



Uitspoeling van zware metalen uit bodems naar het oppervlaktewater

Ecologische risico's van metalen in het oppervlaktewater en bronnen van metaaluitspoeling

Alterra-rapport 2024
ISSN 1566-7197

L.T.C. Bonten, J.E. Groenenberg, G.F. Koopmans, P.F.A.M. Römkens, J.P.M. Vink en A. Verschoor

Uitspoeling van zware metalen uit bodems naar
het oppervlaktewater

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van LNV, binnen het kader van BO-05 cluster Mineralen en Milieukwaliteit
Projectcode [BO-05-004-009]

Uitspoeling van zware metalen uit bodems naar het oppervlaktewater

Ecologische risico's van metalen in het oppervlaktewater en bronnen van metaaluitspoeling

L.T.C. Bonten, J.E. Groenenberg, G.F. Koopmans, P.F.A.M. Römkens, J.P.M. Vink¹ en A. Verschoor²

1 Deltares

2 CML, Universiteit Leiden

Alterra-rapport 2024

Alterra Wageningen UR
Wageningen, 2010



Referaat

Bonten, L.T.C., J.E. Groenenberg, G.F. Koopmans, P.F.A.M. Römkens, J.P.M. Vink en A. Verschoor, 2010. *Uitspoeling van zware metalen uit bodems naar het oppervlaktewater; Ecologische risico's van metalen in het oppervlaktewater en bronnen van metaaluitspoeling*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 2024 49 blz.; 11 fig.; 15 tab.; 54 ref.

Uitspoeling van metalen uit bodems zorgt voor hoge belasting van het oppervlaktewater en normoverschrijdingen hierin. Berekeningen met 'Biotic Ligand Modellen' laten zien dat voor zink bij normoverschrijdingen wel ecologische risico's worden verwacht, maar dat voor koper zelfs bij grote overschrijdingen nog geen risico's worden verwacht. De belangrijkste bronnen van koper en zink in de bodem zijn koper en zink uit dierlijke mest. In natte gebieden heeft deze bodembelasting door de landbouw al geleid tot sterk toegenomen uitspoeling. In overige landbouwgebieden zijn de effecten op de uitspoeling nog gering. Regionaal kan de bijdrage van natuurlijke bronnen sterk verschillen. Pyrietoxidatie door vermesting van het grondwater kan vooral in Zuid-Nederland leiden tot extra uitspoeling. Sulfaatreductie kan vooral in veengebieden leiden tot een lagere uitspoeling.

Trefwoorden: koper, zink, oppervlaktewater, ecologische risico's, uitspoeling, mest, depositie, ondergrond

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.

© 2010 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 veelelvoudigd 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 2024

Wageningen, mei 2010

Inhoud

	Samenvatting	7
1	Inleiding	9
2	Ecologische risico's van zware metalen in het oppervlaktewater	11
2.1	Inleiding	11
2.2	Wat is een Biotic Ligand Model?	11
2.3	Berekeningsmethode	12
2.4	Resultaten	14
3	Huidige uitspoeling en historische bronnen van bodembelasting	17
3.1	Inleiding	17
3.2	Algemene modelbeschrijving	17
3.3	Berekening afvoer door gewasopname	19
3.4	Atmosferische depositie	20
3.5	Inputs van metalen via mest en kunstmest	21
3.6	Vergelijken met huidige gehalten	23
3.7	Conclusies	27
4	Uitspoeling en (natuurlijke) processen in de ondergrond	29
4.1	Inleiding	29
4.2	De invloed van redoxprocessen op metaaluitspoeling	29
4.2.1	Pyrietoxidatie	29
4.2.2	Sulfaatreductie	31
4.3	Gehalten en concentraties in de ondergrond	32
4.3.1	Inleiding	32
4.3.2	Concentraties op basis van gehalten in de vaste fase	33
4.3.3	Metaalconcentraties in het grondwater	34
5	Conclusies	35
	Literatuur	37
Bijlage 1	Berekeningen met Biotic Ligand Model	41
Bijlage 2	Coëfficiënten voor schatten van natuurlijke achtergrondgehalten	45
Bijlage 3	Coëfficiënten voor berekening gewasopname	47
Bijlage 4	Mediane metaal van gewassen	49

Samenvatting

Uitspoeling van zware metalen uit de bodem is één van de belangrijkste bronnen van oppervlaktewaterbelasting met zware metalen. In grote delen van Nederland leidt de oppervlaktewaterbelasting met zware metalen tot overschrijding van de geldende normen voor oppervlaktewaterkwaliteit. Deze studie gaat in op de volgende vragen: leiden de hoge concentraties van zware metalen in het oppervlaktewater ook daadwerkelijk tot risico's? En verder, wat is de (historische) bijdrage van landbouw en andere bronnen aan de huidige uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater?

Ecologische risico's van zink en koper in het oppervlaktewater kunnen nu worden geschat door recente ontwikkelingen op het gebied van 'Biotic Ligand Modellen' (BLMs). Uit BLM-berekeningen aan 1091 oppervlaktewatermonsters blijkt dat voor zink bij overschrijding van de huidige oppervlaktewaternormen inderdaad ecologische risico's worden verwacht. Echter, voor koper worden bij de meeste normoverschrijdingen helemaal geen ecologische risico's berekend.

De achterliggende bronnen van zware metaaluitspoeling zijn in kaart gebracht door een reconstructie van de historische bodembelasting en uitspoeling voor cadmium, koper en zink voor de periode 1940-2000. Deze reconstructie toont dat metaalgehalten in de bodem fors zijn toegenomen, met bemesting als belangrijkste bron. In gebieden met hoge grondwaterstanden is hierdoor de uitspoeling van zware metalen sterk toegenomen. In de overige delen van Nederland leveren metalen van natuurlijke oorsprong nog steeds de belangrijkste bijdrage aan uitspoeling.

Op landelijk niveau zijn de bijdrages van antropogene en natuurlijke bronnen goed bekend. Op regionaal niveau kan de bijdrage van de ondergrond echter afwijken van het landelijke beeld. Hiervoor zijn een aantal redenen.

In sommige zandgronden kan pyrietoxidatie door vermisting van het grondwater met nitraat leiden tot een verhoogde uitspoeling van zware metalen. Aanbevolen wordt om de uitspoelingsberekeningen te verbeteren door met behulp van bestaande grondwatermetingen na te gaan waar en in welke mate pyrietoxidatie leidt tot verhoogde metaalconcentraties in het grondwater en tot een verhoogde uitspoeling naar het oppervlaktewater. In veengronden kan sulfaatreductie leiden tot lagere uitspoeling van zware metalen. Omdat voor veengronden nu de hoogste uitspoelingsvrachten worden berekend, wordt aanbevolen om met veldonderzoek te kijken waar en wanneer sulfaatreductie precies optreedt en wat de uiteindelijk invloed op metaaluitspoeling is. Tenslotte is voor schattingen van de metaalconcentraties in het diepere grondwater een veel grotere dataset van grondwatermetingen beschikbaar dan welke nu wordt gebruikt. Om de schattingen van de metaaluitspoeling op regionaal niveau te verbeteren wordt daarom aanbevolen om opnieuw een schatting te maken van concentraties in het grondwater op basis van deze grotere dataset.

1 Inleiding

Één van de belangrijkste bronnen van zware metalen in het oppervlaktewater is uitspoeling uit landbouw- en natuurbodems. Terwijl andere bronnen van oppervlaktewaterbelasting de afgelopen jaren sterk gereduceerd zijn, wordt verwacht dat uitspoeling verder zal toenemen. In grote delen van Nederland leidt deze hoge uitspoeling nu al tot normoverschrijdingen van koper en zink in het oppervlaktewater. Omdat landbouw een belangrijke bron is van de belasting van de bodem in het landelijk gebied is in opdracht van LNV getracht een antwoord te geven op de volgende vragen:

1. Leiden de hoge concentraties van zware metalen in het oppervlaktewater ook daadwerkelijk tot risico's?
2. Wat is de (historische) bijdrage van landbouw en andere bronnen aan de huidige uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater?

ad 1. In de kaderrichtlijn water (KRW) is vastgesteld dat oppervlaktewateren in 2016 een goede ecologische toestand moeten hebben. Voor zware metalen is een goede ecologische toestand vertaald in maximale concentraties in het oppervlaktewater. Inventarisaties en modelberekeningen van oppervlaktewaterkwaliteit laten zien dat in grote delen van Nederland de concentraties van koper en zink de geldende normen voor oppervlaktewaterkwaliteit overschrijden. Het is echter niet bekend of een overschrijding van de norm ook betekent dat er sprake is van daadwerkelijke ecologische risico's.

Het eerste doel van dit onderzoek is nu om te kijken of er bij normoverschrijdingen sprake is van ecologische risico's. Met behulp van zogenaamde 'Biotic Ligand Modellen' (BLMs) zal voor een groot aantal oppervlaktewatermonsters worden berekend of er bij de gemeten concentraties ecologische risico's van koper en zink worden verwacht.

ad 2. Om (brongerichte) maatregelen te kunnen definiëren om de uitspoeling te reduceren is het van belang de achterliggende bronnen van uitspoeling te kennen. Voor deze bronnenanalyse wordt een reconstructie gemaakt van de historische bodembelasting en historische uitspoeling voor de metalen cadmium, koper en zink.

Apart wordt in dit onderzoek aandacht besteed aan de bijdrage van de ondergrond aan uitspoeling. Op landelijk niveau is deze bijdrage goed bekend, maar op regionaal niveau zijn de onzekerheden hierin nog groot. Dit betreft vooral de invloed van redox-gerelateerde processen als pyrietoxidatie en sulfaatreductie. Hierbij wordt gekeken naar de mogelijkheden om schattingen van de uitspoeling van deze metalen te verbeteren.

Leeswijzer

In hoofdstuk 2 worden de ecologische risico's van koper en zink voor een groot aantal oppervlaktewatermonsters berekend. Dit hoofdstuk geeft daarnaast een vergelijking van de kritische waarden voor ecologische risico's en de huidige normen voor koper en zink in het oppervlaktewater. Hoofdstuk 3 bevat een reconstructie van de bodembelasting en uitspoeling uit de bodem van zware metalen voor de periode 1940-2000. Met deze reconstructie worden achterliggende bronnen van de huidige uitspoeling in kaart gebracht. Hoofdstuk 4 gaat verder in op uitspoeling van 'natuurlijke' metalen, brengt de belangrijkste onzekerheden hierover in kaart en beschrijft voorstellen om de schatting van de 'natuurlijke' uitspoeling te verbeteren. Tenslotte zijn in hoofdstuk 5 de belangrijkste conclusies weergegeven.

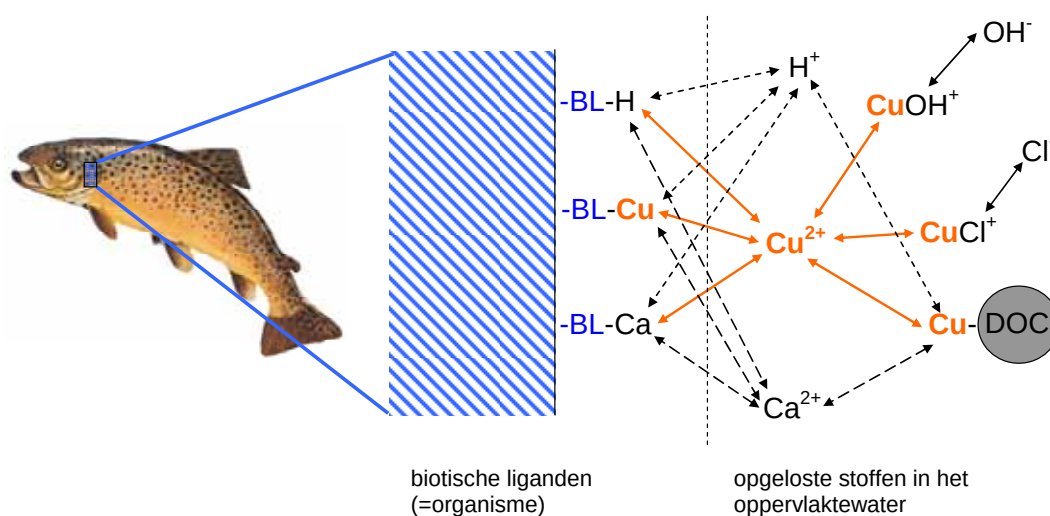
2 Ecologische risico's van zware metalen in het oppervlaktewater

2.1 Inleiding

In veel oppervlaktewateren in Nederland overschrijden de concentraties van koper en zink de geldende normen. Deze normen voor oppervlaktewaterkwaliteit hebben als doel om risico's voor het ecosysteem van een oppervlaktewater te voorkómen. Voor koper en zink geldt dat deze normen generiek zijn voor heel Nederland en onafhankelijk van de samenstelling en eigenschappen van het oppervlaktewater. Ecologische risico's van koper en zink zijn echter niet alleen afhankelijk van de concentraties van koper en zink, maar ook van de verdere samenstelling van het oppervlaktewater. Hierdoor hoeft een normoverschrijding niet te betekenen dat er ook daadwerkelijke ecologische risico's zijn. In de afgelopen jaren hebben de zogenaamde Biotic Ligand Modellen (BLM) voor koper en zink een sterke ontwikkeling doorgemaakt; met deze modellen is het mogelijk om effecten van koper en zink op aquatische organismen te voorspellen. BLM-modellen houden, in tegenstelling de huidige normen, rekening met chemische eigenschappen van het oppervlaktewater als zuurgraad en concentraties van andere elementen. In dit hoofdstuk worden voor een groot aantal metingen van koper- en zinkconcentraties berekend met BLM-modellen of er ecologische risico's optreden.

2.2 Wat is een Biotic Ligand Model?

In het Biotic Ligand Model-concept wordt er vanuit gegaan dat effecten van een stof op een organisme worden bepaald door de mate van binding van die stof aan receptoren (de zogenaamde biotische liganden) van het organisme. Hierbij geldt dat hoe groter het percentage van receptoren dat bezet is met de desbetreffende stof des te groter het (negatieve) effect op het organisme. Voor bijvoorbeeld vissen zijn deze receptoren bindingplaatsen voor metalen op de kieuwen (Pagenkopf, 1983; Janes en Playle, 1995).



Figuur 1

Schematische weergave van het Biotic Ligand Model-concept.

Deze binding aan biotische liganden wordt enerzijds bepaald door de vrije concentratie van die stof (ook wel activiteit genoemd) in het water en anderzijds door andere stoffen die concurreren voor binding aan dezelfde receptoren. De vrije concentratie wordt vervolgens weer bepaald door de mate waarin de desbetreffende stof bindt aan opgelost organisch materiaal (DOC), de zogenaamde organische liganden, en aan andere opgeloste stoffen (anorganische liganden). In Figuur 1 zijn de verschillende processen schematische weergegeven.

