0.43 M HNO_3). Het inerte deel bestaat uit metalen die ingebouwd zijn in kleimineralen, metaal(hydr)oxiden en organische stof. Deze fractie is niet beschikbaar voor uitwisseling met de vloeistoffase en is dus niet beschikbaar voor opname en uitspoeling.

In de vloeistoffase kan onderscheid gemaakt worden tussen vrije metaalionen, metalen gecomplexeerd met anorganische liganden (zoals MeCl , MeOH) en metalen gecomplexeerd met organische liganden (Me-DOC). Bij een standaard analyse van de concentratie in oplossing wordt het totaal van deze metalen gemeten. Er zijn echter steeds meer aanwijzingen dat met name de vrije metaalionen opgenomen kunnen worden door micro-organismen, planten en (weekhuidige) bodemfauna. Het is daarom van belang niet alleen de totale concentratie te kennen, maar ook de verdeling van de concentratie over de verschillende chemische vormen van een metaal (metaalspeciatie). Chemisch evenwicht tussen metalen in de vaste fase van de bodem en metalen in de vloeistoffase bepaalt de concentratie vrije metaalionen in oplossing. Om uit te vinden welk proces of combinatie van processen de concentratie van metalen in oplossing bepaalt is het van belang de vrije metaalconcentratie in oplossing te kennen. De concentratie van vrije metaalionen kan bepaald worden met geavanceerde analysetechnieken zoals bijvoorbeeld de Donnan Membraan Techniek (DMT) (zie paragraaf 1.2 chemische analyses).

Voor chroom is ook de specificatie over de verschillende redoxstaten van belang. In de bodem kan Cr voorkomen als driewaardig ($\text{Cr}(\text{III})$) of zeswaardig ($\text{Cr}(\text{VI})$) chroom. Driewaardig chroom komt voor als driewaardig kation (Cr^{3+}) in vrije vorm of gebonden aan organische en anorganische liganden (met name $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ en Cr-DOC). Zeswaardig chroom komt voor als anion in de vorm van chromaat (CrO_4^{2-}). Zowel de oplosbaarheid als toxiciteit van $\text{Cr}(\text{III})$ is lager dan dat van $\text{Cr}(\text{VI})$. In het algemeen is $\text{Cr}(\text{III})$ de stabiele vorm in bodems, zeker in aanwezigheid van organische stof (Rai et al., 1987). In de vaste fase van de bodem in het Noorderbos komt chroom uitsluitend voor als $\text{Cr}(\text{III})$, in de vloeistoffase komt 10-25% voor als $\text{Cr}(\text{VI})$ (Groenenberg et al., 1999). $\text{Cr}(\text{VI})$ ontstaat door oxidatie van $\text{Cr}(\text{III})$ aan mangaanoxiden (Bartlett and James, 1979; Rai et al., 1987), maar wordt weer gereduceerd in aanwezigheid van organische stof.

Door metaalspeciatie te meten in zowel de onbehandelde als de verzuurde plots kan dus inzicht worden gekregen in de huidige beschikbaarheid van chroom voor biota en hoe deze beschikbaarheid verandert als gevolg van verzuring. Speciatie geeft inzicht in de processen die de concentratie van Cr in oplossing reguleren en hoe verzuring dit beïnvloedt. Deze informatie is essentieel om met modelberekeningen voorspellingen te kunnen maken over de ontwikkeling van Cr-concentraties in de tijd en de uitspoeling naar grond- en oppervlaktewater.

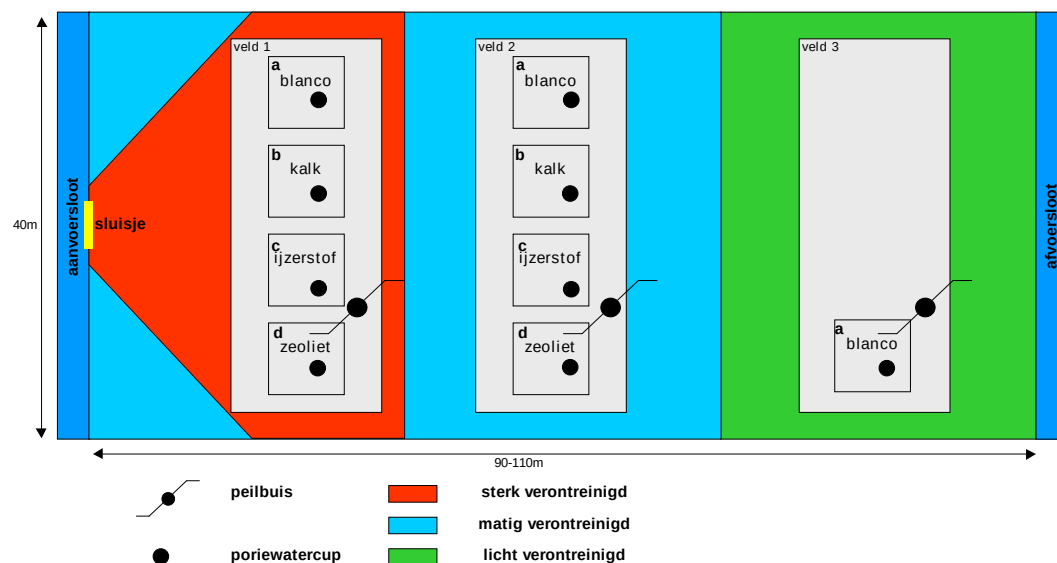
3 Methoden

3.1 Bemonstering proefvelden

Begin april 2008 zijn de proefvelden bemonsterd voor chemische analyses en ecologische testen. Er is gebruik gemaakt van proeflocatie I, dit is de locatie met de duidelijkste verontreinigingsgradiënt (Muijs et al., 2002). Figuur 2 laat schematisch de opzet van de proefvelden zien.

Figuur 2

Schematische opzet proefvelden



Van de proefvelden zijn de blanco proefvakken bemonsterd, dit zijn de proefvakken zonder toediening van de additieven kalk, ijzer en zeoliet. De blanco proefvakken zijn opgedeeld in vier subvakken waarvan er twee in december 2003 kunstmatig verzuurd zijn door toediening van zwavelpoeder en twee subvakken onbehandeld zijn (Groenenberg et al., 2007). Voor de chemische analyses en ecologische testen zijn monsters genomen uit de bovengrond (0-20 cm -mv) en voor een deel van de chemische analyses zijn ook monsters genomen uit de laag daar onder (20-40 cm -mv). Monsters voor elk subvak bestaan uit een mengmonster van een aantal grondboringen per subvak. In het lab zijn de monsters gezeefd. Een deel van ieder monster is gedroogd bij 40 °C en een ander deel is veldvochtig bewaard in gesloten plastic zakken bij een temperatuur van 5 °C. De gedroogde grond is gebruikt voor de chemische analyses, de veldvochtige grond is gebruikt voor de ecologische testen en bio-assays. Een deel van de chemische analyses, namelijk de bodemvochtextractie, is ook uitgevoerd aan veldvochtige grond ter vergelijking met de metingen aan gedroogde monsters.

3.2 Chemische analyses

Vaste fase

Van de bodemonsters zijn in de vaste fase het organische stofgehalte (als gloeiverlies) en gehalten metalen en metalloïden bepaald met zowel een totaal extractie (deel van de monsters) als een extractie ter bepaling van het reactieve gehalte metalen. Reactieve metaalgehalten in de vaste fase zijn gemeten met een 0.43 M

HNO₃-extractie. Hiermee wordt het reactieve (of potentieel beschikbare) metaalgehalte in de bodem bepaald. Dit is het deel van de metalen in de vaste fase dat beschikbaar is voor uitwisseling met de vloeistoffase van de bodem en daarom in potentie beschikbaar is voor uitspoeling en opname door gewassen en organismen. Voor een deel van de monsters is ook het pseudo-totaalgehalte bepaald met een Aqua Regia-extractie. Dit is de gangbare extractie voor het metaalgehalte in bodemonderzoek. Deze extractie bepaalt bijna het totaal van de metalen in de bodem, met deze extractie wordt ook dat deel van de metalen dat ingeloten zit in bodemdeeltjes (kleimineralen, oxiden, organische stof) bepaald. Dit deel is niet beschikbaar voor uitwisseling met de vloeistoffase. Daarnaast zijn ook met 0.01 M CaCl₂ extraheerbare metalen bepaald, een maat voor de beschikbare metalen.

Vloeistoffase

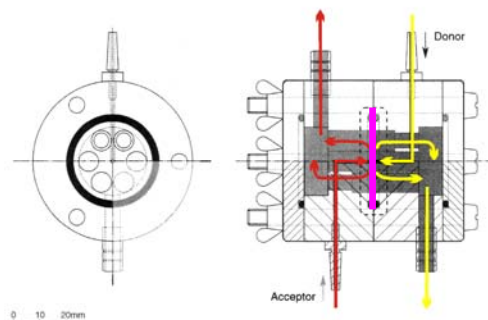
De concentratie in de vloeistoffase is benaderd door een extractie van de bodem met een verdunde zoutoplossing (0.002 M Ca(NO₃)₂ met een vaste vloeistofverhouding van 1:10). Dit is gedaan omdat het niet mogelijk bleek bodemvocht met de bij de aanleg van de proefvelden geïnstalleerde tensiometercups te onttrekken (Groenenberg et al., 2007). Standaard wordt deze extractie uitgevoerd aan gedroogde grond. Dit is ook zo gebeurd in de eerdere bemonsteringen van de proefvelden in 2002 (t=0) en 2005. Uit de literatuur blijkt echter dat drogen van de grond de samenstelling van het geëxtraheerde bodemvocht beïnvloedt (Bartlett and James, 1980). Daarom zijn dit keer zowel veldvochtige als gedroogde monsters geëxtraheerd.

Meting vrije metaal concentraties

Metalen in oplossing zijn vaak (voor een groot deel) sterk gebonden aan opgeloste organische stof (DOC). Uit verschillende studies blijkt dat de aan DOC gebonden metalen niet beschikbaar zijn voor opname door micro-organismen, planten en dierlijke organismen. Aan de andere kant bevordert binding aan DOC het in oplossing gaan van metalen waardoor de concentratie in oplossing toeneemt. Dit geldt met name voor sterk aan organisch materiaal bindende stoffen zoals Cu, Pb en waarschijnlijk nog sterker voor Cr. In dit onderzoek hebben we de vrije metaal- concentratie gemeten in de 0.002 M CaCl₂-extracten van de plots 1, 1z, 3 en 3z. Vrije metaal concentraties zijn gemeten met de Donnan Membrane Technique (Temminghoff et al., 2000) volgens de procedure zoals beschreven door Koopmans et al. (2008). Het principe van de meting is gebaseerd op het in evenwicht brengen van een acceptor oplossing met een donor oplossing. Hierbij is de donor oplossing de te onderzoeken oplossing, in dit geval een CaCl₂-extract van een te onderzoeken bodemonmonster. De acceptor oplossing, een blanco oplossing van dezelfde zoutsterkte, wordt met de donor oplossing in evenwicht gebracht door beide oplossingen in tegengestelde richting door een DMT-cel te pompen (figuur 3). Beide oplossingen worden in de DMT-cel gescheiden door een negatief geladen membraan. Deze membraan laat alleen positief geladen ionen door maar hindert het transport van neutrale en negatieve ionen. Hiermee voorkomt de membraan het transport van metaalionen die gebonden zijn aan opgeloste organische stof.

Figuur 3

Schematische weergave van een DMT-cel (Temminghoff et al. 2000)



Na verloop van tijd (24-96 uur) is de concentratie positief geladen metaalionen in de acceptor-oplossing in evenwicht met de te onderzoeken donoroplossing. Deze concentratie kan vervolgens gemeten worden met de ICP-MS.

3.3 Biologische toetsen

Bio-assay regenwormen

Voor de bio-assay met regenwormen is uit elk veld (veld 1-3) uit het proefvak zonder addities uit elk subvak (twee keer verzuurd en twee keer niet verzuurd) een mengmonster genomen. Naast deze twaalf monsters is als controle (referentie) een grond (Kooiburg - KOBG) gebruikt. Dit is een niet-verontreinigde, licht humeuze zandgrond van proefboerderij Kooijenburg te Marwijksoord, waarmee Alterra al sinds lange tijd onderzoek uitvoert (Ma, 1982) en die standaard voor dit doel wordt meegenomen. Alle gronden zijn gezeefd over vijf mm en goed gemengd.

