

RIVM Rapport 711701074/2008

Achtergrondconcentraties en relatie met bodemtype in de Nederlandse bodem

J. Spijker
P.L.A. van Vlaardingen
G. Mol, Alterra

Contact:
Job Spijker
Laboratorium voor Ecologische Risicobeoordeling
job.spijker@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van ministerie VROM, DGB/BWL, in het kader van project 711701, risico's in relatie tot bodemkwaliteit.

RIVM, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, Tel. 030-274 91 11, www.rivm.nl

© RIVM 2008

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Rapport in het kort

Achtergrondconcentraties en relatie met bodemtype in de Nederlandse bodem

Door recente data is de kennis over de chemie van de Nederlandse bodem flink toegenomen. Deze kennis is van belang bij het beoordelen van risico's van onder andere aanwezige zware metalen. Deze zware metalen komen deels van nature voor in de bodem maar zij zijn ook het gevolg van menselijk handelen. Door het afleiden van rekenkundige relaties is het mogelijk om het natuurlijke aandeel van de metalen te schatten. Daarnaast kan ingeschat worden welke invloed de mens heeft gehad op de toename van de concentraties. Deze relaties kunnen ook gebruikt worden als basis voor een zogenaamde 'bodemtypecorrectie', een methode uit de Nederlandse bodempraktijk om bodemconcentraties en bodemnormen te standaardiseren op basis van het gehalte aan klei en organische stof in een bodemmonster.

De afgeleide relaties beperken zich tot de zware metalen, arseen en antimoon. Zij zijn gebaseerd op de relatie met de kleimineralogie. Ondanks wat tot nu toe werd aangenomen, heeft het gehalte aan organische stof geen invloed op de variatie van de natuurlijke concentraties van metalen. Voor organische stoffen zoals polycyclische aromaten kunnen ook relaties afgeleid worden maar dit is niet uitgevoerd wegens het ontbreken van data. In deze studie worden het principe en de methodiek achter de rekenkundige relaties uitgelegd. Daarnaast wordt uitgelegd welke rol deze relaties kunnen spelen voor het berekenen van de risico's van stoffen in de bodem en hoe deze kunnen worden toegepast als bodemtypecorrectie.

Trefwoorden:

achtergrondwaarden, natuurlijke achtergrondconcentratie, bodemtypecorrectie, geochemische baselines

Abstract

Backgroundvalues and the relation with soiltype in Dutch soils.

Knowledge about the geochemistry of Dutch soils has increased by the release of recent data. This knowledge is of importance for the risk assessment of so called heavy metals. These metals have partly a natural origin but are often increased by human activity. Using empirical relations it is possible to estimate the natural background of these metals. Subsequently, the anthropogenic enrichment can be estimated as well. The relations can be used as premise for the so called 'soil type standardisation' (in Dutch: *bodemtypecorrectie*), a Dutch method to standardise environmental soil quality criteria between different soil types based on the clay and organic matter fraction of a soil sample.

The empirical relations are limited to the heavy metals, arsenic and antimony. They are based on the clay mineralogy. Despite common believe, it is shown that the organic matter content is not directly related to the variability of natural metal concentrations. In theory it is possible to obtain empirical relationships for natural occurring organic contaminants like polycyclic hydrocarbons, but due to lack of data these relations could not be achieved within this study. In this report the principles and methods of the empirical relations are explained. It is also demonstrated how the empirical relations can be used for risk assessment of metals and metaloids in soils and how they can be applied as soil type standardisation.

Key words:

background values, natural background concentration, soil type dependence, geochemical baselines

Voorwoord

Het verschijnen van een aantal publicaties over de chemie van de Nederlandse bodem vormde de aanleiding voor een stevige discussie over de ideeën achter de herziening van de normstelling voor de chemische bodemkwaliteit in Nederland. De belangrijkste publicaties die daarbij een rol spelen zijn de rapporten over de resultaten van het AW2000-onderzoek, het proefschrift van Grishja van der Veer over de geochemische samenstelling van de Nederlandse bodem, en twee rapporten van onze hand over de implicaties van de AW2000-resultaten voor de bodemnormstelling en over het gebruik van een geochemisch baselinemodel voor het bepalen van achtergrondgehalten van zware metalen in de bodem.

Door de grote hoeveelheid data die de afgelopen jaren beschikbaar is gekomen uit datasets die gericht waren op ruimtelijk onderzoek, is het mogelijk geworden om de (ruimtelijke) patronen in de chemie van de Nederlandse bodem gedetailleerder te kunnen bestuderen. Het grote aantal monsters en het grote aantal variabelen dat voor die datasets is gemeten maakt het ook mogelijk om relaties tussen de verschillende variabelen in de bodem te kwantificeren. De relaties die bestaan tussen aluminium en een heel scala aan metalen en elementen als arseen en seleen blijken zeer geschikt voor toepassing binnen de normstelling voor chemische bodemkwaliteit. Met dit rapport hopen wij dat we een solide basis kunnen leggen voor de discussie over achtergrondwaarden en de eventuele aanpassing van de bodemtypecorrectie. In dit rapport geven we de stand van zaken weer met betrekking tot het geochemische-baselineonderzoek in Nederland en het belang dat dit onderzoek kan hebben voor de normstelling voor de Nederlandse bodem.

We zijn Grishja van der Veer daarbij zeer erkentelijk voor zijn promotieonderzoek. In 2006 presenteerde hij de eerste geochemische atlas van Nederland. Ons land is één van de laatste landen in Europa met zo'n atlas. Wij bedanken Van der Veer voor het feit dat hij zijn data belangeloos voor het publiek beschikbaar heeft gemaakt; zonder zijn data was dit onderzoek niet mogelijk geweest.

De in dit rapport gebruikte begrippen achtergrondwaarden, achtergrondgehalte, en achtergrondconcentratie beschouwen wij als gelijkwaardig. Deze begrippen worden gedefinieerd in paragraaf 2.1.

Dit onderzoek is een samenwerking tussen het RIVM en Alterra. In het NoBoWa-overleg zijn het werkplan en delen van de resultaten die in dit rapport worden beschreven reeds besproken.

Inhoud

Samenvatting	11
1 Inleiding	15
1.1 Doelstelling	15
1.2 Leeswijzer	16
2 Wat zijn natuurlijke achtergrondwaarden en hoe bepaal je die?	17
2.1 Achtergrondwaarden	17
2.2 Geochemische baseline	19
2.3 Twee beperkingen van het geochemische baselinemodel	26
3 Methode van de schatting van natuurlijke achtergrondwaarden	31
3.1 Doel	31
3.2 Keuze van stoffen	31
3.3 Methode	33
3.4 Uitgangspunten	33
3.5 Datasets	34
3.6 Model	35
4 Kwantificering van de antropogene invloed	47
4.1 Berekening van de aanrijking	47
5 Vergelijking met de gegevens van AW2000	51
5.1 Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel voor AW2000	51
5.2 Conclusie en aanbeveling	53
6 De rol van het organischestofgehalte	57
6.1 Natuurlijke variatie van organische stof in klei en zandbodems	57
6.2 De rol van het organischestofgehalte en de dichtheid van de bodem	62
6.3 Beschikbaarheid	63
6.4 Organische contaminanten	63
7 De rol van achtergrondwaarden in relatie tot risico's	65
7.1 Aanleiding tot ontwikkelen van de toegevoegd-risicobenadering	65
7.2 Toegevoegd-risicobenadering - onderbouwing	65
8 Vertaling naar operationele methoden	71
8.1 Huidige bodemtypecorrectie	71
8.2 Bodemtypecorrectie voor metalen	71
8.3 Lutumgehalte versus Al_2O_3 -concentratie	72
8.4 Totaal analyse versus koningswaterextractie	72
8.5 Veengronden	72
8.6 Relatie operationele methode en toxicologische gegevens	74

9 Conclusies	79
10 Aanbevelingen en werkplan	81
10.1 Beleidsaanbevelingen	81
10.2 Onderzoeksaanbevelingen:	81
10.3 Werkplan	82
Referenties	83
Bijlage 1: Regressieparameters	87

Samenvatting

Achtergrond en doelstelling

Het verschijnen van een aantal publicaties met nieuwe gegevens en inzichten over de chemie van de Nederlandse bodem vormde de aanleiding voor een stevige discussie over de ideeën achter de herziening van de normstelling voor de chemische bodemkwaliteit in Nederland. Het doel van deze studie is om een overzicht te geven van de huidige kennis en data met betrekking tot natuurlijke achtergrondwaarden en de rol die zij spelen binnen de toegevoegd-risicobenadering. Daaronder valt ook de variatie van de natuurlijke concentraties in de verschillende bodemtypen, en de mogelijkheden voor een bodemtypecorrectie ten aanzien van metalen en metalloïden. Binnen de discussie over normstelling speelt naast het achtergrondgehalte van de stoffen ook de (bio)beschikbaarheid ervan een belangrijke rol. Uitspraken over de beschikbaarheid vallen buiten de doelstelling van dit rapport, we beperken ons tot de discussie over achtergrondgehalten en de bodemtypecorrectie.

Wat zijn natuurlijke achtergrondwaarden en hoe bepaal je ze?

Vanwege de verwarring die er regelmatig over ontstaat wordt het begrip achtergrondwaarde geanalyseerd en verduidelijkt. Daarnaast wordt het concept van de geochemische baseline uiteengezet.

Achtergrondwaarde

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

Het concept: geochemische baseline

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

Op dit punt komt het tweede concept om de hoek. We gebruiken in deze studie namelijk bodemonsters uit de C-horizont om de natuurlijke relatie tussen aluminium en de sporenelementen af te leiden. Uit diverse studies blijkt dat de chemische samenstelling van de C-

horizont niet of nauwelijks is beïnvloed door menselijke activiteiten, dus wij vinden dit een gerechtvaardigde keuze. Wanneer de ondergrond wel is beïnvloed dan wordt dit vrij eenvoudig zichtbaar in grafieken zoals scatterplots.

Voorbeelden van mogelijke relaties tussen aluminium en sporenelementen in bovengrond en ondergrond staan weergegeven in de Figuren 2.2 tot en met 3.5. De geochemische baselinemodellen die we op deze manier voor twaalf elementen hebben afgeleid kunnen worden gebruikt om op basis van het aluminiumgehalte in de bovengrond hun natuurlijke gehalten in de bovengrond te schatten. Deze schattingen kunnen worden vergeleken met de daadwerkelijk in de bovengrond gemeten gehalten en daaruit kan de aanrijking voor deze elementen in de bovengrond worden geschat.

Deze aanpak kent twee beperkingen. Ten eerste zijn dit soort geochemische baselinemodellen tot nu toe slechts goed toepasbaar op bodems met een voornamelijk minerale samenstelling. Voor de veengronden is het bepalen van achtergrondconcentraties met dit soort modellen nog slecht onderbouwd. Ook het bepalen van achtergrondconcentraties van organische verontreinigingen vraagt om een andere aanpak.

Methoden voor de schatting van natuurlijke achtergrondwaarden en bodemtypecorrectie

In hoofdstuk 3 hebben we voor twaalf elementen (As, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Sn, V, en Zn) baselinemodellen afgeleid met behulp van een robuuste regressietechniek, dit is het natuurlijk achtergrondwaardenmodel. We hebben voor deze techniek gekozen omdat zij ongevoelig is voor scheve verdelingen van de data en voor uitschieters. Beide komen regelmatig voor bij de sporenelementen in de bodem. Naar aanleiding van de resultaten bespreken we een aantal belangrijke aspecten van deze benadering.

We tonen aan dat het voor sommige elementen wellicht mogelijk is om met een generiek model te werken voor alle bodems in Nederland, maar dat er ook elementen zijn zoals bijvoorbeeld Ba en As waarbij dat niet werkt. Voor dit soort elementen is het noodzakelijk om het geochemische baselinemodel te differentiëren naar grondsoort (zand, mariene klei, fluviaatiele klei, et cetera). Onze mening is dat dit voor alle elementen een verstandige keus is.

In onze aanpak werken we met de relatie tussen sporenelementenconcentraties en aluminiumconcentraties, terwijl het in het milieuonderzoek gebruikelijk is om een relatie te leggen met het lutumgehalte. We hebben een relatie tussen aluminiumconcentraties en het lutumgehalte afgeleid, maar door de beperkte dataset vinden wij die relatie nog onvoldoende onderbouwd. Wij vinden het nog niet bruikbaar voor een vertaling van het natuurlijk achtergrondwaardemodel naar de bodemtypecorrectie zoals die momenteel in gebruik is.

In onze aanpak wordt voor zowel de sporenelementen als voor aluminium de totale concentratie bepaald met behulp van de XRF-methode (röntgenfluorescentie). In het milieuonderzoek worden sporenelementen gemeten aan koningswaterextracten. Voor sommige elementen levert die niet zoveel problemen op (Pb, Zn), maar voor andere elementen zijn de concentraties in koningswater veel lager dan de totale concentraties (Al, Cr). Naast deze verschillen tussen elementen speelt hierbij ook een rol dat de extractie-efficiëntie in de aangerijkte bovengrond groter lijkt dan in de niet-aangerijkte ondergrond.

In onze baselinemodellen wordt alleen aluminium gebruikt als voorspeller voor het gehalte aan sporenelementen terwijl in de huidige bodemtypecorrectie naast het lutumgehalte ook het organischestofgehalte wordt gebruikt. We hebben geanalyseerd of het tot betere baselinemodellen leidt wanneer, naast aluminium, het organischestofgehalte als voorspeller wordt gebruikt. Dit bleek niet het geval, in veel gevallen werd het model zelfs iets minder goed.