In Figuur 1 is Cu^{2+} het vrije koper-ion, BL-Cu de binding van koper aan een biotisch ligand (=binding aan het organisme), CuCl^+ de binding van koper aan een anorganisch ligand en Cu-DOC de binding aan een organisch ligand. De pijlen laten zien dat andere kationen, zoals Ca^{2+} en H^+ , concurreren voor binding aan de verschillende liganden.

De som van de concentratie vrije koperionen en het koper gebonden aan anorganische en organische liganden is de totale koperconcentratie in oplossing. Dit is de concentratie zoals die ook gemeten wordt bij de analyse van watermonsters.

De sterkte waarmee stoffen binden aan biotische liganden kan sterk verschillen voor verschillende organismen. Hierdoor kunnen organismen verschillend reageren op veranderingen in concentraties van koper en zink, maar ook op veranderingen in de verdere samenstelling van het oppervlaktewater.

De afgelopen jaren zijn voor zink en koper voor een groot aantal organismen BLM's geparametriseerd (o.a. De Schampelaere et al., 2002, 2005 en 2006), wat betekent dat de invloed van veranderende concentraties en overige omstandigheden op deze organismen kunnen worden berekend. Als direct gevolg hiervan kunnen niet alleen de effecten voor een individueel organisme worden berekend, maar ook de risico's voor een aquatisch ecosysteem als geheel.

2.3 Berekeningsmethode

Om voor een oppervlaktewatermonster de risico's van koper en zink te kunnen berekenen, zijn een aantal berekeningsstappen nodig:

1. uitrekenen van de chemische speciatie in het oppervlaktewatermonster;
2. normalisering van gegevens uit toxiciteitstesten naar de condities van het betreffende oppervlaktewatermonster;
3. opschalen van effecten op individuele soorten naar risico's voor een ecosysteem.

Een uitgebreide beschrijving van de berekeningsmethode is opgenomen in bijlage 1.

ad 1. Chemische speciatie in het oppervlaktewatermonster

Met behulp van een chemisch evenwichtmodel wordt de chemische speciatie (= de verdeling van stoffen over de mogelijke verschijningsvormen) van de verschillende elementen in het oppervlaktewatermonster berekend. Dit wil zeggen dat de verdeling wordt berekend van een element over vrije ionen, gebonden aan anorganische liganden en gebonden aan organische liganden.

ad 2. Normalisering van de gegevens uit toxiciteitstesten

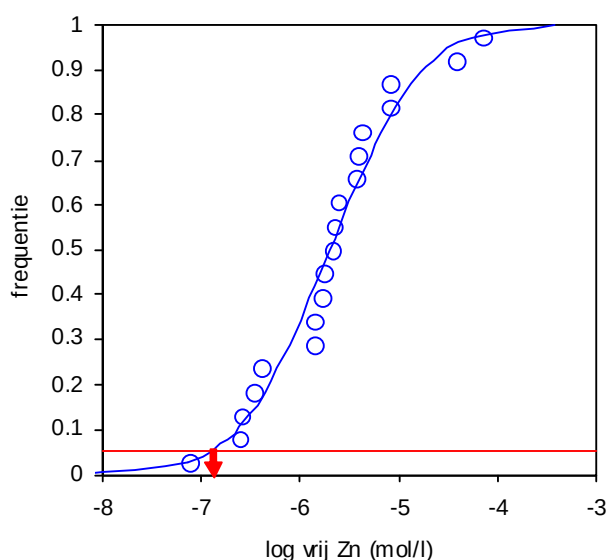
Toxiciteitsproeven worden meestal uitgevoerd onder andere omstandigheden dan de omstandigheden zoals die gelden in het oppervlaktewatermonster. Met een BLM is het nu mogelijk om de uitkomsten van een toxiciteitstest te vertalen naar de omstandigheden in het watermonsters. Het gebruikelijk uitgangspunt hierbij is de NOEC (No Observed Effect Concentration), dat wil zeggen de hoogste concentratie van een stof waarbij er geen negatieve effecten op het organisme worden waargenomen.

Voor de normalisering van de toxiciteitstesten wordt eerst de chemische speciatie berekend in de toxiciteitstest bij de NOEC van koper of zink. Hiervoor wordt hetzelfde model gebruikt als voor de berekening van de chemische speciatie in het oppervlaktewatermonster. Vervolgens wordt met een BLM de bezettingsgraad van de biotische liganden met koper of zink berekend. Hierbij wordt rekening gehouden met de vrije ion-concentraties van concurrerende elementen in de toxiciteitstest. Tenslotte wordt berekend wat de vrije ion-concentratie van koper of zink in het oppervlaktewatermonsters zou moeten zijn om te komen tot eenzelfde bezettingsgraad. Nu wordt uitgegaan van de vrije ion-concentraties van concurrerende elementen in het oppervlaktewatermonsters (zie stap 1). Dit betekent dat er dus een NOEC wordt berekend voor het oppervlaktewatermonster.

Deze normalisering wordt apart uitgevoerd voor de verschillende soorten organismen, verschillende 'endpoints' (sterfte, reproductie, groei, etc.) per organisme en verschillende toxiciteitstesten per 'endpoint' per soort.

ad 3. Van individuele soorten naar een ecosysteem

Om te komen van effecten voor individuele soorten naar risico's voor een ecosysteem, wordt er gebruik gemaakt van een zogenaamde species-sensitivity distribution (SSD). Een SSD is een cumulatieve frequentieverdeling van de in stap 2 berekende NOEC's voor elk soort organisme. Allereerst worden hierbij de NOEC's van alle toxiciteitstesten met een zelfde soort en een zelfde 'endpoint' gemiddeld. Vervolgens wordt voor elke soort het 'endpoint' gekozen met de laagste NOEC. Als voorbeeld is in Figuur 2 een SSD van zink weergegeven voor een oppervlaktewatermonster, waarbij toxiciteitsgegevens van negentien soorten (de cirkels) zijn gebruikt. (Voor koper zijn gegevens van 32 soorten beschikbaar.) De doorgetrokken lijn is de gefitte frequentieverdeling. Beleidsmatig is als risicogrens voor ecosystemen de HC5-waarde gekozen. Dit is de waarde waarbij 5% van de soorten een nadelig effect ondervindt van de betreffende stof. Deze HC5-waarde is in Figuur 2 aangegeven met de rode pijl.



Figuur 2

Voorbeeld van een SSD-curve voor Zn voor negentien verschillende soorten organismen. Rode pijl geeft HC5-waarde weer.

Doordat NOEC's kunnen verschillen voor oppervlaktewateren met een verschillende samenstelling, kan ook de HC5 verschillen voor verschillende oppervlaktewateren.

Een HC5 kan uitgedrukt worden als concentratie van de vrije ionen, maar ook als totale concentratie in oplossing, waarbij de vrije concentratie met het chemisch speciatiemodel wordt teruggerekend naar een totale opgeloste concentratie. Deze HC5-waarde kan dan vergeleken worden de gemeten concentraties van koper en zink in het oppervlaktewater.

2.4 Resultaten

Voor 1090 meetpunten in Nederlandse oppervlaktewateren, zie Figuur 3, zijn met behulp van BLM's kritische concentraties (HC5) van koper en zink berekend.



Figuur 3

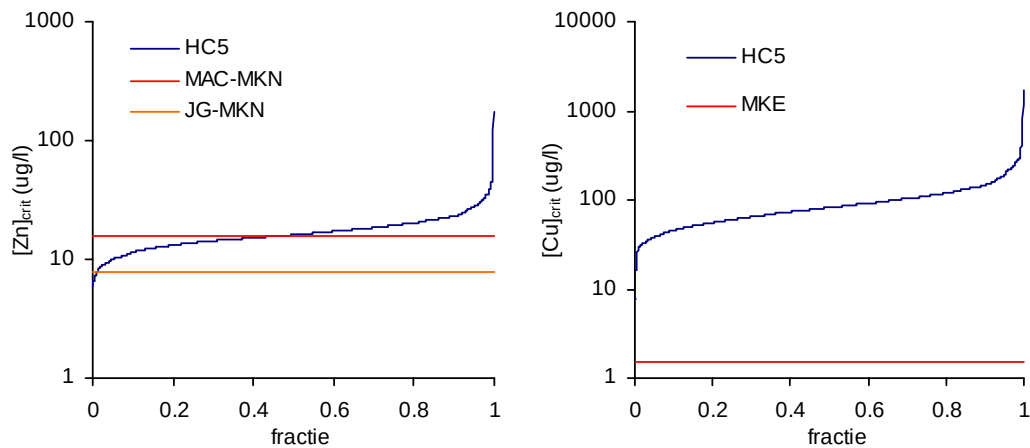
Meetpunten van Cu en Zn in het oppervlaktewater voor toetsing met BLM.

In Figuur 4 zijn deze kritische waarden (als opgeloste concentraties) vergeleken met de huidige normen voor oppervlaktewaterkwaliteit. Voor koper is dit de milieukwaliteitseis oppervlaktewater (MKE) van $1,5 \mu\text{g/l}^1$ en voor zink zijn dit twee waarden: een jaargemiddelde maximale concentratie (JG-MKN) van $7,8 \mu\text{g/l}$ en een maximaal toelaatbare concentratie (MAC-MKN) van $15,6 \mu\text{g/l}$ (VROM, 2008).

Voor zink vertonen de kritische concentraties een spreiding rondom de MAC-MKN en zijn de kritische concentraties in bijna alle gevallen groter dan de JG-MKN. Omdat de kritische waarden voornamelijk betrekking hebben op risico's bij chronische blootstelling, kunnen deze waarden het beste vergeleken worden met de JG-MKN. Dit betekent dat in nagenoeg alle gevallen de huidige norm voldoende bescherming biedt voor risico's voor ecosystemen.

¹Eigenlijke norm voor koper is $3,8 \mu\text{g/l}$ op basis van totaal koper (= incl. koper aan zwevend stof). Dit komt overeen met een concentratie opgelost koper van $1,5 \mu\text{g/l}$

Voor koper blijkt dat de berekende kritische waardes veel groter zijn de huidige norm. Dit betekent dat zelfs bij een forse overschrijding van de huidige norm er nog geen sprake hoeft te zijn van ecologische risico's.

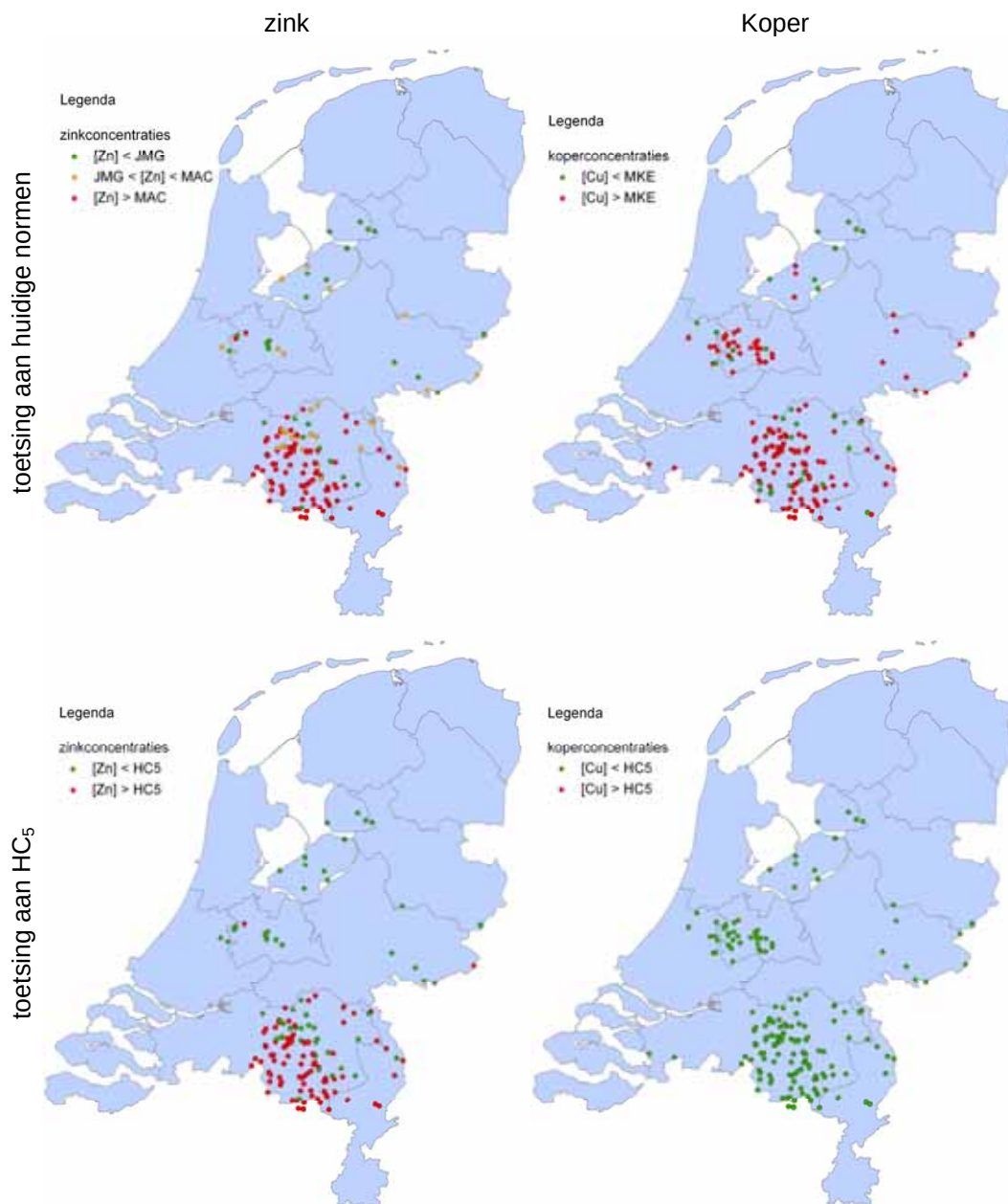


Figuur 4

Huidige normen en HC5-waardes van Zn (links) en Cu (rechts) voor 1090 oppervlaktewatermonsters.

De kaartjes in Figuur 5 laten zien voor welke van de meetpunten de gemeten concentraties van koper en zink de huidige normen en de berekende kritische waardes worden overschreden. Deze figuren laten zien dat voor zink de verschillen heel klein zijn tussen een toetsing van de concentraties aan de huidige normen en aan de met BLM's berekende kritische concentraties. Dit betekent dat voor zink de huidige norm dus recht aan de kritische grenzen zoals die volgen uit de BLM-berekeningen.

Voor koper daarentegen zijn de verschillen zeer groot. Bij toetsing van de gemeten koperconcentraties aan de huidige normen worden voor het merendeel van de meetpunten een normoverschrijding vastgesteld. Wanneer de gemeten concentraties echter worden vergeleken met de berekende kritische concentraties van dat meetpunt, overschrijden de concentraties voor geen enkel meetpunt meer de deze berekende kritische grens. Dit betekent voor koper dat ondanks het grote aandeel overschrijdingen van de huidige norm er voor geen enkel meetpunt ecologische risico's worden voorspeld.