Regenwormen (*Lumbricus rubellus*) werden in het veld verzameld op een schone locatie bij Nijkerk in april 2008. Tot het moment van inzetten zijn de wormen bewaard bij 15 °C in plastic bakken met wormenmedium.

Als voedsel bij het bewaren vooraf en tijdens de bio-assay werd elzenbladeren (*Alnus glutinosa*) gebruikt. Dit schone bladmateriaal werd in 2005 verzameld en gedroogd bewaard bij kamertemperatuur. Voor gebruik als voedsel werd het bladmateriaal gedurende een uur met demiwater herbevochtigd.

Voor de bio-assay werden volwassen regenwormen gebruikt en werden exemplaren geselecteerd zonder fysieke afwijkingen. De wormen werden met demiwater gespoeld om resten bodemmateriaal te verwijderen, voorzichtig drooggedept met een tissue en per vijf gewogen (versgewicht). Dit is het gewicht bij aanvang van de bio-assay ($t=0$).

Per testgrond zijn vier replica's met wormen ingezet. De Kooijenburg-grond is ingezet met acht replica's. Per pot worden vijf ad random geselecteerde (reeds gewogen) dieren op de grond gebracht. Een vijfde pot werd zonder wormen ingezet ter controle op reeds aanwezige cocons. Na toevoeging van de wormen is gecontroleerd of de wormen in het bodemmateriaal zijn weggekropen. Daarna werd een overmaat elzenblad toegevoegd.

De bio-assay werd uitgevoerd in een klimaatcel bij 15 °C met continu licht gedurende 28 dagen. Eenmaal per week werden potten gecontroleerd op hoeveelheid bladmateriaal en eventuele dode wormen. Indien er te weinig blad aanwezig was, is dit aangevuld en zijn de oude bladnerven verwijderd.

Na afloop van de testperiode is het resterende bladmateriaal uit de potten verwijderd. De aanwezige wormen zijn uit het bodemmateriaal verzameld, waarna de grond is teruggedaan in de pot. De uitgehaalde wormen werden tweemaal gespoeld met demiwater, drooggedept op een tissue en per pot gewogen. Met deze gewichten en de gewichten op $t=0$ is de gemiddelde groei per worm per pot bepaald. Op basis van de overlevende wormen werd het gemiddelde percentage overleving van de wormen per pot berekend. Het bodemmateriaal is overgebracht op een zeef van vier mm met daaronder een zeef van twee mm en voorzichtig met leidingwater gespoeld om de aantallen cocons te bepalen. Het reproductiesucces van de wormen wordt uitgedrukt als het aantal cocons per pot.

Groeisnelheid en biomassa bacteriën.

Het totale aantal bacteriën en de afmetingen van de cellen is bepaald door middel van directe microscopische tellingen. Uit het aantal en de afmetingen zijn het biovolume en de biomassa berekend. Deze metingen zijn

uitgevoerd met behulp van een confocale laserscan microscoop en automatische beeldverwerking (Bloem et al., 1995). De groeisnelheid van bacteriën is bepaald door de inbouw van radioactief gelabelde 3H-thymidine en 14C-leucine om respectievelijk DNA en eiwitten te meten (Bloem et al., 2006). Omdat de thymidine met 3H en de leucine met 14C is gelabeld kunnen beide parameters (de microbiële DNA- en eiwitsynthese) in één bepaling worden gemeten. Het verband van de groeisnelheid met thymidine-inbouw is constanter dan met leucine-inbouw. Daar staat tegenover dat sommige soorten bacteriën, vooral anaerobe, thymidine niet kunnen inbouwen, terwijl leucine door vrijwel alle bacteriën kan worden ingebouwd. Daarom worden beide methoden gelijktijdig gebruikt.

Microtox-test

Bij de Microtox-test wordt gebruikt gemaakt van de mariene bacterie *Vibrio fischeri*. Deze test wordt, in tegenstelling tot de overige bio-assays, uitgevoerd in poriewater of een zwak zoute oplossing. Omdat geen bodemvocht is bemonsterd is gebruik gemaakt van de zwak zoute oplossing.

Voor de test wordt een verdunningsreeks gemaakt van het poriewater met een zoutoplossing en een oplossing met de bacterie. Na verschillende tijdstippen wordt de bioluminescentie in de verdunningreeks gemeten. Op basis van de resultaten kan een EC20-waarde worden berekend. Dit is de verdunning die leidt tot 20% afname van de bioluminescentie ten opzichte van de blanco (zoutoplossing). Hoe lager deze EC20-waarde is, hoe toxischer het monster.

De Microtox-test is uitgevoerd door Aquasense conform een methode die is afgeleid van ISO 11348-3 [1998]. Van de bodemextracten is een verdunningsreeks gemaakt met de testoplossing waarin de bacterie *Vibrio fischeri* aanwezig is. De volgende verdunningen zijn getest: 45; 22,5; 11,3 en 5,6 volume%. Met een lichtmeter (Microtox®) is de afname van de bioluminescentie na 5, 15 en 30 minuten gemeten bij een incubatietemperatuur van 15 °C. De analyses zijn in duplo uitgevoerd.

Voor aanvang van de test zijn in de testoplossing ter controle een aantal fysische en chemische parameters gemeten (zuurstof, pH, nitraat, ammonium en geleidbaarheid) en vergeleken met de randvoorwaarden. Als de testen voldoen aan de randvoorwaarden, worden geen negatieve effecten van deze parameters verwacht en kunnen eventueel waargenomen effecten worden toegeschreven aan de verontreinigingen in de monsters.

4 Resultaten

4.1 Bodem en grondwater.

De resultaten van alle uitgevoerde metingen van totaalgehalten, 0.43M HNO₃ geëxtraheerde gehalten en de in 0.01 M CaCl₂ gemeten gehalten zijn te vinden in de tabellen 1 tot en met 3 van bijlage 1.

Grondwater

De resultaten voor concentraties Cr en Ni in grondwater komen goed overeen met die zijn gemeten in 2000 (Muijs et al., 2002) en in 2005 (Groenenberg et al, 2005). Concentraties van As lagen in 2000 en 2005 onder de streefwaarde. In peilbuis P-3 is dit keer een lichte overschrijding van de streefwaarde gemeten. Concentraties van Cd en Pb liggen zoals in 2000 en 2005 beneden de detectielimiet. De concentraties Cu liggen rond de streefwaarde. De concentraties van chroom liggen tussen de streefwaarde en interventiewaarde.

Opvallend zijn de hoge concentraties Ni die in 2000 en 2005 ook gemeten zijn voor peilbuis 3, de licht verontreinigde locatie. De nikkel-concentraties liggen boven de interventiewaarde van 75 µg.L⁻¹.

Tabel 1

Concentraties in grondwater en streefwaarde en interventiewaarde voor grondwater (concentraties boven de streefwaarde zijn onderstreept en concentraties boven de interventiewaarde zijn vetgedrukt)

Monster nr.	pH	EC	DOC mg/l	As (ug/l)	Cd (ug/l)	Cr (ug/l)	Cu (ug/l)	Fe (ug/l)	Ni (ug/l)	Pb (ug/l)	Zn (ug/l)
P-1	5,75	1513	26	<10	<0.8	12	<15	71	<15	<15	<60
P-3	6,18	220	19	11	<0.8	24	23	2400	100	<15	70
S-waarde	-	-	-	10	0,4	1	15	-	15	15	65
I-waarde	-	-	-	60	6	30	75	-	75	75	800

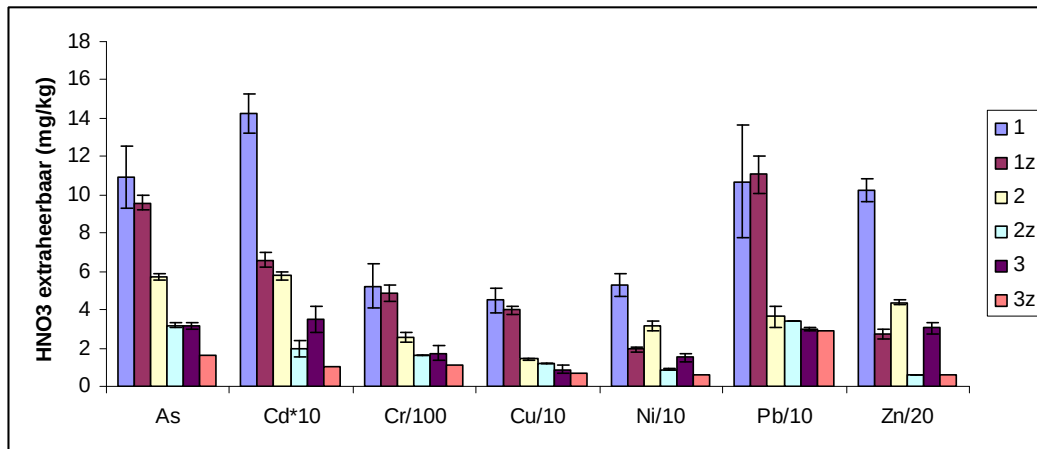
Peilbuis P-2 maakt geen deel uit van gebiedsmonitoring en is deze ronde niet bemonsterd. Verder zijn de detectielimieten dit keer wat hoger dan de vorige keer, omdat de analyses dit keer door Alcontrol zijn uitgevoerd en de vorige keer door het Chemisch Biologisch lab van Wageningen UR.

Bodem

Voor alle metalen is de gradiënt met afnemende concentraties van veld 1 (dicht bij de inlaat) naar veld 3 (verst van de inlaat) duidelijk zichtbaar (figuur 4). Als gevolg van de kunstmatige verzuring zijn de metalen in de verzuurde plots (aangegeven met de letter z) duidelijk sterker uitgespoeld, zoals blijkt uit de lagere gemeten concentraties in die veldjes. Dit is het duidelijkst te zien voor de metalen Cd, Ni en Zn, waarvan de grootste fractie uitgespoeld is. De metalen Cu en Pb zijn niet zo gevoelig voor verzuring, zowel relatief als absoluut is de verandering in concentratie gering. De concentraties van Cr, Zn en Ni zijn absoluut het sterkst gedaald.

Figuur 4.

HNO₃ extraheerbaar gehalte metalen in mg/kg. De gehalten zijn vermenigvuldigd (Cd) of gedeeld (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) door de aangegeven factoren. De standaarddeviatie in de metingen is aangegeven met foutenbalken



De extra uitspoeling als gevolg van de verzuring wordt veroorzaakt door een toename in de concentratie van de metalen in oplossing zoals in 2005 voor alle metalen duidelijk het geval was (Groenenberg et al., 2007). De concentraties van een aantal metalen (Cd, Ni en Zn) in het bodemvocht van de verzuurde plots is lager dan in de niet-verzuurde plots (zie tabel 2). Voor de metalen Cd, Ni en Zn die het gevoeligst zijn voor verzuring is dit met name het gevolg van de afgenomen concentratie in de vaste fase. Voor deze metalen is de piek van de concentratie als gevolg van de verzuring voorbij. Het is op basis van deze experimenten niet aan te geven hoe lang de periode met verhoogde concentraties in werkelijkheid zal duren. In de kunstmatig verzuurde proefveldjes is een hoeveelheid zwavel toegediend die equivalent is aan de zuurdepositie van tientallen jaren. De lagere concentraties van de metalen Cu en Pb zijn met name het gevolg van de lagere DOC-concentraties in het bodemvocht in 2008 t.o.v. 2005. De concentraties Cr zijn wel hoger in de verzuurde plots dan in de niet-verzuurde plots (figuur 4). Ondanks het feit dat een behoorlijke hoeveelheid Cr is uitgespoeld is de totale hoeveelheid relatief ten opzichte van de oorspronkelijke hoeveelheid maar weinig veranderd. Dit is het gevolg van de grote hoeveelheden Cr die in de bodem aanwezig zijn. Dat de concentraties in oplossing nu lager zijn dan in 2005 is het gevolg van de lagere concentraties DOC in 2008. Het is niet aan te geven waarom de concentraties DOC nu lager zijn dan in 2005. Mogelijk is dit het gevolg van normale fluctuatie.

Tabel 2

Gemiddelde concentraties in de bodemoplossing (0.002 M Ca(NO₃)₂ extract) in ugL⁻¹ tenzij anders aangegeven

	locatie					
	1	1z	2	2z	3	3z
DOC (mg/L)	24.9	17.6	17.7	14.5	23.2	13.3
pH(-)	4.62	4.09	4.82	4.04	4.94	4.26
As	20.7	31.5	11.4	16.5	6.55	8.42
Cd	5.45	5.79	2.51	2.26	1.63	1.37
Cr	99.7	119	39.7	78.6	49.6	44.9
Cu	34.5	26.2	7.53	8.05	8.13	4.25
Ni	386	240	178	89.9	87.0	73.3
Pb	1.45	8.18	0.13	7.15	0.73	4.48
S (mg/L)	1.01	1.59	0.60	0.64	0.86	0.56
Zn (mg/L)	1.98	0.98	0.87	0.23	0.61	0.32

Metaalspeciatie in oplossing.