Voorbeeld: hoe groot is de aanrijking van de bovengrond?

Met behulp van de geochemische baselinemodellen en het concept van de ondergrond als model voor de onbelaste bovengrond hebben we voor de twaalf elementen bepaald hoe groot de aanrijking is in de Nederlandse bodem. Deze bepaling is een voorbeeld van hoe het natuurlijk achtergrondwaardenmodel gebruikt kan worden. Een overzicht hiervan staat in Tabel 4.1. Als de elementen in volgorde van afnemende aanrijking worden gezet (met tussen haakjes het percentage aanrijking ten opzichte van het totaal) dan volgt:

Cd (49%) > Pb (38%) > Sn (28%) > Cu (22%) = Sb (21%) > Zn (18%)

Het natuurlijk achtergrondwaarden model als alternatieve bodemtypecorrectie

Het is in principe mogelijk om op basis van het natuurlijk achtergrondwaardenmodel een alternatieve bodemtypecorrectie op te stellen die beter aansluit bij het huidige kennisniveau van de Nederlandse bodem. Echter hierbij spelen ten minste twee belangrijke discussiepunten:

1. Hoe om te gaan met de belangrijke verschillen tussen de huidige bodemtypecorrectie en de baselinemodellen die hierboven zijn toegelicht, namelijk: totale Al-concentratie in plaats van lutumgehalte, en totale concentraties sporenelementen in plaats van concentraties in koningswaterextracten.
2. De discussie over hoe moet worden omgegaan met de (bio)beschikbaarheid van verontreinigende stoffen.

Omdat we voor punt 1 onvoldoende data tot onze beschikking hadden, kunnen wij nog geen inzicht geven in de consequenties van het vervangen van de huidige bodemtypecorrectie door een bodemtypecorrectie gebaseerd op het natuurlijk achtergrondwaardenmodel.

De rol van organische stof

Zoals hierboven al is opgemerkt speelt het organische stofgehalte een verwaarloosbare rol voor de schatting van de natuurlijke achtergrondwaarden. Het organischestofgehalte is wel van belang vanwege de dichtheidseffecten en vanwege de invloed op de (bio)beschikbaarheid van veel stoffen. De lagere dichtheid van organischestofrijke bodems zorgt ervoor dat eenzelfde depositie van een verontreinigende stof leidt tot een hogere aanrijking omdat de concentraties op gewichtsbasis worden uitgedrukt. Verder heeft de aanwezigheid van organische stof invloed op de speciatie van sporenelementen, zowel in de vaste fase (adsorptie) als in de oplossing (chelaatvorming et cetera). Dit heeft invloed op zowel de biologische beschikbaarheid (die wordt vaak lager) als op de transporteerbaarheid van de elementen (die wordt vaak hoger)

Geochemische baselinemodellen, achtergrondwaarden en risico's: de normstellingspraktijk

De achtergrondwaarden en de bodemtypecorrectie spelen een belangrijke rol voor de normstelling. In dit rapport hebben wij deze rol nog een keer toegelicht. Wij stellen voor om het natuurlijk achtergrondwaardenmodel de plaats in te laten nemen van de schatting van Cb, de achtergrondwaarde uit de toegevoegd risicoaanpak. Het model is in principe niet bedoeld om toegepast te worden voor het omrekenen of normaliseren van toxicologische data. Daar wordt de huidige bodemtypecorrectie nog wel voor gebruikt. Ook is het model niet bedoeld om een schatting te geven van de (bio)beschikbaarheid.

1 Inleiding

In het dagelijkse leven worden veel stoffen, zoals cadmium en uranium, als ‘gevaarlijk’ gezien. Situaties waarin deze stoffen in het milieu voorkomen zijn vaak aanleiding tot publieke onrust. Bij de meeste mensen is niet bekend dat deze stoffen ook van nature in het milieu voorkomen. In dit rapport bespreken we het natuurlijke voorkomen van een aantal van deze stoffen in de bodem. Het kennen van de natuurlijke concentratie van stoffen zoals de zogenaamde zware metalen is om verschillende redenen van belang. Ten eerste voor de normstelling. In het normstellingsbeleid heeft men afgesproken alleen rekening te willen houden met risico’s die worden veroorzaakt door de concentratieverhogingen als gevolg van menselijk handelen. Met eventuele risico’s die voortkomen uit het natuurlijk aanwezige deel van de totale concentratie wordt geen rekening gehouden. Dit wordt de toegevoegd-risicobenadering genoemd. Daarvoor is het nodig om onderscheid te kunnen maken tussen de natuurlijke concentratie en de menselijke toevoeging die bijvoorbeeld is ontstaan door depositie van stoffen uit de industrie, het verkeer of de landbouw.

De tweede reden om inzicht te willen hebben in het natuurlijk voorkomen en vooral de natuurlijke variatie van metalen en andere elementen in de bodem heeft te maken met een ander aspect van de normstelling, namelijk het verdisconteren van verschillen tussen bodemtypes. Dit gebeurt nu met de zogenaamde bodemtypecorrectie, waarbij op basis van het lutumgehalte en het organischestofgehalte verschil wordt gemaakt tussen bodems. In dit rapport zullen we een aantal relaties tussen elementen in de bodem afleiden en kwantificeren waarmee naar onze mening de mogelijkheden om rekening te houden met verschillen tussen bodems groter worden.

Dit kunnen we omdat de laatste jaren een grote hoeveelheid nieuwe kennis en data beschikbaar zijn gekomen met betrekking tot de natuurlijke achtergrondwaarden van metalen en metalloïden in de Nederlandse bodem. Belangrijke publicaties daarbij zijn de rapporten over de resultaten van het AW2000-project (Lamé et al., 2004) en het proefschrift van Van der Veer (2006) over de geochemische samenstelling van de Nederlandse bodem. Naar aanleiding van de resultaten van het AW2000-project is de discussie op gang gekomen over de herziening van de huidige methode voor bodemtypecorrectie. Het proefschrift van Van der Veer heeft de eerste geochemische atlas van de Nederlandse bodem opgeleverd, en daaruit zijn veel inzichten voortgekomen over geochemische relaties tussen elementen in de bodem en over de ruimtelijke verdeling van deze eigenschappen. (Van der Veer, 2006) Deze ontwikkelingen hebben een nieuwe discussie geopend over het vaststellen van achtergrondwaarden en over de bodemtypecorrectie. Omdat beide van groot belang zijn binnen het Nederlandse bodembeleid is het van belang om een goed overzicht te hebben van de aspecten die van belang zijn in deze discussie.

1.1 Doelstelling

Het doel van deze studie is om een overzicht te geven van de huidige kennis en data met betrekking tot natuurlijke achtergrondwaarden en de rol die zij spelen binnen de toegevoegd-
risicobenadering. Daaronder valt ook de variatie van de natuurlijke concentraties over de verschillende bodemtypen, en de mogelijkheden voor een bodemtypecorrectie ten aanzien van metalen en metalloïden. Binnen de discussie over normstelling speelt naast het achtergrondgehalte

van de stoffen ook de (bio)beschikbaarheid ervan een belangrijke rol. Uitspraken over de beschikbaarheid vallen buiten de doelstelling van dit rapport, we beperken ons tot de discussie over achtergrondgehalten en de bodemtypecorrectie.

1.2 Leeswijzer

Om de doelstelling te realiseren hebben we de verschillende aspecten uitgewerkt in een aantal onderdelen die als aparte hoofdstukken in dit rapport zijn opgenomen.

In hoofdstuk 2 beschrijven we wat het begrip achtergrondwaarden inhoudt en hoe je de verschillende soorten achtergrondwaarden, natuurlijk of antropogeen, kunt definiëren. Voor het bepalen van natuurlijke achtergrondwaarden maken we gebruik van het concept *geochemische baseline*, met dit concept wordt de variatie tussen sporenelementen en hoofdelementen in de bodem beschreven. Dit concept is ook toepasbaar om de variatie tussen bodemtypen te beschrijven, wat een alternatief voor een bodemtypecorrectie oplevert.

Het concept van een *geochemische baseline* werken we uit in hoofdstuk 3. In dat hoofdstuk beschrijven we in kwantitatieve zin de natuurlijke achtergrondwaardenmodellen die we hebben afgeleid voor twaalf anorganische stoffen. Deze modellen vormen de basis voor de volgende hoofdstukken. Als eerste passen we de modellen toe om een globale inschatting te geven van de menselijke invloed op de bodem (hoofdstuk 4). Dit is een voorbeeld hoe het model gebruikt kan worden en het maakt inzichtelijk hoe natuurlijke achtergrondwaarden zich verhouden tot de concentraties van stoffen zoals we die nu in de bodem aantreffen. Het model in de huidige vorm direct toepassen op gegevens uit de praktijk stuit nog op enige knelpunten. Dit bespreken we in hoofdstuk 5.

In de huidige bodemtypecorrectie speelt organische stof een belangrijke rol, in het natuurlijk achtergrondwaardenmodel uit hoofdstuk 2 en 3 speelt organische stof geen rol. De redenen om organische stof weg te laten uit het model leggen wij uit in hoofdstuk 6. Daarin bespreken we ook in welke gevallen en op welke manier organische stof wel een rol speelt, zoals bijvoorbeeld aanrijkingen die op organische gronden snel een groter effect lijken te hebben door de lagere dichtheid van die bodems en de invloed die organisch materiaal heeft op de beschikbaarheid van stoffen.

Achtergrondwaarden spelen een belangrijke rol in de (bodem)normstelling. De natuurlijke achtergrondwaarde (C_b) is één van de uitgangspunten van de toegevoegd-risicobenadering. In hoofdstuk 7 leggen we nog eens uit wat de rol is van de achtergrondwaarden en welke plaats de door ons voorgestelde methode daarin inneemt.

Het is mogelijk om de modellen uit hoofdstuk 3 te gebruiken als alternatief voor de huidige bodemtypecorrectie voor metalen. Hiervoor moeten nog wel een aantal beperkingen opgelost worden. In hoofdstuk 8 bespreken we deze knelpunten en de mogelijke oplossingen. Binnen de toegevoegd-risicobenadering hebben de modellen uit dit rapport een groot voordeel doordat het risico er consequenter mee berekend wordt.

Hoofdstuk 9 en 10, ten slotte, bevatten respectievelijk de conclusies en de aanbevelingen.

2 Wat zijn natuurlijke achtergrondwaarden en hoe bepaal je die?

Het begrip *achtergrondwaarden* is één van de begrippen in het Nederlandse bodembeheer die regelmatig tot verwarring leiden. Die verwarring komt hoofdzakelijk voort uit het onzorgvuldig gebruik van deze begrippen. In een recent rapport is een poging gedaan om de verwarring ten aanzien van een aantal van deze begrippen te verminderen (Mol en Spijker, 2007). Bij de vraag hoe je natuurlijke achtergrondwaarden kunt bepalen speelt het concept *geochemische baseline* een belangrijke rol. Voor de manier waarop wij dit concept toepassen zijn twee uitgangspunten essentieel: ten eerste de natuurlijke relatie tussen sporenelementen (zoals de zware metalen Pb en Zn) en hoofdelementen (zoals Al uit kleimineralen), en ten tweede de ondergrond (C-horizont in het bodemprofiel) als model voor de onbelaste bovengrond (A-horizont). We geven in dit hoofdstuk een korte uiteenzetting van deze begrippen die deels gebaseerd is op het rapport van Mol en Spijker (2007).

2.1 Achtergrondwaarden

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

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

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

in Nederland meer voorkomt en dat je het dus niet kunt vaststellen is men het begrip “achtergrondwaarden” met bovenstaande definities gaan invullen.

Door Spijker en Van Vlaardingen (2007) zijn achtergrondwaarden als volgt gedefinieerd:

1. **Natuurlijke achtergrondwaarden:** concentraties van stoffen in de bodem van een bepaald gebied die een geogene of biogene oorsprong hebben en niet anders zijn beïnvloed dan door natuurlijke processen;
2. **Antropogene achtergrondwaarden:** concentraties van stoffen in de bodem van een bepaald gebied die veroorzaakt zijn door niet natuurlijke (antropogene) processen;
3. **Achtergrondwaarden:** de som van de concentraties van natuurlijke achtergrondwaarden en antropogene achtergrondwaarden.

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

De definitie van het begrip is dan wel onafhankelijk van de ruimtelijke schaal, de daadwerkelijk vast te stellen achtergrondwaarde - het getal, zeg maar - is wel degelijk afhankelijk van de ruimtelijke schaal waarvoor zij is vastgesteld. Een nationale achtergrondwaarde zal anders zijn dan een regionale achtergrondwaarde van bijvoorbeeld een enkele provincie (Reimann en Garret, 2005). Zelfs op puntniveau is in theorie onderscheid te maken tussen natuurlijke en antropogene achtergrond. Doordat natuurlijke achtergrondwaarden afhankelijk zijn van natuurlijke processen en deze processen niet constant in de ruimte en tijd zijn, kan men strikt genomen ook niet spreken van één enkele waarde voor een gebied. De natuurlijke achtergrondwaarde vertoont een ruimtelijke variatie die ervoor zorgt dat ieder punt in een gebied feitelijk een andere achtergrondwaarde heeft (Reimann en Garret, 2005; Salminen en Tarvainen, 1997).