Figuur 5

Overschrijdingen van oppervlaktewaternormen en HC5-waardes op verschillende meetpunten voor koper en zink.

3 Huidige uitspoeling en historische bronnen van bodembelasting

3.1 Inleiding

Schattingen van de uitspoeling van metalen uit de bodem zijn gebaseerd op kaarten van de huidige gehalten in de bodem. Hierbij zijn een groot aantal metingen van metaalgehalten in de bodem met een geostatistisch model vertaald in landsdekkende kaarten van metaalgehalten in de bodem (Bonten en Brus, 2006). Juist omdat metaalgehalten direct zijn afgeleid uit metingen heeft deze aanpak als voordeel dat de gemiddelde gehalten in de uitspoelingsberekeningen goed overeenkomen met de daadwerkelijke gehalten in de bodem.

Het voordeel van een dergelijke kaart is dus dat er op landsdekkend niveau berekeningen uitgevoerd kunnen worden. Toch zijn er nog een aantal haken en ogen aan deze kaart daar waar het de berekening van de uitspoeling van metalen naar het oppervlaktewater betreft:

1. Omdat metalen sterk aan de bodem binden, kan de tijdsduur tussen aanvoer naar de bodem en uitspoelen naar het oppervlaktewater groot zijn. Dit betekent dat de bijdrage van sommige historische bronnen aan de belasting van het oppervlaktewater wellicht nog moet komen (of al voorbij is). Om hier inzicht in te krijgen is het noodzakelijk onderscheid te maken tussen de mate waarin metalen die van nature in de bodem aanwezig zijn, uitspoelen ('natuurlijke uitspoeling') en de bijdrage van bronnen die als gevolg van menselijk handelen in de bodem zijn gekomen.
2. Een ander nadeel is dat er alleen veel metingen zijn voor metalen in de bouwvoor (bovenste 10-30 cm), maar slechts weinig metingen voor de onderliggende lagen. In eerder onderzoek (Bonten, 2009) bleek dan ook dat vooral voor veengronden te hoge gehalten direct onder de bouwvoor worden voorspeld.

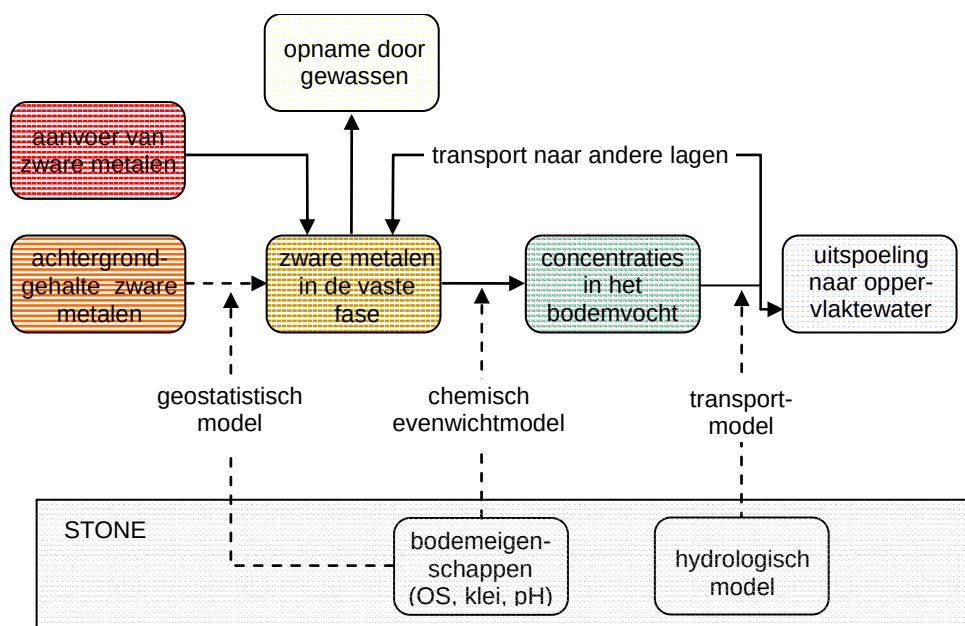
Vooral om de bijdrage van de verschillende (natuurlijke en antropogene) bronnen van de huidige uitspoeling in kaart te brengen, beschrijft dit hoofdstuk een alternatieve methode om de huidige uitspoeling te berekenen. Hierbij zijn we uitgegaan van een onbelaste bodem en hebben we een reconstructie gemaakt van de historische belasting. Door een modelberekening over een groot aantal jaren uit te voeren wordt zo een schatting gemaakt van de huidige gehalten in de bodem en de huidige uitspoeling, evenals het verloop van de gehalten en de uitspoeling in de tijd. In een eerder onderzoek is een dergelijke reconstructie al uitgevoerd voor een klein stroomgebied in de Kempen en bleek een zeer geschikt instrument om de uitspoeling van Cd en Zn uit de bodem te schatten (Kroes et al., 2008). Verder komt deze methode ook overeen met de methode die gebruikt wordt voor de berekening van fosfaatgehalten en fosfaatuspoeling voor de landelijke Emissieregistratie (Schoumans et al., 2004).

3.2 Algemene modelbeschrijving

Voor de berekening van de emissie van zware metalen vanuit de bodem naar het oppervlaktewater is gebruik gemaakt van een simulatiemodel (Bonten en Groenenberg, 2009; Bonten et al., 2009). Dit model berekent op basis van gegeven inputs de verandering van de totale gehalten aan metalen in de bodem en de uitspoeling van metalen naar het grond- en oppervlaktewater. In figuur 3.1 staat een vereenvoudigd schema van het model voor de berekening van de metaalgehalten in de bodem evenals de uitspoeling naar grond- en

oppervlaktewater. Door dit model voor diverse jaren te draaien worden de veranderingen in gehalte en concentratie in de verschillende compartimenten (bodem, water) zichtbaar.

In de modelberekeningen tot dusver waren de metaalgehalten in het jaar 2000 (geschat op basis van metingen in de periode 1990-2005) uitgangspunt van de berekeningen. In dit rapport wordt met hetzelfde model uitgaande van een geschat achtergrondgehalte (in 1940), de verandering van het gehalte metalen in de bodem in de periode 1940 tot 2000 berekend. De berekende gehalten worden vervolgens vergeleken met de gehalten van de landsdekkende kaarten. De resultaten van de berekening laten zien of het model in staat is de huidige gehalten in de bodem te simuleren en of de aannames die in de berekeningen gemaakt worden dus kloppen. Daarnaast is het ook mogelijk om via die manier de bijdrage van de landbouw en andere bronnen in de verandering van de metaalgehalten en -uitspoeling in het landelijk gebied te berekenen. Er is in deze studie gekeken naar de metalen Cd, Cu en Zn omdat de inputs van deze metalen voor een belangrijk deel uit de landbouw afkomstig zijn.



Figuur 6

Schematische weergave van het model voor de dynamische berekeningen van de uitspoeling van zware metalen uit de bodem naar oppervlaktewater.

De basis van het model is een grondkolom van 13 m die is opgedeeld in meerdere lagen variërend in dikte van 5 cm in de toplaag tot enkele meters voor de onderste lagen. Voor elk laagje wordt de stoffenbalans bijgehouden van aanvoer en afvoer van metalen door transport uit aanliggende lagen en door processen als gewasopname en mestaanwending.

Als startpunt voor deze berekeningen is uitgegaan van een onbelaste bodem. Natuurlijke achtergrondconcentraties zijn geschat op basis van relaties tussen het metaalgehalte van bodems en het kleigehalte. Deze relaties zijn afgeleid op basis van monsters van bodemlagen die niet door menselijke activiteiten beïnvloed zijn (Bonten et al., 2007).

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

De waardes voor de parameters a en b zijn voor de verschillende metalen gegeven in bijlage 2. Deze methode onderschat echter wel de initiële metaalgehalten in gebieden met een historische vorm (vóór 1940) van bodemverontreiniging. Dit geldt onder andere voor het veenweidegebied waar sinds de Middeleeuwen huisvuil uit steden is opgebracht ('toemaakdekken').

Veranderingen in het gehalte in de bodem vinden plaats door zowel aanvoer als afvoer van metalen. De aanvoer van zware metalen komt voornamelijk door aanwending van kunstmest en dierlijke mest en door atmosferische depositie. De aanvoer is beschreven in paragrafen 3.4 en 3.5. De aanvoer van metalen wordt in het model gelijkmatig verdeeld over de bouwvoor, op deze manier wordt transport en menging door processen als ploegen, mestinjectie en bioturbatie in het model verdisconteerd. Afvoer van metalen uit de bodem vindt voornamelijk plaats via gewasopname en uitspoeling. Opname vindt plaats uit de bouwvoor en betreft zowel de opname door landbouwgewassen als door de natuurlijke vegetatie (zie paragraaf 3.3). Andere processen die kunnen bijdragen aan de afvoer van metalen zoals erosie via wind en water zijn in de berekeningen niet meegenomen.

Voor de berekening van het transport van metalen naar andere lagen en naar het oppervlaktewater is gebruik gemaakt van de transportmodule Transol uit het model STONE. Voor de berekeningen is gebruik gemaakt van de hydrologie zoals deze is berekend voor STONE (Kroon et al., 2001). De berekeningen zijn uitgevoerd met een langjarig gemiddelde hydrologie. Het transport is berekend met tijdstapgroottes van een decade (36 tijdstappen per jaar).

Uit de balans tussen aan- en afvoer volgt een verandering in het gehalte in de bodem. Deze kan zowel positief (stijging van het gehalte) als negatief zijn (daling). De daaruit volgende verandering in het totaalgehalte in de bodem is de basis voor de berekening van de zware metaalconcentraties in het bodemvocht en grondwater. Concentraties worden berekend met chemische evenwichtrelaties op basis van de (nieuwe) zware metaalgehalten in de bodem en de bodemeigenschappen. Het combineren van deze concentraties met de grondwaterstromen geeft de uitspoeling van metalen naar het oppervlaktewater.

Voor de ruimtelijke schematisatie, schematisatie van de bodemprofielen en de hydrologie maken we gebruik van het model STONE (Kroon et al., 2001). Het model STONE is door Alterra in samenwerking met RIVM en RIZA ontwikkeld om de emissies van N en P naar het oppervlaktewater te berekenen. In dit model wordt het landelijk gebied in Nederland onderverdeeld in 6.405 ruimtelijk eenheden. Dit zijn unieke combinaties van bodemtype, landgebruik en meteorologie. Voor elk van deze combinaties zijn bodemprofielen geschematiseerd tot een diepte van 13 m -mv op basis van het Bodemkundig Informatiesysteem. Elk van de onderscheiden lagen in de bodemprofielen zijn voorzien van fysische en chemische bodemeigenschappen. Voor elk van de 6405 eenheden is de hydrologie (grondwaterstromen) berekend op basis van de fysische bodemeigenschappen en meteorologische gegevens van de betreffende eenheid.

3.3 Berekening afvoer door gewasopname

De netto afvoer van metalen door gewasooft is berekend door de opbrengst te vermenigvuldigen met het gehalte in de oogstbare delen van het gewas:

$$Me_{opn} = Y \cdot \frac{Me_{gewas}}{1000} \quad (2)$$

waarbij Me_{opn} de netto metaalafvoer via het gewas is ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$); Y is de oogstopbrengst ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$); Me_{plant} is het metaalgehalte in het gewas ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Schattingen van de gewasoogst zijn afkomstig uit De Vries et al. (*in prep.*). De metaalgehalten in gewassen zijn, indien voor gewas en metaal voorhanden, berekend met een bodem-plant relatie (Römkens et al., 2008) volgens:

$$\log(Me_{\text{gewas}}) = a + b \log OM + c \log \text{klei} + d \cdot pH + e \log Me_{\text{bodem}} \quad (3)$$

waarbij Me_{gewas} het metaalgehalte van het gewas is ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ds); OM is het organische stof gehalte in de bodem (%); klei is het kleigehalte van de bodem (%); pH is pH-KCl van de bodem (-); Me_{bodem} is het metaalgehalte van de bodem ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ds).

Voor Cd en Zn kunnen voor de meeste gewassen goede relaties afgeleid worden. Voor Cu zijn de relaties meestal slechter. De coëfficiënten voor vergelijking 3 staan in bijlage 4.

Wanneer er geen goede relatie voor het metaalgehalte in de plant bestaat, gebruiken we het mediane gewasgehalte. Deze staan vermeld in bijlage 4.

3.4 Atmosferische depositie

Voor de atmosferische depositie van zware metalen in het jaar 2000 is uitgegaan van de met het OPS model (Operationeel model Prioritaire Stoffen) berekende depositie (Bleeker, 2004) (Tabel 1). Voor de modelberekeningen is de trend in de depositie van 1900 tot 2000 gereconstrueerd op basis van literatuurdata. Voor de geografische spreiding van de depositie is uitgegaan van het met OPS berekende verspreidingspatroon in 2000. Er is uitgegaan van een pre-industriële achtergronddepositie in het jaar 1900 zoals berekend door Tipping et al. (2006) op basis van emissieschattingen door Nriagu (1989) (Tabel 1). Voor de periode 1900 tot 1955 is een lineaire stijging in de depositie aangenomen. De trends voor depositie van Cd en Zn voor de periode tot 1990 zijn geschat op basis van trends in de emissie van deze metalen in Nederland (Olendrzynski et al., 1996). De maximale depositie wordt hierbij bereikt in 1970 (Tabel 1). Voor de periode 1990 tot en met 2000 zijn de trends van Cd- en Zn-depositie geschat op basis van de schattingen voor emissies in de Milieuverkenningen 1990-2010 (RIVM, 1991). Voor Cu zijn geen historische gegevens beschikbaar, daarom is voor Cu dezelfde trend als die van Zn aangehouden. De verandering van de depositie in tijd is weergegeven in Figuur 8.

Tabel 1

Achtergronddepositie (depositie₁₉₀₀) en depositie in het jaar 2000 (depositie₂₀₀₀).

metaal	depositie1900 ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$)	depositie2000 ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$)	maximale depositie ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$)
Cd	0.022	0.65	27.9
Cu	0.57	10.6	201
Zn	0.92	72.0	1367

Voor de Kempen, een gebied dat zwaar belast is met depositie van Cd en Zn als gevolg van lokale emissies door zinksmelterijen, is voor de periode 1940-1975 gebruik gemaakt van depositiedata volgens Kroes et al. (2008). Andere, kleinere lokale bronnen van depositie zijn in deze berekeningen niet meegenomen, wat betekent dat lokaal de depositie kan worden onderschat.