Met de DMT-techniek zijn de vrije metaalconcentraties in de bodemvochtextracten van de verzuurde en niet-verzuurde proefvakken van veld 1 (sterk verontreinigd) en veld 3 (minst verontreinigd) bepaald. Tabel 3 laat zien dat de vrije concentraties Cr klein zijn t.o.v. de totaalconcentratie Cr in oplossing. In de niet-verzuurde plots is het percentage vrije metaal ionen tussen de 0.03 en 0.003% en ligt daarmee zelfs duidelijk lager dan de percentages vrije metaalionen van koper, een element dat sterk gebonden wordt door organische stof. Dit geeft aan hoe sterk chroom in oplossing aan opgelost organisch materiaal gebonden wordt. Verzuring heeft tot gevolg dat het percentage vrije metaalionen toeneemt maar het blijft zeer laag met maximaal 0.3%.

Tabel 2

totaalconcentraties en concentraties van het vrije metaalion (µg/L) en het percentage van het vrije metaalion ten opzichte van het totaal (%)

	plot	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
totaal (µg/L)	1	6.96	160	57	474	1.33	2485
	1z	6.82	153	46	368	2.14	1810
	3	6.67	139	34	258	2.86	1120
	3z	3.96	108	24	169	1.73	821.5
vrij (µg/L)	1	3.12	0.053	0.86	161	0.21	1161
	1z	2.97	0.43	1.47	103	1.77	550
	3	0.68	0.0037	0.074	21.2	0.071	302
	3z	0.74	0.21	0.20	33.7	1.65	164
% vrij (%)	1	44.8	0.03	1.50	34.1	16.0	46.7
	1z	43.6	0.28	3.20	28.1	82.9	30.4
	3	10.3	0.003	0.22	8.22	2.49	26.9
	3z	18.7	0.19	0.83	20.0	95.6	20.0

Deze sterke binding heeft mogelijk gevolgen voor de toxiciteit van Cr in oplossing. Uit de vrije metaalconcentratie hebben we de totaal concentratie van de niet aan organische stof gebonden Cr berekend (met name vrij Cr^{3+} en $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) met behulp van het chemische speciatie model ORCHESTRA (Meeussen et al., 2003). De resultaten van de verschillende metingen zijn samengevoegd in de volgende paragraaf waar de verbinding wordt gelegd met de beschikbaarheid en toxiciteit.

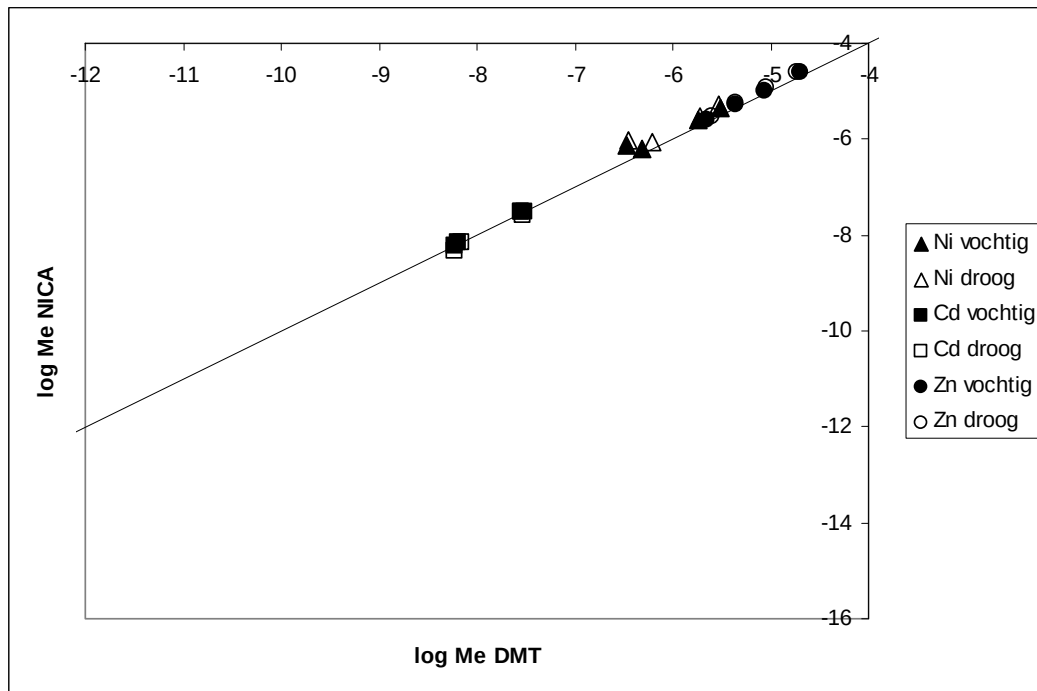
Modellering speciatie in oplossing

Het meten van metaalspeciatie in oplossing kost veel tijd en is kostbaar. Met geavanceerde chemische speciatie modellen kan de speciatie van metalen in oplossing berekend worden. Daarnaast is de modellering van speciatie ook van belang voor eventuele modelberekeningen om de (toekomstige) uitspoeling in het Noorderbos te kunnen voorspellen.

De binding van metalen aan opgeloste organische stof is sterk bepalend voor de speciatie van metalen in oplossing. De modellen NICA-Donnan (Kinniburgh et al., 1999) en WHAM/Model VI (Tipping, 1998) zijn de meest geavanceerde modellen voor het berekenen van de binding van metalen aan organische stof. In deze studie gaan we na hoe goed we de speciatie kunnen berekenen door de berekende speciatie te vergelijken met de gemeten speciatie. Figuur 5 laat zien dat de vrije metaalconcentraties van de metalen die niet zo sterk aan organische stof binden (Cd, Ni en Zn) perfect voorspeld kunnen worden met het NICA-Donnan model. Ook de voorspelling van de sterk bindende metalen Cu, Pb en Fe lukt goed (figuur 6).

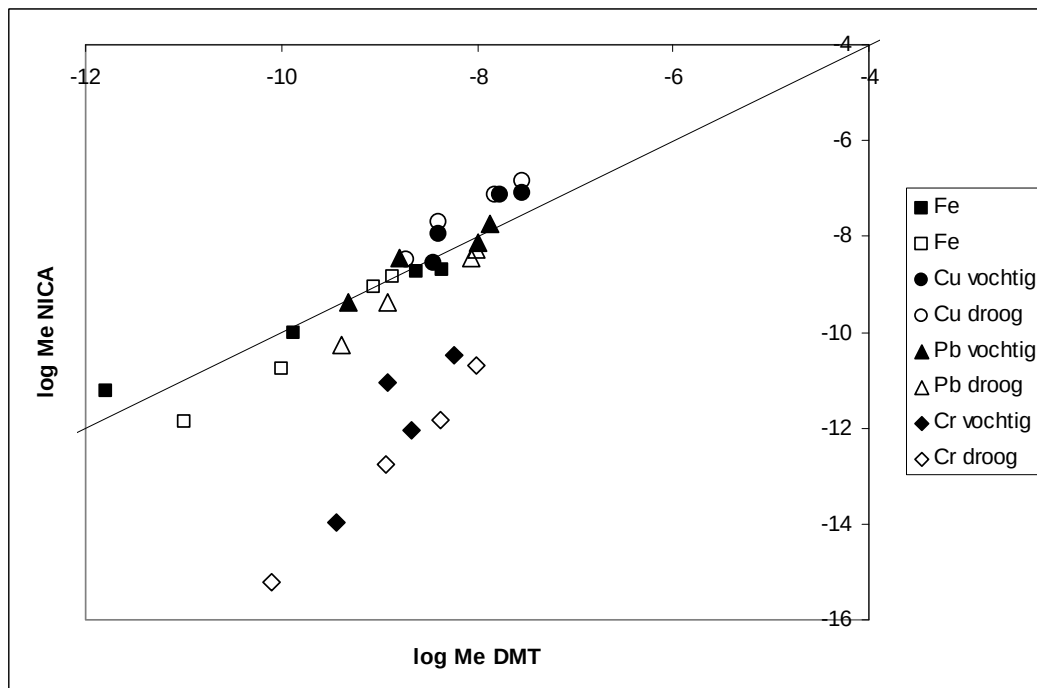
Figuur 5

Met NICA-Donnan berekende vrije metaalconcentraties uitgezet tegen de met DMT gemeten vrije metaalconcentraties (log mol/L) voor de niet zo sterk bindende metalen Cd, Ni en Zn



Figuur 6

Met NICA-Donnan berekende vrije metaalconcentraties uitgezet tegen de met DMT gemeten vrije metaalconcentraties (log mol/L) voor de sterk aan organische stof bindende metalen Cu, Cr, Fe en Pb



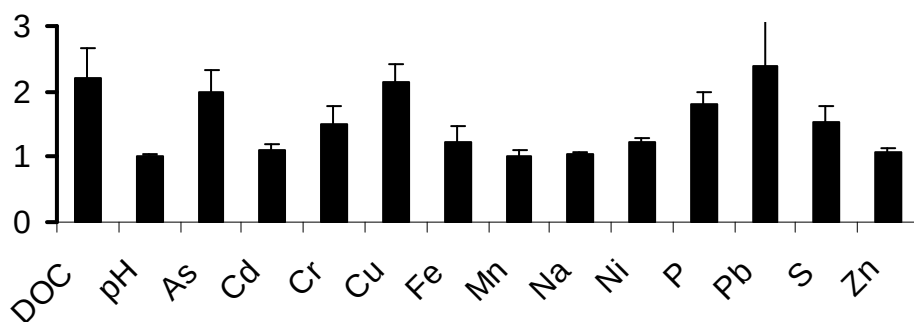
De voorspelling van de vrije metaalactiviteit van Cr is echter slecht. Berekeningen met WHAM laten een vergelijkbaar beeld zien, alleen worden met WHAM de vrije metaalconcentraties van Cr juist sterk overschat. Dat de speciatie van alle metalen goed kan worden voorspeld behalve die van chroom is geen toeval. Voor de andere metalen zijn de modelparameters voor de modellen NICA-Donnan en WHAM bepaald uit metingen van metaalbinding aan geïsoleerde fulvo- en humuszuren. Voor Cr zijn dergelijke metingen niet uitgevoerd en zijn de modelparameters geschat op basis van empirische relaties (Milne et al., 2003). Om tot een verbetering te komen van de parameterisatie van Cr-binding aan organische stof zullen voor Cr ook experimenten uitgevoerd moeten worden waarin de binding wordt bepaald aan geïsoleerde fulvo- en humuszuren.

Vergelijking tussen bodemvochtexttracties van gedroogde met veldvochtige monsters

Figuur 7 geeft de ratio tussen de concentraties geëxtraheerd uit gedroogde monsters en die geëxtraheerd uit veldvochtige monsters. Uit de figuur blijkt een duidelijke toename van de concentraties van DOC, As, Cr, Cu, Pb, P en S in de extracten van gedroogde monsters. De metalen met verhoogde concentraties (factor 2) zijn de metalen die sterk complexeren met DOC, het is daarom waarschijnlijk dat de mobilisatie van DOC de oorzaak is van deze verhoogde metaalconcentraties. De pH en de concentraties metalen die niet zo sterk binden aan DOC zijn ongeveer gelijk in de veldvochtige en gedroogde monsters.