De belangrijkste reden om achtergrondwaarden te willen weten is de behoefte om onderscheid te maken tussen wat natuurlijk is en wat verontreinigd. Dit is een logisch uitgangspunt dat aansluit bij ieders intuïtie met betrekking tot normstelling voor milieukwaliteit. Ook om een formelere reden is het van belang om dit onderscheid goed te kunnen maken, namelijk in het kader van de *toegevoegd-risicobenadering*. Deze benadering is uitgangspunt bij de normstelling in de bodem. Zij houdt in dat alleen wordt uitgegaan van het risico dat wordt veroorzaakt door de antropogene toevoeging van stoffen, en niet van het (eventuele) risico van de natuurlijke achtergrondconcentratie (Struijs et al., 1997). Deze natuurlijke risico's worden beschouwd als onderdeel van het ecosysteem en niet als ongewenst. Ze leveren een bijdrage aan de biodiversiteit doordat ze de leefomgeving variabelen maken.

In de praktijk komt de toegevoegd-risicobenadering op het volgende neer: er wordt een risiconiveau bepaald op basis van ecotoxicologische gegevens. Dit niveau wordt gedefinieerd als de zogenaamde Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT). Deze MTT wordt bij de *natuurlijke* achtergrondconcentratie (C_b) opgeteld om het Maximaal Toelaatbare Risico (MTR) te bepalen. Het zal duidelijk zijn dat voor de zuivere toepassing van dit concept daadwerkelijk natuurlijke achtergrondgehalten nodig zijn, en niet achtergrondgehalten die zijn ontleend aan “relatief onbelaste gebieden” (zoals die uit het AW2000-onderzoek). Voor meer informatie over de normstelling voor de bodemkwaliteit verwijzen we naar de publicaties van Spijker en Van Vlaardingen (2006), Crommentuijn et al. (2000a,b), en Traas (2001), en voor de laatste ontwikkelingen in 2007 op het gebied van de systematiek van de Maximale Waarden naar de publicatie van Dirven-van Breemen et al. (2007).

Zoals we hiervoor constateerden is één van de problemen met de gegevens waar tot nu toe de normstelling voor de bodemkwaliteit op is gebaseerd dat ze geen *natuurlijke* achtergrondwaarde vormen maar daarnaast ook een *antropogene* achtergrondwaarde bevatten. Dit geldt zowel voor de klassieke gegevens van Edelman (1984), en de heranalyses daarvan in later onderzoek (De Bruijn en Denneman, 1992; De Wilde et al., 1992; De Wilde en Janssen, 1993), als voor de recente gegevens uit het AW2000-onderzoek (Lamé et al., 2004; Lamé en Nieuwenhuis, 2006). Er is nog een aantal problemen te signaleren, zoals bijvoorbeeld de vrij beperkte omvang van de datasets en de oververtegenwoordiging van gronden met lage lutumgehalten bij de dataset van Edelman, maar die doen er op dit moment minder toe. Belangrijk is dat deze datasets geen betrouwbare informatie opleveren over *natuurlijke* achtergrondgehalten omdat er bovengronden zijn bemonsterd van ‘relatief onbelaste gebieden’.

De discussie over het schatten van *natuurlijke* achtergrondgehalten is verder gevoed doordat recentelijk een aantal datasets en onderzoeken zijn verschenen waarin goede aanknopingspunten zitten voor een betere aanpak. We doelen daarbij met name op de dataset uit het promotieonderzoek van Van der Veer (2006), en op de uitwerking daarin van het concept om de ondergrond (C-horizont) te beschouwen als model voor de onbelaste bovengrond. In ons vorige rapport (Mol en Spijker, 2007) hebben we deze dataset gebruikt om de bruikbaarheid van de data en de ondergrondmethode voor de bodemkwaliteitsnormstelling in Nederland te verkennen. Deze aanpak ziet er veelbelovend uit voor het bepalen van daadwerkelijke natuurlijke achtergrondgehalten.

Bovendien, als de manier waarop je de achtergrondwaarden bepaalt gebaseerd is op kennis over de natuurlijke geochemische variatie in de bodemsamenstelling, dan is die methode niet alleen geschikt om achtergrondgehalten mee te schatten. Er kan dan ook rekening worden gehouden met de natuurlijke variatie in achtergrondgehalten: je hebt daarmee dus een bodemtypecorrectie in handen. Een geschikte kandidaat hiervoor is volgens ons het concept van de *geochemische baseline* dat we in de volgende paragraaf zullen toelichten.

2.2 Geochemische baseline

Het concept van de *geochemische baseline* is cruciaal voor het vervolg van dit rapport. Omdat het in ons vorige rapport (Mol en Spijker, 2007) al uitgebreid is beschreven, nemen we de tekst van deze paragraaf hier vrijwel integraal over:

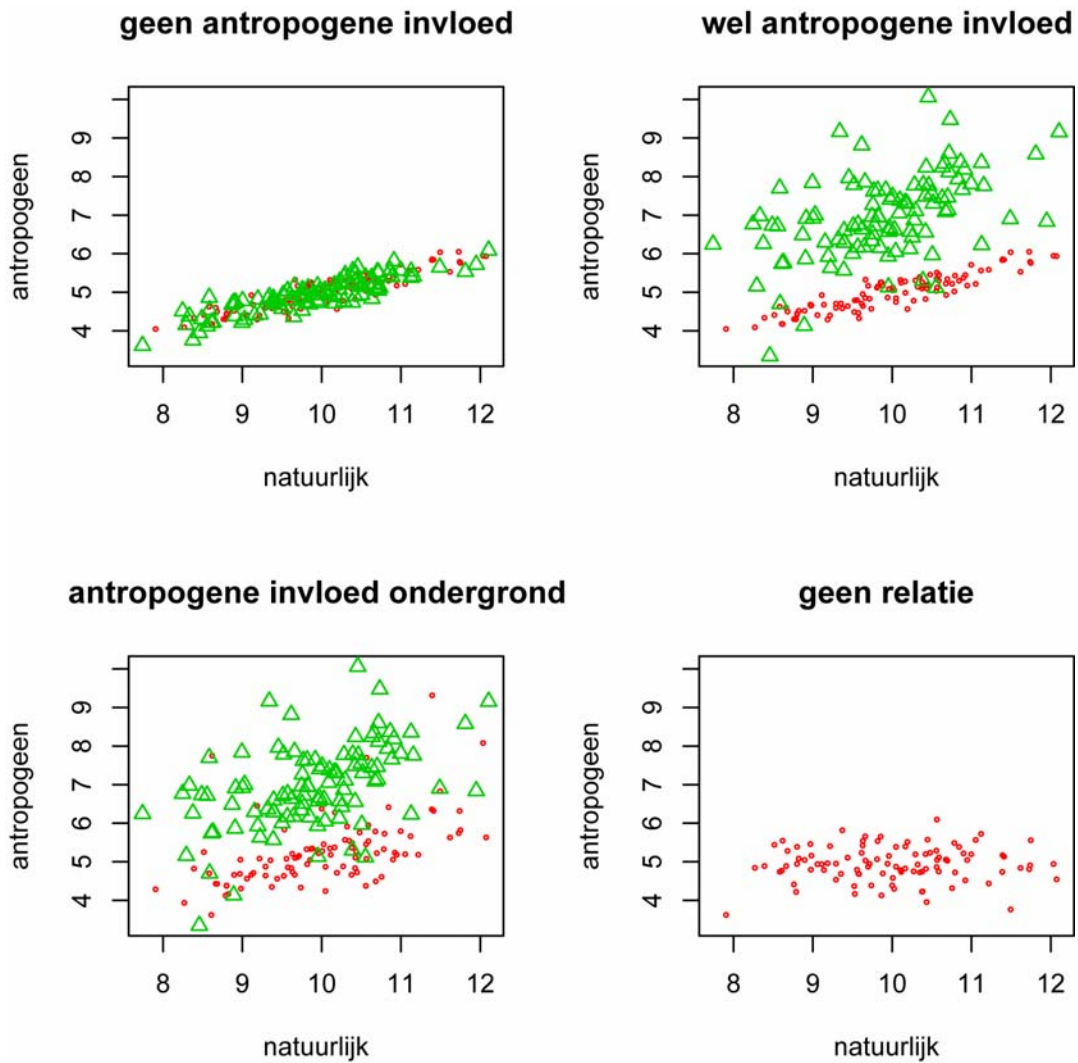
2.2.1 *Geochemisch baselinemodel*

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

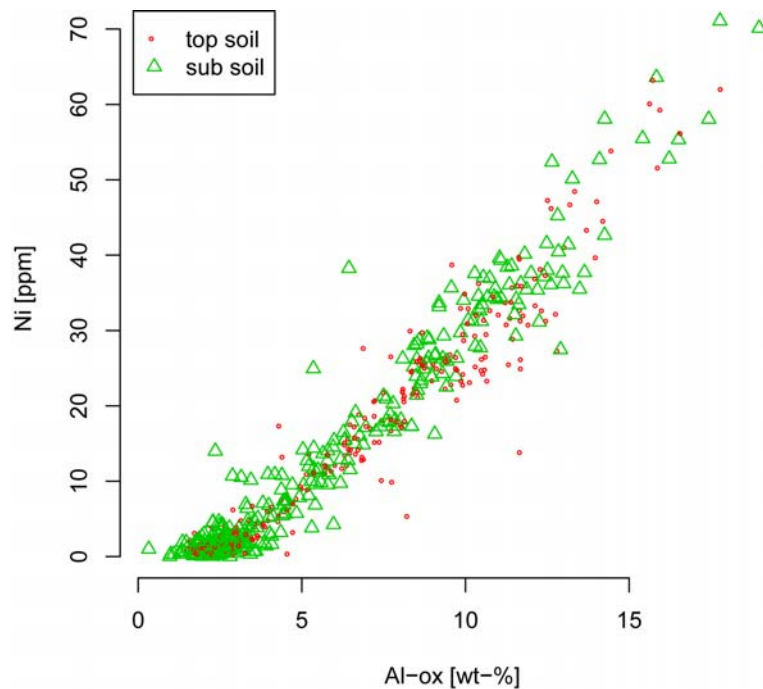
Deze tak van de geochemie heeft om twee redenen veel te maken met het schatten van natuurlijke achtergrondgehalten van metalen in bodems van Nederland. Ten eerste is de Nederlandse bodem ontstaan in een sedimentpakket dat bestaat uit verweringsproducten die door de rivieren zijn aangevoerd vanuit het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

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

Tijdens verwerking van de primaire mineralen naar secundaire mineralen (een essentieel onderdeel van de bodemvorming) blijft de associatie tussen de hoofdbestanddelen en de sporenelementen grotendeels bestaan. Er bestaan dus in de natuurlijke chemische samenstelling van de bodem vele relaties tussen elementen. Door het bestaan van dergelijke correlaties is in het algemeen de variatie in sporenelementen te verklaren uit de variatie in bulkelementen. Daarbij moet wel terdege in het oog worden gehouden dat deze relaties kunnen variëren afhankelijk van vele factoren zoals de mate van verwerking, het uitgangsmateriaal, transport en sortering van het verweerde materiaal, en chemische reacties tijdens transport en sedimentatie (Tebbens, 1999). Daarnaast spelen de tijdschaal waarop deze factoren een rol spelen, variërend van minuten tot miljoenen jaren, en het klimaat ook een rol. Dat betekent dat voor de verschillende bodemtypen (ontstaan onder verschillende omstandigheden) ook verschillen kunnen bestaan in de verhoudingen tussen bulk- en sporenelementchemie. Daar staat tegenover dat een aantal relaties vrijwel altijd terugkeert. Een voorbeeld hiervan is de sterke correlatie van de Ni-concentratie (sporenelement) met de Al-concentratie (bulkelement) (Figuur. 2.2).

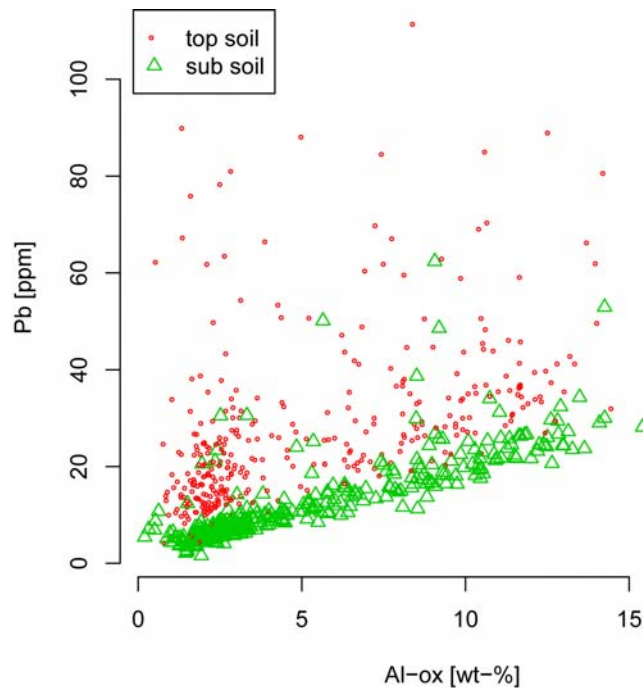


Figuur 2.1: Vier verschillende hypothetische verbanden tussen een natuurlijke proxy (x-as) en een al dan niet antropogeen beïnvloed element (y-as). De waarden langs de assen zijn arbitrair. Bovengrondmonsters zijn weergegeven met groene driehoekjes, ondergrondmonsters met rode rondjes.



Figuur 2.2: Het verband tussen Ni en Al als voorbeeld van een element dat niet antropogeen is aangerijkt. (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.) Bron data: Van der Veer (2006).