3.5 Inputs van metalen via mest en kunstmest

Voor de belasting van landbouwgronden met mest is uitgegaan van de mesttoediening zoals geschat voor STONE voor de periode 1940-2000 (Boers et al., 1997; Willems et al., 2008; Bolt et al., 2008) en metaalgehalten in dierlijke mest en kunstmeststoffen. Voor de gehalten van zware metalen in mest is uitgegaan van de gemeten gehalten in mest volgens Driessen en Roos (1996) voor de periode tot 1996. Voor de periode van 1996-2000 is uitgegaan van een lineaire verandering van de metaalgehalten in de periode 1996-2008 tot de gehalten van Römkens en Rietra (2009) (zie Tabel 2).

Tabel 2

Gemiddelde gehalten van zware metalen in mest in mg.kg⁻¹ d.s.

	jaar	Cd	Cu	Zn
rund	1996 ¹	0.23	42	156
	2008 ²	0.25	135	198
varken	1996	0.45	413	662
	2008	0.35	404	952
pluimvee	1996	0.21	75	354
	2008	0.20	78	266

¹ Driessen en Roos (1996), ² Römkens en Rietra (2009)

Voor de metaalbelasting door kunstmeststoffen worden de gemiddelde metaalgehalten in kunstmeststoffen gebruikt (zie Tabel 3).

Tabel 3

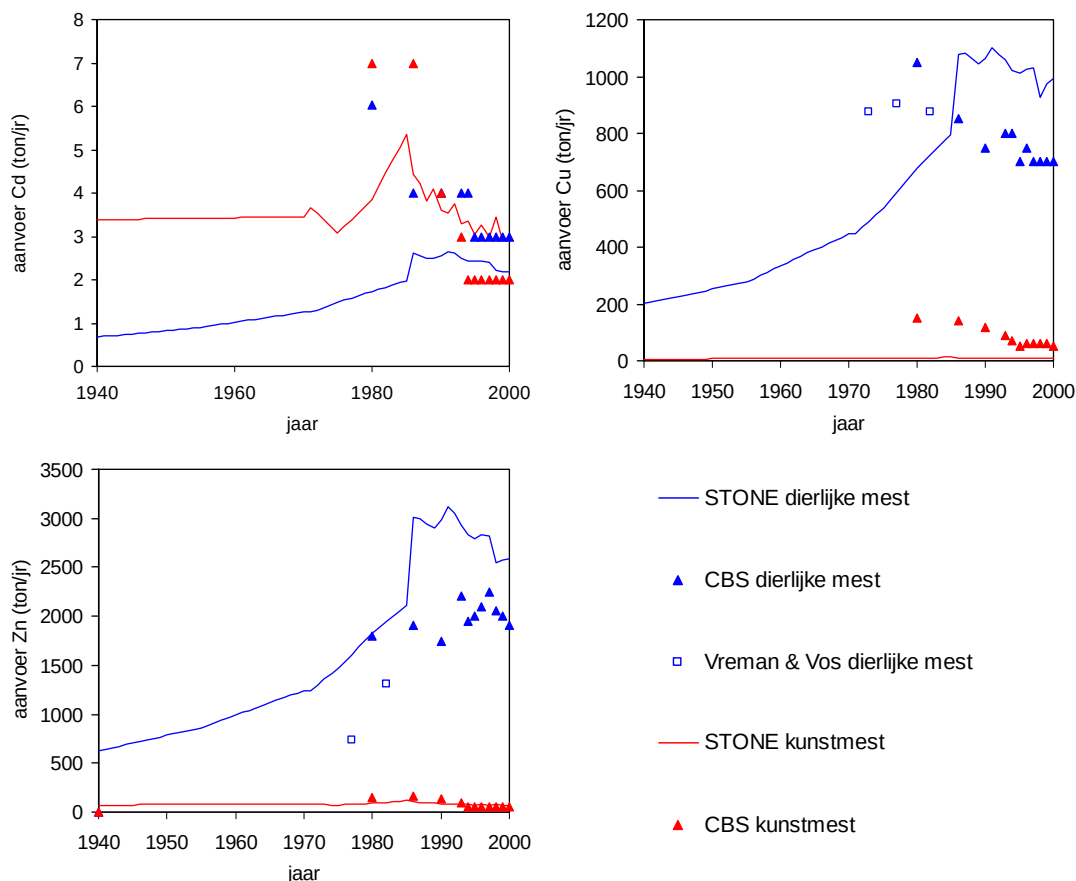
Gemiddelde gehalten van metalen in N-en P-kunstmeststoffen (in mg metaal.kg⁻¹ N of P).

	Cd	Cu	Zn
P-meststoffen¹	105.2	178.4	2242
N-meststoffen²	0.36	8.4	25

¹ pers. comm. EFMA (European Fertilizer Management Association)

² De Vries et al. (in prep.)

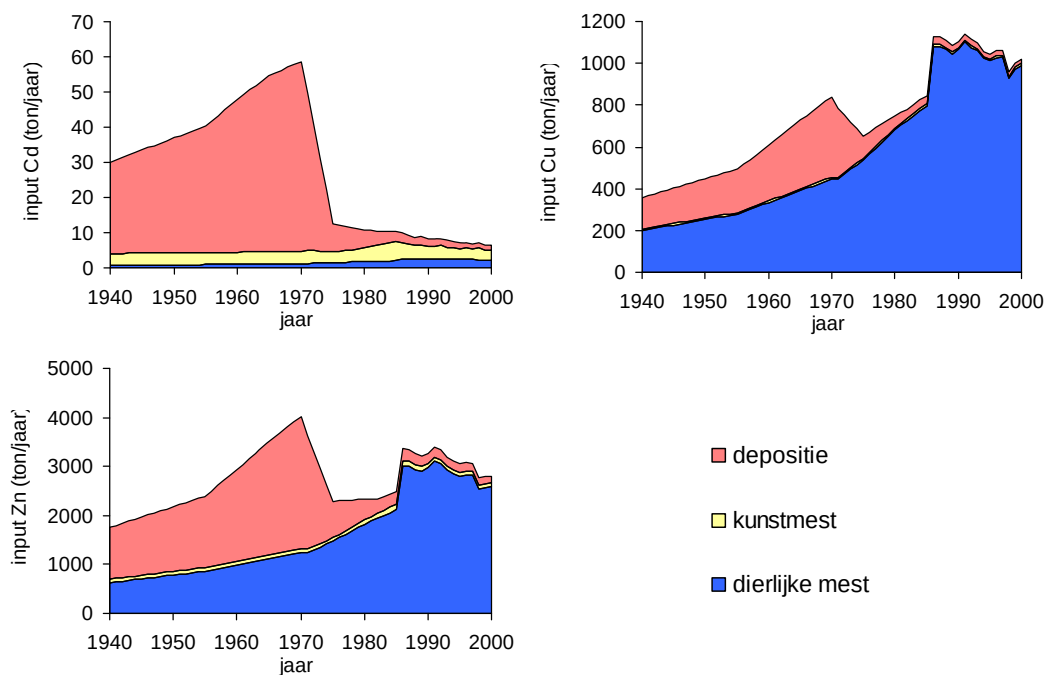
Figuur 7 geeft de trend van de input van metalen via het toedienen van mest (dierlijke mest en kunstmest) in Nederland zoals berekend uit de toegediende hoeveelheden mest volgens STONE en de gemeten gehalten in mest. Deze inputs zijn vergeleken met inputs zoals die berekend zijn door het CBS vanaf 1980 op basis van stofbalansen (Delahaye, 2003) en die van Vreman en Vos (1987) die zware metalengehalten in dierlijke mest berekenden op basis van gehalten in veevoer. Rond 1980 geven de CBS- en STONE-schattingen ongeveer gelijke resultaten voor Cd en Zn, terwijl voor Cu het CBS hogere cijfers geeft. Vanaf 1985 liggen de schattingen zoals berekend in deze studie hoger dan de schattingen van het CBS. Voor de periode voorafgaand aan 1980 zijn nauwelijks data beschikbaar. Ook zijn er geen cijfers beschikbaar over gehalten van metalen in mest. Waarschijnlijk liggen deze in de periode 1940-1970 lager dan de huidige gehalten in mest omdat toen nog minder gebruik werd gemaakt van Cu- en Zn-toevoegingen aan diervoeders.



Figuur 7

Totale metaalbelasting van landbouwgronden door bemesting in Nederland (ton/jaar) op basis van de berekeningen voor deze studie (STONE), berekeningen van het CBS (CBS-statline) en schattingen van Vreman en Vos (1987). Cadmium (linksboven), koper (rechtsboven) en zink (linksonder).

In Figuur 8 is duidelijk te zien dat voor Cd de atmosferische depositie de grootste bijdrage geleverd heeft (80%) aan de totale belasting van landbouwgronden met Cd in de periode 1940-2000. Daarbij moet meteen de aantekening gemaakt worden dat de onzekerheid in deze berekening groot is. Voor Cu is de grootste bijdrage afkomstig uit de landbouw met 80% van de totale belasting in deze periode. Voor Zn was tot 1970 depositie de belangrijkste bron, hierna vormde aanvoer vanuit de landbouw de belangrijkste bron van bodembelasting. Over de gehele periode bedraagt voor Zn de bijdrage van dierlijke mest en kunstmest 59% en van depositie 41%.



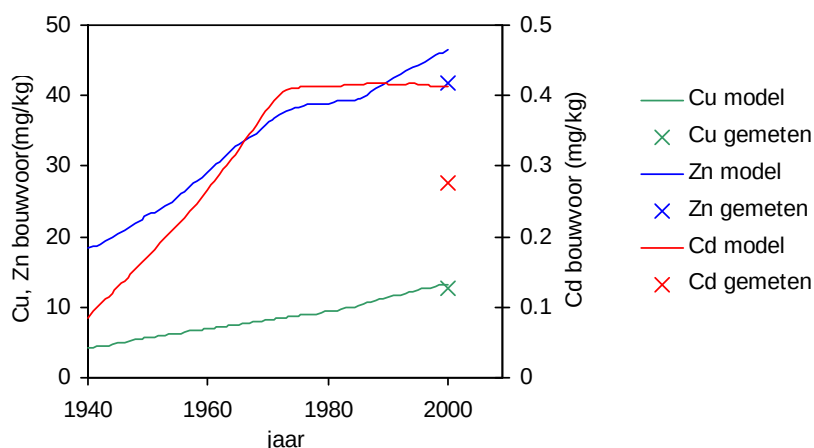
Figuur 8

Totale belasting (atmosferische depositie en aanvoer via dierlijke mest en kunstmest) van landbouwgronden met metalen in Nederland (ton/jaar). Cadmium (linksboven), koper (rechtsboven) en zink (linksonder).

3.6 Vergelijken met huidige gehalten

Voor de vergelijking van de gesimuleerde gehalten met de huidige gehalten is uitgegaan van recente metingen van zware metaalgehalten in de bodem uit de periode 1990-2005. Deze gehalten zijn met behulp van een geostatistisch model vertaald naar landsdekkende kaarten van de gehalten van zware metalen in de bodem. Deze gehalten worden representatief geacht voor de metaalgehalten in de bodem in het jaar 2000. De gehalten in het model zijn de gemiddelde gehalten in de bouwvoor, dit is de laag 0-10 cm voor grasland en 0-30 cm voor maïs en bouwland.

Figuur 9 geeft de ontwikkeling van de mediane Cu- en Zn- gehalten voor alle rekeneenheden met de functie landbouw in Nederland. De figuur laat zien dat de mediane Cu-gehalten in landbouwbodems zijn toegenomen van $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in 1940 naar $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in 2000. Voor Zn zijn de mediane gehalten toegenomen van 18 naar $47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De mediane gehalten van de in 2000 berekende gehalten komen goed overeen met de gehalten op basis van metingen ($13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ voor koper en $42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ voor Zn). De gehalten van Cd in 2000 worden ongeveer met een factor 1,5 overschat door het model dat een toename voorspelt van 0,08 naar $0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vergeleken met het 50 percentiel van de opgeschaalde gemeten gehalten van $0,28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Figuur 9

Mediane Cd-, Cu- en Zn-gehalten in de bouwvoor van landbouwgronden. Gesimuleerde waarden voor de periode van 1940-2000 en waarden op basis van recente metingen.

Tabel 4 geeft de verhouding tussen de gesimuleerde gehalten (periode 1940-2000) en gehalten van de landsdekkende kaarten op basis van metingen. Uit de tabel blijkt dat de gehalten van Cu voor alle landbouwgronden voor het 50 percentiel heel goed overeenkomen (onderschatting van 3%) en de gehalten van Zn voor het 50 percentiel iets overschat worden (15%). Vooral de 5- en 25-percentielen worden overschat terwijl de 75- en 95-percentielen onderschat worden. Dit betekent dat de spreiding in de huidige gehalten in de bodem groter is dan volgt uit de modelberekeningen. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat zowel lokale en regionale verschillen in belasting en in achtergrondgehalten in de modelberekeningen uitgemiddeld worden.

Wanneer gekeken wordt naar de verschillende landgebruiksvormen op de onderscheiden bodemtypen dan blijkt dat de metaalgehalten voor maïs overschat worden, terwijl die voor bouwland in het algemeen onderschat worden. Een belangrijke reden voor deze over- en onderschatting is het feit dat het landgebruik per ruimtelijke eenheid in de modelberekeningen constant wordt gehouden voor de hele periode (1940-2000), terwijl in de praktijk maïspcelen regelmatig zullen worden omgezet in bouwland en omgekeerd. Dat betekent dat voor maïspcelen gerekend wordt met een continue hoge aanvoer via mest terwijl die voor akkerbouwpercelen dus systematisch laag is.

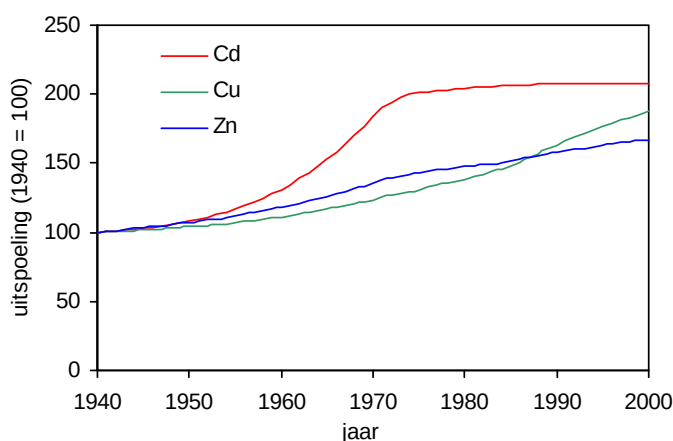
Daarnaast valt op dat de berekende gehalten voor zandgronden relatief hoog zijn ten opzichte van de klei- en veengronden. Dit kan zowel het gevolg zijn van een te laag berekende uitspoeling als wel van te hoog ingeschatte inputs van mest op deze gronden. De metaalgehalten voor natuur zijn alle onderschat. Dit is onder andere het gevolg van het feit dat de metaalgehalten als gevolg van atmosferische depositie zeer langzaam toenemen en dat het nodig is om perioden van enkele honderden jaren door te rekenen om huidige gehalten te kunnen reconstrueren (Tipping et al., 2006), dit geldt vooral voor Cu. Voor landbouwgronden geldt dit niet omdat de inputs van vóór 1940 te verwaarlozen zijn vergeleken met de inputs in de periode daarna.

