

# Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem

Geochemische methode voor het schatten van natuurlijke  
achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem t.b.v. de  
Risico Toolbox

G. Mol  
J. Spijker

Baselines voor de Risico Toolbox  
First Author's e-mail: [gerben.mol@wur.nl](mailto:gerben.mol@wur.nl)  
Alterra, P.O. Box 47, 6700 AA Wageningen, The Netherlands

11 december 2007



Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem



# Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem

Geochemische methode voor het schatten van natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem t.b.v. de Risico Toolbox

G. Mol  
J. Spijker

Alterra-Rapport 1460

Alterra, Wageningen, 2007

Gerben Mol, Job Spijker, 2007. *Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem*. Wageningen, Alterra–Rapport 1460. 71 blz.

Het doel van dit onderzoek was om na te gaan of een geochemisch baselinemodel bruikbaar is in de praktijk van het Nederlandse bodembeheer voor het schatten van natuurlijke achtergrondgehalten van (zware) metalen. Het baselinemodel moet geschikt zijn als verbeterde bodemtypecorrectie en het moet toepasbaar zijn op alle schaalniveaus zodat lokale normstelling voor de bodemkwaliteit mogelijk wordt. We hebben drie stappen gezet om deze vraag te beantwoorden: 1) aanvullen van een bestaande ruimtelijke database (na aanvulling bestaande uit 8 datasets), 2) afleiden van geochemische baselinemodellen voor Ni en Pb, en 3) karteren van de (gemeten) actuele en de (geschatte) natuurlijke gehalten voor Ni en Pb, en van de aanrijking van de bovengrond met beide elementen. Ten aanzien van de datasets in de database is het belangrijk te constateren dat er behoorlijke verschillen zijn qua aantal locaties, bemonsterde dieptes in het profiel, analysemethoden, en gemeten variabelen. Dit bemoeilijkt de dataverwerking, we zijn daarom vaak voor de bewerkingen uitgegaan van een of twee datasets. De geochemische baselinemodellen zijn lineaire regressiemodellen, en zijn gebaseerd op de monsters uit de C-horizont omdat we die beschouwen als model voor de onbelaste bovengrond. Uit deze regressiemodellen van Ni en Pb tegen Al blijkt dat Ni in de bovengrond niet of nauwelijks is aangerijkt terwijl Pb in de bovengrond fors is aangerijkt tot soms een factor 2 - 4. Uit de kaarten blijkt dat Ni een sterk verband vertoont met het kleigehalte van de Nederlandse bodems, dat is voor Pb veel minder duidelijk. Ook wordt duidelijk dat de aanpak m.b.v. een geochemische baselinemodel op verschillende schaalniveaus te gebruiken is. De conclusies zijn: 1) dat baselinemodellen te gebruiken zijn als alternatief voor de bodemtypecorrectie, 2) dat baselinemodellen op verschillende schaalniveaus te gebruiken zijn en dus geschikt zijn voor lokale normstelling, en 3) dat met baselinemodellen voor minerale gronden daadwerkelijke (*natuurlijke*) achtergrondgehalten kunnen worden geschat, wat aansluit bij de toegevoegd-risicobenadering uit de normstellingspraktijk. Voor organische-stofrijke gronden moet een andere aanpak worden gezocht. Naast de beschrijving van deze resultaten bevat het rapport een hoofdstuk waarin we de verwarrring proberen op te helderen rond de begrippen *achtergrondwaarde*, *totaalgehalte*, en *bodemtypecorrectie*. Bovendien lichten we de concepten *toegevoegd risico* en *geochemische baseline* toe.

Trefwoorden: zware metalen, geochemische baselinemodellen, achtergrondgehalten, normstelling bodemkwaliteit

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u gratis downloaden op de website van Alterra:  
<http://www.alterra.wur.nl/NL/publicaties+Alterra/>.

© 2007 Alterra

Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland

Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: [info@alterra.nl](mailto:info@alterra.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.

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

# Inhoudsopgave

<b>Woord vooraf</b>	<b>7</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>9</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>15</b>
1.1 Doelstelling en inperking van dit onderzoek . . . . .	16
1.2 Leeswijzer . . . . .	16
<b>2 Geochemische relaties in de bodem: enkele begrippen en concepten</b>	<b>19</b>
2.1 Begrippen . . . . .	19
2.1.1 Achtergrondwaarden . . . . .	19
2.1.2 Totaalgehalten . . . . .	21
Biobeschikbaarheid . . . . .	25
2.1.3 Bodemtypecorrectie . . . . .	25
2.2 Concepten . . . . .	27
2.2.1 Toegevoegd risico en Normstelling . . . . .	27
2.2.2 Geochemisch baseline model en Aanrijking . . . . .	29
Bodems met veel organische stof . . . . .	34
Twee deelpopulaties: achtergrond en aanrijking . . . . .	35
<b>3 Aanpak</b>	<b>37</b>
3.1 De database . . . . .	37
3.2 De geochemische baselinemodellen . . . . .	38
3.3 De kartering van achtergrondgehalten . . . . .	41
<b>4 Resultaten</b>	<b>45</b>
4.1 De database . . . . .	45
4.2 De geochemische baselinemodellen . . . . .	47
4.3 De kartering van achtergrondgehalten . . . . .	49
4.3.1 Landelijke Schaal (AW2000) . . . . .	49
4.3.2 Lokale Schaal (WALCHEREN) . . . . .	50
4.3.3 Nationale schaal vs lokale schaal . . . . .	51
<b>5 Conclusies en Aanbevelingen</b>	<b>65</b>
5.1 Conclusies . . . . .	65
5.2 Aanbevelingen . . . . .	66
<b>Bibliografie</b>	<b>69</b>





# Woord vooraf

Weinig onderwerpen verhitten de gemoederen zo als de normstelling voor de kwaliteit van milieucompartimenten. Dit geldt zeker ook voor de normstelling voor bodemkwaliteit. Toch hebben wij met veel plezier gewerkt aan het onderzoek waarvan we in dit rapport verslag doen. Dit plezier wordt met name veroorzaakt door twee aspecten van dit onderzoek.

Ten eerste blijkt het altijd weer plezierig om aan een project te werken waarin je gericht en zonder omwegen kunt toewerken naar een resultaat dat je helder voor ogen hebt. Daar was dit project een typisch voorbeeld van: we hebben een paar ideeën over de bruikbaarheid van geochemische kennis in het bodemkwaliteitsbeheer en een daarvan konden we voor een bescheiden budget uitwerken. Dat was het gebruik van geochemische baselinemodellen voor het schatten van natuurlijke achtergrondconcentraties van zware metalen en andere sporenelementen in de Nederlandse bodem. Centraal in dit idee staan twee concepten. Allereerst dat de relatie die veel sporenelementen vertonen met aluminium te gebruiken is bij het schatten van natuurlijke achtergrondconcentraties. En als tweede dat de ondergrond te gebruiken is als model voor de onbelaste bovengrond. Enfin, als u er het fijne van wilt weten zult u elders in het rapport verder moeten lezen.

Ten tweede is het leuk als blijkt dat ideeën en bevindingen uit de onderzoeksgroep waar je je promotie-onderzoek hebt gedaan langzaam maar zeker hun toepassing krijgen binnen de maatschappij. De Utrechtse onderzoeksgroep waar wij (en ook Grishja van der Veer) onze promotieonderzoeken hebben gedaan werd aangevoerd door Simon Vriend van de faculteit Aardwetenschappen en Pauline van Gaans van de faculteit Ruimtelijke Wetenschappen. Binnen deze groep is in de loop der jaren een aanpak ontstaan waarmee ruimtelijke geochemische problemen kunnen worden opgelost. Deze aanpak wordt Spatial Geochemistry genoemd en er staan 4 kennisgebieden in centraal die essentieel zijn voor het oplossen van ruimtelijke geochemische problemen, namelijk veldkennis, laboratoriumkennis, statistische kennis, en uiteraard geochemische kennis. Onze groep propageert het standpunt dat je alleen door deze kennisgebieden op zinnige wijze te combineren tot de beste oplossingen kunt komen. In dit onderzoek hebben we gebruik gemaakt van kennis over laboratoriummethoden, over robuuste statistiek, en over geochemische relaties tussen de elementen.

Ten slotte willen we alle leveranciers van data bedanken voor het ter beschikking stellen van hun data, in het bijzonder Grishja van der Veer, die ons de kersverse dataset uit zijn promotie-onderzoek leverde.

Wageningen, november 2007  
Gerben Mol en Job Spijker



# Samenvatting

## Inleiding

Het ministerie van VROM vraagt zich af of de AW2000-waarden geschikt zijn voor lokale normstelling en dus voor de Risico Toolbox die wordt ontwikkeld voor de ondersteuning daarvan. Dit lijkt niet het geval omdat voor de normstelling wordt uitgegaan van de toegevoegd risicobenadering. Daarvoor heb je natuurlijke achtergrondgehalten nodig, en dat zijn de AW2000-waarden niet. De volgende conclusies uit eerder onderzoek naar deze vraag vormen de aanleiding voor dit onderzoek.

- De AW2000-waarden houden geen verband met de toegevoegd risicobenadering die ten grondslag ligt aan het huidige normstelsel. Het zijn namelijk geen *natuurlijke* achtergrondgehalten.
- De bodemtypecorrectie op basis van humus- en lutumgehalten blijkt voor de AW2000-dataset niet goed te werken.
- Om deze beide problemen aan te pakken is behoefte aan een geochemisch baselinemodel waarmee voor de bodems in Nederland de *natuurlijke* achtergrondgehalten van anorganische contaminanten kunnen worden geschat.

## Doel

Het doel van dit onderzoek is om de volgende vraag te beantwoorden:

- Wat is een goed *geochemisch baselinemodel* dat bruikbaar is in de praktijk van het bodembeheer in Nederland?  
Goed wil in dit verband zeggen:
  1. Is het baselinemodel geschikt als verbeterde bodemtypecorrectie?
  2. Kun je met het baselinemodel op verschillende schaalniveaus (van nationaal tot lokaal) kaartbeelden maken van de natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de bodem en van de aanrijking van de bovengrond met zware metalen?

Vanwege het beperkte budget is de uitvoering beperkt tot de elementen lood (Pb) en nikkel (Ni), en tot twee schaalniveaus (Nederland en Walcheren).

## Enkele begrippen en concepten

Vanwege de verwarring die er regelmatig over ontstaat worden de volgende begrippen die regelmatig in het Nederlandse bodembeheer voorkomen, verduidelijkt: *achtergrondwaarde* (ook wel *achtergrondgehalte*), *totaalgehalte*, en *bodemtypecorrectie*. Daarnaast worden de concepten *toegevoegd risico* en *geochemische baseline* toegelicht.

### Achtergrondwaarde

De verwarring over dit begrip komt voornamelijk voort uit het feit dat de suggestie wordt gewekt dat het om een *natuurlijk* gehalte gaat terwijl het in vrijwel alle studies waarin dit begrip wordt gebruikt gaat om gehalten die zijn gemeten in ‘relatief onbelaste bodems’. We stellen in dit rapport voor om hier altijd duidelijk over te zijn door in het vervolg te spreken van *natuurlijke achtergrondwaarden* en *antropogene achtergrondwaarden*.

### Totaalgehalten

In het milieukundig bodembeheer komt het begrip totaalgehalte voor in relatie tot ten minste de volgende drie analysemethoden:

1. Koningswaterontsluiting (Aqua Regia)
2. Waterstoffluoride- of HF-ontsluiting
3. Röntgen Fluorescentie spectrometrie (XRF)

We tonen aan de hand van een dataset met bodemmonsters uit het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit waarop deze drie methoden zijn toegepast aan dat het verwarrend en onjuist is om bij al deze methoden te spreken van ‘totaalgehalten’. De drie methoden leveren namelijk voor verschillende elementen verschillende resultaten op. Voor Pb en Ni blijken de resultaten goed vergelijkbaar, maar voor Al, Cr, en Zr blijkt dat de HF-ontsluiting aanzienlijk lagere gehalten oplevert dan de XRF-meting en dat de koningswaterontsluiting nog lagere gehalten oplevert. Gehalten die dus in ieder geval niet alle drie kunnen worden gekwalificeerd als ‘totaalgehalte’. Wij pleiten er daarom voor om het begrip totaalgehalte altijd te voorzien van de analysemethode die is gebruikt.

### Bodemtypecorrectie

Omdat de metaalgehalten in de bodem sterk worden beïnvloed door het lutumgehalte en het gehalte aan organische stof worden de normen voor metalen in de Nederlandse bodem met behulp van de volgende formule gedifferentieerd naar bodemtype:

$$S_b = S_{st} * \frac{A + B * \%lutum + C * \%OM}{A + B * 25 + C * 10} \quad (1)$$

Hierbij is  $S_b$  de streefwaarde voor de te beoordelen bodem,  $S_{st}$  de streefwaarde voor de standaardbodem,  $\%lutum$  het percentage lutum in de te beoordelen bodem,  $\%OM$  het percentage organische stof in de te beoordelen bodem. A, B, en C zijn stofafhankelijke constanten. De constanten 25 en 10 zijn de respectievelijke gehalten aan lutum en organisch stof in een zogenaamde standaardbodem. De streefwaarde voor de standaardbodem is hierbij gebaseerd op de gegevens uit de onderzoeken van [Edelman \(1984\)](#), [de Bruijn en Denneman \(1992\)](#), [de Wilde et al. \(1992\)](#) en [de Wilde](#)

en Janssen (1993). Bij deze methode willen wij een paar kanttekeningen plaatsen. Ten eerste zijn de regressielijnen gebaseerd op een beperkte dataset. Het is niet helemaal duidelijk geworden, maar de belangrijkste dataset lijkt die van de Wilde et al. (1992) te zijn met 19 monsters uit de bovengrond en 6 uit de ondergrond. Ten tweede is sprake van oververtegenwoordiging van gronden met een relatief laag lutumgehalte. Ten derde is niet duidelijk of de locaties antropogeen zijn beïnvloed. Strikt genomen is dus ook niet duidelijk of hier sprake is van een *natuurlijk* achtergrondgehalte. Ten vierde betekent de keuze om de streefwaarde te baseren op het 90-percentiel van de data dat gemiddeld 10% van de waarden boven de norm uitkomt. Ook uit het AW2000-onderzoek (Lamé et al., 2004; Lamé en Nieuwenhuis, 2006) en de analyse daarvan door Spijker en Vlaardingen (2006) blijkt dat over de bodemtypecorrectie nog wel de nodige discussie mogelijk is. Om die discussie een solide basis te geven wordt in dit rapport bekeken of een *geochemisch baselinemodel* een goed alternatief is.

### **Toegevoegd risico**

In de milieunormstelling voor de bodem wordt uitgegaan van het toegevoegd-risicoconcept. Dit houdt in dat er alleen wordt uitgegaan van het risico dat wordt veroorzaakt door de antropogene toevoeging van stoffen, en niet van het risico van de natuurlijke achtergrondconcentratie. In de praktijk betekent dit dat een risiconiveau wordt bepaald op basis van ecotoxicologische gegevens. Dit niveau wordt gedefinieerd als de zogenaamde Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT). Deze MTT wordt bij de *natuurlijke* achtergrondconcentratie ( $C_b$ ) opgeteld om het Maximaal Toelaatbare Risico (MTR) te bepalen. Voor het afleiden van waarden voor het Verwaarloosbaar Risico (VR) wordt een zogenaamde Verwaarloosbare Toevoeging (VT) bij de natuurlijke achtergrondconcentratie ( $C_b$ ) opgeteld. De VT is gedefinieerd als de MTT gedeeld door 100. Het zal duidelijk zijn dat voor de zuivere toepassing van dit concept daadwerkelijke natuurlijke achtergrondgehalten nodig zijn, en niet achtergrondgehalten die zijn ontleend aan ‘relatief onbelaste gebieden’ (zoals die uit het AW2000-onderzoek).

### **Geochemische baseline**

Twee concepten liggen ten grondslag aan het geochemische baselinemodel zoals we dat in deze studie afleiden. Ten eerste de relatie die van nature bestaat tussen de bulkchemische en de sporechemische samenstelling van de mineralen. Een bekend voorbeeld hiervan is de goede relatie tussen het bulkelement Al en vele sporenelementen zoals Ni, Cr, en Pb. De concentratie van een bulkelement wordt niet gemakkelijk antropogeen beïnvloed en zal daarom nog nauwelijks afwijken van de natuurlijke concentratie. Wanneer de natuurlijke verhouding tussen het bulkelement en de sporenelementen kan worden achterhaald dan kan daarmee op basis van de bulkelementconcentratie de te verwachten natuurlijke concentratie van het sporenelement worden geschat.

Op dit punt komt het tweede concept om de hoek. We gebruiken in deze studie namelijk bodemmonsters uit de C-horizont om de natuurlijke relatie tussen Al en de sporenelementen af te leiden. Uit diverse studies blijkt dat de chemische samenstelling van de C-horizont niet of nauwelijks is beïnvloed door menselijke activiteiten, dus wij vinden dit een gerechtvaardigde keuze. Wanneer de ondergrond wel is beïnvloed dan blijkt dit vrij eenvoudig zichtbaar te worden in scatterplots. Voorbeelden van mogelijke relaties tussen Al en sporenelementen in bovengrond en ondergrond staan weergegeven in de figuren 2.6 t/m 2.10.

De geochemische baselinemodellen die we op deze manier voor Pb en Ni hebben afgeleid kunnen worden gebruikt om op basis van het Al-gehalte in de bovengrond

de natuurlijke gehalten aan Pb en Ni te schatten. Deze schattingen kunnen worden vergeleken met de daadwerkelijk in de bovengrond gemeten gehalten en daaruit kan de aanrijking voor Pb en Ni in de bovengrond worden geschat.

Dit soort geochemische baselinemodellen is tot nu toe slechts goed toepasbaar op bodems met een voornamelijk minerale samenstelling. Voor de veengronden is het bepalen van achtergrondconcentraties met dit soort modellen nog slecht onderbouwd. We richten ons in dit rapport dan ook op de minerale bodems, en niet op de veengronden.

## Aanpak

De aanpak die we hebben gevolgd bestaat uit drie stappen.

Ten eerste hebben we een zo compleet mogelijke database samengesteld met bruikbare datasets. Op basis van de volgende criteria zijn 8 datasets in de database terecht gekomen: 1) het moet een ruimtelijke dataset zijn, 2) er moeten gegevens over meerdere elementen in zitten, 3) de ruwe data moeten beschikbaar zijn, 4) er moet informatie zijn over de textuur en/of de bulkchemie van de monsters, en 5) er moet gedetailleerde informatie over de wijze van bemonstering en analyse beschikbaar zijn. De huidige database bevat 163.171 waarnemingen van zo'n 1300 locaties in Nederland.

Ten tweede hebben we m.b.v. deze database geochemische baselinemodellen geschat voor Ni en Pb. Dit hebben we gedaan met behulp van een robuuste vorm van lineaire regressie om geen te last te hebben van niet-normaal verdeelde waarnemingen en van uitschieters. Voor het afleiden van de baselinemodellen is de dataset uit het promotieonderzoek van [Van der Veer \(2006\)](#) gebruikt. Het is mogelijk om verschillende baselinemodellen af te leiden voor de zandgronden en voor de kleigronden, maar we hebben er in deze studie voor gekozen om uit te gaan van de algemene geochemische baseline voor alle gronden.

Ten derde hebben we deze modellen gebruikt om bollenkaarten te maken van de gehalten aan Ni en Pb op twee verschillende schaalniveaus (Nederland en Walcheren). We hebben kaarten gemaakt van de actuele gehalten, van de geschatte natuurlijke achtergrondgehalten, en van het verschil tussen beide (dit is feitelijk de aanrijking van de bovengrond). Voor de schaal van heel Nederland hebben we gekozen voor de dataset van het AW2000-project, voor de uitwerking voor Walcheren is gebruik gemaakt van het bodeminformatiesysteem van de gemeente Veere-Domburg.

## Resultaten

In tabel 4.1 staat een overzicht van de belangrijkste kenmerken van de datasets die onderdeel uitmaken van de database die voor dit onderzoek is samengesteld. Een paar eerste conclusies over deze datasets zijn: 1) ze zijn nogal verschillend van omvang, variërend van 25 locaties tot 358 locaties, 2) niet in alle studies zijn zowel bovengrond- als ondergrond-monsters genomen, 3) er zijn verschillende analysemethoden gebruikt, en 4) er zijn verschillende variabelensets geanalyseerd met als belangrijkste opmerking dat niet altijd Al is meegenomen. Ondanks al deze verschillen hebben we ze toch samengebracht in een database vanwege de voordelen om al deze data in een database verzameld te hebben.

De resultaten van de afleiding van het baselinemodel staan weergegeven in tabel 4.2 en in de figuren 4.1 en 4.2. Duidelijk is dat voor Ni de meeste monsters uit de bovengrond vallen binnen het 90% betrouwbaarheidsinterval van het baselinemodel (gebaseerd op de ondergrondmonsters!). Voor Pb bevindt een groot deel van de bovengrondmonsters zich boven de 95%-percentiellijn, deze monsters zijn aangerijkt met Pb.

De resultaten van de kartering van Ni en Pb staan in de figuren 4.3 t/m 4.8. Belangrijke zaken die opvallen zijn: 1) dat Ni een sterk verband vertoont met de kleirijkdom van de bodems, 2) dat Ni nauwelijks is aangerijkt, 3) dat Pb een veel minder duidelijk verband vertoont met de kleirijkdom van de bodems (er spelen dus andere factoren dan alleen kleimineralogie een rol), 4) dat Pb flink is aangerijkt in de meeste Nederlandse bodems, en 5) dat deze aanpak op verschillende schalen tot goede resultaten leidt.

