



Janneke Klein, TNO Bouw en Ondergrond/ Deltares

Hilde Passier, TNO Bouw en Ondergrond / Deltares

Jasper Griffioen, TNO Bouw en Ondergrond / Deltares

Achtergrondwaarden in het grondwater: verschillen tussen methoden en gebieden

Achtergrondwaarden van stoffen in het grondwater kunnen dienen als referentiekader voor 'schoon' grondwater dat niet beïnvloed is door de mens. Ze worden bijvoorbeeld gebruikt in de Europese Grondwaterrichtlijn. Er zijn verschillende methoden getoetst voor het afleiden van achtergrondwaarden. Wij hebben drie methoden voor het afleiden van achtergrondwaarden met elkaar vergeleken voor vier gebieden in Nederland (Noord- en Zuid-Holland, de duinen, het rivierengebied en de stuwwallen) voor de stoffen chloride, sulfaat en ammonium. Er bleken grote verschillen te bestaan tussen de achtergrondwaarden die door middel van de verschillende methoden voor de drie stoffen zijn afgeleid. Van belang blijkt om te kijken waar het grondwater oorspronkelijk vandaan komt en wat voor stoffen dus van nature in het grondwater aanwezig kunnen zijn.

Momenteel lopen meerdere onderzoeken waarin voor verschillende toepassingen achtergrondwaarden voor de grondwatersamenstelling worden afgeleid. De belangrijkste toepassing is het opstellen van drempelwaarden voor de Europese Grondwaterrichtlijn. Een achtergrondwaarde geldt als een waarde voor een bepaalde stof, die de grens aangeeft tussen antropogeen beïnvloede en onbeïnvloede waterkwaliteit. Achtergrondwaarden kunnen dienen als referentiekader voor de huidige grondwatersamenstelling. In dit artikel zijn drie methoden voor het afleiden van achtergrondwaarden met elkaar vergeleken: preselectie van antropogeen onbeïnvloede monsters (preselectiemethode), historische monsters (historische methode) en de monsterselectie van 'oud' grondwater aan de hand van tritium (tritiummethode). Deze drie methoden zijn in verschillende projecten toegepast.

Het afleiden van achtergrondwaarden

Voor de preselectiemethode is gebruik gemaakt van de methodiek die in het kader van een Nederlandse studie in het Europese BRIDGE-project is ontwikkeld voor het afleiden van drempelwaarden¹⁾. In deze methode wordt de achtergrondwaarde afgeleid door het toepassen van een selectie

waarmee monsters verwijderd worden die antropogeen beïnvloed zijn (aan de hand van een hoog nitraat- of sulfaatgehalte):

- brak/zout grondwater ($Cl > 200$ mg/l): verwijder monsters waarbij $Cl/SO_4 < 19.07$ (mariene ratio);
- verwijder monsters waarbij $NO_3 > 10$ mg/l.
- zoet grondwater ($Cl \leq 200$ mg/l): verwijder monsters waarbij oxidatiecapaciteit ($7 SO_4 + 5 NO_3 > 2$ mmol/l (SO_4 en NO_3 in mmol/l)).

Deze methode is toegepast op metingen in putten van het Landelijk Meetnet Grondwater (LMG) en het Provinciaal Meetnet Grondwater (PNG) tussen 1994 en 2005 met een maximale filterdiepte van 25 meter beneden maaiveld.

Bij de historische methode is gebruik gemaakt van grondwatermonsters van voor 1945 die afkomstig zijn uit het dataopslag-

plaats DINO²⁾. Voor 1945 werd het land veel minder intensief gebruikt dan in de periode na 1945. Met name de landbouw is sindsdien sterk geïntensiveerd. We gaan ervan uit dat voor 1945 een geringe antropogene invloed op de grondwatersamenstelling bestond. In DINO zitten de analysesresultaten van grondwatermonsters vanaf 1909. De maximale diepte van de in dit onderzoek meegenomen filters bedraagt 30 meter beneden maaiveld. Tussen 1909 en 1945 zijn totaal 555 grondwatermonsters geanalyseerd.