Tabel 4

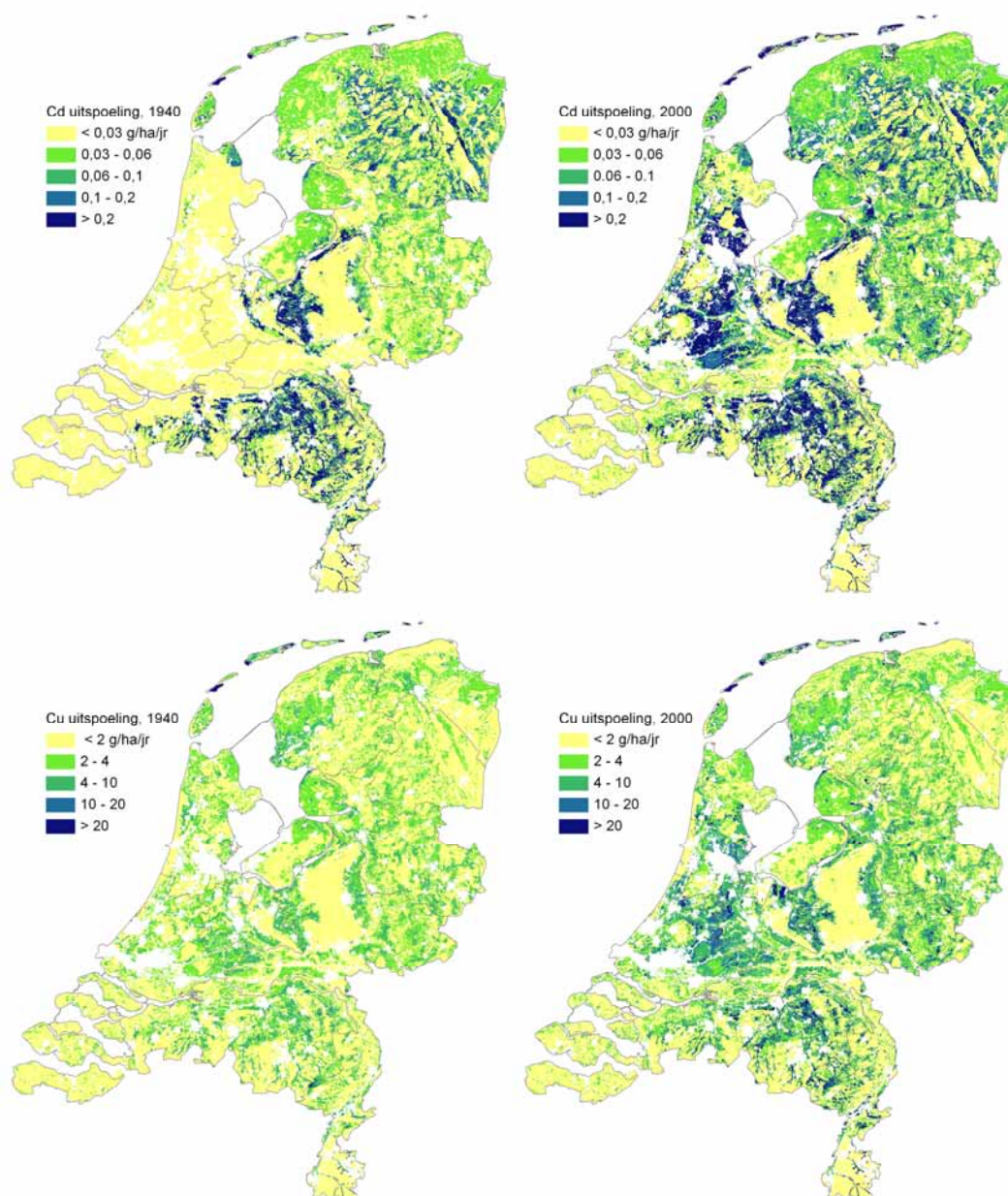
Verhouding tussen de 10-, 50- en 90-percentielen van de gesimuleerde metaalgehalten (2000) en die van de opgeschaalde gemeten gehalten (oppervlakte-gewogen).

metaal →		Cd			Cu			Zn		
		percentielen								
grondgebruik	bodemtype	p10	p50	p90	p10	p50	p90	p10	p50	p90
gras	klei	2.0	1.7	1.2	0.8	0.9	0.7	1.2	1.0	0.9
	veen	2.5	1.9	1.4	0.8	1.0	0.6	1.2	1.2	0.9
	zand	2.2	1.7	1.5	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1
	alle	2.0	1.8	1.7	1.0	1.0	0.7	1.2	1.2	0.9
mais	klei	1.6	1.4	1.0	1.3	1.4	1.3	1.0	1.0	0.9
	veen	1.3	1.4	1.2	1.3	1.6	1.6	1.6	1.5	1.1
	zand	1.5	1.3	1.1	1.7	1.7	1.6	1.5	1.3	1.1
	alle	1.5	1.3	1.1	1.7	1.6	1.4	1.5	1.3	1.0
bouwland	klei	1.3	1.3	1.0	0.8	0.7	0.6	0.9	0.8	0.8
	veen	1.4	1.2	1.2	0.5	0.6	0.7	1.0	1.3	0.8
	zand	1.4	1.2	0.9	0.9	0.9	0.8	1.0	1.1	0.9
	alle	1.3	1.3	1.1	0.8	0.8	0.6	1.0	0.9	0.8
landbouw	alle	1.6	1.5	1.5	1.0	0.9	0.8	1.2	1.0	0.9
natuur		1.8	1.5	1.5	0.8	0.6	0.7	0.9	0.8	0.9

De uitspoeling van Cd en Cu zijn in de periode 1940-2000 met respectievelijk 107 en 87% toegenomen en daarmee ongeveer verdubbeld ten opzichte van die in 1940 (zie Figuur 10). De stijging van Zn is iets minder sterk, namelijk met 67% ten opzichte van 1940. De toename van Cu- en Zn-uitspoeling vond vooral plaats in de zandgebieden van Brabant en de Gelderse vallei, de gebieden met intensieve varkenshouderij en in de veenweidegebieden waar voornamelijk melkveehouderij is (zie Figuur 11).

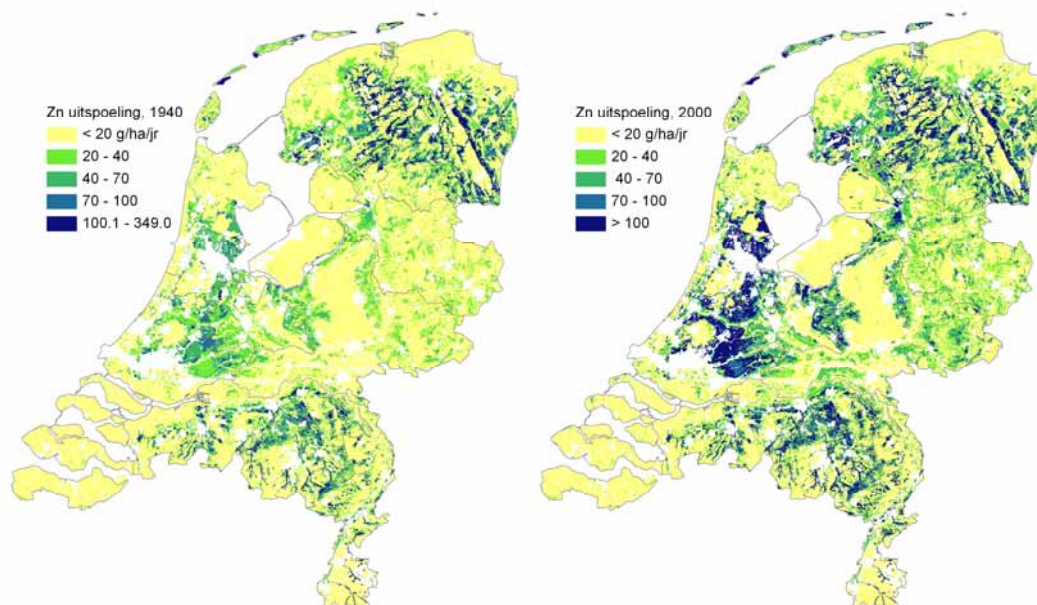
**Figuur 10**

Landelijke uitspoeling van Cd, Cu en Zn in de periode 1940-2000 (relatief t.o.v. uitspoeling in 1940).



Figuur 11

Uitspoeling van cadmium (boven) en koper (onder) voor het jaar 1940 (links) en het jaar 2000 (rechts).



Figuur 11 (vervolg)

Uitspoeling van zink voor het jaar 1940 (links) en het jaar 2000 (rechts).

3.7 Conclusies

De gehalten van Cd, Cu en Zn in de bovengrond van de bodem zijn volgens de modelberekeningen in de periode 1940-2000 toegenomen, namelijk met een factor 3 voor Cd en Cu en een factor 2.5 voor Zn. De berekende gehalten in de bovengrond van de bodem komen voor Cu en Zn goed overeen met de data, voor Cd worden de gehalten overschat, mogelijk door een te grote schatting van de depositie. Als gevolg van de toegenomen gehalten is ook de uitspoeling van de metalen sterk toegenomen hoewel minder sterk dan de gehalten. Dit omdat er een vertraging in de uitspoeling zit omdat het water voor een belangrijk deel uit diepere lagen uitstroomt.

De toename in de gehalten en uitspoeling van Cd is voornamelijk het gevolg van atmosferische depositie. Ondanks dat de depositie van Cd in de modelberekeningen mogelijk is overschat, blijft dit over de rekenperiode toch de belangrijkste bron van aanvoer naar de bodem. De toename van Cu- en Zn- gehalten en uitspoeling zijn voornamelijk het gevolg van de aanwending van mest.

4 Uitspoeling en (natuurlijke) processen in de ondergrond

4.1 Inleiding

Uitspoeling van zware metalen uit de bodem is een belangrijke bron van metalen in het oppervlaktewater (Bonten en Brus, 2006; Bonten en Groenenberg, 2008; Bonten en Römkens, 2008; Bonten, 2009). Het vorige hoofdstuk liet zien dat de metalen die uitspoelen deels afkomstig zijn van menselijke bronnen, zoals bemesting, toemaak en atmosferische depositie, en deels van natuurlijke bronnen. Op landelijke schaal is de bijdrage van deze verschillende bronnen nu goed bekend. Op kleinere schaal zal de bijdrage van de verschillende sterk variëren, waarbij er vooral van de variatie in de natuurlijke bronnen en de bijdrage vanuit de ondergrond nog onvoldoende bekend is.

Het is echter belangrijk om ook op regionaal niveau de bijdrage van natuurlijke bronnen aan uitspoeling te kennen, omdat dit bepaalt of het mogelijk en wellicht zelfs noodzakelijk is om maatregelen te nemen die de uitspoeling reduceren.

Dit hoofdstuk gaat in op de belangrijkste onzekerheden van natuurlijke bronnen van zware metalen en processen in de ondergrond en laat verder zien hoe de uitspoelingsberekeningen voor de regionale schaal kunnen worden verbeterd.

Dit hoofdstuk gaat in op de volgende onderdelen:

- de invloed van redox-processen op de uitspoeling. Meer specifiek is dit pyrietoxidatie wat vooral in zandgronden kan optreden en sulfaatreductie wat vooral in veengronden kan optreden.
- het schatten van gehalten in de vaste fase van de ondergrond en concentraties in het diepere grondwater.

4.2 De invloed van redoxprocessen op metaaluitspoeling

Inleiding

In de huidige uitspoelingsberekeningen wordt ervan uitgegaan dat redox-processen geen rol spelen bij de uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater. Voor de meeste gebieden in Nederland zal dit inderdaad ook het geval zijn. In sommige zandige bodems kan echter pyrietoxidatie optreden in de ondergrond wat leidt tot een hogere uitspoeling van de metalen. Anderzijds kan in sommige veengronden sulfaatreductie optreden wat leidt tot een lagere uitspoeling. De navolgende paragrafen gaan achtereenvolgens in op beide processen.

4.2.1 Pyrietoxidatie

Wat is pyrietoxidatie

Pyriet is een mineraal bestaande uit ijzer en zwavel (FeS_2) dat op veel plaatsen voorkomt in de Nederlandse ondergrond. Vooral in mariene sedimenten en kwelgebieden boven mariene afzettingen (voornamelijk veengronden en in mindere mate kleigronden) kan het pyrietgehalte hoog zijn. In zandgronden zijn de gehalten meestal lager (Biesheuvel, 2002).

Zuurstof of nitraat kan pyriet oxideren tot driewaardig ijzer (Fe^{3+}) en sulfaat (SO_4^{2-}). Zuurstof kan pyriethoudende lagen binnendringen als het grondwaterniveau daalt door peilaanpassingen of grootschalige drinkwaterwinning. In het grondwater is zuurstof meestal afwezig en zal nitraat de rol van zuurstof overnemen. Vooral in (zwaar) bemeste landbouwgronden kan nitraat naar het grondwater 'lekker'. Dit lekken van nitraat naar het grondwater treedt voornamelijk op in zandgronden, omdat in bodems met veel organische stof, zoals veengronden, nitraat in de bovengrond al wordt gereduceerd tot stikstofgas.

Ondanks de relatief lage pyrietgehalten van zandgronden zijn hier de risico's voor pyrietoxidatie het grootst. Er zijn grote echter wel grote verschillen in de mate waarin pyriet in zandgronden voorkomt. Een vergelijking tussen Drentse en Brabantse infiltratiegebieden laat dit duidelijk zien (Broers, 2003). In Drenthe komt nauwelijks pyriet in de bodem voor, maar is wel een hoog percentage nitraatverontreinigd water aanwezig tussen 15 en 30 m beneden het maaiveld. In de Brabantse infiltratiegebieden, die veel sterker vermest zijn dan in Drenthe, is nitraat op die diepte echter afwezig doordat pyriet in de bodem het nitraat reduceert (waarbij het pyriet dus oxideert). Een risico-evaluatie naar het optreden van pyrietoxidatie (De Klijne et al., 2008) liet zien dat de kans op het voorkomen van pyrietoxidatie in Nederland het grootst is in het zuidelijk zandgebied, gevolgd door het noordelijk zandgebied.

Effect van pyrietoxidatie op metaaluitspoeling

In de ondergrond is pyriet van belang voor metaaluitspoeling doordat het mineraal relatief hoge gehalten zware metalen en arseen kan bevatten. Bij oxidatie van pyriet kunnen deze metalen vrijkomen en uitspoelen naar het oppervlaktewater (Van Beek et al., 1989; Postma et al., 1991; Larsen en Postma, 1997; Zhang et al., 2009).