Uit diverse studies blijkt dat er voor vele sporenelementen een goede relatie bestaat met aluminium (Bianchini et al., 2002; Huisman et al., 1997; Mol, 2002; Sharma et al., 2000; Spijker, 2005; Sterckeman et al., 2004; Tack et al., 1997; Tebbens et al., 2000; Van der Veer, 2006; Wilcke et al., 1998). Aluminium is een belangrijke bouwsteen van de aluminiumsilicaten waartoe ook klei behoort. Aluminium kan daardoor als *proxy* (schatter of voorspeller) gebruikt worden om de natuurlijke chemische samenstelling wat betreft vele sporenelementen te voorspellen. Deze constatering vormt één van de uitgangspunten van het geochemisch baselinemodel. Een tweede belangrijk uitgangspunt is dat de relaties tussen Al en de sporenelementen moeten worden bepaald aan monsters die niet antropogeen zijn aangerijkt in sporenelementen. Het is uit diverse onderzoeken gebleken dat op het niveau van de bulkchemie de mens nog weinig invloed heeft gehad op de ondergrond (Blaser et al., 2000; Facchinelli et al., 2001; Shotyk et al., 2001; Spijker, 2005; Van der Veer, 2006). Dit betekent dat de bulkchemische samenstelling van de ondergrond overeenkomt met de natuurlijke samenstelling. De ondergrond kan dus gebruikt worden als model voor een door de mens onverstoord bodem. Wanneer toch sprake is van invloed van de mens op de bulkchemie van de ondergrond, dan is dat vrij eenvoudig te onderkennen. Dit maakt het mogelijk om de aanname van de ondergrond als model voor de natuurlijke samenstelling te toetsen. Dit wordt geïllustreerd in de Figuren 2.1 tot en met 2.5



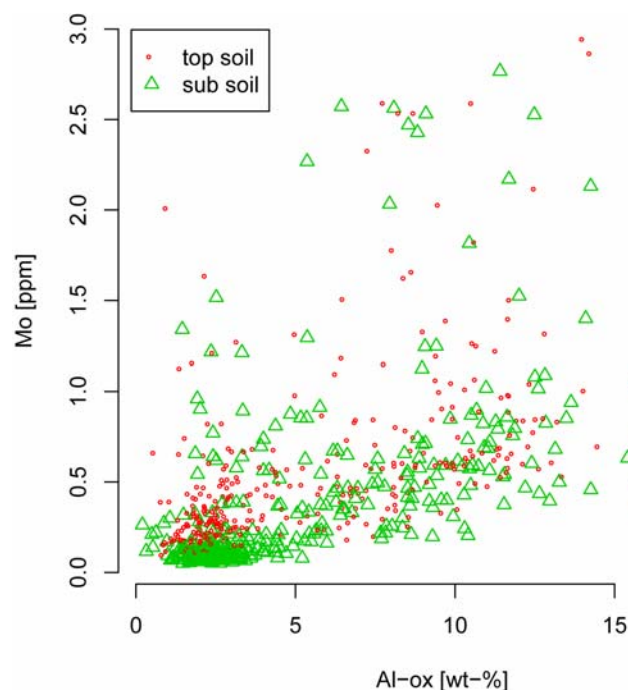
Figuur 2.3: Het verband tussen Pb en Al als voorbeeld van een element dat in de bovengrond antropogeen is aangerijkt. (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.) Bron data: Van der Veer (2006).

In Figuur 2.1 zijn vier hypothetische verbanden tussen een natuurlijke proxy en een potentieel antropogeen beïnvloed element weergegeven. Er wordt in deze voorbeelden uitgegaan van een homogeen bodemprofiel waarbij de bulksamenstelling van de bovengrond en de ondergrond hetzelfde is. Deze hypothetische verbanden geven een soort ideale situaties weer. Die komen in de praktijk maar zelden voor, daarom geven we in de Figuren 2.2 tot en met 2.5 vier concrete voorbeelden van deze verbanden gebaseerd op werkelijke data afkomstig uit de studie van Van der Veer (2006). We hebben daarbij gekozen voor elementen die zich grotendeels gedragen naar de vier hypothetische relaties uit Figuur 2.1.

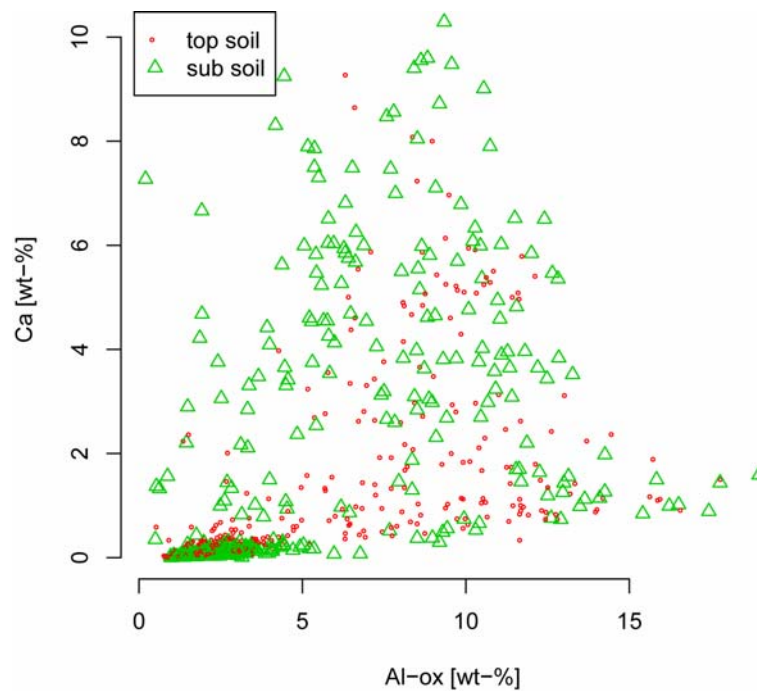
Bij de eerste hypothetische relatie is geen sprake van antropogene invloed. Er is dan geen verschil tussen de onder- en bovengrond, de puntenwolken liggen over elkaar heen. Een element dat dit patroon in grote lijnen volgt is Ni (Figuur 2.2). Als er wel antropogene invloed heeft plaatsgevonden, het tweede type verband, dan is dit zichtbaar door verhoogde concentraties in de bovengrond ten opzichte van de natuurlijke achtergrondconcentraties uit de ondergrond. Een duidelijk voorbeeld hiervan is het element Pb (Figuur 2.3). In dit geval ligt de puntenwolk van de bovengrond boven die van de ondergrond. In het derde geval is er tevens antropogene invloed geweest in de ondergrond. Dit is te zien aan de relatief hogere waarden van sommige monsters in de ondergrond ten opzichte van de overige waarden in de ondergrond. Dit patroon zal in de praktijk herkenbaar zijn omdat het niet waarschijnlijk is dat binnen een groot en divers gebied de gehele ondergrond in gelijke mate is aangerijkt. Een praktijkvoorbeeld hiervan is het element Mo (Figuur 2.4). Dat een element als Mo ook is aangerijkt in de ondergrond heeft vermoedelijk te

maken met de grote mobiliteit onder uiteenlopende chemische omstandigheden. Mo is mobiel tot zeer mobiel in geoxideerde milieus onder alle pH-omstandigheden, de enige belemmeringen zijn gereduceerde omstandigheden en de aanwezigheid van carbonaat (Reimann et al., 1998; De Vos et al., 2006). In Nederlandse bodems spoelt Mo dus makkelijk naar beneden in het profiel. In het vierde voorbeeld is er geen relatie tussen de natuurlijke proxy en het antropogeen beïnvloede element. Een element dat in de praktijk grotendeels dit gedrag vertoont is calcium (Figuur 2.5) Hierbij valt echter wel op dat sprake lijkt van een ondergrens aan het Ca-gehalte die verband houdt met het Al-gehalte. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat de Al-mineralen altijd voor een deel bestaan uit mineralen als Ca-veldspaat (anorthiet) en smectiet.

Met dit concept kunnen, op basis van de samenstelling van de ondergrond, relaties worden afgeleid tussen Al en de sporenelementen. Met deze relatie kan vervolgens op basis van het Al-gehalte in de bovengrond worden geschat wat het te verwachten gehalte aan sporenelementen is in de bovengrond. Wanneer van sommige sporenelementen de gehalten hoger zijn dan verwacht is er vermoedelijk sprake van aanrijking. Een belangrijke voorwaarde voor het toepassen van deze benadering is dat van de elementen de totale gehalten zijn gemeten. Mol en Spijker (2007) laten zien dat voor lang niet alle elementen, waaronder Al en Cr, geldt dat de gehalten in een koningswaterontsluiting overeenkomen met de totaalgehalten. De figuren voor Al en Cr uit dit rapport zijn hieronder afgebeeld (Figuur 2.6).



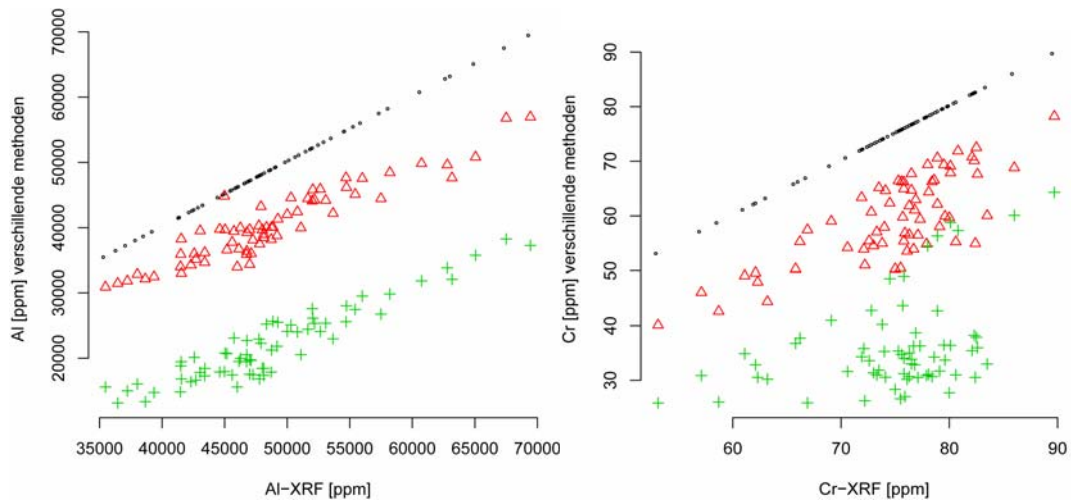
Figuur 2.4: Het verband tussen Mo en Al als voorbeeld van een element dat zowel in de bovengrond als in de ondergrond is aangerijkt, al dan niet antropogeen. (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.) Bron data: Van der Veer (2006).



Figuur 2.5: Het verband tussen Ca en Al als voorbeeld van een element dat geen duidelijk verband vertoont met Al (al lijkt er wel sprake van een ondergrens in het Ca gehalte die toeneemt met het Al gehalte). (Groene driehoekjes ondergrond, rode rondjes bovengrond.) Bron data: Van der Veer (2006).

2.2.2 Twee deelpopulaties: achtergrond en aanrijking

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



Figuur 2.6: Aluminium- en chroomgehalten in de bodem bepaald met XRF (zwarte rondjes), HF-ontsluiting (rode driehoekjes), en koningswaterontsluiting (groene plusjes) uitgezet tegen de bepaling met XRF.

2.3 Twee beperkingen van het geochemische baselinemodel

Tot slot willen we in dit hoofdstuk nog twee beperkingen van de hiervoor beschreven aanpak bespreken. De eerste beperking betreft bodems met veel organische stof, zoals de veengronden. De tweede beperking betreft verontreinigende stoffen van organische aard zoals veel pesticiden, PAK's, en PCB's.

2.3.1 Bodems met veel organische stof

De benadering van achtergrondgehalten met behulp van een geochemisch baselinemodel werkt voornamelijk goed in minerale bodems. In bodems met hoge gehalten aan organische stof (OM) zijn de relaties minder duidelijk. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat door de hoge OM-gehalten de bijdrage van de minerale delen minder belangrijk wordt, en dus is een model dat is gebaseerd op relaties in de minerale delen van de bodem niet meer adequaat. Uit het onderzoek van Van der Veer (2006) komen een paar belangrijke fenomenen naar voren over het gedrag van organische stof in bodems:

1. Er blijkt een verband te bestaan tussen het Al-gehalte en het organischestofgehalte van bodems. Dit verband bestaat eruit dat bij een bepaald Al-gehalte een minimumgehalte aan OM in de bodem aanwezig is. Deze ondergrens in het OM-gehalte vertoont een lineair verband met het Al-gehalte. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het voorkomen van organo-kleiverbindingen in de bodem. (Het daadwerkelijk OM-gehalte kan overigens ver boven dit minimumgehalte uit stijgen.)
2. OM-rijke gronden vertonen, na correctie voor de minerale samenstelling van de bodem, aanrijking van een aantal elementen. Dit zijn vooral S, Mn, Cd, Cu, en Hg, maar ook Fe, As, Se, en Mo vertonen aanrijking, zij het wat minder prominent. Wat hierbij opvalt is dat dit voor een belangrijk deel de elementen zijn die door de vele redoxtoestanden waarin ze zich kunnen bevinden een niet zo eenduidig chemisch gedrag vertonen, zoals Hg, As, Se, en Mo. Deze elementen kunnen mobiel zijn onder uiteenlopende chemische

omstandigheden. Ze worden in de geochemische literatuur ook vrijwel allemaal geassocieerd met S (Reimann en Caritat, 1998).

3. De aanrijkingen in veen en andere OM-rijke gronden lijken vaak erg groot (denk aan de toemaakdekken), maar wanneer gecorrigeerd wordt voor het dichtheidseffect dan blijkt de aanrijking van dezelfde orde van grootte als die in minerale gronden.