## Conclusies en Aanbevelingen

De belangrijkste conclusies zijn:

1. Geochemische baselinemodellen zoals in deze studie zijn afgeleid kunnen worden gebruikt als alternatief voor de bodemtypecorrectie.
2. Geochemische baselinemodellen zoals in deze studie zijn afgeleid kunnen succesvol op verschillende schalen worden toegepast. In deze studie is dat gedaan op schaal Nederland en op schaal Walcheren. De toepassing op verschillende schalen kan wel leiden tot verschillende achtergrondconcentraties (de daadwerkelijke getallen verschillen voor verschillende bodemtypen of voor verschillende regio's), maar het uitgangspunt van de norm blijft gelijk (de achtergrondwaarde is het gehalte dat van nature aanwezig is). Dit is een prettige situatie voor de beleidspraktijk; er ontstaat flexibiliteit in de uitvoering terwijl in principe dezelfde norm wordt gehanteerd.
3. Het schatten van achtergrondconcentraties m.b.v. geochemische baselinemodellen waarbij Al wordt gebruikt als voorspeller voor de sporenelementen en waarbij de ondergrond model staat voor de onbelaste bovengrond zorgt ervoor dat deze achtergrondconcentraties te gebruiken zijn binnen de toegevoegde risicobenadering die in de normstelling wordt gebruikt.

Bij deze conclusies zijn nog enkele belangrijke kanttekeningen gemaakt over: 1) de problemen die kunnen voortkomen uit het gebruik van verschillende datasets voor het maken van een kaart, 2) de andere aanpak die vereist is voor de veengronden, en 3) de relatie tussen de *totale* gehalten waarmee in deze studie wordt gewerkt en de (bio)beschikbaarheid van de elementen.

De aanbevelingen zijn opgesplitst in beleidsaanbevelingen en onderzoeksaanbevelingen. De beleidsaanbevelingen zijn:

1. Pas de AW2000 waarden niet te rigide toe. Zij geven wel een zekere indicatie van wat in Nederlandse bodems normaal is, maar ze zijn zeker geen natuurlijke achtergrondwaarden.

2. Adviseer lokale overheden om bij de motivatie van hun eventuele wensen om afwijken van de generieke normen gebruik te maken van een methodiek zoals die in dit onderzoek is ontwikkeld en waarmee een goede inschatting kan worden gemaakt van de lokale natuurlijke achtergrondgehalten, terwijl de algemene uitgangspunten van de normstelling gelijk blijven.
3. Maak gebruik van de geochemische kennis over de relaties tussen elementen en hun ruimtelijke verdeling in Nederland bij het ontwikkelen van basiskaarten van de bodemchemie in Nederland (bijv. t.b.v. problemen rond bodemchemische kwaliteit en voedselveiligheid, uit- en afspoeling naar grond- en oppervlaktewater, en scenarioberekeningen over C-voorraden in de bodem).

De onderzoeksaanbevelingen zijn:

1. Werk de aanpak van de geochemische baselinemodellen gebaseerd op Al uit voor alle relevante elementen en differentiëer op zinnige wijze naar verschillende bodemtypes.
2. Breng de onzekerheden van deze methodiek in beeld en kwantificeer ze. Hierbij valt te denken aan de verbetering die het gevolg is van de differentiatie naar bodemtypes in Nederland. Het is wellicht zelfs aan te raden om na te gaan of regionaal onderscheiden baselinemodellen moeten worden afgeleid omdat bijvoorbeeld de zanden in Noord Brabant qua samenstelling verschillen van die in de rest van Nederland.
3. Breng in beeld wat de beleidsmatige en praktische consequenties zijn van het overstappen van een bodemtypecorrectie op basis van lutum en organische stof naar een geochemische baselinemodel op basis van Al
4. Werk een alternatieve aanpak uit voor het schatten van natuurlijke achtergrondconcentraties voor de organische-stofrijke gronden.



# Hoofdstuk 1

## Inleiding

In het kader van het ontwikkelen van een Risico-Toolbox voor de normstelling van de chemische kwaliteit van de bodem heeft het ministerie van VROM de vraag gesteld of de waarden die voor stofconcentraties worden voorgesteld in het AW2000-project (Lamé et al., 2004; Lamé en Nieuwenhuis, 2006) geschikt zijn als achtergrondwaarden in de Risico-Toolbox. Gemeenten moeten namelijk vanaf 2007 zelf hun bodemkwaliteit gaan beoordelen en ze mogen daarbij lokaal afwijken van de generieke norm als zij daarvoor goede redenen hebben. Feitelijk betekent dit dat er, naast de generieke normen die zijn voortgekomen uit het AW2000-onderzoek, behoefte is aan een methode om lokaal achtergrondwaarden te schatten.

Dit is met name van belang omdat de generieke normwaarden vooral tot doel lijken te hebben om grenswaarden aan te geven waarboven grond niet meer zomaar kan worden verplaatst omdat zij niet meer als schoon kan worden aangemerkt. Voor zulke vragen die veel in het bodembeheer voorkomen zijn dit misschien goede normwaarden. Voor het preventieve spoor van het inschatten van humane en ecotoxicologische risico's in het landelijk gebied lijken het echter niet de geëigende waarden. Hierbij wordt namelijk de *toegevoegd-risicobenadering* voorgestaan en daarbij is behoefte aan een goede, gebiedsspecifieke inschatting van de achtergrondwaarden voor de milieurelevante stoffen. Als deze achtergrondconcentraties bekend zijn kan worden uitgerekend wat de aanrijking is en alleen wanneer deze aanrijking zorgt voor een toegevoegd risico moeten maatregelen worden genomen. Zie voor een uitgebreide bespreking hiervan hoofdstuk 2 en Spijker en Vlaardingen (2006).

Belangrijke conclusies uit het onderzoek van Spijker en Vlaardingen (2006) zijn:

- De AW2000 waarden houden geen verband met de toegevoegd risico benadering die ten grondslag ligt aan het huidige normstelsel. Deze benadering gaat ervan uit dat een maximale toevoeging acceptabel is *bovenop* een natuurlijke achtergrond. In tegenstelling tot deze preventieve benadering gaat AW2000 uit van een benadering voor bodembeheer, namelijk het accepteren van de huidige toestand en daar zo goed mogelijk mee omgaan. Tijdens AW2000 is er geen poging gedaan om *natuurlijke* achtergrondwaarden te bepalen, maar werd uitgegaan van de actuele gehalten die gemeten zijn op de 100 locaties. En dit zijn gehalten die als gevolg van diffuse belasting verhoogd zijn t.o.v. het natuurlijke achtergrondgehalte. Conclusie: er is voor een degelijke normstelling volgens de toegevoegd risicobenadering een *natuurlijke achtergrondwaarde*

nodig.

- De bodemtypecorrectie op basis van humus- en lutumgehalten blijkt in de AW2000-dataset niet goed te werken. Er blijkt weinig verband tussen contaminanten en het humus- en het lutumgehalte. Conclusie: er is behoefte aan een betere bodemtypecorrectie.
- Om beide bovenstaande problemen aan te pakken is een geochemisch baselinemodel nodig waarmee voor iedere bodem in Nederland een *natuurlijk achtergrondgehalte* van de anorganische contaminanten kan worden geschat. Feitelijk vormt dit model de verbeterde bodemtypecorrectie en bovendien maakt de schatting van het natuurlijke achtergrondgehalte de toegevoegd-risicobenadering, die in de normstelling uitgangspunt is, mogelijk.

## 1.1 Doelstelling en inperking van dit onderzoek

Het onderzoek dat in dit rapport wordt besproken is een vervolg op het rapport van [Spijker en Vlaardingen \(2006\)](#) en heeft als doel een nadere bijdrage te leveren aan de discussie over achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem. De specifieke vraag die we in dit onderzoek proberen te beantwoorden is:

- Wat is een goed *geochemisch baselinemodel* dat bruikbaar is in de praktijk van het bodembeheer in Nederland?  
Goed wil in dit verband zeggen:
  1. Is het baselinemodel geschikt als verbeterde bodemtypecorrectie?
  2. Kun je met het baselinemodel op verschillende schaalniveaus (van nationaal tot lokaal) kaartbeelden maken van de natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de bodem en van de aanrijking van de bovengrond met zware metalen?

Omdat voor dit onderzoek slechts een beperkt budget beschikbaar is, beperken we ons bij het beantwoorden van deze vragen tot de zware metalen lood (Pb) en nikkel (Ni). We hebben voor deze twee metalen gekozen omdat lood antropogeen beïnvloed is en nikkel niet. Daarnaast beperken we ons tot kaartbeelden op twee schaalniveaus, een landelijke kaart (Nederland) en een regionale kaart (Walcheren).

## 1.2 Leeswijzer

Het rapport is als volgt opgebouwd. In hoofdstuk 2 bespreken we enkele begrippen en concepten die veel worden gebruikt in de praktijk van het bodembeheer en die ook voor dit onderzoek van belang zijn, maar die vaak leiden tot verwarring. Deze verwarring komt voort uit het feit dat de termen vaak onzorgvuldig worden gebruikt en daardoor inmiddels meerdere betekenissen kunnen hebben. We hopen met dit hoofdstuk wat helderheid te verschaffen. Naast deze begripsverheldering besteden we in dit hoofdstuk ook aandacht aan enkele concepten die in dit onderzoek worden gebruikt en die wellicht voor veel lezers nieuw zijn.

In hoofdstuk 3 wordt uiteengezet hoe we een en ander hebben aangepakt. We volgen daarbij een drietrapsaanpak waarbij eerst de databestanden worden verzameld, vervolgens de geochemische baselinemodellen worden ontwikkeld, en ten slotte de aanrijking wordt uitgerekend en de kaarten gemaakt. Deze drietrapsraket komt in hoofdstuk 4 terug in de vorm van de resultaten van deze drie onderdelen. In hoofdstuk 5 tenslotte volgen enkele conclusies en aanbevelingen voor het verder uitwerken van deze methodiek en de mogelijkheden tot toepassing in de praktijk van het Nederlandse bodembeheer.



## Hoofdstuk 2

# Geochemische relaties in de bodem: enkele begrippen en concepten

In de praktijk van het Nederlandse bodembeheer blijken sommige begrippen die ook voor dit onderzoek van belang zijn regelmatig tot verwarring te leiden. De begrippen die we in dit hoofdstuk nader bespreken zijn *achtergrondwaarde* (ook wel *achtergrondgehalte*), *totaalgehalte*, en *bodemtypecorrectie*. De verwarring over deze begrippen wordt veroorzaakt doordat ze vaak onzorgvuldig worden gebruikt. We proberen in dit hoofdstuk de verschillende betekenissen op systematische wijze te presenteren en we doen een poging om begrippen te definiëren met een eenduidiger betekenis of we doen suggesties voor een zorgvuldiger gebruik van de begrippen. We hopen dat hiermee de discussie over zware metalen, de Nederlandse bodem en normstelling gediend is, al was het maar door verwarring over veelgebruikte termen te voorkomen of althans te verminderen.

In het tweede deel van dit hoofdstuk zetten we een aantal geochemische concepten uiteen die van belang zijn voor het schatten van natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen. Deze concepten zijn wellicht onbekend bij veel lezers. Daarom hebben we ervoor gekozen ze niet terloops te bespreken in de hoofdstukken 3 en 4, maar om ze een aparte plaats te geven in dit hoofdstuk.

### 2.1 Begrippen

#### 2.1.1 Achtergrondwaarden

De begrippen *achtergrondwaarde* en *achtergrondgehalte* of *-concentratie* worden doorgaans onbekommerd door elkaar gebruikt alsof het synoniemen zijn. Wat ons betreft zijn *achtergrondgehalte* of *achtergrondconcentratie* zuiverder begrippen als het erom gaat concentraties van stoffen in de bodem aan te duiden, maar omdat - zeker sinds het AW2000-project - de term *achtergrondwaarde* de overhand lijkt te krijgen zullen we ons daaraan conformeren.

Het begrip *achtergrondwaarde* blijkt in de praktijk van het bodembeheer op verschillende manieren gebruikt te worden. Ten eerste is het begrip meestal gebruikt als *het concentratieniveau van stoffen in de bodems van relatief onbelaste gebieden*. Vaak wordt gerefereerd aan de studie van Edelman, een van de eerste achtergrondwaardestudies in Nederland (Edelman, 1984). Een knelpunt bij deze definitie van de achtergrondwaarde is dat de term ‘relatief onbelaste bodem’ niet is gedefiniëerd (van de Meent et al., 1990). Aangenomen wordt dat iedere bodem in Nederland wel op één of andere wijze door de mens is belast, maar dat het niveau van de belasting varieert met een groot aantal factoren zoals landgebruik, ligging en atmosferische depositie. Ook kan de belasting in de tijd veranderen waardoor de achtergrondwaarde niet constant is.

In de rapportage van AW2000 worden achtergrondwaarden, of achtergrondgehalten, als volgt gedefiniëerd: ‘*De gehalten zoals die op dit moment voorkomen in de bodem van natuur- en landbouwgronden waarvoor geldt dat er geen sprake is van belasting door lokale verontreinigingsbronnen.*’ (Lamé et al., 2004). Deze definitie van achtergrondwaarde bevat een tijdscomponent (‘op dit moment’), is beperkt door landgebruiksfactoren (‘natuur- en landbouwgronden’) en is gebonden aan verschillende ruimtelijke schaalgrootten (locaal versus regionaal). Daarnaast is de term ‘verontreinigingsbron’ niet nader gedefiniëerd; gaat het dan over (oude) industriële bronnen of bijv. over emissies vanuit landbouwactiviteiten.

In beide definities gaat het dus bij het begrip *achtergrondwaarde* niet om gehalten die een *natuurlijke achtergrond* weergeven, maar om gehalten die zijn gemeten in bodems waarvan de verwachting is dat ze aan niet al te hoge belastingen hebben blootgestaan. Juist op dit punt ontstaat veel verwarring omdat bij veel mensen het woord ‘achtergrond’ de suggestie wekt dat het om het *natuurlijke* gehalte gaat. Dit is niet zo’n gekke gedachte omdat in eerste instantie het natuurlijke gehalte ook een logische referentiewaarde is als je verontreiniging zou willen vaststellen. Omdat de gedachte in het bodembeheer tot nu toe altijd is geweest dat dit natuurlijke gehalte toch nergens in Nederland meer voorkomt en dat je het dus niet kunt vaststellen is men het begrip ‘achtergrondwaarde’ met bovenstaande definities gaan invullen.

Door Spijker en Vlaardingen (2006) zijn achtergrondwaarden als volgt gedefiniëerd:

**Natuurlijke achtergrondwaarden:** concentraties van stoffen in de bodem van een bepaald gebied die een geogene of biogene oorsprong hebben en niet anders zijn beïnvloed dan door natuurlijke processen

**Antropogene achtergrondwaarden:** concentraties van stoffen in de bodem van een bepaald gebied die veroorzaakt zijn door niet natuurlijke (antropogene) processen

**Achtergrondwaarden:** de som van de concentraties van natuurlijke achtergrondwaarden en antropogene achtergrondwaarden

In dit rapport gaan we uit van deze, meer exacte, definitie van achtergrondwaarden die is gebaseerd op het verschil tussen natuurlijke en menselijke processen (resultierend in bodembelasting) en die onafhankelijk is van landgebruik of ruimtelijke schaal.

De definitie van het begrip is dan wel onafhankelijk van de ruimtelijke schaal, de daadwerkelijk vast te stellen achtergrondwaarde - het getal, zeg maar - is wel degelijk afhankelijk van de ruimtelijke schaal waarvoor hij is vastgesteld. Een nationale

achtergrondwaarde zal anders zijn dan een regionale achtergrondwaarde van bijvoorbeeld een enkele provincie (Reimann et al., 2005). Zelfs op puntniveau is in theorie onderscheid te maken tussen natuurlijke en antropogene achtergrond. Doordat natuurlijke achtergrondwaarden afhankelijk zijn van natuurlijke processen en deze processen niet constant in de ruimte en tijd zijn, kan men strikt genomen ook niet spreken van één enkele waarde voor een gebied. De natuurlijke achtergrondwaarde vertoont een ruimtelijke variatie die ervoor zorgt dat ieder punt in een gebied feitelijk een andere achtergrondwaarde heeft (Reimann et al., 2005; Salminen en Tarvainen, 1997). In de paragrafen 2.2.2 en 4.3 gaan we hierop verder in.

### 2.1.2 Totaalgehalten

De verwarring die ontstaat bij het begrip *totaalgehalte* heeft te maken met verschillende analysemethoden waarnaar in de praktijk verwezen wordt met de term *totaalgehalte*. Voor zover wij hebben kunnen nagaan zijn er tenminste drie analysemethoden waarvan gezegd wordt dat ze ‘totaalgehalten’ opleveren. Dit zijn:

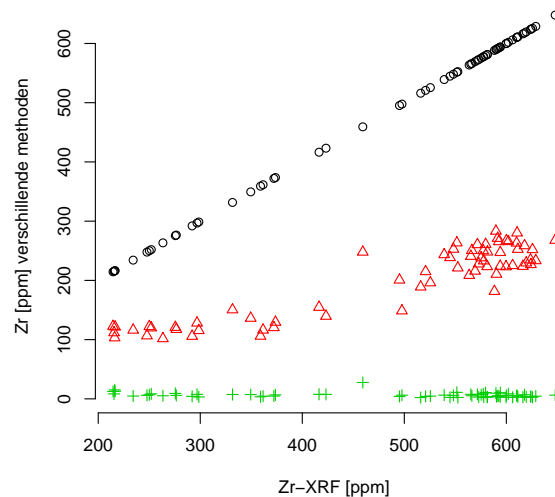
1. **Koningswater- of Aqua Regia-ontsluiting:** hierbij wordt het grondmonster grotendeels in oplossing gebracht door een oplosreactie met een 3:1-mengsel van zoutzuur en salpeterzuur (beide geconcentreerd). In de oplossing worden de gehalten gemeten. De koningswater ontsluiting is de standaard ontsluiting binnen het reguliere milieuonderzoek van bodem en grond. Ook de anorganische elementen uit AW2000 zijn voor het merendeel via de koningswater ontsluiting gemeten.
2. **HF-ontsluiting:** hierbij wordt het grondmonster nagenoeg volledig in oplossing gebracht (gedestruëerd) door een oplosreactie met een 3:1:1-mengsel van zoutzuur, salpeterzuur en waterstoffluoride. In het destryaat worden de gehalten gemeten.
3. **XRF of Röntgen Fluorescentie spectrometrie:** hierbij wordt het totale, niet gedestruëerde grondmonster als poedertablet (gemalen en samengeperst) of als glasparel (gesmolten) in de XRF gebracht en worden de gehalten direct aan het monster gemeten.

Van deze drie methoden wordt algemeen aangenomen dat de ontsluiting met koningswater het minst krachtig is en daarom voor een deel van de te meten elementen ook de laagste concentraties zal opleveren. Niet alle mineralen in het grondmonster worden door koningswater in oplossing gebracht. De HF-ontsluiting is krachtiger door de sterke corrosieve werking van waterstoffluoride in het zuurmengsel. Daarom wordt ook vaak gesproken over een destructie, de kristalroosters van het totale monsters worden volledig kapotgemaakt. Slechts enkele zware mineralen (zoals bijv. zirkoon ( $ZrSiO_4$ )) blijken deze ontsluiting deels te kunnen weerstaan. (Hierbij moet echter meteen worden opgemerkt dat de mate waarin deze mineralen weerstand kunnen bieden nogal lijkt af te hangen van de exacte uitvoering van de ontsluiting. In het voorbeeld hieronder blijkt Zr slecht ontsloten te worden door HF, maar in het onderzoek van van der Veer (mond. meded.) blijkt Zr veel beter ontsloten te worden door HF.)

Analyse met XRF spectrometrie levert echte totaalgehalten op in die zin dat direct gemeten wordt aan het monster zonder tussenkomst van oplosmiddelen. Dit kan op twee manieren. Enerzijds aan een geperste poedertablet waarbij het monster

wordt gemalen en samen met lithiumboraaat (dat wordt gebruikt als bindmiddel) tot een tablet wordt geperst. Anderzijds aan een glasparel waarbij het monster wordt gesmolten en vervolgens snel afkoelt in de vorm van een glasparel. Aan deze twee vormen waarin het monsters kan worden gebracht kan met behulp van Röntgenstraling direct worden gemeten wat de gehalten in de vaste fase zijn.

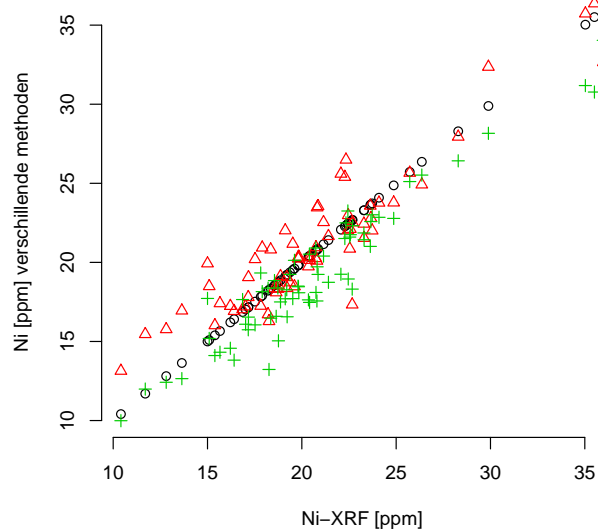
Uit een dataset die is ontleend aan het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (LMB) blijkt dat voor veel milieurelevante elementen, zoals ook Pb en Ni, de gehalten die worden bepaald met de drie verschillende methoden elkaar niet veel ontlopen (zie figuren 2.2 en 2.3). Uit deze dataset blijkt ook dat de zware mineralen inderdaad recalcitrant zijn t.o.v. zelfs de meest krachtige onstluitingsmethoden. Dit is het duidelijkst te zien aan de gehalten aan Zr in figuur 2.1. Maar ook elementen als Al en Cr (zie figuren 2.4 en 2.5) blijken dit gedrag te vertonen. Daarvan komt chroom wel degelijk op de lijst van milieurelevante metalen voor het Nederlandse bodembeleid voor.