Bij de tritiummethode kan aan de hand van tritium een schatting gegeven worden van de ouderdom van het grondwater. Na 1950 zijn bovengronds waterstofbommen tot ontploffing gebracht, waardoor vanaf die tijd een duidelijke piek in tritiumconcentratie in de lucht én het grondwater te zien was. In dit onderzoek zijn alleen monsters geselecteerd

Aantal geselecteerde filters voor de drie methoden per gebied.

	Noord- en Zuid-Holland	duinen	rivierengebied	stuwwallen
historisch	17	131	70	80
preselectie	61	99	68	23
tritium	65	41	50	te weinig

die geen tritium bevatten en dus grondwater is dat voor 1950 is geïnfiltrerd. Deze selectiemethode is, net zoals de preselektiemethode, toegepast op een dataset bestaande uit LMG- en PMG-metputten van 1994 tot 2005 met een maximale filterdiepte van 25 meter beneden maaiveld.

Bij de drie datasets die verkregen zijn nadat bovengenoemde methoden zijn toegepast, is vervolgens per filter de mediaan over de tijd genomen, zodat elke filter maar eenmaal wordt meegenomen. Vervolgens is de achtergrondwaarde vastgesteld door het 90-percentiel te bepalen.

In dit onderzoek zijn vier gebieden met elkaar vergeleken (zie afbeelding 1): Noord- en Zuid-Holland, de duinen, het rivierengebied en de stuwwallen. In de tabel is het aantal meetpunten voor de verschillende methoden en de verschillende gebieden weergegeven.

De vergelijking is uitgevoerd voor chloride, sulfaat en ammonium: kritische stoffen voor de oppervlaktewater- en drinkwaterkwaliteit in Nederland en gebaseerd op databeschikbaarheid en relevantie. Uit de datasets is alleen zoet grondwater (< 200 mg/l Cl) geselecteerd om zoveel mogelijk condities gelijk te houden en daarmee de vergelijking zo geloofwaardig mogelijk te maken. Hierdoor zijn in met name Noord- en Zuid-Holland veel monsters buiten de selectie gevallen.

In afbeelding 2 zijn de gegevens weergegeven van de P90 met het 95%-betrouwbaarheidsinterval voor de drie stoffen, ingedeeld in verschillende methoden en verschillende gebieden. Het 95%-betrouwbaarheidsinterval geeft inzicht in de overeenkomsten of verschillen tussen de gebieden en methoden. Als geen overlap bestaat, kunnen we zeggen dat de methoden verschillen. Het 95%-betrouwbaarheidsinterval is groter als de variatie binnen een grondwaterlichaam groter is en als het aantal monsters kleiner is.

De belangrijkste verschillen zijn:

- De chlorideconcentratie is het hoogste in Noord-Holland;
- De ammoniumconcentratie is het hoogste in Noord- en Zuid-Holland en het laagst in de stuwwallen;
- De sulfaatconcentratie geeft een divers resultaat voor de verschillende methoden.

