

## Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne



*In opdracht van:*  
Waterschap Aa en Maas  
Provincie Noord-Brabant  
Gemeente Deurne

's-Hertogenbosch, 15 mei 2014



## Samenvatting

---

In december 2012 werd een jongetje ziek nadat hij water had opgepompt in de waterspeeltuin in het Zandbos in Deurne. Een paar dagen later werd ook een monsternemer van waterschap Aa en Maas onwel toen hij een watermonster in de waterspeeltuin ging nemen. In de maanden daarna kwam er een aantal meldingen bij Gemeente Deurne en waterschap Aa en Maas binnen over een “rotte eierenlucht” in en rondom Deurne. Ook kwamen er meldingen dat dit ook in eerdere jaren regelmatig voorkwam. Door verschillende inwoners van de Gemeente Deurne zijn zorgen uitgesproken over de gezondheidsrisico's van de “rotte eierenlucht” die vrijkomt bij het gebruik van grondwater.

Om een aantal van de vragen rondom het gebruik van grondwater en de mogelijke risico's voor de volksgezondheid te kunnen beantwoorden hebben waterschap Aa en Maas, provincie Noord-Brabant en de gemeente Deurne in samenwerking met Bureau Gezondheid, Milieu en Veiligheid GGD'en Brabant/Zeeland een expertpanel gevraagd om deze vragen te beantwoorden.

In het expertpanel hebben zitting:

- Dhr. H. Boukes, zelfstandig geohydroloog, voorzitter;
- Prof. Dr. Ir. I.M.C.M. Rietjens, hoogleraar toxicologie, Wageningen Universiteit;
- Dr. A.J.P. Smolders, biogeochemicus, Radboud Universiteit Nijmegen / Onderzoekcentrum B-WARE.

De vragen en antwoorden die door het expertpanel na het uitvoeren van aanvullend onderzoek zijn geformuleerd zijn hieronder weergegeven.

### 1. Wat is de oorzaak van de zwavellucht bij oppompen van grondwater in Deurne?

*De zwavellucht (rotte eierenlucht) wordt veroorzaakt door vrijkomend H<sub>2</sub>S-gas bij het oppompen van grondwater. De verhoogde concentraties H<sub>2</sub>S-gas in het grondwater kunnen veroorzaakt worden door:*

- *Reductie van sulfaat in anaeroob, nitraatloos grondwater door organische stof onder invloed van sulfaatreducerende bacteriën;*
- *Reductie van sulfaat in de buis waardoor grondwater wordt opgepompt, door contact met ijzeren onderdelen van de buis of de pompinstallatie.*

*Met het uitgevoerde onderzoek kan niet worden aangeduid welk van beide processen in welke mate hier aan de orde is.*

### 2. Geeft het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit signalen of de waargenomen zwavellucht een recente ontwikkeling is of al jaren aanwezig moet zijn?

*Uit het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit komt het beeld naar voren dat de omstandigheden in het grondwater heel geleidelijk zodanig veranderd zijn dat er op deze diepte (15 à 20 meter onder maaiveld) meer H<sub>2</sub>S-gas kan worden gevormd dan enkele tientallen jaren geleden. De omstandigheden waarbij reductie van sulfaat in de bodem voor kan komen, zijn op veel plaatsen verspreid over de hele provincie aanwezig.*

3. Hoe hoog is de waterstofsulfide concentratie in grondwater?

*De totale sulfideconcentraties die in het grondwater van het Zandbos werden gemeten liggen niet boven een waarde van 1 mg/l.*

4. Hoe hoog kunnen de concentratie waterstofsulfide in de lucht zijn, waarbij onderscheid gemaakt wordt in open ruimte (buitenlucht) en afgesloten ruimte (kruipruimtes)?

*Bij het gedurende langere tijd oppompen van grondwater zullen de weeromstandigheden bepalen hoe hoog de concentratie ophoopt rondom een persoon die water oppompt. Uit het nu uitgevoerde onderzoek is gebleken dat waterstofsulfide concentraties in de buitenlucht kunnen oplopen tot 2 ppm. Metingen in kruipruimtes zijn niet uitgevoerd, maar uit metingen onder geconditioneerde omstandigheden blijkt dat bij het oppompen van grondwater in een afgesloten ruimte de concentraties (veel) hoger kunnen oplopen dan in de buitenlucht.*

5. Welke zware metalen zijn verhoogd aanwezig in het grond- en oppervlakte water, en wat is hier de oorzaak van?

*De belangrijkste zware metalen die mogelijk reden tot zorg voor de gezondheid zouden kunnen geven zijn arseen, chroom, nikkel en lood. De gemeten concentraties van deze zware metalen in het grondwater zoals die zijn waargenomen gelden volgens de in die onderzoeken toegepaste criteria als licht verhoogd. maar niet in die mate dat reden is om nadelige gezondheidseffecten te verwachten.*

6. Welke consequenties kan dit hebben voor de gezondheid van de mensen in en rond Deurne?

*De concentraties  $H_2S$  in de open lucht in de nabijheid van waterpompen kan zodanig zijn dat effecten op de volksgezondheid niet kunnen worden uitgesloten. Concentraties in de open lucht kunnen onder bepaalde omstandigheden oplopen tot waarden waarbij de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, opmerkelijk ongemak of irritatie kunnen ervaren. De betreffende gezondheidseffecten zijn van voorbijgaande aard na beëindiging van de blootstelling.*

*In geval van oppompen van het water in afgesloten ruimtes kunnen de concentraties  $H_2S$  oplopen tot waarden waarbij ernstige effecten op de gezondheid niet kunnen worden uitgesloten.*

*Het ruiken van de bekende rotte eierenlucht op zich is niet per definitie een risico voor de gezondheid, omdat  $H_2S$  al geroken kan worden bij lage concentraties die nog geen nadelige gezondheidseffecten zullen hebben. Wel kan deze geur hinderlijk zijn.*

*De gemeten waarden voor de gehalten arseen, chroom, nikkel en lood in grondwater zijn voor de meeste meetpunten lager dan de in Nederland geldende drinkwaternorm. Overschrijding van de drinkwaternormen blijven in de regel beperkt tot maximaal 2 maal de drinkwaternorm. Geconcludeerd wordt dat er op basis van de gemeten gehalten aan zware metalen in het grondwater geen reden is om nadelige gezondheidseffecten te verwachten.*

7. Kan het sterven van (65) eenden en tientallen vissen afgelopen zomer het gevolg zijn van pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrij komen?

*De Heiakkervijver wordt gevoed vanuit De Vlier, waarop de vijver ook overtollig water weer loost. Noch in het grondwater rondom en onder de vijver, noch in het bodemmateriaal worden sterk verhoogde concentraties metalen gemeten. De waterkwaliteit lijkt erg op die van De Vlier, zodat er geen aanleiding is aan te nemen dat er een aanzienlijke toestroom van (al dan niet verontreinigd) grondwater is. Geconcludeerd wordt dat er geen relatie is aangetoond van de sterfte van vissen en eenden met pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrijkomen.*

8. Kan het afsterven van bomen op dezelfde plaats het gevolg zijn van pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrij komen?

*De bomen zijn waarschijnlijk gestorven aan kastanjabloedingsziekte in combinatie met een infectie met de schimmels honingzwam en fluweelpootje. Mogelijk heeft de bodemgesteldheid bijgedragen aan de sterfte. Gezien de concentraties van stoffen in de bodem wordt eerder gedacht aan de fysieke omstandigheden dan aan vergiftiging met metalen of sulfide. Geconcludeerd wordt dat er geen relatie is aangetoond van de bomensterfte met pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrijkomen.*

Het expertpanel geeft op basis van het uitgevoerd onderzoek de volgende adviezen:

- Bij het oppompen van grondwater alert te zijn op het vrijkomen van H<sub>2</sub>S-gas.
- Zodra het gas geroken wordt, de onttrekking te staken en een meting van de lucht uit te laten voeren teneinde vast te stellen of er dusdanige concentraties vrijkomen die gezondheidsrisico's opleveren.
- In afgesloten ruimtes extra alert te zijn.
- Bij eerste gebruik na lange tijd stilstand van de pomp extra alert te zijn.
- Vervolgonderzoek uit te voeren naar het ontstaan, voorkomen en vrijkomen van H<sub>2</sub>S-gas bij gebruik van grondwater.



## Inhoudsopgave

---

Samenvatting		3
Inhoudsopgave		7
1.	Inleiding	9
2.	Grondwaterkwaliteit en pyriet-gerelateerde processen	11
3.	Grondwaterkwaliteit in Deurne	23
4.	Luchtkwaliteit in Deurne	37
5.	Bomensterfte in Deurne	45
6.	Eenden- en vissensterfte in Deurne	47
7.	Oorzaken van vrijkomen H <sub>2</sub> S	53
8.	Gezondheidskundige beoordeling	55
9.	Conclusies en adviezen	63
Bronnen		67
Bijlagen		69
colofon		70





# 1. Inleiding

---

In december 2012 werd een jongetje ziek nadat hij water had opgepompt in de waterspeeltuin in het Zandbos in Deurne. Een paar dagen later werd ook een monsternemer van waterschap Aa en Maas onwel toen hij een watermonster in de waterspeeltuin ging nemen. In de maanden daarna kwam er een aantal meldingen bij Gemeente Deurne en waterschap Aa en Maas binnen over een “rotte eierenlucht” in en rondom Deurne. Ook kwamen er meldingen dat dit ook in eerdere jaren regelmatig voorkwam.

Door verschillende inwoners van de Gemeente Deurne zijn zorgen uitgesproken over de gezondheidsrisico's van de “rotte eierenlucht” die vrijkomt bij het gebruik van grondwater.

Om een aantal van de vragen rondom het gebruik van grondwater, en de mogelijke risico's voor de volksgezondheid te kunnen beantwoorden hebben waterschap Aa en Maas, provincie Noord-Brabant en de gemeente Deurne in samenwerking met het Bureau Gezondheid, Milieu en Veiligheid GGD'en Brabant/Zeeland (kortweg GGD) een expertpanel gevraagd om deze vragen te beantwoorden.

## *Onderzoeksvragen*

1. Wat is de oorzaak van de zwavellucht bij oppompen van grondwater in Deurne?
2. Geeft het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit signalen of de waargenomen zwavellucht een recente ontwikkeling is of al jaren aanwezig moet zijn?
3. Hoe hoog is de waterstofsulfide concentratie in grondwater?
4. Hoe hoog kan de concentratie waterstofsulfide in de lucht zijn, waarbij onderscheid gemaakt wordt tussen open ruimte (buitenlucht) en afgesloten ruimte (kruipruimtes)?
5. Welke zware metalen zijn verhoogd aanwezig in het grond- en oppervlaktewater, en wat is hier de oorzaak van?
6. Welke consequenties kan dit hebben voor de gezondheid van de mensen in en rond Deurne?
7. Kan het sterven van (65) eenden en tientallen vissen afgelopen zomer het gevolg zijn van pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrij komen?
8. Kan het afsterven van bomen op dezelfde plaats het gevolg zijn van pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrij komen?

## *Werkwijze*

In de periode oktober 2013 – mei 2014 is door een expertpanel gewerkt aan het beantwoorden van de onderzoeksvragen. In het expertpanel hebben zitting:

- Dhr. H. Boukes, zelfstandig geohydroloog, voorzitter;
- Prof. Dr. Ir. I.M.C.M. Rietjens, hoogleraar toxicologie, Wageningen Universiteit;
- Dr. A.J.P. Smolders, biogeochemicus, Radboud Universiteit Nijmegen / Onderzoekcentrum B-WARE.

Het expertpanel is gefaciliteerd door waterschap Aa en Maas.

Het expertpanel heeft een aantal interne bijeenkomsten gehouden. Op 6 december 2013 is er een bijeenkomst geweest met een aantal belanghebbenden uit Deurne en omgeving. Het expertpanel heeft toegang gekregen tot alle beschikbare monitoringsdata van waterschap, provincie en gemeente. Daarnaast is in de periode februari – april 2014 een aantal aanvullende metingen verricht.

### *Leeswijzer*

Na dit inleidende hoofdstuk, wordt in hoofdstuk 2 een inleiding gegeven op grondwater, grondwaterstromingen en grondwaterkwaliteit. Dit hoofdstuk biedt een basis om de beschrijvingen in de hoofdstukken daarna te kunnen plaatsen. In hoofdstuk 3 tot en met 6 wordt het uitgevoerde onderzoek beschreven van achtereenvolgens grondwaterkwaliteit, luchtkwaliteit, bodemsterfte en eenden- en vissensterfte. In hoofdstuk 7 wordt dieper ingegaan op de oorzaken van H<sub>2</sub>S vorming in de bodem. Hoofdstuk 8 bevat de gezondheidskundige beoordeling van grondwater- en luchtkwaliteit. Dit rapport sluit af met conclusies en adviezen in hoofdstuk 9.

## 2. Grondwaterkwaliteit en pyriet-gerelateerde processen

---

*In dit hoofdstuk wordt een inleiding gegeven op grondwater, grondwaterstromingen en grondwaterkwaliteit. Het mineraal pyriet ( $FeS_2$ ) speelt een belangrijke rol bij bodemprocessen waarbij  $H_2S$ -gas kan ontstaan en metalen in het grondwater in oplossing gaan. Dit hoofdstuk biedt een kader waarbinnen de bevindingen in de volgende hoofdstukken geplaatst kunnen worden. Wanneer wordt er waterstofsulfidegas gevormd en wanneer zijn verhoogde concentraties zware metalen te verwachten?*

### 2.1. De natuurlijke situatie

*Wat is grondwater?*

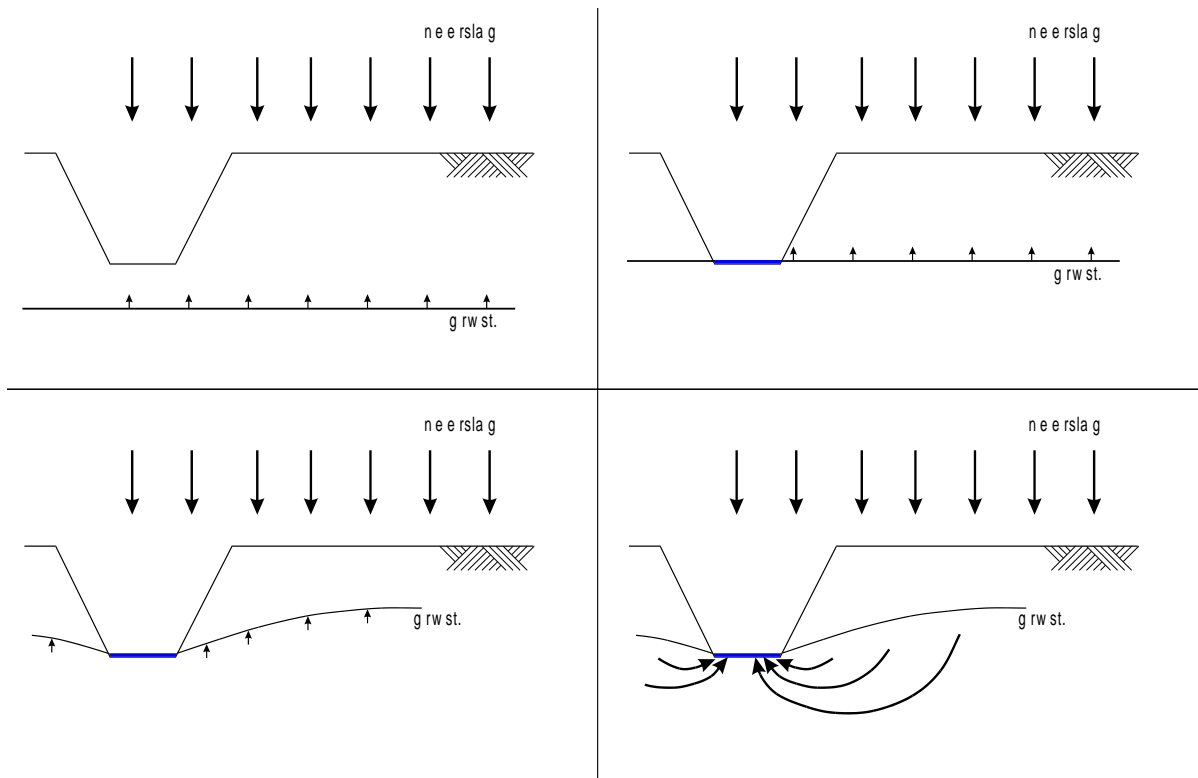
De Nederlandse bodem bestaat niet uit vast gesteente, maar uit losse bodemdeeltjes. Al het bodemmateriaal is door de rivieren en de zee aangevoerd in de vorm van grind-, zand- en kleilagen. Een kenmerk van sedimenten is dat er ruimte tussen de bodemdeeltjes zit. We hebben in Nederland ook te maken met een neerslagoverschot: er valt meer water dan er verdampt. De ruimte tussen de bodemdeeltjes zal geleidelijk worden opgevuld met water. Als er geen lucht meer tussen de bodemdeeltjes zit, spreken we van 'grondwater'.

*Grondwaterstromingen*

Omdat van bovenaf steeds water wordt toegevoegd, komt het niveau van het grondwater steeds hoger. Uiteindelijk zal het op het laagste punt van de bodem aan de oppervlakte raken. Er ontstaat een plas, en als het water weg kan lopen een beekje. Op dat punt kan het grondwater dan niet meer verder stijgen. Vlak naast dat laagste punt kan het water nog wel verder stijgen. Maar zodra het hoger komt dan het laagste punt daar vlakbij, ontstaat er dus een zijwaarts drukverschil. Water beweegt altijd in de richting van de laagste druk, dus het water gaat door de bodem ook horizontaal naar dat laagste punt toestromen (Figuur 2.1).

In Brabant zijn er diverse van dit soort 'laagste punten': beekjes, die uitgroeien tot waterlopen zoals de Dommel en de Aa. Ook de Maas werkt als een dergelijk laagste punt waar het water naartoe stroomt. In het westen van Nederland hebben we de Noordzee, en in polders hebben we ten behoeve van de landbouw de laagste punten kunstmatig verlaagd, waardoor we het toestromende water continu weg moeten pompen.

Grondwater stroomt, maar grondwater stroomt niet snel. Het moet zich continu door de smalle ruimte tussen de korrels door bewegen. De zijwaartse verplaatsing in een grof zandpakket ligt in de orde van tientallen meters per jaar, in kleilagen gaat het om centimeters. De verticale verplaatsing ligt in de orde van 1 meter per jaar.

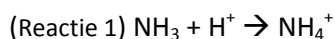


Figuur 2.1 Grondwater stijgt, raakt op het laagste punt aan maaiveld, waarna het grondwater vanuit de omgeving komt toestromen.

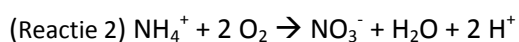
### Stoffen in het grondwater

Regenwater geldt als schoon water, maar omdat het zo intensief met de lucht in contact is geweest, bevat het ook stoffen die we in de atmosfeer aantreffen. Regenwater is bijvoorbeeld verzadigd met zuurstof, de concentratie bedraagt ongeveer 10 mg/l. Het regenwater bevat ook de verontreinigingen die we in de lucht aantreffen.

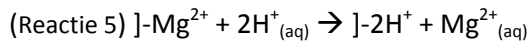
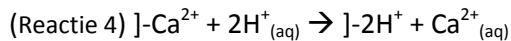
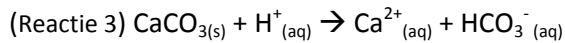
In Nederland vond en vindt er depositie plaats van sulfaat, nitraat en ammonium. Sulfaat en nitraat ontstaan in de atmosfeer door de reactie van zuurstof en water met respectievelijk zwaveloxides ( $\text{SO}_x$ ) en stikstofoxides ( $\text{NO}_x$ ) die vrijkomen bij de verbranding van fossiele brandstoffen. Hierbij worden deze gassen omgezet in salpeterzuur ( $\text{HNO}_3$ ) en zwavelzuur ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Dit leidde tot de bekende zure regen. In Nederland was en is de regen echter veelal niet echt zuur omdat het zuur reageert met ammoniak, dat vrijkomt uit dierlijke mest. Hierbij wordt ammonium gevormd waardoor het zuur verdwijnt uit de regen (Reactie 1) :



Uiteindelijk treedt er echter toch verzuring op in de bodem omdat ammonium in de toplaag van de bodems wordt genitrificeerd waarbij nitraat wordt gevormd en zuur vrijkomt (Reactie 2):

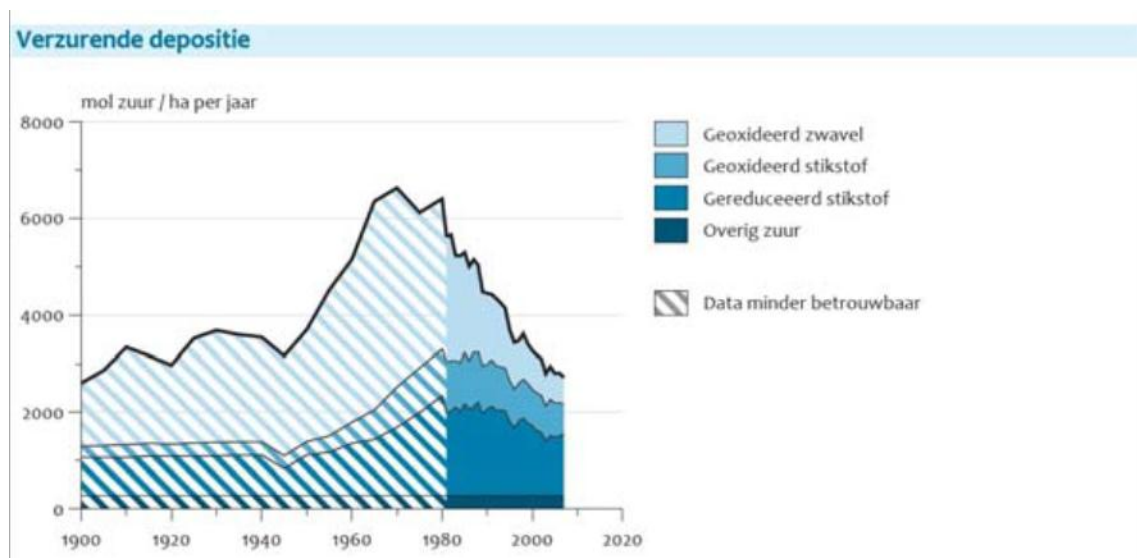


Door de reactie van het zuur met carbonaten en de uitwisseling van zuur met calcium en magnesium aan het bodemadsorptiecomplex treedt zuurbuffering op (Reacties 3 t/m 5) .



Door de zuurbuffering wordt dus calcium, magnesium en (in carbonaathoudende bodems) bicarbonaat vrijgemaakt in de bodem dat samen met sulfaat en nitraat uitspoelt naar het diepere grondwater. De toplaag van veel slecht gebufferde bodems in Nederland, met name gelegen in natuurgebieden, zijn door deze processen verzuurd.

In de jaren zestig en zeventig van de vorige eeuw bevatte het regenwater veel meer sulfaat dan tegenwoordig, onder meer doordat kolen werden gebruikt in energiecentrales, waarvan de uitgestoten gassen nog niet ontzwaveld werden, en voor de verwarming van huizen. Zo was er dus sprake van atmosferische zwaveldepositie. Deze atmosferische zwaveldepositie is sinds de jaren 50 van de vorige eeuw fors toegenomen tot ongeveer het midden van de jaren 70 (Figuur 2.2). Vanaf het begin van de jaren 80 is er sprake van een forse afname van de zwaveldepositie vooral als gevolg van de maatregelen die zijn genomen om de zwavelemissies te verlagen.



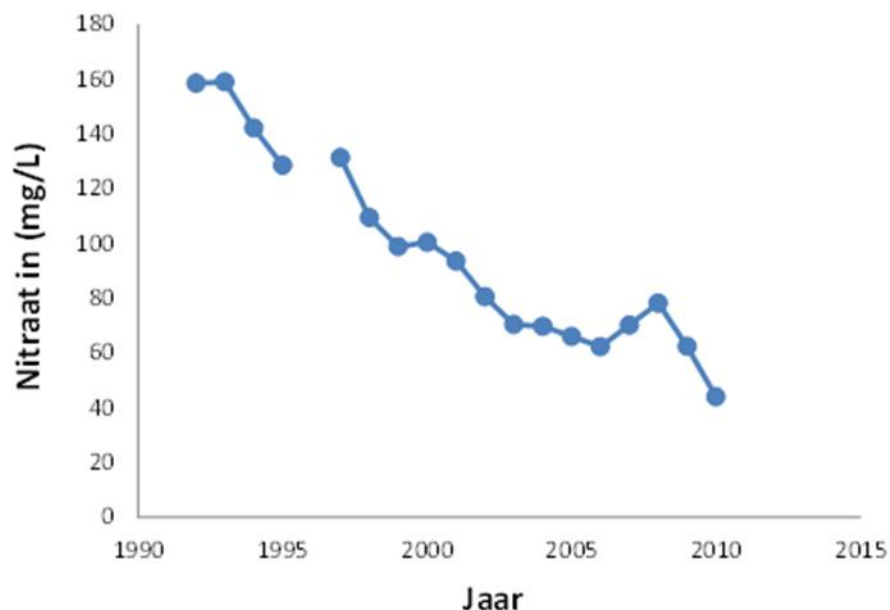
Figuur 2.2 Historisch verloop van verzurende depositie in Nederland (Buijsman et al., 2010).

Overige sulfaatbronnen zijn de bemesting van landbouwgronden (dierlijke mest en kunstmest) en de oxidatie van zwavelhoudende bodemlagen. Hierbij kan het gaan om pyriethoudende bodemlagen die door dalende grondwaterstanden droog komen te liggen waardoor ze geoxideerd worden door zuurstof. Wanneer er sprake is van nitraatuitspoeling naar het grondwater kan er echter ook oxidatie van pyriet optreden door nitraat in nog natte en anaerobe bodemlagen (zie later). Oxidatie van zwavelrijke bodems kan ook optreden aan het maaiveld. Dit is het geval wanneer er sprake is van veenlagen die aan maaiveld liggen en worden geoxideerd door verdroging. Ook hieruit kan sulfaat vrijkomen dat kan uitspoelen naar het grondwater.