Figuur 7

Vergelijking ratio totaalconcentraties in gedroogde en veldvochtige monsters

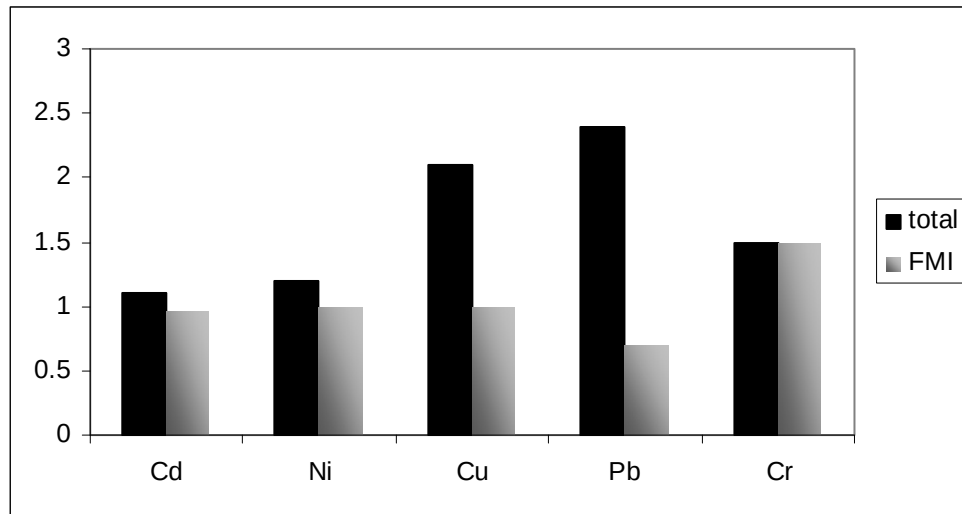


Vergelijking van de gemeten vrije metaalconcentraties in de gedroogde en veldvochtige monsters laat zien dat drogen geen invloed heeft op de concentraties van vrije metalen in oplossing. De concentraties vrije metalen worden bepaald door evenwicht met de vaste fase. Dit bevestigt de veronderstelling dat de hogere totaalconcentraties in extracten van gedroogde monsters het gevolg zijn van een toename in de concentratie DOC.

Ook de concentratie Cr(VI) in oplossing is hoger in de extracten van gedroogde grond (tabel 4) dan die in veldvochtige grond. Dit is tegenovergesteld aan de resultaten van Bartlett and James (1980) die juist hogere concentraties Cr(VI) hebben gemeten in veldvochtige monsters.

Figuur 8

Vergelijking ratio concentraties in gedroogde en veldvochtige monsters (gedroogd /veldvochtig) voor zowel de totaal concentratie (totaal) als de vrije ion concentratie (FMI)



Tabel 4

Concentraties Cr(VI) in 0,002 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extract van veldvochtige en gedroogde grondmonsters

	Cr(VI) ($\mu\text{g/L}$)	
	veldvochtig	gedroogd
1	4.3	18.5
1z	2.2	12.5
3	2.8	13.5
3z	8.1	10.5

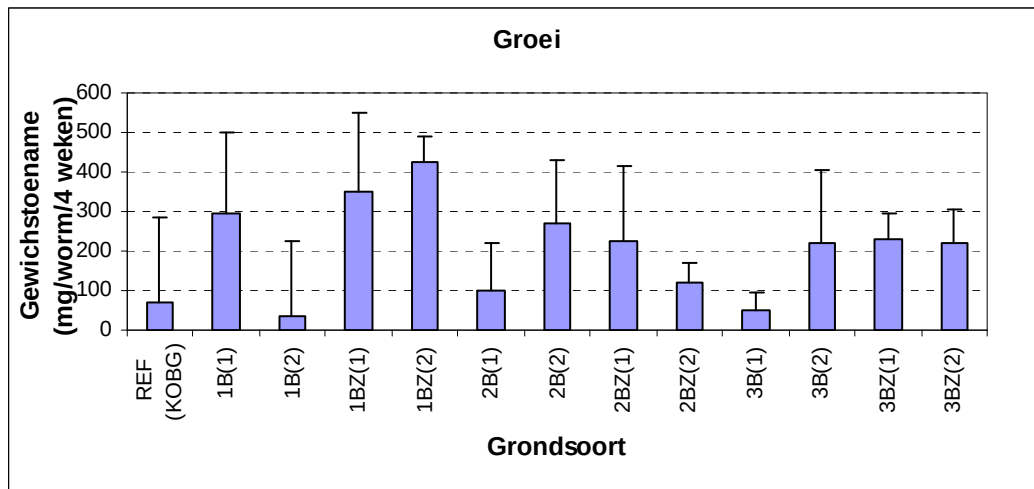
4.2 Bio-assay regenwormen

Groei

Aan het begin en het einde van de bio-assay is de gezamenlijke biomassa van de wormen per pot vastgesteld om de groei te kunnen bepalen als de individuele groei per overlevende worm. De resultaten zijn weergegeven in figuur 9.

Figuur 9

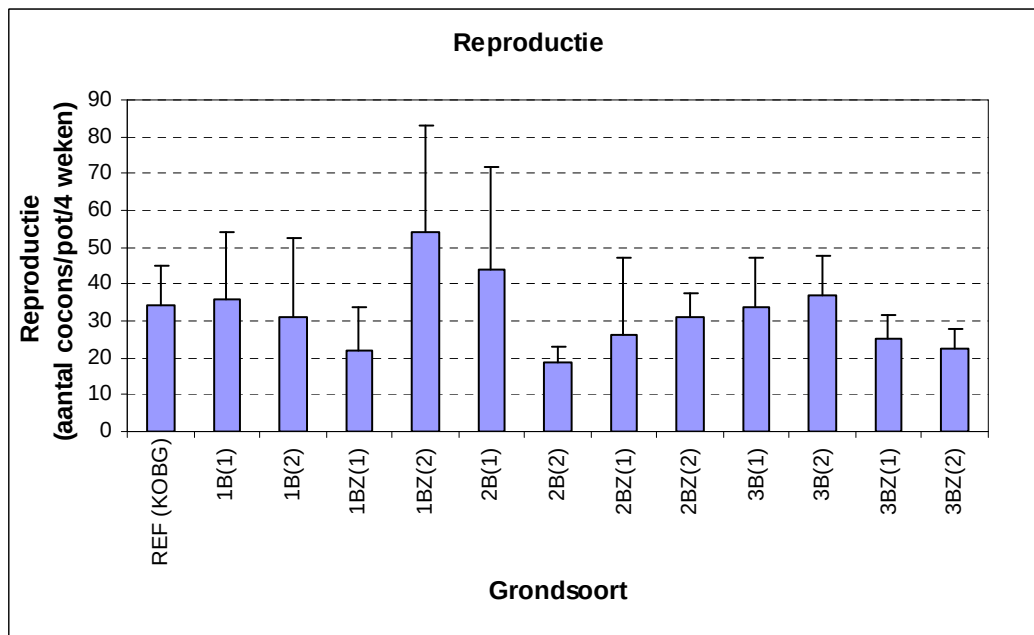
Gemiddelde groei per regenworm in vier weken voor de verschillende subvakken



Aan het einde van de bioassay is het aantal cocons per pot bepaald. Het aantal cocons per pot over vier weken is de maat voor de reproductie. Het aantal cocons is gecorrigeerd voor de oorspronkelijk in de grond aanwezige cocons. Er is niet gecorrigeerd voor de eventuele sterfte van wormen, omdat het moment van sterfte onbekend is en voor die tijd mogelijk wel cocons zijn geproduceerd.

Figuur 10

Gemiddelde reproductie gemeten als het aantal cocons per pot na 4 weken



Tabel 5:*Testgronden met laagste ranking; samenvatting van 5 testgronden met de laagste ranking (in oplopende volgorde)*

Overleving	Groei	Reproductie
2B(2)	3B(1)	2B(2)
1B(2)	1B(2)	1BZ(1)
1B(1)	2BZ(2)	3BZ(2)
2B(1)	2B(1)	3BZ(1)
3B(2)	3BZ(2)	2BZ(1)

Grond 2B(2) heeft bij twee parameters (overleving en groei) de laagste ranking en lijkt hiermee slechter te functioneren dan andere testgronden. Testgrond 1B(2) heeft een lagere ranking op overleving en groei, testgrond 2B(1) scoort laag op basis van overleving en groei. De overige gronden scoren maar op één parameter laag.

Tabel 6:*Testgronden met hoogste ranking; samenvatting van vijf testgronden met de hoogste ranking (in oplopende volgorde)*

Overleving	Groei	Reproductie
2BZ(2)	1BZ(2)	1BZ(2)
3BZ(2)	1BZ(1)	2B(1)
1BZ(2)	1B(1)	3B(2)
2BZ(1)	2B(2)	3B(1)
3BZ(1)	3BZ(1)	1B(1)

In het algemeen lijkt het er op dat zure gronden in overleving en groei hoog scoren maar bij reproductie juist laag. Van regenwormen is bekend dat ze bij stress meer energie gaan stoppen in groei ten koste van voortplanting. Dit wijst er op dat de wormen het in zure gronden slechter doen. Er is geen aanwijzing dat de wormen het slechter doen in sterk verontreinigde gronden of in gronden die zowel verontreinigd als verzuurd zijn.

De conclusie uit 2007 dat de combinatie van verontreiniging en verzuring toxische effecten veroorzaakt kan hiermee niet bevestigd worden.

4.3 Bacteriën

De bacteriebiomassa is niet bijzonder laag. Er is geen significant effect van verontreiniging op de bacteriële biomassa. Er is wel een tendens dat de biomassa lager is in de verzuurde bodems ($p=0.085$, two-way anova). De bacteriële groeisnelheid (gemeten als thymidine-inbouw in DNA) is het laagst in de zwaar verontreinigde grond ($p<0.001$). De groeisnelheid in de matig verontreinigde grond verschilt niet significant van die in de licht verontreinigde grond. In alle gronden leidt verzuring tot een sterke afname van de groeisnelheid ($p=0.0006$). De effecten op de eiwitsynthese (leucine-inbouw in eiwitten) zijn vergelijkbaar, maar minder sterk dan die op de DNA-synthese (dat is altijd zo). Alleen het effect van verzuring is significant ($p=0.013$). De afname van de leucine-inbouw door verzuring in de zwaar verontreinigde grond lijkt niet zo groot, maar dat komt omdat het ook al laag is in de niet-verzuurde grond.

Tabel 7

Bacteriële biomassa en groeisnelheid gemeten als thymidine inbouw (DNA synthese) en leucine inbouw (eiwitsynthese). Gemiddelden en tussen haakjes de standard error (n=2)

		Bacteriën (µg C/ g grond)	Thymidine- inbouw (pmol/g/u)	Leucine- inbouw (pmol/g/u)
zwaar verontreinigd	controle	33.6 (4.88)	0.43 (0.29)	121 (12.8)
	verzuurd	26.2 (2.54)	0.00 (0.56)	90 (16.3)
matig verontreinigd	controle	30.8 (6.75)	4.17 (2.70)	170 (6.5)
	verzuurd	18.5 (4.51)	0.52 (0.01)	86 (4.4)
licht verontreinigd	controle	38.4 (17.59)	1.23 (0.20)	179 (36.6)
	verzuurd	16.7 (6.89)	0.72 (0.32)	103 (32.7)

De conclusie van dit onderzoek is dat vooral verzuring een negatief effect heeft op de activiteit van de bacteriën. De thymidine-inbouw is echter ook in de niet verzuurde (controle) veldjes al erg laag met snelheden van 0.4 tot 4 pmol per gram grond per uur. In 2005 was de activiteit in de controle veldjes veel hoger, rond de tien pmol/g/uur. Doordat nu in 2008 de activiteit in de controle veldjes zo laag was, is het moeilijker om het negatieve effect van de verontreiniging aan te tonen. Onze conclusie uit het vorige rapport dat de combinatie van verontreiniging en verzuring toxische effecten veroorzaakt, kan hierdoor ook voor bacteriën niet bevestigd worden.

4.4 Microtox

Er is geen duidelijk verband tussen de resultaten van de Microtox en de mate van verontreiniging en verzuring van de bodem. Van alle monsters was het toxiciteiteffect matig. De gemeten concentraties aan zink, chroom en nikkel in het CaCl₂-extract in de licht en sterk verontreinigde zone liggen boven of net onder de interventiewaarde voor grondwater. Ook de concentratie zink in de zwakke zoutextracten (0,002 M CaCl₂, namaak bodemvocht) gemeten in 2005 in de proefvelden (Groenenberg et al., 2007) liggen zowel in de licht als in de sterk verontreinigde zone boven de interventiewaarde voor grondwater. Het matig effect in de monsters van de licht en sterk verontreinigde zones wordt vermoedelijk veroorzaakt door voor verhoogde metaalgehalten, met name cadmium en zink, in beide zones.