Vergelijking van methoden en gebieden

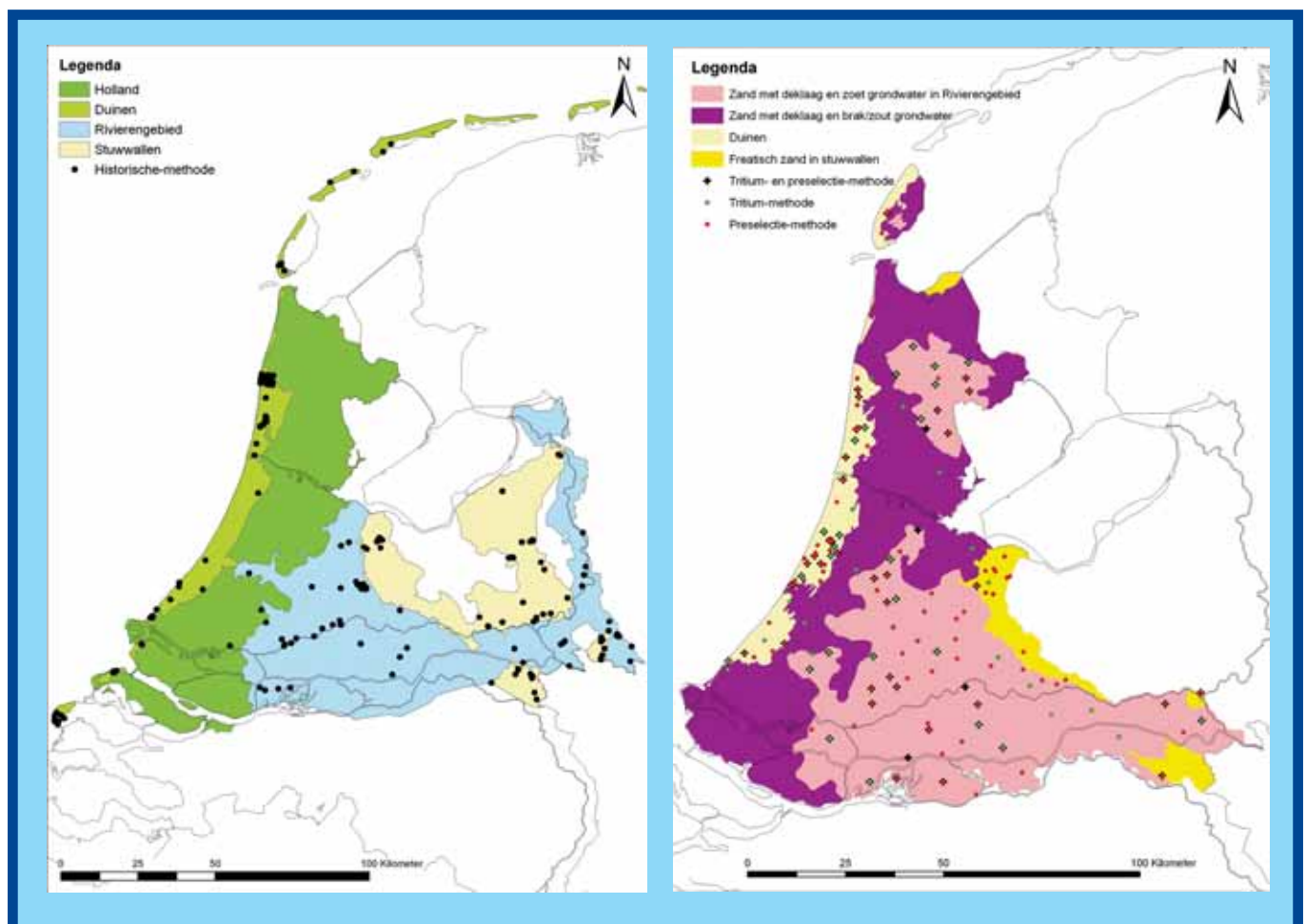
Voor Noord- en Zuid-Holland geldt dat de chlorideconcentratie redelijk overeenkomt bij de drie verschillende methoden. De concentraties van de andere gebieden wijken af tussen de verschillende methoden. Aan de hand van de chlorideconcentratie in regenwater (waarbij een verdampingsfactor in acht is genomen) en Rijnwater in het begin van de 20e eeuw kan ingeschat worden wat de typische historische chlorideconcentratie in de verschillende gebieden is:

- In Rijnwater lag de chlorideconcentratie tussen de 45 en 85 mg/l;
- De chlorideconcentratie in regenwatermonsters (inclusief verdampingsfactor) op tientallen kilometers van de kust bedroeg maximaal 12,5 mg/l;
- Dicht bij de kust waren de chlorideconcentraties in regenwater door sea-spray hoger: maximaal 75 mg/l (inclusief verdampingsfactor);
- Daarnaast is in Noord- en Zuid-Holland brakke en zoute kwel te verwachten door voornamelijk paleo-grondwater.

Alle methoden geven een hogere chlorideconcentratie dan uit bovenstaande aannames verwacht wordt. De historische methode geeft het beste de concentraties weer. De preselektiemethode geeft de hoogste waarden, met name in het rivierengebied.