De atmosferische depositie van stikstof is sterk toegenomen tussen de periodes 1900-1950 en 1980-1990 en is daarna weer afgenomen door emissie beperkende maatregelen. Mede als gevolg van de

stikstofdepositie is er in het Nederlands grondwater sprake geweest van een sterke toename van de nitraatconcentraties. Men name bossen vangen veel stikstofdepositie op in de vorm van ammonium en nitraat. Het ingevangen ammonium wordt in bosbodems omgezet in nitraat. Het nitraat is erg mobiel en spoelt gemakkelijk uit naar het grondwater. Ook landbouwbodems zijn een belangrijke bron van nitraat. In de bodem wordt de ammoniak uit dierlijke meststoffen genitrificeerd tot nitraat en dat wat niet opgenomen wordt door de planten spoelt uit naar het grondwater.

De nitraatuitspoeling naar het bovenste grondwater is als gevolg van de afgenomen depositie en het gevoerde mestbeleid fors afgenomen sinds het begin van de jaren 90. Voor zandbodems ligt de nitraatconcentraties in het bovenste grondwater echter vaak nog boven de EU norm van 50 mg nitraat per liter (790  $\mu\text{mol/l}$ ) (Figuur 2.3).



Figuur 2.3 Nitraat in bovenste grondwater van landbouwgronden in zandgebieden gecorrigeerd voor variatie in neerslag (data van Compendium voor de leefomgeving).

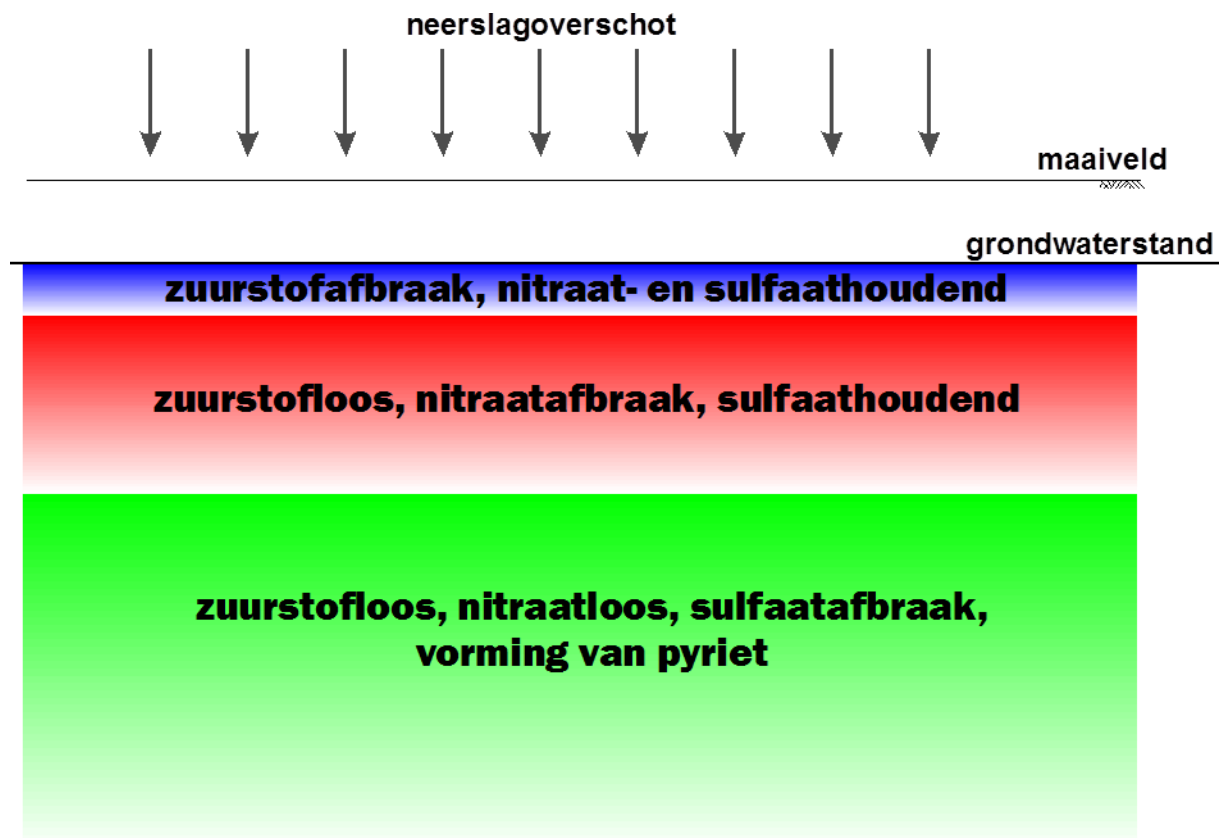
#### *Het bovenste grondwater*

Het overtollig regenwater met opgeloste stoffen zakt in de bodem, en voegt zich bij het grondwater. Dit bovenste grondwater bevat dus onder meer nitraat, sulfaat en opgelost zuurstof uit de atmosfeer. Vanaf dat moment is het water afgesloten van de atmosfeer, en kan er geen zuurstof meer worden toegevoegd. Het grondwater gaat zich verplaatsen, zowel naar de diepte (er wordt van bovenaf immers nog steeds (regen)water toegevoegd) als naar de zijkanten: het moet tenslotte ergens blijven, en dus stroomt het naar een laagste punt.

#### *Chemische reacties*

Al stromend passeert het grondwater de bodemdeeltjes, maar tussen die bodemdeeltjes zit ook 'reactief materiaal', daarbij gaat het in eerste instantie vooral om organische stof. Dit is voor te stellen als humus. Als de grond veel humus bevat, kan het de bodem een zwarte kleur geven. Maar ook in hele lage hoeveelheden kan organische stof de kwaliteit van het water erg beïnvloeden. Het meest soepel verloopt de reactie met zuurstof: de zuurstof raakt op, en er wordt kooldioxide gevormd.

Als het zuurstof op is, heet het grondwater anaeroob. Het organische materiaal kan dan niet meer met zuurstof, maar nog wel met nitraat reageren. Het nitraat wordt daarbij omgezet in stikstofgas. Als het nitraat op is, kan het organisch materiaal nog met sulfaat reageren. Het sulfaat wordt hierbij omgezet in sulfide. Sulfide blijkt zich in veel gevallen te binden aan ijzer-ionen, en in die vorm neer te slaan in het bodemmateriaal. Op veel plaatsen is er in het grondwater een zonering herkenbaar (Figuur 2.4).

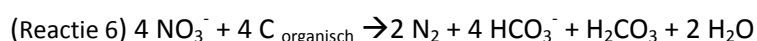


Figuur 2.4 Natuurlijke chemische zonering in het grondwater.

#### *De chemie meer in detail beschouwd*

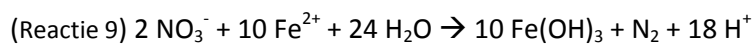
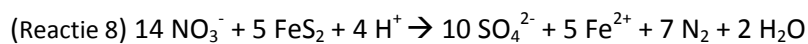
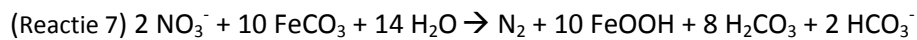
Bij de reacties die hieronder worden besproken gaat het om reacties die worden uitgevoerd door micro-organismen. De enzymsystemen van deze organismen katalyseren als het ware de chemische reacties. De energie die hierbij vrijkomt gebruiken ze om te groeien. Dit wordt verder niet meer steeds expliciet gemeld in de tekst.

De reactie waarbij het nitraat reageert met organisch stof in de bodem wordt denitrificatie genoemd (Reactie 6).



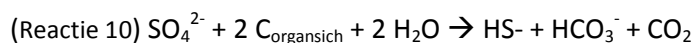
De snelheid van denitrificatie hangt af van de mate van anaërobie van het systeem, de beschikbaarheid van organisch materiaal en van de zuurgraad. Denitrificatie wordt geremd onder aërobe condities, bij een geringe beschikbaarheid van afbreekbaar organisch materiaal en bij een lage pH.

Wanneer er meer nitraat uitspoelt dan er kan wordt gedenitrificeerd door het organische materiaal kan nitraat ook worden gereduceerd door gereduceerde ijzer- en zwavelverbindingen in de bodem. Het gaat hierbij vooral om sideriet ( $\text{FeCO}_3$ ) en ijzersulfides ( $\text{FeS}_x$ ). Bij de reactie met sideriet wordt het gereduceerde ijzer geoxideerd waarbij ijzer(hydr)oxide wordt gevormd (Reactie 7). Bij de oxidatie van ijzersulfiden ( $\text{FeS}_x$ ) kan zowel het gereduceerde zwavel als het gereduceerde ijzer worden geoxideerd. Wanneer alleen het gereduceerde zwavel wordt geoxideerd spreken we van een onvolledige oxidatie van pyriet (Reactie 8). Wanneer ook het gereduceerde ijzer wordt geoxideerd spreken we van een volledige oxidatie (Reactie 8+9). In alle gevallen wordt het nitraat omgezet in stikstofgas.



Wanneer nitraat in de ondergrond reageert met pyrietrijke afzettingen verdwijnt het nitraat en vindt er een verrijking van het grondwater plaats met sulfaat en, bij onvolledige oxidatie van pyriet, ook met ijzer.

Als ook alle nitraat op is, bevat het grondwater nog sulfaat waar het organisch materiaal mee kan reageren. Dat is een veel moeizamer proces, omdat er maar weinig energie bij vrijkomt. Dit proces wordt sulfaatreductie genoemd en hierbij wordt sulfaat omgezet in sulfide (Reactie 10).



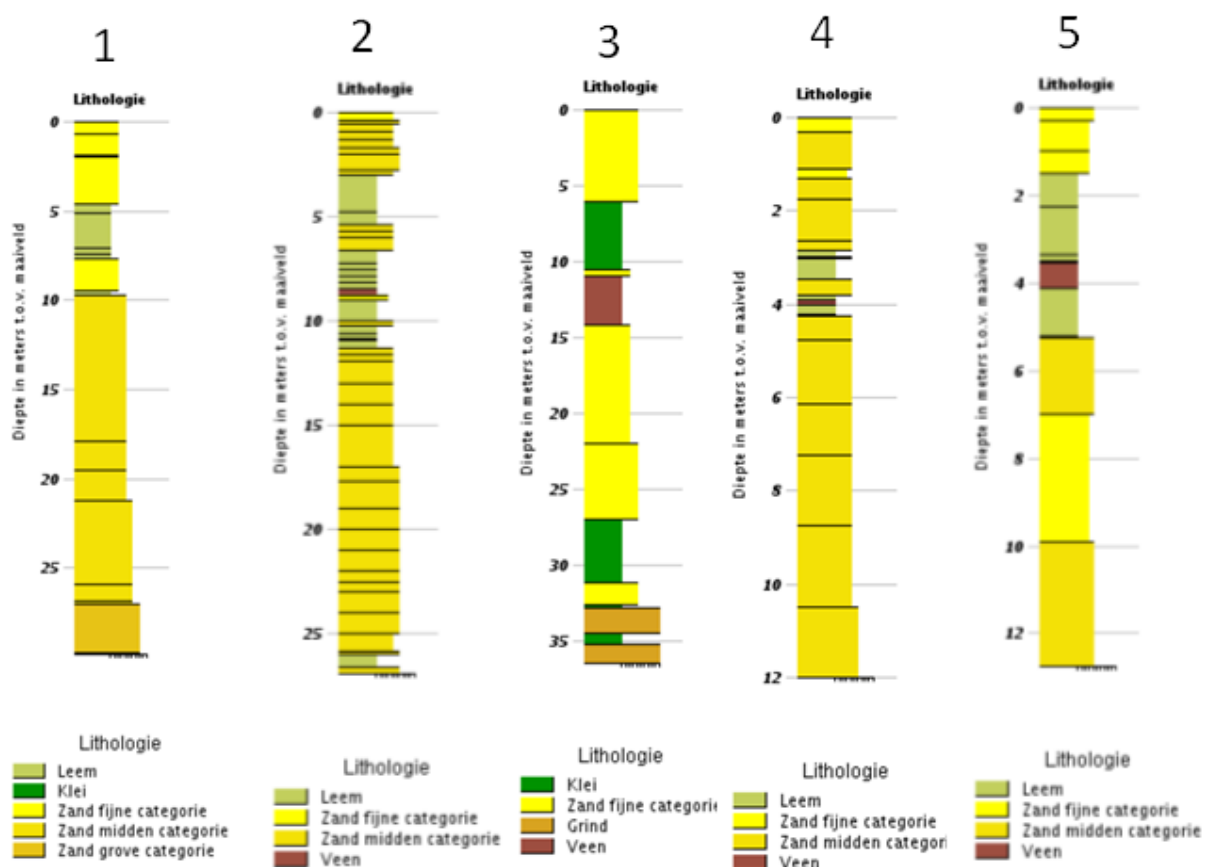
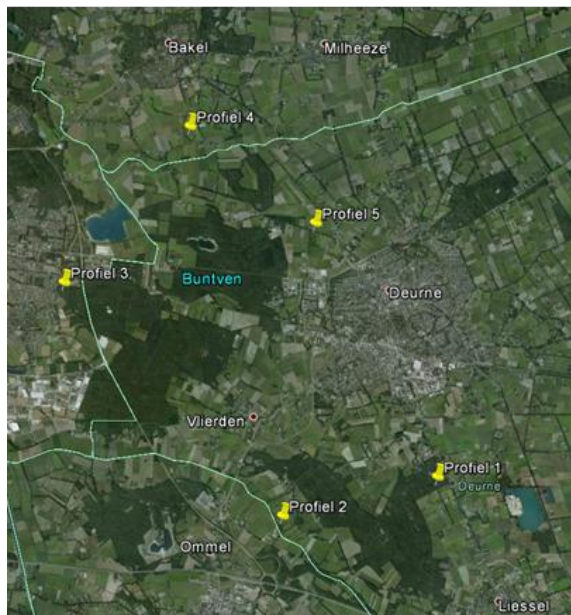
Het gevormde sulfide kan in de bodem reageren met metalen en in de bodem neerslaan of in oplossing blijven. De bodem in Nederland bevat doorgaans veel ijzer en onder anaerobe omstandigheden kan ook dit ijzer in het grondwater in oplossing gaan. De combinatie van ijzer met sulfide leidt in veel gevallen tot het neerslaan van ijzersulfiden. De vorm waarbij één ijzer-ion zich bindt aan twee sulfide-ionen noemen we pyriet. Wanneer het op deze wijze neerslaat vindt er opnieuw pyrietvorming plaats. Deze pyrietvorming vindt in veel gevallen vooral nabij het maaiveld plaats in anaerobe bodems, bijvoorbeeld in onderwaterbodems of moerasbodems, simpelweg omdat met name deze bodems voldoende reactief organisch stof bevatten om sulfaareductie mogelijk te maken. De pyriethoudende lagen die we in de ondergrond tegenkomen zijn meestal door verdere sedimentatie begraven pyrietvormende lagen. Wanneer het sulfaat met dit soort bodemlagen in aanraking komt kan er mogelijk nog sulfaatreductie optreden waarbij ook op grotere diepte in de bodem nog nieuw pyriet wordt gevormd.

In feite maakt het de sulfide niet zoveel uit of het zich bindt met ijzer of een ander metaal. De eindsituatie van deze volstrekt natuurlijke situatie (die dus al vele duizenden jaren aan de gang is) is dat we in niet al te diepe bodemlagen met veel organische stof ook veel pyriet vinden, en dat zich in dat pyriet ook allerlei andere metaalsulfiden bevinden.

Om denitrificatie mogelijk te maken is er dus organisch materiaal, pyriet of sideriet nodig. Om sulfaatreductie mogelijk te maken is er organisch materiaal nodig. Boorprofielen uit Dinoloket laten zien dat er op veel locaties in de omgeving van het Zandbos leemlaagjes worden aangetroffen in de

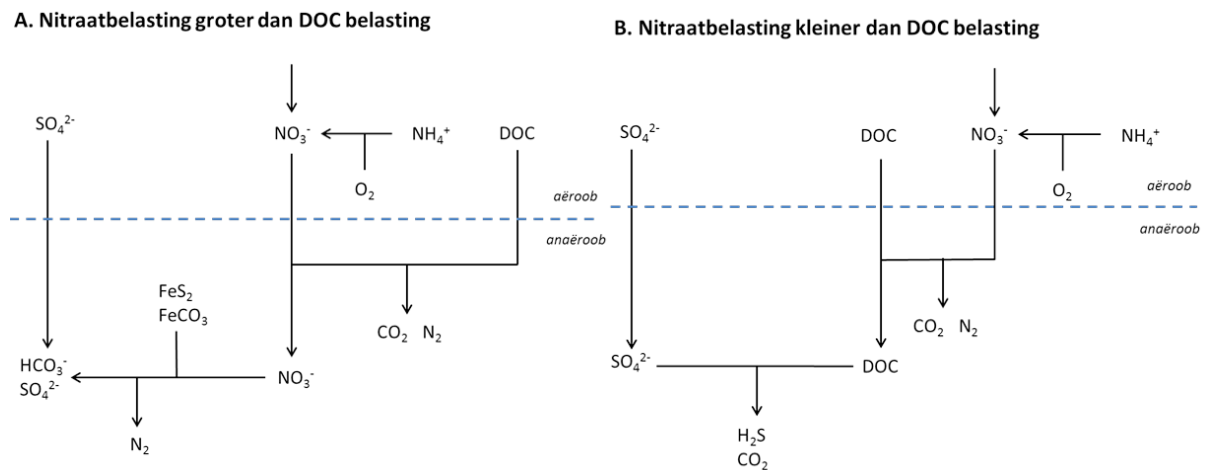


toplaag van de bodem (Figuur 2.5). Vaak worden deze als humeus omschreven. Op sommige locaties worden ook (dunne) veenlaagjes aangetroffen. Het is niet onwaarschijnlijk dat er reductie van nitraat en/of sulfaat plaatsvindt in deze ondiep gelegen leemlaagjes. De leem in Brabant is vaak ook kalkhoudend waardoor ze mogelijk ook een rol spelen bij de zuurbuffering. Het is nog onduidelijk of de leemlaagjes ook pyriet bevatten. Reductie van sulfaat ligt meer voor de hand in nog aanwezige begraven veenlaagjes.



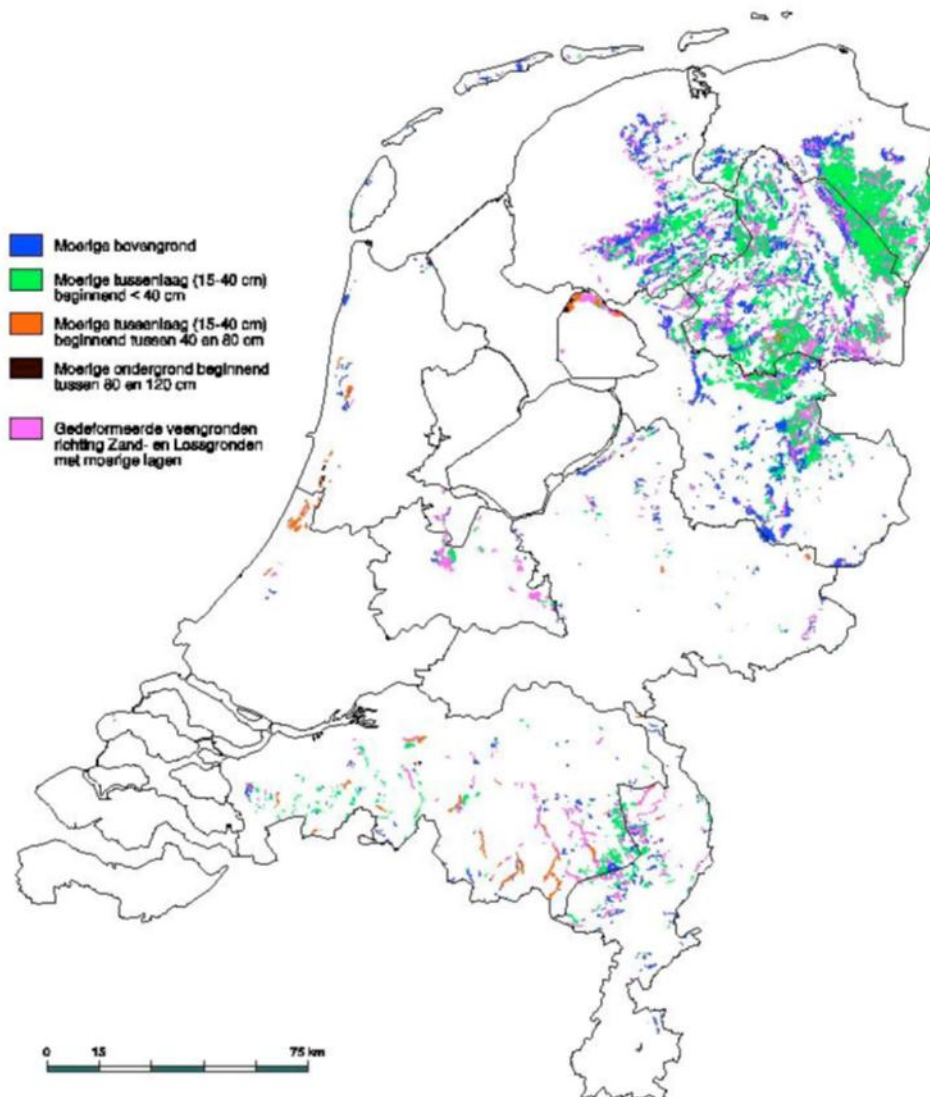
Figuur 2.5 Bodemprofielen van een aantal locaties die in buurt van het Zandbos liggen(Dinoloket).

In minerale bodems zonder organische bodemlagen kan in principe ook sulfaatreductie optreden. Omdat de reductie van sulfaat reactief organisch materiaal nodig is kan sulfide hierbij alleen in het grondwater ontstaan wanneer er organisch materiaal beschikbaar is. In minerale bodems kan het hierbij gaan om opgelost organisch koolstof (DOC = 'Dissolved Organic Carbon') dat uitspoelt naar het diepere grondwater. Omdat de reactie tussen DOC en nitraat energetisch veel gunstiger is zal sulfaat pas met DOC kunnen reageren wanneer er geen nitraat meer aanwezig is (Figuur 2.6). Pas wanneer de relatieve belasting van het grondwater met DOC groter is dan de belasting met nitraat zal er sulfaatreductie kunnen optreden in anaerobe minerale aquifers.



Figuur 2.6 Relatie tussen de nitraatbelasting en DOC- belasting van het grondwater en de mogelijke reactie van DOC met sulfaat.

Het DOC in het grondwater kan afkomstig zijn van de uitspoeling van organisch materiaal uit de bouwvoor van landbouwgronden of strooisellagen van bosbodems maar met name ook van de uitspoeling uit bodemlagen die rijk zijn aan organisch stof, zoals veenbodems of moerige lagen. Figuur 2.7 laat zien dat niet te ver van Deurne veel moerige gronden voorkomen. Daarnaast kunnen ook voormalige stortplaatsen sterk bijdragen aan de DOC belasting van het grondwater. De mate waarin er uitspoeling van DOC naar het grondwater plaatsvindt kan lokaal dus sterk verschillen.



Figuur 2.7 Gronden met moerige lagen verdeeld in vier groepen. Tevens zijn gedeformeerde veengronden aangegeven. (Velthof e.a., 2003).

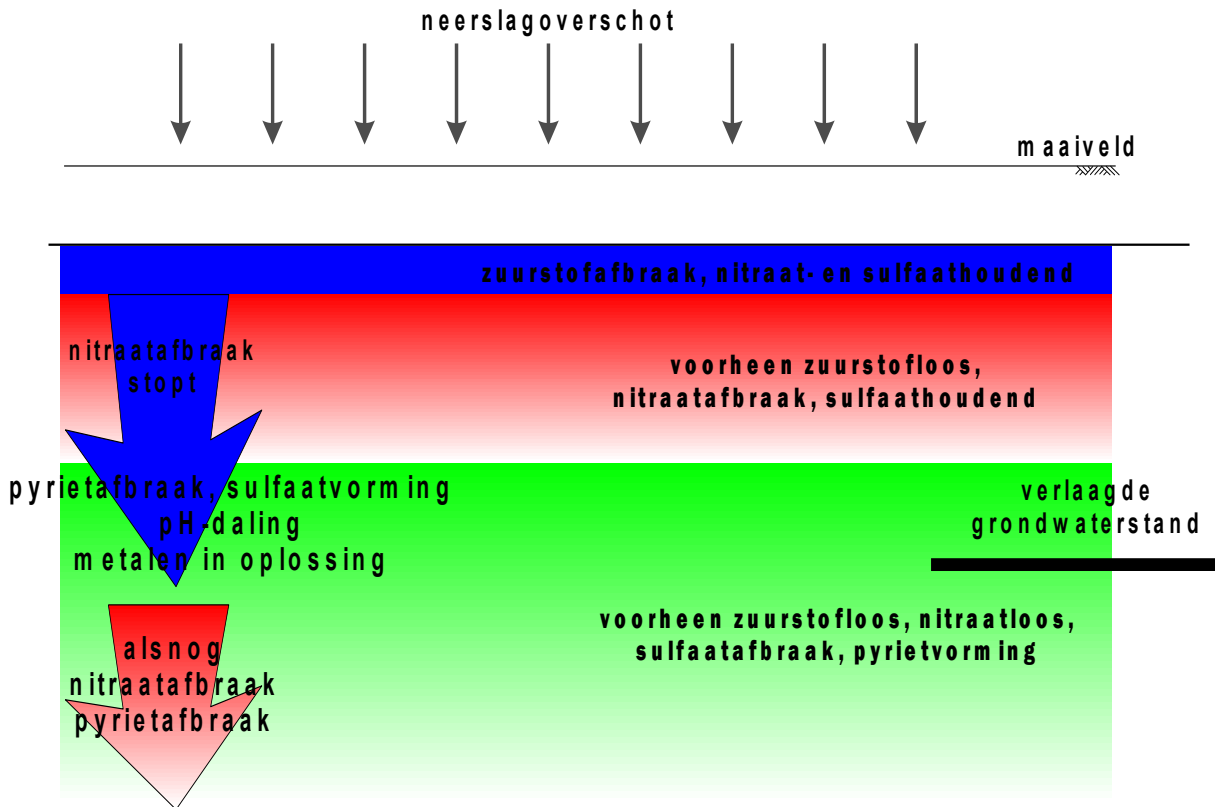
## 2.2. De invloed van de mens

### *Het effect van ontwateren*

Al deze bodemprocessen vinden al duizenden jaren plaats, waarbij de specifieke lokale omstandigheden (bodemopbouw, grondwaterstroming, belasting aan maaiveld) bepalen en bepaald hebben hoe de chemie zich ergens ontwikkelt. In deze bestaande situatie is de mens actief geworden. In de negentiende en twintigste eeuw zijn er veel ontginningen uitgevoerd. Het belangrijkste onderdeel van een ontginning is het verlagen van de grondwaterstand. Door het zuurstof in de lucht zal de afbraak van de organische stof in de droog gelegde bodemlagen snel gaan. Als ook de nitraatafbrekende zone wordt belucht, stopt hier de nitraatafbraak, en reageert de organische stof hier voortaan met het zuurstof van de atmosfeer. De zone waar nitraat wordt afgebroken verschuift dan verder naar de diepte (Figuur 2.8).