Gezien het bijzondere karakter en chemische gedrag van deze bodems is het duidelijk dat voor deze OM-rijke gronden nader onderzocht moet worden hoe om te gaan met de achtergrondwaarden. Uit een literatuuroverzicht in de studie van Van der Veer (2006) blijkt dat organische stof op diverse manieren een bijdrage zou kunnen leveren aan de accumulatie van metalen in de bodem, en zo dus een bijdrage kan leveren aan het natuurlijke achtergrondgehalte. Algemeen wordt echter aangenomen dat deze bijdrage niet aantoonbaar is ten opzichte van de variatie in de metaalconcentraties in het minerale deel van de bodem. Nader onderzoek zal moeten aantonen of deze aanname juist is. Organische stof is in ieder geval wel van belang voor bijvoorbeeld de biobeschikbaarheid, speciatie, aanrijkingprocessen en mobiliteit van de metaalfractie. We zullen in hoofdstuk 6 van dit rapport wat uitgebreider aandacht besteden aan de rol van organische stof.

2.3.2 *Achtergrondgehalten voor organische verbindingen*

Ook de tweede beperking van de geochemische baseline-aanpak heeft te maken met het verschil tussen anorganische verbindingen en organische verbindingen. Met het geochemische baselinemodel kunnen we (in minerale bodems) natuurlijke gehalten aan sporenelementen schatten op basis van het Al-gehalte. Dergelijke relaties zijn niet bekend tussen een natuurlijke bodemparameter en organische verbindingen zoals de verschillende soorten pesticiden, de PAK's, en de PCB's. Algemeen wordt aangenomen dat de meeste organische verbindingen die vrijkomen bij menselijke activiteiten (pesticidenproductie, dioxine bij verbrandingsovens, et cetera) van nature niet voorkomen. Voor dit soort stoffen zou de achtergrondconcentratie op nul moeten worden gesteld.

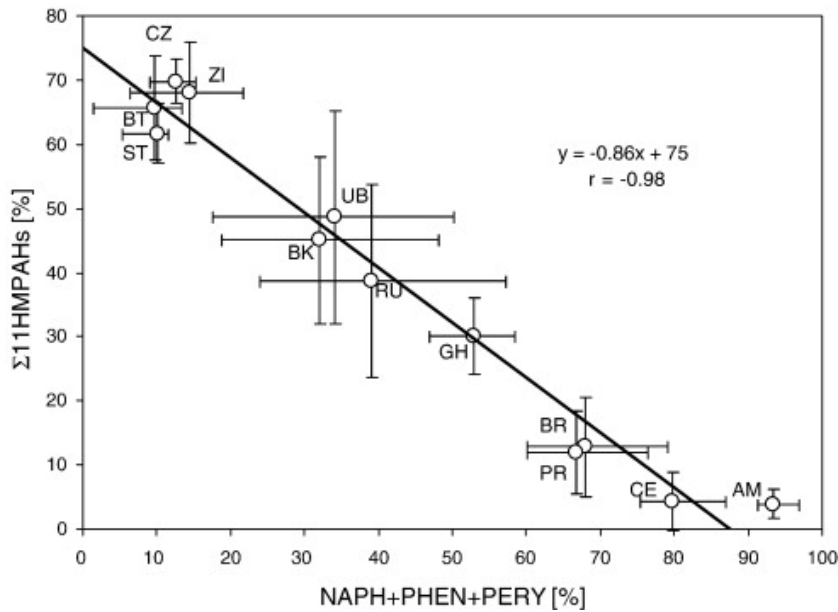
Hoe langer hoe meer publicaties duiden er echter op dat zeer veel verbindingen wel degelijk van nature voorkomen. Dit varieert van PAK's (Wilcke, 2007; Baek, et al., 1991; Chen, et al., 1998; Krauss, et al., 2005; Nikolaou, et al., 1984) tot PCB's, dioxines en andere organohalogenen (Gribble, 1992; Gribble, 2002; Studier et al., 1965; Jordan et al., 2000; Hoekstra et al., 1999; Hoekstra et al., 1998). De herkomst van deze natuurlijke organische verbindingen is velerlei. Enerzijds is de herkomst biologisch via bijvoorbeeld mariene planten, sponzen, en bacteriën, maar ook terrestrische planten, schimmels, bacteriën, en zelfs insecten. Termieten ontsmetten hun nesten met naftaleen (Chen et al., 1998). Anderzijds zijn er ook abiotische bronnen die een breed scala aan organische componenten produceren zoals bosbranden, vulkanen, en andere geothermische processen (Jordan et al., 2000; Gribble, 2002). Er zijn zelfs sporen van gechloroerde koolwaterstoffen gevonden in meteorieten (Studier et al., 1965; Nkusi et al., 1996).

Tot welke concentratieniveaus dit leidt in de Nederlandse bodem is echter niet duidelijk. Gezien de lage concentraties die voor de meeste organische verbindingen zijn gemeten in het AW2000-onderzoek (Lamé et al., 2004) lijkt het erop alsof de natuurlijke productie niet direct leidt tot meetbare achtergrondconcentraties. Uit onderzoek van Wigilius uit 1988 dat wordt aangehaald door Gribble (1991) blijkt echter dat voor een areaal veengronden in Zweden de totale voorraad aan gehalogeneerde koolwaterstoffen 300.000 – 400.000 ton bedraagt, terwijl de maximale depositie in dit gebied 10.000 ton per jaar is geweest. Verder zijn er geen bronnen omdat het een

geïsoleerd gebied is. De conclusie die men trekt is dat het grootste deel van de voorraad het gevolg moet zijn van natuurlijke productie.

In een recent artikel analyseert Wilcke (2007) de relatieve bijdrage van de natuur en de mens aan de PAK-concentraties in 225 bodemmonsters uit 12 verschillende studies van zijn eigen groep, en op basis van de resultaten van 15 studies uit de literatuur. Hij maakt daarbij gebruik van het fenomeen dat naftaleen, fenantreen en peryleen ook biologisch worden geproduceerd naast het vrijkomen bij verbrandingsprocessen en andere antropogene toepassingen van olie. Dit levert volgens Wilcke in de natuur twee mogelijke eindsituaties op. Enerzijds kunnen alle PAK's van biologische oorsprong zijn. Zulke situaties worden volledig gedomineerd door naftaleen, fenantreen en peryleen. Anderzijds kunnen alle PAK's van menselijke oorsprong zijn. Zulke situaties worden gedomineerd door de zwaardere PAK's, zoals benzo(a)pyreen en benzo(a)antracene. Alle situaties die je in de werkelijkheid aantreft liggen op een mengreeks van deze eindsituaties.

Om deze mengreeks te beschrijven maakt Wilcke (2007) gebruik van een regressie van de som van de antropogene PAK's op de som van de natuurlijke PAK's. Deze krijgt de vorm $y = -x + c$, waarbij y gelijk is aan de som van de antropogene PAK's, x gelijk is aan de natuurlijke bijdrage aan de PAK's, en c een constante is. Sterk vervuilde situaties bevinden zich linksboven in de grafiek (lage bijdrage natuurlijke PAK's (x-as) en hoge bijdrage antropogene PAK's (y-as)), onbelaste gebieden bevinden zich rechtsonder (hoge bijdrage natuurlijke PAK's (x-as) en lage bijdrage antropogene PAK's (y-as)) (zie Figuur 2.7: de originele figuur uit Wilcke (2007)). Het blijkt dat de data van Wilcke zich inderdaad volgens dit model gedragen omdat de vervuilde locaties (CZ, ZI, BT, ST) gedomineerd worden door zware PAK's en locaties met lage PAK-gehalten (BR, PR, CE, AM) door de lichte PAK's. Een enkele locatie met lage PAK-concentraties die wel onder invloed staat van industrie blijkt op de lijn op te schuiven van de natuurlijke eindsituatie naar de vervuilde eindsituatie. Een goed voorbeeld hiervan is GH. Deze locatie had de op één na laagste PAK-concentratie, maar was dicht bij een industriegebied gelegen. Deze benadering lijkt dus bruikbaar om voor PAK's onderscheid te maken tussen een natuurlijke achtergrondsituatie en een vervuilde situatie. Wat nodig is om deze methode voor Nederland te toetsen is een dataset met daarin zowel onbelaste als met PAK belaste locaties.



Figuur 2.7: Relationship between the mean contributions of naphthalene, phenanthrene, and perylene to the sum of 20 PAHs (NAPH + PHEN + PERY) and the mean contribution of 11 high-molecular weight PAHs ($\Sigma 11\text{HMPAHs}$: benz[a]anthracene, chrysene, triphenylene, benzo[b + j + k]fluoranthenes, benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenz[a,h]-anthracene, and benzo[ghi]perylene) to the sum of 20 PAHs at 12 locations around the world. Error bars indicate standard deviations. Bron: Wilcke (2007), originele onderschrift.

3 Methode van de schatting van natuurlijke achtergrondwaarden

3.1 Doel

In het hoofdstuk 2 hebben we laten zien dat onderzoek heeft aangetoond dat geochemische relaties in de ondergrond informatie geven over de natuurlijke variatie van anorganische elementen. Met kennis over deze natuurlijke variatie is het mogelijk een schatting te maken van de natuurlijke achtergrondconcentratie in een bodem. Dit hoofdstuk heeft als doel om een methode voor de schatting van de natuurlijke achtergrondconcentraties kwantitatief uit te werken en toepasbaar te maken.

In hoofdstuk 2 is uitgelegd dat achtergrondconcentraties variëren voor de verschillende bodemtypen. Kleibodems hebben een andere achtergrondconcentratie dan zandbodems. In hoofdstuk 2 is geïllustreerd dat de concentratie van bijvoorbeeld een metaal dat van nature voorkomt varieert met Al_2O_3 . Dit Al_2O_3 is weer een indicatie van het kleigehalte. Als de variatie van de natuurlijke concentratie wordt gerelateerd aan het kleigehalte levert dat ook meteen correctiefactoren op voor de variatie tussen bodemtypes omdat bij klassificering van de bodemtypes het kleigehalte een belangrijke rol speelt. Dit is het principe van een bodemtypecorrectie.

In dit hoofdstuk zal een nieuwe methode uitgewerkt worden voor de schatting van natuurlijke concentraties van anorganische stoffen zoals metalen en metalloïden. Deze methodiek kan vervolgens als basis dienen voor een verdere uitwerking van een nieuwe bodemtypecorrectie.

3.2 Keuze van stoffen

Zoals in hoofdstuk 2 is uitgelegd komen alleen anorganische elementen, zoals metalen, van nature voor in de bodem. Van organische stoffen wordt aangenomen dat alleen PAK's een relevante natuurlijke component hebben. Eén van de mogelijkheden om inzicht te krijgen in het onderscheid tussen natuurlijke en antropogene achtergrondwaarden voor PAK's is gebruik te maken van de onderlinge verhouding van de afzonderlijke PAK's. Deze methode is onder andere voorgesteld door Wilcke (2007). Echter op basis van de door ons verzamelde gegevens hebben wij op voorhand moeten concluderen dat er te weinig gegevens zijn om een methodiek voor PAK uit te werken (zie hoofdstuk 2). In dit hoofdstuk beperken we ons daarom alleen tot de anorganische elementen.

De keuzes voor sporenelementen zijn gebaseerd op het feit dat voor deze elementen mogelijk een aanpassing van de bodemtypecorrectie noodzakelijk is en dat de consequenties van deze aanpassingen op de Maximale Waarden, in het Besluit Bodemkwaliteit, inzichtelijk gemaakt kunnen worden. Daarnaast moet voor de anorganische elementen kennis voorhanden zijn. De uiteindelijke selectiecriteria zijn als volgt gekozen:

1. Het element is opgenomen met een Maximale Waarde in het (komende) Besluit Bodemkwaliteit.
2. Het element is gemeten in het project ‘Achtergrondwaarden 2000’ (2006)
3. Het element is met een bodemtypecorrectie opgenomen in de circulaire Streef- en Interventiewaarden (VROM, 2000).
4. Er zijn geochemische gegevens van het element beschikbaar, onder andere totaalgehalten van onder- en bovengrond in Nederland.

Op basis van bovenstaande criteria zijn twaalf elementen gekozen, deze zijn in Tabel 3.1 gegeven. In de tekst van dit rapport wordt gebruik gemaakt van het chemische symbool van de elementen in plaats van de naam.

Tabel 3.1: Geselecteerde elementen en hun chemisch symbool.

Naam	chemisch symbool
Arseen	As
Antimoon	Sb
Barium	Ba
Beryllium	Be
Cadmium	Cd
Chroom	Cr
Koper	Cu
Lood	Pb
Nikkel	Ni
Tin	Sn
Vanadium	V
Zink	Zn

Belangrijke elementen die ontbreken in de selectie zijn Hg (kwik) en Co (cobalt). Van deze elementen zijn onvoldoende geochemische data voor handen. Antimoon is aan het rijtje toegevoegd ondanks het feit dat hier geen bodemtypecorrectie voor bestaat. Voor Sb bestaat wel een achtergrondwaarde volgens AW2000 en er is een Maximale Waarde afgeleid. Daarom is Sb ook meegenomen als sporenelement.