Wat de ammoniumconcentratie in het grondwater betreft leveren de preselektie- en tritiummethode vergelijkbare resultaten op. De historische methode wijkt af van de andere twee methoden, met lagere concentraties in alle gebieden, met uitzondering van de stuwwallen. Noord- en Zuid-Holland hebben hoge absolute waarden voor met name de preselektie- en tritiummethode, welke verklaard kunnen worden door mineralisatie van geologisch jong, goed afbreekbaar marien organisch materiaal. De historische methode geeft zeer waarschijnlijk een onderschatting van de ammoniumconcentratie, doordat voor 1945 door

Afb. 1: Verschillende ruimtelijke eenheden met de monsterlocaties voor de historische (links) en de preselektie- en tritiummethode (rechts).



onwetendheden fouten gemaakt zijn bij de bemonstering, conservering of analyse van de grondwatermonsters. Voor 1945 werden monsters nog niet aangezuurd met H_2SO_4 ^(3,4), waardoor nitrificatie na monsternamen heeft kunnen optreden en de NH_4 -concentratie systematisch onderschat wordt. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de historische methode niet geschikt lijkt voor stoffen die redoxgevoelig zijn. De preselectie- en tritiummethode kunnen goed gebruikt worden om de achtergrondwaarde van ammonium in te schatten.

De sulfaatconcentratie vertoont grote verschillen en enkele overeenkomsten tussen verschillende methoden en gebieden. Aan de hand van de sulfaatconcentratie in regen- en Rijnwater in het begin van de 20e eeuw kan ingeschat worden wat de typische historische sulfaatconcentratie in de verschillende gebieden is:

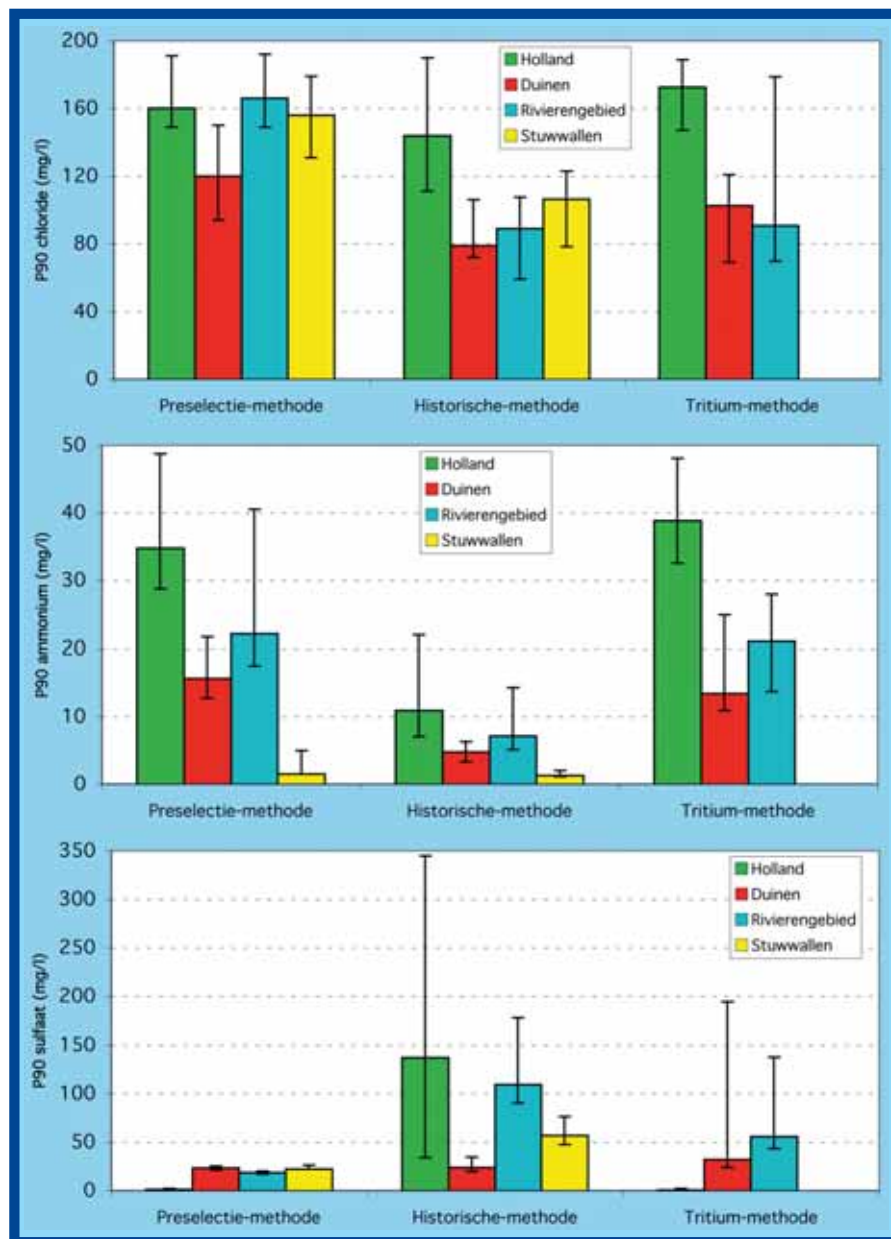
- In regenwater zijn sulfaatconcentraties van maximaal 20 mg/l (inclusief verdampingsfactor) gemeten. Dicht bij de kust kunnen uitschieters in de sulfaatconcentratie voorkomen;
- In het Rijnwater lag de sulfaatconcentratie tussen de 35 en 55 mg/l.