Als ook de pyriethoudende bodemlagen droog komen te liggen, zal het (ijzer)sulfide onder invloed van het zuurstof uit de atmosfeer snel weer naar sulfaat worden omgezet. Sulfaat is goed oplosbaar, de sulfaatconcentraties in het infiltrerende regenwater kunnen heel hoog oplopen. Het ijzer dat aan

de sulfide gebonden zat, zal ijzerhydroxide vormen, en slaat in die vorm opnieuw neer. Maar ook de andere metalen die in het pyriet opgesloten zaten (zoals nikkel, zink en arseen) zullen vrij komen en afhankelijk van hun eigenschappen neerslaan of in oplossing blijven. Ondertussen komt er bij deze processen ook nog eens zuur vrij: de zuurgraad (pH) kan tot soms wel tot waarden onder de 4 dalen.



Figuur 2.8 Verschuiving van chemische zones na peilverlaging

### *De mineralencyclus doorbroken*

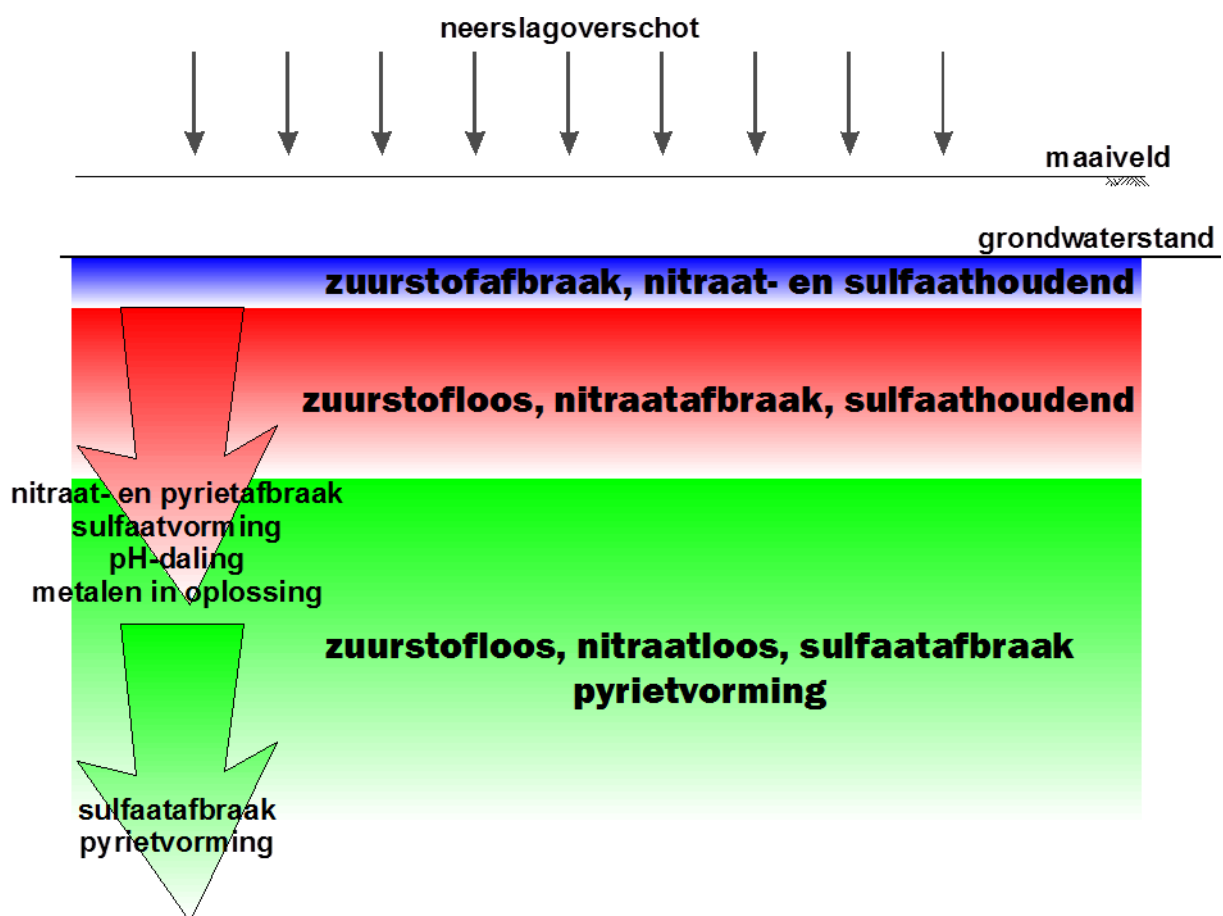
De landbouwpraktijk kende duizenden jaren lang een zorgvuldig beheerste mineralencyclus. De uitwerpselen van mens en dier werden op het land gebracht zodat de gewassen konden groeien. Die gewassen werden weer gegeten door mens en dier. In de negentiende eeuw werd deze cyclus doorbroken door de introductie van kunstmest: de mineralen konden ook van buitenaf aangevoerd worden evenals het voedsel voor mens en dier. De landbouw en veeteelt werden gescheiden bedrijfstakken, en na de Tweede Wereldoorlog werden beide bedrijfstakken sterk geïntensiveerd. Dat heeft enorm bijgedragen aan de welvaart en het welzijn van de sterk gegroeide bevolking in Nederland.

In de jaren zeventig kwamen de eerste signalen dat veehouderijbedrijven de uitwerpselen van de dieren misschien niet op dezelfde manier konden blijven verwerken als men al duizenden jaren lang deed: uitrijden over het land. Met name bij varkens- en kippenhouderijen werden de aantallen dieren per bedrijf fors opgevoerd en het voer voor de dieren amper nog zelf verbouwd maar ingekocht. Veel mest verspreiden over weinig land leidt tot overbemesting. In de jaren tachtig zijn er maatregelen geformuleerd om de overbemesting een halt toe te roepen.

### *De gevolgen van overbemesting*

Overbemesting leidt er toe dat het infiltrerende water een zelfde zuurstofgehalte heeft als vroeger (het is immers verzadigd), maar een (veel) hogere nitraat- en sulfaatconcentratie. Voor de

zuurstofafbrekende zone verandert er niets, het water was immers al verzadigd met zuurstof en dat blijft zo. Een hogere nitraatconcentratie in het grondwater betekent dat er meer tijd nodig is om alle nitraat af te breken. De verticale stroomsnelheid verandert in principe niet, zodat op de diepte waar vroeger alle nitraat al was afgebroken, nu nog een hoeveelheid nitraat in het grondwater over is. Er komt dan nitraathoudend water in de zone waar tot dat moment pyriet is gevormd (Figuur 2.9). Nitraat en pyriet geven vrij snel een reactie waarbij pyriet wordt afgebroken: het sulfide wat aan het ijzer (of andere metalen) gekoppeld was, wordt weer sulfaat en het nitraat wordt omgezet in elementair stikstof(gas). Dat betekent dat de sulfaatconcentratie, die door de hogere bemesting al hoog was, nog eens extra hoog wordt. Het is daarnaast ook een verzurend proces, waarbij metalen als nikkel beter in oplossing kunnen blijven. IJzer zal daarentegen vrij snel weer neerslaan.



Figuur 2.9 Verschuiving van de chemische zones als gevolg van overbemesting.

Als alle nitraat op verdere diepte alsnog is verdwenen, zal het organisch materiaal in de bodem weer met sulfaat willen reageren, wat nu in dubbel verhoogde concentratie aanwezig is. Op iets grotere diepte kan sulfaat dan alsnog worden omgezet in sulfide, en in een omgeving met veel ijzer wordt nieuw pyriet gevormd. Het kan ook zijn dat door de pyrietafbraak het grondwater inmiddels is verzuurd. Het gevormde  $H_2S$  kan onder invloed van de pH in verschillende vormen voorkomen. Het gaat hierbij om  $H_2S$ ,  $HS^-$  en  $S^{2-}$ . Normaal gesproken spelen met name de eerste twee vormen een belangrijke rol waarbij de verdeling tussen de twee vormen wordt bepaald door de zuurbasis constante  $pK_a$ . Deze bedraagt 7 voor het koppel  $H_2S$ ,  $HS^-$  waardoor bij pH 7, 50% in de vorm van  $H_2S$  zal voorkomen. Bij pH 6 wordt dit 90% en bij pH 5 wordt dit zelfs 99%. Aangezien alleen de  $H_2S$  vorm vluchtig is zal naarmate het water zuurder is er meer sulfide als waterstofsulfidegas ontsnappen naar

de lucht wanneer dit water wordt opgepompt, waardoor de kenmerkende 'rotte-eieren-geur' wordt waargenomen.

### **2.3. Samenvattend**

Onder natuurlijke omstandigheden doen zich in het grondwater chemische reacties voor, waarbij de microbiologie een belangrijke rol speelt. Bij deze reacties is er pyriet in de bodem gevormd, wat nu als gevolg van ontwatering en/of overbemesting versneld kan worden afgebroken. Dit leidt, samen met de verhoogde sulfaatdepositie in het verleden, tot verhoogde sulfaatgehalten, verhoogde concentraties metalen en mogelijk ook verzuring van het grondwater. Als dit water verder door de bodem stroomt, zal uiteindelijk een deel van het sulfaat weer omgezet worden in sulfide. Een deel van het sulfide kan in de vorm van  $H_2S$  in het grondwater voorkomen. Bij oppompen hiervan ontsnapt het gas en wordt de bekende lucht van rotte eieren geroken.

### 3. Grondwaterkwaliteit in Deurne

---

*In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van de uitgevoerde analyse van oudere beschikbare metingen aan grondwater van het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit en nieuw uitgevoerde metingen in kader van dit onderzoek. Omdat de kwaliteit van het grondwater en de processen die zich in het grondwater afspelen mede bepaald worden door de grondsamenstelling van de bodem wordt eerst de bodemopbouw besproken. Ook wordt aandacht gegeven aan een drietal rapportages van verkennende bodemonderzoeken die in het verleden in Deurne zijn uitgevoerd.*

#### 3.1. Bodemopbouw

Om te kunnen beoordelen wat de mogelijke ontwikkeling in de tijd is, en om het biogeochemische proces te kunnen bepalen zijn op 28 februari 2014 in het Zandbos nabij de locatie van de waterpomp grondbodems verzameld tot op een diepte van 20 meter (Bijlage 1). Een deel van deze monsters is geanalyseerd op onder andere zware metalen en andere chemische parameters (Bijlage 2).

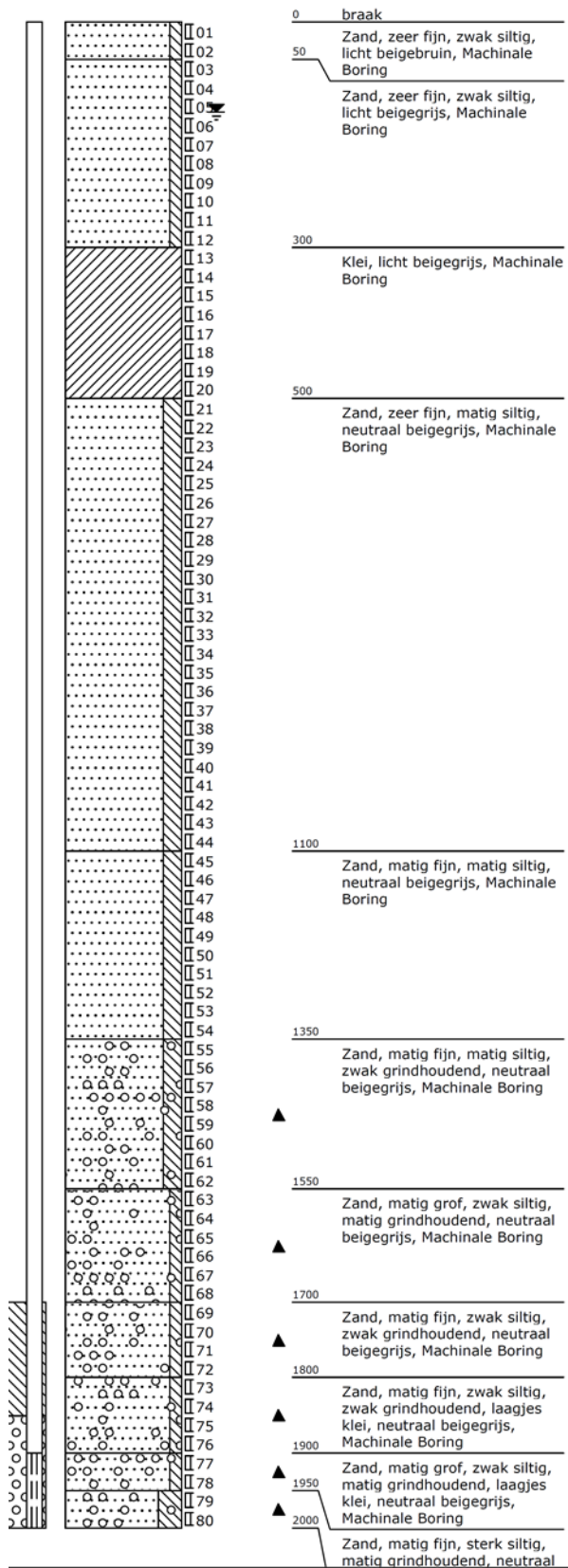
Het boorprofiel laat zien dat de bovenste 11 meter bestaan uit zeer fijn zand. Tussen een diepte van 3 en 5 meter wordt een kleilaag aangetroffen. Waarschijnlijk gaat het hier om de zogenaamde Brabantse leem. Deze is in het Weichselien in de Roerdalslenk in de provincie Noord-Brabant afgezet, als via de wind aangevoerde loess die in open water bezonk. Vanaf 11 meter diepte wordt het zand geleidelijk minder fijn en vanaf 13,5 meter is het zand ook grindhoudend. Vanaf 18 meter diepte worden er ook dunne laagjes klei aangetroffen (Figuur 3.1). De zware metalen concentraties laten nergens hoge concentraties zien. De arseen-, cadmium- en tinconcentraties liggen zelfs overal onder de detectielimiet.

De chemische eigenschappen van de bodem laten zien dat de kleilaag die tussen 3 en 5 meter ligt, rijk is aan magnesium, ijzer en kalium (Figuur 3.2). Deze elementen maken onderdeel uit van de lutumdeeltjes waaraan de kleilaag rijk is. Daarnaast zijn ook de concentraties van chroom, mangaan en nikkel in deze bodemlaag verhoogd ten opzichte van de streefwaarden. Ook in de laag van 5 tot 10 meter (direct gelegen onder de kleilaag, worden hogere concentraties magnesium, ijzer en kalium gemeten dan in de diepere bodemlaag. Dit duidt erop dat deze bodemlaag, die niet meer als kleilaag wordt omschreven, nog wel een hoger aandeel lutum heeft dan de dieper liggende bodemlagen.

De calciumconcentraties van de bodem zijn laag (Figuur 3.3), waaruit blijkt dat de bodem overwegend kalkarm is. Dit komt overeen met de relatief lage buffercapaciteit van het grondwater in het Zandbos. Op twee locaties laten de bodems hogere calciumconcentraties zien. Dit is op een diepte van 3,25 meter (boven in de kleilaag) en op een diepte van 15 meter. Op deze locatie vertonen ook de zwavelconcentratie en de zinkconcentratie een piek. De zwavelconcentratie laat ook hogere waarde zien onder de kleilaag op 5-10 meter diepte. Verder zijn de gemeten zwavelconcentraties overwegend laag. Ook valt op dat fosfor verhoogd is in de bodemlagen waarin ook zwavel verhoogd is. Het is onduidelijk in welke vorm het zwavel in de bodem aanwezig is en of het dus gaat om de gereduceerde zwavelvorm. Het kan in het bijzonder daar waar de zwavelpiek samenvalt met de calciumpiek ook gaan om calciumsulfaat (gips), dat zich mogelijk heeft gevormd na oxidatie van een pyriet houdende laag. Zink komt van nature ook voor in pyriethoudende bodemlagen. Er is in ieder geval genoeg zwavel aanwezig in het bodemprofiel om de gemeten concentraties sulfaat in het grondwater te kunnen verklaren. Er is meer onderzoek gewenst naar de specifieke vorm waarin zwavel in de ondergrond voorkomt.

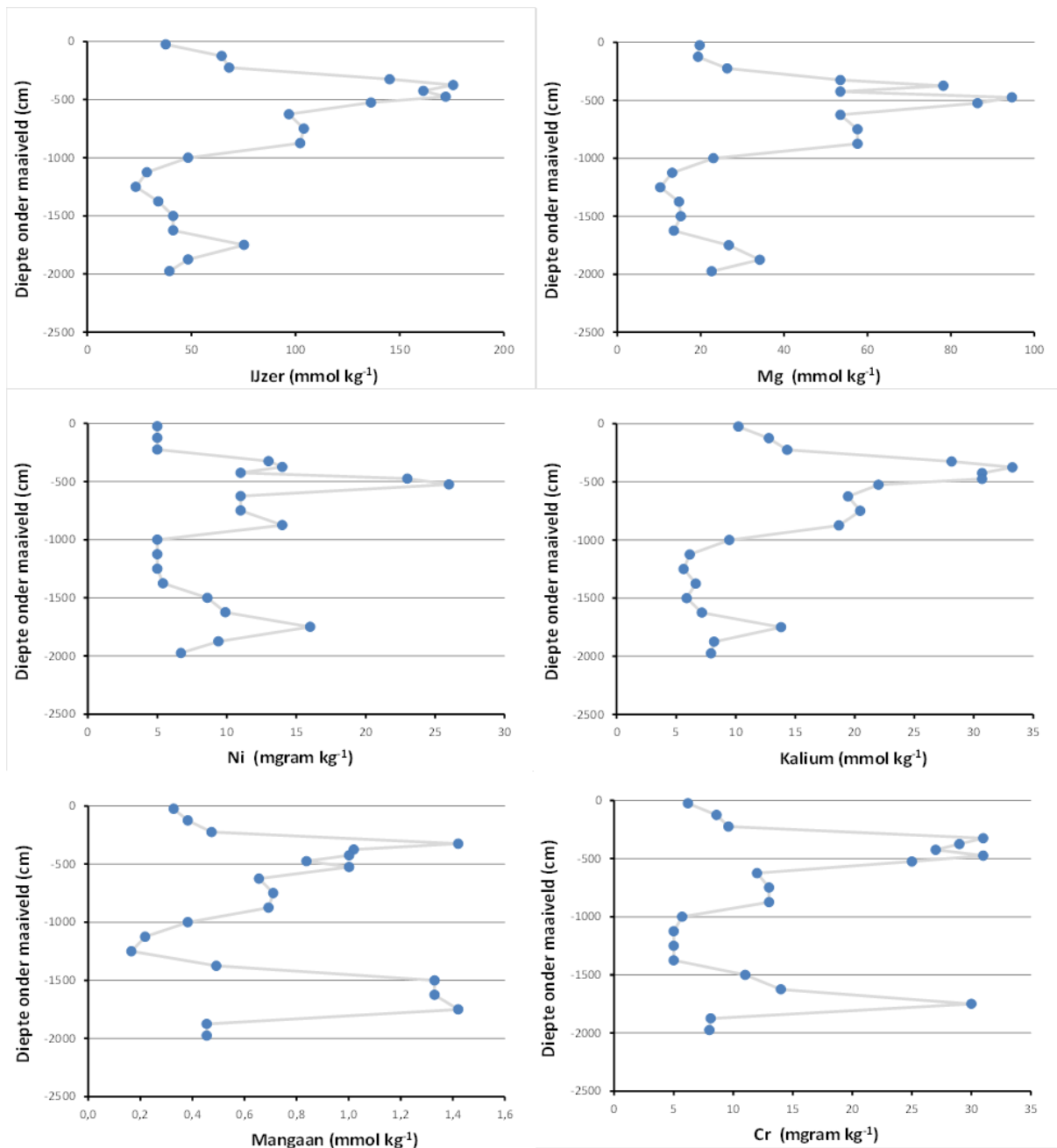
# Boring 04

Datum: 28-2-2014

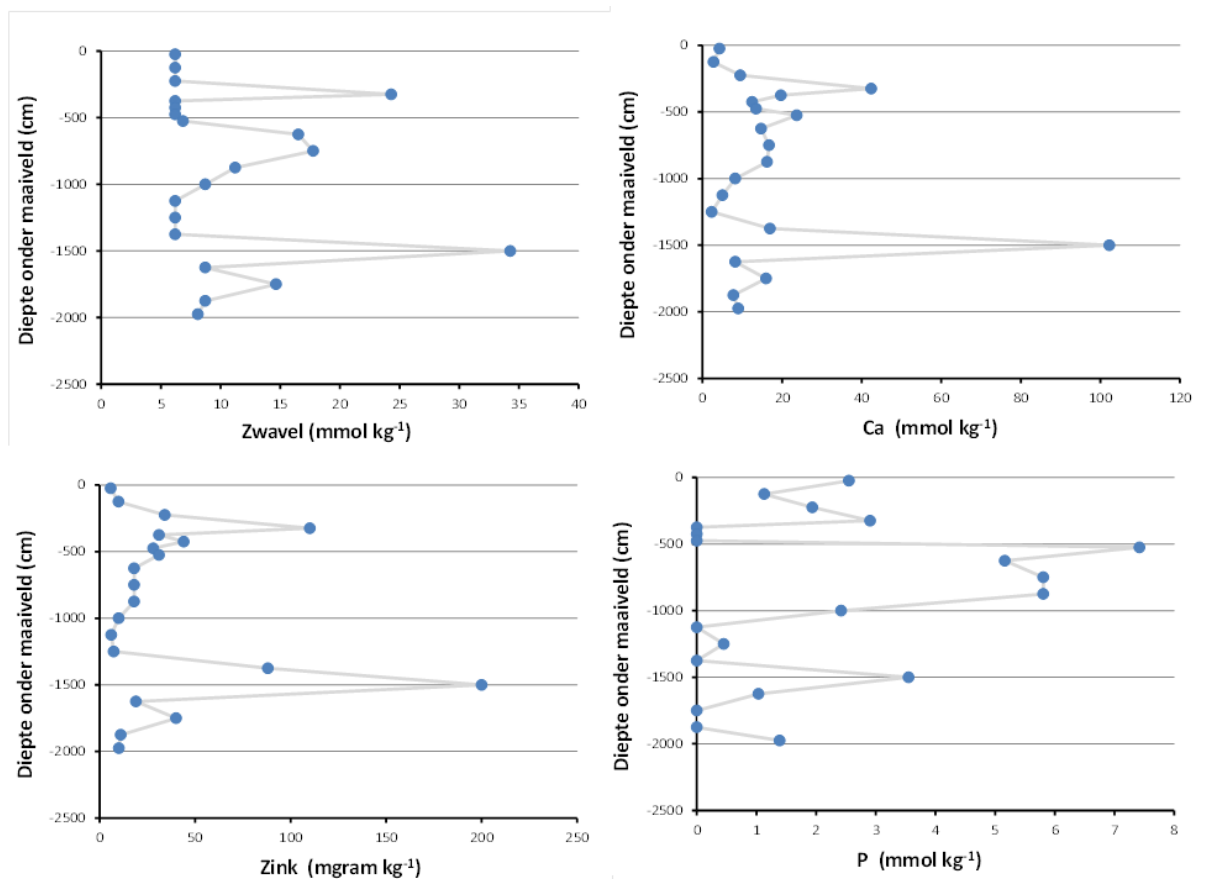


Figuur 3.1 Boorprofiel Zandbos te Deurne (Bijlage 1).





Figuur 3.2 Totaal-concentraties van een aantal elementen in de bodem (zie Bijlage 2).



Figuur 3.3 Totaal-concentraties van een aantal elementen in de bodem (zie Bijlage 2).