De basis voor de keuze van de onafhankelijke variabelen is gebaseerd op enerzijds de variabelen die gebruikt worden voor de huidige bodemtypecorrectie en anderzijds variabelen waarvan bekend is dat zij representatief zijn voor de bulkchemie en mineralogie. Deze representativiteit is gebaseerd het werk van Van der Veer (2006), Huisman et al. (1997), Spijker (2005) en Mol (2002). Zij hebben geochemische relaties afgeleid voor de Nederlandse bodem en ondergrond. Op basis van hun werk hebben we Al_2O_3 en Fe_2O_3 gekozen als variabelen. Door Spijker (2005) en Van der Veer (2006) is Al_2O_3 gebruikt als een proxy voor het kleigehalte, dit is in hoofdstuk 2 nader toegelicht. De Fe_2O_3 -concentratie is ook gerelateerd aan het kleigehalte en aan ijzeroxiden. Omdat de huidige bodemtypecorrectie ook nog gebruik maakt van het organischestofgehalte is dit ook

meegenomen als onafhankelijke parameter. Organische stof en Al_2O_3 zijn ook tezamen gebruikt als onafhankelijken in het model. Hoofdstuk 6 gaat hier verder op in.

3.3 Methode

Een belangrijk uitgangspunt bij de keuze van de methode is dat deze gebaseerd moet zijn op de huidige stand van zaken met betrekking tot de kennis van de Nederlandse bodem. Dat betekent dat gekozen zal worden voor recente data en de meest actuele modellen voor het schatten van de natuurlijke achtergrond.

Het doel van de methode is om via state-of-the-art technieken inzicht te krijgen in de variatie van de natuurlijke achtergrondconcentraties. We vinden het niet noodzakelijk dat de gekozen methode ook direct toepasbaar is in de praktijk, inzicht vinden we op dit moment belangrijker. Wel zal de methodiek zo gekozen moeten worden dat deze goed te begrijpen is en uiteindelijk vertaald kan worden naar iets dat in de praktijk toepasbaar is. Dit houdt in dat de methode uiteindelijk dient uit te gaan van gangbaar gemeten parameters die toepasbaar zijn in relatie met het Besluit Bodemkwaliteit.

3.4 Uitgangspunten

Bij het opzetten van de methode zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

1. De methode moet zo generiek mogelijk toepasbaar zijn voor de Nederlandse bodem.
2. De ondergrond in Nederland is geschikt om relaties af te leiden voor de natuurlijke achtergrond.
3. Relaties over de natuurlijke achtergrond worden afgeleid op basis van de bulkchemische samenstelling van de bodem.
4. De modellering van de natuurlijke achtergrond moet zo eenvoudig mogelijk zijn.
5. De modellering moet robuust zijn.

Ad 1: ofschoon het waarschijnlijk wel mogelijk is, is het niet de bedoeling om voor ieder specifiek bodemtype aparte uitspraken te doen over de achtergrondconcentratie. Voor dit onderzoek zal hooguit onderscheid gemaakt worden tussen de vier overkoepelende grondsoorten in Nederland, namelijk zand, veen, mariene klei (zeeklei) en fluviaatiele klei (rivierklei).

Ad 2: zoals in het vorige hoofdstuk is aangetoond, is uit diverse Nederlandse studies gebleken dat het grootste deel van de ondergrond van Nederland, grofweg de bodemlaag onder de bouwvoor of eerste minerale horizont, bulkchemisch niet door menselijke processen is beïnvloed. Waar deze wel is beïnvloed is de invloed zichtbaar.

Ad 3: de bulkchemische samenstelling is het uitgangspunt van dit onderzoek. Onderscheid naar bijvoorbeeld beschikbare, mobiele, of reactieve fractie wordt niet gemaakt. Het is mogelijk dat menselijke invloeden zoals diepploegen en verkaveling invloed hebben op de processen in de bodem. Meestal betekent dit dat elementen in de bodem transformeren van de ene vorm naar de ander vorm (speciatie). Bulkchemisch verandert er dan weinig, de massa van de elementen per massa bodem blijft goeddeels gelijk. De ordegrrootte van de bulkchemische concentraties, voor

anorganische elementen in de orde van mg/kg grond, is voldoende groot om processen zoals uitspoeling te verwaarlozen. De ordegrrootte van deze laatstgenoemde processen is in de ordegrrootte van $\mu\text{g/l}$ bodemvloeistof.

Ad 4: een complex model is in de praktijk lastig te implementeren. Daarnaast speelt dat een complex model moeilijk uitlegbaar is. Daarom is gekozen om het model zo eenvoudig mogelijk te houden. Een model op basis van relaties in gemeten data (empirisch model) heeft daarom de voorkeur. Een dergelijk model kan een schatting geven van het natuurlijke achtergrondgehalte maar kan niet verklaren wat de onderliggende processen zijn. Inzicht in deze afzonderlijke processen is mogelijk maar vereist een veel complexer model.

Ad 5: een kenmerk van gemeten bodemconcentraties van anorganische elementen is dat zij statistisch niet normaal verdeeld zijn. Daarnaast komen meestal zogenaamde uitbijters voor, zeer hoge incidentele waarden ten opzichte van de rest van de waarden. De statistiek die wordt gebruikt voor het afleiden van het empirisch model moet statistisch robuust zijn. Dat betekent dat de niet normale verdeling of de uitbijters geen onevenredige invloed op de uitkomsten mogen hebben.

3.5 Datasets

Het RIVM beschikt over een bodeminformatiesysteem (BIS) met daarin gegevens van een groot aantal onderzoeken op het gebied van achtergrondwaarden. De kenmerken van dit systeem zijn opgenomen in Spijker en Van Vlaardingen (2007)

Uit het BIS zijn voor dit onderzoek de volgende 4 datasets geselecteerd:

1. Achtergrondwaarden 2000 (Lame et al., 2004);
2. Geochemische kartering van Nederland (Van der Veer, 2006);
3. Achtergrondgehalten (Edelman, 1984);
4. Vergelijking analysetechnieken Landelijk Meetnet Bodem (ongepubliceerd).

Ad 1: De gegevens van het project 'Achtergrondwaarden 2000' (AW2000) vormen de basis van de achtergrondwaarden zoals deze zijn gebruikt bij de afleiding van de Maximale Waarden uit het Besluit Bodemkwaliteit. De gegevensset van AW2000 bestaat uit 100 locaties waarbij boven- en ondergrond is bemonsterd. De anorganische elementen (exclusief anionen) zijn gemeten via de koningswatermethode.

Ad 2: De geochemische kartering van Nederland is een uitgebreid onderzoek naar de geochemie van de Nederlandse bodem. Door middel van een strikt monsterprotocol zijn op circa 356 locaties monsters genomen van de bouwvoor of eerste 20 centimeter én de monsters van de eerste onderliggende minerale horizont. De totaalconcentratie van een zeer groot aantal elementen is bepaald door middel van röntgenfluorescentie (XRF) en HF-destructie met ICP-MS. Binnen dit onderzoek zijn ook hoofdelementen zoals Al, Fe, Ca, et cetera geanalyseerd.

Ad 3: Het onderzoek van Edelman is één van de klassieke Nederlandse bodemonderzoeken. Het is de basis van de huidige bodemtypecorrectie en streefwaarden. Ook Edelman, net als Van der Veer, maakt gebruik van totaalanalyses op een groot aantal elementen, verspreid over circa dertig locaties.

Ad 4: Voor het Landelijk Meetnet Bodem (LMB) is door het laboratorium van TNO een vergelijking gemaakt tussen diverse analysetechnieken voor het bepalen van elementen in een bodemmatrix. Hierbij zijn de koningswatermethode, de HF-destructie en röntgenfluorescentie toegepast op dezelfde monsters. Met behulp van deze gegevens kan inzicht worden verkregen in hoe totaal analyses zich verhouden tot koningswaterextracties. De laatste methode is gangbaar binnen het milieuhygiënisch onderzoek, terwijl eerder genoemde methoden gangbaar zijn binnen het geochemisch onderzoek.

De gegevens uit het onderzoek van Van der Veer (2006) geven het meest complete beeld van de geochemie in de Nederlandse bodem. Deze dataset is daarom als uitgangspunt gebruikt voor het afleiden van de methode om de natuurlijke achtergrondwaarden te schatten.

De dataset van AW2000 is representatief voor de gegevens en analysemethodes die in de dagelijkse praktijk van het milieuhygiënisch bodemonderzoek worden verzameld en toegepast. Door de in dit onderzoek te ontwikkelen methode toe te passen op de gegevens van AW2000 worden consequenties inzichtelijk gemaakt voor praktijksituaties. Daarnaast dient AW2000 als referentiedataset, naast de set van Van der Veer.

De gegevens van Edelman zijn voornamelijk gebruikt om de relatie tussen lutum en Al in klei-arme bodems meer inzichtelijk te maken. De gemeten concentraties van de overige elementen zijn in dit onderzoek niet meegenomen.

Binnen het gangbare milieuhygiënische onderzoek is het gebruikelijk om bodemmateriaal te extraheren met koningswater, vervolgens worden in het extract de concentraties bepaald. In geochemisch onderzoek is het gebruikelijker om totaalgehalten te bepalen, enerzijds door middel van röntgenfluorescentie, anderzijds door middel van het oplossen van de bodemmatrix in HF-zuur. De laatste methode levert hogere concentraties op dan de koningswatermethode. De dataset van het LMB geeft inzicht in hoe beide technieken zich onderling tot elkaar verhouden. De dataset is (nog) niet gepubliceerd.

3.6 Model

Doel van het model is de variatie tussen de bulkchemie en de sporenchemie te beschrijven op een eenvoudige statistische manier die bij voorkeur schaalonafhankelijk is. Een eenvoudige methodiek maakt het later makkelijker om de methode als basis te laten dienen voor een eventuele aanpassing van de bodemtypecorrectie.

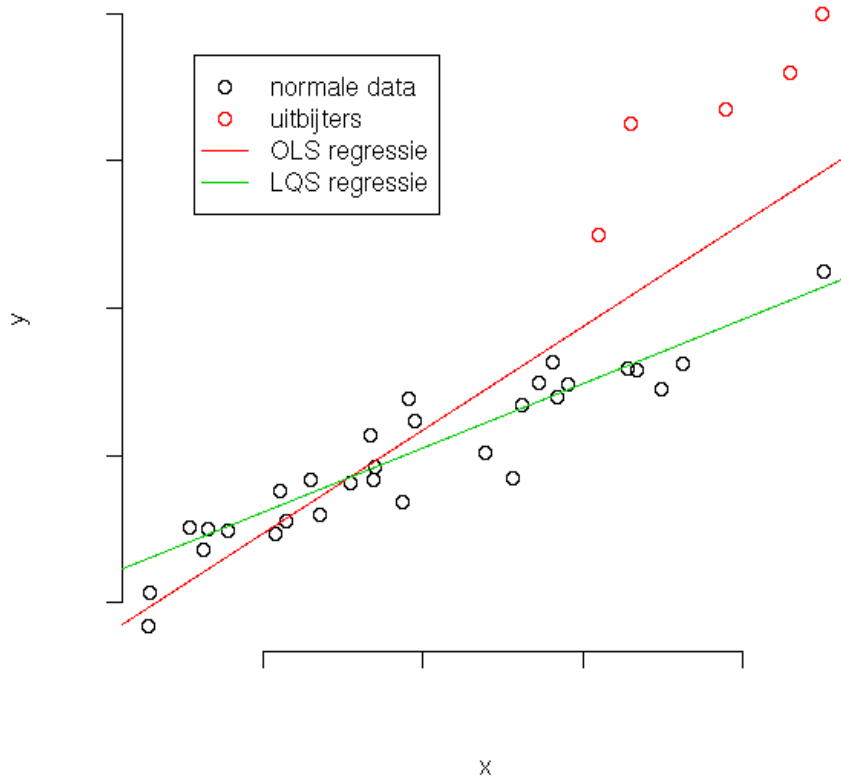
Het model moet zowel de variatie van bulk- en sporenchemie beschrijven op een landelijke schaal en op kleinere schalen. Vanuit de geostatistiek (ruimtelijke statistiek) is bekend dat hoe groter de ruimtelijke schaal van waarnemingen, dan neemt ook de variatie in deze waarnemingen toe tot een maximale waarde. Een schaalonafhankelijk model betekent in de praktijk bijvoorbeeld dat als men het model wil gebruiken voor een locatiespecifieke afleiding, dan kan men het landelijk model nemen.

Als basis van de huidige bodemtypecorrectie en achtergrondwaarden, zoals vastgelegd in 1991 in de MILBOWA-notitie, is een lineaire regressie gebruikt met lutum en organische stof als termen (Tweede Kamer, 1991). Uit de onderzoeken van Spijker (2005) en Van der Veer (2006) blijkt dat

lineaire regressie nog steeds als methode voldoet om de variatie in de bodem te beschrijven. Spijker (2005) heeft nog een aantal andere methoden gepresenteerd om inzicht te krijgen in de (co)variabiliteit en de relatie met bodemparameters en bodemprocessen. Hoewel deze modellen ook geschikt zijn om de variatie in de bodem te beschrijven, voldoen ze niet aan het criterium van 'eenvoudige methodiek'. Mol en Spijker (2007) hebben aangetoond dat een lineair regressiemodel gebruikt kan worden als een schaalonafhankelijk model.

Er bestaan diverse regressiemethoden waarvan de 'gewone kleinste kwadraten' (OLS, ordinary least squares) methode de bekendste is. Zakrekenmachines en standaard computersoftware, zoals spreadsheets, passen voornamelijk deze methode toe. Voor bodemchemische data is deze methode echter minder geschikt. Uitgangspunt van de OLS-methode is dat de data statistisch normaal verdeeld moeten zijn. Een kenmerk van geochemische bodemgegevens is dat zij meestal statistisch niet normaal noch lognormaal verdeeld zijn. Een ander kenmerk is dat er regelmatig uitbijters in de data voorkomen, waarden die veel hoger liggen dan de bulk van de data. Met name uitbijters kunnen een nadelige invloed hebben op de uitkomst van de regressie (zie Figuur 3.1).