Tabel 8*% Elutriaat in verdunding bij 20 (EC₂₀) reductie in bioluminescentie*

plot*	EC20	effect	pH (elutriaat)	pH aangepast
1 (1)	20.8 (19.4-22.2)	matig	5,9	6,5
1 (2)	26.9 (25.1-28.8)	matig	5,5	6,2
1z (1)	35.5 (32.1-39.3)	matig	5,1	6,3
1z (2)	43.5 (38.1-49.8)	matig	4,7	6,5
2 (1)	50.4 (44.5-57.1)	matig	5,3	6,2
2 (1)	52.2 (44.5-57.1)	weinig tot geen effect	5,8	6,3
2z (1)	13.9 (10.9-17.9)	matig	5,6	6,1
2z (2)	21.1 (18.4-24.2)	matig	5,2	6,4
3 (1)	21.1 (18.4-24.2)	matig	5,8	6,1
3 (2)	25.3 (22.2-28.9)	matig	5,6	6,2
3z (1)	31.5 (27.4 –36.2)	matig	4,6	6,2

* tussen haakjes nummer van de herhaling

5 Discussie

5.1 Beschikbaarheid Cr in de bodem

In onderstaande tabel zijn de concentraties Cr in verschillende extracten, fasen en chemische vorm samengevat. Voor de concentraties in het bodemvocht zijn we uitgegaan van de metingen aan de veldvochtige monsters.

Tabel 9

Overzicht Cr-concentraties in bodem en bodemvocht in relatie tot toxiciteit

Plot	Cr totaal bodem	Cr reactief bodem	Cr beschik- baar bodem	Cr totaal opl.	Cr(VI) opl	Cr(III) anorg. opl
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/L	µg/L	µg/L
toets- criterium	380 ¹	380 ¹	-	200 ²	200 ²	200 ²
1	3358	640	0.64	119-203	4.3	0.29
1z	3430	455	0.95	78.9-117	2.2	0.62
3	612	144	0.30	64.4-69	2.8	0.34
3z	715	121	0.50	34.6-39	8.1	0.28

1 HC50 voor Cr in de bodem

2 HC50 voor Cr in oppervlaktewater

Beschikbaarheid in relatie tot toxiciteit

Wanneer gekeken wordt naar het totaalgehalte chroom in de bodem wordt de HC₅₀, dit is de concentratie waarbij bij 50% van de soorten organismen effect gemeten wordt, met een factor tien overschreden in de sterkst verontreinigde plots. Zelfs in de lichtst verontreinigde plots wordt de HC₅₀ overschreden door het totaalgehalte van chroom. Extractie met 0.43 M HNO₃ (reactief bodem) laat zien dat slechts 10-25% van de totale hoeveelheid Cr reactief is. Het reactieve gehalte geeft informatie over de concentratie Cr waaraan organismen potentieel blootgesteld worden. Een groot deel van het totaalgehalte (75-90%) is dus niet reactief en de potentiële blootstelling van organismen aan Cr is hierdoor veel lager. Het reactieve gehalte overschrijdt in de sterkst verontreinigde plot de HC₅₀ maar ligt daar onder in de lichtst verontreinigde plot. Wanneer we er vanuit kunnen gaan dat de blootstelling van organismen met name plaatsvindt via de vloeistoffase (zie hoofdstuk 2) kan de actuele blootstelling het best weergegeven worden met de concentratie chroom in de vloeistoffase van de bodem. Mogelijk is zelfs alleen dat deel, dat als vrij ion en als labiele anorganische complexen voorkomt, beschikbaar voor opname door organismen. Van de totale hoeveelheid Cr(III) in oplossing is het grootste deel gebonden aan opgeloste organische stof en daardoor waarschijnlijk niet of slecht beschikbaar voor opname door organismen. Cr(VI) bindt niet aan organische stof, en we gaan er daarom vanuit dat Cr(VI) volledig beschikbaar is voor opname.

Voor bodem bestaan geen toxische normen voor concentraties in oplossing, daarom vergelijken we de concentraties in oplossing met kritische waarden voor het oppervlaktewater. Er is geen reden om aan te nemen dat de toxiciteit voor bodemorganismen principieel anders is dan voor waterorganismen. De andere samenstelling van bodemvocht dan van oppervlaktewater kan wel invloed hebben op de beschikbaarheid. Hoewel de kritische concentraties voor oppervlaktewater zijn gebaseerd op totaalconcentraties in oplossing zijn ze goed te gebruiken voor de vergelijking met niet aan organische stof gebonden concentraties metalen. Dit komt omdat toxiciteitsproeven voor waterorganismen in het algemeen met kraanwater uitgevoerd worden waarin de concentratie opgelost organisch materiaal te verwaarlozen is. De concentraties anorganisch (niet

aan organische stof gebonden) chroom (Cr(III) en Cr(VI) liggen beide ruim onder de HC_{50} voor chroom in oppervlaktewater. Wanneer de anorganische concentraties Cr bepalend zijn voor de toxiciteit zijn er geen sterk negatieve effecten te verwachten op basis van de gemeten concentraties in oplossing. De concentratie anorganisch Cr(III) vertoont weinig variatie en is zo laag dat als gevolg van Cr(III) geen negatieve effecten te verwachten zijn. Een enigszins onzekere factor is de concentratie Cr(VI) in oplossing, waarvan de dynamiek als gevolg van oxidatie en reductie nog onvoldoende bekend is. De nu gemeten concentraties Cr(VI) liggen rond de HC_5 voor oppervlaktewater (Crommentuijn et al., 1997), het niveau waarbij 95% van de organismen beschermd is, en zijn zelfs een factor 20 lager dan de HC_{50} . Toxische effecten als gevolg van fluctuaties in de concentratie Cr(VI) zijn daarom niet de verwachting.

Beschikbaarheid in relatie tot uitspoeling: oplosbaarheid chroom

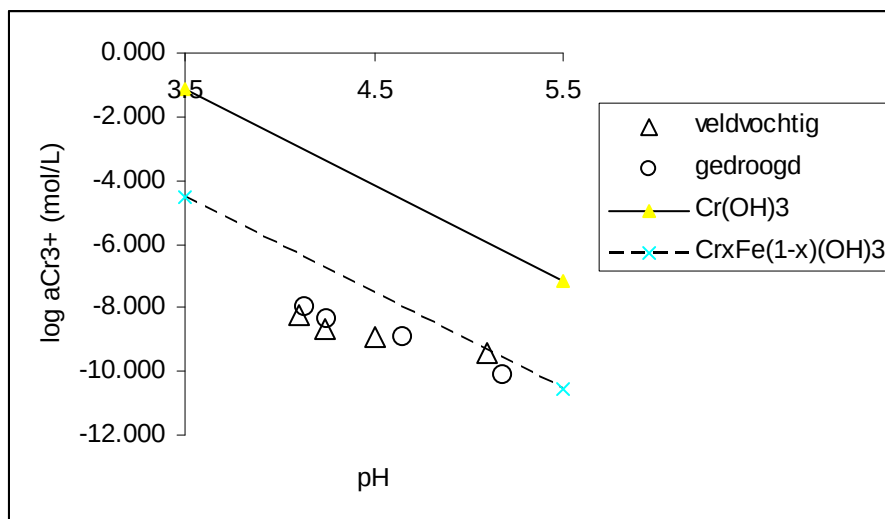
Voor het berekenen van de uitspoeling van chroom uit de bodem is het belangrijk te weten welke bodembestanddelen in de vaste fase van de bodem de oplosbaarheid van chroom bepalen. Mogelijke bestanddelen die de concentratie in oplossing bepalen zijn hydroxides van chroom of een mix van chroomhydroxide met ijzerhydroxide of adsorptie van chroom aan de bodem (met name organischestof). Volgens Rai et al. (1989) wordt de oplosbaarheid van chroom in belangrijke mate bepaald door chroomhydroxide ($Cr(OH)_3$) en chroom dat gecoprecipiteerd is met ijzer-hydroxides. Groenenberg et al. (1999) vonden dat de concentraties van Cr en Fe in zure extracten van verschillende sterkte in de bodem van het Noorderbos sterk gecorreleerd te zijn. Dit wijst er op dat chroom en ijzer inderdaad in een en dezelfde fase aanwezig zijn. Nu we de concentratie van vrij Cr^{3+} in de bodemoplossing gemeten hebben kunnen we deze gemeten vrije metaal concentraties vergelijken met theoretisch berekende vrije metaal concentraties voor verschillende vaste fasen.

Uit figuur 11 blijkt dat de gemeten activiteiten duidelijk lager liggen dan de berekende activiteiten in evenwicht met amorf $Al(OH)_3$ ($\log K_{so} = 9.35$ Rai et al., 1987). Daarnaast is ook de oplosbaarheid berekend voor een solid solution van Cr en Fe. Dit is een vaste fase waarin Cr en Fe gemengd voorkomen als hydroxide. Dit wordt weergegeven met $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$. Hierin geeft x de molfractie van Cr weer.

De oplosbaarheid van een solid solution is altijd lager dan die van de pure fasen waaruit de solid solution bestaat. In een ideale solid solution is de activiteit gelijk aan de molfractie. Omdat een solid solution zich niet ideaal gedraagt moet gecorrigeerd worden met de activiteitscoëfficiënt analoog aan dat voor niet ideale oplossingen. Hierdoor is de oplosbaarheid nog weer lager dan op basis van de molfractie verwacht kan worden. De activiteitscoëfficiënten zijn berekend met een door Sass en Rai (1987) empirisch afgeleide relatie. De molfracties Cr in het Noorderbos lopen uiteen van 0.13 tot 0.25. De oplosbaarheid in de figuur is berekend met een molfractie van 0.15. De gemeten activiteiten van Cr in de monsters van de niet verzuurde plots liggen dicht bij de theoretisch berekende activiteit voor evenwicht met een solid solution van Cr en Fe. Bij de verzuurde plots ligt de gemeten activiteit echter iets onder die van de theoretisch berekende activiteiten. Als de oplosbaarheid van Cr bepaald wordt door een solid solution met Fe is de verwachting dat de oplosbaarheid met drie eenheden (op logschaal) toeneemt per pH eenheid. De gemeten oplosbaarheid lijkt echter minder sterk toe te nemen met de pH (ongeveer twee eenheden per pH eenheid). Dit kan er op wijzen dat de oplosbaarheid gecontroleerd wordt door binding aan organische stof. Dit kan nu echter nog niet geverifieerd worden omdat de bindingsconstanten van Cr met organische stof onvoldoende betrouwbaar zijn zoals blijkt uit de vergelijking tussen de gemodelleerde en gemeten vrije ion-concentratie chroom in oplossing. Het feit dat de oplosbaarheid mogelijk bepaald wordt door een solid solution heeft belangrijke gevolgen voor de oplosbaarheid van chroom in de bodem van het Noorderbos. Concentraties chroom liggen hierdoor ongeveer een factor 1000 lager dan volgens evenwicht met amorf $Cr(OH)_3$.

Figuur 11

Vergelijking van gemeten vrije ion-concentraties met de oplosbaarheid berekend voor $\text{Cr}(\text{OH})_3$



Om de totale concentratie in oplossing te kunnen berekenen moet rekening worden gehouden met binding van Cr aan fulvo- en humuszuren in het bodemvocht. Deze binding blijkt echter nog niet voldoende betrouwbaar gemodelleerd te kunnen worden. Het ontbreken van goede modelparameters voor het berekenen van binding van Cr aan zowel de organische stof in de vaste fase als in de vloeistoffase van de bodem is de beperkende factor voor een goede modellering van chroom in de bodem. Hiervoor is onderzoek nodig aan de binding van Cr met geïsoleerde fulvo en humuszuren.

5.2 Relatie toxische effecten in bio-assays met concentraties metalen in bodem, bodemvocht en gehalten in wormen

Hoewel in de bio-assays voor de verschillende plots geen significant aantoonbare effecten van de metaalverontreiniging gemeten zijn is nagegaan of er een relatie te vinden is tussen de mate van effect en concentraties metalen in de bodem, het bodemvocht en interne concentraties van metalen die gemeten zijn in de regenwormen na afloop van de bio-assay.

Voor de bio-assay met regenwormen kunnen echter geen relaties gelegd worden tussen gemeten effecten en concentraties in bodem, bodemvocht en de interne concentraties in de wormen. Daarom is nog nagegaan of op basis van ranking van effecten en concentraties aanwijzingen gevonden kunnen worden over eventuele relaties tussen effecten en metaalgehalten.