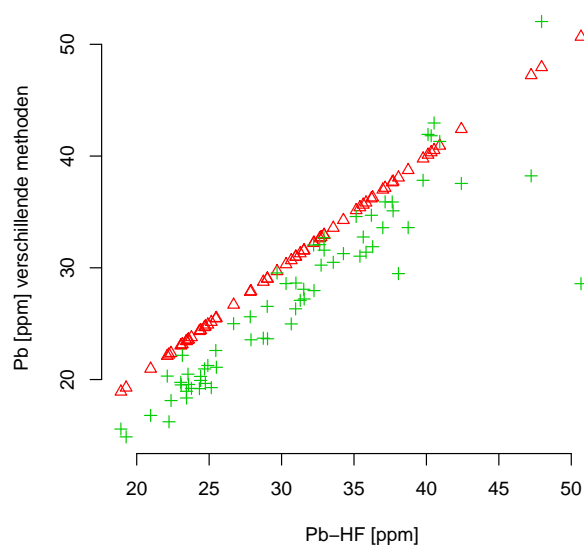
**Figuur 2.1.** Zirkoongehalte in de bodem bepaald met XRF (zwarte rondjes), HF-ontsluiting (rode driehoekjes), en Koningwaterontsluiting (groene plusjes) uitgezet tegen de bepaling met XRF.

In de praktijk van het Nederlandse bodemmilieubeleid is het gebruikelijk geworden dat louter en alleen gewerkt wordt met koningswaterontsluitingen voor het bepalen van totaalgehalten. In de aardwetenschappelijke wereld is het daarnaast ook gebruikelijk om van andere methoden gebruik te maken waarbij de XRF standaard wordt gebruikt voor het bepalen van totale concentraties in de vaste fase. Bij gewasonderzoek en bij grondonderzoek waarbij sporenelementen moeten worden gemeten in zeer lage concentraties wordt regelmatig gebruikt gemaakt de HF-ontsluiting. Gewassen vormen een lastige matrix die niet goed wordt ontsloten door koningswater en die niet bruikbaar is voor de XRF, en concentraties beneden 1 ppm zijn niet betrouwbaar te meten met de XRF-methode. De HF ontsluiting wordt bijvoorbeeld standaard gebruikt bij de analyse van gewasmonsters bij het bodemchemisch laboratorium van Wageningen Universiteit en Research centrum.

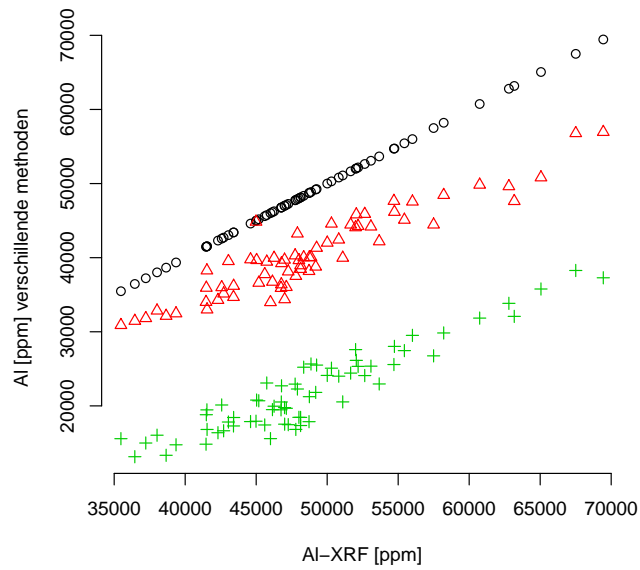




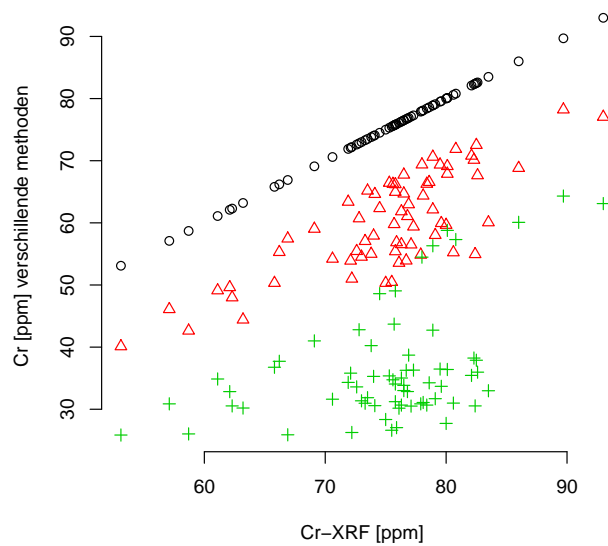
**Figuur 2.2.** Nikkelgehalte in de bodem bepaald met XRF (zwarte rondjes), HF-ontsluiting (rode driehoekjes), en Koningswaterontsluiting (groene plusjes) uitgezet tegen de bepaling met XRF.



**Figuur 2.3.** Loodgehalte in de bodem bepaald met HF-ontsluiting (rode driehoekjes) en Koningswaterontsluiting (groene plusjes) uitgezet tegen de bepaling met HF.



**Figuur 2.4.** Aluminiumgehalte in de bodem bepaald met XRF (zwarte rondjes), HF-ontsluiting (rode driehoekjes), en Koningswaterontsluiting (groene plusjes) uitgezet tegen de bepaling met XRF.



**Figuur 2.5.** Chroomgehalte in de bodem bepaald met XRF (zwarte rondjes), HF-ontsluiting (rode driehoekjes), en Koningswaterontsluiting (groene plusjes) uitgezet tegen de bepaling met XRF.

De bovenstaande methoden zijn in het algemeen standaard toepasbaar en leveren dan voor de meeste elementen goede resultaten op (zij het dat niet alle concentraties gelijk zijn aan de totaalgehalten). Dit geldt echter zeker niet voor alle elementen. Elementen als Hg en As (om er maar twee te noemen die ook op de lijst van milieurelevante stoffen staan) zijn vanwege hun specifieke chemische eigenschappen lastiger te bepalen dan vaak wordt gedacht. Zeker een vluchtig element als Hg vergt een speciale monsterbehandeling om tot goede analyseresultaten te komen. We gaan daar in dit rapport niet verder op in.

## Biobeschikbaarheid

Soms wordt het gehalte van een element in koningswater beschouwd als het totaal biobeschikbare gehalte. Dit is volgens ons een ongeschikte manier om het begrip biobeschikbaarheid te gebruiken omdat de gehalten die in koningswater ontstaan voor de meeste elementen dicht in de buurt komen van het totale gehalte in de vaste fase. Dit komt ongetwijfeld door verwerking een keer beschikbaar voor de biota, maar de termijn die daarmee gemoeid is, is dermate lang dat het voor de (beleidsmatige) bodempraktijk niet relevant is. Om iets over beschikbaarheid van elementen te zeggen moet voor veel mildere extracties worden gekozen. Dit zou kunnen variëren van een hele milde 0.01 M CaCl<sub>2</sub>-extractie tot een iets forsere extractie met bijv. 0.43 M HNO<sub>3</sub>. De eerste zou een indicatie kunnen geven van het direct beschikbare deel dat voornamelijk onder invloed van competitieve uitwisseling op het complex beschikbaar kan komen (Ca<sup>2+</sup> verdringt de kationen zoals bijvoorbeeld Pb<sup>2+</sup> op het complex zodat Pb<sup>2+</sup> in de oplossing terecht komt). De tweede zou een indicatie kunnen zijn van het op redelijke termijn beschikbare deel dat bestaat uit het uitwisselcomplex en het makkelijk oplosbare deel van de mineralen (dit zou bijv. kunnen vrijkomen onder invloed van verzuring of door een zuurder micromilieu direct rond de wortel).

Op basis van het voorgaande pleiten wij ervoor om het begrip totaalgehalten niet te gebruiken zonder de toevoeging van de analysemethode die is gebruikt om tot dit gehalte te komen.

### 2.1.3 Bodemtypecorrectie

In de Nederlandse praktijk van het beoordelen van de chemische kwaliteit van de bodem ten aanzien van een aantal milieurelevante metalen en metalloïden is het gebruikelijk om een bodemtypecorrectie toe te passen. Dit houdt in dat de gehalten die worden gehanteerd als streef- en interventiewaarden worden gedifferentieerd naar bodemtype. Dit is nodig omdat het bodemtype, en met name het gehalte aan lutum en in mindere mate organische stof, zorgen voor een grote variatie in natuurlijk voorkomende metaalgehalten. De correctie gebeurt daarom op basis van het gehalte aan organische stof en lutum volgens de volgende correctieformule:

$$S_b = S_{st} * \frac{A + B * \%lutum + C * \%OM}{A + B * 25 + C * 10} \quad (2.1)$$

Hierbij is  $S_b$  de streefwaarde voor de te beoordelen bodem,  $S_{st}$  de streefwaarde voor de standaardbodem,  $\%lutum$  het percentage lutum in de te beoordelen bodem,

%OM het percentage organische stof in de te beoordelen bodem. A, B, en C zijn stofafhankelijke constanten. De constanten 25 en 10 zijn de respectievelijke gehalten aan lutum en organisch stof in een zogenaamde standaardbodem. Uit deze correctieformule is duidelijk dat wanneer de gehalten aan lutum en organisch stof lager zijn dan in de standaardbodem er feitelijk een correctiefactor kleiner dan 1 ontstaat waarmee de streefwaarde voor de standaardbodem wordt vermenigvuldigd. Bij gehalten die hoger zijn resulteert een correctiefactor groter dan 1. Voor het berekenen van interventiewaarden worden in deze formule  $S_b$  en  $S_{st}$  vervangen door  $I_b$  en  $I_{st}$ .

De gehalten die voor de verschillende metalen en metalloïden zijn vastgesteld als streefwaarden en interventiewaarden voor de standaardbodem zijn gebaseerd op een serie onderzoeken waarin men bodemconcentraties van een aantal ‘zware’ metalen, metalloïden, non-metalen en fysische bodemparameters heeft gemeten in bodems van gebieden met een lage antropogene belasting (de Bruijn en Denneman, 1992; de Wilde et al., 1992; de Wilde en Janssen, 1993; Edelman, 1984). De concentratie van de gemeten elementen is vervolgens via meervoudige, lineaire regressie gerelateerd aan het lutum- en organische stof-gehalte. De natuurlijke achtergrondconcentratie is vervolgens vastgesteld door de regressielijn langs de afhankelijke (y-as) naar boven te verschuiven tot het niveau waarop 90 % van de waarnemingen onder de regressielijn viel. Het natuurlijke achtergrondgehalte dat overeenkomt met de zogenaamde standaardbodem (25% lutum, 10% organisch stof) wordt gebruikt voor de afleiding van de streefwaarde  $S_{st}$  (zie §2.2.1).

Bij deze methode willen wij een paar kanttekeningen plaatsen. Ten eerste zijn de regressielijnen gebaseerd op een beperkte dataset. Het is niet helemaal duidelijk geworden, maar de belangrijkste dataset lijkt die van de Wilde et al. (1992) te zijn met 19 monsters uit de bovengrond en 6 uit de ondergrond. Ten tweede is sprake van oververtegenwoordiging van gronden met een relatief laag lutumgehalte. Ten derde is niet duidelijk of de locaties antropogeen zijn beïnvloed. Strikt genomen is dus ook niet duidelijk of hier sprake is van een *natuurlijk* achtergrondgehalte. Ten vierde betekent de keuze om de streefwaarde te baseren op het 90-percentiel van de data dat gemiddeld 10% van de waarden boven de norm uitkomt.

In het zogenaamde Achtergrondwaarden 2000 project (AW2000) is op 100 locaties in relatief onbelaste gebieden opnieuw een inventarisatie uitgevoerd van de gehalten aan een heel scala aan milieu-relevante stoffen, waaronder de metalen en metalloïden (Lamé et al., 2004; Lamé en Nieuwenhuis, 2006). Een van de conclusies van de projectgroep AW2000 is dat voor anorganische elementen (metalen en metalloïden) geen goede relatie bestaat met het lutum- en het humusgehalte. Spijker en Vlaardingen (2006) hebben geconstateerd dat er inderdaad geen duidelijke relatie met humus aanwezig is, maar dat er wel degelijk een relatie is met het lutumgehalte. Deze relatie wordt verklaard vanuit de natuurlijke aanwezigheid van deze elementen in de mineralen waaruit het bodemmateriaal bestaat (zie ook §2.2.2).

Spijker en Vlaardingen (2006) constateren verder het volgende:

“Door te constateren dat de relatie van de concentraties van anorganische elementen met lutum- en humusgehalte onvoldoende is, moet men ook ervan uitgaan dat de correctie van gemeten concentraties naar een standaard bodemtype niet mogelijk is. Immers er is geconstateerd dat de theoretische onderbouwing, de regressievergelijkingen zoals vermeld in de circulaire streef- en interventiewaarden, niet op de gemeten anorganische data van AW2000 toepasbaar blijken te zijn. Ondanks het feit dat

geconstateerd is dat de bodemtypecorrectie niet voldoet, zijn binnen het AW2000-project de gemeten data gestandaardiseerd naar een standaardbodemtype. Van deze gecorrigeerde set is vervolgens het 95-percentiel bepaald. De betekenis van dit 95-percentiel in relatie tot de variatie in bodemtypes is hierdoor onduidelijk. Het resultaat van de gebruikte methodiek is dat een berekende bodemtypespecifieke normwaarde mogelijk niet representatief is voor het bodemtype. De projectgroep AW2000 merkt hier in haar rapport zelf over op dat 'De op de normwaarden door te voeren correctie voor het lutum en humus gehalte van de bodem dient op basis van de resultaten van AW2000 kritisch te worden onderzocht; waarbij zowel bijstelling van de relaties als het volledig laten vervallen van de correcties tot de potentiële mogelijkheden behoren. Wijziging van de correctie voor lutum en humus gehalte is direct van invloed op de voorgestelde normwaarden op achtergrondniveau'. Een gevolg van deze aanpak is dat de normwaarden dus op termijn herzien kunnen gaan worden."

Om de discussie over het al dan niet herzien van de normwaarden een solide inhoudelijke basis te geven wordt in dit rapport verkend of een geochemisch baselinemodel geschikt is als alternatief voor de bodemtypecorrectie voor metalen en metalloïden.

## 2.2 Concepten

### 2.2.1 Toegevoegd risico en Normstelling

Een belangrijke rol voor achtergrondwaarden ligt in de zogenaamde 'toegevoegd-risicobenadering'. Hierop zijn onder andere de streef- en interventiewaarden van de anorganische elementen gebaseerd. Bij deze benadering wordt ervoor gekozen om alleen uit te gaan van het risico dat wordt veroorzaakt door de antropogene toevoeging van stoffen, en niet van het (eventuele) risico van de natuurlijke achtergrondconcentratie (Struijs et al., 1997). Deze natuurlijke risico's worden gerekend tot onderdeel van het ecosysteem en dragen onder andere bij aan de biodiversiteit.

Er zijn drie soorten milieurisicogrenzen: het verwaarloosbaar risiconiveau (VR), het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) en het ernstig risiconiveau (ER) die elk kunnen leiden tot vaststelling van een milieukwaliteitsnorm, respectievelijk: de streefwaarde (SW), het MTR en de interventiewaarde (IW). In Nederland zijn voor het compartiment bodem alleen streefwaarden en interventiewaarden vastgesteld. Deze milieunormen hebben als doel om bescherming te bieden aan zowel mens als ecosysteem. Zij geven een beschermingsniveau aan waarbij geen onacceptabele effecten te verwachten zijn. We geven hieronder kort de essentie van de normstelling op basis van de toegevoegd risicobenadering weer, maar verwijzen voor uitgebreidere informatie naar de publicaties van (Spijker en Vlaardingen, 2006; Crommentuijn et al., 2000a,b; Traas, 2001). In de loop van 2007 zal deze systematiek worden gewijzigd in de systematiek van de Maximale Waarden (Dirven-van Breemen et al., 2007) en worden vastgelegd in het Besluit Bodemkwaliteit.

Voor het vaststellen van het MTR, in mg/kg bodem, van een van nature voorkomende stof wordt de zogenaamd 'toegevoegd-risicobenadering' gevolgd (Struijs et al., 1997). Dit betekent dat eerst een risiconiveau wordt berekend op basis van

(eco)toxicologische gegevens. Dit wordt gedefinieerd als de Maximale Toelaatbare Toevoeging (MTT, in mg/kg bodem). Vervolgens wordt dit risiconiveau opgeteld bij de natuurlijke achtergrondconcentratie ( $C_b$ , mg/kg bodem) van de stof. In formule:

$$MTR = MTT + C_b \quad (2.2)$$

Het idee hierachter is dat natuurlijke achtergrondconcentraties niet tot *ongewenste* effecten kunnen leiden. Effecten veroorzaakt door natuurlijke concentraties, al dan niet nadelig voor een organisme, worden beschouwd als een onderdeel van het natuurlijke ecosysteem en de bijbehorende biodiversiteit. De normwaarden uit AW2000 bevatten, ook al zijn ze in relatief onbelaste gebieden vastgesteld, voor een deel van de metalen een duidelijke antropogene component (Spijker en Vlaardingen, 2006). Eventuele effecten van deze antropogene invloed op het ecosysteem worden in de toegevoegd-risicobenadering als ongewenst beschouwd. Dat is ook de reden dat het gebruik van de AW2000 normwaarden als natuurlijke achtergrond ( $C_b$ ) in strijd is met de originele uitgangspunten van de toegevoegde risico aanpak. Immers, dan is niet meer duidelijk of eventuele effecten als gewenst of ongewenst beschouwd moeten worden.

In het geval dat een stof niet van nature voorkomt zal het MTR volledig uit de MTT bestaan, de achtergrondconcentratie ( $C_b$ ) uit vergelijking 2.2 is dan gelijk aan 0. In dat geval geldt  $MTR = MTT$ . Net als bij het vaststellen van een MTR waarbij sprake is van een natuurlijke achtergrondconcentratie kan ook een Verwaarloosbaar Risiconiveau (VR, in mg/kg bodem) worden vastgesteld. In de risicoanalyse wordt geen rekening wordt gehouden met onzekerheden en combinatietoxiciteit doordat organismen vaak aan meer dan één stof worden blootgesteld. Deze onzekerheden worden verdisconteerd in een onzekerheidsfactor van 100. Ook voor het VR wordt gebruik gemaakt van de toegevoegd-risicobenadering waarbij een Verwaarloosbare Toevoeging (VT, in mg/kg bodem) wordt opgeteld bij de natuurlijke achtergrondconcentratie:

$$VR = VT + C_b \quad (2.3)$$

De VT wordt via de onzekerheidsfactor uit de MTT als volgt berekend:

$$VT = \frac{MTT}{100} \quad (2.4)$$

Het VR is de uiteindelijke milieukwaliteitsdoelstelling die als basis dient voor het vaststellen van de huidige streefwaarde voor bodem. Voor het vaststellen van de achtergrondwaarden ( $C_b$ ) is gebruik gemaakt van de aanpak die is beschreven in §2.1.3. De kanttekeningen die daar gemaakt worden hebben directe doorwerking voor de betekenis van het VR. Als de achtergrondwaarden ( $C_b$ ) geen natuurlijke achtergrondwaarden zijn dan voldoet een norm die daarop gebaseerd is dus niet aan de originele uitgangspunten van de toegevoegd-risicobenadering.

## 2.2.2 Geochemisch baseline model en Aanrijking

Van oudsher heeft een belangrijk deel van de geochemie zich bezig gehouden met het opsporen van ertsen zoals bijv. bauxiet voor de productie van aluminium. In deze tak van de geochemie, de exploratie geochemie, is het van groot belang om in staat te zijn om abnormale concentraties van sommige elementen (vererfsingen) te kunnen onderscheiden van de normale variatie die deze elementen in de ondergrond vertonen. Deze normale variatie is het gevolg van de verschillende herkomsten en ontstaanswijzen van de gesteentesoorten in de bodem en de ondergrond. Deze zorgen er namelijk voor dat de diverse gesteenten een verschillende mineralensamenstelling hebben. Als gevolg hiervan varieert ook de chemische samenstelling van de gesteenten.

Deze tak van de geochemie heeft om twee redenen veel te maken met het schatten van natuurlijke achtergrondgehalten van metalen in bodems van Nederland. Ten eerste is de Nederlandse bodem ontstaan in een sedimentpakket dat bestaat uit verweringsproducten die door de rivieren zijn aangevoerd vanuit het achterland. De gesteente- en mineralensamenstelling van dit achterland bepaalt dus de chemische uitgangssamenstelling van de Nederlandse bodems. Ten tweede levert de geochemische expertise over het natuurlijk voorkomen van elementen belangrijke aanknopingspunten voor het schatten van natuurlijke achtergrondconcentraties in de Nederlandse bodems. Het model dat wordt gehanteerd om natuurlijke gehalten in bodems en gesteenten te schatten wordt een *geochemisch baselinemodel* genoemd. Op basis van zo'n geochemisch baselinemodel kan vervolgens worden bepaald of sprake is van aanrijking van de bodems met bepaalde elementen.

De mineraalsamenstelling van de bodem vormt het uitgangspunt bij een geochemisch baselinemodel voor de anorganische elementen in de bodem. Zoals reeds opgemerkt kan Nederland, afgezien van een stuk Limburg, beschouwd worden als een sedimentair bekken dat voornamelijk bestaat uit Pleistocene zanden en Holocene mariene en fluviatiele afzettingen die over het algemeen veel kleiiger zijn. Beide komen voor in combinatie met veenvorming. De mineralen in de Nederlandse sedimenten zijn verweringsproducten van primaire silicaten uit de gesteenten van het achterland (o.a. olivijnen, pyroxenen, amphibolen, veldspaten). Tijdens de vorming van het kristalrooster van deze primaire silicaten worden de geëigende bouwstenen zoals Si, O, Al, Fe, en Mg in het rooster ingebouwd. Dit zijn de zogenaamde bulkelementen omdat zij het hoofdbestanddeel uitmaken van het totale rooster. Op basis van deze hoofdsamenstelling krijgen de verschillende mineralen ook hun naam. Daarnaast wordt een hele reeks aan elementen in kleine tot zeer kleine hoeveelheden in het rooster ingebouwd. Dit zijn de zogenaamde sporenelementen (o.a. La, Dy, Pb, Ni, Hf). Dit inbouwen van sporenelementen heeft te maken met de beschikbaarheid en met de chemische verwantschap tussen de verschillende elementen in het periodiek systeem (bijv. isomorfe substitutie).