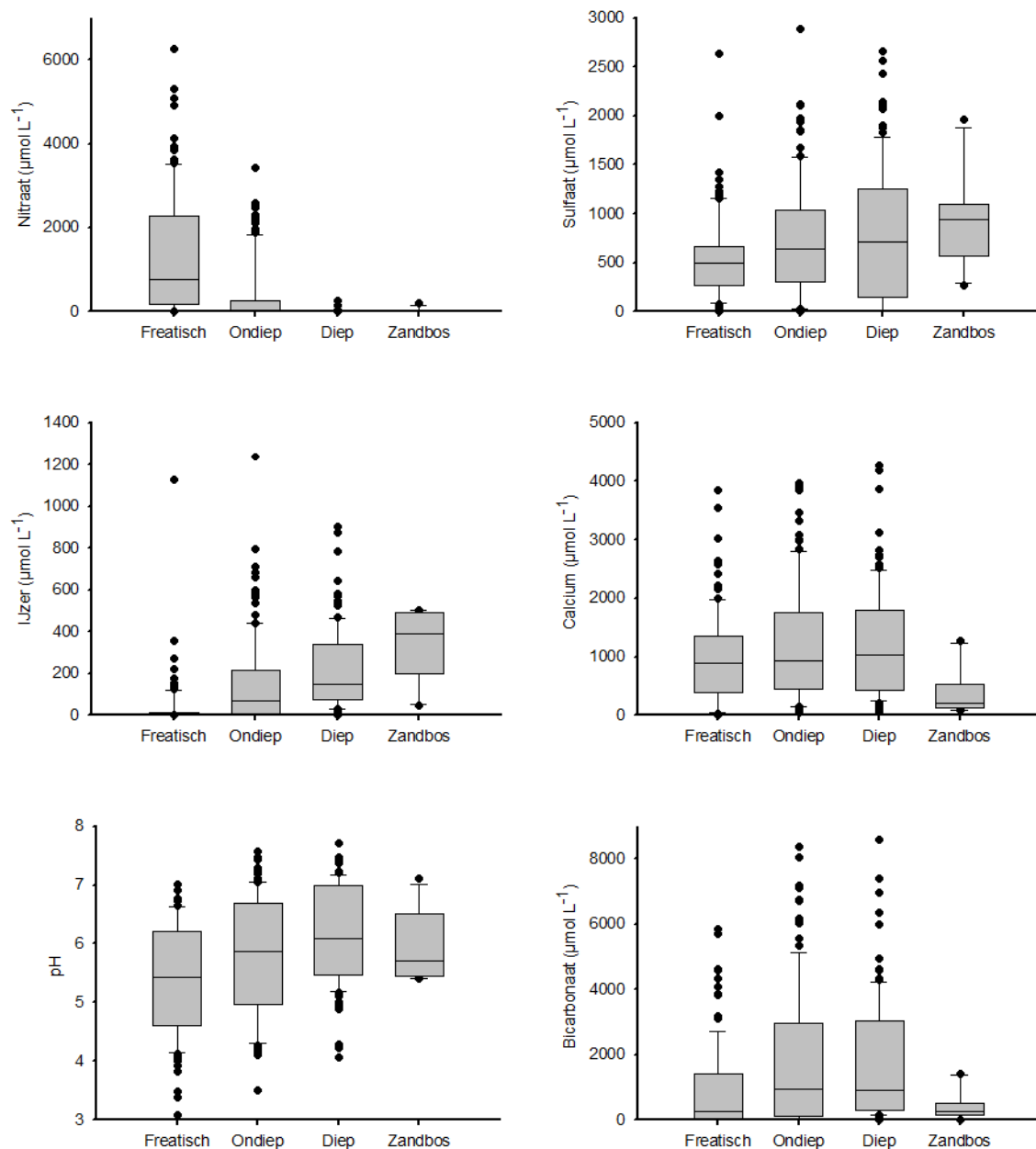
### 3.2. Grondwaterkwaliteit

De Provincie Noord-Brabant beheert een meetnet van waarnemingsbuizen waar jaarlijks bemonsteringen worden uitgevoerd om de veranderingen in de kwaliteit van het grondwater te kunnen monitoren. De resultaten worden samen met de resultaten van de landelijke bemonsteringen in de Provincie geïnterpreteerd en gerapporteerd. Deze gegevens bieden een kader waarbinnen de meetresultaten bij het Zandbos geïnterpreteerd kunnen worden, ten eerste in hoeverre de situatie afwijkt ten opzichte van andere punten in de Provincie, ten tweede om een indruk te krijgen van ontwikkelingen in de tijd. Ten derde zal aan de orde komen in hoeverre de problematiek ook op andere plaatsen aan de orde is of kan zijn.

#### 3.2.1. Grondwaterkwaliteit Zandbos en het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit

In het onderzoek van het expertpanel is op 7 maart 2014 het grondwater bemonsterd uit zes waarnemingsfilters bij de speelplaats in het Zandbos en één in het bebouwd gebied. Dit water is op meerdere stoffen onderzocht. De analyse resultaten zijn in Bijlage 3 opgenomen.

De grondwateranalyses die zijn uitgevoerd in het Zandbos, laten zien dat het grondwater op veel meetpunten rijk is aan sulfaat. Dit is geen lokaal probleem. Ook op andere plekken in Brabant en Nederland worden hoge sulfaatconcentraties in het grondwater gemeten. Voor een deel gaat het hierbij om grondwater dat van nature rijk is aan sulfaat maar in de meeste gevallen is er echter sprake geweest van een toename van de sulfaatconcentraties in het grondwater als gevolg van antropogene activiteiten.



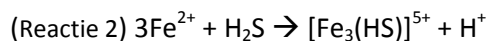
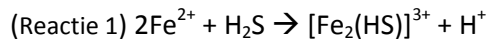
Figuur 3.4 Boxplots voor chemische eigenschappen van het Brabantse grondwater waarbij onderscheid is gemaakt tussen het freatische grondwater en het ondiepe - en diep grondwater (data uit Van den Berg, 2013). Zandbos staat voor de grondwatermetingen die zijn uitgevoerd in het Zandbos.

In Figuur 3.4 worden de waterkwaliteitsgegevens van het Zandbos gepresenteerd samen met de gegevens voor het Brabantse grondwater volgens de 16<sup>e</sup> trend- en toestandmeetronde Provinciaal meetnet bodem- en grondwaterkwaliteit 2012 (Van den Berg, 2013). Tevens worden in deze figuur de grondwatermetingen waarover we beschikken voor het Zandbos uitgezet. Voor het grondwatermeetnet wordt onderscheid gemaakt in de kwaliteit van het bovenste (freatische) grondwater en de kwaliteit van het ondiepe (5-15m -mv) en het diepe (15-30 m -mv) grondwater (Van den Berg, 2013). Met name het bovenste grondwater is rijk aan nitraat en overwegend arm aan ijzer (Figuur 3.4). Dit komt omdat ijzer niet kan worden gereduceerd zolang er nog nitraat in oplossing is en nitraat bovendien (net als zuurstof) gereduceerd (goed oplosbaar) ijzer oxideert waardoor het neerslaat. De ijzer- en de sulfaatconcentraties nemen toe in de diepte.

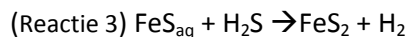
De samenstelling van de watermonsters uit het Zandbos vallen binnen de ranges die worden gemeten in de rest van de Provincie. Wel zijn de sulfaatgehalten, alsmede de ijzergehalten relatief hoog. De calciumconcentraties en de bicarbonaatconcentraties liggen in het lage bereik van de meetreeks.

In het Zandbos werd in het grondwater op verschillende momenten sulfide gemeten en ook werd tijdens de pompproeven ophoping van sulfide gemeten in de atmosfeer boven het opgepompte water. Dit is opvallend omdat het bemonsterde water in het Zandbos hoge concentraties ijzer bevat. Normaal gesproken zou men in dit soort water geen ophoping van sulfide verwachten omdat sulfide neerslaat met ijzer tot ijzersulfide.

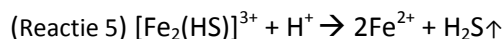
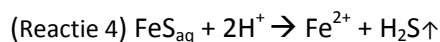
In anaeroob water waarin een overmaat aan gereduceerd ijzer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) aanwezig is zullen na de reductie van sulfaat in eerste instantie echter labiele maar goed oplosbare ijzerrijke sulfidecomplexen ( $\text{FeS}_{\text{aq}}$ ) worden gevormd die in oplossing blijven in het water (Reactie 1 en 2) (Luther III e.a., 2003).



Deze verbindingen kunnen in oplossing blijven wanneer er onvoldoende sulfide beschikbaar is om het opgeloste ijzersulfide te laten neerslaan (Reactie 3).



De overmaat aan ijzer ten opzichte van sulfide voorkomt dus dat deze opgeloste ijzerrijke sulfidecomplexen kunnen reageren met sulfide en neerslaan. Wanneer water waarin deze verbindingen voorkomen wordt opgepompt en in aanraking komt met de atmosfeer kan echter waterstofsulfide gas uitgassen (met name bij een  $\text{pH} < 6,5$ ) volgens onderstaande reacties (Luther III e.a., 2003). Hierdoor gaat de reactie lopen waarbij waterstofsulfide gas vrijkomt uit het grondwater (Reacties 4 en 5).



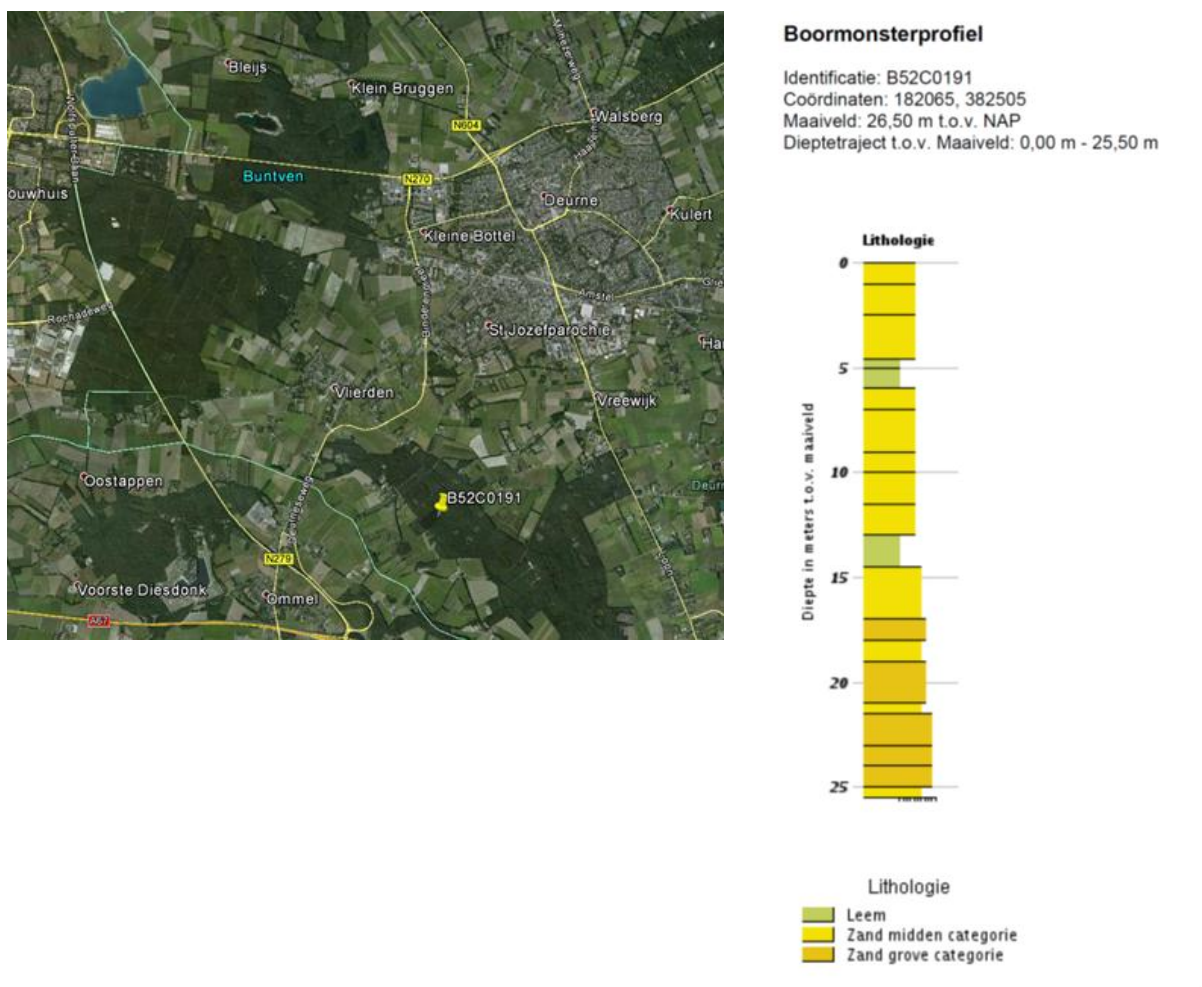
Dit alles betekent dat ook het ijzerrijke grondwater in Brabant sulfide kan bevatten. Dit sulfide komt vrij nadat het grondwater in aanraking komt met de atmosfeer waardoor het waterstofsulfide gas kan uitgassen. Doordat het  $\text{H}_2\text{S}$ -gas ontwijkt naar de atmosfeer wordt de reactie naar rechts getrokken en komt de ontgassing op gang. Waarschijnlijk is grondwater met veel sulfaat, weinig nitraat en een relatief lage zuurbuffering (weinig bicarbonaat) het meest gevoelig en treedt dit vooral op in regio's waar DOC kan uitspoelen naar het grondwater of organische bodem lagen aanwezig zijn in de ondergrond. Dit laatste zou echter verder uitgezocht moeten worden.

In het Zandbos werden in het grondwater totaal sulfide concentraties gemeten van 6 tot 20  $\mu\text{mol/l}$ . Gelet op de gebruikte methodes gaat het hierbij om de totale concentratie sulfide in de oplossing.

Dus ook om het sulfide dat aan ijzer is gebonden. Het gaat hierbij overigens niet om erg hoge concentraties ten opzichte van concentraties van vele honderden  $\mu\text{mol/l}$  die soms kunnen worden gemeten in onderwaterbodems (Lamers e.a., 2013).

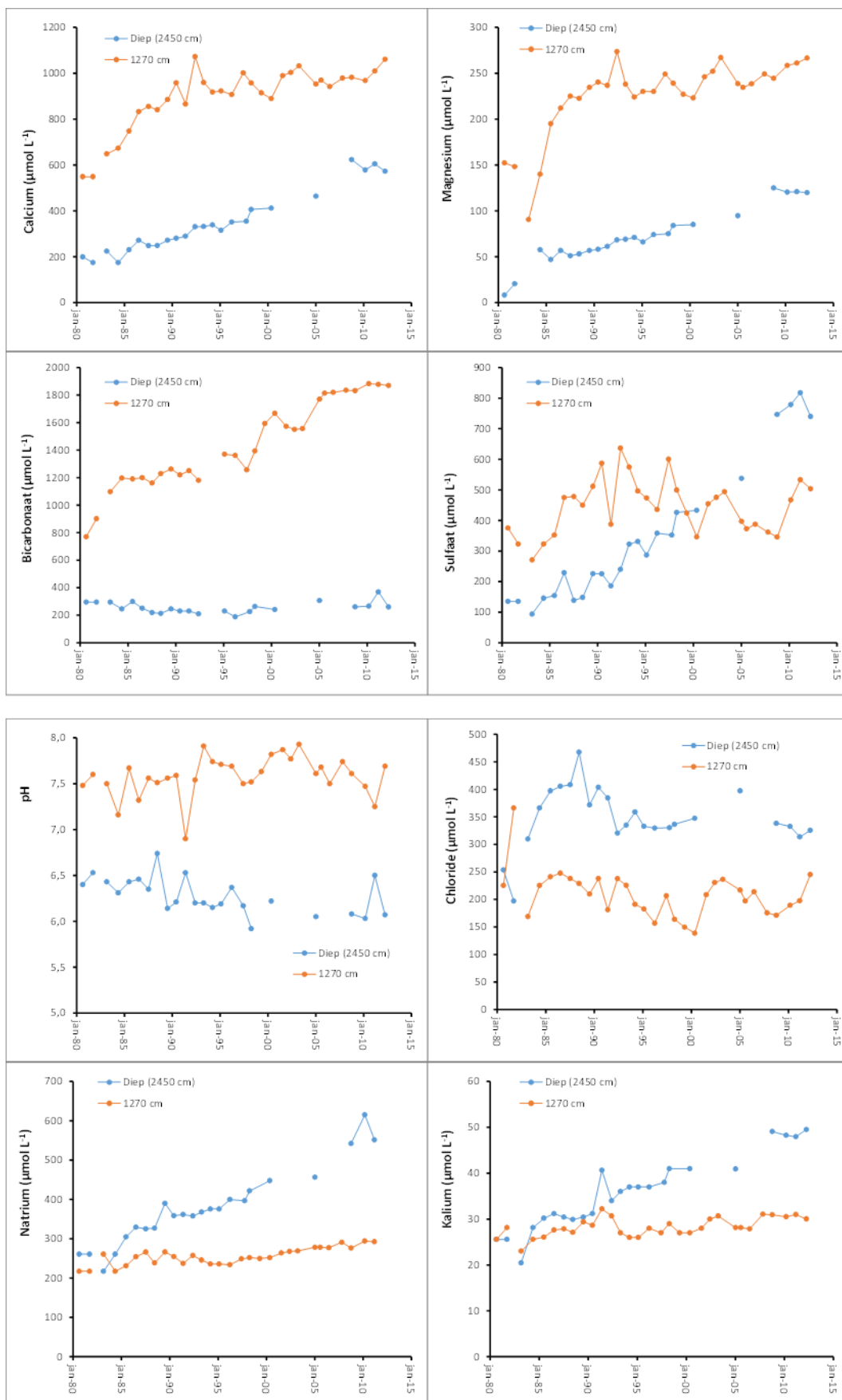
### 3.2.2. Historische gegevens grondwaterkwaliteit

Er is eerst gekeken of er ook meetpunten zijn in de buurt van de locatie Zandbos waarvoor langjarige reeksen bestaan. Hierbij is één langjarige reeks (vanaf 1980, al zitten daar in de loop der jaren wel wat onderbrekingen in) gevonden voor een grondwaterput die gelegen is in het bos tussen de Molenhuisweg en de Eikhofweg onder Vlierden (zie kaartje Figuur 3.5). De afstand van deze locatie tot de grondwaterputten in het Zandbos bedraagt hemelsbreed ruim 4 km. Het gaat om de put B52C0191 waarvoor er waterkwaliteitsgegevens bestaan voor een filter op 1120-1270 cm onder maaiveld en een dieper filter op 2250-2450 cm onder maaiveld. De bodemopbouw op deze locatie wordt gegeven in Figuur 3.5.



Figuur 3.5. Locatie grondwaterput B52C0191 en bodemopbouw (lithologie).

De resultaten van de metingen van put B52C0191 zijn uitgezet in grafieken in Figuur 3.6.



Figuur 3.6. Verandering van een aantal grondwaterparameters in de loop van de tijd in de filters uit twee grondwaterbuislocatie B52CO191.

Op 12 meter diepte stijgen in put B52C0191 vanaf het begin van de jaren 80 de calcium-, magnesium-, bicarbonaat- en sulfaatconcentraties. Er wordt vanaf deze diepte echter geen nitraat- of ammonium gemeten in het grondwater terwijl we weten dat de uitspoeling van nitraat, ook uit de bosbodems, fors moet zijn geweest.

De toename van de sulfaatconcentraties kunnen verklaard worden door de atmosferische zwaveldepositie. De toename van de calcium-, magnesium- en bicarbonaatconcentraties kan worden verklaard door de reactie van zuur met carbonaten en de uitwisseling van zuur met calcium en magnesium aan het bodemadsorptiecomplex (Hoofdstuk 2). Door deze zuurbuffering wordt calcium, magnesium en (in carbonaathoudende bodems) bicarbonaat vrijgemaakt in de bodem. Deze ionen spoelen samen met het sulfaat en nitraat uit naar het diepere grondwater. Dat deze buffering goed verloopt blijkt ook uit het feit dat de pH van het grondwater hoog is (>7).

Het feit dat er geen nitraat wordt teruggemeten in het grondwater op 12 meter diepte (put B52C0191) betekent dat het uispoelende nitraat moet zijn verdwenen door denitrificatie. Dit kan door reactie met organisch stof in de bodem of door reactie met in de bodem aanwezig pyriet of ijzercarbonaat (sideriet) (zie hoofdstuk 2). Bij deze reacties verwijnt het nitraat en komt er bicarbonaat en/of sulfaat voor in de plaats.

Vanaf het begin van de jaren negentig vindt er geen stijging meer plaats van de sulfaatconcentraties op 12 meter diepte (put B52C0191). De calcium- en magnesiumconcentraties blijven ongeveer gelijk terwijl de bicarbonaatconcentraties toenemen. Dit kan te maken hebben met een afname van de sulfaatuitspoeling vanaf het begin van de jaren 80 toen er maatregelen werden genomen om de sulfaatemissies te verminderen (zie Hoofdstuk 2). De afname van de sulfaatbelasting werkt vertraagd door op de diepte van 12 meter. De toename van de bicarbonaatconcentratie suggereert dan nog wel een toename van de uitspoeling van nitraat en denitrificatie of reactie van nitraat met sideriet. Er kan echter ook sprake zijn van sulfaatreductie waardoor sulfaat wordt omgezet in sulfide en waarbij bicarbonaat wordt gevormd (Hoofdstuk 2).

Het is mogelijk dat dit proces pas op gang is gekomen vanaf eind jaren negentig of vanaf dan relatief belangrijker is geworden ten opzichte van de uitspoeling van sulfaat. Sulfaatreductie is energetisch ongunstiger dan de reductie van nitraat. Nitraat reageert preferent met organisch stof in de bodem (o.a. DOC). Een afname van de nitraatuitspoeling kan dan ook hebben geleid tot een toename van de sulfaatreductie. Het is overigens niet bekend of er op de locatie van boorput B52C0191 ook sulfide aanwezig is/was. Sulfide is niet geanalyseerd. In het onderzoeksplan was het voornemen opgenomen om deze buis nader te onderzoeken op H<sub>2</sub>S-lucht en andere relevante parameters. De (landelijke) beheerder van deze buis was echter niet bereid om metingen van grondwater in deze buis door ons te laten verrichten, zodat deze activiteit niet uitgevoerd kon worden. Gezien de overeenkomst met waterkwaliteit in het Zandbos, kan niet worden uitgesloten dat het water ook hier naar H<sub>2</sub>S zal ruiken.

Op 20-25 meter diepte stijgen de calcium-, magnesium- en sulfaatconcentraties geleidelijk vanaf begin jaren 80. De pH-waarde daalt van geleidelijk 6,5 naar 6,0 terwijl in diezelfde periode de sulfaatconcentratie stijgt van 10 naar 70 mg/l. Ook is in deze meetreeks zichtbaar dat deze verandering in waterkwaliteit geleidelijk is verlopen: het is zeker niet zo dat binnen een termijn van één of twee jaar de waterkwaliteit compleet is veranderd.

De calcium- en magnesiumconcentraties blijven lager dan de concentraties die op 12 meter diepte worden gemeten. De sulfaatconcentraties nemen geleidelijk toe tot waarden die hoger liggen dan de waarden die op 12 meter diepte worden gemeten (77 mg/l of 800 µmol/l). De resultaten laten in ieder geval zien dat in het diepere grondwater (20-25 meter) de sulfaatconcentratie tot in 2012 nog is toegenomen. De bicarbonaatconcentratie blijft hier echter erg laag en verandert niet vanaf het begin van de jaren tachtig. Het is overigens nog niet helemaal duidelijk of beide filters in hetzelfde watervoerende pakket liggen. Op 15 meter diepte komt er een leemlaag voor die de filters van elkaar scheidt (Figuur 3.5) en de directe uitwisseling van grondwater ten minste sterk vertraagt. In ieder geval wijkt de waterkwaliteit op 20-25 meter diepte af van de waterkwaliteit op 12 meter diepte. Zo is met name de sterke toename van de bicarbonaatconcentratie in de tijd, die zichtbaar is op 12 meter diepte, niet zichtbaar op 20-25 cm diepte.

In tegenstelling tot het grondwater in het Zandbos is het water hier ijzerarm. De gemeten ijzerconcentraties komen niet uit boven de 0,6 mg/l (10 µmol/l). De concentraties die in de diepste peilbuis werden gemeten in 2012 komen verder goed overeen met de waarden die zijn gemeten in het Zandbos.

### **3.2.3. Ruimtelijke spreiding**

#### *Provinciaal meetnet Grondwaterkwaliteit*

In Figuur 3.7 worden de locaties uitgezet waar in 2012 in het diepe grondwater (>15 meter) sulfaatconcentratie zijn gemeten die hoger liggen dan 48 mg/l (500 µmol/l) of 144 mg/l (1500 µmol/l). We kunnen concluderen dat door heel Brabant sulfaatrijk diep grondwater kan worden aangetroffen, met uitzondering van de kleigebieden (Figuur 3.8). De sulfaatrijkdom van het grondwater is dus geen typisch probleem voor de omgeving van Deurne. Ook op andere plekken in Brabant komt sulfaatrijk grondwater voor en kan sulfaatreductie in principe dus leiden tot sulfide in het grondwater. Alleen uit de omgeving van Oss is er ook echt een melding bekend bij het Waterschap.

#### *Situatie Elzenhoekvijver Oss*

In juni 2013 kwam er een melding uit Oss dat er bij een waterspeelplaats aan de Elzenhoekvijver in Oss ook een toestel met een waterpomp was geplaatst, waarbij het water de bekende H<sub>2</sub>S-geur had. De pomp zou water oppompen van 8 meter diep. Dit water is op 19 juni 2013 bemonsterd en onderzocht op de meest voor de hand liggende parameters.