Tabel 10 geeft de monsters met de laagste ranking (laagste score voor een bepaalde parameter) voor reproductie in combinatie met de laagste ranking voor de interne concentratie chroom en de concentratie DOC in het bodemvocht. Tabel 11 geeft de monsters met de hoogste ranking voor deze parameters. Opvallend is dat voor elk van de drie parameters er steeds vier van de vijf monsters ofwel het laagst of het hoogst scoren. De monsters met de laagste concentraties Cr corresponderen met de monsters met de laagste reproductie en de monsters met de hoogste concentratie met de hoogste reproductie. De hoogste reproductie correspondeert ook met de hoogste concentraties DOC en de laagste reproductie met de laagste concentraties DOC. Dergelijke overeenkomsten in ranking werden niet gevonden voor de andere metalen. Dit duidt er op dat de (overigens niet significante) effecten zoals die nu gemeten zijn, niet veroorzaakt worden door Cr.

De interne concentraties metalen komen goed overeen met de range die gemeten is in de in het veld bemonsterde wormen in het SKB-onderzoek (Muijs et al., 2002). Voor alle metalen behalve die van chroom vallen de concentraties binnen de normale range van metalen zoals die gemeten zijn in niet verontreinigde gronden (Ma et al., 1992), alleen de gehalten chroom in wormen zijn duidelijk verhoogd.

Tabel 10

Testgronden met laagste ranking; samenvatting van vijf testgronden met de laagste ranking (in oplopende volgorde)

Reproductie	interne concentratie Cr	DOC
2B(2)	3BZ(1)	2B(2)
1BZ(1)	3B(2)	3BZ(2)
3BZ(2)	3BZ(2)	3BZ(1)
3BZ(1)	2BZ(1)	2BZ(2)
2BZ(1)	2B(2)	2BZ(1)

Tabel 11

Testgronden met hoogste ranking; samenvatting van vijf testgronden met de hoogste ranking (in aflopende volgorde)

Reproductie	interne concentratie Cr	DOC
1BZ(2)	1BZ(2)	3B(1)
2B(1)	1B(1)	1B(1)
3B(2)	2B(1)	1B(2)
3B(1)	1BZ(1)	1BZ(1)
1B(1)	3B(1)	2B(1)

6 Conclusies

Uit metingen van de totaalconcentraties metalen blijkt dat Cd, Zn en Ni versneld uitspoelen als gevolg van verzuring. De verandering in Cu en Pb zijn gering. Chroom spoelt sterker uit als gevolg van verzuring maar de hoeveelheden zijn klein ten opzichte van de aanwezige hoeveelheid. Omdat Cd, Zn en Ni als gevolg van verzuring snel uitspoelen neemt de concentratie van deze metalen in oplossing na verloop van tijd af. Eventuele toxische effecten van Cd, Zn en Ni als gevolg van hoge beschikbaarheid van deze metalen, zoals die zijn gemeten in 2005, zijn daarom van tijdelijke aard (enkele decennia). Uit de experimenten kan niet direct bepaald worden hoe hoog de concentraties in werkelijkheid als gevolg van verzuring zullen worden en hoe lang de concentraties verhoogd zijn. Een mogelijk gevolg van de verhoogde uitspoeling is een tijdelijke overschrijding van normen in grond- en oppervlaktewater voor deze metalen. Concentraties Cu en Pb veranderen langzaam maar doordat de concentraties in oplossing nauwelijks stijgen zijn geen toxische effecten te verwachten.

Chroom-concentraties veranderen langzaam in de bodem. Er moet van uitgegaan worden dat de Cr-verontreiniging in de bodem honderden jaren aanwezig zal blijven. Uit onderzoek naar metaalspeciatie in oplossing blijkt het overgrote deel van Cr(III) gebonden te zijn aan opgeloste organische stof en zijn de concentraties van anorganisch Cr(III) en Cr(VI) in oplossing laag en liggen voor beide ver onder de HC₅₀ voor oppervlaktewater. De beschikbaarheid van Cr voor opname door organismen is hierdoor waarschijnlijk laag. Er is echter nog wel enige onzekerheid over de dynamiek van de Cr(VI)-concentratie in oplossing, maar op basis van de gemeten concentraties zijn geen sterk toxische effecten te verwachten.

Uit de metingen van Cr-speciatie in het bodemvocht blijkt dat de oplosbaarheid niet gecontroleerd wordt door chroomhydroxide, maar mogelijk door een solid solution van chroom- en ijzerhydroxide of mogelijk door binding aan organische stof. Een belangrijk gevolg hiervan is dat de oplosbaarheid van Cr in de bodem zeer laag is. Chroom bleek, in tegenstelling tot de andere metalen, niet goed te modelleren met de huidige chemische speciatie modellen. Hiervoor is een verbetering in de parameterisatie van Cr-binding aan fulvo- en humuszuren nodig.

Het drogen van monsters is van invloed op de concentraties van DOC en sterk met DOC-complexerende metalen zoals Cu, Pb en Cr. Ook de concentratie Cr(VI) in oplossing is sterk afhankelijk van het wel of niet drogen van de bemonsterde grond. Drogen had geen invloed op de pH en concentraties Cd, Ni en Zn. Voor het vervolg van de monitoring wordt daarom geadviseerd extracties uit te voeren aan veldvochtige grond.

De significant toxische effecten in de zowel verontreinigde als verzuurde plots zoals gemeten in fase 1 van het onderzoek worden niet bevestigd door de metingen in fase 2.

Literatuur

Bartlett, R.J. and B.R. James, 1980. Studying dried, stored soil samples-some pitfalls. *Soil Science Society of America Journal* 44: 721-724.

Crommentuijn, T., M.D. Polder and E.J. van de Plassche, 1997. *Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account*. RIVM, Bilthoven. RIVM report 601501001.

Groenenberg, J.E., J. Bril, W.C. Ma, J. Harmsen en A. v.d. Toorn, 1999. *Risico-analyse van met chroom, arseen en zware metalen verontreinigde vloeivelden 'Zandleij' Tilburg. Ecotoxologisch en bodemchemisch onderzoek*. Wageningen DLO-Staring Centrum. Rapport 512.2, 94 blz.

Groenenberg, J.E. L. Bouwman, S. Kools, J. Bloem and W. Hendriks, 2007. *Vervolgonderzoek Ecologische risico's Noorderbos, rapportage fase 1*. Wageningen Alterra, Alterra-rapport, 45 blz.

Kinniburgh D.G., W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, M. Borkovec, M.F. Benedetti and M.J. Avena, 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A* 151: 147-166.

Koopmans, G.F., W.D.C. Schenkeveld, J. Song, Y.M. Luo, J. Japenga and E.J.M. Temminghoff, 2008. Influence of EDDS on metal speciation in soil extracts: Measurement and mechanistic multicomponent modelling. *Environmental Science & Technology* 42: 1123-1130.

Ma, W.C., H. van Wezel en D. van den Ham, 1992. *Achtergrondgehalten van 15 metaalelementen in de bodem, de vegetatie en de bodemfauna van twaalf natuurgebieden in Nederland*. Instituut voor Bos en Natuuronderzoek IBN-DLO, Arnhem, RIN-rapport 92/11.

Meeussen, J. and C. L. Orchestra, 2003. An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environmental Science and Technology*, 37 (6): 1175-1182.

Milne, C.J., D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk and E. Tipping, 2001. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 35: 2049-2059.

Milne, C.J., D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk and E. Tipping, 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37:958-971.

Muijs, B., J.E. Groenenberg, W. Hendriks, R. Aben en A. Verheggen, 2002. *Noorderbos Tilburg Bosaanleg op verontreinigde grond*. Eindrapportage SV-005. SKB, Gouda.

Rai, D., L.E. Eary and J.M. Zachara, 1987. Environmental chemistry of Chromium. *The Science of the Total Environment* 86: 15-23.

Sass, B.M. and D. Rai, 1987. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions. *Inorganic Chemistry* 26: 2228-2232.

Temminghoff, E.J.M., A.C.C. Plette, R. van Eck and W.H. van Riemsdijk, 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta* 417: 149-157.

Tipping, E., 1998. Humic ion-binding Model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4: 3-47.

Van Zomeren, A. and R.N.J. Comans, 2007. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental Science & Technology* 41: 6755-6761.

Bijlage 1 Chemische analyses bodem en bodemvocht

Codering van de monsters:

1, 2 of 3 geeft het nummer van het veld aan met veld 1 het veld het dichtst bij de inlaat en veld 3 het verst van de inlaat (zie Figuur 2)

B= bovengrond; O = ondergrond, Z = kunstmatig verzuurde plot (1)= deelploot 1, (2) = deelploot 2

Tabel 1 Totaalgehalten in de bodem geëxtraheerd met Aqua Regia (mg.kg⁻¹)

monster	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1 B (1)	1.66	3358	68.6	60.9	145	234
1 B (1)	1.88	3870	78.6	72.2	171	275
1 B Z (1)	0.90	3430	66.8	33.8	146	82.2
1 B Z (1)	0.73	2510	53.1	27.7	118	67.6
2 B (1)	0.55	1028	21.0	40.1	48.6	102
2 B (1)	0.58	1228	21.3	41.5	51.2	103
2 B Z (1)	0.24	799	20.8	13.0	39.8	21.3
2 B Z (1)	0.22	865	20.4	12.9	39.2	20.1
3 B (1)	0.26	612	10.6	18.0	33.6	65.8
3 B (1)	0.27	637	10.6	18.3	33.6	66.3
3 B Z (1)	0.10	715	12.0	9.40	42.2	20.1
3 B Z (1)	0.07	649	11.0	23.7	38.6	19.9

Vervolg Tabel 1 Totaalgehalten in de bodem geëxtraheerd met Aqua Regia (mg.kg⁻¹)

monster	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S
1 B (1)	5265	1580	5709	560	588	122	33	2685	1258
1 B (1)	6094	1861	6574	635	680	145	31	3101	1461
1 B Z (1)	4586	708	5955	566	479	70.6	56	2656	1473
1 B Z (1)	3967	592	4920	494	407	63.1	29	2127	1205
2 B (1)	3928	1017	3199	376	345	127	43	1512	572
2 B (1)	4151	1057	3237	401	355	123	16	1545	599
2 B Z (1)	2766	290	2355	273	203	45.5	12	1184	666
2 B Z (1)	2934	291	2352	299	217	42.5	14	1167	658
3 B (1)	3300	924	2884	432	420	63.1	33	888	396
3 B (1)	3411	944	2951	458	427	64.5	32	888	404
3 B Z (1)	2756	311	3194	380	325	32.1	12	869	540
3 B Z (1)	2738	308	3171	391	326	34.1	13	783	495

Tabel 2 Reactieve gehalten in de bodem geëxtraheerd met 0.43 M HNO₃ (mg.kg⁻¹)

monster	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1 B (1)	11.6	1.44	555	51.2	54.8	125	220
1 B (1)	12.9	1.88	725	56.9	60.4	139	245
1 B (2)	9.36	1.17	410	35.5	48	83.2	179
1 B (2)	9.78	1.22	405	35.6	47.9	80.9	175
1 B Z (1)	8.08	0.61	449	38	18.1	102	49.7
1 B Z (1)	8.38	0.68	460	37.9	18.8	102	49.8
1 B Z (2)	10.3	0.65	489	40.4	19.7	116	56.8
1 B Z (2)	11.6	0.7	543	42.6	21	122	59.5
2 B (1)	6.01	0.57	279	14.3	29.3	41.6	85.7
2 B (1)	6.13	0.57	277	14.8	29.7	40.7	85.1
2 B (2)	5.25	0.56	234	13.9	33.6	31.4	88.9
2 B (2)	5.53	0.61	240	14.4	34.1	32.2	91
2 B Z (1)	3.07	0.23	172	13.2	9.09	32.8	10.3
2 B Z (1)	3.05	0.23	168	12.9	10.3	31.3	9.68
2 B Z (2)	3.3	0.16	162	10.8	8.08	36.9	12.6
2 B Z (2)	3.34	0.16	163	11	8.22	37.1	11.9
3 B (1)	2.6	0.28	136	7.05	13	28.6	54.8
3 B (1)	2.71	0.3	151	7.38	13.6	30.2	56.9
3 B (2)	3.67	0.4	206	10.5	16.8	30.5	65.9
3 B (2)	3.63	0.41	202	10.5	17.2	30.4	66.9
3 B Z (1)	2.08	0.09	122	6.68	5.24	31.7	10.5
3 B Z (1)	2.04	0.1	119	7.09	5.52	32.2	10.2
3 B Z (2)	1.97	0.11	105	6.43	6.76	26.1	15.6
3 B Z (2)	2.08	0.11	107	6.56	6.72	26.5	14.8
1 Ond (1)	6.12	0.54	121	17.6	28.8	24.5	105
1 Ond (2)	9.16	0.89	192	35.6	37.7	62.5	177
1 Ond Z (1)	8.76	1	275	33.2	41.7	57.8	116
1 Ond Z (2)	7.74	0.81	234	32.3	40.1	44	147
2 Ond (1)	7.57	0.4	108	10.4	26.3	20.4	86.7
2 Ond (2)	5.02	0.54	129	11.5	36.9	18.3	91.9
2 Ond Z (1)	4.67	0.46	82.9	10.3	28	14.9	51.2
2 Ond Z (2)	7.32	0.44	104	10.2	21.1	19.3	36.8
3 Ond (1)	2.65	0.24	105	6.64	14.4	23.1	40
3 Ond (2)	3.74	0.37	126	7.61	18.2	17.7	52.4
3 Ond Z (1)	2.94	0.17	68.4	3.79	6.97	15	17.5