Tijdens verwerking van de primaire mineralen naar secundaire mineralen (een essentieel onderdeel van de bodemvorming) blijft de associatie tussen de hoofdbestanddelen en de sporenelementen grotendeels bestaan. Er bestaan dus in de natuurlijke chemische samenstelling van de bodem vele relaties tussen elementen. Door het bestaan van dergelijke correlaties is in het algemeen de variabiliteit van sporenelementen te verklaren uit de variabiliteit van bulkelementen. Daarbij moet wel terdege in het oog worden gehouden dat deze relaties kunnen variëren afhankelijk van vele factoren zoals de mate van verwerking, het uitgangsmateriaal, transport en sortering van het verwerende materiaal, en chemische reacties tijdens transport en sedimentatie (Teb-

bens, 1999). Daarnaast spelen de tijdschaal waarop deze factoren een rol spelen, variërend van minuten tot miljoenen jaren, en het klimaat ook een rol.

Dat betekent dat voor de verschillende bodemtypen (ontstaan onder verschillende omstandigheden) ook verschillen kunnen bestaan in de verhoudingen tussen bulk- en sporenelementchemie. Daar staat tegenover dat een aantal relaties vrijwel altijd terugkeert. Een voorbeeld hiervan is de sterke correlatie van de Ni-concentratie (sporenelement) met de Al-concentratie (bulkelement) (zie figuur 2.7). Uit diverse studies blijkt dat er voor vele sporenelementen een goede relatie bestaat met Al (Bianchini et al., 2002; Huisman et al., 1997; Mol, 2002; Sharma et al., 2000; Spijker, 2005; Sterckeman et al., 2004; Tack et al., 1997; Tebbens et al., 2000; Van der Veer, 2006; Wilcke et al., 1998). Aluminium is een belangrijke bouwsteen van de aluminium-silicaten waartoe ook klei behoort. Aluminium kan daardoor als *proxy* (schatter of voorspeller) gebruikt worden om de natuurlijke chemische samenstelling wat betreft vele sporenelementen te voorspellen. Deze constatering vormt een van de uitgangspunten van het geochemische baselinemodel.

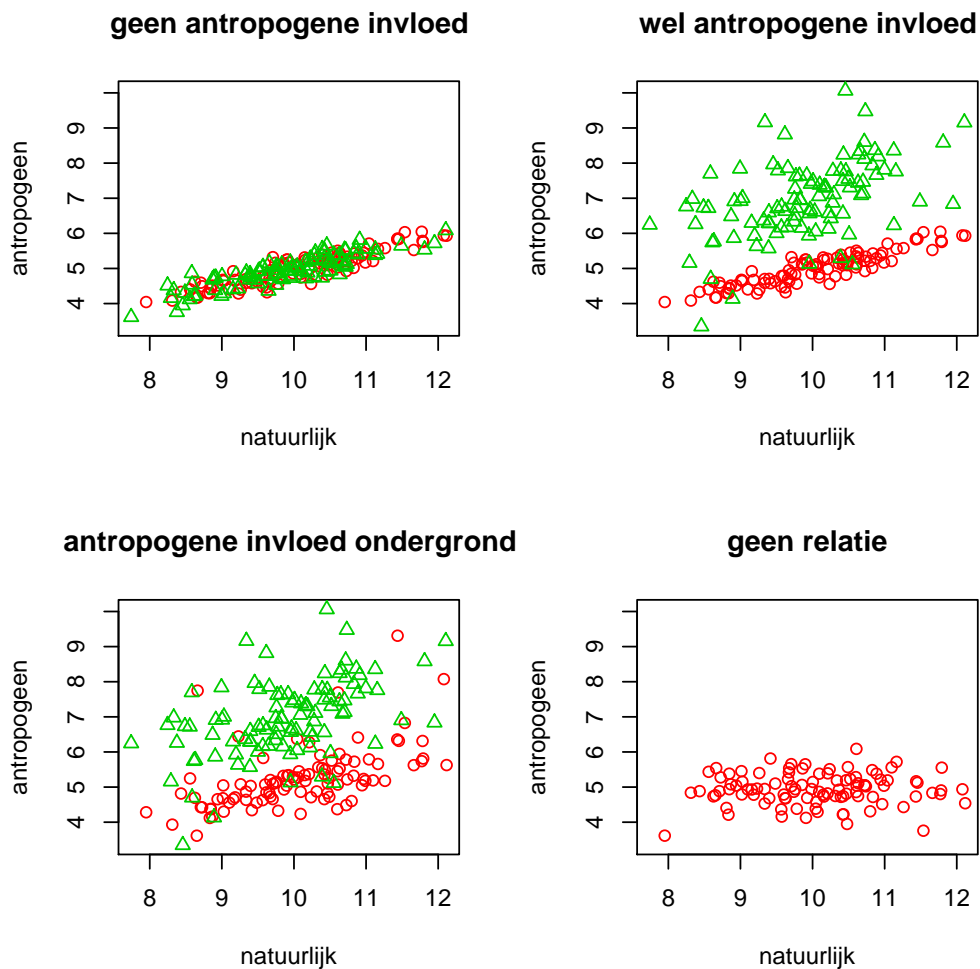
Een tweede belangrijk uitgangspunt is dat de relaties tussen Al en de sporenelementen moeten worden bepaald aan monsters die niet antropogeen zijn aangerijkt in sporenelementen. Het is uit diverse onderzoeken gebleken dat op het niveau van de bulkchemie de mens nog weinig invloed heeft gehad op de ondergrond (Blaser et al., 2000; Facchinelli et al., 2001; Shotyk et al., 2001; Spijker, 2005; Van der Veer, 2006). Dit betekent dat de bulkchemische samenstelling van de ondergrond overeenkomt met de natuurlijke samenstelling. De ondergrond kan dus gebruikt worden als model voor een door de mens onverstoord bodem. Wanneer toch sprake is van invloed van de mens op de bulkchemie van de ondergrond, dan is dat vrij eenvoudig te onderkennen. Dit maakt het mogelijk om de aanname van de ondergrond als model voor de natuurlijke samenstelling te toetsen. Dit wordt gellustreerd in figuren 2.6 t/m 2.10.

In figuur 2.6 zijn vier hypothetische verbanden tussen een natuurlijke proxy en een potentiëel antropogeen beïnvloed element weergegeven. Er wordt in deze voorbeelden uitgegaan van een homogeen bodemprofiel waarbij de bulksamenstelling van de bovengrond en de ondergrond hetzelfde is. Deze hypothetische verbanden geven een soort ideale situaties weer. Die komen in de praktijk maar zelden voor, daarom geven we in de figuren 2.7 t/m 2.10 vier concrete voorbeelden van deze verbanden gebaseerd op werkelijke data afkomstig uit de studie van Van der Veer (2006). We hebben daarbij gekozen voor elementen die zich grotendeels gedragen naar de vier hypothetische relaties uit figuur 2.6.

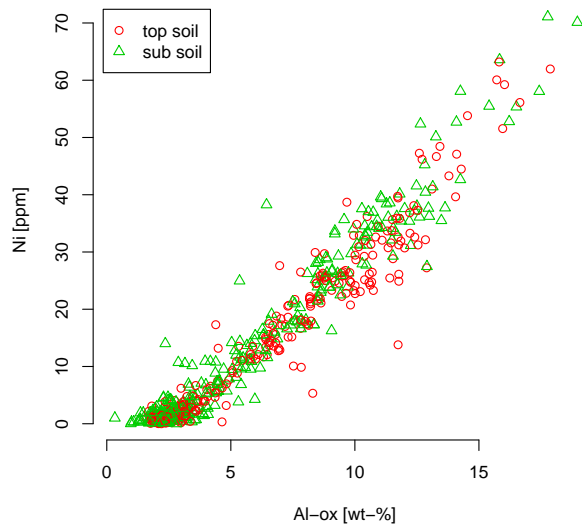
Bij de eerste hypothetische relatie is geen sprake van antropogene invloed. Er is dan geen verschil tussen de onder- en bovengrond, de puntenwolken liggen over elkaar heen. Een element dat dit patroon in grote lijnen volgt is nikkel (fig. 2.7). Als er wel antropogene invloed heeft plaatsgevonden, het tweede type verband, dan is dit zichtbaar door verhoogde concentraties in de bovengrond ten opzichte van de natuurlijke achtergrondconcentraties uit de ondergrond. Een duidelijk voorbeeld hiervan is het element lood (fig. 2.8). In dit geval ligt de puntenwolk van de bovengrond boven die van de ondergrond. In het derde geval is er tevens antropogene invloed geweest in de ondergrond. Dit is te zien aan de relatief hogere waarden van sommige monsters in de ondergrond ten opzichte van de overige waarden in de ondergrond. Dit patroon zal in de praktijk herkenbaar zijn omdat het niet waarschijnlijk is dat binnen een groot en divers gebied de gehele ondergrond in gelijke mate is aangerijkt. Een praktijkvoorbeeld hiervan is het element Mo (fig. 2.9). Dat een element als Mo ook



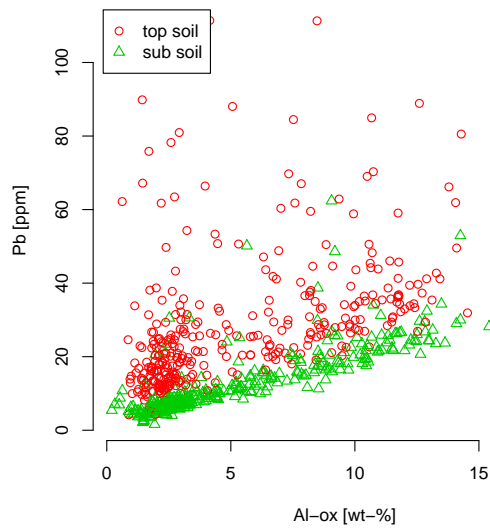
is aangerijkt in de ondergrond heeft vermoedelijk te maken met de grote mobiliteit onder uiteenlopende chemische omstandigheden. Mo is mobiel tot zeer mobiel in geoxideerde milieus onder alle pH-omstandigheden, de enige belemmeringen zijn gereduceerde omstandigheden en de aanwezigheid van carbonaat (Reimann et al., 1998; de Vos W. et al., 2006). In Nederlandse bodems spoelt het dus makkelijk naar beneden in het profiel. In het vierde voorbeeld is er geen relatie tussen de natuurlijke proxy en het antropogeen beïnvloede element. Een element dat in de praktijk grotendeels dit gedrag vertoont is calcium (fig. 2.10). Hierbij valt echter wel op dat sprake lijkt van een ondergrens aan het Ca-gehalte die verband houdt met het Al-gehalte. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat de Al-mineralen altijd voor een deel bestaan uit mineralen als Ca-veldspaat (Anorthiet) en smectiet.



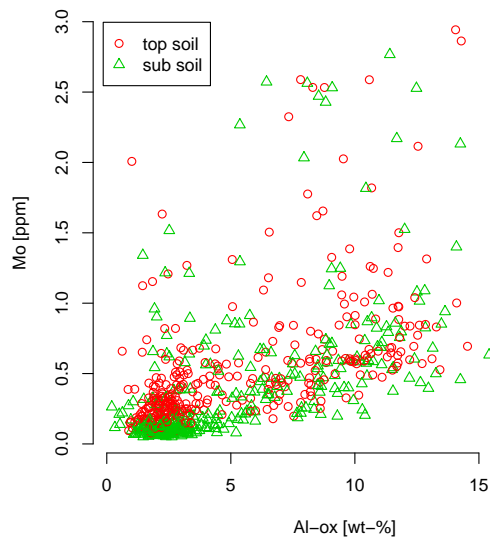
**Figuur 2.6.** Vier verschillende hypothetische verbanden tussen een natuurlijke proxy (x-as) en een al dan niet antropogeen beïnvloed element (y-as). De waarden langs de assen zijn arbitrair. Bovengrondmonsters zijn weergegeven met groene driehoekjes, ondergrondmonsters met rode rondjes.



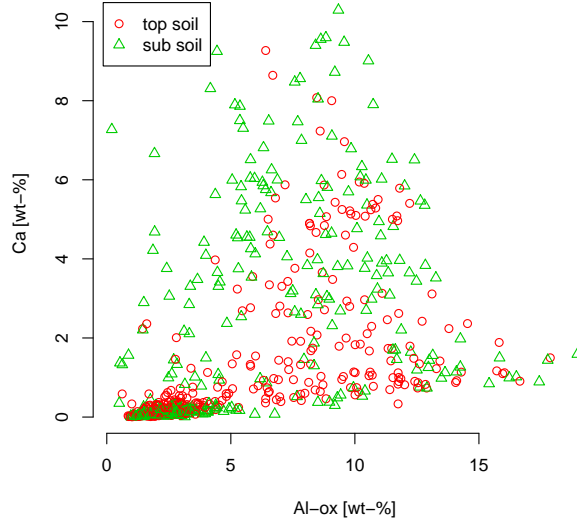
**Figuur 2.7.** *Het verband tussen Ni en Al als voorbeeld van een element dat niet antropogeen is aangerijkt. (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.)*  
Bron data: [Van der Veer \(2006\)](#)



**Figuur 2.8.** *Het verband tussen Pb en Al als voorbeeld van een element dat in de bovengrond antropogeen is aangerijkt. (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.)*  
Bron data: [Van der Veer \(2006\)](#)



**Figuur 2.9.** *Het verband tussen Mo en Al als voorbeeld van een element dat zowel in de bovengrond als in de ondergrond is aangerijkt, al dan niet antropogeen. (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.)*  
Bron data: [Van der Veer \(2006\)](#)



**Figuur 2.10.** *Het verband tussen Ca en Al als voorbeeld van een element dat geen duidelijk verband vertoont met Al (al lijkt er wel sprake van een ondergrens in het Ca gehalte die toeneemt met het Al gehalte). (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.)*  
Bron data: [Van der Veer \(2006\)](#)

Met dit concept kunnen op basis van de samenstelling van de ondergrond relaties worden afgeleid tussen Al en de sporenelementen. Met deze relatie kan vervolgens op basis van het Al-gehalte in de bovengrond worden geschat wat het te verwachten gehalte aan sporenelementen is in de bovengrond. Wanneer van sommige sporenelementen de gehalten hoger zijn dan verwacht is vermoedelijk sprake van aanrijking. Een belangrijke voorwaarde voor het toepassen van deze benadering is dat van de elementen de totale gehalten zijn gemeten. Zoals reeds in §2.1.2 is aangetoond geldt voor lang niet alle elementen, waaronder Al en Cr, dat de gehalten in een koningswaterontsluiting overeen komen met de totaalgehalten (zie figuren 2.4 en 2.5).

## **Bodems met veel organische stof**

Tevens geldt dat deze benadering voornamelijk goed werkt in minerale bodems. In bodems met hoge gehalten aan organische stof (OM) zijn de relaties minder duidelijk. Uit het onderzoek van [Van der Veer \(2006\)](#) komen een paar belangrijke fenomenen naar voren over het gedrag van organische stof in bodems.

1. Er blijkt een verband te bestaan tussen het Al-gehalte en het organische stofgehalte van bodems. Dit verband bestaat eruit dat bij een bepaald Al-gehalte een minimumgehalte aan OM in de bodem aanwezig is. Deze ondergrens in het OM-gehalte vertoont een lineair verband met het Al-gehalte. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het voorkomen van organo-kleiverbindingen in de bodem. (Het daadwerkelijk OM-gehalte kan overigens ver boven dit minimumgehalte uit stijgen.)
2. OM-rijke gronden vertonen, na correctie voor de minerale samenstelling van de bodem, aanrijking van een aantal elementen. Dit zijn vooral S, Mn, Cd, Cu, en Hg, maar ook Fe, As, Se, en Mo vertonen aanrijking, zij het wat minder prominent. Wat hierbij opvalt is dat dit voor een belangrijk deel ook de elementen zijn met een niet zo eenduidig chemisch gedrag zoals Hg, As, Se, en Mo.
3. De aanrijkingen in veen en andere OM-rijke gronden lijken vaak erg groot (denk aan de toemaakdekken), maar wanneer gecorrigeerd wordt voor het dichtheidseffect dan blijkt de aanrijking van dezelfde orde van grootte als die in minerale gronden.

Gezien het bijzondere karakter en chemische gedrag van deze bodems is het duidelijk dat voor deze OM-rijke gronden nader onderzocht moet worden hoe om te gaan met de achtergrondwaarden. Uit een literatuuroverzicht in de studie van [Van der Veer \(2006\)](#) blijkt dat organische stof op diverse manieren een bijdrage zou kunnen leveren aan de accumulatie van metalen in de bodem, en zo dus een bijdrage kan leveren aan het natuurlijke achtergrondgehalte. Algemeen wordt echter aangenomen dat deze bijdrage niet aantoonbaar is ten opzichte van de variatie in de metaalconcentraties in het minerale deel van de bodem. Nader onderzoek zal moeten aantonen of deze aanname juist is. Organisch stof is in ieder geval wel van belang voor bijvoorbeeld de biobeschikbaarheid, speciatie, aanrijkingsprocessen en mobiliteit van de metaalfraction. We zullen in dit rapport verder geen aandacht besteden aan het specifieke gedrag van OM-rijke bodems, de aandacht zal zich richten op de minerale bodems.

## **Twee deelpopulaties: achtergrond en aanrijking**

Internationaal is het concept geochemische baseline al veelvuldig beproefd. Bekende voorbeelden zijn het Global Geochemical Baseline project dat onderdeel is van het International Geological Correlation Programme (Darnley et al., 1995), het FOREGS project (de Geochemical Atlas of Europe) (Salminen et al., 2005; de Vos W. et al., 2006), en de uitgebreide Kola-studie van Reimann et al. (1998). Het gaat in deze voorbeelden vrijwel altijd om het maken van onderscheid tussen de algemene omgevingsgeochemie (en de variatie daarin) en afwijkende chemische fenomenen die het gevolg zijn van aanrijkings-, verontreinigings-, of verarmingsprocessen. Reimann et al. (2005) constateert dat het hierbij feitelijk gaat om het onderscheiden van twee populaties. De ene populatie is het gevolg van de normale geochemie van de omgeving, de andere populatie is het gevolg van unieke, locatie-specifieke processen of fenomenen. Menselijke activiteiten kunnen ook beschouwd worden als dergelijke processen die invloed hebben op de verhoudingen tussen bulk- en sporenelementchemie. Voorbeelden hiervan zijn anorganische bemesting, aanpassing van de zuurgraad door bekalking en depositie van ‘zware metalen’. In het geval van menselijke activiteiten zal het resultaat doorgaans een aangerijkte populatie zijn.



## Hoofdstuk 3

# Aanpak

Om de doelstelling van deze studie te verwezenlijken is gebruik gemaakt van een aanpak in drie stappen.

1. Ten eerste hebben we een zo compleet mogelijke database samengesteld bestaand uit de bruikbare datasets die in Nederland voorhanden zijn.
2. Ten tweede hebben we m.b.v. deze database getracht om goede geochemische baselinemodellen voor Ni en Pb af te leiden.
3. Ten derde hebben we m.b.v. de database en deze geochemische baselinemodellen kaarten gemaakt van Ni en Pb op twee verschillende schaalniveaus (landelijk en regionaal).

In de volgende paragrafen worden deze drie stappen nader toegelicht.

### 3.1 De database

Mede ten behoeve van dit project (maar bijv. ook voor het de studie van [Spijker en Vlaardingen \(2006\)](#)) is een database samengesteld die bestaat uit de gegevens uit verschillende onderzoeken die in Nederland zijn gedaan naar de chemische samenstelling van de bodem. Belangrijke criteria bij het al dan niet opnemen van datasets in de uiteindelijke database zijn:

1. Er moet een ruimtelijk aspect aan de dataset zitten. Dat betekent dat datasets uit onderzoeken die zich beperken tot een specifieke locatie of kleine regio niet worden meegenomen.
2. Er moeten gegevens in de dataset zitten over meerdere elementen, in ieder geval de milieurelevante metalen die op de lijst van het ministerie van VROM staan. Daarmee vallen alle datasets af van onderzoeken die zich richten op 1 of slechts een paar stoffen (bijv. de nutriënten).
3. Van de analysegegevens moeten de ruwe data, de ongecorrigeerde getallen, beschikbaar zijn. Getallen gecorrigeerd voor standaardbodem, genormaliseerd naar streefwaarde etc. zijn niet opgenomen.

4. Naast informatie over de specifieke elementen die aan een norm getoetst moeten worden, moet ook informatie over de bodemtextuur en/of de bulkchemie (Al) in de dataset aanwezig zijn.
5. De bemonstering, de analyse en eventuele bewerking van de data moeten in detail beschreven zijn.