De historische methode geeft hogere sulfaatconcentraties dan verwacht wordt aan de hand van regen- en Rijnwater. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn dat door verlaging van de grondwaterstand pyrietoxidatie heeft plaatsgevonden en dat de zandige bodems van de stuwwallen van nature onvruchtbaar en daarom bemest zijn met ammonium-sulfaat-zouten.

Door naar de frequentieverdeling te kijken, kan een uitspraak gedaan worden of het 90-percentiel wel een goed uitgangspunt is om de achtergrondwaarde te bepalen (zie afbeelding 3). Voor het rivierengebied is er een duidelijke knik bij het 80-percentiel te zien, wat overeenkomt met een sulfaatconcentratie van minder dan 50 mg/l. Bij de stuwwallen ligt de knik juist bij een hoger percentiel, wat een nog hogere achtergrondwaarde van de sulfaatconcentratie zou opleveren. Opgemerkt moet worden dat het maar om enkele monsters gaat en de statistische betrouwbaarheid beperkt is. De sulfaatconcentratie bij de preselectiemethode komt goed overeen met de verwachtingen ten aanzien van deze waarde aan de hand van systeemanalyse. De achtergrondwaarde van de sulfaatconcentratie kan goed ingeschat worden met behulp van deze methode.

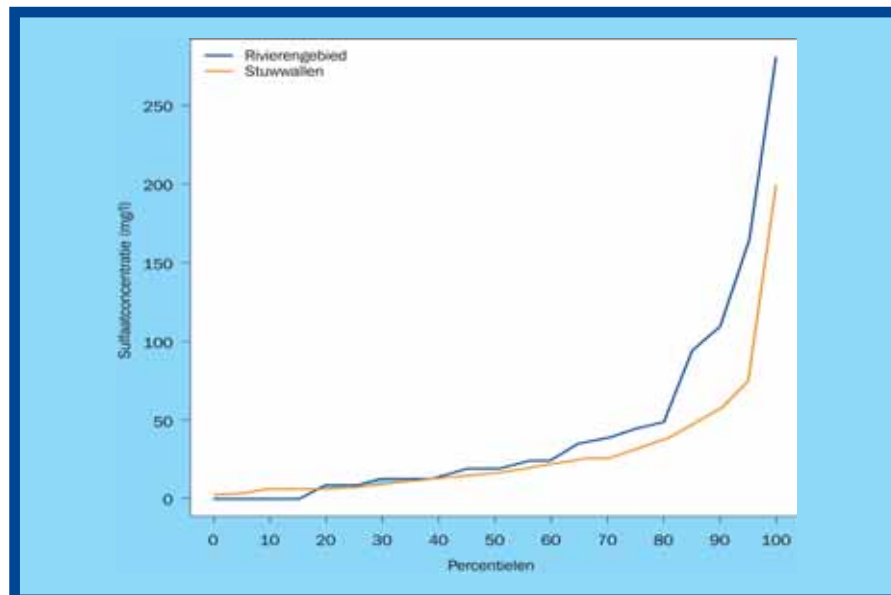
Discussie

De verschillende methoden hebben verschillende voor- en nadelen. Het voordeel van de historische methode is dat ook monsters in infiltratiegebieden zijn geanalyseerd. Het nadeel is dat selectieve analyse van zoet grondwater in holoceen laag-Nederland heeft plaatsgevonden, doordat men op zoek was naar zoet grondwater voor een drinkwaterwinning. Hierdoor zijn de monsters niet representatief voor dit deel van Nederland. Bovendien zijn er problemen geweest bij onder andere de conservering van grondwatermonsters. Parameters als PO_4 , NH_4 , Fe, pH



Afb. 2: 90-percentiel met 95%-betrouwbaarheidsinterval van de chloride-, ammonium- en sulfaatconcentratie voor verschillende gebieden en selectiemethoden.

Afb. 3: Frequentieverdeling sulfaatconcentratie voor het rivierengebied en de stuwwallen volgens de historische methode.



en hardheid kunnen daardoor verschillen van de werkelijke concentratie. Dit is duidelijk te zien bij de fosfaatconcentratie; deze is heel vaak 0 mg/l. Een derde nadeel van de historische methode is dat voor 1970 geen zware metalen zijn bepaald.