Vervolg Tabel 2 Reactieve gehalten in de bodem geëxtraheerd met 0.43 M HNO₃ (mg.kg⁻¹)

monster	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	LOI
										%
1 B (1)	1682	1472	1511	97.2	74.6	82.5	11.2	1563	44.8	12.4
1 B (1)	1822	1556	2299	105	81.8	94.6	6.33	1658	48.7	13.3
1 B (2)	1832	1418	1289	113	79.3	86.7	10.7	1261	35.9	9.82
1 B (2)	1826	1408	1312	113	78.4	86.9	4.5	1204	36	10.6
1 B Z (1)	1065	442	1704	125	34.4	26.6	23.9	1128	53.3	12
1 B Z (1)	1060	430	1776	102	33.9	30.2	1.22	1106	53.4	13
1 B Z (2)	1371	443	1728	69.9	36.1	31.8	10.6	1218	44	13.1
1 B Z (2)	1450	451	1864	69.9	37.3	37.5	0.78	1261	46.2	12.3
2 B (1)	1652	876	814	81.7	50.4	76.9	1.03	965	34	6.13
2 B (1)	1666	865	819	81.7	50.2	80	0.98	919	33.1	7.07
2 B (2)	1940	1191	502	107	72.4	79.1	1.13	922	29.9	7.23
2 B (2)	1961	1183	491	122	73.5	81.4	10.9	896	29.4	7.22
2 B Z (1)	1163	187	632	50.5	16.7	16.4		676	29.5	7
2 B Z (1)	1144	172	598	47.5	15.3	16		633	28.6	7.45
2 B Z (2)	787	313	803	43.9	17.4	13.4		537	29.5	7.65
2 B Z (2)	777	166	829	43.3	17.4	13.8		521	29	8.01
3 B (1)	822	812	630	81.7	67.9	36	0.41	529	25.1	5.33
3 B (1)	848	901	661	85.5	70.6	38.4	2.42	550	25.9	5.08
3 B (2)	1204	802	774	78.5	75.3	38.7		719	25.4	6.45
3 B (2)	1202	796	749	83.2	76.4	40.3	4.92	683	27.4	7.03
3 B Z (1)	468	166	820	28.1	17.9	6.39		407	22.8	6.09
3 B Z (1)	465	166	852	27.3	17.6	7.05		391	22.6	5.75
3 B Z (2)	647	210	752	19.4	14.9	10.5		462	21.2	4.57
3 B Z (2)	672	205	765	20.3	14.7	11.1		461	21.2	4.97
1 O(1)	1869	817	455	29	37.8	33.6		798	30.2	3.08
1 O(2)	1834	1242	976	29	55.8	46.2	0.14	1143	36.2	5.4
1 OZ (1)	1976	816	998	22.5	26.6	55.7		1097	41.1	5.48
1 O Z (2)	1769	896	887	37.4	26.9	47.1		1124	35.7	4.15
2 O(1)	1978	713	490	27.8	28.4	56.8		880	33	2.95
2 O(2)	1947	1248	291	36.1	64.2	57.5	4.42	810	27.1	4.45
2 O Z (1)	1879	445	279	17	5.26	50.5	1.08	766	28.8	3.72
2 O Z (2)	2134	303	510	21.3	7.53	55.7	0.3	954	34.3	2.89
3 O(1)	889	496	661	37.6	33.8	25.4	1.35	593	20.8	2.79
3 O(2)	1152	442	825	24.4	26.5	21.4	0.17	693	20.9	2.88
3 O Z	923	232	570	16.1	11.9	13.5		545	17.3	1.5

Tabel 3 Gemeten gehalten 0.01 M CaCl₂ extractie

Monster nr.	Al [mg/kg]	Fe [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]	pH	C [mg/kg C]
1 B (1)	9.3	1.4	18	7.1	4.2	163
1 B (2)	7.1	0.9	13.6	4.8	4.37	117
1 B Z (1)	19.4	4.99	25.3	13.4	3.62	123
1 B Z (2)	23.5	4.69	22.6	7.68	3.65	122
1 B Fe (1)	1.9	67.7	2.4	7.49	4.78	145
1 B Fe (2)	3.49	88.9	2.9	14.7	4.64	131
1 B Fe Z (1)	18.5	149	1.6	122	3.91	143
1 B Fe Z (2)	30.6	109	3.1	114	3.75	155
2 B (1)	7.69	0.7	11.8	4.89	4.36	112
2 B (2)	4.9	0.4	10.8	3.5	4.56	103
2 B Z (1)	33	5.49	24.9	4.4	3.55	118
2 B Z (2)	24.5	6.5	18.9	4.7	3.56	107
3 B (1)	2.9	0.7	8.9	6.9	4.71	143
3 B (2)	4.6	0.6	10.6	3.1	4.46	101
3 B Z (1)	16.9	5.6	13	3.7	3.65	87.2
3 B Z (2)	18.4	3.1	12.8	3.1	3.77	76.7
1 Ond (1)	3.7	0.5	7.29	3.99	4.83	71.3
1 Ond (2)	3.3	0.6	11.9	4.9	4.81	98.3
1 Ond Z (1)	11.9	1	8.79	8.29	4.36	91.9
1 Ond Z (2)	6.8	0.8	14.7	8.1	4.52	73.4
1 B (1)	9.49	1	17.4	7.19	4.17	164
1 B (2)	6.89	0.7	13.6	4.99	4.38	127
1 B Z (1)	20.1	5	25.7	13.9	3.63	124
1 B Z (2)	22.4	4.5	21.3	7.2	3.67	114
1 B Fe (1)	2.2	65.6	2.5	7.6	4.79	157
1 B Fe (2)	3.4	95.1	2.6	13.2	4.71	124
1 B Fe Z (1)	18	159	1.7	124	3.93	144
1 B Fe Z (2)	29.3	114	2.9	114	3.77	140
2 B (1)	7.89	0.1	11.8	4.3	4.38	95.9
2 B (2)	4.9	-0.1	10.8	3.4	4.58	87.5
2 B Z (1)	33.5	4.89	24.5	4.69	3.56	115
2 B Z (2)	25.4	6	19	4.5	3.58	117
3 B (1)	3.1	0.2	9.29	7.2	4.7	141
3 B (2)	4.6	0.3	11.1	3.4	4.47	109
3 B Z (1)	17.2	5.5	13	3.8	3.67	87.5
3 B Z (2)	19.1	2.8	13.2	3.1	3.77	74

Vervolg Tabel 3 Gemeten gehalten 0.01 M CaCl₂ extractie

Monster nr.	ICP-MS						ICP-AES Varian
	As [µg/kg]	Cd [µg/kg]	Cr [µg/kg]	Cu [µg/kg]	Ni [µg/kg]	Pb [µg/kg]	Zn [mg/kg]
1 B (1)	127	364	609	375	11383	68.5	66.4
1 B (2)	109	242	332	199	8197	37	47.1
1 B Z (1)	177	249	919	472	6005	536	22.9
1 B Z (2)	185	238	935	467	6237	549	23.8
1 B Fe (1)	12.4	292	212	301	11032	20.9	55.3
1 B Fe (2)	25.9	388	316	449	13181	51.7	69.6
1 B Fe Z (1)	21.8	441	538	1238	11062	232	51.7
1 B Fe Z (2)	32.1	547	694	2274	10885	216	36.7
2 B (1)	68.7	171	303	120	6104	32.9	29.3
2 B (2)	56.2	136	190	79.1	4964	19	24.4
2 B Z (1)	109	111	754	182	2762	422	4.9
2 B Z (2)	111	76.8	678	171	2323	605	5.8
3 B (1)	35.4	73.4	300	99.6	1812	21.4	15.3
3 B (2)	42.5	109	197	91.4	2511	25.7	20.7
3 B Z (1)	48	43.4	495	127	1715	519	4.8
3 B Z (2)	42.8	49	327	106	1849	266	6.49
1 Ond (1)	163	149	196	183	7449	10.4	32.8
1 Ond (2)	190	213	313	333	9142	24.7	50
1 Ond Z (1)	162	341	391	318	12928	43	43.4
1 Ond Z (2)	211	235	280	266	10913	25.2	50.5
1 B (1)	129	379	663	401	12203	71	66.3
1 B (2)	101	253	351	207	8573	37.8	48.4
1 B Z (1)	199	263	972	486	6409	551	23.9
1 B Z (2)	182	232	942	474	6286	560	22.6
1 B Fe (1)	13.7	311	220	306	11345	21	55.9
1 B Fe (2)	27.1	383	345	446	13527	57.6	71.2
1 B Fe Z (1)	22.8	455	567	1269	12000	226	55.1
1 B Fe Z (2)	28.9	527	673	2221	10550	212	35.4
2 B (1)	68.2	158	293	98.2	5756	35	29
2 B (2)	68.6	134	190	65.9	4983	21.5	24.8
2 B Z (1)	106	105	752	168	2788	406	5.09
2 B Z (2)	116	75.1	689	156	2366	602	5.9
3 B (1)	38.2	73.9	306	82.3	1847	24.8	15.7
3 B (2)	46.4	112	209	73.5	2551	29.6	21.1
3 B Z (1)	49.1	46.7	513	111	1769	545	5.1
3 B Z (2)	45.1	49	350	88.9	1870	274	6.6

Tabel 4 Gemeten concentraties in 0.002 M CaCl₂ extractie van veldvochtige bodem (monsters in duplo geanalyseerd)

monster	DOC	pH	As µg/l	Cd µg/l	Cr µg/l	Cu mg/l	Ni µg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
1 B (1)	15.70	4.7	16.0	6.43	193.4	0.031	393.4	0.007	2.29
	16.30	4.57	17.2	6.82	213.0	0.032	435.4	0.007	2.55
1 B (2)	13.50	4.96	13.1	3.93	90.5	0.016	263.2	0.004	1.55
	12.30	4.79	14.0	4.59	91.4	0.016	296.9	0.002	1.79
1 B Z (1)	12.10	4.14	22.4	6.09	113.8	0.020	240.0	0.010	1.09
	12.30	4.11	22.5	6.12	119.2	0.020	232.9	0.015	1.07
1 B Z (2)	10.50	4.15	19.8	5.65	88.6	0.017	224.4	0.010	0.98
	10.80	4.15	20.0	5.61	92.2	0.018	225.2	0.011	0.99
2 B (1)	11.10	4.83	8.5	3.09	68.9	0.007	176.5	0.003	1.09
	10.50	4.86	7.0	3.03	61.3	0.006	173.7	0.003	1.11
2 B (2)	6.63	5.03	7.1	2.09	24.2	0.003	139.9		0.81
	6.32	5.03	7.5	2.10	23.5	0.003	140.2	0.001	0.80
2 B Z (1)	9.52	4.1	12.0	2.58	67.5	0.006	83.0	0.008	0.22
	9.15	4.09	9.7	2.22	59.5	0.005	78.2	0.008	0.22
2 B Z (2)	9.56	4.18	11.3	2.10	73.0	0.006	78.6	0.011	0.28
	8.19	4.22	8.8	1.82	54.9	0.005	70.9	0.009	0.25
3 B (1)	17.50	5.18	5.6	1.18	67.9	0.007	63.1	0.003	0.54
	18.00	5.19	4.2	1.40	69.6	0.007	65.9	0.003	0.58
3 B (2)	9.76	4.96	5.7	2.13	63.1	0.005	81.1	0.001	0.78
	9.15	4.96	4.7	2.22	44.3	0.004	82.9	0.001	0.78
3 B Z (1)	9.11	4.31	7.1	1.28	44.0	0.003	59.7	0.008	0.26
	7.84	4.33	4.2	1.14	33.3	0.002	52.0	0.007	0.23
3 B Z (2)	6.78	4.47	4.9	1.43	26.7	0.002	83.1	0.004	0.45
	7.41	4.42	4.1	1.54	26.9	0.003	78.7	0.006	0.43