Op basis van deze criteria zijn de volgende datasets opgenomen in de database voor deze studie:

- Achtergrondwaarden 2000 ([Lamé et al., 2004](#))
- Achtergrondgehalten van stoffen in de bodem ([Edelman, 1984](#))
- Gegevens die ten grondslag liggen aan de huidige streefwaarden ([de Bruijn en Denneman, 1992](#); [de Wilde en Janssen, 1993](#))
- Landelijk Meetnet Bodem (LMB/RIVM)
- Geochemische kartering Zeeland ([Spijker, 2005](#))
- Geochemische karakterisatie Pleistocene zanden ([Mol, 2002](#))
- Geochemisch studie Noord Brabant (onpubliceerd)
- Geochemische kartering van Nederland ([Van der Veer, 2006](#))

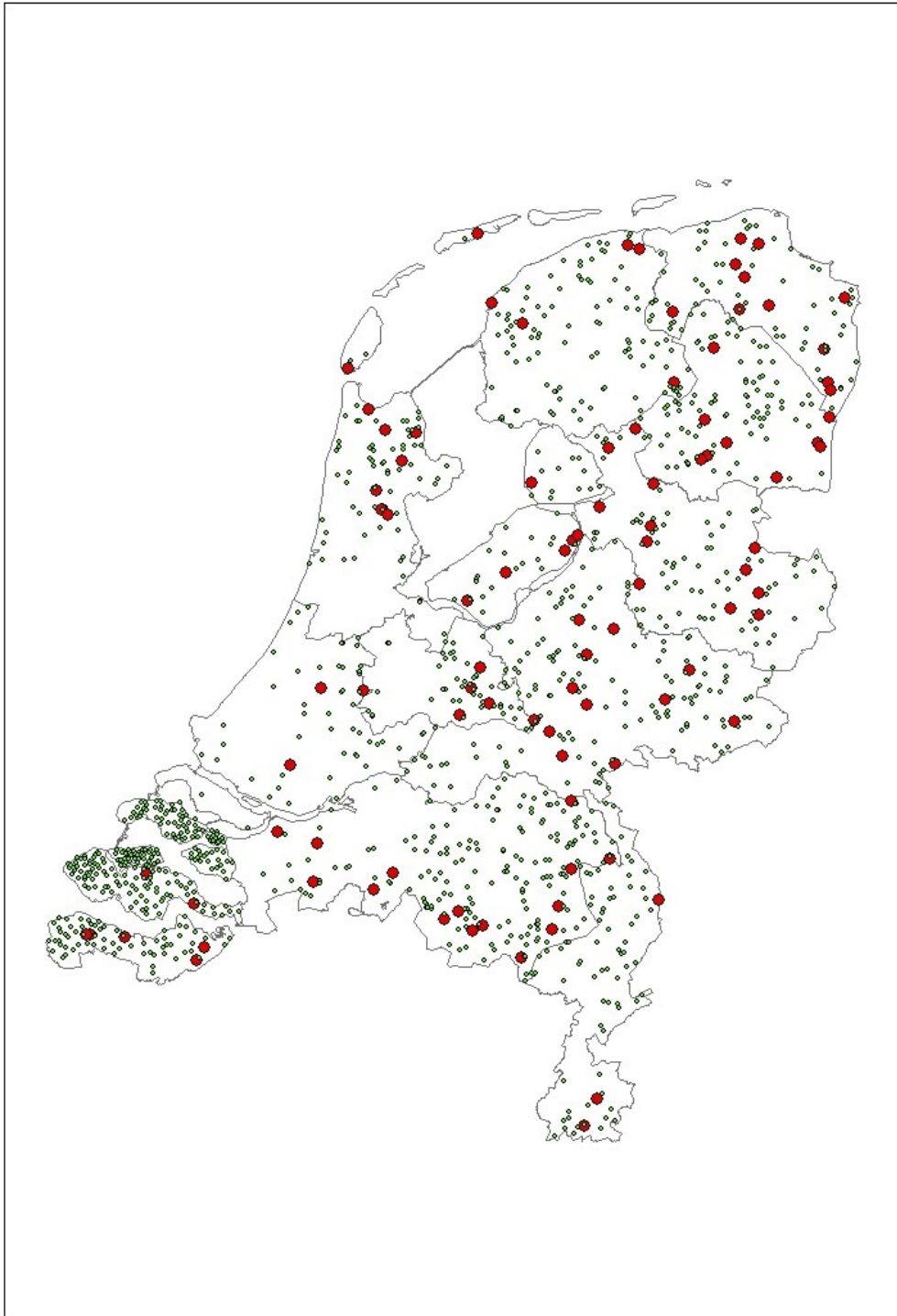
De database bevat daarmee op dit moment 163.171 meetwaarden van ca 1300 locaties in Nederland (zie figuur 3.1). De database is zo opgezet dat gemakkelijk kan worden geselecteerd op aspecten als deeldataset, toegepaste meettechniek, en regio of locatie (x- en y-coördinaten). Bovendien kan de database makkelijk worden uitgebreid als zich nieuwe datasets aandienen die aan de criteria voldoen.

## 3.2 De geochemische baselinemodellen

Zoals in §2.2.2 is uiteengezet dient een geochemische baselinemodel om de normale chemische situatie van de bodem en de variatie daarin te modelleren. Aan de hand van dit model kunnen vervolgens afwijkingen worden vastgesteld. We zijn in deze studie voornamelijk geïnteresseerd in afwijkingen in de concentraties van metalen en metalloïden in de bodem, in dit rapport specifiek uitgewerkt voor Ni en Pb. Zoals ook in §2.2.2 werd geconstateerd is het mogelijk om voor de meeste sporenelementen en relatie vast te stellen met een hoofdelement zoals bijv. Al. Op basis van de correlaties tussen het hoofdelement Al en de sporenelementen Ni en Pb zullen we in dit rapport een geochemisch baselinemodel ontwikkelen.

Om de natuurlijke relatie tussen Al en de sporenelementen te achterhalen moeten we gebruik maken van monsters die niet antropogeen beïnvloed zijn. Daarvoor gebruiken we de monsters uit het moedermateriaal of de C-horizont van het bodemprofiel (doorgaans afkomstig van een diepte om en nabij 1 m-mv). We kwantificeren deze relatie m.b.v. regressie-analyse. Het regressiemodel dat we daarbij hanteren heeft de volgende vorm:





**Figuur 3.1.** *Overzicht van locaties die zijn opgenomen in de database. Rode cirkels geven de AW2000-locaties weer.*

$$C_{Me} = C_{Al} * a + b + \varepsilon \quad (3.1)$$

Daarin is  $C_{Me}$  de concentratie van het te schatten metaal (in dit rapport Ni of Pb), en  $C_{Al}$  de Al-concentratie. De parameters  $a$  en  $b$  zijn regressieparameters die volgen uit de analyse,  $\varepsilon$  is de regressiefout. De regressiefout geeft de spreiding of bandbreedte van de uitkomst aan. Dit betekent dat, wanneer je het model gaat gebruiken om metaalconcentraties te voorspellen, bij een zeker gehalte aan Al in de bodem op basis van dit regressiemodel niet één waarde voor het metaal in kwestie hoort, maar een range aan meest waarschijnlijke concentraties.

Voor (geo)chemische bodemdata geldt dat deze vaak zogenaamde uitbijters vertonen, sterk afwijkende waarden ten opzichte van het merendeel van de gegevens. Daarnaast volgt de statistische verdeling zelden een zuiver normale of log-normale verdeling. Hierdoor leidt een standaard lineaire regressie vaak tot verkeerde of onbetrouwbare uitkomsten. Voor het afleiden van de natuurlijke achtergrondwaarden is daarom gekozen voor een zogenaamde robuuste lineaire regressie (Leroy en Rousseau, 1986). Deze regressieanalyse is niet gevoelig voor relatief hogere waarden en afwijkende statistische verdelingen. De regressiemethode levert ook prestatiekenmerken waarmee getest kan worden of het regressiemodel statistisch relevant is. Ook bij robuuste regressie wordt de onzekerheid van de onafhankelijke, in dit geval Al, verwaarloosd ten opzichte van de de totale variabiliteit.

Vergelijking 3.1 kan fungeren als een geochemisch baselinemodel op basis waarvan referentiewaarden voor de metalen Ni en Pb in de bodem kunnen worden afgeleid. Die referentiewaarden vormen het uitgangspunt van de beoordeling van de daadwerkelijk gemeten gehalten in de bodem. Er kan dan worden bepaald of sprake is van een verhoogd gehalte of niet, en de eventuele aanrijking kan worden gekwantificeerd door het verschil uit te rekenen tussen de te verwachten concentratie op basis van het regressiemodel en de daadwerkelijk gemeten waarde. Dit is in principe mogelijk voor iedere locatie in het gebied waarvoor de relatie geldt. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat deze relaties soms gebiedsspecifiek zijn. Er moet dus altijd worden nagegaan of het geochemisch baselinemodel toepasbaar is in het onderzoeksgebied.

Met behulp van het geochemisch baselinemodel kan dus worden vastgesteld of waarden van contaminanten in de bovengrond verhoogd zijn ten opzichte van de natuurlijke achtergrond. In principe kan men dan spreken van vervuiling. Deze verhoging hoeft echter nog niet te leiden tot ecologische of humane risico's of tot overschrijding van bestaande normen zoals de streefwaarde. Daarom geven wij er de voorkeur aan om een verhoging ten opzichte van de natuurlijke achtergrond te omschrijven met het neutrale woord *aanrijking*. Dat beschrijft immers wat er gebeurd is, een deel van de bodem is aangerijkt met bepaalde stoffen, en er wordt geen waarde-oordeel aan gekoppeld.

Tot slot van deze paragraaf nog een paar opmerkingen over het ontbreken van het organische stofgehalte in het geochemisch baselinemodel. Dit in tegenstelling tot wat gebruikelijk is bij de bodemtypecorrectie (zie §2.1.3. Er zijn een aantal redenen om het OM-gehalte niet mee te nemen in het baseline-model. Ten eerste gebruiken we in dit rapport voor het bepalen van de baseline totaalgehalten van de elementen die met XRF bepaald zijn. Dit zijn de 'echte' totaalgehalten (zie §2.1.2 en de bijdrage die OM daaraan levert is erg klein. Daarom wordt het regressiemodel niet beter door OM als verklarende variabele mee te nemen. Ten tweede blijkt uit het onderzoek van Van der Veer (2006) dat OM slechts voor een beperkt aantal sporenelementen

een bijdrage levert aan de aanrijking van de bodem. Dit zijn van de milieurelevante stoffen die VROM hanteert slechts Cd, Cu, Hg en in mindere mate As. De stoffen die we in deze studie bekijken, Ni en Pb, vertonen geen aanrijkgedrag als gevolg van OM. Doordat het model uitgaat van een concentratie per massa bodem (mg/kg) is het niet noodzakelijk om te corrigeren voor dichtheid. Voor de dichtheidscorrectie wordt van OM gebruikt omdat bodems met hoge OM gehalten een lagere dichtheid hebben.

### 3.3 De kartering van achtergrondgehalten

Zoals in §3.2 opgemerkt, is met behulp van het baselinemodel op iedere locatie een te verwachten natuurlijk gehalte aan Ni en Pb te berekenen. Meestal wil men dit echter voor een heel gebied weten, bijv. voor heel Nederland of voor een bepaalde regio. Het is dan gebruikelijk om met kaarten te werken. Ook in deze studie hebben we kaarten gemaakt van het Ni- en Pb-gehalte in de bodem. We hebben zowel kaarten gemaakt van het daadwerkelijk gemeten gehalte als kaarten van het natuurlijk achtergrondgehalte geschat op basis van het geochemisch baselinemodel. Door deze twee kaarten te vergelijken is na te gaan of er ruimtelijke patronen zijn in de aanrijking.

Een belangrijk uitgangspunt voor de toepassing van een methode in het beleid van de overheid is dat de methode universeel toepasbaar is in Nederland. Dit betekent niet noodzakelijkerwijs dat overal in Nederland dezelfde getalswaarden als normen moeten gelden voor bijv. de gehalten aan metalen in de bodem, maar wel dat de methode op basis waarvan deze getalswaarden worden vastgesteld overal kan worden gebruikt. Wij hebben altijd de indruk gehad dat een geochemisch baselinemodel overal in Nederland en ook op alle schaalniveaus (van nationaal tot lokaal) toepasbaar is. Met wellicht als enige uitzondering de veengronden. We zullen dit idee toetsen door kaarten te maken op 2 schaalniveaus, voor heel Nederland en voor Walcheren, Provincie Zeeland.

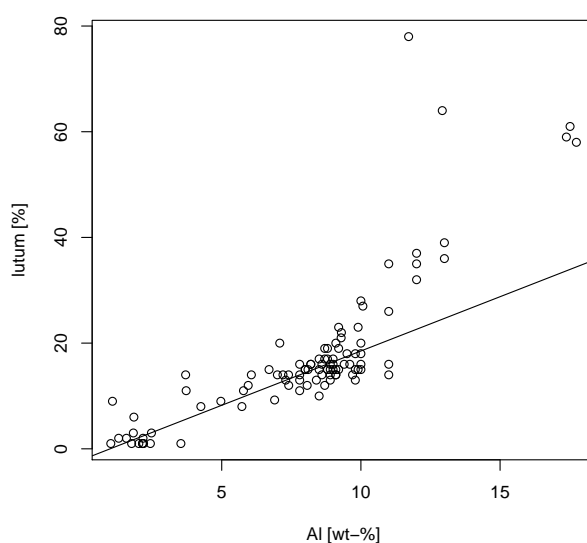
Voor de schaal van heel Nederland hebben we gekozen voor de dataset van het AW2000 project. In het AW2000 project is 100 op locaties de bodem bemonsterd en geanalyseerd op een groot aantal componenten en stoffen, waaronder Ni en Pb. De monsterlocaties zijn zo gekozen dat er geen aanwijsbare puntbronnen voor verontreiniging aanwezig waren. Dit heeft erin geresulteerd dat de locaties voornamelijk in landbouw- en natuurgebieden lagen. Deze gebieden zijn door diffuse verontreiniging uit bijvoorbeeld atmosfeer en landbouw beïnvloed.

Als uitwerking op lokale schaal is gekozen voor Walcheren. De gemeente Veere-Domburg heeft hiervoor de informatie uit hun bodeminformatiesysteem beschikbaar gesteld. Alleen de locaties uit het landelijk gebied zijn gekozen voor de constructie van de kaart. Tussen deze gegevens vallen ook een groot aantal locaties uit een onderzoek naar wegbermen. Doordat onderscheid tussen landelijk gebied en wegbermen niet direct mogelijk was, zijn ook de wegbermen tot het landelijk gebied gerekend.

Voor beide datasets is gebruik gemaakt van een algemene baseline voor alle bodemtypes, die is afgeleid op basis gegevens uit de dataset van [Van der Veer \(2006\)](#). Het is mogelijk om bij het bepalen van een geochemisch baselinemodel onderscheid te maken tussen bodemtypes zoals zand of klei. Voor Walcheren is de baseline voor

mariene klei wellicht meer van toepassing. Echter in deze pilot studie hebben we gekozen om dezelfde (algemene) baseline toe te passen op verschillende schalen.

Omdat beide datasets geen Al bevatten is deze parameter vervangen door lutum, hiervoor is de baseline omgerekend op basis van de relatie tussen Al en lutum. Deze relatie ( $r^2=0.66$ ) is gebaseerd op de gegevens van [Edelman \(1984\)](#) en op gegevens uit een ongepubliceerde dataset van het landelijk meetnet bodem en staat weergegeven in figuur 3.2. Hieruit blijkt dat bij lutumgehalten kleiner dan 20% (of Al-gehalten kleiner dan 12%) een goed, lineair verband bestaat. Boven die grens wordt dit verband minder goed. De gegevens om dit verband mee te bepalen waren te beperkt om goede uitspraken te doen over verschillen tussen bodemtypes; we konden geen aparte verbanden afleiden voor bijvoorbeeld zandgronden en rivier- en zeekleigronden.



**Figuur 3.2.** *Het verband tussen Al en lutum in de Nederlandse bodem.*

Ook is een correctie uitgevoerd voor het feit dat de baseline is afgeleid op basis van totaal gehalten, terwijl de data uit de gebruikte datasets afkomstig zijn van een analyse na koningswaterontsluiting. Deze verbanden zijn gebaseerd op gegevens uit een ongepubliceerde dataset van het landelijk meetnet bodem. In de figuren 2.2 en 2.3 in §2.1.2 zijn deze verbanden te zien. Zoals daar reeds opgemerkt zijn deze relaties voor Ni ( $r^2=0.90$ ) en Pb ( $r^2=0.94$ ) goed.

Voor beide datasets is voor iedere locatie de gemeten waarden, de geschatte natuurlijke waarde en de geschatte aanrijking in kaart gebracht. De gemeten waarde is die waarde die gerapporteerd is in de datasets en betreft de actuele concentratie van Ni en Pb in de bovengrond (ca. 0-50cm-mv) op het moment van bemonsteren. De natuurlijke waarde is afgeleid met behulp van het baseline model en geeft de geschatte natuurlijke concentratie van Pb en Ni in de bovengrond. Bij deze schatting is onzekerheid van de baseline ( $\varepsilon$ ) meegenomen door deze op te tellen bij de geschatte natuurlijke achtergrond. Dit is de concentratie zoals deze verwacht kan worden als er geen antropogene/diffuse beïnvloeding zou zijn geweest. In de figuren 4.1 en 4.2

wordt deze concentratie weergegeven door de bovenste stippellijn. De aanrijking is uitgerekend als de (gemeten) actuele waarde minus de (geschatte) natuurlijke waarde. Deze waarde geeft aan wat de (geschatte) verhoging van de concentratie is door de diffuse bronnen van Pb en Ni, de zogenaamde aanrijking.

De waarden zijn in de kaart weergegeven als bollen. De grootte van de bol geeft de hoogte van de waarde aan. De grootte-verdeling van de bollen is gebaseerd op de statistische distributie van de waarden. Als ondergrond voor de kaart wordt een geïnterpoleerd beeld van het kleigehalte in Nederland gebruikt.



## Hoofdstuk 4

# Resultaten

Bij de bespreking van de resultaten volgen we de driedeling uit het vorige hoofdstuk.

1. Ten eerste geven we wat kengetallen van de datasets waaruit de database is samengesteld.
2. Ten tweede bespreken we de resultaten van de geochemische baselinemodellen voor Ni en Pb.
3. Ten derde bespreken we de kaartbeelden van Ni en Pb die we hebben gemaakt m.b.v. de database en de geochemische baselinemodellen.

### 4.1 De database

In tabel 4.1 staat een overzicht van de belangrijkste kenmerken van de datasets die onderdeel uitmaken van de database die voor dit onderzoek is samengesteld. Voor de meest datasets geldt dat nog wel meer analyses zijn gedaan, maar die zijn niet opgenomen in de database voor dit onderzoek omdat ze daarvoor niet van belang zijn.

Door het samenvoegen van deze acht datasets bestaat de totale database uit gegevens van zo'n 1300 locaties, in totaal 163.171 meetwaarden. Er kunnen een paar opmerkingen over de verschillen en overeenkomsten tussen de datasets worden gemaakt. Ten eerste valt op dat ze nogal verschillend van omvang zijn. Dit heeft voornamelijk te maken met de doelstellingen van de verschillende studies te maken en de budgetten die daarvoor beschikbaar waren. Zo zijn er in het AW2000-onderzoek maar 100 locaties bemonsterd. Dit lijkt weinig voor een studie die heel Nederland betreft, maar het budget is voor een belangrijk deel ingezet om aan de monsters zeer veel variabelen te meten. In recente geochemische studies zoals die van [Spijker \(2005\)](#) en [Van der Veer \(2006\)](#) zijn veel meer locaties opgenomen. Dit heeft te maken met het feit dat in deze studies het ruimtelijke aspect centraal staat, men wil weten hoe het zit met de ruimtelijke verdeling van de (geo)chemische eigenschappen van de bodem.

Ten tweede valt op dat niet in alle studies monsters uit zowel de boven als de ondergrond van het bodemprofiel zijn genomen. In de studie van [Edelman \(1984\)](#),

**Tabel 4.1.** *Belangrijke kenmerken van de deeldatasets uit de database.*

Dataset	Aantal locaties	Boven & Onder	Analysemethoden	Variabelen
AW2000	100	B & O	Aqua Regia Overige	Ag,Al,As,Ba,Be,Ca,Cd, Co,Cr,Cu,Fe,Mo,Ni,Pb, Sb,Se,Sn,Tl,V,Zn Hg, OM
Edelman1984	40	B	INAA	Al, As, Ba, Br, Ce, Cl, Co,Cr,Cs,Eu,Fe,Hf,I, K,La,Lu,Mg,Mn,Na,Rb, Sb,Sc,Si,Sm,Ta,Tb,Th, Ti,U,V,Yb,Zn,Zr
Streefwaarden1992	25	B	Aqua Regia Overig	As,Ba,Ca,Cd,Co,Cr,Cu, Mo,Ni,Pb,Sb,Se,Sn,V,Zn Hg, OM
LMB	347	B	Aqua Regia Overig	Cd,Cr,Cu,Fe,Ni,Pb,Zn Hg, OM
Spijker2005	264	B & O	Aqua Regia XRF	As,Ba,Cd,Cr,Cu,Mo,Ni, Sb,Se,Sn,Zn Al,Ba,Ca,Cr,Cu,Fe,K, Na,Ni,Pb,Sn,V,Zn
Mol2002	92	B & O	XRF	Al,Ba,Ca,Cr,Cu,Fe,K, Na,Ni,Pb,Sn,V,Zn
Kanen1998	97	B & O	Aqua Regia XRF	Ag,As,Ba,Cd,Co,Cu,Mo, Ni,Pb,Sb,Se,Sn,Zn Al,Ba,Cr,Cu,Fe,K,Na, Ni,Pb,V,Zn
vanderVeer2006	358	B & O	HF-ontsluiting XRF Overig	As,Be,Cd,Mo,Sb,Se,Sn,Tl Al,Ba,Ca,Cr,Cu,Fe,K, Na,Ni,Pb,V,Zn Hg, OM

waarop ook de huidige bodemnormstelling is gebaseerd, is alleen de bovenste horizont van het profiel bemonsterd. Hierop is dus het concept van de geochemische baseline die is ontleend aan niet beïnvloede monsters uit de ondergrond niet van toepassing. Dit wordt ook bemoeilijkt door het derde verschil, namelijk dat niet in alle studies gebruik is gemaakt van dezelfde totaalbepalingen. In een deel van de studies is de koningswaterontsluiting (Aqua Regia) gebruikt en in een deel van de studies is gekozen voor een ‘echte’ totaalanalyse m.b.v. de XRF (zie ook §2.1.2), en in de studie van [Edelman \(1984\)](#) is zelfs gebruik gemaakt van neutronen activeringsanalyse (INAA). INAA levert over het algemeen vergelijkbare resultaten als XRF. Op basis van deze twee analysemethoden zijn de meest betrouwbare geochemische baselinemodellen af te leiden. Dit wordt veroorzaakt doordat de analyse van Al in Koningswater te wensen overlaat, niet alle Al wordt in oplossing gebracht en de ontsluitingsefficiëntie neemt af met hogere Al-gehalten (zie §2.1.2, figuur 2.4). Dit probleem wordt nog duidelijker door het vierde verschil, namelijk de verschillen in geanalyseerde elementen. Het blijkt dat in een deel van de studies Al sowieso niet gemeten is.