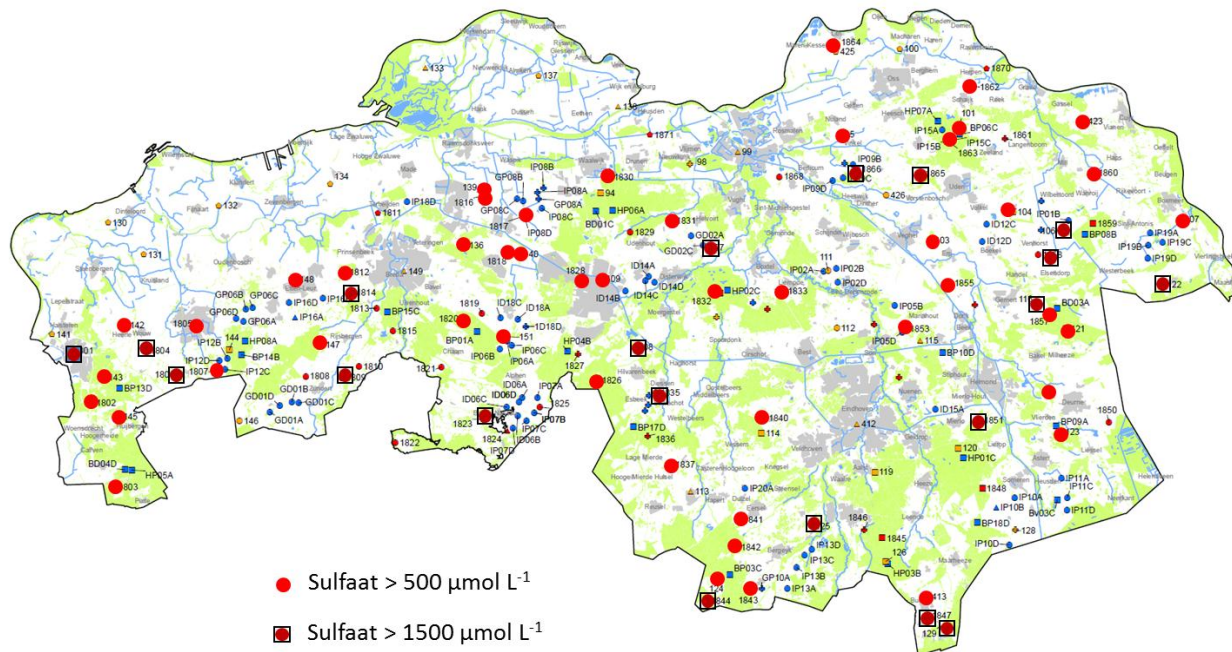
Het water blijkt net als bij het Zandbos amper sulfide te bevatten (1 mg/l), maar wel sulfaat (78 mg/l). De pH is echter vrij hoog (7,1). Alle nitraat is verdwenen, en er is vrijwel geen ijzer (0,12 mg/l). Daarmee wordt geconcludeerd dat de waterkwaliteit zelf geen reden tot ongerustheid geeft. De geur van H<sub>2</sub>S werd echter duidelijk wel waargenomen, zodat geconcludeerd wordt dat eventuele risico's alleen bepaald kunnen worden met metingen in de lucht. Deze luchtmetingen zijn tot dusver niet uitgevoerd, maar de pomp is inmiddels afgesloten.

#### *Actueel: ook buiten Noord-Brabant*

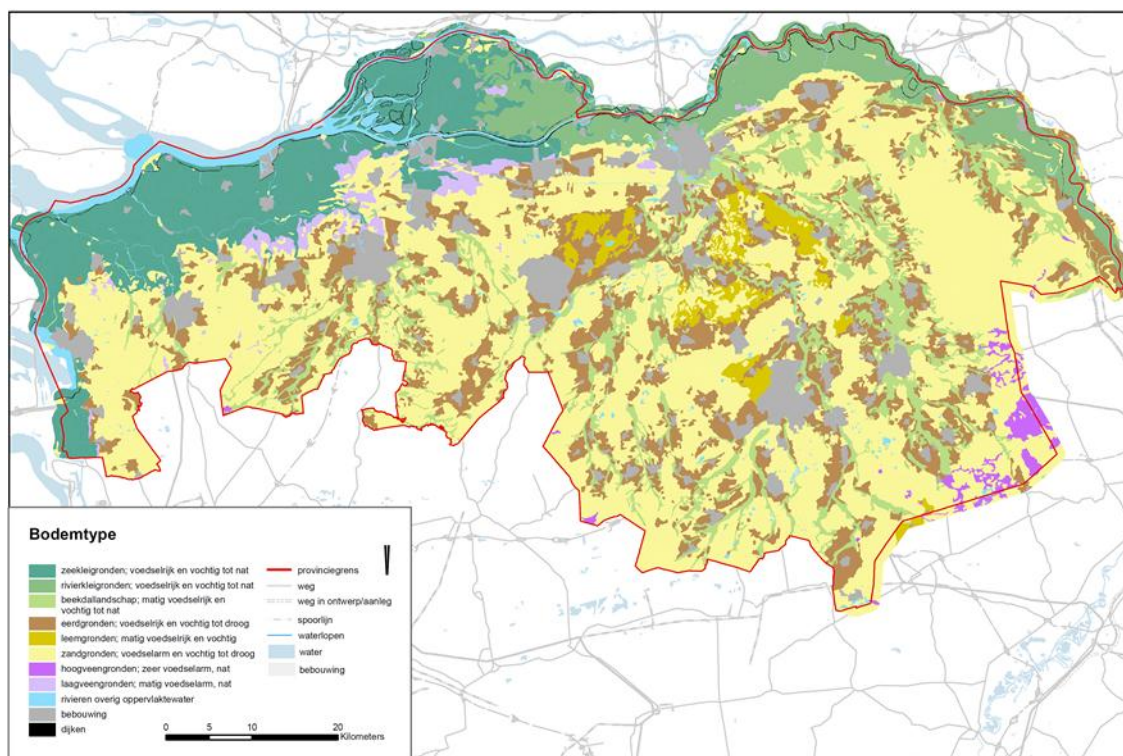
Overigens komt het in Nederland vaker voor dat grondwater naar rotte eieren stinkt. In februari 2014 kwam Utrecht nog in het nieuws waar grondwater dat van een diepte van 9 meter werd opgepompt, een penetrante rotte eieren lucht verspreidde:



Bij de Catharijnesingel wordt hard gewerkt aan een toekomstige parkeergarage. Bij die werkzaamheden pompt men grondwater op. Wanneer dat water in contact komt met de buitenlucht ontstaat de stank van rotte eieren. "Het is putjeslucht, een rioollucht", meent Frank Dries. "Als het grondwater is, dan is het zeker vervuild." Woordvoerder Eva Lamboij van Corio verzekert dat dit niet het geval is. "Het grondwater wordt constant bemonsterd. Het water is schoon, maar het stinkt wel." (POW nieuws, 22 februari 2014).



Figuur 3.7 Het provinciale grondwatermeetnet (Arcadis, 2013) met hierop aangegeven de diepe grondwaterbuizen waarin hoge sulfaatconcentraties werden gemeten in 2012 (500 µmol/l = 48 mg/l; 1500 µmol/l = 144 mg/l).



Figuur 3.8 Bodemtypekaart uit de Webwateratlas van de Provincie Brabant).

### 3.3 Verkennende bodemonderzoeken in Deurne

Bij het opstarten van het onderzoek zijn aan het expertpanel voor drie locaties rapporten beschikbaar gesteld van verkennende bodemonderzoeken die in de Gemeente Deurne zijn uitgevoerd. Het is bij het expertpanel niet bekend of er daarnaast ook andere bodemonderzoeken zijn uitgevoerd en wat hiervan de inhoud is.

In (Kantersgroep, 2003) wordt een onderzoek beschreven aan de Strauslaan 128 in Deurne. Geconstateerd wordt dat een mengmonster van de bovengrond (0,0 tot 0,5 m-mv) licht verontreinigd is met zink (77 mg/kg d.s. bij een streefwaarde van 70 mg/kg d.s.). In een mengmonster van de laag eronder (0,5 tot 2,0 m-mv) worden geen verontreinigingen aangetroffen. In het grondwater wordt een sterke verontreiniging met arseen aangetoond (68 µg/l, bij een interventiewaarde van 60 µg/l). Daarnaast is het grondwater licht verontreinigd met nikkel (40 µg/l bij een streefwaarde van 15 µg/l en een interventiewaarde van 75 µg/l) en zink (140 µg/l bij een streefwaarde van 65 µg/l en een interventiewaarde van 800 µg/l).

Op basis van de arseenconcentratie in het grondwater is een nader onderzoek aan de orde, maar aanbevolen wordt om voorafgaand daar aan een herbemonstering uit te voeren om de natuurlijke fluctuaties te kunnen bepalen.

Deze herbemonstering is uitgevoerd op 17 maart 2004 en gerapporteerd per brief d.d. 4 april 2005. Het grondwater is uitsluitend op arseen geanalyseerd en dit is niet aangetoond (detectielimiet 5 µg/l). Geconcludeerd wordt dat de in 2003 vastgestelde verontreiniging blijkbaar te wijten was aan een tijdelijke verstoring van het bodemevenwicht en/of natuurlijke fluctuaties.

In (DHV, 2006) worden de resultaten van het verkennend bodemonderzoek voor het plangebied De Rijtse Venen beschreven. Het terrein is 9,1 ha groot en onverdacht qua verontreiniging. In tien van de elf grondmonsters wordt geen verontreiniging aangetoond, in één van de elf overschrijdt de

koperconcentratie de streefwaarde (49 mg/kg d.s., streefwaarde 19 mg/kg d.s., interventiewaarde 100 mg/kg d.s.). In tien grondwatermonsters worden verhoogde concentraties aangetoond voor arseen, chroom, nikkel en zink.

Arseen: acht waarden onder de detectielimiet (5 µg/l), eenmaal 12 µg/l en eenmaal 83 µg/l.

Chroom: twee waarden onder de detectielimiet (1 µg/l), dat is ook de streefwaarde. acht waarden boven de streefwaarde tot maximaal 3,8 µg/l. bij een interventiewaarde van 30 µg/l.

Nikkel: geen waarden onder de detectielimiet, éénmaal 14 µg/l bij een streefwaarde van 15 µg/l. twee maal tussen streefwaarde en interventiewaarde (75 µg/l). Zeven keer boven de interventiewaarde, tot een maximum van 440 µg/l.

Zink: vier maal onder de streefwaarde (75 µg/l). vijf keer tussen 75 en 170 µg/l, dat is ruim onder de interventiewaarde (800 µg/l). Eén maal 1000 µg/l.

De conclusie luidt dat voor nikkel en zink sprake is van 'regionaal verhoogde achtergrondwaarden', mogelijk te relateren aan het gebruik van sintelpaden. Op basis hiervan wordt geen nadere actie aanbevolen. Voor arseen wordt een herbemonstering aanbevolen. Het is niet bekend of deze is uitgevoerd.

In (Archimil, 2008) worden de resultaten beschreven van het verkennend bodemonderzoek op het perceel aan de Helmondseweg 128 in Deurne. In van de drie bodemonsters wordt een lichte verontreiniging met PAK's waargenomen. Het ondiepe grondwatermonster bevat een lichte verontreiniging nikkel (36 µg/l), zink (95 µg/l), barium (66 µg/l), xyleen (0,12 µg/l), naftaleen (0,15 µg/l). De concentraties metalen worden geïnterpreteerd als 'verhoogde achtergrondconcentraties'. Arseen en chroom maakten overigens geen deel uit van het analysepakket.

In de meetronde 2012 van het provinciaal meetnet bodemkwaliteit zijn 104 ondiepe grondwatermonsters onderzocht en in het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit zijn 234 diepere grondwatermonsters. In Tabel 3.1 staat de interpretatie van deze meetresultaten ten opzicht van de streefwaarde en interventiewaarde zoals die binnen bodemonderzoeken worden gehanteerd. Verhoogde concentraties komen regelmatig voor. De nikkelconcentraties die op de Rijtse Venen zijn aangetroffen zijn echter atypisch voor het ondiepe grondwater, zelfs voor diep grondwater liggen de waarden aan de hoge kant.

Tabel 3.1 Aantal meetresultaten (N) waar overschrijding van de streefwaarde (>S), overschrijding van interventiewaarde (>I) en maximaal gemeten waarde in provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit 2012.

Metalen	ondiep				dieper			
	N	>S	>I	max (µg/l)	N	>S	>I	max (µg/l)
<b>arseen</b>	104	5	0	24	234	26	3	124
<b>chroom</b>	104	103	1	49	234	86	0	9.6
<b>nikkel</b>	104	23	2	160	234	38	14	524
<b>zink</b>	104	39	0	794	234	38	5	19962

Samenvattend kan worden geconstateerd dat bij een aantal bodemonderzoeken die in Deurne zijn uitgevoerd hogere concentraties metalen in het grondwater zijn aangetoond. De door het expertpanel verkregen analyseresultaten van 2014 geven aan dat deze hogere concentraties niet overal in de Gemeente Deurne voorkomen en dat de reden voor die verhogingen dus gezocht moet worden in de specifieke omstandigheden van de betreffende locatie. Er is geen aanleiding om aan te nemen dat in Deurne er sprake is van structureel verhoogde concentraties.



## 4. Luchtkwaliteit in Deurne

---

*In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van de uitgevoerde metingen naar de concentratie vrijkomend zwavelwaterstofgas.*

### 4.1. Luchtkwaliteit

De directe blootstellingsroute van H<sub>2</sub>S-gas is door inademing. Op drie momenten zijn metingen in de lucht uitgevoerd. Alle metingen zijn uitgevoerd met een monitor met een elektronische sensor. De detectiegrens van de H<sub>2</sub>S monitor is 0,3 ppm in lucht. Als reukgrens voor H<sub>2</sub>S wordt 0,01 ppm gehanteerd (zie paragraaf 8.1.1), het gas wordt dus al geroken bij concentraties die niet gemeten kunnen worden. Op 25 maart 2014 zijn verkennende en referentie metingen in de buitenlucht uitgevoerd in het Zandbos. Hier zijn geen verhoogde (achtergrond)waardes gemeten. Op 8 april 2014 zijn onder geconditioneerde omstandigheden metingen uitgevoerd op twee locaties in het Zandbos. Deze meting is zodanig uitgevoerd dat er een zo hoog mogelijke concentratie gemeten zou kunnen worden: een kleine afgesloten luchtruimte met veel water. De hoogte van de gemeten waarde zegt weinig over de daadwerkelijke blootstelling in de buitenlucht.

Op 17 april 2014 zijn metingen uitgevoerd op dezelfde locaties in het Zandbos en op twee andere locaties in de gemeente Deurne. In het Zandbos is een replica van de metingen van 8 april uitgevoerd en is onder niet geconditioneerde omstandigheden (in de buitenlucht) gemeten. Op de twee andere locaties is zowel geconditioneerd als in buitenlucht gemeten. De resultaten zijn opgenomen in Bijlage 4 en 5 en worden hieronder besproken

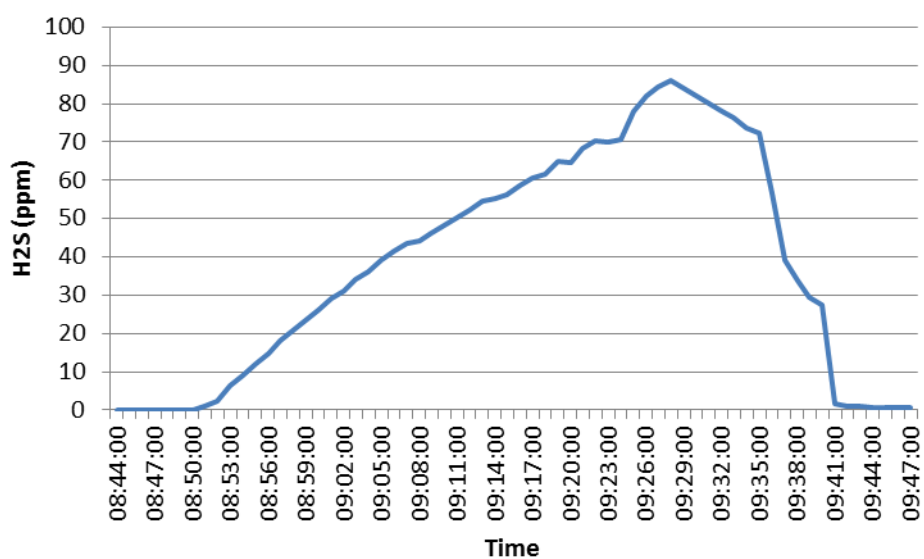
#### Locatie 1 Zandbos, metalen speeltoestel

*8 april 2014*

Het grondwater is met een slangenpomp opgepompt uit de (voormalige) pomp van het metalen speeltoestel. Dit grondwater is opgevangen in vat van 50 liter (Foto 4.1). De metingen zijn uitgevoerd boven het wateroppervlak in de headspace van het vat. De maximaal gemeten H<sub>2</sub>S concentratie was 86 ppm (Figuur 4.1). De H<sub>2</sub>S-concentratie gedurende 10 minuten kwam uit op 72 ppm. Bij het leeggieten van het vat kreeg het personeel dat de metingen uitvoerde fysieke last van de hoge concentraties die in de open lucht boven het uitgegoten water ontstonden. Het personeel heeft afstand genomen, waarna de klachten weer verdwenen. Daarna hebben zij de meting voortgezet.



## locatie 1 pomp bij metalen speeltoestel (geconditioneerd)



Figuur 4.1. Metingen H<sub>2</sub>S onder geconditioneerde omstandigheden bij grondwaterpomp locatie 1 zoals gemeten in de headspace van een vat waarin het opgepompte water werd opgevangen d.d. 8 april 2014.



Foto 4.1 Meetopstelling H<sub>2</sub>S bij metalen speeltoestel Zandbos 8 april 2014 (Locatie A).

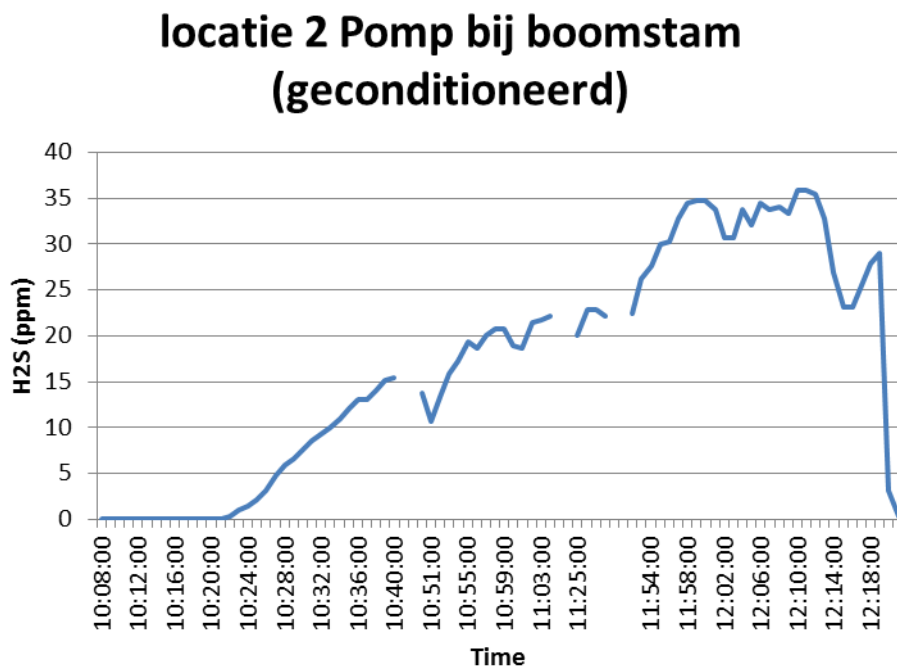
17 april 2014

Het grondwater is met een slangenpomp opgepompt en opgevangen in bovenste bak van het metalen speeltoestel. De luchtmeting is vlak boven wateroppervlak uitgevoerd. Er werd geen H<sub>2</sub>S aangetoond boven 0,3 ppm (detectielimiet). Water rook wel naar H<sub>2</sub>S en ijzer. Volgens de monsternemer was de geur veel minder dan bij de meting op 8 april 2014. Vervolgens is de meting van 8 april in het vat herhaald. Dit keer werden hier geen H<sub>2</sub>S concentraties boven de detectielimiet (0,3 ppm) gemeten.

### Locatie 2 pomp boven op heuvel bij boomstam in Zandbos

8 april 2014

Het grondwater is met een slangenpomp opgepompt uit de (voormalige) pomp op de boomstam. Dit grondwater is opgevangen in vat van 50 l (Foto 4.2). De metingen zijn uitgevoerd boven het wateroppervlak in de headspace van het vat. De maximaal gemeten H<sub>2</sub>S concentraties was 36 ppm (Figuur 4.2). De H<sub>2</sub>S-concentratie gedurende 10 minuten kwam uit op 35 ppm. Door de hoge waarden ging het alarm van monstername apparaat continu af en werd in continu modus gemeten. De batterij raakte hierdoor leeg, waardoor de metingen een aantal keer onderbroken moesten worden.



Figuur 4.2. Metingen H<sub>2</sub>S onder geconditioneerde omstandigheden bij grondwaterpomp locatie 2, gemeten in de headspace van een vat waarin het opgepompte water werd opgevangen 8 april 2014.





Foto 4.2 Meetopstelling H<sub>2</sub>S bij boomstampomp Zandbos 8 april 2014 (locatie 2).

*17 april 2014*

Het grondwater is opgepompt met de slangenpomp. De H<sub>2</sub>S-concentraties zijn direct bij het uitstroompunt in de lucht gemeten. De H<sub>2</sub>S-concentratie in de lucht was < 0,3 ppm (detectielimiet). Vervolgens heeft men het grondwater in het vat van 50 l laten lopen. En is er gemeten in de headspace boven het wateroppervlak in het vat. De H<sub>2</sub>S-concentratie in het vat bedroeg tussen de < 0,3 en 1,4 ppm. Water rook een beetje naar H<sub>2</sub>S.

### **Locatie 3 Particuliere grondwaterpomp, bebouwde kom, Deurne.**

*17 april 2014*

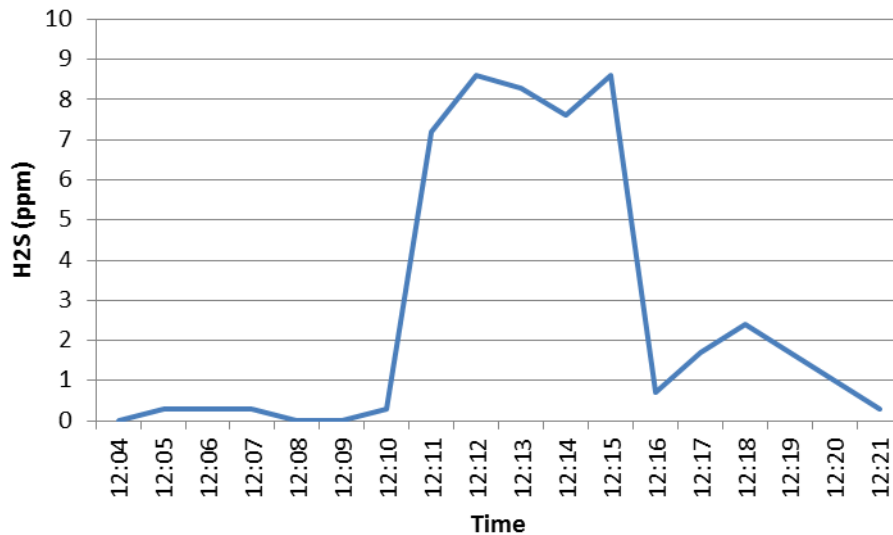
Het grondwater wat hier wordt opgepompt wordt onder andere jaarlijks gebruikt voor vullen van een zwembad. Het opgepompte water gaat hier eerst door een onthardings- en ontijzeringsinstallatie. Er is geen mogelijkheid om voor deze installatie een monster te nemen. De pompinstallatie was dit jaar al gebruikt voor het vullen van het zwembad. Het opgepompte grondwater is gemeten aan het uitstroompunt van de grondwaterpomp. De H<sub>2</sub>S-concentratie bedroeg < 0,3 ppm (detectielimiet).

Vervolgens is het grondwater opgevangen in een 50 l vat dat voor de helft met grondwater is gevuld. De concentratie H<sub>2</sub>S gemeten in de headspace boven het wateroppervlak in het vat liep op tot maximaal 8,6 ppm. Bij het leeggieten van het vat in een afvoergoot is een maximale concentratie van 2,0 ppm in de buitenlucht gemeten.



Het water rook eerst zwak naar H<sub>2</sub>S en ijzer, na een tijdje pompen wordt dit zeer sterk. Volgens de eigenaresse van het zwembad is de geur zeer sterk bij het vullen van het zwembad en blijft dat nog een halve tot hele dag hangen, daarna is het weg.

### locatie 3 Zwembadpomp (geconditioneerd)



Figuur 4.3 Metingen H<sub>2</sub>S onder geconditioneerde omstandigheden bij grondwaterpomp locatie 3 zoals gemeten in de headspace van een vat waarin het opgepompte water werd opgevangen d.d. 17 april 2014.

#### Locatie 4 Particuliere grondwaterpomp, buitengebied bij Neerkant

17 april 2014

Het grondwater wordt hier gebruikt voor beregening van moestuin en weiland. Volgens de eigenaar ruikt het water vooral bij eerste gebruik sterk naar H<sub>2</sub>S. De pomp is dit jaar al gebruikt. De concentratie in de lucht is gemeten aan het uitstroompunt van de pomp. De H<sub>2</sub>S-concentratie bedroeg < 0,3 ppm (detectielimiet). Vervolgens is het 50 l vat voor de helft gevuld met grondwater en is gemeten in de headspace boven het wateroppervlak in het vat. De H<sub>2</sub>S-concentratie liep op tot maximaal 1,0 ppm.