De hoeveelheden aan zware metalen en arseen zijn afhankelijk van het milieu waarin het pyriet is gevormd (Morse, 1994). Tabel 5 geeft een overzicht van de aan zware metalen en As in pyriet. Broers en Buijs (1997) onderzochten de gehalten aan As, Co, Ni en Zn in pyrietmonsters afkomstig uit Nederlandse pleistocene watervoerende zandlagen, omdat deze elementen hier in verhoogde concentraties in het grondwater aanwezig waren. Deze tabel laat zien dat de variatie in metaalgehalten in pyriet zeer groot is en dat dus locatiespecifieke informatie nodig is om iets te kunnen zeggen over risico's van pyrietoxidatie voor uitspoeling van zware metalen.

Tabel 5

Gehalten van verschillende elementen in pyriet; deze gehalten zijn weergegeven als μmol per mol Fe. Bron: Groenendijk et al. (2009)

Element	Broers en Buijs (1997)	Larsen en Postma (1997)	Huerta-Diaz en Morse (1992)	Huerta-Diaz en Morse (1992)
As	29	-	< 0,4 – 92	< 0,16 – 85
Cd	-	-	< 0,006 – 12	-
Co	7	-	< 0,3 – 384	< 0,2 – 26
Cr	-	-	0,3 – 95	-
Cu	-	-	5,5 – 1700	< 0,16 – 100
Ni	5	4 – 14	< 5,9 – 892	0,2 – 820
Pb	-	-	< 0,047 – 470	< 0,058 – 5,2
Zn	9	-	1,7 – 950	< 0,55 – 55

Tabel 6 geeft een overzicht van verwachte grondwaterconcentraties van zware metalen en arseen wanneer pyrietoxidatie optreedt (De Klijne et al., 2008).

Tabel 6

Verwachte grondwaterconcentraties van verschillende elementen in geval van pyrietoxidatie. De cursief gedrukte getallen overschrijden de streefwaarde voor ondiep grondwater. (bron: De Klijne et al., 2008)

Element	Verwachte concentratie bij laag elementgehalte in pyriet ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Verwachte concentratie bij hoog elementgehalte in pyriet ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Streefwaarde voor ondiep grondwater ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
As	<i>31.3</i>	<i>135.2</i>	10
Cd	0	0	0.4
Cu	0	<i>29.3</i>	15
Ni	4.2	<i>16.8</i>	15
Zn	8.47	33.9	65

Modellering van pyrietoxidatie

Om pyrietoxidatie mee te kunnen nemen in uitspoelingsberekeningen moet i) het proces van pyrietoxidatie voldoende bekend zijn en ii) moeten er voldoende data beschikbaar zijn om de berekeningen op regionale of landelijke schaal uit te voeren.

Verskillende onderzoekers hebben al laten zien dat het proces van pyrietoxidatie door nitraat goed te beschrijven is met bodemchemische modellen (o.a. Postma et al., 1991; Groenendijk et al., 2009).

Het belangrijkste knelpunt bij de modellering van pyrietoxidatie op landelijke schaal is dan ook de beschikbaarheid van voldoende gegevens. Om pyrietoxidatie en het vrijkomen van zware metalen op regionale of landelijke schaal te kunnen berekenen zijn de volgende data nodig:

- nitraatprofielen in het grondwater;
- jaarlijkse aanvoer van nitraat door vertikaal transport van grondwater;
- pH-profielen;
- pyrietprofielen in de ondergrond;
- zware metaalgehalten van pyriet.

Data voor nitraatprofielen, nitraataanvoer en pH-profielen zijn bekend op regionale en landelijke schaal (o.a. model STONE). Voor de zandgebieden van Nederland zijn eveneens pyrietprofielen beschikbaar, tot op maximaal 30 m-mv (Groenendijk et al., 2009); pyrietprofielen voor de provincies Zeeland en Zuid-Holland worden momenteel onderzocht (persoonlijke mededeling J. Griffioen). De grootste onzekerheid zijn de ruimtelijke verschillen van metaalgehalten in pyriet. Hierdoor is het slechts mogelijk is om een bandbreedte van de gevolgen van pyrietoxidatie op metaaluitspoeling aan te geven.

Een andere benadering om de effecten van pyrietoxidatie mee te nemen in de uitspoelingsberekeningen is door grondwatermetingen te gebruiken. Grondwatermonsters met verhoogde sulfaatconcentraties en verlaagde nitraatconcentraties geven aan dat pyrietoxidatie optreedt. De gemeten metaalconcentraties in deze monsters kunnen dan gebruikt worden om de schattingen van metaalconcentraties in het grondwater te verbeteren (zie ook paragraaf 4.3.3). Verder kunnen deze gemeten concentraties ook worden gebruikt om de eerder genoemde bandbreedte in de gemodelleerde effecten van pyrietoxidatie te verkleinen.

4.2.2 Sulfaatreductie

Wat is sulfaatreductie

In bodems wordt organische stof geoxideerd door een zogenaamde oxidator. In natuurlijke systemen is zuurstof de sterkste oxidator en zal dus als eerste worden gebruikt. Als alle zuurstof is verbruikt, treedt nitraat

op als oxidator (denitrificatie), gevolgd door reductie van ijzer ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). Hierbij neemt de Fe-concentratie in het bodemvocht en grondwater toe. Stoffen die in sterke mate binden aan amorfe ijzeroxiden zoals fosfaat en lood, kunnen hierbij vrijkomen. De volgende stap is sulfaatreductie waarbij sulfaat wordt gereduceerd tot sulfide. Ijzerreductie en sulfaatreductie treden vaak gelijktijdig op, omdat ijzerreductie relatief traag is. Indien er veel ijzer beschikbaar is, zal het met sulfide neerslaan als het slecht oplosbare ijzersulfide. Sulfaatreductie is dus eigenlijk het omgekeerde proces van pyrietoxidatie.

Sulfaatreductie zal vooral optreden in bodems waar veel organisch stof beschikbaar is in combinatie met een hoge grondwaterstand. Dit zijn dus voornamelijk veengronden.

Effect van sulfaatreductie op metaalconcentraties

Behalve ijzer kunnen ook zware metalen als slecht oplosbare sulfides neerslaan. Dit zal vooral optreden als de beschikbaarheid van ijzer laag is. Verder kunnen zware metalen coprecipiteren met ijzersulfide. De metaalconcentraties in het bodemvocht zullen bij deze processen sterk dalen. Eerdere modelstudies lieten dan ook zien dat de potentiële invloed van sulfideprecipitatie op de uitspoeling van metalen heel groot is (Bonten en Brus, 2006).

Tot dusver is er weinig onderzoek gedaan naar het voorkomen van sulfaatreducerende omstandigheden en effecten op metaalconcentraties in Nederlandse bodems. In een studie van Bonten en Brus (2006) zijn concentratieprofielen van nitraat, ijzer, sulfaat en zink in het bodemvocht van zeven verschillende locaties op veengrond opgenomen. Uit deze evaluatie kwam echter geen duidelijk beeld naar voren: op vier van de zeven locaties werden geen duidelijke aanwijzingen gevonden voor sulfaatreductie en de bijbehorende afname van de zware metalenconcentraties, terwijl op de drie resterende locaties duidelijk sulfaatreductie plaatsvond (hier waren echter geen metaalconcentraties bepaald), relatief dicht onder de grondwaterspiegel.

In de huidige uitspoelingsberekeningen wordt geen rekening gehouden met mogelijke sulfaatreductie. Het is echter wel belangrijk om na te gaan of het noodzakelijk is hier rekening mee te houden, omdat sulfaatreductie vooral wordt verwacht in veengronden, waar nu de hoogste uitspoelingsvrachten worden berekend.

Omdat er weinig onderzoek naar sulfaatreductie in de Nederlandse bodem is verricht, is het zinvol om eerst door middel van veldonderzoek vast te stellen onder welke omstandigheden sulfaatreductie optreedt en zo ja of dat dan leidt tot verlaging van metaalconcentraties en uitspoeling. Voor veengronden kunnen op deze wijze dan betere schattingen worden gedaan van de metaaluitspoeling, waardoor maatregelen voor reductie van te hoge uitspoeling effectiever kunnen worden ingezet.

4.3 Gehaltes en concentraties in de ondergrond

4.3.1 Inleiding

Metaalconcentraties in het grondwater in de ondergrond worden op twee verschillende manieren geschat. In de eerste methode wordt uitgegaan van het gehalte in de vaste fase. Met behulp van empirische relaties tussen deze gehalten in de bodem en bodemeigenschappen worden de concentraties in het grondwater berekend. In de huidige uitspoelingsberekeningen wordt deze methode toegepast voor dieptes tot aan de gemiddelde laagste grondwaterstand (GLG).

Voor dieptes beneden GLG wordt een andere methode gebruikt. De concentraties in het grondwater worden nu geschat op basis van directe metingen in het grondwater (Bonten et al., 2008). De reden hiervoor is dat voor diepere lagen de onzekerheden in de gehalten en in de overdrachtsrelaties zeer groot kunnen zijn. In

navolgende paragrafen wordt voor beide methodes besproken wat de belangrijkste onzekerheden zijn en hoe de methodes te verbeteren zijn.

4.3.2 Concentraties op basis van gehalten in de vaste fase

De berekening van de metaalconcentraties in het bodemvocht en grondwater bij diepten boven de GLG gebeurt in een aantal stappen. Eerst worden de totale gehalten in de bodem geschat. Vervolgens wordt het totale gehalte (in de vaste fase) omgerekend naar een zgn. reactief gehalte. Van de totale hoeveelheid zware metalen in de bodem bevindt een deel zich namelijk in minerale bodembestanddelen of is aanwezig in de vorm van slecht oplosbare mineralen; deze zware metalen bezitten een zeer lage oplosbaarheid en worden gewoonlijk als niet-reactief of inert beschouwd (Römkens et al., 2009). Het reactieve deel is gebonden aan het oppervlak van organische stof, klei en amorfe ijzer- en aluminiumoxiden; dit deel is beschikbaar voor uitwisseling met het bodemvocht (Römkens et al., 2004, 2009). Door Römkens et al. (2004) zijn empirische relaties afgeleid om het reactieve zware metalengehalte te berekenen op basis van het totale gehalte en organische stof en klei.

Tenslotte worden met zogenaamde partitierelaties de concentraties in het bodemvocht berekend. Deze partitierelaties geven het verband weer tussen enerzijds de concentratie in het bodemvocht en anderzijds het reactieve metaalgehalte en bodemeigenschappen zoals organische stof, klei, amorfe ijzer- en aluminiumoxiden, pH en organische stof in oplossing (DOC) (Römkens et al., 2004). Omdat er geen landsdekkende gegevens zijn van DOC-concentraties wordt DOC geschat op basis van het organische stofgehalte en pH (Bonten, 2009).

Totale gehalten in de vaste fase

Voor de meeste recente schattingen van de metaalgehalten in de bodem wordt onderscheid gemaakt tussen de bovengrond (bovenste 10-30 cm), de ondergrond (van $\pm$ 50 cm-mv tot 13 m-mv) en de tussenliggende lagen. De methode voor het toekennen van metaalgehalten aan de verschillende bodemlagen staat uitgebreid beschreven in Alterra-rapport 1883 (Bonten, 2009).

Deze methode voor het schatten van metaalgehalten in de bodem is getoetst op vijf onderzoekslocaties met verschillende combinaties van grondgebruik en grondsoort (Bonten, 2009). Voor de bovengrond en tussenliggende lagen kwamen de metingen en schattingen redelijk tot goed overeen. Echter in het onderste deel van het bodemprofiel waren de verschillen groot; de voorspelde gehalten in de ondergrond waren in enkele profielen veel hoger, maar soms ook veel lager dan de gemeten waarden.

Voor de ondergrond wordt aangenomen dat hier alleen van nature aanwezige zware metalen voorkomen terwijl in de bovengrond en tussenliggende lagen ook metalen afkomstig van menselijke activiteiten voorkomen. Het metaalgehalte in de ondergrond wordt in de huidige uitspoelingsberekeningen gerelateerd aan het kleigehalte van de bodem.

De soms grote verschillen tussen metingen en schattingen van ondergrondgehalten duiden op regionale variaties in de relatie tussen klei- en metaalgehalte. De regionale verschillen in zware metalengehalten in de ondergrond worden bevestigd door een studie van Heerdink en Griffioen (2007). Deze studie toont duidelijk verschillen tussen verschillende geologische formaties die waarschijnlijk sediment-mineralogisch bepaald zijn. Landsdekkende gegevens over de zware metaalgehalten in de verschillende formaties zijn echter (nog) niet beschikbaar.

Behalve het schatten van metaalgehalten op basis van het kleigehalte van de bodem zijn er ook andere methodes om metaalgehalten te schatten. In onder andere studies van Huisman et al. (1997) en Spijker et al.

(2008) worden relaties afgeleid tussen zware metalengehaltes en het Al-gehalte van bodem. Deze studies bevestigen de grote verschillen in achtergrondgehalten tussen monsters van verschillende geologische oorsprong (eolisch, marien, fluviaal, veen).

Van gehalten naar concentraties

De eerder geschetste aanpak voor de berekening van concentraties op basis van gehalten in de vaste fase kent een aantal belangrijke beperkingen. De belangrijkste is dat alle genoemde empirische relaties (totaal → reactief; reactief → opgelost) zijn afgeleid uit voornamelijk metingen in de bovengrond (0 tot 30 cm -mv). Echter, de samenstelling van de bovengrond wijkt sterk af van die in de ondergrond. Zo wordt de binding van metalen in de bovengrond gedomineerd door binding aan organische stof, terwijl in de ondergrond het belang van de binding aan oxiden toeneemt.

Verder geldt voor de berekening van de reactieve gehalten dat zware metalen in de ondergrond kunnen voorkomen in vormen die nauwelijks of niet in de bovengrond voorkomen, zoals slecht oplosbare metaalsulfides (o.a. pyriet, zie paragraaf 4.2.1).

Tenslotte, voor de berekeningen van metaal- en DOC-concentraties geldt dat organische stof in de ondergrond vaak uit meer inert materiaal bestaat (Postma et al., 1991). Dit beïnvloedt de reactiviteit voor zware metalen van zowel de organische stof in oplossing als die in de vaste fase.

Het verdient dus aanbeveling om te onderzoeken of en in welke mate de nu gebruikte empirische relaties ook geldig zijn voor de ondergrond. Dit betekent dat geschikte (bestaande) data in de ondergrond moeten worden verzameld of dat er aanvullende metingen in de ondergrond moeten worden uitgevoerd. Vooral in het traject 2-10 m -mv zijn nauwelijks metingen beschikbaar.