Ondanks al deze verschillen en de problemen die daaruit voortvloeien hebben we deze afzonderlijke datasets toch alle acht opgenomen in de uiteindelijk dataset die voor dit onderzoek gebruikt is. Dit heeft met name te maken met de volgende voordelen die alleen al door het samenvoegen van de deeldatasets ontstaan, namelijk:



1. De data uit het AW2000-onderzoek waarop men de normstelling voor de Nederlandse bodemkwaliteit wil gaan baseren zijn eenvoudig toegankelijk.
2. Deze AW2000-data kunnen nu makkelijk worden vergeleken met de andere datasets die in het verleden voor normstelling in de bodem zijn gebruikt, te weten die van Edelman (1984) en die van de Bruijn en Denneman (1992) en de Wilde (1992).
3. Er kan inzicht worden verkregen in de implicaties van normen gebaseerd op het AW2000-onderzoek door deze te vergelijken met de overige gegevens uit landelijke meetcampagnes zoals het Landelijk Meetnet Bodem (LMB) en de Geochemische Atlas van Nederland (Van der Veer, 2006) die nu in dezelfde database zitten.

Uiteindelijk hebben we binnen het kader van deze korte studie besloten om voor het afleiden van de baselinemodellen gebruik te maken van de dataset uit het onderzoek van Van der Veer (2006) omdat dit de meest uitgebreide dataset is waarin zowel Al als Ni en Pb aanwezig zijn. Voor het maken van de kaarten van Nederland zijn we uitgegaan van de AW2000 data omdat dit op dit moment de dataset is waar men binnen het bodemkwaliteitsbeheer mee werkt. Voor de kaarten van Walcheren is gebruik gemaakt van een afzonderlijke dataset afkomstig uit het Bodem Informatie Systeem van de gemeente Veere-Domburg. Deze informatie is niet aan de (landelijke) database toegevoegd. Voor het maken van de kaarten voor Nederland is gebruik gemaakt van de data uit AW2000 omdat deze data vooralsnog het uitgangspunt vormen voor de normstelling voor de bodem in Nederland.

## 4.2 De geochemische baselinemodellen

De geochemische baselinemodellen voor Ni en Pb zijn afgeleid m.b.v. de regressievergelijking uit §3.2, te weten:

$$C_{Me} = C_{Al} * a + b + \varepsilon \quad (4.1)$$

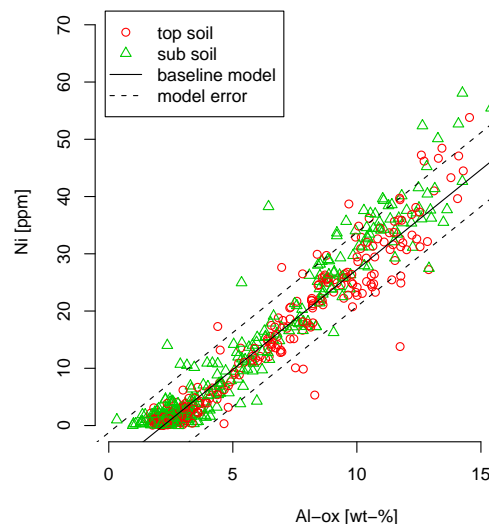
De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in tabel 4.2 en in de figuren 4.1 en 4.2. Ze zijn gebaseerd op de ondergrondmonsters (moedermateriaal, C-horizont) uit het onderzoek van Van der Veer (2006). Deze keuze hebben we gemaakt omdat deze dataset de enige deeldataset is die landsdekkend is en die tevens alle gegevens bevat om betrouwbare geochemische baselinemodellen af te leiden, namelijk XRF-analyses van Al, Ni, en Pb.

**Tabel 4.2.** *Geochemische baselinemodelresultaten voor Ni en Pb. N is het aantal gebruikte meetpunten, a en b zijn de regressie parameters uit vergelijking 4.1, ε is de regressiefout, en r is (robuste) correlatiecoëfficiënt.*

	<i>N</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>ε</i>	<i>r</i>
Ni	358	3.49	-7.66	2.58	0.82
Pb	358	1.72	2.38	1.48	0.88

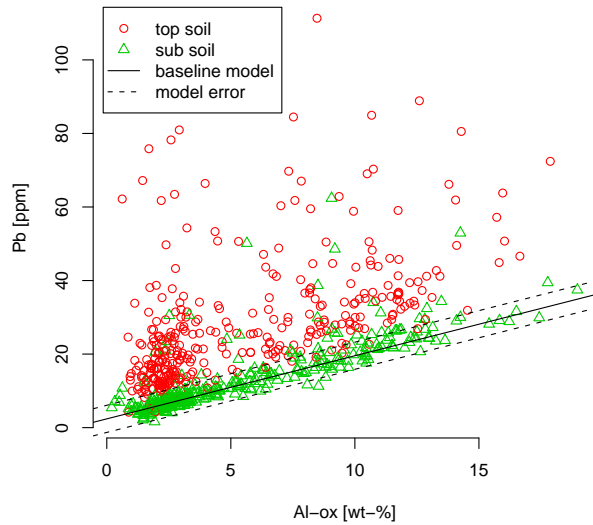
Ondanks het feit dat alle monsters zijn meegenomen, inclusief de OM-rijke veengronden, levert de regressie van Ni en Pb op Al uitstekende resultaten op met correlatiecoëfficiënten groter dan 0.8. Dit is mede te danken aan de keuze voor een robuuste regressietechniek die relatief weinig last heeft van uitschieters en niet-normale verdelingen. Van uitschieters is in deze dataset logischerwijze sprake omdat alle monsters, variërend van zware klei tot licht veen tot arm zand, zijn meegenomen. Daarnaast zijn de geochemische baselinemodellen in tabel 4.2 gebaseerd op alle bodemtypes bij elkaar. Hiermee gooi je feitelijk monsters die uit verschillende populaties komen bij elkaar. Dat levert vaak multimodale verdelingen op, wat de regressie-analyse weer bemoeilijkt. Er is zeker winst te boeken door te differentiëren naar verschillende bodemtypen (bijv. zand, klei, veen).

In de figuren 4.1 en 4.2 zijn de relaties tussen Al en respectievelijk Ni en Pb weergegeven, inclusief de regressielijnen uit tabel 4.2 met een betrouwbaarheidsinterval waarbinnen ongeveer 90% van de waarden vallen. Uit deze figuren blijkt wederom het strakke verband tussen de sporenelementen en Al. Daarnaast is duidelijk dat er een groot verschil is tussen Ni en Pb als je kijkt naar het verschil tussen de bovengrond en de ondergrond. Bij Ni blijken de datapunten voor de bovengrond samen te vallen met die van de ondergrond, er is dus geen sprake van aanrijking van de bovengrond. Dit beeld is helemaal duidelijk uit het feit dat de bovengrondmonsters voor het grootste deel vallen binnen het betrouwbaarheidsinterval van de regressielijn die alleen is gebaseerd op de ondergrondmonsters. Bij Pb is dit beeld heel anders. Hier blijken de bovengrondmonsters voor een (groot) deel wel degelijk boven die van de ondergrond te liggen. Er is voor Pb dus sprake van aanrijking, zeker gezien het feit dat de bovengrondmonsters voor een groot deel zelfs boven de bovengrens van het betrouwbaarheidsinterval uitkomen. Deze bovengrens is aangehouden als natuurlijke achtergrondwaarde.



**Figuur 4.1.** Het verband tussen Ni en Al in bovengrond (rode rondjes) en ondergrond (groene driehoekjes). De regressielijn met 90%-betrouwbaarheidsinterval is gebaseerd op de ondergrondmonsters.

Bron data: [Van der Veer \(2006\)](#)



**Figuur 4.2.** Het verband tussen Pb en Al in bovengrond (rode rondjes) en ondergrond (groene driehoekjes). De regressielijn met 90%-betrouwbaarheidsinterval is gebaseerd op de ondergrondmonsters.

Bron data: [Van der Veer \(2006\)](#)

## 4.3 De kartering van achtergrondgehalten

Zoals in §3.3 aangegeven hebben we Ni- en Pb-kaarten gemaakt op twee verschillende schaalniveaus, op landelijke schaal en op lokale schaal. We hebben voor deze twee schalen kaarten gemaakt van de daadwerkelijk gemeten gehalten van Ni en Pb in de bovengrond en van de achtergrondgehalten die zijn geschat met behulp van de geochemische baselinemodellen. We bespreken eerst de resultaten van de landelijke schaal en daarna die voor de lokale kartering. Tot slot volgt nog een korte discussie.

### 4.3.1 Landelijke Schaal (AW2000)

Figuur 4.3 toont een overzicht van de Ni concentratie gemeten in de Nederlandse bovengrond in een zogenaamde bollenkaart. De grootte van de bol komt overeen met de hoogte van de concentratie. Uit het figuur is al direct op te maken dat de laagste Ni concentraties voorkomen in de gebieden met de laagste klei gehalten (groene gebieden), de zandgronden. Het kust- en rivierengebied heeft hogere Ni concentraties. Dit houdt verband met de kleirijke bodems (oranje gebieden).

Figuur 4.4 toont de geschatte natuurlijke achtergrond van Ni. Zowel de ruimtelijke variatie als de hoogte van de concentratie vertoont veel overeenkomst met de gemeten concentraties uit figuur 4.3. Figuur 4.7 laat de geschatte aanrijking in de Ni-concentraties zien die het gevolg zijn van beïnvloeding door de mens. Dit is het verschil tussen de actueel gemeten waarde uit figuur 4.3 en de geschatte natuurlijke waarde van 4.4. Doordat alleen waarden boven het 90%-betrouwbaarheidsinterval

van het baselinemodel zijn weergegeven blijkt dat voor Ni weinig locaties aangerijkt zijn. Slechts enkele bollen zijn op de kaart weergegeven.

In figuur 4.5 is de actuele concentratie van Pb te zien. In vergelijking met de actuele concentratie van Ni (figuur 4.3) blijkt dat de ruimtelijk spreiding van de Pb concentraties minder verband houdt met het kleigehalte. Dit betekent dat er naast de klei-mineralogie ook andere factoren een rol spelen in de ruimtelijke spreiding van Pb in de bodem. De geschatte natuurlijke achtergrondconcentratie is weergegeven in figuur 4.6. Als gevolg van het gebruikte model (met Al als voorspeller) is de ruimtelijke variatie van deze concentraties sterk gerelateerd aan het kleigehalte. De geschatte aanrijking van Pb staat in figuur 4.8. In tegenstelling tot de aanrijking van Ni (figuur 4.7) is Pb op vrijwel alle locaties aangerijkt. Deze aanrijking zit vooral in de zandgronden en de uiterwaarden van de Rijn en de IJssel. Het gebruikte baselinemodel is gebaseerd op de geochemische baseline voor alle bodemtypes en is omgerekend voor lutum. Hierbij moet worden opgemerkt dat de onzekerheid van de schattingen van de aanrijking in de zandgronden relatief het grootst zal zijn. Dit wordt veroorzaakt door de lage lutumgehalten in deze gronden. Ten eerste leveren deze lage gehalten een relatief grote analytische onzekerheid op en ten tweede is de onzekerheid van het (algemene) baselinemodel bij deze lage gehalten ook het grootst.

### 4.3.2 Lokale Schaal (WALCHEREN)

Dezelfde methodiek is gebruikt om kaartbeelden te maken voor Walcheren. Ook hier is gebruik gemaakt van dezelfde landelijke baselinemodellen voor Ni en Pb.

Figuur 4.9 laat de gemeten waarden voor Ni in Walcheren zien. In vergelijking met de kaart op landelijke schaal (zie figuur 4.3 valt meteen het grote aantal bollen en de ruimtelijke variatie op. De belangrijkste reden hiervoor is dat de gegevens van Walcheren afkomstig zijn uit het bodeminformatiesysteem van de gemeente Veere-Domburg. De gegevens daarin zijn afkomstig van een groot aantal verschillende onderzoeken met verschillende doelen en methoden. Dit leidt tot een grotere spreiding in de data en dus meer spreiding van de grootte van de bollen op de kaart.

De ondergrond van de kaart, het kleigehalte, is een stuk 'blokkeriger' dan bij de regionale kaart. De oorzaak is dat de kleigehalten op deze kaart op een regionale schaal zijn geïnterpoleerd, terwijl ze hier op een lokale schaal worden gebruikt. Dit leidt tot een grof en blokkig beeld.

Figuur 4.10 toont de geschatte natuurlijke achtergrond concentratie van Ni in Walcheren. Ook hier is duidelijk te zien dat in de gebieden met een hoog kleigehalte hogere natuurlijke Ni concentraties voorkomen. De geschatte aanrijking van Ni in Walcheren is te zien in figuur 4.13. Hier blijkt, net als in heel Nederland, dat Ni slechts op enkele lokaties als aangerijkt beschouwd kan worden.

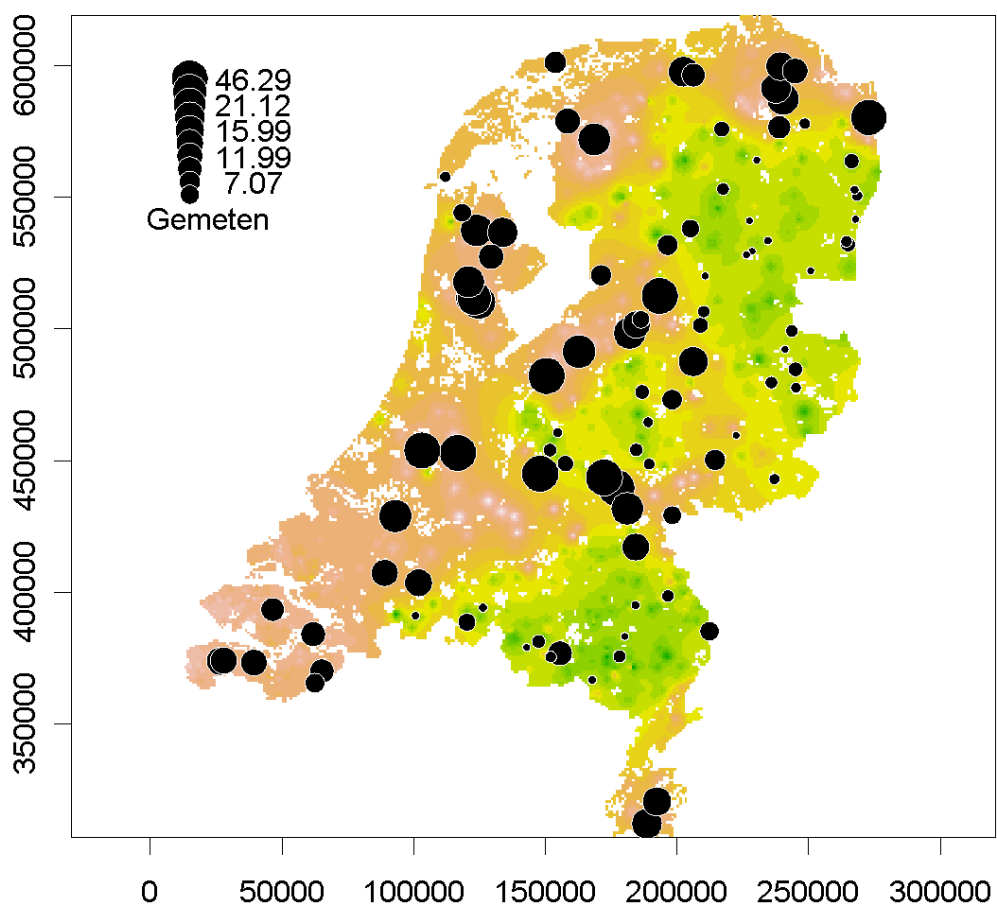
Voor Pb is er grote variatie te zien in de gemeten waarden die zijn weergegeven in figuur 4.11. Deels wordt dit veroorzaakt doordat er waarschijnlijk ook lokaties in de dataset aanwezig waren waarbij een directe invloed van een verontreinigingsbron, zoals een weg, aanwezig is. De meest waarschijnlijke kandidaten hiervoor zijn monsters uit het wegbermenonderzoek. De geschatte natuurlijke achtergrond volgt weer het patroon van het lokale kleigehalte (figuur 4.12). Net als in heel Nederland is Pb meer aangerijkt dan Ni, dit blijkt ook uit het grote aantal lokaties die zijn weergegeven op de kaart in figuur 4.14.

### 4.3.3 Nationale schaal vs lokale schaal

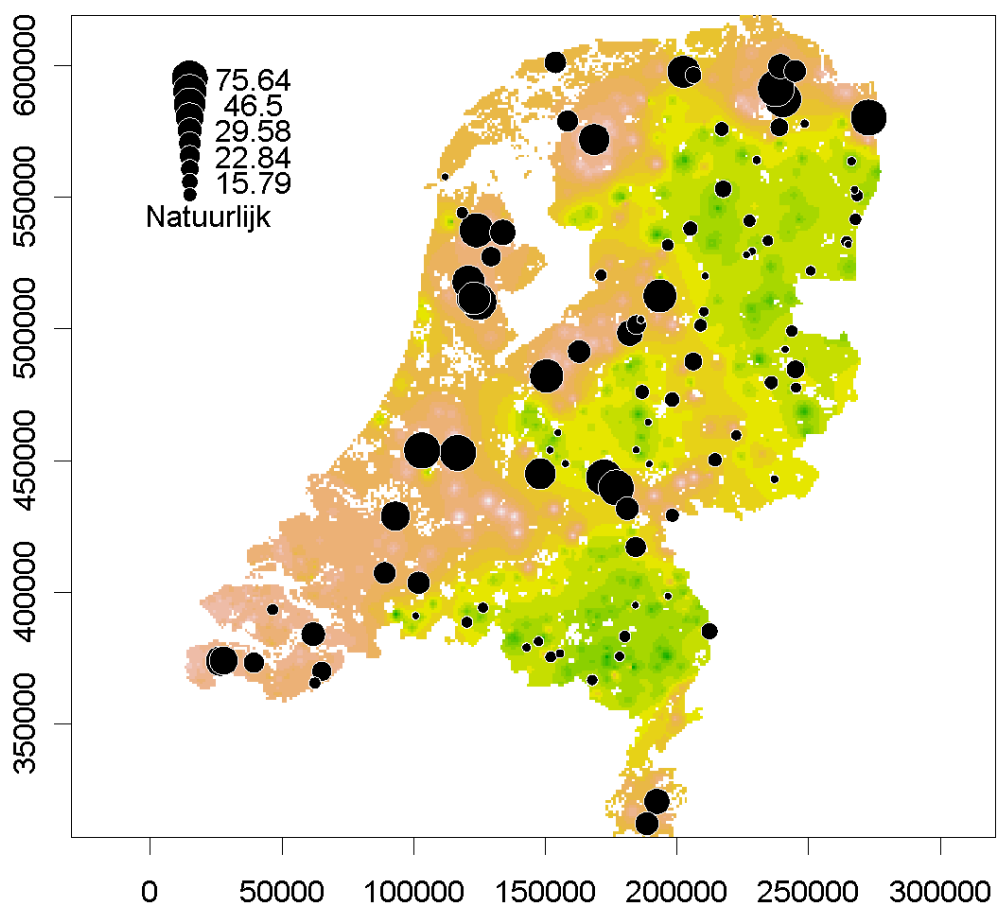
In de vorige twee paragrafen zijn kaartbeelden besproken van de gemeten actuele, de geschatte natuurlijke en de geschatte aangerijkte concentraties van Ni en Pb op schaal Nederland en schaal Walcheren. Het eerste dat voor beide schalen opvalt is dat Pb duidelijk is aangerijkt in het landelijk gebied terwijl Ni dit niet is. Uit onderzoek van [Spijker \(2005\)](#) is al gebleken dat landbouwkundige praktijken geen invloed hebben op de Ni concentratie in de bodem. Doordat beide datasets uit het landelijk gebied afkomstig zijn is het ook niet verwonderlijk dat ook hier Ni niet als aangerijkt naar voren komt. Ook uit de landelijke geochemische studie van [Van der Veer \(2006\)](#) blijkt dat Ni niet of nauwelijks is aangerijkt in Nederland en dat Pb flink is aangerijkt (met ongeveer een factor 2).

Het tweede dat opvalt is dat reeds met het algemene geochemische baselinemodel op beide schalen de patronen duidelijk naar voren komen. Ni volgt zeer duidelijk de kleigehaltes in de bodem, terwijl Pb dat veel minder doet. De geschatte natuurlijke concentraties volgen ook het kleigehalte omdat zij worden voorspeld met Al, een element dat in de Nederlandse bodems voornamelijk door het lutumgehalte bepaald wordt. Op beide schaalniveaus wordt ook duidelijk dat Ni weinig antropogene bronnen kent en dus niet is aangerijkt, terwijl Pb wel degelijk onderhevig is aan antropogene invloed, met als meest waarschijnlijk bron voor de diffuse ‘Pb-deken’ die over de Nederlandse bodem is het autoverkeer (lood dat als antiklop middel in benzine zit, en dus in de uitlaatgassen).