#### 4.2. Relatie tussen van gemeten waarden in lucht en concentraties in grondwater

Tijdens de pompproeven die werden uitgevoerd op 8 april 2014 werden in de luchtfase boven het opgepompte water waterstofsulfideconcentraties gemeten van maximaal 86 ppm (speeltoestel) en 36 ppm (pomp bij boomstam). Het ging hierbij om proeven waarbij het water in een afgesloten vat werd gepompt waaruit het niet kon uitwijken. Een concentratie van 1 ppm in de lucht komt overeen met een concentratie van 1,5 mg/m<sup>3</sup> lucht. Dit komt weer overeen met 0,0015 mg/l lucht. Het vat werd geleidelijk volgepompt met water waarbij het luchtvolume van het vat geleidelijk afneemt en het watervolume toeneemt. Er kan voor elk meetmoment worden berekend hoeveel water er in het vat is gepompt en hoeveel lucht er op dat moment in het vat aanwezig was. Voor de luchtfase kennen we voor elk meetmoment de concentratie waterstofsulfide want die is gemeten. We kunnen de totale hoeveelheid waterstofsulfide die uit de waterlaag naar de lucht in het vat is ontweken berekenen met de formule:

$$\text{mg H}_2\text{S (voor tijdstip } t) = 0,0015 * [\text{H}_2\text{S}^t] * (50 - t * 0,55)$$

Hierbij is 50 het volume van het vat in liters en 0,55 het volume in liters dat per minuut in het vat werd gepompt;  $t$  is het aantal minuten dat is verstreken sinds het begin van de pompproef;  $[\text{H}_2\text{S}^t]$  is de concentratie waterstofsulfide in de lucht in ppm op tijdstip  $t$ .

Via de overloop verdween er lucht uit het vat. Als we aannemen dat de concentratie van de hoeveelheid lucht die verdween gelijk is aan de gemiddelde concentratie in de lucht in het betreffende tijdsinterval dan kunnen we ook nog corrigeren voor de hoeveelheid sulfide die op deze wijze uit het vat is verdwenen. Per tijdseenheid is dit:

$$\text{mg H}_2\text{S (voor tijdsinterval } t-1 - t): 0,55 * 0,0015 * ([\text{H}_2\text{S}^t] + [\text{H}_2\text{S}^{t-1}]) / 2$$

Hierbij is  $[\text{H}_2\text{S}^t]$  de concentratie waterstofsulfide in de lucht in ppm, op tijdstip  $t$  en  $[\text{H}_2\text{S}^{t-1}]$  de concentratie waterstofsulfide in de lucht in ppm op tijdstip  $t-1$ .

Deze verliezen worden gesommeerd voor alle intervallen voorafgaande aan tijdstip  $t$  en opgeteld bij de uit de eerste formule berekende waarde voor tijdstip  $t$ .

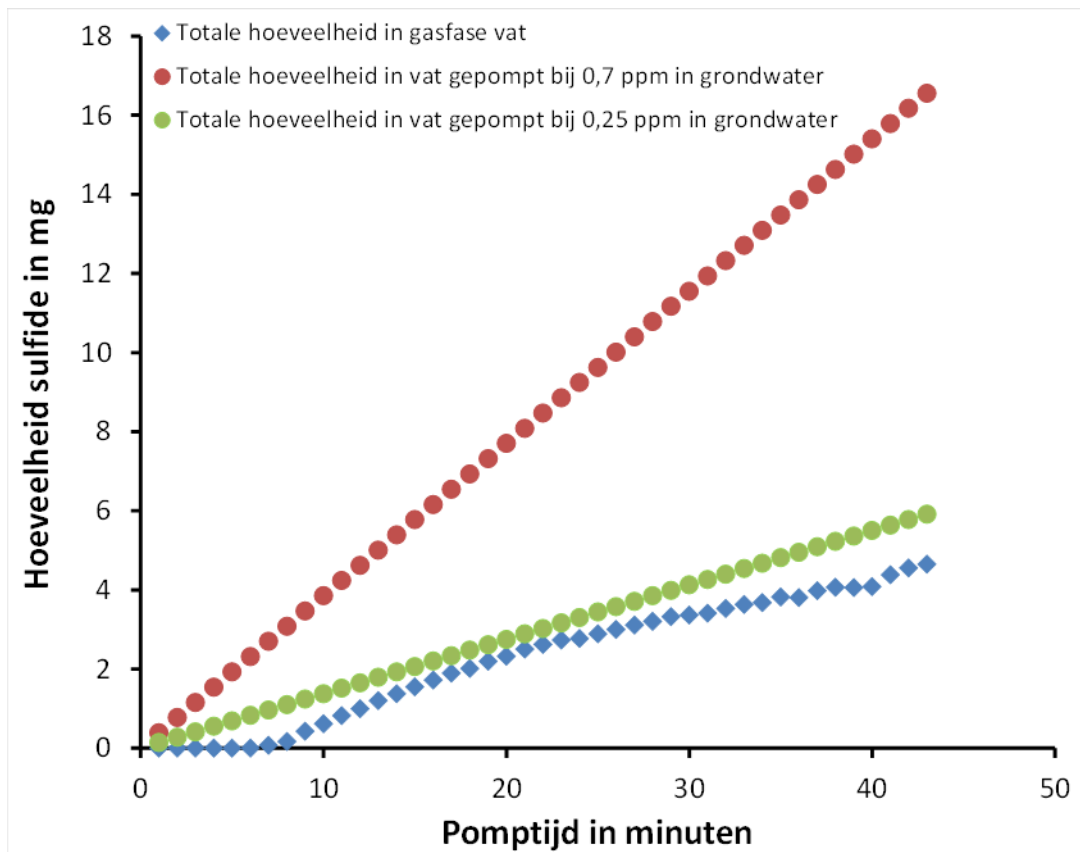
De totale hoeveelheid sulfide die in het vat is gepompt hangt af van de concentratie in het grondwater. Deze volgt de formule:

$$\text{mg H}_2\text{S (voor tijdstip } t): T * 0,55 * [\text{H}_2\text{S}]$$

Hierbij is  $T$  het aantal minuten dat er werd gepompt en  $[\text{H}_2\text{S}]$  de totale concentratie sulfide in het grondwater in mg/l; 0,55 staat voor het volume in liters dat per minuut in het vat werd gepompt.

Helaas is er tijdens de proef geen sulfide analyse gedaan aan het opgepompte grondwater. De sulfidemetingen waarover we wel beschikken (van andere bemonsteringsdata) laten concentraties zien van 0,7 mg/l sulfide. Wanneer we deze waarde gebruiken dan blijkt de hoeveelheid sulfide die in het vat is gepompt ruim voldoende te zijn om de gemeten concentraties in de gasfase te kunnen verklaren (zie Figuur 4.4). Hierbij hoeft dan maar 28% van het in het water aanwezige sulfide te zijn ontsnapt naar de lucht als  $\text{H}_2\text{S}$ . Zelfs wanneer de concentratie in het grondwater maar 0,25 mg/l bedraagt zou de hoeveelheid in het vat gepompte sulfide nog voldoende kunnen zijn om de gemeten concentraties in de gasfase (de lucht in het vat) te kunnen verklaren er van uitgaande dat in dit geval vrijwel alle sulfide ontsnapt naar de gasfase (Figuur 4.4).

Alle metingen in het vat zullen echter niet laten zien wat de concentratie in de buitenlucht kan worden. Bij het gedurende langere tijd oppompen van grondwater zullen de weeromstandigheden uiteindelijk bepalen hoe hoog de concentratie ophoopt rondom een persoon die water oppompt.



Figuur 4.4: De totale hoeveelheid sulfide die in het vat is gepompt tijdens de pompproef, aannemende dat het grondwater respectievelijk 0,7 (rode lijn) ppm of 0,25 (groene lijn) ppm sulfide bevatte. En de totale gemeten hoeveelheid H<sub>2</sub>S die is vrijgekomen in de luchtfase van het vat (blauwe lijn).



## 5. Bomensterfte in Deurne

---

*Naar aanleiding van vragen van bewoners van de Gemeente Deurne aan het expertpanel over mogelijke relatie tussen de grondwaterkwaliteit, pyriet-gerelateerde processen en sterfte van bomen in het park aan het Heiakkerpad is hier door het expertpanel onderzoek naar verricht. In dit hoofdstuk zijn de resultaten daarvan weergegeven.*

Aan het eind van de 20<sup>e</sup> eeuw is in Oost-Deurne een woonwijk aangelegd rond de Heiakkervijver. Een kenmerkende bijzonderheid van de locatie is dat de Peelrandbreuk hier aan maaiveld zichtbaar is.

Ook in de diepe ondergrond van Nederland is de geologie nog in beweging. Er zijn bodemlagen die omhoog komen en aangrenzende delen die geleidelijk dalen. De Peelrandbreuk is het grensvlak tussen een omhoogkomende bodemschol in het oosten (Maashorst) en een wegzakkende in het westen (Centrale Slenk). Deze verschuiving vindt geleidelijk plaats en is nog steeds bezig. De bodemlagen zouden jaarlijks ongeveer 2 tot 4 millimeter ten opzichte van elkaar verschuiven.

Bij de inrichting van de wijk is de aanwezigheid van de breuklijn in de groenvoorzieningen weergegeven. Op het grensvlak tussen het hogere en het lagere deel is een tweekleurige bomenrij geplaatst die dit fenomeen vorm moet geven. Even ten westen van de breuklijn bevindt zich de Heiakkervijver.

In de zomer van 2013 werd waargenomen dat in een week tijd in de vijver tientallen vissen en eenden dood gingen. Tegelijk werd waargenomen dat de paardenkastanjabomen in het park tussen de breuklijn en de vijver op een rij dood gingen. Ongeruste bewoners vroegen zich af of de specifieke situatie nabij de breuklijn zou leiden tot verhoogde concentraties metalen, onder meer als gevolg van pyriet-gerelateerde processen.

Op 24 februari 2014 zijn de bomen onderzocht door dhr. Bram van der Weerden, boomdeskundige bij de firma Copijn in Utrecht. Op 25 maart 2014 zijn monsters genomen van bodem en grondwater nabij de dode bomen. De bevindingen van de boomdeskundige zijn weergegeven in Bijlage 6. Samengevat komen de bevindingen er op neer dat de sterfte van de bomen in beginsel verklaard kan worden door natuurlijke biologische processen. De bacteriële infectie kastanjabloedingsziekte is geconstateerd en de schimmelinfecties fluweelpootje en honingzwam. De aantasting heeft zich waarschijnlijk in korte tijd gemanifesteerd.

De achterliggende vraag is echter of de bomen in een eerdere fase al zijn verzwakt, waardoor ze extra vatbaar zijn voor deze schimmels en zwammen.

Op 25 maart 2014 zijn door Onderzoekcentrum B-WARE op een viertal locaties grondwatermonsters genomen (zie Tabel 5.1). Drie van deze grondwatermonsters (GW1 t/m GW3) zijn genomen aan de oostkant van de vijver tussen de (zieke) dode kastanjabomen. De monsters werden geanalyseerd in het laboratorium van de Radboud Universiteit Nijmegen.

Het bemonsterde bovenste (freatische) grondwater stond hier op ongeveer 80 cm diepte. Het water is rijk aan ammonium en ijzer en arm aan nitraat wat er op duidt dat we hier met anaeroob (zuurstofarm) grondwater te maken hebben (Tabel 5.1). Het grondwater is niet op sulfide

onderzocht. Verder valt op dat het water goed gebufferd is met relatief hoge bicarbonaatconcentraties.

De gemeten loodconcentratie ligt voor drie van de vier buizen boven de vanaf 1 januari 2006 geldende drinkwaternorm van 0,01 mg/l (10 ppb). De concentratie liggen nog wel onder de oude drinkwaternorm van 0,025 mg/l (25 ppb). Van lood is bekend dat het onder laboratoriumomstandigheden kan leiden tot groeistoornissen in de wortels van planten bij concentraties hoger dan 0,1 mg/l (Sharma en Dubey, 2005). De zinkconcentraties zijn opvallend hoog in het grondwater (in ieder geval hoger dan de streefwaarde van 65 µg/l), met waarden tot meer dan 500 µg/l op locatie GW2. Locatie GW4 ligt aan de noordwest kant van de vijver. Hier wordt zelfs een zinkconcentratie gemeten van bijna 1000 µg/l. Dit is hoger dan de interventiewaarde voor zink die 800 µg/l bedraagt. De drinkwaternorm voor zink bedraagt echter 3000 µg/l.

Er is ook een mengmonster van de bodem geanalyseerd. De gemeten zink- en loodconcentraties liggen hier steeds onder de achtergrondwaarde uit de 'Regeling Besluit Bodemkwaliteit'. De toplaag van de bodem is verder relatief rijk aan calcium en ook rijk aan fosfor. Er zijn geen aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van pyriet (Tabel 5.1).

Tabel 5.1 Grondwater analyses van het grondwater voor de drie locaties (GW1 t/m GW3) tussen de zieke Paardenkastanjes ten oosten van de Heiakkervijver en een locatie ten westen van de Heiakkervijver (GW4) (zie figuur 6.1 voor de ligging). Daarnaast bodemanalyses voor een mengmonster van de toplaag van de bodem tussen de Kastanjabomen en de opvallende zwarte bodemlaag onder de toplaag.

Grondwater	pH	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l
		HCO3	CO2	NO3	NH4	P	PO4	SO4	Sulfide	Fe	Ca	Mg
GW1	7,0	8042	1838	1,3	206,5	0,8		99	<0,1	295	3326	336
GW2	7,1	6627	1283	1,2	62,6	1,9		137	<0,1	37	2710	255
GW3	6,9	6783	1961	0,8	462,0	0,9		25	<0,1	397	2498	535
GW4	6,7	3092	1340	4,0	22,9	4,7		1044	<0,1	1,2	2398	805
	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
	Na	K	Cl	Mn	Si	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
GW1	429	221	253	36,8	257	<5	<0,1	3,2	9,8	6,3	16,5	284,8
GW2	419	278	169	24,1	320	<5	0,4	1,2	1,9	8,5	16,8	520,8
GW3	275	297	258	26,6	228	<5	<0,1	5,0	<1	4,1	11,7	115,1
GW4	3770	353	4519	7,0	162	<5	0,2	0,1	22,6	10,6	5,9	998,7
Bodem	%	kg/l	%	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
	Vocht	Mas Vol	Org.Stof	Al	Ca	Mg	Fe	S	K	Mn	P	Si
Toplaag 0-60	17,6	1,32	4,0	142,6	168,4	19,4	258,9	8,0	10,6	5,6	18,8	17,6
Zwarte laag	16,4	1,13	4,0	132,3	58,7	11,6	165,0	16,8	6,6	2,4	26,9	16,2
leemlaagje ondiep	15,2	0,65	3,4	577,1	68,8	55,1	161,6	2,7	39,0	0,7	4,9	38,0
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn				
Toplaag 0-60	<3	<0,1	2,7	17,0	14,8	5,5	20,2	78,8				
Zwarte laag	<3	0,6	1,3	12,0	10,9	2,9	15,5	34,2				
leemlaagje ondiep	<3	<0,1	4,1	28,6	6,2	10,9	15,9	24,9				

Het is al met al niet waarschijnlijk dat de sterfte van de Paardenkastanjes te maken heeft met de gemeten lood- of zinkconcentraties. Wel houden kastanjes van goed doorluchte bodems en daar is op de bemonsterde locaties geen sprake van. De bodem was erg compact. De bodemopbouw en de matige beluchting van de bodem die hier het gevolg van is kan daarom wel als verzwakkende omstandigheid worden aangemerkt, en is daarmee mogelijk een achterliggende reden voor de kwetsbaarheid van de bomen voor schimmels.

## 6. Eenden- en vissensterfte in Deurne

---

*Naar aanleiding van vragen van bewoners van de Gemeente Deurne aan het expertpanel over mogelijke relatie tussen de grondwaterkwaliteit, pyriet-gerelateerde processen en sterfte van eenden en vissen in het park aan het Heiakkervijver in de zomer van 2013 is hier door expertpanel onderzoek naar verricht. In dit hoofdstuk zijn de resultaten daarvan weergegeven.*

In de Heiakkervijver is gelegen aan het Heiakkerpad in het noordoosten van de kern van Deurne. De vijver wordt gebruikt als visvijver. De vijver bevindt zich in een bebouwde-/parkachtige omgeving en heeft een afwaterende functie. De waterspiegel staat in vrij contact met het bovenste grondwater en de vijver wordt ook gevoed met water uit het riviertje De Vlier, dat langs de vijver loopt. De Vlier wordt vanuit het oosten gevoed met kwelwater vanuit de hoger gelegen horst. Het water is om die reden dan ook ijzerrijk, wat onder andere bij de stuw goed te zien is. Vlak voor de stuw zit een inlaat van waaruit water naar de vijver stroomt. In de noordoostelijke hoek komt dit water de vijver binnen. In de noordwestelijke hoek van de vijver zit een overloop, vanwaar het water weer naar De Vlier stroomt.

Er vindt, naast het gebruik als visvijver, geen recreatie op de watergang plaats en er bevinden zich geen overstorten vanuit het vuilwaterstelsel. Er hebben zich voor zover bekend geen waterbodembedreigende activiteiten voorgedaan. In de vijver werd in augustus 2013 een sterfte waargenomen van vissen en eenden. Naar aanleiding van deze waarnemingen werd onderzoek uitgevoerd naar de waterkwaliteit, en de onderwaterbodempkwaliteit van de vijver en de kwaliteit van het bovenste grondwater in de directe omgeving.

Op 10 maart 2014 is de onderwaterbodem van de Heiakkervijver onderzocht. Belangrijke conclusie van dit onderzoek was dat er geen afwijkende verhoogde parameters werden gevonden die de eerder geconstateerde vis- en vogelsterfte zouden kunnen verklaren (Bijlage 7).

Aanvullend op dit onderzoek zijn er op 25 maart 2014 monsters verzameld door Onderzoekcentrum B-WARE. In totaal werden 4 oppervlaktewatermonsters verzameld en op vijf locaties in de vijver ook bodem- en poriewatermonsters (Figuur 6.1). De monsters werden geanalyseerd in het laboratorium van de Radboud Universiteit Nijmegen.

Bij dit tweede onderzoek zijn analyses gedaan aan de (zware) metalenconcentraties in het poriewater en de waterlaag van de vijver. Ook deze analyse lieten geen concentraties zien die aanleiding zouden kunnen geven tot (acute) toxiciteitsverschijnselen bij vogels of vissen.

In het B-WARE onderzoek werd ook specifiek gekeken naar parameters die betrekking hebben op de nutriëntenrijkdom van de vijver. De oppervlaktewateranalyses uit de vijver laten zien dat de waterkwaliteit sterk beïnvloed wordt door de inlaat van water uit De Vlier. Het oppervlaktewater van de Heiakkervijver is net als het water van De Vlier rijk aan nitraat en sulfaat en ook de fosforconcentraties zijn relatief hoog (Tabel 6.1 en Tabel 6.2). De kwaliteit is dus conform verwachting vrijwel identiek aan die van De Vlier, en er zijn geen aanwijzingen dat er vanuit het grondwater nog weer allerlei metalen of zwavelverbindingen komen toestromen.



Figuur 6.1 Locaties waar op 8 april 2014 oppervlaktewater (OW), poriewater- en bodem (pw) en grondwater (GW) is bemonsterd.

Tabel 6.1 Oppervlaktewateranalyses en poriewateranalyses voor de Heiakkervijver. Tevens is er een analyse uitgevoerd aan het water van De Vlier (zie figuur 6.1 voor de ligging van de monsterpunten).

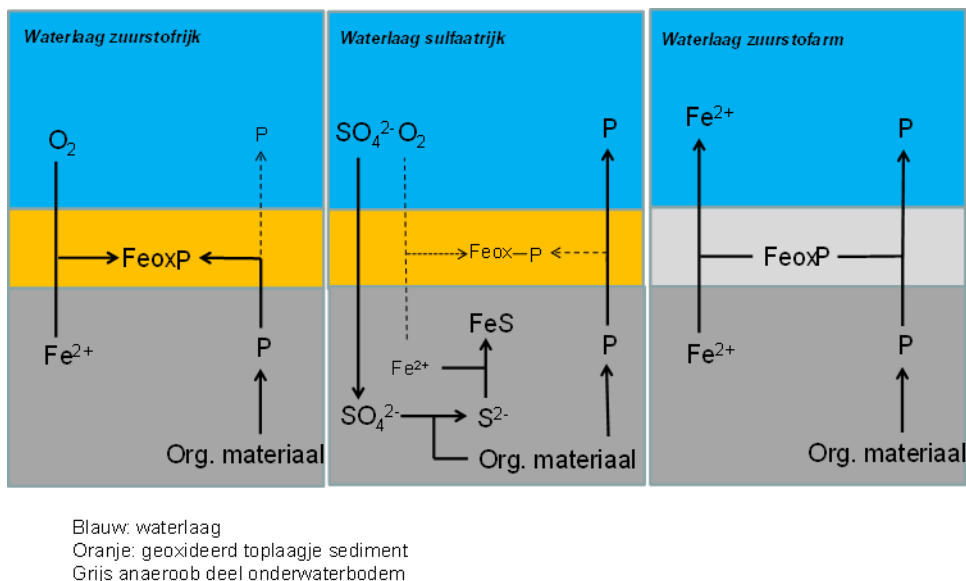
	pH	$\mu\text{mol/l}$ HCO <sub>3</sub>	$\mu\text{mol/l}$ CO <sub>2</sub>	$\mu\text{mol/l}$ NO <sub>3</sub>	$\mu\text{mol/l}$ NH <sub>4</sub>	$\mu\text{mol/l}$ P	$\mu\text{mol/l}$ PO <sub>4</sub>	$\mu\text{mol/l}$ SO <sub>4</sub>	$\mu\text{mol/l}$ Sulfide	$\mu\text{mol/l}$ Fe	$\mu\text{mol/l}$ Ca	$\mu\text{mol/l}$ Mg
Oppervlakte water												
1vijver	7,2	1962	275	264,2	4,3	3,0	0,8	621	<0,1	37	1336	344
2vijver	7,4	2067	208	269,3	5,1	3,4	1,0	618	<0,1	38	1337	344
5vijver	7,3	1984	235	272,0	4,8	2,9	1,3	621	<0,1	37	1336	344
de Vlier	6,9	2386	765	238,7	41,6	5,0	1,3	581	<0,1	71	1425	338
Porie water onderwaterbodem												
1	7,0	5474	1417	1,5	763,2	27,0		131	<0,1	578	2058	473
2	7,1	4104	840	0,5	428,9	27,5		202	<0,1	375	1748	375
3	7,1	3933	794	0,5	448,8	35,9		133	<0,1	435	1480	342
4	7,1	4836	921	0,6	627,9	35,5		65	<0,1	569	1646	380
5	7,2	4493	626	0,7	628,8	33,2		37	<0,1	591	1593	364
	$\mu\text{mol/l}$ Na	$\mu\text{mol/l}$ K	$\mu\text{mol/l}$ Cl	$\mu\text{mol/l}$ Mn	$\mu\text{mol/l}$ Si	$\mu\text{g/l}$ As	$\mu\text{g/l}$ Cd	$\mu\text{g/l}$ Cr	$\mu\text{g/l}$ Cu	$\mu\text{g/l}$ Ni	$\mu\text{g/l}$ Pb	$\mu\text{g/l}$ Zn
Oppervlakte water												
1vijver	923	300	1096	1,8	100	<5	<0,1	1,2	1,3	10,1	6,7	14,9
2vijver	969	303	1070	1,8	100	<5	<0,1	1,2	1,2	11,2	10,8	12,7
5vijver	970	302	1080	1,8	99	<5	<0,1	2,4	2,2	12,3	7,4	15,1
de Vlier	937	245	1031	5,8	108	<5	<0,1	0,3	3,6	11,0	3,9	42,4
Porie water onderwaterbodem												
1	1114	394	1271	11,4	355	<5	<0,1	9,1	<1	12,8	6,7	21,5
2	1054	324	1208	8,2	297	<5	<0,1	5,0	<1	7,2	10,7	7,6
3	1105	328	1230	8,5	374	<5	<0,1	5,5	<1	11,8	13,6	29,9
4	1138	321	1254	10,3	384	<5	<0,1	7,9	<1	10,2	20,9	8,3
5	1138	312	1290	10,2	415	6,2	<0,1	9,5	<1	42,8	6,5	46,8



Tabel 6.2 Analyses voor de onderwaterbodems van de Heiakkervijver. (zie figuur 6.1 voor de ligging van de monsterpunten).