Voor organische stof geldt daarnaast dat het zinvol is om de samenstelling van organische stof in de vaste fase en die van DOC (Van Zomeren en Comans, 2007) te bepalen, omdat deze samenstelling de reactiviteit van organische stof voor metaalbinding bepaalt. Hierbij kan dan een vergelijking worden gemaakt tussen de reactiviteit in de ondergrond en in de bovengrond.

4.3.3 Metaalconcentraties in het grondwater

Metaalconcentraties op basis van grondwatermetingen worden geschat met een relatief kleine dataset met metingen (Bonten et al., 2008). Op landelijke niveau zullen de gemiddelde concentraties van deze metingen waarschijnlijk goed overeenkomen met de werkelijke concentraties. Echter op regionaal niveau kunnen er grote verschillen zijn tussen de werkelijke concentraties en de concentraties zoals die in de berekeningen worden gebruikt.

Inmiddels is een veel grotere dataset met grondwatermetingen beschikbaar. Bakker en Van der Grift (2008) hebben data verzameld van de concentraties aan negentien negentien elementen in het grondwater. Deze dataset bevat gegevens van het LMG, PMG en de DINO database van TNO. Het aantal metingen in deze dataset verschilt sterk per element; grofweg zijn er drie categorieën te onderscheiden, namelijk:

- elementen met minder dan 1000 metingen: Ag, Be, Co, Mo, Sb, Ti en V;
- elementen met tussen 1000 en 10.000 metingen: Hg, Se en Sn;
- elementen met meer dan 10.000 metingen: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr en Zn.

De relevante zware metalen bevinden zich allemaal in de laatste categorie wat betekent dat deze database een goed middel is om huidige schattingen van de concentraties in het grondwater te verbeteren.

5 Conclusies

Dit onderzoek kende twee doelstellingen:

- nagaan of bij normoverschrijdingen van de concentraties van zware metalen in het oppervlaktewater ook daadwerkelijke ecologische risico's optreden;
- het in kaart brengen van de bijdrage van antropogene en natuurlijke bronnen aan de belasting van het oppervlaktewater via uitspoeling van zware metalen.

Risico's

Om na te gaan of hoge concentraties van koper en zink in het oppervlaktewater ook leiden tot daadwerkelijke ecologische risico's, zijn de kritische koper- en zinkconcentraties berekend voor 1091 watermonsters met zogenaamde 'Biotic Ligand Modellen' (BLM). Voor zink bleek dat bij concentraties boven de huidige oppervlaktewaternormen inderdaad meestal ecologische 'risico's' voorspeld worden. Dat maakt dat voor zink de huidige norm een goede indicator lijkt voor de kwaliteit van oppervlaktewater wat betreft de ecotoxicologische effecten van zink.

Voor koper echter bleken de kritische waardes, berekend met het BLM-model, veel hoger te zijn dan de huidige norm. Dit betekent dat zelfs bij een forse overschrijding van de huidige norm er voor koper nog geen sprake hoeft te zijn van ecologische risico's. In nagenoeg alle van de 1091 watermonsters werden normoverschrijdingen vastgesteld, maar werden geen ecologische risico's voorspeld. Dat betekent dat het beschermingsniveau van de huidige norm waarschijnlijk groter dan noodzakelijk is wat betreft mogelijke ecologische risico's van koper.

Bronnen

De bijdrage van natuurlijke en antropogene belasting van de bodem met zware metalen (Cd, Cu, Zn) aan de uitspoeling naar het oppervlaktewater is in kaart gebracht door een reconstructie van de historische bodembelasting en uitspoeling. Een vergelijking tussen gemeten en berekende gehalten van metalen in de bodem laat zien dat een dergelijke reconstructie een geschikte methode lijkt om achterliggende bronnen te schatten. Voor toepassing op landelijk en regionaal niveau verdient het aanbeveling om bij een vervolg ook rekening te houden met relatief oude bronnen van bodemverontreiniging zoals toemaakdekken.

De reconstructie laat zien dat gehalten van metalen in de bodem fors zijn toegenomen, waarbij bemesting de belangrijkste bron is voor koper en zink. Ondanks deze forse toename, zijn metalen van natuurlijke oorsprong nog steeds de belangrijkste bron van metaaluitspoeling in de meeste gebieden in Nederland. Dit betekent dat de meeste metalen van antropogene bronnen nog in de bodem zitten en pas op termijn zullen uitspoelen. Alleen in gebieden met hoge grondwaterstanden is de uitspoeling van zware metalen sterk toegenomen en vormen metalen afkomstig van menselijke activiteiten de belangrijkste bron van uitspoeling.

Op landelijk niveau zijn de bijdrages van antropogene en natuurlijke bronnen goed bekend. Op regionaal niveau kan de bijdrage van de ondergrond echter afwijken van het landelijk beeld: Hiervoor zijn een aantal redenen:

- In sommige zandgronden kan pyrietoxidatie door vermesting van het grondwater leiden tot een verhoogde uitspoeling van zware metalen. Dit betekent dat landbouw naast een direct belasting via zware metalen in meststoffen ook een belangrijk indirect effect heeft op de metaalbelasting van het oppervlaktewater. Pyrietoxidatie lijkt vooral in Zuid-Nederland een belangrijke rol te spelen. Aanbevolen wordt daarom om met behulp van bestaande grondwatermetingen na te gaan waar en in welke mate pyrietoxidatie leidt tot

een verhoogde metaalconcentraties in het grondwater en tot een verhoogde uitspoeling naar het oppervlaktewater. Als vervolgstap kunnen deze verhoogde metaalconcentraties gebruikt worden om de schattingen van de uitspoeling te verbeteren.

- In veengronden kan sulfaatreductie leiden tot lagere uitspoeling van zware metalen. Omdat voor veengronden nu de hoogste uitspoelingsvrachten worden berekend, wordt aanbevolen om door middel van veldonderzoek te kijken waar en wanneer sulfaatreductie precies optreedt en wat de uiteindelijke invloed op metaaluitspoeling is.
- Tenslotte zijn de metaalconcentraties in het diepere grondwater, die gebruikt worden in de huidige schattingen van de uitspoeling, afgeleid op basis van een beperkte dataset. Er is momenteel een veel grotere dataset beschikbaar voor het schatten van metaalconcentraties in het grondwater. Om de schattingen van de metaaluitspoeling op regionaal niveau te verbeteren, wordt daarom aanbevolen om opnieuw een schatting te maken van concentraties in het grondwater op basis van deze grotere dataset.

Literatuur

Biesheuvel, A.. 2002. *Werkgroep Pyriet: over het voorkomen en de afbraak van pyriet in de Nederlandse ondergrond*. Rapport ZZIW2036, Witteveen+Bos, Deventer.

Bleeker, A., 2004. *Depositie van vier zware metalen op Nederland in 2000, 2010 en 2030*. TNO rapport. TNO, p. 15.

Boers, P.C.M., H.L. Boogaard en J. Hoogeveen, 1997. *Huidige en toekomstige belasting van het oppervlaktewater met stikstof en fosfaat vanuit de landbouw : uitspoeling meststoffen uit landbouw, Watersysteemverkenningen 1996*. RIZA rapport 97.013 RIZA Lelystad, The Netherlands.

Bolt, F.J.E. van der, E.M.P.M. van Boekel, O.A. Clevering, W. van Dijk, I.E. Hoving, R.A.L. Kselik, J.J.M. de Klein, T.P. Leenders, V.G.M. Linderhof, H.T.L. Massop, H. M. Mulder et al., 2008. *Ex-ante evaluatie landbouw en KRW. Effect van voorgenomen en potentieel aanvullende maatregelen op de oppervlaktewater-kwaliteit voor nutriënten*. Alterra rapport 1687, 2008, 120 pp.

Bonten L.T.C. en J.E. Groenenberg, 2008. *Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied; Modelberekeningen ten behoeve van Emissieregistratie 2008*. Alterra-rapport 1695, Wageningen.

Bonten L.T.C. en P.F.A.M. Römkens, 2008. *Kennisbehoefte en kennisbeschikbaarheid over de rol van uitspoeling van zware metalen uit de bodem in het landelijk gebied*. Alterra-rapport 1701, Wageningen.

Bonten, L.T.C. en 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., B. van der Grift en J. Klein, 2008. *Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen tgv uitspoeling uit de bodem*. Alterra-rapport 1636, Wageningen.

Bonten, L.T.C., 2009. *Uitspoeling van zware metalen uit landbouwbodems; Toetsing van modelberekeningen middels veldmetingen*. Alterra-rapport 1883, Wageningen.

Bonten, L.T.C., J.E. Groenenberg, 2009. *Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied. Modelberekeningen voor de emissieregistratie 2009*. Alterra-rapport 1882, Wageningen.

Bonten, L.T.C., J.E. Groenenberg en P.F.A.M. Römkens, 2009. *Mogelijkheden voor maatregelen en invloed van voorgenomen beleid m.b.t. nutriënten op de uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater*. Alterra-rapport 1818, Wageningen.

Broers, H.P. en E.A. Buijs, 1997. *De herkomst van sporenmetalen en arseen in het waterwingebied Oostrum – Speurwerk naar de rol van reactief sediment bij de totstandkoming van de grondwatersamenstelling*. Rapport 97-198-A, TNO-NITG, Utrecht.

Broers, H.P., 2003. Nitraatreductie en pirietoxidatie in Nederland. *Water* 7:1-5.

- De Klijne, A., P. Groenendijk, J. Griffioen, G.L. Velthof, G. Janssen en B. Fraters, 2008. *Toetsdiepte voor nitraat. Synthese onderzoek 2008*. Rapport 690747001/2008, RIVM, Bilthoven.
- De Koning, A. en M.G. Vijver, 2006. *Biotic ligand models voor de effectmodellering van metalen in enkele Nederlandse oppervlaktewateren*. CML rapport 168, Leiden.
- De Schamphelaere K.A.C., S. Lofts, C.R. Janssen, 2005. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids, and fish in natural waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 24: 1190-1197.
- De Schamphelaere, K.A.C. en C.R. Janssen, 2006. Bioavailability models for predicting copper toxicity to freshwater green microalgae as a function of water chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 40: 4514-4522.
- De Schamphelaere, K.A.C., D.G. Heijerick, C.R. Janssen. 2002. Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Comp. Biochem. Phys. C* 133: 243-258.
- Delahaye, R., P.K.N. Fong, M.M. van Eerd, K.W. van der Hoek en C.S.M. Olsthoorn, 2003. *Emissie van zeventien zware metalen naar landbouwgrond*. Centraal Bureau voor de Statistiek, Voorburg, the Netherlands.
- Driessen J.J.M. en A.H. Roos, 1996. *Zware metalen, organische microverontreinigingen en nutriënten in dierlijke mest, compost, zuiveringsslib, grond en kunstmeststoffen*. RIKILT-DLO rapport 96.14, Wageningen.
- EU, 2005. *Voluntary Risk Assessment Report, EU risk assessment copper, draft 5*. May 2005.
- European Commission, 2008. *European Union Risk assessment Reports on Zinc and Zinc compounds, Final report, Part 1 Environment, European Chemicals Bureau, report no. R072_0805_env*.
- Groenenberg, J.E., G.F. Koopmans, R.N.J. Comans, 2010. Uncertainty analyses of the Nonideal Competitive Adsorption-Donnan Model: Effects of dissolved organic matter variability on predicted metal speciation in soil solution. *Environmental science & technology* 10.1021/es902615w.
- Groenenberg, J.E., P.F.A.M. Römkens, R.N.J. Comans, J. Luster, T. Pampura, L. Shotbolt, E. Tipping en W. de Vries, 2010. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. *European Journal of Soil Science* 61: 58-73
- Groenendijk, P., L.V. Renaud, J. Roelsma, G.M.C.M. Janssen, S. Jansen, R. Heerdink, J. Griffioen en B. van der Grift, 2009. *A new compliance checking level for nitrate in groundwater. Modelling nitrate leaching and the fate of nitrogen in the upper 5 meter of the groundwater system*. Rapport 1820, Alterra, Wageningen.
- Hassler, C.S. en K.J. Wilkinson, 2003. Failure of the biotic ligand and free ion activity models to explain zinc bioaccumulation by *Chlorella kesslerii*. *Environ. Toxicol. Chem.* 3: 620-626
- Heerdink, R. en J. Griffioen, 2007. *De associatie van sporenelementen met hoofdcomponenten in sedimentafzettingen in de ondergrond van Noord-Brabant en het noorden van Limburg*. Rapport 2007-U-R1013/A, TNO, Utrecht.
- Huerta-Diaz, M.A. en J.W. Morse, 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2681-2702.

- Huisman, D.J., F.J.H. Vermeulen, J. Baker, A. Veldkamp, S.B. Kroonenberg en G.Th. Klaver, 1997. *Journal of Geochemical Exploration* 59:163-174.
- Janes N. en R.C. Playle. 1995. Modeling silver binding to gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 14: 1847-58.
- Kroes, J.G., L.T.C. Bonten, P. Groenendijk en B. van der Grift, 2008. *Dynamische modellering van cadmium- en zinktransport in het stroomgebied van de Keersop; Bijdrage aan een grondwatermodel voor de Vlaamse en Nederlandse Kempen*. Alterra rapport 1643.
- Larsen, F. en D. Postma, 1997. Nickel mobilization in a groundwater well: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. *Environmental Science & Technology* 31:2589-2595.
- Morse, J.W., 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry* 46:1-6.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Olendrzynski, K., Anderberg, S., Bartnicki, J., Pacyna, J., Stigliani, W., 1996. Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zinc in Europe during the period 1955-1987. *Environ. Rev.* 4:300-320.
- Pacyna, E.G., J. M. Pacyna, J. Fudala, E. Strzelecka-Jastrzab, S. Hlawiczka, D. Panasiuk, S. Nitter, T. Pregger, H. Pfeiffer, R. Friedrich, 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41: 8557-8566.
- Pagenkopf, G.K., 1983. Gill surface interaction model fort race metal toxicity to fishes; role of complexation, pH and water hardness. *Environ. Sci. Technol.* 17: 342-347.
- Postma, D. en F. Larsen, 1991. Nitrate reduction in an unconfined Sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research* 27:2027-2045.
- RIVM, *Nationale Milieuverkenning 1990-2010*. Samson H.D. Tjeenk Willink. Alphen aan den Rijn, 1991.
- Römkens, P.F.A.M., H.Y. Guo, C.L. Chu, T.S. Liu, C.F. Chiang en G.F. Koopmans, 2009. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: Chemical extraction and solid-solution partitioning. *Journal of Soils and Sediments* 9: 216-228.
- Römkens, P.F.A.M., J.E. Groenenberg, L.T.C. Bonten, W. de Vries en J. Bril, 2004. *Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions*. Rapport 305, Alterra, Wageningen.
- Sauvé, S., W. Hendershot en H.E. Allen, 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology* 34:1125-1131
- Schoumans, O.F., R. Renaud, H.P. Oosterom en P. Groenendijk, 2004. *Lot van het fosfaatoverschot*. Alterra-rapport 730.5, Wageningen
- Spijker, J., P.L.A. van Vlaardingen en G. Mol, 2008. *Achtergrondconcentraties en relatie met bodemtype in de Nederlandse bodem*. Rapport 711701074, RIVM, Bilthoven.