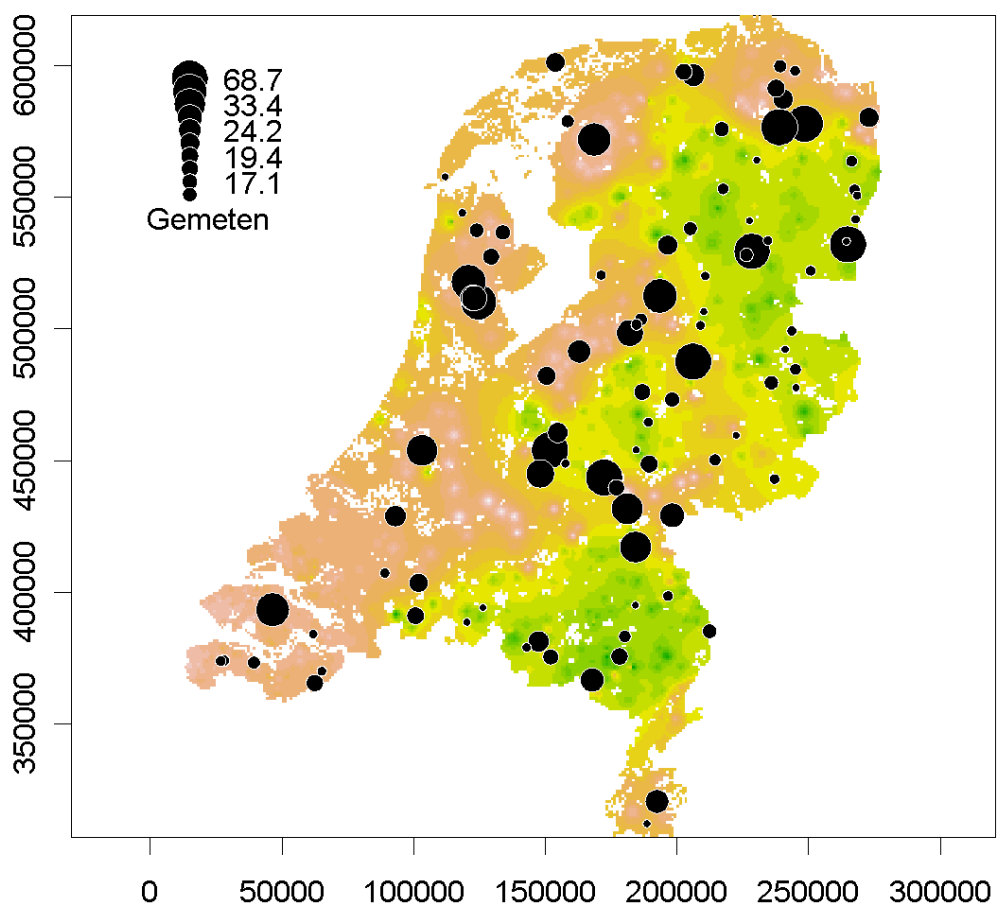
Deze patronen kunnen waarschijnlijk nog worden verfijnd en verbeterd als gebruik wordt gemaakt van geochemische baselinemodellen die zijn toegesneden op een bepaald bodemtype (bijvoorbeeld de mariene kleigronden), of zelfs op een bepaald bodemtype in een bepaalde regio (bijvoorbeeld de mariene kleigronden in Zeeland). Wanneer dit gebeurt veranderen inderdaad de baselinemodellen en dus de getallen die als achtergrondwaarden fungeren per gebied, maar de concepten waarop ze gebaseerd zijn kunnen op dezelfde manier worden toegepast. Dit levert het grote voordeel op dat er ruimtelijk gedifferentieerd kan worden als daar om bodemkundige of geochemische redenen aanleiding voor is terwijl toch een en hetzelfde relatief eenvoudige beleidsinstrument wordt toegepast; namelijk een geochemische baselinemodel dat uitgaat van de relatie tussen Al en de sporenelementen en waarbij de ondergrond als model wordt genomen voor de onbelaste bovengrond.



**Figuur 4.3.** Kaart van de Ni concentratie in de Nederlandse bovengrond op basis van de gegevens uit AW2000. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.

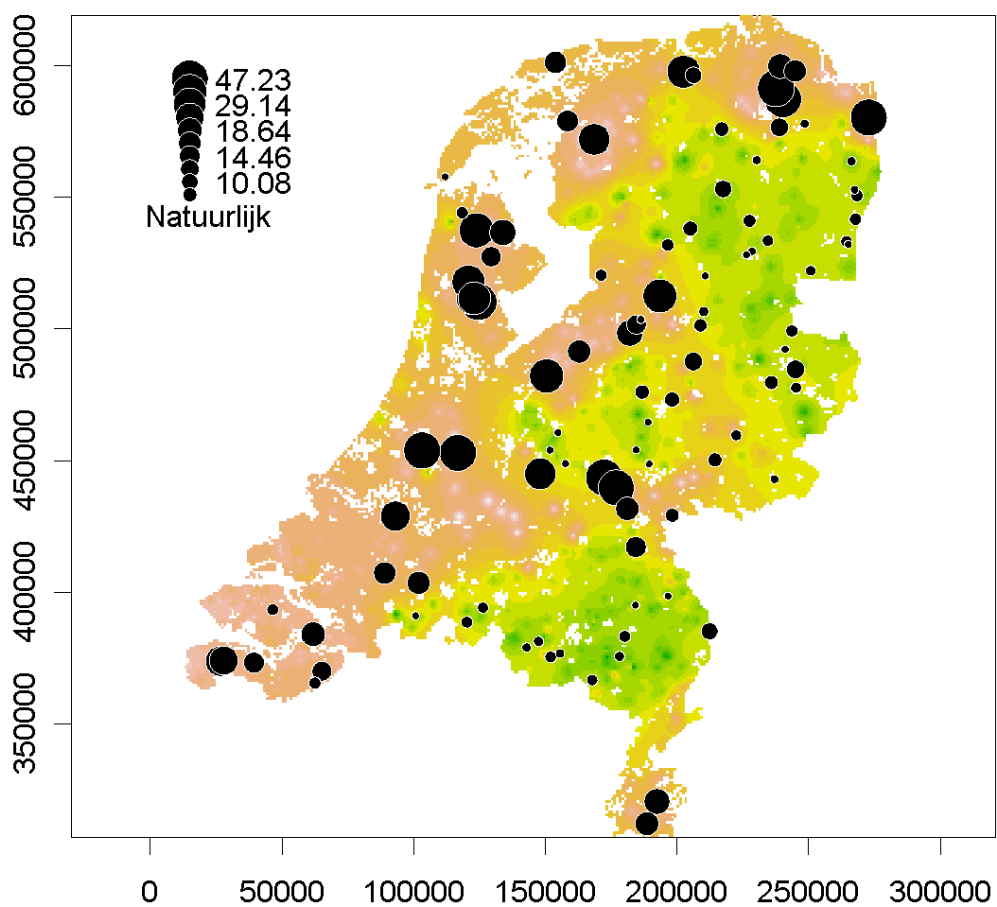


**Figuur 4.4.** Kaart van het geschatte achtergrondgehalte voor Ni in de bovengrond van Nederland op de AW2000-locaties. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.

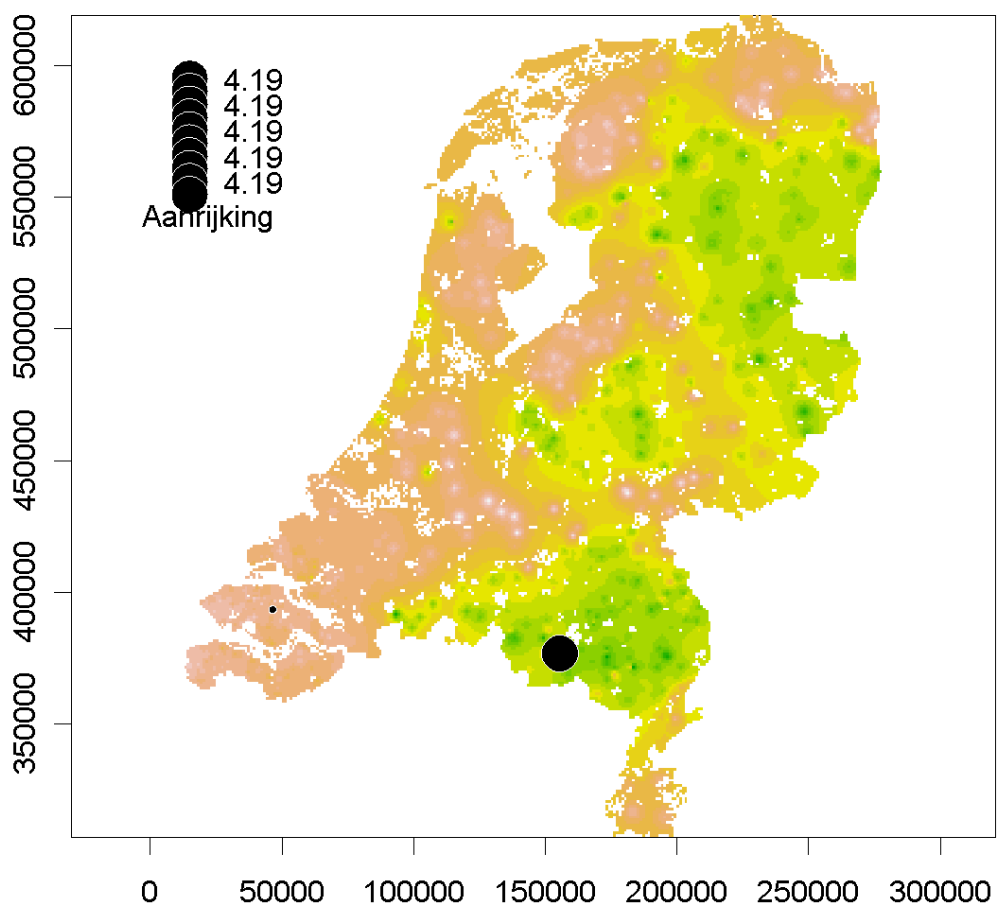


**Figuur 4.5.** Kaart van het Pb-gehalte in de bovengrond van Nederland op basis van de gegevens uit AW2000. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.

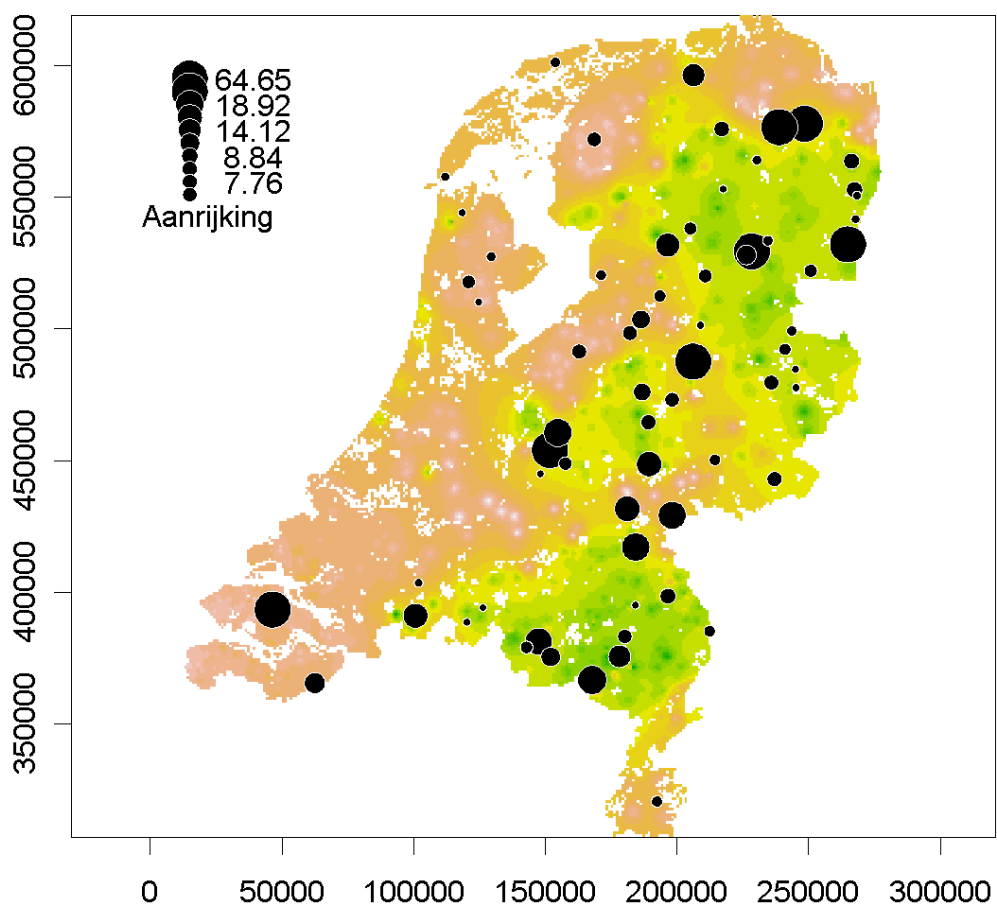




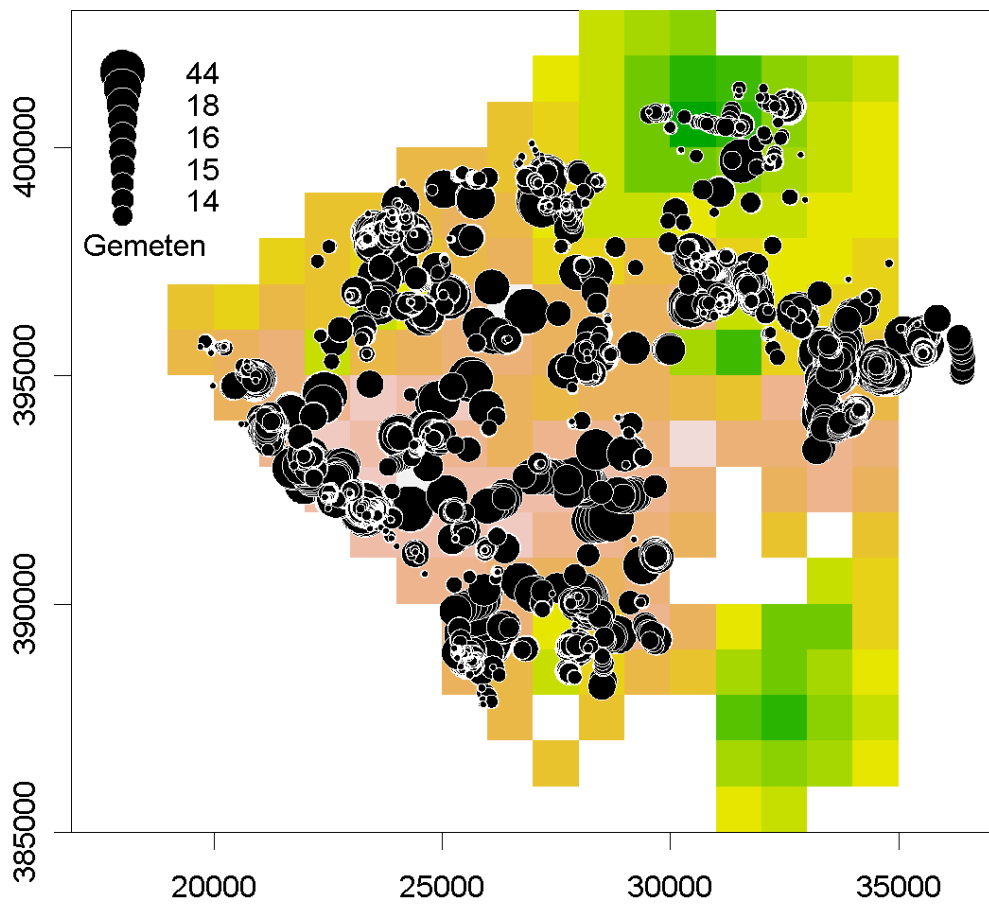
**Figuur 4.6.** Kaart van het geschatte achtergrondgehalte voor Pb in de bovengrond van Nederland op de AW2000-locaties. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehaltes.



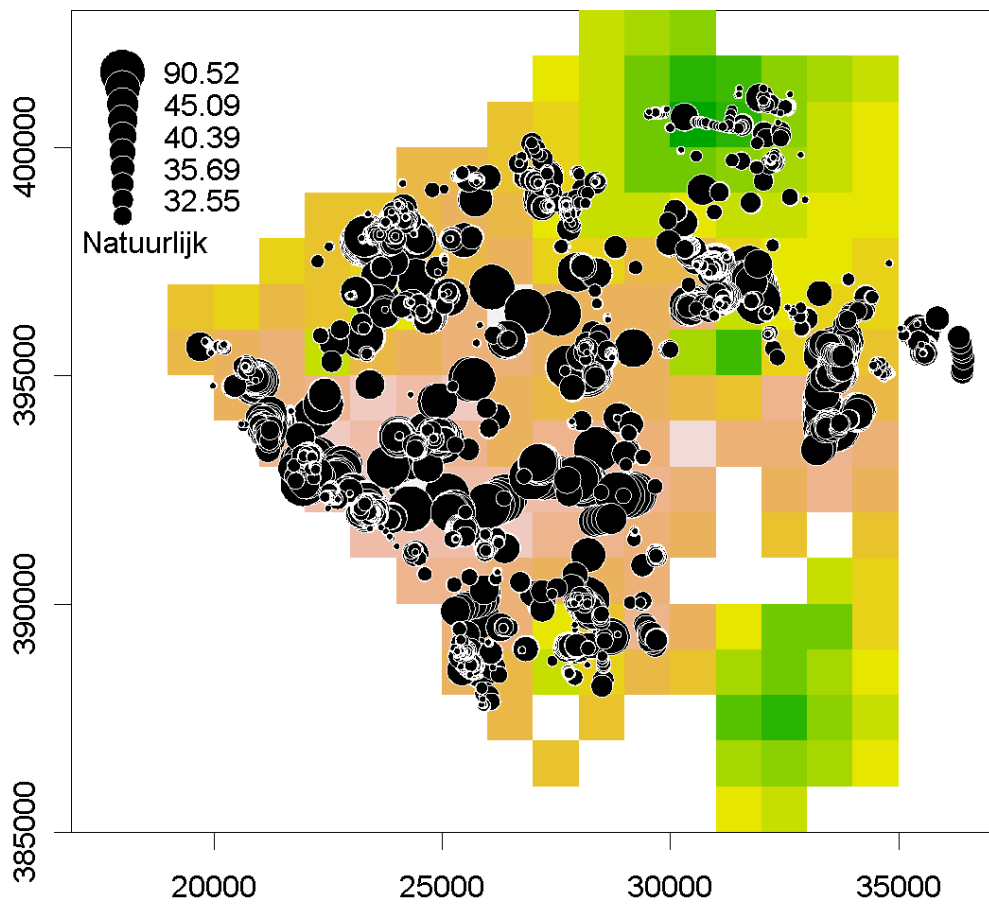
**Figuur 4.7.** Kaart van de geschatte aanrijking voor Ni in de bovengrond van Nederland op de AW2000-locaties. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.



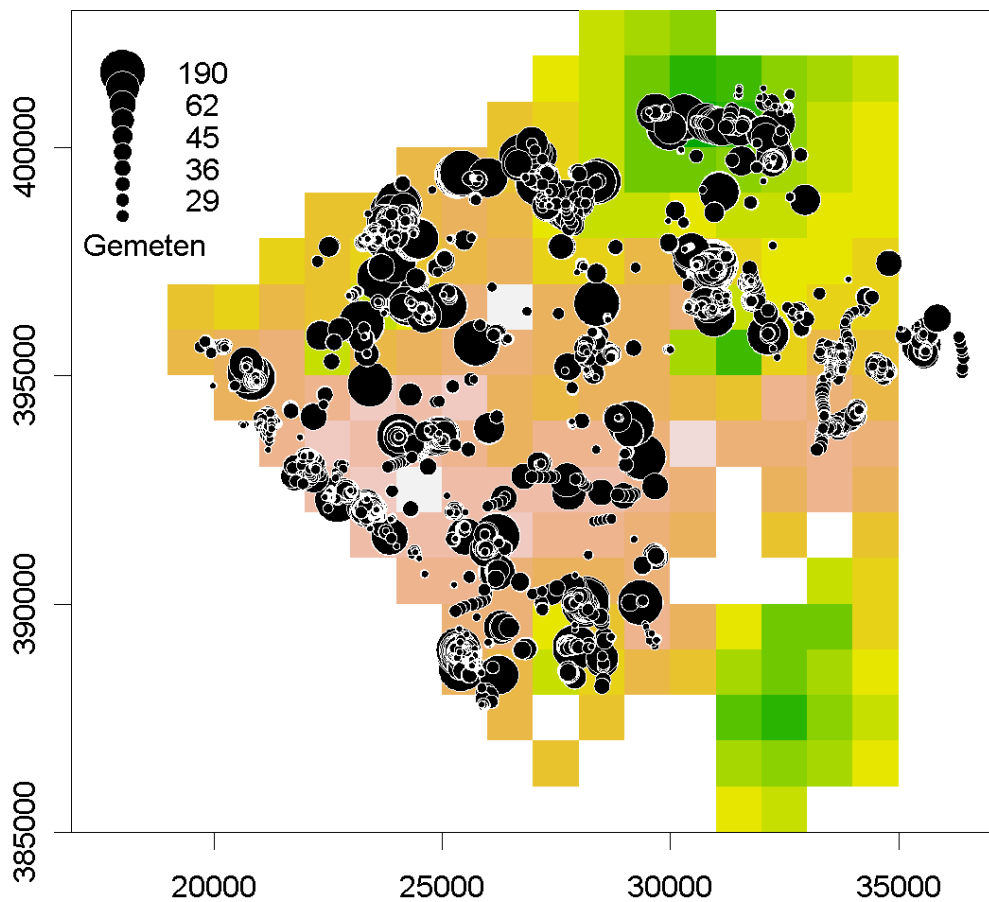
**Figuur 4.8.** Kaart van de geschatte aanrijking voor Pb in de bovengrond van Nederland op de AW2000-locaties. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehaltes.