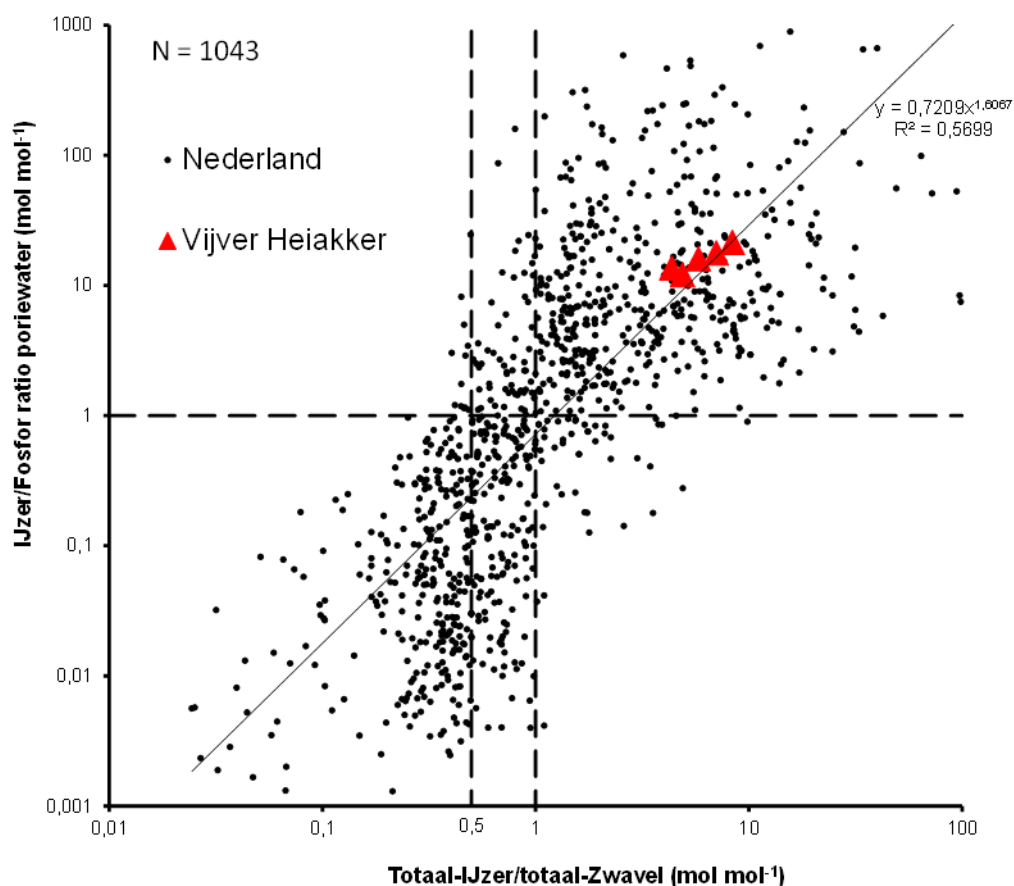
	%		kg/l		%		mmol/kg		mmol/kg		mmol/kg		mmol/kg	
	Vocht	Mas Vol	Org.Stof	Al	Ca	Mg	Fe	S	K	Mn	P	Si		
Onderwaterbodem 1	70,8	0,35	11,4	719,1	130,2	77,0	933,4	111,4	50,0	3,6	94,8	36,2		
Onderwaterbodem 2	59,4	0,53	8,3	428,7	93,2	49,1	527,6	121,4	28,9	2,1	47,1	30,5		
Onderwaterbodem 3	55,9	0,64	7,8	535,3	90,8	59,1	473,9	97,0	36,3	2,0	32,1	36,8		
Onderwaterbodem 4	68,8	0,36	9,6	841,2	136,9	87,4	702,0	121,1	57,8	3,1	55,8	43,9		
Onderwaterbodem 5	67,1	0,40	10,4	708,6	133,7	74,5	780,1	110,9	47,1	3,4	74,3	39,2		

Het poriewater (bodemwater) van de onderwaterbodem wordt gekenmerkt door hoge concentraties aan opgelost ijzer. De concentratie opgelost ijzer is veel hoger dan de concentratie opgelost fosfor. Onderwaterbodems met deze eigenschappen leveren normaal gesproken geen fosfor na naar de waterlaag. Hoge ijzerconcentraties in het bodemwater gaan namelijk, zolang de waterlaag voldoende zuurstof bevat, de nalevering van fosfaat naar de waterlaag tegen (Figuur 6.2). Dit heeft te maken met het feit dat relatief goed oplosbaar gereduceerd ijzer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) in het geoxideerde toplaagje van het sediment wordt geoxideerd tot slecht oplosbaar  $\text{Fe}^{3+}$ . Dit  $\text{Fe}^{3+}$  kan in de bodem samen met fosfaat neerslaan als ijzerfosfaat of als slecht oplosbaar ijzer(III)(hydr)oxide waaraan fosfaat kan adsorberen (de "ijzerval"). Zolang er dus voldoende gereduceerd ijzer in oplossing is in het bodemwater, en de waterlaag voldoende zuurstof bevat, zal de nalevering van fosfaat van de onderwaterbodem naar de waterlaag beperkt zijn.



Figuur 6.2: Processen die de nalevering van fosfor uit onderwaterbodems bepalen.

De verhouding tussen ijzer en fosfor in het poriewater hangt sterk af van de verhouding tussen de ijzer- en de zwavelvoorraad (totaal-ijzer/totaal-zwavel ratio) van de bodem (Figuur 6.3). Dit komt omdat de reductie van sulfaat in de onderwaterbodem leidt tot de productie van sulfide. Het vrije sulfide bindt aan ijzer dat aanwezig is in de onderwaterbodem, waardoor de mobiliteit van ijzer afneemt, en tevens de binding van fosfor aan ijzer(hydr)oxiden verminderd wordt. Naarmate een groter deel van het ijzer in de bodem gebonden is aan sulfide zal de ijzerconcentratie van het bodemwater dalen. Ook zal er minder fosfaat gebonden kunnen worden in de bodem, waardoor de fosfaatconcentratie in het bodemwater van de onderwaterbodem kan stijgen. Uiteindelijk kan er ook sulfide ophopen in de onderwaterbodem.



Figuur 6.3 Relaties tussen de totaal-ijzer/totaal-zwavel ratio van de bodem en de ijzer/fosfor ratio in het bodemwater voor 1043 onderwaterbodems (uit de dataset van Onderzoekcentrum B-WARE). De horizontale stippellijn geeft de Fe/P ratio van 1 aan. Bij een Fe/P ratio hoger dan 1 neemt de kans op nalevering sterk af (zie tekst). De eerste verticale stippellijn geeft de totaal-Fe/totaal-S ratio van 0,5 aan en de tweede de totaal-Fe/totaal-S ratio van 1,0.

Het oppervlaktewater van de Heiakkervijver was, in ieder geval in april, rijk aan sulfaat. Dit heeft te maken met de hoge concentraties sulfaat in het water van De Vlier, dat wordt ingelaten in de vijver (Tabel 6.1 en Tabel 6.2). De onderwaterbodems van de vijver zijn echter ook rijk aan ijzer. Hierdoor leidt de reductie van sulfaat in de onderwaterbodem niet tot ongunstige totaal-IJzer/totaal-Zwavel ratio's in de bodem. Figuur 6.3 laat zien dat de onderwaterbodems van de Heiakkervijver wordt gekenmerkt door een hoge totaal-IJzer/totaal-Zwavel ratio en hierdoor ook door een hoge ijzer/fosfor ratio van het poriewater. Ophoping van significante concentraties sulfide zijn in dit soort onderwaterbodems niet te verwachten wat overeenkomt met de metingen die hier zijn uitgevoerd. De gemeten sulfideconcentraties waren steeds lager dan 0,003 mg/l (0,1 µmol/l) (Tabel 6.1 en Tabel 6.2). Ook zal er, zolang de waterlaag zuurstofhoudend is, geen nalevering van fosfaat naar de waterlaag kunnen plaatsvinden.

Wanneer de waterlaag zuurstofarm wordt, kan het ijzer niet meer worden geoxideerd op de overgang van de onderwaterbodem naar de waterlaag en zal fosfaat samen met het ijzer naar de waterlaag diffunderen (Figuur 6.2). Dit kan vooral gebeuren in de zomermaanden wanneer het warm is, en er veel reactief organisch materiaal, dode algen en plantenresten in de toplaag aanwezig zijn.

De hoge microbiële activiteit kan er dan, samen met het feit dat er in warmer water minder zuurstof kan oplossen, voor zorgen dat de zuurstofconcentraties in de waterlaag sterk dalen.

De chemische samenstelling van het water geeft geen aanleiding om daar de oorzaak te zoeken. Daar komt bij dat als de kwaliteit van het water de oorzaak zou zijn, de diersterfte zowel in de winter als in de zomer plaats had moeten vinden. Aangezien dat niet het geval is, is de oorzaak ofwel een tijdelijke verontreiniging in De Vlier die waarschijnlijk niet meer te achterhalen is, of iets geheel anders.

Zo kan onder voedselrijke eutrofe omstandigheden bloei van (blauw)algen optreden. De waterchemie in de vijver aan de Heiakker wordt in ieder geval sterk beïnvloed door de externe belasting met nutriënten. Inlaat van voedselrijk water uit De Vlier speelt hierbij een belangrijk rol alsmede zeer waarschijnlijk het voeren van vissen en vogels door omwonenden. Sommige soorten blauwalgen kunnen toxines produceren die dodelijk zijn voor o.a. vogels en vissen. Wanneer de watertemperatuur in de zomer oploopt kan het water ook tijdelijk anaeroob (zuurstofloos) worden waardoor er ook nalevering van fosfor uit de onderwaterbodem kan plaatsvinden waardoor de algenbloei versterkt wordt. Door zuurstofgebrek kan er dan ook vissterfte optreden.

Ook kan er onder zuurstofarme omstandigheden in relatief warm water botulisme ontstaan. Botulisme wordt veroorzaakt door gifstoffen (toxines) van de bacterie *Clostridium botulinum* die het zenuwstelsel kunnen aantasten. Deze toxines zijn al in zeer lage concentraties dodelijk voor o.a. vogels en vissen. Kadavers van deze dieren zijn vervolgens een bron van besmetting omdat de bacterie in de kadavers groeit en ook daar het giftige botuline produceert. Wanneer de kadavers in het water blijven drijven kan zo ook water verontreinigd raken met botuline. In 2013 is een aantal dieren onderzocht, onder meer op blauwalg en botulisme. Beide zijn toen niet aangetoond. In het verleden is er in de Heiakkervijver echter al vaker een uitbraak van botulisme geweest (o.a. in 2010 en 2011) en het is dan ook niet onwaarschijnlijk dat de sterfte van de vissen en eenden die in augustus 2013 heeft plaatsgevonden, toch is veroorzaakt door botulisme. Botulisme is namelijk niet altijd aan te tonen en negatieve testresultaten hoeven dus niet te betekenen dat er geen botulisme in het spel is geweest.

Overigens werd op 25 maart 2014 waargenomen dat er opnieuw een aantal dode vissen in het water dreven. Dat is opmerkelijk voor de tijd van het jaar, ook omdat de vijver afgelopen winter niet dichtgevroren is geweest. Er kwamen echter een aantal leden van de visvereniging langs, die vertelden dat er afgelopen winter 500 kilo vis in de vijver is uitgezet om de visstand na de sterfte van afgelopen jaar weer op peil te brengen. Het is gebruikelijk dat een deel van de uitgezette vis binnen een paar maanden de nieuwe omgeving niet overleeft.



## 7. Oorzaken van vrijkomen H<sub>2</sub>S

---

*In de voorgaande hoofdstukken is een overzicht gegeven van de processen die in de bodem kunnen optreden. Vervolgens zijn de metingen beschouwd die in het verleden en in het kader van deze studie zijn uitgevoerd. In dit hoofdstuk zal aan de orde komen welke processen tot het vrijkomen van H<sub>2</sub>S-gas rond Deurne hebben kunnen leiden.*

Grofweg worden er twee scenario's onderscheiden die beschrijven hoe het H<sub>2</sub>S-gas in het water bij de waterspeelplaats kan zijn gevormd:

1. Het H<sub>2</sub>S-gas is in de bodem ontstaan en wordt met het grondwater mee opgepompt;
2. Het H<sub>2</sub>S-gas is in de directe omgeving van de pomp ontstaan.

Als het H<sub>2</sub>S-gas in de bodem is ontstaan zijn er opnieuw twee mogelijke verklaringen voor het ontstaan van het gas. In anaerobe bodems kunnen onder extreem zure omstandigheden (pH-waarden 3 à 4) ijzersulfiden in oplossing gaan, waarbij het vrijkomende sulfide grotendeels als H<sub>2</sub>S vrijkomt in de bodem. Dergelijke omstandigheden worden af en toe aangetroffen in met name kalkarme natuurgebieden. In de omgeving van het Zandbos worden dergelijke zure omstandigheden niet aangetroffen, zodat deze optie niet aan de orde is.

Een tweede manier hoe H<sub>2</sub>S-gas in het grondwater kan ontstaan, is als onder invloed van organisch materiaal sulfaat in het grondwater tot sulfide wordt gereduceerd. De mechanismen achter deze omzettingen zijn beschreven in Hoofdstuk 2. Voorwaarde voor het optreden van deze reactie is ten eerste de aanwezigheid van organisch materiaal, ofwel in het bodemmateriaal, ofwel in het grondwater, bijvoorbeeld in de vorm van DOC (Dissolved Organic Carbon). Ten tweede dient het water anaeroob en nitraatloos te zijn. Als het water zuurstof of nitraat bevat, zal het organisch materiaal hiermee reageren omdat de reactiekinetiek veel gunstiger is. Pas als zuurstof en nitraat zijn verwijderd en er voldoende sulfaat in het water zit, kan dit worden aangesproken. De reductie van sulfaat naar sulfide gebeurt door sulfaatreducerende bacteriën en is een moeizame reactie, in de ondergrond kan deze reactie toch plaats vinden. Ten derde moeten er omstandigheden zijn waardoor het gevormde sulfide niet wordt geïmmobiliseerd bevoordeeld doordat het samen met ijzer neerslaat als pyriet. Het ligt voor de hand dat dit het beste gaat als het grondwater weinig ijzer bevat.

Het grondwater bij de speelplaats in het Zandbos is niet op de aanwezigheid van organische stof onderzocht. Het is wel zuurstof- en nitraatloos en het bevat sulfaat. Het voldoet echter niet echt aan het derde criterium: met 13 mg/l bevat het water behoorlijk wat ijzer. In paragraaf 3.2.2 is echter beschreven hoe ijzerhoudend water toch ook nog opgelost sulfide kan bevatten. Dit opgelost sulfide kan in de vorm van H<sub>2</sub>S-gas ontsnappen zodra het met de atmosfeer in contact komt. Dit scenario is voor de situatie rond het Zandbos een mogelijke verklaring voor het uitdampen van H<sub>2</sub>S-gas.

Een andere mogelijke verklaring is de aanwezigheid van ijzer in de waarnemingsbuizen waar het H<sub>2</sub>S-gas is waargenomen. In ijzeren of stalen pijpen kan onder anaerobe omstandigheden ook sulfide worden gevormd door een reactie waarbij eerst waterstofgas wordt vrijgemaakt aan het metaaloppervlak ( Cord-Ruwisch & Widdel, 1986). Sulfaatreducerende bacteriën reduceren vervolgens met het waterstofgas het sulfaat tot sulfide. In dat geval kan er binnen in de buis H<sub>2</sub>S-gas worden gevormd, wat bij het starten van de onttrekking eerst verpompt moet worden. Er is navraag gedaan of de buis in het Zandbos van ijzer of van PVC is, maar hier kon geen antwoord op worden verkregen. Doorgaans worden dergelijke buizen uitgevoerd in PVC, maar zolang er een pomp in het

water hangt, kan het ijzer van de pomp in contact zijn met het grondwater en op die manier de oorzaak zijn van de vorming van H<sub>2</sub>S-gas.

Geconstateerd is dat bij de bemonstering van de buizen een waterpomp is gebruikt met een relatief kleine capaciteit van 0,55 liter per minuut. Omdat de buis een waterslot bevat werd het water aangezogen vanaf een diepte van 2 meter onder maaiveld. Bij een buisdiameter van 5 cm (mogelijk zijn de buizen zelfs nog breder) bevat de buis ongeveer 2 liter water per meter buis. Een buis van 20 meter moet dan minimaal bijna anderhalf uur voorgepompt worden voordat het feitelijke grondwater naar boven komt en kan worden bemonsterd. Pas dan zou het vat gevuld mogen worden, en bij een vat van 50 liter zou dat nog eens anderhalf uur duren. Dit is voor zover bekend niet gebeurd, en dus is niet uit te sluiten dat niet zozeer het grondwater is bemonsterd maar het water dat al tijden in de buis heeft gestaan. Ook de mededeling dat bij de beregeningsinstallatie de geur vooral sterk is nadat de installatie in de winter heeft stilgestaan, wijst in die richting. Zolang dat niet gemeten is, kan dit echter ook een kwestie van perceptie zijn. Het zou ook een verklaring kunnen zijn waarom in het Zandbos de metingen op 17 april zo veel lager uitvielen dan op 8 april. Ook bij het voorval met het jongetje in december 2012 is het voor te stellen dat het stagnerend water betrof.

Het maakt voor de omvang van de problematiek nogal wat uit welk van beide scenario's tot het ontsnappen van het H<sub>2</sub>S-gas heeft geleid. In het eerste geval zal het gas na aanvang van de onttrekking eerst een evenwicht moeten vinden, maar daarna continu doorgaan zolang er water onttrokken wordt. In het tweede geval zal het ontsnappen van het gas zich vooral manifesteren kort nadat de onttrekking is opgestart, om daarna uit te doven, aangezien het langs stromende water onvoldoende tijd heeft om in het contact met het ijzer het aanwezige sulfaat te reduceren.

Op basis van het nu uitgevoerde onderzoek kan geen van beide scenario's uitgesloten worden, en ook een combinatie van beide scenario's is nog niet uit te sluiten. In vervolgonderzoeken dient deze vraag aan de orde te komen. De uitvoering van de bemonsteringen dient bij het vervolgonderzoek zodanig te zijn dat onderscheid gemaakt kan worden tussen water wat in de buis heeft gestaan en vers opgepompt grondwater.

Ook ten aanzien van de vraag op welke andere plaatsen het ontsnappen van H<sub>2</sub>S-gas verwacht kan worden bij het oppompen van grondwater is het onderscheid tussen beide scenario's van belang. Op heel veel plaatsen in Noord-Brabant en daarbuiten wordt grondwater aangetroffen wat voldoet aan de criteria zoals die bij het eerste scenario geformuleerd zijn. In dat geval moet op heel veel plaatsen rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat er H<sub>2</sub>S-gas kan ontsnappen bij het oppompen van grondwater. Bij het tweede scenario kan de uitvoering van de buis in PVC, in combinatie met het verwijderen van de pomp na afloop van de onttrekking het ontsnappen van H<sub>2</sub>S-gas voorkomen.

## 8. Gezondheidskundige beoordeling

---

Voor een beoordeling van de gezondheidskundige aspecten van de blootstelling aan  $H_2S$  is het van belang een inzicht te hebben in de mogelijke gezondheidseffecten (hazard assessment) en de te verwachten blootstelling (exposure assessment). Wanneer die gegevens beschikbaar zijn kan een inschatting worden gemaakt van de te verwachten gezondheidseffecten (risk assessment) door de gegevens uit de hazard assessment te vergelijken met die uit de exposure assessment. In dit hoofdstuk worden de uitkomsten van deze analyse beschreven zoals uitgevoerd voor  $H_2S$  wat vrijkomt uit het grondwater. Ook wordt een analyse gemaakt van de mogelijke gezondheidseffecten van een aantal zware metalen, met name arseen, chroom, nikkel en lood, die mogelijk in verhoogde mate in oppervlakte- en grondwater voor kunnen komen als gevolg van de in hoofdstuk 2 beschreven processen.

### 8.1. $H_2S$

#### 8.1.1. Hazard assessment $H_2S$

Blootstelling aan  $H_2S$  kan bij mensen irritatie van de ogen, effecten op longfunctie, neurologische veranderingen en, bij hoge concentraties, flauwvallen veroorzaken. Bij proefdieren zijn na blootstelling aan hoge concentraties  $H_2S$  gedurende enkele uren oogirritatie en irritatie van de slijmvliezen, keel en neusholte, longschade en neurologische veranderingen gerapporteerd. De mogelijke gezondheidseffecten van blootstelling aan  $H_2S$  zijn in het verleden al door een aantal organisaties beschreven en geëvalueerd. Deze evaluaties hebben ook een grenswaarde voor blootstelling afgeleid waarbij onder de gegeven blootstelling geen nadelige gezondheidseffecten te verwachten zijn.

#### *TCL (toelaatbare concentratie in de lucht )*

Een veel gebruikte grenswaarde voor blootstelling aan stoffen via de lucht, en dan met name de binnenlucht, is de zogenoemde TCL (toelaatbare concentratie in de lucht). De TCL waarde is de concentratie die door mensen een leven lang geïnhaleerd kan worden (70 jaar, 365 dagen per jaar, 24 uur per dag) zonder te resulteren in een nadelig gezondheidseffect. De TLC waarde wordt vaak gebruikt om na te gaan of er mogelijke gezondheidseffecten te verwachten zijn. Voor  $H_2S$  is echter geen TLC waarde beschikbaar.

#### *AEGLs (acute exposure guideline levels)*

Voor blootstelling aan  $H_2S$  zijn wel AEGLs (acute exposure guideline levels) gedefinieerd. De definiëring van AEGLs is een gezamenlijke wereldwijde activiteit van de publieke en private sector. AEGLs zijn bedoeld om de risico's te beoordelen van een eenmalige of zeldzaam voorkomende blootstelling aan stoffen in de lucht. AEGLs zijn met name bedoeld om de risico's te beoordelen van ongelukken en onbedoelde blootstellingen als gevolg van incidenten. AEGLs zijn van toepassing op blootstelling in noodsituaties en worden daarom vastgesteld voor relatief kortdurende acute blootstellingen variërend van 10 minuten tot 8 uur. De AEGLs worden vastgesteld door de National Advisory Committee for the Development of Acute Exposure Guideline Levels for Hazardous Substances (AEGL Committee). Voor  $H_2S$  zijn verschillende AEGL waarden beschikbaar waaronder AEGL waarden op drie niveaus (AEGL-1, AEGL-2 en AEGL-3) ieder voor vijf blootstelling periodes (10 en 30 minuten, 1 uur, 4 uur en 8 uur). Tabel 8.1 geeft een overzicht van de vastgestelde AEGLs. De drie AEGL niveaus (AEGL-1, AEGL-2 en AEGL-3) zijn gedefinieerd voor de volgende situaties:

De AEGL-1 is de concentratie van een stof in de lucht (uitgedrukt in ppm) waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, opmerkelijk ongemak of irritatie kunnen ervaren, of bepaalde asymptomatische, niet-zintuiglijke effecten kunnen hebben. De betreffende gezondheidseffecten zijn van voorbijgaande aard (reversibel) na beëindiging van de blootstelling.

De AEGL-2 is de concentratie van een stof in de lucht (uitgedrukt in ppm) waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, onomkeerbare of andere ernstige, langdurige schadelijke gevolgen voor de gezondheid of een verminderd vermogen kunnen ervaren.

De AEGL-3 is de concentratie van een stof in de lucht (uitgedrukt in ppm) waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, levensbedreigende gevolgen voor de gezondheid of de dood zou kunnen ervaren.

Tabel 8.1: AEGL waarden voor H<sub>2</sub>S (<http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/results57.htm>). De voor de risicoschatting in dit rapport gebruikte AEGLs zijn dikgedrukt.

AEGL waarden in ppm					
Blootstellings- duur:	10 min	30 min	60 min	4 hr	8 hr
<b>AEGL-1</b>	<b>0,75</b>	<b>0,60</b>	<b>0,51</b>	<b>0,36</b>	<b>0,33</b>
AEGL-2	41	32	27	20	17
AEGL-3	76	59	50	37	31

Voor de beoordeling van de mogelijke gezondheidseffecten van de blootstelling aan H<sub>2</sub>S in Deurne maakt het expertpanel de keus voor het gebruik van de AEGL-1 waarden, de waarden waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, opmerkelijk ongemak of irritatie kunnen ervaren, of bepaalde asymptomatisch, niet-zintuiglijke effecten kunnen hebben, waarbij de gevolgen wel van voorbijgaande aard of reversibel zijn na beëindiging van de blootstelling. De AEGL-1 is met name gebaseerd op een toename in hoofdpijnklachten.

#### *HBROEL (health-based recommended occupational exposure limit)*

Een andere beschikbare grenswaarde voor H<sub>2</sub>S is de zogenoemde HBROEL (health-based recommended occupational exposure limit). Dit is de waarde die in Nederland wordt vastgesteld door de Gezondheidsraad (Commissie GBBS = Commissie Gezondheid en beroepsmatige blootstelling aan stoffen) voor het veilig werken met stoffen die voorkomen in de lucht op de werkplek. De HBROEL wordt gebruikt voor het vaststellen van de zogenoemde MAC (maximale aanvaardbare concentratie) waarde, de wettelijke advieswaarde.

De HBROEL waarde is gedefinieerd als de maximale concentratie van een gas, damp of nevel of van een stof in de lucht op de werkplek, die bij inademing gedurende de arbeidsperiode in het algemeen geen nadelige gevolgen heeft op de gezondheid van de werknemers en hun nageslacht.

De door de Commissie GBBS van de Gezondheidsraad voorgestelde HBROEL bedraagt 1,6 ppm (2,3 mg/m<sup>3</sup>).

In het rapport van de gezondheidsraad over de gezondheidsrisico's voor werknemers wordt ook vastgesteld dat de grenswaarde voor blootstelling gedurende 15 minuten verschillend is in verschillende landen met waarden van 5-15 ppm. De MAC-waarde (maximaal aanvaarde



concentratie) voor blootstelling gedurende 8 uur is in verschillende landen 10 ppm (14 mg/m<sup>3</sup>). In Nederland is de MAC waarde in 2007 op basis van een rapport van de Commissie GBBS van de Gezondheidsraad verlaagd van 10 ppm (14 mg/m<sup>3</sup>) naar 1,6 ppm (2,3 mg/m<sup>3</sup>) (tijdgewogen gemiddelde over 8 uur per dag) (briefadvies Vergelijking advieswaarde voor zwavelwaterstof dd. 15 juli 2010).

In het voortraject waarbij het expertpanel met verschillende stakeholders van gedachten heeft gewisseld heeft de GGD aangegeven deze HBROEL/MAC waarde niet geschikt te vinden voor het beoordelen van de gevolgen van de H<sub>2</sub>S blootstelling voor de gehele bevolking. Dit omdat:

- (citaat): *“de blootstellingsperiode zich voor de totale bevolking uitstrekt tot een periode van 24 uur gedurende het gehele leven ipv 8 uur, 40 uur per week, gedurende 40 jaar.*
- *deze waarde in tegenstelling tot bijvoorbeeld de TCL en AEGL's / VRW waarde geen rekening houdt met gevoelige groepen als kinderen, ouderen, zieken..” (einde citaat)*

Het expertpanel is van mening dat de risicobeoordeling voor de situatie in Deurne zich richt op kort durende blootstelling en dat aannahme van zowel 24 uur gedurende het gehele leven maar ook 8 uur per dag 40 uur per week gedurende 40 jaar, scenario's zijn die veel langere blootstellingen beschrijven dan de werkelijke blootstelling in Deurne. Gebruik van de AEGLs, die gericht zijn op kortdurende blootstellingen gedurende 10 minuten tot 8 uur ligt daarom meer voor de hand.