Met de preselektiemethode zijn er andere voor- en nadelen. Het grote voordeel van deze methode is dat ook na de selectie zeer veel data aanwezig is. Een nadeel is dat over het algemeen de monsters in de bovenste meters van de bodem buiten de dataset vallen doordat deze de hoogste nitraat- en sulfaatconcentraties bevatten. Hierdoor worden veelal monsters meegenomen die al veel hydrogeochemische processen hebben ondergaan.

Het voordeel van de tritiummethode is dat de selectie van de dataset met 'niet antropogeen beïnvloed water' makkelijk te maken is. Bij deze methode worden echter geen monsters in infiltratiegebieden meegenomen, doordat daar alleen maar recent grondwater voorkomt; het oudere water is weggestroomd. Een ander nadeel

van deze methode is dat tritium niet altijd bepaald is in de bestaande provinciale meetnetten.

Conclusie

De verschillende methoden leveren verschillende achtergrondwaarden op. Het is belangrijk dat onderkend wordt dat niet op de resultaten van één methode afgegaan moet worden. Ook moet gekeken worden waarvandaan het water komt (systeem-analyse) en bijvoorbeeld wat de frequentieverdeling is.

De preselektie- en tritiummethode komen redelijk overeen. Hierbij kan de preselektiemethode op vrijwel ieder meetpunt worden toegepast, terwijl tritium niet overal gemeten is. Daarom concluderen wij dat voor algemeen gebruik in regionale grondwatergebieden de preselektiemethode een goed uitgangspunt vormt.

De preselektiemethode wordt ook toegepast bij het berekenen van de achtergrondconcentraties in de verschillende grondwaterlichamen in Nederland in het kader van het vaststellen van drempelwaarden voor de Europese Grondwaterrichtlijn.

LITERATUUR

- 1) Passier H., M. van Vliet en J. Griffioen (2005). Groundwater natural background levels and threshold definition in Rijn-West (The Netherlands). Case study report, EU BRIDGE-project. TNO-rapport 2006-U-R0170/A.
- 2) Klein J., J. Griffioen en S. Vermooten (2007). Karakterisering van de regionale grondwatersamenstelling voor 1945 in geotopgebieden in Nederland. TNO-rapport 2007-U-R0335/A.
- 3) Collins W. (1928). Notes on practical water analysis. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 596-H, pag. 235-262.
- 4) Meerburg P. en A. Massink (1934). Methods for chemical and bacteriological drinking water research. P. Noordhoff.