- Tipping, E., 1998. Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aq. Geochem.* 4: 3-48.
- Tipping, E., A.J. Lawlor, S. Lofts en L. Shotbolt, 2006. Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Heavy metals. *Environmental Pollution* 141, 139-150.
- Van Beek, C.G.E.M., F.A.M. Hettinga en R. Straatman, 1989. The effects of manure spreading and acid deposition upon groundwater quality at Vierlingsbeek, the Netherlands. IAHS Publ. no. 185.
- Van Sprang, A., F.A.M. Verdonck, F. Van Assche, L. Regoli en K.A.C. De Schamphelaere, 2009. Environmental risk assessment of zinc in European freshwaters: A critical appraisal. *Science of the Total Environment* 407 (20), pp. 5373-5391
- Van Zomeren, A. en R.N.J. Comans, 2007. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental Science and Technology* 41: 6755-6761.
- Vreman, K. en G. Vos, 1987. Zware metalen in veevoeders en mest. *Meststoffen* 2/3: 29-33.
- VROM (2008) Ontwerp-Besluit Kwaliteitseisen en monitoring water, *Staatscourant*, 216.
- Weng, L., E.J.M. Temminghoff en W.H. van Riemsdijk, 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science & Technology* 35: 4436-4443.
- Willems, W.J., L.V. Renaud, H.H. Luesink, J.G. Conijn, J.G., Kroes, P. Groenendijk, O.F. Schoumans, 2008. *Verkenning milieugevolgen van het nieuwe mestbeleid: achtergrondrapport Evaluatie Meststoffenwet 2007*. Planbureau voor de Leefomgeving, Rapport 500124002. Bilthoven.
- Zhang, Y.C., C.P. Slomp, H.P. Broers, H.F. Passier en P. van Cappellen 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica* 73: 6716-6726.

Bijlage 1 Berekeningen met Biotic Ligand Model

Speciatieberekeningen

De speciatieberekeningen zijn uitgevoerd met het model WHAM Version 6.0 (Tipping, 1998). Bij deze berekeningen worden de vrije concentraties en de organische en anorganisch gecomplexeerde concentraties berekend voor elk van 1090 watermonsters. Behalve de concentraties van koper en zink zijn in de watermonsters ook de pH en de concentraties van Ca, Mg, Na, Cl en DOC bepaald. Karakteristieken van de meetgegevens zijn weergegeven in Tabel 7.

Tabel 7

Karakteristieken van de watermonsters gebruikt voor de BLM-berekeningen

	pH	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	Cl (mg/l)	DOC (mg C/l)
10-percentiel	6.5	1.3	8.0	30.8	5.5	15.0	23.0	5.6
gemiddelde	7.1	2.7	49.8	41.6	7.9	32.3	41.3	10.6
90-percentiel	7.5	4.7	110	54.3	11.0	64.0	73.4	16.0

Voor de speciatieberekeningen zijn verder nog de concentraties van sulfaat, kalium, sulfide en de alkaliniteit nodig. Voor deze ontbrekende parameters zijn de volgende aannames gedaan: $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ mg/l}$, $[\text{K}^+] = 1 \text{ mg/l}$, $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mg/l}$ en alkaliniteit = 100 mg CaCO_3/l . Verder wordt aangenomen dat DOC voor de helft uit reactief materiaal bestaat, waarvan 10% humuszuren zijn en 90% fulvozuren.

Uit de speciatieberekeningen volgt dat zink gemiddeld 18% als vrij ion voorkomt, terwijl koper slechts gemiddeld 0,027% als vrij ion voorkomt. Het meeste koper is gebonden aan opgelost organische stof (DOC).

BLM-berekeningen

- BLMs gaan uit van een aantal aannames, waaronder (De Koning en Vijver, 2006; Hassler en Wilkinson, 2003);
- het systeem is in evenwicht, dat wil zeggen dat bij opname door organismen de chemische evenwichten in de oplossing niet veranderen;
- biologische adaptatie en processen zoals excretie en interne verdeling spelen geen belangrijke rol;
- opname door voedsel is niet bepalend.

Bij toepassing van BLMs is het goed om te realiseren dat deze aannames niet altijd op hoeven gaan: de modellen dienen dan ook op de juiste manier en voor de juiste situaties te worden toegepast. Verder moet rekening gehouden worden met onzekerheden in de berekende metaalspeciatie in het oppervlaktewater, zeker in het betreffende pH traject (pH hoger dan 6,5) (Groenenberg et al., 2010). Ondanks de genoemde kanttekeningen is BLM op dit moment de benadering die het meeste recht doet aan de realiteit van locatiespecifieke effecten, en bovendien goede overeenstemming geeft met experimentele gegevens.

Om BLM's toe te passen op ecosystemen zijn de toxiciteitsgegevens van een groot aantal soorten nodig. Voor dit onderzoek zijn de gegevens uit de EU RAR gebruikt (European Commission, 2009; EU, 2005). De gegevens voor zink zijn uitgebreid met de data van Sprang et al. (2009). Voor zink zijn in de gegevens van in totaal 19 soorten gebruikt (zie Tabel 8) en voor koper 32 soorten. (zie Tabel 9)

Tabel 8

Soorten en endpoints voor BLM-berekeningen van zink

taxonomische groep	soort	endpoints
algen	P. subcapitata (groene alg)	groei
	Chlorella sp. (groenwier)	groei
weekdieren	D. polymorpha (driehoeksmossel)	mortaliteit
	P. jenkinsi (waterhorentje)	groei
schaaldieren	C. dubia (watervlo)	reproductie
	D. magna (watervlo)	reproductie
	D. longispina (watervlo)	reproductie
	H. azteca (vlokreeft)	mortaliteit, reproductie
insecten	E. virgo (eendagsvlieg)	mortaliteit
raderdieren (Rotifera)	A. fissa	populatiegroei
	B. rubens	populatiegroei
vissen	D. rerio (zebravis)	broedsel
	J. floridae (blokvisje)	groei
	P. phoxinus (elrits)	groei, mortaliteit
	P. promelas (dikkopelrits)	reproductie
	O. mykiss (regenboogforel)	mortaliteit
	S. fontinalis (bronforel)	broedsel
	S. trutta (forel)	broedsel
	C. bairdi (donderpad)	mortaliteit

Tabel 9*Soorten en endpoints voor BLM-berekeningen van koper*

taxonomische groep	soort	endpoints
algen	C. reinhardtii (groene alg)	groei
	C. vulgaris (groenwier)	groei
	P. subcapitata (groene alg)	groei
weekdieren	D. polymorpha (driehoeksmossel)	filtersnelheid
	V. iris (Amerikaanse mosselsoort)	mortaliteit
	C. decusum (zoetwaterslak)	mortaliteit
	J. plicifera (zoetwaterslak)	mortaliteit
schaaldieren	C. dubia (watervlo)	mortaliteit, reproductie
	D. magna (watervlo)	groei, mortaliteit, reproductie
	G. pulex (vlokreeft)	populatiegroei
	H. azteca (vlokreeft)	mortaliteit
vissen	C. commersoni ('white sucker', Am. karper)	groei, mortaliteit
	E. lucius (snoek)	groei, mortaliteit
	I. punctatus (kanaalmeerval)	groei, mortaliteit
	N. barbatulus (bermpje, modderkruiper)	mortaliteit
	O. mykiss (regenboogforel)	groei, mortaliteit
	O. kisutch (cohozalm)	groei, mortaliteit
	P. promelas ('fathead minnow', Am. elrits)	groei, mortaliteit, reproductie
	P. fluviatilis (baars)	groei, mortaliteit
	P. notatus ('bluntnose minnow', Am. elrits)	groei, mortaliteit
	S. fontinalis (bronforel)	groei, mortaliteit, reproductie
hogere planten	L. minor L. (klein kroos)	groei
insecten	C. riparius (dansmug)	groei
	C. magnifica (schietmot/ kokerjuffer)	levenscyclus
	P. parthenogeneticus (mug)	groei, reproductie
raderdieren (Rotifera)	B. calyciflorus	populatiegroei

Bijlage 2 Coëfficiënten voor schatten van natuurlijke achtergrondgehalten

De algemene vergelijking voor de schatting van natuurlijke gehalten is:

$$Me = a \cdot klei + b$$

In Tabel 10 zijn de waarden van de coëfficiënten a en b voor de verschillende metalen weergegeven.

Tabel 10

Regressieparameters voor schatting van natuurlijke gehalten van zware metalen in de bodem (bron: Bonten et al., 2008)

metaal	a	b	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

Bijlage 3 Coëfficiënten voor berekening gewasopname

Tabel 11

Coëfficiënten voor het berekenen van cadmiumgehalten in gewassen

	a	b (OS)	c (klei)	d (pH)	e (Me)
Gras	1.45	0	0	-0.38	1.22
Mais	0.9	0	-0.32	-0.21	1.08
Aardappels	0.97	-0.41	-0.2	-0.21	0.81
Graan	0.22	-0.33	-0.04	-0.12	0.62
Suikerbiet	1.33	0	-0.13	-0.22	0.62
Overig graan	0.22	-0.33	-0.04	-0.12	0.62

Tabel 12

Coëfficiënten voor het berekenen van kopergehalten in gewassen

	a	b (OS)	c (klei)	d (pH)	e (Me)
Gras	1.41	-0.65	0	-0.18	0.83
Mais	0.07	0	-0.11	0.06	0.19
Aardappels	0.22	0	0	-0.02	0.43
Graan	0.65	0	0	-0.03	0.16
Suikerbiet	0.73	0	0	-0.03	0.39
Overig graan	0.65	0	0	-0.03	0.16

Tabel 13

Coëfficiënten voor het berekenen van zinkgehalten in gewassen

	a	b (OS)	c (klei)	d (pH)	e (Me)
Gras	2.19	0	-0.49	-0.15	0.47
Mais	1.35	-0.14	-0.25	-0.17	0.81
Aardappels	1.23	-0.07	-0.15	-0.09	0.34
Graan	1.32	0	-0.24	-0.06	0.45
Suikerbiet	2.69	-0.71	-0.37	-0.41	1.13
Overig graan	1.32	0	-0.24	-0.06	0.45

Bijlage 4 Mediane metaalgehaltes van gewassen

Tabel 14

Mediane concentraties in overige akkerbouwgewassen (mg/kg)

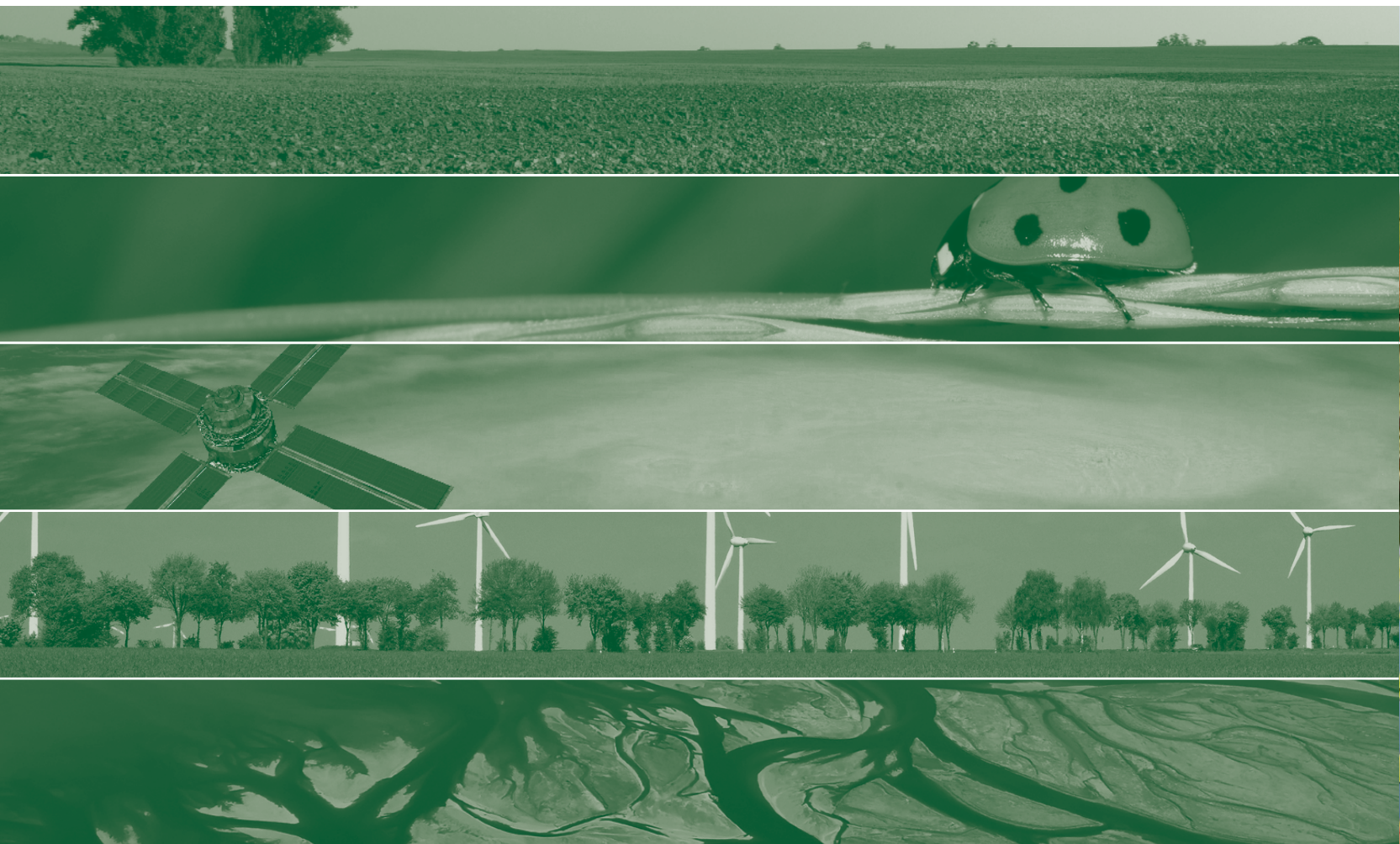
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
zand	0.34	5.9	0.7	0.63	64
klei	0.11	11.3	0.7	0.26	83
veen	0.4	8.3	0.7	1.33	79

Tabel 15

Mediane metaalconcentraties in bos en natuur (mg/kg)

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
loofbomen	0.3	10	1.0	5	10
sparren	0.3	10	1.0	5	10
dennen	0.3	10	1.0	5	10
heide	0.15	10	1.0	2	10

afkomstig uit: De Vries et al., *in prep.*



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