Het argument dat de HBROEL waarde geen rekening houdt met mogelijke gevoelige groepen zoals kinderen, ouderen en zieken is juist, aangezien de HBROEL wordt vastgesteld voor gezonde werknemers. Dit probleem is te ondervangen door in plaats van de gebruikte onzekerheidsfactor van 3 voor de verschillen tussen individuen in de beroepsbevolking, de voor de algehele bevolking gewoonlijk gebruikte factor 10 te gebruiken om de veilige blootstellingswaarde vast te stellen. Met een onzekerheidsfactor van 10 in plaats van 3 wordt een mogelijk veilige grenswaarde voor de gehele bevolking 0,5 ppm (0,7 mg/m<sup>3</sup>). Deze waarde van 0,5 ppm valt in de range van AEGL-1 waarden, die variëren van 0,33 tot 0,75 ppm en volgens het expertpanel een goed uitgangspunt vormen voor beoordeling van de mogelijk gezondheidseffecten van blootstelling aan H<sub>2</sub>S.

#### *Reukgrens H<sub>2</sub>S*

Het expertpanel heeft eveneens aandacht besteed aan het feit dat het ruiken van H<sub>2</sub>S, zoals ook in het voortraject aangegeven door de GGD, zou kunnen leiden tot klachten als hinder en mogelijke onrust/stress (en daaraan gerelateerde gezondheidsklachten) door een gevoel van bezorgdheid bij bewoners.

Voor de reukgrens van H<sub>2</sub>S zijn verschillende waarden te vinden. De gezondheidsraad geeft een reukgrens voor H<sub>2</sub>S van 0,13 ppm (0,18 mg/m<sup>3</sup>). Chemiekaarten geven waarden die variëren tussen 0,0005 ppm (0,0007 mg/m<sup>3</sup>) en 0,009 ppm (0,014 mg/m<sup>3</sup>).

De EPA (Environmental Protection Agency) geeft een LOA (level odor awareness) van 0,01 ppm (0,015 mg/m<sup>3</sup>) (<http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/results57.htm>).

De voorlichtingsrichtwaarde (VRW-waarde) die is vastgesteld met als kritisch effect de rotte eieren lucht van H<sub>2</sub>S bedraagt 0,05 mg/m<sup>3</sup> (=0,036 ppm). De voorlichtingsrichtwaarde geeft de luchtconcentratie van een stof die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt waargenomen of waarboven lichte gezondheidseffecten mogelijk zijn.

In het vooroverleg stelde de GGD voor de LOA waarde van 0,01 ppm als reukgrens te hanteren.

Het expertpanel stelt vast dat er ruime variatie is tussen de waarden die als reukgrens worden opgegeven, maar dat de LOA en ook de andere waarden voor de reukgrens onder de AEGL-1 waarden van 0,33 - 0,75 ppm liggen, de waarden waarboven de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen opmerkelijk ongemak of irritatie kunnen ervaren. Dit betekent dat wanneer H<sub>2</sub>S wordt geroken de concentratie nog niet zo hoog hoeft te zijn dat er een nadelig gezondheidseffect zal optreden. Echter de geurhinder kan een gevoel van onrust oproepen met mogelijk stress als gevolg. Dit mogelijke indirecte gezondheidseffect wordt in de voorliggende studie en ook bij het bepalen van de internationaal en nationaal vastgestelde grenswaarden niet meegenomen.

### **8.1.2. Exposure assessment H<sub>2</sub>S**

De uitgevoerde metingen rapporteren in de open lucht H<sub>2</sub>S waarden die geregeld onder de detectielimiet van 0,3 ppm liggen, maar ook op kunnen lopen tot 2 ppm. Frequent wordt melding gedaan van een rotte eieren lucht, hetgeen aangeeft dat de concentraties boven de reukgrens uitkomen.

In de afgesloten headspace van het vat waarin opgepompt water werd opgevangen werden waarden gemeten die op konden lopen tot 8,6 ppm of zelfs 86 ppm. Deze meting is zodanig uitgevoerd dat er een zo hoog mogelijke concentratie gemeten zou kunnen worden: een kleine afgesloten luchtruimte met veel water. De hoogte van de gemeten waarde zegt weinig over de daadwerkelijke blootstelling in de buitenlucht.

### **8.1.3. Risk assessment H<sub>2</sub>S**

Voor het inschatten van mogelijk nadelige gezondheidseffecten vergelijkt het expertpanel de gemeten waarden met de AEGL waarden uit Tabel 8.1. Hierbij kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- In een aantal gevallen werd in de open lucht een H<sub>2</sub>S concentratie gemeten van 2 ppm en bij deze concentratie kunnen zelfs bij kortdurende blootstelling (10 minuten) effecten op de gezondheid niet worden uitgesloten omdat deze waarde boven alle AEGL-1 waarden voor kortdurende blootstelling ligt. Bij deze concentraties van H<sub>2</sub>S in de lucht kan de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, opmerkelijk ongemak of irritatie ervaren, of bepaalde asymptomatisch, niet-zintuiglijke effecten hebben. De betreffende gezondheidseffecten zijn van voorbijgaande aard (reversibel) na beëindiging van de blootstelling.
- De waarden gemeten in de open lucht liggen ruim onder de AEGL-2 waarden. Het is onwaarschijnlijk dat in de open lucht de concentratie H<sub>2</sub>S tot de AEGL-2 waarden oplopen omdat er verwaaing en daarmee verdunning zal optreden. Dit betekent dat verwacht kan worden dat nadelige effecten op de volksgezondheid beperkt zullen blijven tot de hierboven beschreven effecten als gevolg van blootstellingen boven de AEGL-1.
- De H<sub>2</sub>S concentraties gemeten in de afgesloten ruimten kunnen oplopen tot zelfs boven de AEGL-3 waarden, en dus concentraties bereiken waarbij de algemene bevolking levensbedreigende gevolgen voor de gezondheid of de dood zouden kunnen ervaren. Deze concentraties zijn worst case maar geven aan dat in geval van oppompen van het water in afgesloten ruimtes ernstige effecten op de gezondheid niet kunnen worden uitgesloten.

## **8.2 Zware metalen; arseen, chroom, nikkel en lood**

### **8.2.1. Hazard assessment; gezondheidkundige grenswaarden zware metalen arseen, chroom, nikkel en lood in drinkwater.**

Voor de beoordeling van de mogelijk gezondheidseffecten van de in het grondwater aangetroffen zware metalen, met name arseen, chroom, nikkel en lood heeft het expertpanel in eerste instantie een overzicht gemaakt van voor die metalen door de WHO (World Health Organisation) vastgestelde advieswaarden voor gehalten in drinkwater, en de waarden die vastgelegd zijn in de Europese drinkwater richtlijn. Die drinkwater richtlijn geeft waarden die maximaal in drinkwater aanwezig mogen zijn en zijn vastgesteld rekening houdend met gezondheidkundige aspecten.

#### *Arseen*

De belangrijkste route voor blootstelling aan arseen is via voedsel en het drinkwater. De totale dagelijkse inname van arseen wordt geschat op 20-300 µg/dag, afhankelijk van het land en het type voedsel. De normwaarde voor arseen gehalten in drinkwater is door de WHO in 1993 vastgesteld op 10 µg/l als een voorlopige richtlijnwaarde. Zowel de EU als Nederland heeft deze waarde overgenomen. De Normwaarde in het Drinkwaterbesluit (2011) bedraagt dus eveneens 10 µg/l. In Nederland is de gemiddelde concentratie arseen in drinkwater lager dan 5 µg/l.

#### *Chroom*

Blootstelling aan chroom vindt vooral plaats via inademen, via voedsel en drinkwater. Mensen die roken hebben een grotere kans om blootgesteld te worden aan chroom. De gemiddelde chroominname in Nederland wordt geschat op 100 µg per dag, met een range van 50-200 µg per dag. Voor de verschillende chroomverbindingen geldt de WHO richtlijn van 50 µg/l.

#### *Nikkel*

Nikkel inname komt vooral via de voeding. Het gehalte schommelt tussen 0,01 tot 0,1 mg/kg. In onder andere chocola, sojabonen en noten kan de concentratie nikkel groter zijn dan 1 mg/kg. De gemiddelde dagelijkse inname wordt geschat op 220 tot 230 µg per dag. De bijdrage van drinkwater aan de totale inname is relatief gering. Bij de vaststelling van de norm voor drinkwater is de WHO uitgegaan van een bijdrage van drinkwater van 10% aan de totale blootstelling aan nikkel (via lucht, voedsel en water). Dit heeft geresulteerd in een voorlopige richtlijnwaarde van 20 µg/l. In Nederland hanteert het drinkwaterbesluit dezelfde waarde van 20 µg/l

#### *Lood*

Voeding, inclusief drinkwater, vormt de voornaamste bron van de totale loodinname. De WHO stelt een norm voor van 10 µg/l op basis van een voorlopige maximale dosis van 25 µg/kg lichaamsgewicht per week. Nederland heeft de aanbeveling van de WHO overgenomen en heeft in het Drinkwaterbesluit eveneens een norm van 10 µg/l lood opgenomen.

### **8.2.1. Exposure assessment; gemeten waarden zware metalen arseen, chroom, nikkel en lood in grondwater.**

Er zijn verschillende analyses van watermonsters beschikbaar die resultaten geven voor de gehalten aan zware metalen. Tabel 5.1 in Hoofdstuk 5 presenteerde de analyses van het grondwater voor de vier locaties in de buurt van de Heiakkervijver en Tabel 6.1 in hoofdstuk 6 de resultaten van de oppervlaktewateranalyses en poriewateranalyses voor de Heiakkervijver en het water van de Vlier.

Tabel 8.2 geeft een overzicht van de gemeten waarden van zware metalen arseen, chroom, nikkel en lood in de voor het onderzoek van het expertpanel verzamelde grondwatermonsters voor 6 waarnemingsfilters in het Zandbos (verschillende diepte) en één locatie in bebouwd gebied van Deurne.

Tabel 8.2: Gemeten waarden van zware metalen arseen, chroom, nikkel en lood in de voor het onderzoek van het expertpanel verzamelde grondwatermonsters voor 6 waarnemingsfilters in het Zandbos (verschillende diepte) en één locatie in bebouwd gebied van Deurne.

Metalen	Eenheid	Norm in µg/l	1	2	3	4	5	6	7
<b>Arseen</b>	µg/l	10	6,2	<5,0	6,5	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
<b>Chroom</b>	µg/l	50	5,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,2
<b>Nikkel</b>	µg/l	20	7,6	5,0	3,7	15	<3,0	<3,0	<3,0
<b>Lood</b>	µg/l	10	6,4	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0

#### *Arseen*

De gemeten waarden voor arseen concentraties in de grondwatermonsters van 6 waarnemingsfilters in het Zandbos (verschillende diepte) en één locatie in het bebouwd gebied van Deurne ( Tabel 8.2) zijn lager dan de drinkwaternorm voor arseen van 10 µg/l. Ook de resultaten van de analyses van het grondwater voor de vier locaties in de buurt van de Heiakkervijver (Tabel 5.1) en de resultaten van de oppervlaktewateranalyses en poriewateranalyses voor de Heiakkervijver en het water van De Vlier (Tabel 6.1) geven arseen gehalten die allen lager zijn dan de drinkwaternorm voor arseen van 10 µg/l.

#### *Chroom*

De gemeten waarden voor chroom concentraties in de grondwatermonsters van 6 waarnemingsfilters in het Zandbos (verschillende diepte) en één locatie in het bebouwd gebied van Deurne ( Tabel 8.2) zijn lager dan de drinkwaternorm voor chroom van 50 µg/l. Ook de resultaten van de analyses van het grondwater voor de vier locaties in de buurt van de Heiakkervijver (Tabel 5.1) en de resultaten van de oppervlaktewateranalyses en poriewateranalyses voor de Heiakkervijver en het water van De Vlier (Tabel 6.1) geven chroom gehalten die allen lager zijn dan de drinkwaternorm voor chroom van 50 µg/l.

#### *Nikkel*

De gemeten waarden voor nikkel concentraties in de grondwatermonsters van 6 waarnemingsfilters in het Zandbos (verschillende diepte) en één locatie in het bebouwd gebied van Deurne ( Tabel 8.2) zijn lager dan de drinkwaternorm voor chroom van 20 µg/l. Ook de resultaten van de analyses van het grondwater voor de vier locaties in de buurt van de Heiakkervijver (Tabel 5.1) en de resultaten van de oppervlaktewateranalyses van vier van de vijf poriewateranalyses voor de Heiakkervijver en het water van De Vlier (Tabel 6.1) geven nikkel gehalten die lager zijn dan de drinkwaternorm voor chroom van 20 µg/l. Poriewatermonster no 5 in Tabel 6.1 geeft een waarde van 42,8 µg/l wat ca 2 maal hoger is dan de drinkwaternorm.

#### *Lood*

De gemeten waarden voor lood concentraties in de grondwatermonsters van 6 waarnemingsfilters in het Zandbos (verschillende diepte) en één locatie in het bebouwd gebied van Deurne ( Tabel 8.2) zijn lager dan de drinkwaternorm voor lood van 10 µg/l. De resultaten van de analyses van het

grondwater voor de vier locaties in de buurt van de Heiakkervijver (Tabel 5.1) geven in drie van de vier monsters waarden boven de drinkwaternorm van 10 µg/l, met een maximum van 16,8 µg/l, wat dus minder dan 2 maal hoger is dan de drinkwaternorm. De resultaten van drie van de vier de oppervlaktewateranalyses en twee van de vijf poriewateranalyses voor de Heiakkervijver en het water van De Vlier (Tabel 6.1) geven lood gehalten die hoger zijn dan de drinkwaternorm voor lood van 10 µg/l. Overschrijdingen van deze drinkwaternorm beperken zich tot waarden van 10,8, 10,7, 13,6 en 20,9 µg/l, en zijn dus maximaal circa 2 maal hoger dan de drinkwaternorm.

### **8.2.3 Risk assessment zware metalen arseen, chroom, nikkel en lood in grondwater.**

De gemeten waarden voor de gehalten arseen, chroom, nikkel en lood in grondwater zijn voor de meeste meetpunten die door het expertpanel zijn verzameld lager dan de in Nederland geldende drinkwaternorm. Indien er waarden worden gemeten die hoger zijn dan de drinkwaternorm is de overschrijding steeds maximaal 2 maal hoger dan de drinkwaternorm. Aangezien die drinkwaternormen zijn vastgesteld rekening houdend met gezondheidskundige aspecten waarbij wordt aangenomen dat iemand 2 liter van het water per dag zou drinken, en het onwaarschijnlijk is dat iemand 2 liter grondwater per dag zal drinken, kan worden geconcludeerd dat er op basis van de gemeten gehalten aan zware metalen in het grondwater geen reden is tot zorg over effecten op de volksgezondheid.



## 9. Conclusies en adviezen

---

*In de inleiding zijn 8 onderzoeksvragen geformuleerd. Achtereen volgens zijn in de inhoudelijke hoofdstukken diverse uitgevoerde onderzoeken gepresenteerd en gevolgtrekkingen hieruit getrokken. In dit afsluitende hoofdstuk worden de antwoorden die door het expertpanel na het uitvoeren van het onderzoek zijn geformuleerd weergegeven. Tot slot geeft het expertpanel een aantal adviezen.*

### 9.1 Vragen en antwoorden

1. Wat is de oorzaak van de zwavellucht bij oppompen van grondwater in Deurne?

*De zwavellucht (rotte eierenlucht) wordt veroorzaakt door vrijkomend  $H_2S$ -gas bij het oppompen van grondwater. De verhoogde concentraties  $H_2S$ -gas in het grondwater kunnen veroorzaakt worden door:*

- *Reductie van sulfaat in anaeroob, nitraatloos grondwater door organische stof onder invloed van sulfaatreducerende bacteriën;*
- *Reductie van sulfaat in de buis waardoor grondwater wordt opgepompt, door contact met ijzeren onderdelen van de buis of de pompinstallatie.*

*Met het uitgevoerde onderzoek kan niet worden aangeduid welk van beide processen in welke mate hier aan de orde is.*

2. Geeft het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit signalen of de waargenomen zwavellucht een recente ontwikkeling is of al jaren aanwezig moet zijn?

*Uit het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit komt het beeld naar voren dat de omstandigheden in het grondwater heel geleidelijk zodanig veranderd zijn dat er op deze diepte (15 à 20 meter onder maaiveld) meer  $H_2S$ -gas kan worden gevormd dan enkele tientallen jaren geleden. De omstandigheden waarbij reductie van sulfaat in de bodem voor kan komen, zijn op veel plaatsen verspreid over de hele provincie aanwezig.*

3. Hoe hoog is de waterstofsulfide concentratie in grondwater?

*De totale sulfideconcentraties die in het grondwater van het Zandbos werden gemeten liggen niet boven een waarde van 1 mg/l.*

4. Hoe hoog kunnen de concentratie waterstofsulfide in de lucht zijn, waarbij onderscheid gemaakt wordt in open ruimte (buitenlucht) en afgesloten ruimte (kruipruimtes)?

*Bij het gedurende langere tijd oppompen van grondwater zullen de weeromstandigheden bepalen hoe hoog de concentratie ophoopt rondom een persoon die water oppompt. Uit het nu uitgevoerde onderzoek is gebleken dat waterstofsulfide concentraties in de buitenlucht kunnen oplopen tot 2 ppm. Metingen in kruipruimtes zijn niet uitgevoerd, maar uit metingen onder geconditioneerde omstandigheden blijkt dat bij het oppompen van grondwater in een afgesloten ruimte de concentraties (veel) hoger kunnen oplopen dan in de buitenlucht.*

5. Welke zware metalen zijn verhoogd aanwezig in het grond- en oppervlakte water, en wat is hier de oorzaak van?

*De belangrijkste zware metalen die mogelijk reden tot zorg voor de gezondheid zouden kunnen geven zijn arseen, chroom, nikkel en lood. De gemeten concentraties van deze zware metalen in het grondwater zoals die zijn waargenomen gelden volgens de in die onderzoeken toegepaste criteria als licht verhoogd. maar niet in die mate dat reden is om nadelige gezondheidseffecten te verwachten.*

6. Welke consequenties kan dit hebben voor de gezondheid van de mensen in en rond Deurne?

*De concentraties  $H_2S$  in de open lucht in de nabijheid van waterpompen kan zodanig zijn dat effecten op de volksgezondheid niet kunnen worden uitgesloten. Concentraties in de open lucht kunnen onder bepaalde omstandigheden oplopen tot waarden waarbij de algemene bevolking, met inbegrip van gevoelige personen, opmerkelijk ongemak of irritatie kunnen ervaren. De betreffende gezondheidseffecten zijn van voorbijgaande aard na beëindiging van de blootstelling.*

*In geval van oppompen van het water in afgesloten ruimtes kunnen de concentraties  $H_2S$  oplopen tot waarden waarbij ernstige effecten op de gezondheid niet kunnen worden uitgesloten.*

*Het ruiken van de bekende rotte eierenlucht op zich is niet per definitie een risico voor de gezondheid, omdat  $H_2S$  al geroken kan worden bij lage concentraties die nog geen nadelige gezondheidseffecten zullen hebben. Wel kan deze geur hinderlijk zijn.*

*De gemeten waarden voor de gehalten arseen, chroom, nikkel en lood in grondwater zijn voor de meeste meetpunten lager dan de in Nederland geldende drinkwaternorm. Overschrijding van de drinkwaternormen blijven in de regel beperkt tot maximaal 2 maal de drinkwaternorm.*

*Geconcludeerd wordt dat er op basis van de gemeten gehalten aan zware metalen in het grondwater geen reden is om nadelige gezondheidseffecten te verwachten.*

7. Kan het sterven van (65) eenden en tientallen vissen afgelopen zomer het gevolg zijn van pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrij komen?

*De Heiakkervijver wordt gevoed vanuit De Vlier, waarop de vijver ook overtollig water weer loost. Noch in het grondwater rondom en onder de vijver, noch in het bodemmateriaal worden sterk verhoogde concentraties metalen gemeten. De waterkwaliteit lijkt erg op die van De Vlier, zodat er geen aanleiding is aan te nemen dat er een aanzienlijke toestroom van (al dan niet verontreinigd) grondwater is. Geconcludeerd wordt dat er geen relatie is aangetoond van de sterfte van vissen en eenden met pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrijkomen.*



8. Kan het afsterven van bomen op dezelfde plaats het gevolg zijn van pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrij komen?

*De bomen zijn waarschijnlijk gestorven aan kastanjebloedingsziekte in combinatie met een infectie met de schimmels honingzwam en fluweelpootje. Mogelijk heeft de bodemgesteldheid bijgedragen aan de sterfte. Gezien de concentraties van stoffen in de bodem wordt eerder gedacht aan de fysieke omstandigheden dan aan vergiftiging met metalen of sulfide. Geconcludeerd wordt dat er geen relatie is aangetoond van de bomensterfte met pyriet-gerelateerde processen en de stoffen die daarbij vrijkomen.*

## **9.2 Adviezen**

Het expertpanel geeft op basis van het uitgevoerd onderzoek de volgende adviezen:

- Bij het oppompen van grondwater alert te zijn op het vrijkomen van H<sub>2</sub>S-gas.
- Zodra het gas geroken wordt, de onttrekking te staken en een meting van de lucht uit te laten voeren teneinde vast te stellen of er dusdanige concentraties vrijkomen die gezondheidsrisico's opleveren.
- In afgesloten ruimtes extra alert te zijn.
- Bij eerste gebruik na lange tijd stilstand van de pomp extra alert te zijn.
- Vervolgonderzoek uit te voeren naar het ontstaan, voorkomen en vrijkomen van H<sub>2</sub>S-gas bij gebruik van grondwater.



## Bronnen

---

### Hoofdstuk 2

- Buijsman, E., J.J.M. Aben, J.P. Hettelingh, A. van Hinsberg, R.B.A. Koelemeijer & R.J.M. Maas (2010). Zure regen, een analyse van 30 jaar verzuringsproblematiek in Nederland. PBL-rapport no. 500093007, ISBN 978-90-78645-47-4.
- Luther III G.W., Glazer B., Ma S., Trouwborst R., Shultz B.R., Drushel G. & Kraiyya C. (2003). Iron and Sulfur Chemistry in a Stratified Lake: Evidence for Iron-Rich Sulfide Complexes. *Aquatic Geochemistry* 9: 87–110.
- Velthof, G.L., C.L. van Beek, F. Brouwer, S.L.G.E. Burgers, B. Fraters, P. Groenendijk, M.J.D. Hack-ten Broeke, A.J. van Kekem, H.P. Oosterom, O.F. Schoumans, F. de Vries, W.J. Willems & K.B. Zwart (2004). Denitrificatie in de zone tussen bouwvoor en het bovenste grondwater in zandgronden. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 730.1. 92 blz.

### Hoofdstuk 3

- Archimil (2008). Verkennend bodemonderzoek Helmondseweg 128 Deurne, rapport 2568R001.
- DHV (2006). Verkennend bodemonderzoek plangebied Rijtse Vennen te Deurne. Dossier 6681-01-001.
- Kantersgroep (2003). Verkennend Bodemonderzoek Strauslaan/Zandbosweg Deurne, rapport 1987R001.
- Lamers L.P.M., Goverts L.L., Janssen I.C.J.M., Geurts J.J.M., Van der Welle M.E.W., van Katwijk M.M., Van der Heide T., Roelofs J.G.M. & Smolders A.J.P. (2013). Sulfide as a soil phytotoxin - a review. *Frontiers in Plant Physiology* 4:268. doi: 10.3389/fpls. 2013.00268.
- Sharma P. & Dubey R.S. (2005). Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17(1): 35-52.
- Van den Berg, R. (2013). 16e Trend- en Roestandsmeetronde Provinciaal Meetnet Bodem en Grondwaterkwaliteit 2012. Arcadis, rapport 077222805:B.3.

### Hoofdstuk 7

- Cord-Ruwisch R. and Widdel F. (1986) Corroding iron as a hydrogen source for sulphate reduction in growing cultures of sulphate-reducing bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 25 (2). pp. 169-174.

### Hoofdstuk 8

Briefadvies Vergelijking advieswaarde voor zwavelwaterstof dd 15 juli 2010

<http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/results57.htm>



## **Bijlagen**

---

Los bijlagerapport met meet- en analyseresultaten:

- Bijlage 1**      **Boorprofiel grondboring Zandbos**
- Bijlage 2**      **Analyseresultaten grondonderzoek Zandbos**
- Bijlage 3**      **Analyseresultaten grondwateronderzoek**
- Bijlage 4**      **H<sub>2</sub>S metingen te Deurne 25 maart 2014 en 8 april 2014**
- Bijlage 5**      **H<sub>2</sub>S metingen te Deurne 17 april 2014**
- Bijlage 6**      **Rapportage boomsterfte Heiakkervijver**
- Bijlage 7**      **Waterbodemonderzoek Heiakkervijver**

## colofon

---

# Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne

### **opdrachtgevers**

Waterschap Aa en Maas  
Provincie Noord-Brabant  
Gemeente Deurne

### *in samenwerking met*

Bureau Gezondheid, Milieu en Veiligheid GGD'en Brabant/Zeeland

### **status**

Definitief

### **auteurs**

H. Boukes, Adviesburo Harry Boukes  
Prof. Dr. Ir. I.M.C.M. Rietjens, Wageningen Universiteit  
Dr. A.J.P. Smolders, Radboud Universiteit Nijmegen / Onderzoekcentrum B-WARE.

's-Hertogenbosch, 15 mei 2014

### Contactadres:

Waterschap Aa en Maas  
Pettelaarpark 70  
5216 PP 's-Hertogenbosch  
tel 073 615 66 66  
fax 073 615 66 00

info@aaenmaas.nl  
www.aaenmaas.nl

© waterschap Aa en Maas, Provincie Noord-Brabant en Gemeente Deurne.  
Alle rechten voorbehouden