Vervolg Tabel 4 Gemeten concentraties in 0.002 M CaCl₂ extractie van veldvochtige bodem

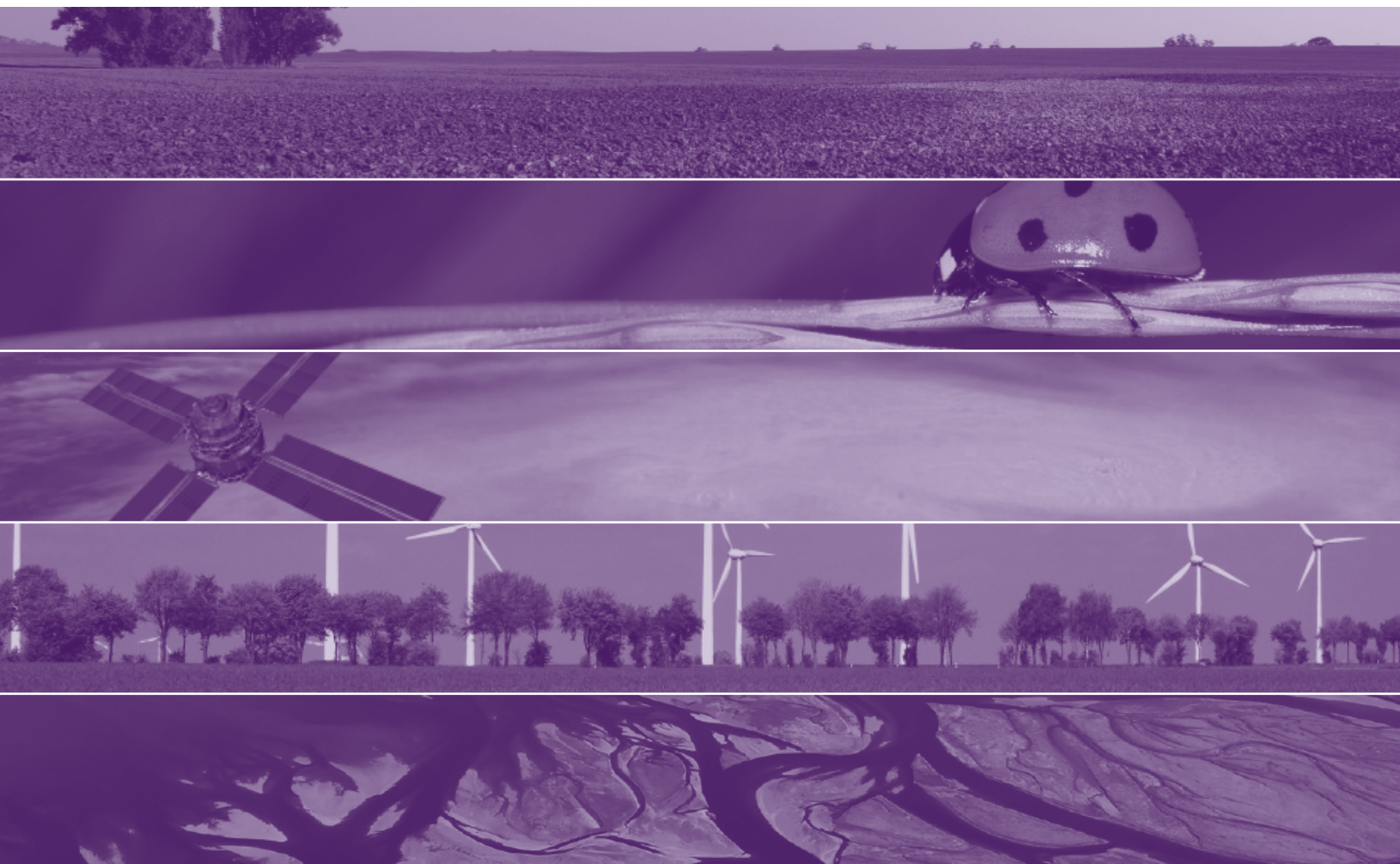
monster	Al mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	P mg/l	S mg/l
1 B (1)	0.47	68.7	0.24	4.5	3.16	1.05	22.5	2.21	0.96
	0.54	65.5	0.27	4.6	3.24	1.14	22.6	2.39	0.96
1 B (2)	0.37	69.6	0.15	6.5	3.81	0.74	23.4	1.55	0.65
	0.41	66.3	0.16	6.1	3.88	0.85	23.3	1.73	0.61
1 B Z (1)	0.43	60.2	0.48	7.2	2.03	0.74	23.5	3.24	1.97
	0.44	60.1	0.52	7.3	2.03	0.73	23.3	3.24	1.96
1 B Z (2)	0.39	61.1	0.40	3.1	1.75	0.69	23.5	2.38	0.93
	0.40	63.5	0.44	3.4	1.74	0.66	23.4	2.52	1.01
2 B (1)	0.37	68.6	0.13	4.7	3.28	0.94	23.8	1.34	0.52
	0.36	68.5	0.12	4.5	3.28	0.91	23.8	1.33	0.51
2 B (2)	0.20	68.8	0.04	5.9	3.88	0.44	23.4	1.06	0.29
	0.20	68.8	0.04	5.8	3.91	0.44	23.5	1.06	0.29
2 B Z (1)	0.41	59.9	0.42	2.8	1.07	0.45	23.4	2.43	0.48
	0.38	59.9	0.38	2.8	1.09	0.43	23.3	2.31	0.46
2 B Z (2)	0.40	61.2	0.62	2.0	1.16	0.44	23.4	1.70	0.54
	0.31	62.0	0.49	2.0	1.11	0.36	23.2	1.50	0.49
3 B (1)	0.37	71.3	0.18	3.9	4.18	0.51	23.5	0.83	1.06
	0.37	70.7	0.19	3.9	4.31	0.55	23.5	0.86	1.09
3 B (2)	0.39	67.7	0.20	3.5	4.45	0.61	23.1	1.14	0.37
	0.29	67.5	0.15	3.4	4.44	0.59	23.0	1.09	0.34
3 B Z (1)	0.28	63.6	0.66	0.3	1.20	0.27	23.4	1.32	0.50
	0.21	63.9	0.54	0.3	1.16	0.23	23.4	1.11	0.46
3 B Z (2)	0.27	65.9	0.32		0.99	0.47	23.4	1.05	0.35
	0.28	65.2	0.35		1.00	0.45	23.2	1.07	0.37

Tabel 5 Gemeten concentraties in 0.002 M CaCl₂ extractie van bij 40 °C gedroogde bodem (monsters in duplo geanalyseerd)

monster	DOC	pH	As µg/l	Cd µg/l	Cr µg/l	Cu mg/l	Ni µg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
1 B (1)	27.70	4.52	23.5	6.58	134.7	0.046	457.5	0.003	2.35
	26.70	4.51	21.6	6.46	119.2	0.044	442.4	0.002	2.28
1 B (2)	21.60	4.68	18.6	4.31	71.3	0.024	318.7	0.000	1.64
	23.60	4.77	19.0	4.47	73.5	0.024	325.0	0.002	1.67
1 B Z (1)	18.10	4.09	31.1	6.10	122.9	0.027	244.5	0.008	1.01
	18.60	4.1	31.9	5.55	123.9	0.027	229.9	0.008	0.97
1 B Z (2)	15.80	4.11	31.4	5.53	108.4	0.025	231.6	0.008	0.92
	17.80	4.06	31.7	5.97	120.3	0.026	255.0	0.009	1.02
2 B (1)	20.80	4.75	12.0	2.95	57.4	0.010	197.4	0.001	1.02
	19.70	4.74	12.0	2.91	43.8	0.009	192.8	0.000	0.99
2 B (2)	14.30	4.89	10.1	2.03	26.8	0.005	160.3	0.000	0.73
	16.00	4.9	11.4	2.14	31.0	0.006	161.9	0.000	0.73
2 B Z (1)	14.40	4.04	16.2	2.29	77.8	0.008	92.9	0.006	0.20
	15.60	3.97	16.7	2.65	84.7	0.008	97.5	0.007	0.21
2 B Z (2)	13.90	4.09	16.7	2.05	75.5	0.008	84.3	0.009	0.25
	13.90	4.07	16.5	2.05	76.5	0.008	85.1	0.007	0.25
3 B (1)	26.00	5.02	5.9	1.29	59.9	0.009	76.0	0.000	0.51
	30.00	5.06	4.7	1.30	64.7	0.009	79.2	0.000	0.52
3 B (2)	18.30	4.84	7.4	2.01	40.9	0.007	96.0	0.001	0.71
	18.60	4.83	8.2	1.93	32.8	0.008	96.7	0.001	0.71
3 B Z (1)	14.80	4.17	9.4	1.29	54.2	0.005	63.3	0.007	0.24
	14.80	4.19	8.2	1.31	54.9	0.005	62.6	0.006	0.24
3 B Z (2)	12.70	4.35	9.0	1.53	35.4	0.004	86.3	0.003	0.41
	11.00	4.31	7.1	1.36	34.9	0.004	80.8	0.003	0.37

Vervolg Tabel 5 Gemeten concentraties in 0.002 M CaCl₂ extractie van bij 40 °C gedroogde bodem

sample code	Al mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	P mg/l	S mg/l
1 B (1)	0.48	67.5	0.19	4.4	3.23	1.07	23.3	2.99	1.23
	0.43	67.2	0.17	4.2	3.08	1.01	23.1	2.91	1.14
1 B (2)	0.39	67.7	0.10	6.1	3.83	0.78	23.3	2.27	0.81
	0.40	67.5	0.10	6.6	3.97	0.81	23.4	2.33	0.86
1 B Z (1)	0.44	62.1	0.44	6.3	1.92	0.54	23.6	4.26	1.98
	0.42	63.0	0.41	6.2	1.93	0.57	23.6	4.30	2.04
1 B Z (2)	0.44	62.4	0.42	2.3	1.63	0.55	23.7	3.41	1.12
	0.48	61.8	0.43	3.0	1.82	0.63	23.7	3.52	1.23
2 B (1)	0.38	67.9	0.09	5.1	3.35	0.90	23.7	1.88	0.73
	0.30	68.3	0.05	5.1	3.31	0.82	23.7	1.76	0.71
2 B (2)	0.23	68.7	0.03	5.7	3.82	0.50	23.5	1.56	0.46
	0.27	68.5	0.04	6.3	3.92	0.52	23.4	1.62	0.49
2 B Z (1)	0.47	61.5	0.38	2.4	1.06	0.34	23.9	3.34	0.61
	0.52	60.9	0.41	2.6	1.08	0.37	23.7	3.53	0.66
2 B Z (2)	0.39	62.4	0.43	1.5	1.05	0.32	23.9	2.57	0.65
	0.38	62.0	0.43	1.3	1.05	0.32	23.9	2.55	0.66
3 B (1)	0.28	70.0	0.11	4.1	4.03	0.51	23.6	1.40	1.13
	0.31	70.0	0.13	4.5	4.28	0.57	23.6	1.49	1.23
3 B (2)	0.29	66.9	0.10	3.8	4.46	0.51	23.5	1.64	0.54
	0.22	66.9	0.06	3.9	4.55	0.47	23.5	1.61	0.54
3 B Z (1)	0.27	63.2	0.48	0.1	1.21	0.21	23.8	2.03	0.64
	0.28	62.9	0.52	-0.2	1.20	0.20	23.7	2.00	0.64
3 B Z (2)	0.27	65.9	0.27	-0.8	0.99	0.35	23.4	1.74	0.51
	0.26	66.1	0.22	-1.1	0.91	0.32	23.5	1.63	0.46



Alterra is onderdeel van de internationale kennisorganisatie Wageningen UR (University & Research centre). De missie is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen negen gespecialiseerde en meer toegepaste onderzoeksinstituten, Wageningen University en hogeschool Van Hall Larenstein hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 40 vestigingen (in Nederland, Brazilië en China), 6.500 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de vooraanstaande kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen natuurwetenschappelijke, technologische en maatschappijwetenschappelijke disciplines vormen het hart van de Wageningen Aanpak.

Alterra is het kennisinstituut voor de groene leefomgeving en bundelt een grote hoeveelheid expertise op het gebied van de groene ruimte en het duurzaam maatschappelijk gebruik ervan: kennis van water, natuur, bos, milieu, bodem, landschap, klimaat, landgebruik, recreatie etc.

Meer informatie: www.alterra.wur.nl