Er zijn methoden om niet statistisch normaal verdeelde data te transformeren tot statistisch normaal verdeelde data. Uit de geostatistiek weten we echter dat de statistische verdeling van bodemdata schaalafhankelijk is. Omdat het model schaalonafhankelijk moet zijn, heeft een transformatie daarom niet de voorkeur. Methoden voor het verwijderen van uitbijters bestaan ook, voorbeelden daarvan zijn trimmen en 'winsorising'. Ook deze methoden hebben niet de voorkeur omdat uitbijters wel degelijk betekenis kunnen hebben.



Figuur 3.1: Voorbeeld van verschillen tussen OLS- en LQS-regressie. Aan een gesimuleerde dataset met een $R^2 > 0.8$ zijn 5 uitbijters toegevoegd. De OLS-regressieanalyse neigt naar de uitbijters, de LQS-regressieanalyse doet dat niet.

Om een lineaire regressie uit te voeren op de beschikbare data, zonder transformatie, trimming en winsorising, is een andere regressiemethode noodzakelijk dan de OLS methode. Hiervoor is de ‘Least Quantile of Squares’ (LQS) methode gekozen (Leroy en Rousseeuw, 1986). Dit is een robuuste regressiemethode die relatief ongevoelig is voor de nadelige effecten van een niet normale statistische verdeling en uitbijters. Het resultaat van deze techniek is te zien in Figuur 3.1. De kern van de LQS methode is dat deze niet is gebaseerd op de som van de kwadraten maar op de mediaan (de 2e quantile) van de kwadraten. Dit betekent dat een outlier, of een scheve verdeling, minder invloed heeft op de uitkomst van de regressie. Voor geochemische data betekent dit dat de regressie, simpel gezegd, zich concentreert op het ‘sigaar’ gedeelte van de puntenwolk. De uitwaaiende punten boven de sigaar hebben weinig invloed op de regressielijn. De aanname hierbij is dat het sigaar-gedeelte van de wolk de natuurlijke relatie tussen bulk en sporenchemie beschrijft (zie ook hoofdstuk 2).

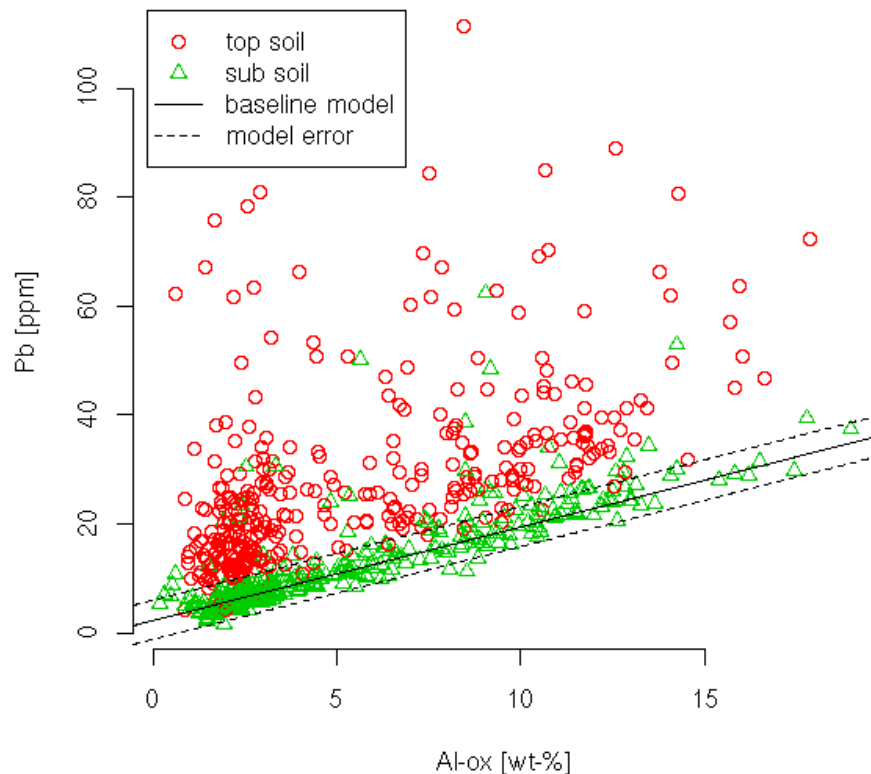
Het uiteindelijke model heeft de volgende vorm:

$$(3.1) C_{me} = Al_2O_3 \cdot a + b + \varepsilon$$

Hierin is C_{me} de geschatte natuurlijke achtergrondconcentratie op basis van de Al_2O_3 -concentratie. De a en b zijn de regressieparameters en ε is de regressiefout.

Als wordt aangenomen dat data statistisch niet normaal verdeeld zijn, dan is het niet mogelijk om een klassieke variantie-analyse uit te voeren (bijvoorbeeld een ANOVA). Voor het model is aangenomen dat de data niet normaal verdeeld is en is het dus niet noodzakelijk dat de residuen van de regressie statistisch normaal verdeeld zijn. Een variantie-analyse is een standaard onderdeel bij de OLS-regressie om aan te geven of de regressie (in casu de onafhankelijke variabele) significant is. Voor een LQS-methode kan dus de statistische significantie niet aangegeven worden omdat een variantie-analyse, *senso stricto*, niet mogelijk is.

Een maat voor de onzekerheid van een regressiemodel is de regressiefout ε . Hoe groter deze fout, hoe onzekerder de schatting van het model. Een eigenschap van de LQS methode is dat 2,5 maal de regressiefout overeenkomt met de bandbreedte waarin 90% van de spreiding van de 'normale' waarden, de data zonder uitbijters, van de afhankelijke variabele valt, zie Figuur 3.2. Datapunten buiten de bandbreedte van 2,5 maal de regressiefout worden als uitbijter beschouwd (Leroy en Rousseeuw, 1986). De regressielijnen die ten grondslag liggen aan de huidige achtergrondwaarden, zoals afgeleid door Van den Hoop et al. (1995), liggen op een niveau waaronder 90 % van de gemeten afhankelijke data valt. Dit komt overeen met de bovengrens van de regressiefout.



Figuur 3.2: Relatie tussen Pb en Al_2O_3 (Al-ox) voor bovengrond (top soil) en ondergrond (subsoil). De lijn in de figuur is het model, de breedte wordt aangegeven door de regressiefout (error).

Omdat statistische significantie niet bruikbaar is als toetscriterium voor het accepteren van het regressiemodel, is gekozen voor andere toetscriteria voor de acceptatie van het regressiemodel. Deze criteria zijn:

Omdat statistische significantie niet bruikbaar is als toetscriterium voor het accepteren van het regressiemodel, is gekozen voor andere toetscriteria voor de acceptatie van het regressiemodel. Deze criteria zijn:

1. **Waarnemingen:** het aantal waarneming voor de regressie moet groter zijn dan 5.
2. **Correlatie:** de robuuste correlatiecoëfficiënt tussen de onafhankelijke en afhankelijke variabele moet groter zijn dan 0,3. De correlatiecoëfficiënt wordt bepaald via de 'Minimum Volume Ellipsoid' (MVE).
3. **Spreiding:** de residuen van datapunten binnen het interval van 2,5 maal de regressiefout moeten normaal verdeeld zijn, deze worden getest met de robuuste Jarque-Bera test met een significantieniveau van 5%.

4. **Onafhankelijkheid:** de robuuste correlatiecoëfficiënt van de onafhankelijke variabele en de residuen (*residuals*) moeten kleiner zijn dan 0,35. De correlatiecoëfficiënt wordt bepaald door middel van de MVE op de datapunten binnen 2,5 maal de regressiefout.

Naast bovenstaande toetscriteria zijn de modellen ook grafisch beoordeeld. Hierbij is de correlatie bekeken tussen de onafhankelijke en afhankelijke variabele, de relatie tussen de onafhankelijke variabele en de residuen en de verdeling van de residuen.

Voor het model worden vier afzonderlijke grondsoorten (bodemtypen) onderscheiden op basis van geologische oorsprong: veen, zand, mariene klei en fluviatiele klei. Van ieder type afzonderlijk is een apart regressiemodel opgesteld. Daarnaast worden voor alle vier grondsoorten tezamen ook regressiemodellen opgesteld. Deze modellen zijn dan generiek voor heel Nederland.

De modellen en de statistische berekeningen zijn uitgevoerd met het software pakket R, hierbij is gebruik gemaakt van de 'MASS' (robuuste methoden, LQS, MVE) en 'Lawstat' (Jarque-Bera) bibliotheken (R Development Core Team, 2007). Dit pakket is vrij beschikbaar (Open Source) via het Internet. Voor de verwerking van de data is het pakket direct gekoppeld aan het Bodeminformatiesysteem.

3.6.1 Resultaten

De relatie tussen bulk- en sporechemie is geanalyseerd door een groot aantal regressiemodellen op te stellen met daarin de bulkchemie als onafhankelijke variabele en de sporechemie als afhankelijke variabele, zie Tabel 3.2. Van iedere combinatie tussen afhankelijke en onafhankelijke variabele is een regressiemodel opgesteld. Daarnaast zijn regressiemodellen opgesteld met Al_2O_3 en organische stof als onafhankelijken. Dit komt overeen met het lutum en de organische stof die nu in de bodemtypecorrectie worden gebruikt.

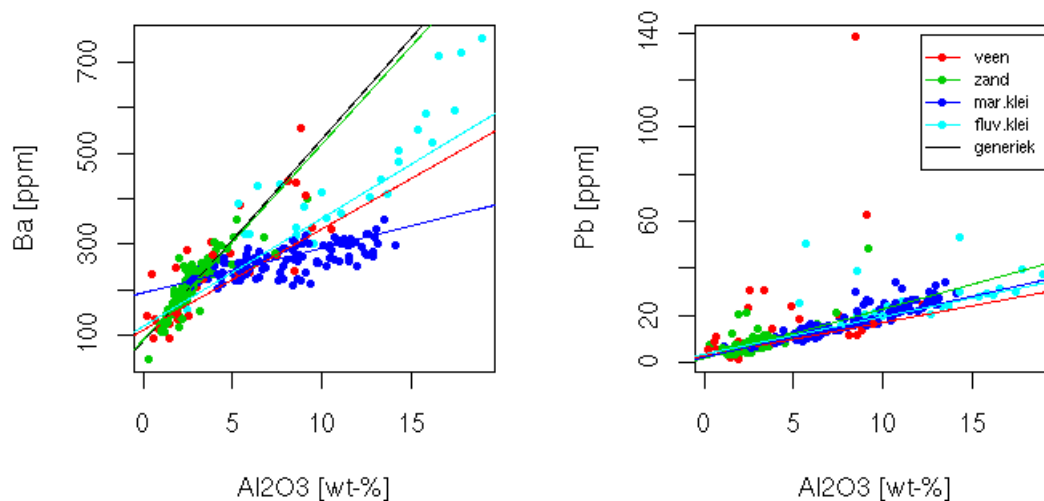
De combinaties tussen de afhankelijke variabelen, de onafhankelijke variabelen en de vier grondsoorten resulteerde in circa 620 regressiemodellen. Deze modellen zijn in twee fasen beoordeeld. In fase 1 is per combinatie van variabelen gekeken of deze tot acceptabele resultaten leidden, in fase 2 is per model afzonderlijk bekeken of deze acceptabel waren.

Uit fase 1 bleek dat modellen met organische stof en Fe_2O_3 voor de meeste elementen niet leidden tot acceptabele regressiefuncties. De modellen zijn vervolgens niet meer in beschouwing genomen. De modellen met daarin organische stof als extra onafhankelijke, naast Al_2O_3 of lutum, waren ook merendeels niet acceptabel. Hoofdstuk 6 gaat hier verder op in. Ook deze modellen zijn niet meer in beschouwing genomen.

De modellen met Al_2O_3 als onafhankelijke leidde tot de meest acceptabele regressiemodellen. De resultaten van de regressieanalyse zijn opgenomen in Tabel 3.2. Alleen de resultaten van de generieke regressies, dus voor alle bodemtypes tezamen, staan in de tabel. In Bijlage 1 is de volledige tabel opgenomen.

Tabel 3.2: Regressieparameters van het geochemisch baselinemodel. a en b zijn respectievelijk de richtingscoëfficiënt en de intercept, ϵ is de regressiefout. Het toetscriterium geeft aan, aan welke criteria het model niet voldoet.

	a	b	ϵ	Toetscriterium
As	1,24	-1,63	1,50	onafhankelijkheid
Ba	44,1	90,1	31,83	onafhankelijkheid
Be	0,185	-0,104	0,0935	
Cd	0,0138	0,00238	0,0246	
Cr	8,19	-3,06	5,97	
Cu	0,968	-1,27	1,79	
Pb	1,72	2,39	1,48	
V	7,90	-7,93	5,31	
Zn	6,33	-11,5	5,55	
Ni	3,49	-7,69	2,58	
Sb	0,0426	0,116	0,0610	
Sn	0,233	-0,176	0,121	



Figuur 3.3: Grondsoort specifieke baselinemodellen voor Ba (links) en Pb (rechts). Naast de grondsoort specifieke baselinemodellen is ook het generieke model gegeven.