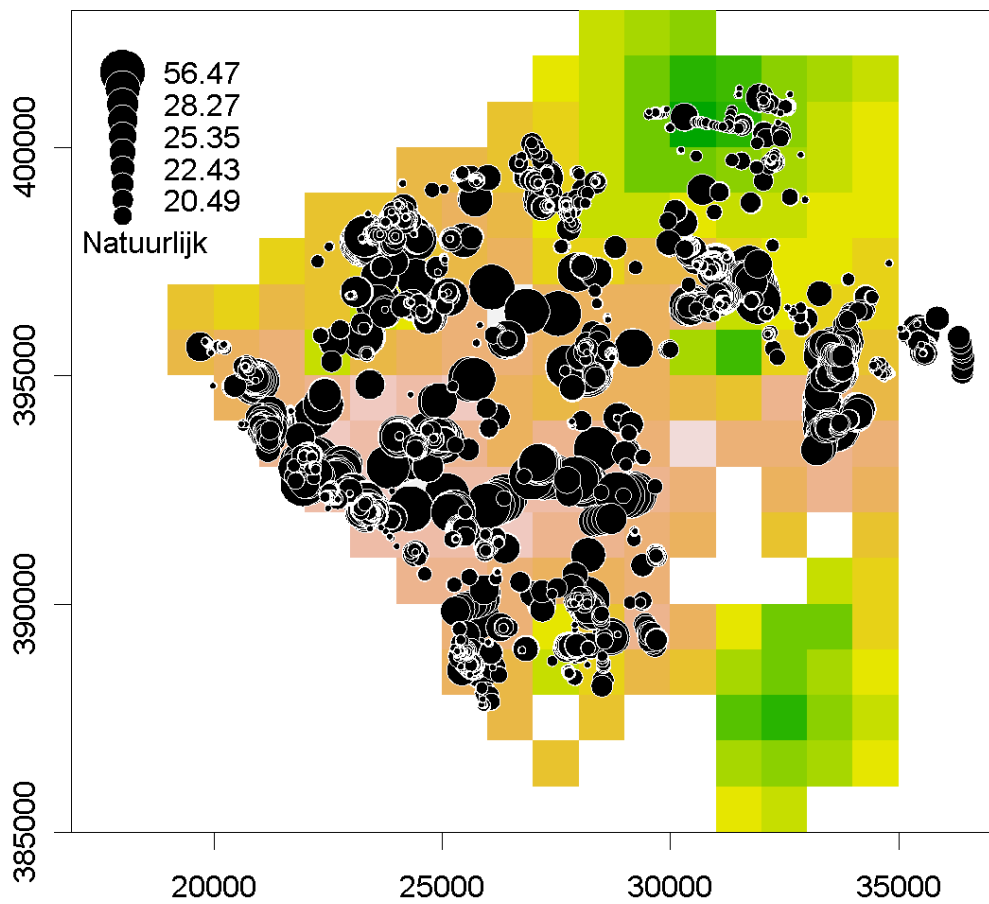
**Figuur 4.9.** Kaart van het Ni-gehalte in de bovengrond van Walcheren op basis van het bodeminformatiesysteem van de gemeente Veere-Domburg. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.



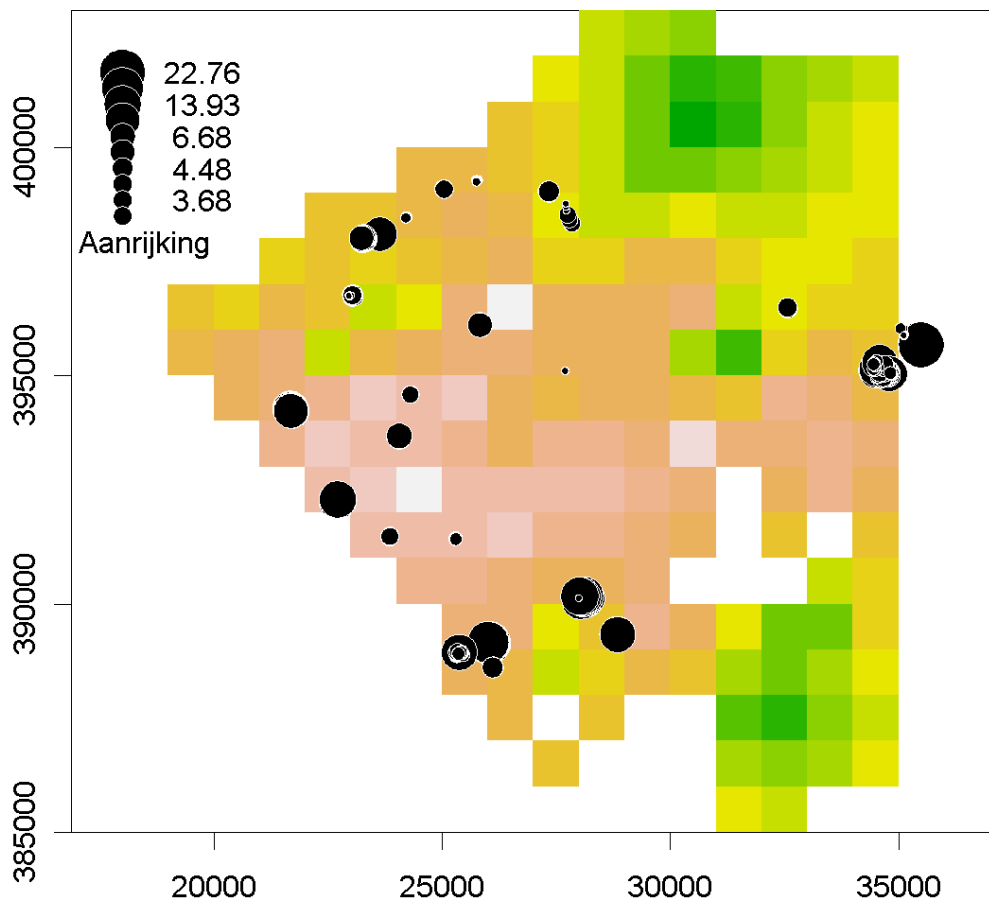
**Figuur 4.10.** Kaart van het geschatte achtergrondgehalte voor Ni in de bovengrond van Walcheren. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehaltenes.



**Figuur 4.11.** Kaart van het Pb-gehalte in de bovengrond van Walcheren op basis van het bodeminformatiesysteem van de gemeente Veere-Domburg. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehaltes.

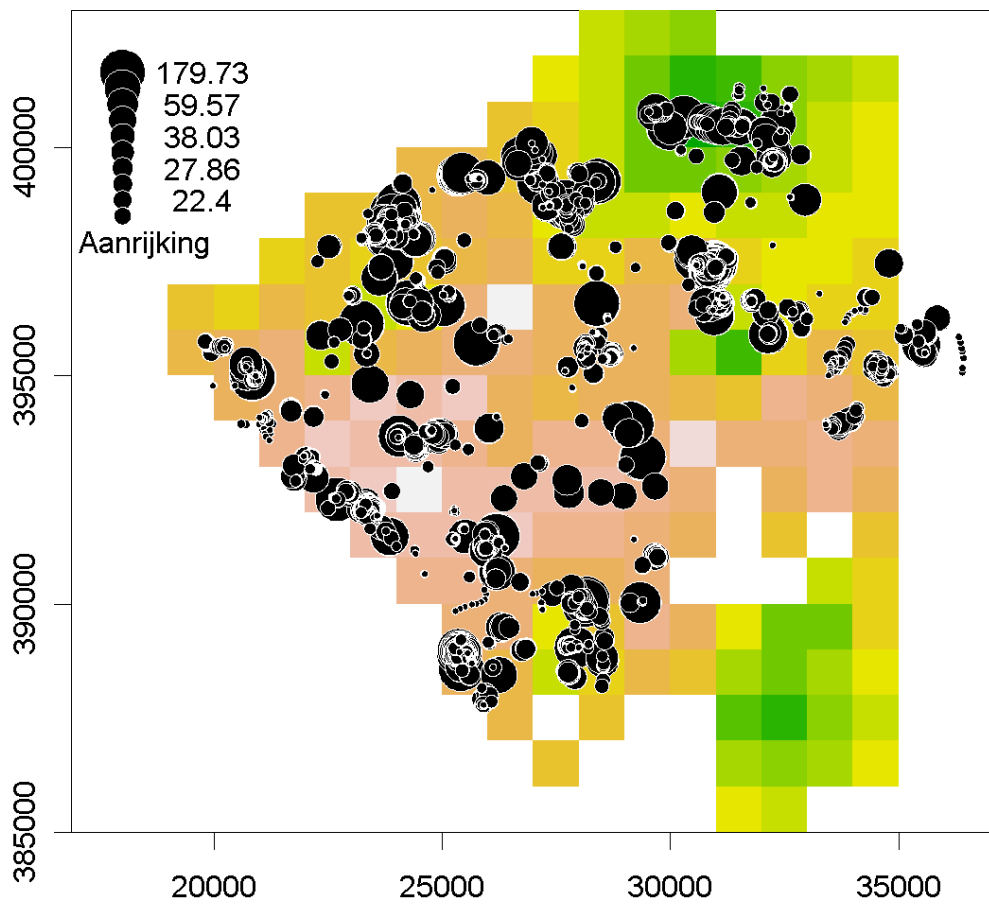


**Figuur 4.12.** Kaart van het geschatte achtergrondgehalte voor Pb in de bovengrond van Walcheren. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.



**Figuur 4.13.** Kaart van de geschatte aanrijking voor Pb in de bovengrond van Walcheren. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.





**Figuur 4.14.** Kaart van de geschatte aanrijking voor Ni in de bovengrond van Walcheren. De grootte van de bollen komt overeen met de hoogte van de concentratie (in ppm), de plaats van de bol is de locatie van bemonstering. De ondergrond toont de variatie in kleigehalte, groen zijn lage kleigehaltes, oranje zijn hoge klei gehalten.



## Hoofdstuk 5

# Conclusies en Aanbevelingen

### 5.1 Conclusies

De vragen die we in de inleiding centraal hebben gesteld voor deze studie luiden als volgt:

- Wat is een goed geochemisch *baseline model* dat bruikbaar is in de praktijk van het bodembeheer in Nederland?

Goed wil in dit verband zeggen:

1. Is het baseline model geschikt als verbeterde bodemtypecorrectie?
2. Kun je met het baseline model op verschillende schaalniveaus (van nationaal tot lokaal) kaartbeelden maken van de natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de bodem en van de aanrijking van de bovengrond met zware metalen?

Het korte antwoord op deze vragen is dat een baselinemodel dat is gebaseerd op geochemische kennis van het natuurlijk voorkomen van sporenelementen in de bodem goede mogelijkheden biedt om onderscheid te maken tussen natuurlijke gehalten en al dan niet antropogene aanrijkingen. Het ontwikkelde baselinemodel zou om die reden uitstekend dienst kunnen doen als verbeterde bodemtypecorrectie, al vraagt dit wel om andere analyses dan die tot nu toe gebruikelijk zijn in het milieuonderzoek van de bodem. Daarnaast is gebleken dat deze methode schaalonafhankelijk is, hij werkt net zo goed op nationale schaal als op lokale schaal. Hij is zelfs toepasbaar op individuele locaties op voorwaarde dat er sprake is van een homogeen bodemprofiel. Dit is prettig voor toepassing van een methodiek in de beleidspraktijk omdat dit wel de flexibiliteit geeft tot gebiedsspecifieke normstelling (de daadwerkelijke getallen verschillen per gebied), terwijl toch dezelfde norm wordt gehanteerd (de achtergrondwaarde is het gehalte dat van nature aanwezig is). Een dergelijke methode is dus bij uitstek geschikt om op te nemen in een Risico Toolbox waarmee lokale overheden willen kunnen onderbouwen dat zij op goede gronden afwijken van een generieke norm zoals bijv. ontleend aan het AW2000-onderzoek. Bovendien is deze methode weer in overeenstemming met het toegevoegd-risicoconcept waarvan in de normstelling wordt uitgegaan, er worden immers daadwerkelijke natuurlijke achtergrondconcentraties ( $C_b$ ) mee geschat.

Bij dit korte antwoord kunnen nog wel wat kanttekeningen worden geplaatst die in de overweging moeten worden meegenomen alvorens in het bodembeleid over te stappen op geochemische baselinemodellen als basis voor de normstelling voor de chemische kwaliteit.

Ten eerste is het belangrijk om terdege te beseffen dat we in deze bescheiden studie hebben gewerkt met de datasets zoals ze beschikbaar waren. Bij het maken van de kaartjes van Walcheren bleek al dat het combineren van verschillende datasets om tot een kaartbeeld te komen problematisch kan zijn. Als namelijk de verschillen tussen datasets significant en betekenisvol zijn kunnen deze verschillen het ruimtelijk beeld op de kaart gaan bepalen en zo de daadwerkelijke ruimtelijke patronen overschaduwen.

Ten tweede werken geochemische baselinemodellen met Al als voorspellend element niet in veengronden. Over het schatten van natuurlijke achtergrondconcentraties is nog erg weinig bekend. Het valt te verwachten dat voor deze gronden een andere aanpak moet worden gezocht.

Ten derde is het belangrijk om te beseffen dat met deze aanpak wordt getracht om een inschatting te maken van het *totale* natuurlijke gehalte. Door dit gehalte af te trekken van het *totale* actuele gehalte kan de aanrijking worden geschat. Over de (bio)beschikbaarheid is met deze methode strikt genomen niets te zeggen omdat het meeste onderzoek uitwijst dat de beschikbaarheid weinig verband heeft met het totale gehalte. Het zou wel interessant zijn om na te gaan of de aanrijking die met de geochemische baselinemodellering wordt geschat een verband heeft met de methoden die algemeen worden gebruikt om iets over beschikbaarheid te zeggen (zoals bijv. extractie met 0.43 M HNO<sub>3</sub>).

## 5.2 Aanbevelingen

### Beleidsaanbevelingen:

De belangrijkste beleidsaanbevelingen die volgen uit dit onderzoek zijn:

1. Pas de AW2000 waarden niet te rigide toe. Zij geven wel een zekere indicatie van wat in Nederlandse bodems normaal is, maar ze zijn zeker geen natuurlijke achtergrondwaarden.
2. Adviseer lokale overheden om bij de motivatie van hun eventuele wensen om af te wijken van de generieke normen gebruik te maken van een methodiek zoals die in dit onderzoek is ontwikkeld en waarmee een goede inschatting kan worden gemaakt van de lokale natuurlijke achtergrondgehalten, terwijl de algemene uitgangspunten van de normstelling gelijk blijven.
3. Maak gebruik van de geochemische kennis over de relaties tussen elementen en hun ruimtelijke verdeling in Nederland bij het ontwikkelen van basiskaarten van de bodemchemie in Nederland (bijv. t.b.v. problemen rond bodemchemische kwaliteit en voedselveiligheid, uit- en afspoeling naar grond- en oppervlaktewater, en scenarioberekeningen over C-voorraden in de bodem).

### Onderzoeksaanbevelingen:

De belangrijkste aanbevelingen voor vervolgonderzoek op dit terrein zijn:

1. Werk de aanpak van de geochemische baselinemodellen gebaseerd op Al uit voor alle relevante elementen en differentiër op zinnige wijze naar verschillende bodemtypes.
2. Breng de onzekerheden van deze methodiek in beeld en kwantificeer ze. Hierbij valt te denken aan de verbetering die het gevolg is van de differentiatie naar bodemtypes in Nederland. Het is wellicht zelfs aan te raden om na te gaan of regionaal onderscheiden baselinemodellen moeten worden afgeleid omdat bijvoorbeeld de zanden in Noord Brabant qua samenstelling verschillen van die in de rest van Nederland.
3. Breng in beeld wat de beleidsmatige en praktische consequenties zijn van het overstappen van een bodemtypecorrectie op basis van lutum en organische stof naar een geochemische baselinemodel op basis van Al
4. Werk een alternatieve aanpak uit voor het schatten van natuurlijke achtergrondconcentraties voor de organische-stofrijke gronden.



# Bibliografie

- Bianchini, G., Laviano, R., Lovo, S., en Vaccaro, C. (2002). Chemical-mineralogical characterisation of clay sediments around ferrara (italy): a tool for an environmental analysis. *Applied Clay Science*, 21:165–176.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., en Shotyk, W. (2000). Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, cr, cu, ni, pb, and zn in swiss forest soils. *Science of The Total Environment*, 249:257–280.
- Crommentuijn, T., Polder, M., Sijm, D., de Bruijn, J., en van de Plassche, E. (2000a). Evaluation of the dutch environmental risk limits for metals by application of the added risk approach. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(6):1692–1701.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., van den Hoop, M., van Leeuwen, K., en van de Plassche, E. (2000b). Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the netherlands, taking into account background concentrations. *Journal of Environmental Management*, 60(2):121–143.
- Darnley, A., Björklund, A., Bölviken, B., Gustavsson, N., Koval, P., Plant, J., Steenfelt, A., Tauchid, M., en Xuejing, X. (1995). A global geochemical database for environmental and resource management. final report of igcp project 259. Earth Sciences 19, UNESCO.
- de Bruijn, J. H. M. en Denneman, C. A. J. (1992). Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van nederland. 1992/1, VROM/DGM.
- de Vos W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M., Marsina, K., Ottosen, R., O'Connor, P., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bellan, A., Pasiieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., en Petersell, V. (2006). *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*. Otamedia Oy, Espoo.
- de Wilde, P. G. M. en Janssen, G. L. J. (1993). Beoordeling van gereinigde grond. ii. uitloogkarakteristieken en chemische samenstelling van verontreinigde en gereinigde gronden. RIVM 216402002.
- de Wilde, P. G. M., Keijzer, J., Janssen, G. L. J., Aalbers, T. G., en Zevenbergen, C. (1992). Beoordeling van gereinigde grond: I uitloogkarakteristieken en chemische samenstelling van referentiegronden. RIVM 216402001.

- Dirven-van Breemen, E., Lijzen, J., Otte, P., van Vlaardingen, P., Spijker, J., Verbruggen, E., Swartjes, F., Groenenberg, J., en Rutgers, M. (2007). Landelijke referentiewaarden ter onderbouwing van maximale waarden in het bodembeleid. RIVM rapport 711701053, RIVM.
- Edelman, T. (1984). *Achtergrondgehalten van stoffen in de bodem*. Staatsuitgeverij, Den Haag.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., en Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114:313–324.
- Huisman, D. J., Vermeulen, F. J. H., Baker, J., Veldkamp, A., Kroonenberg, S. B., en Klaver, G. T. (1997). A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 59:163–174.
- Lamé, F., Brus, D., en Nieuwenhuis, R. H. (2004). Achtergrondwaarden 2000. hoofdrapport fase 1. TNO NITG 04-242-A, TNO.
- Lamé, F. en Nieuwenhuis, R. H. (2006). Beleidsmatig vervolg aw2000. voorstellen voor normwaarden op achtergrondniveau en de bijbehorende toetsingsregel. 2006-U-R0044/A, TNO.
- Leroy, A. en Rousseeuw, P. (1986). A new algorithm for resistant regression. *Belgian Journal of Operations Research, Statistics and Computer Science*, 26(2):3–19.
- Mol, G. (2002). *Soil acidification monitoring in the Netherlands*. Geologica Ultraiectina. Utrecht University.
- Reimann, C., Äyräs, M., Chekushin, V., Bogatyrev, I., Boyd, R., Caritat, P., Dutter, R., Finne, T., Halleraker, J., Jger, ., Kashulina, G., Lehto, O., Niskavaara, H., Pavlov, V., Räsänen, M., Strand, T., en Volden, T. (1998). *Environmental geochemical atlas of the central Barents region*. Geological Survey of Norway, NGU-GTK-CKE Special Publications.
- Reimann, C., Filzmoser, P., en Garrett, R. G. (2005). Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*, 346(1-3):1–16.
- Salminen, R., Batista, M., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P., Olsson, S., Ottesen, R., Petersell, V., Plant, J., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., en Tarvainen, T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps*. Otamedia Oy, Espoo.
- Salminen, R. en Tarvainen, T. (1997). The problem of defining geochemical baselines. a case study of selected elements and geological materials in finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 60:91–98.
- Sharma, V. K., Rhudy, K. B., Cargill, J. C., Tacker, M. E., en Vazquez, F. G. (2000). Metals and grain size distributions in soil of the middle rio grande basin, texas USA. *Environmental Geology*, 39:698–704.



- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J. D., Frei, R., Cheburkin, A. K., Gloor, M., en Reese, S. (2001). Geochemistry of the peat bog at etang de la grure, jura mountains, switzerland, and its record of atmospheric pb and lithogenic trace metals (sc, ti, y, zr, and REE) since 12,370 14C yr BP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:2337–2360.
- Spijker, J. (2005). *Geochemical patterns in the soils of Zeeland, natural variability versus anthropogenic impact*. Nederlandse Geografische Studies. Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.
- Spijker, J. en Vlaardingen, P. v. (2006). Implicaties van voorgestelde bodemnormwaarden uit 'achtergrondwaarden 2000' in relatie tot risico's (in voorbereiding). , RIVM.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., en Schwartz, C. (2004). Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent maine deposits from northern france. *ag*, 19:89–103.
- Struijs, J., van de Meent, D., Peijnenburg, W. J. G. M., van den Hoop, M. A. G. T., en Crommentuijn, T. (1997). Added risk approach to derive maximum permissible concentrations for heavy metals: How to take natural background levels into account. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37(2):112–118.
- Tack, F. M. G., Verloo, M. G., Vanmechelen, L., en Ranst, E. V. (1997). Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in flanders (belgium). *Science of The Total Environment*, 201:113–123.
- Tebbens, L. (1999). *Late Quaternary evolution of the Meuse fluvial systems and its sediment composition. A reconstruction based on bulk sample geochemistry and forward modelling*. PhD thesis. Wageningen Agricultural University.
- Tebbens, L. A., Veldkamp, A., en Kroonenberg, S. B. (2000). Natural compositional variation of the river meuse (maas) suspended load: a 13 ka bulk geochemical record from the upper kreftenheye and betuwe formations in northern limburg. *Geologie en Mijnbouw/Netherlands Journal of Geosciences*, 79:391–409.
- Traas, T. P. (2001). Guidance document on deriving environmental risk limits. RIVM 601501012.
- van de Meent, D., Aldenberg, T., Canton, J. H., van Gestel, C. A. M., en Slooff, W. (1990). Desire for levels. background study for the policy document "setting environmental quality standards for water and soil". RIVM Rapport 670101002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM.
- Van der Veer, G. (2006). *Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors*. Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.
- Wilcke, W., Muller, S., Kanchanakool, N., en Zech, W. (1998). Urban soil contamination in bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. *Geoderma*, 86:211–228.