Uit Tabel 3.2 blijkt dat de regressiemodellen van As en Ba niet voldoen aan het toetscriterium voor onafhankelijkheid. Dit betekent dat de residuen van beide metalen niet onafhankelijk zijn van Al_2O_3 . Voor As wordt dit veroorzaakt doordat de relatie van As met Al_2O_3 voor de verschillende bodemtypes onderling teveel verschilt. Met name de fluviatiele kleien wijken af van de overige bodemtypes. Voor Ba geldt dat ieder bodemtype min of meer zijn eigen verband heeft met Al_2O_3 . Hierdoor is het niet mogelijk om een generiek verband voor alle vier de bodemtypes te geven (zie Figuur 3.3).

De regressiemodellen van de overige elementen voldoen allemaal aan de eerder genoemde criteria. Voor deze elementen is de regressie met Al_2O_3 dus bruikbaar als model om de variatie in de Nederlandse bodem te voorspellen.

Een aantal elementen heeft een negatieve intercept. Dit betekent *sensu stricto* dat bij lage Al_2O_3 -concentraties de voorspelde concentratie van het element kleiner wordt dan 0. Dit is in werkelijkheid niet mogelijk, concentraties zijn altijd groter dan 0. De reden voor een negatieve intercept ligt waarschijnlijk in het feit dat de elementen geassocieerd zijn met slechts een deel van het Al_2O_3 . Het grootste gedeelte van het Al zal voorkomen in de aluminiumsilicaten (kleimineralen) maar een deel van het Al is afkomstig van overige mineralen zoals gipsiet en veldspaten. Voor het Al wat niet afkomstig is van de aluminiumsilicaten zou eigenlijk gecorrigeerd moeten worden. Echter op basis van de huidige gegevens is dit niet mogelijk. De negatieve intercept zal daarom als artefact van de methodiek geaccepteerd moeten worden. In de meeste gevallen is dit geen probleem omdat de negatieve concentraties alleen voorkomen bij zeer lage Al_2O_3 -gehalten, deze lage gehalten vallen buiten het bereik van het model. Een tweede oorzaak van een negatieve intercept is dat de in Tabel 3.2 vermelde baselines generiek zijn voor alle bodemtypes. De relaties van de bodemtypes afzonderlijk (in Bijlage 1) laten zien dat tussen de bodemtypes deze relaties wel kunnen verschillen. Het regressiemodel is daarom toepasbaar binnen een kleinere bandbreedte van Al_2O_3 -concentraties. Het generieke model is daarom minder geschikt voor zandgronden met lage Al_2O_3 -concentraties of kleigronden met hoge Al_2O_3 -concentraties.

3.6.2 Relatie met lutum

De huidige bodemtypecorrectie is gebaseerd op relaties van elementen in de bodem met lutum. Daarom is onderzocht wat de relatie tussen lutumgehalte en Al_2O_3 -concentratie is. Hiervoor is dezelfde regressiemethodiek en zijn gelijke criteria gebruikt als bij het vorige onderdeel.

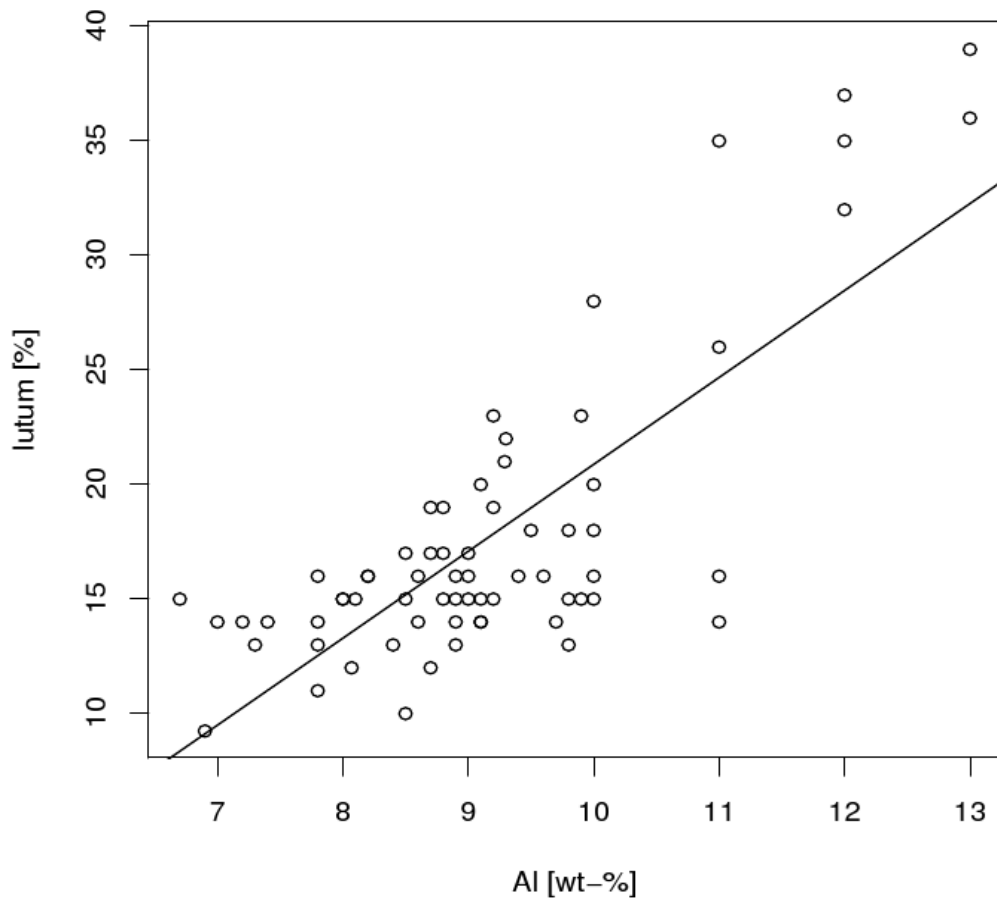
Figuur 3.4 laat de relatie tussen lutum en Al_2O_3 zien. Deze relatie is gebaseerd op de gegevens van de ongepubliceerde dataset van het landelijk meetnet bodem. Uit Figuur 3.4 blijkt dat als de lutumgehalten groter worden dan circa 20%, en de Al-concentraties groter dan circa 12%, het lutum wat sterker toeneemt dan op basis van het in het figuur getoonde verband. Dit heeft deels te maken met het feit dat de statistische verdeling van de lutumgehalten een lognormaal karakter heeft terwijl de verdeling van Al_2O_3 enigszins bimodaal verdeeld is. In de dataset van Van der Veer komen Al_2O_3 -concentraties groter dan 12% weinig voor, de 95-percentiel van deze gegevens ligt op 12,7 %, hetgeen valt onder het bereik waarop lutum relatief toeneemt.

Het regressiemodel (de lijn) in Figuur 3.4 ziet er als volgt uit:

$$L = \text{Al} * 3,8 - 17,1$$

Hierin is L het lutumgehalte in % en Al de concentratie Al_2O_3 in %. De regressiefout is 4,0% lutum. Dit model komt overeen met het model dat Spijker (2005) heeft afgeleid op basis van data uit het landelijk gebied in Zeeland.

Het model is echter afgeleid op basis van één enkele dataset afkomstig uit één enkel laboratorium. In deze datasets waaruit de waarnemingen afkomstig zijn is niet vastgelegd uit welk bodemtype de monsters afkomstig zijn. Daarom kan alleen gekozen worden om een regressiemodel op te stellen op basis van alle bodemtypen tezamen. Echter de relatie tussen Al_2O_3 en lutum varieert tussen de verschillende bodemtypen. De in Figuur 3.4 getoonde relatie kan als generieke relatie voor de Nederlandse bodem gebruikt worden, maar er is zeker een verbetering mogelijk als hierin onderscheid wordt gemaakt naar bodemtype. Met de huidige data is dit dus niet mogelijk.



Figuur 3.4: Relatie tussen Al en lutum, data afkomstig uit het LMB.

3.6.3 Relatie totaalconcentratie en koningswaterbepaling

Voor de regressiemodellen is uitgegaan van totaalconcentraties. In hoofdstuk 2 is al toegelicht dat er een verschil bestaat tussen de totaalconcentratie en de concentratie die wordt bepaald met een koningswaterdestructie zoals in de dagelijkse praktijk wordt uitgevoerd. Als men het natuurlijk achtergrondwaarden model wil toepassen op gegevens uit de praktijk moet het model gecorrigeerd worden voor het gebruik met koningswatergegevens. Hierbij wordt aangenomen dat de analytische verschillen tussen de koningswaterbepaling en de totaalbepaling systematisch zijn.

Tabel 3.3: Regressieparameters van de relatie tussen de totaalbepaling en koningswaterdestructie. Hierin is de koningswaterconcentratie uitgedrukt als functie van de totaalconcentratie.

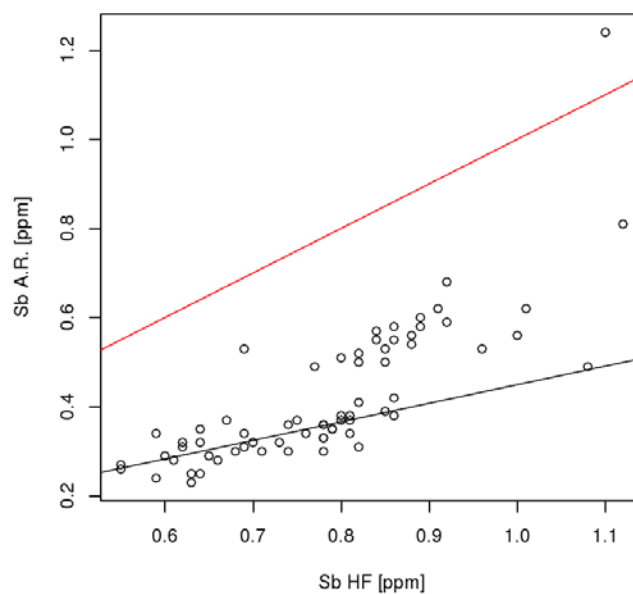
Totaaltechniek	Element	Intercept	richtings- coëfficiënt	ϵ	Toetscriterium
HF	As	0,83	0,83	0,62	
XRF	Ba	-29,53	0,32	7,95	
HF	Be	-0,16	0,87	0,05	
HF	Cd	-0,1	1,12	0,02	Onafhankelijkheid
XRF	Cr	26,28	0,08	4,29	correlatie
XRF	Cu	0,67	0,98	1,44	Onafhankelijkheid, spreiding
XRF	Pb	-7,08	1,17	1,37	
XRF	V	-18,11	1,02	2,95	spreiding
XRF	Zn	14,6	0,96	4,74	Onafhankelijkheid
XRF	Ni	0,7	0,92	1,15	spreiding
HF	Sb	0,03	0,42	0,05	
HF	Sn	0,09	0,67	0,23	

Bij de correctie van totaalbepaling naar koningswaterbepaling speelt nog een belangrijk probleem. De mate van extractie die bij de koningswaterbepaling plaatsvindt is afhankelijk van de binding van de elementen aan de bodemmatrix. Elementen die *in* de silicaatmatrix zijn opgenomen komen minder snel vrij dan elementen die *aan* de matrix zijn gebonden. Dit betekent bijvoorbeeld dat als monsters die (licht) vervuild zijn met metalen en waarbij deze metalen *aan* de matrix zijn gebonden, de relatieve opbrengst bij de koningswaterbepaling hoger zal zijn.

Figuur 3.5 laat een voorbeeld zien van afwijkingen in de opbrengst van de koningswaterextractie. In de figuur is Sb uitgezet geanalyseerd met een HF-destructie, tegen een koningswaterdestructie. De beide lijnen in de figuur geven het regressiemodel aan (rood) en de 1:1 lijn. Wat opvalt is dat een deel van de punten boven het regressiemodel ligt. Nadere bestudering van deze punten heeft aangetoond dat dit monsters zijn die relatief hogere concentraties aan metalen zoals Zn, Pb

bevatten. Deze matig vervuilde punten geven dus een andere verhouding tussen de totaalbepaling en de koningswaterbepaling.

De regressiefuncties uit Tabel 3.3 zijn gebaseerd op monsters in de ondergrond van Nederland. De monsters zijn nauwelijks diffuus verontreinigd. Monsters in de bovengrond zijn dat voor bepaalde elementen wel (zie hoofdstuk 4). Dit betekent dat als in de regressiefuncties uit Tabel 3.3 de koningswaterconcentratie wordt berekend uit de totaalconcentratie, dat er dan bij bepaalde elementen een overschatting plaatsvindt van de geschatte metaalconcentratie. Hoofdstuk 5 gaat hier verder op in.



Figuur 3.5: Relatie van Sb gemeten na HF en koningswater destructie (A.R.). De zwarte lijn is de 1:1 lijn, de rode lijn is het regressiemodel. Merk op dat een aantal punten afwijkt van het regressiemodel.

4 Kwantificering van de antropogene invloed

Algemeen bekend is dat in historie de mens invloed heeft gehad op de samenstelling van de bodem. Op basis van verschillen in concentraties in een bodemprofiel is het bijvoorbeeld mogelijk geweest om lokale Romeinse mijnactiviteiten aan te tonen (Matschullat et al., 1997). Sinds de industriële revolutie in de 19^e eeuw is de mens op veel grootschaliger wijze aardse bronnen gaan gebruiken wat onder andere heeft geresulteerd in een aantoonbare beïnvloeding van de bodem (Spijker, 2005; Van der Veer, 2006). Zoals in hoofdstuk 2 al aan de orde is gekomen, noemen we deze beïnvloeding aanrijking.

Het kwantificeren van de aanrijking in de bodem is relatief eenvoudig als er ook een natuurlijke achtergrondconcentratie van die bodem bekend is. Het verschil tussen de natuurlijke achtergrond en de werkelijk gemeten actuele concentratie is de aanrijking.

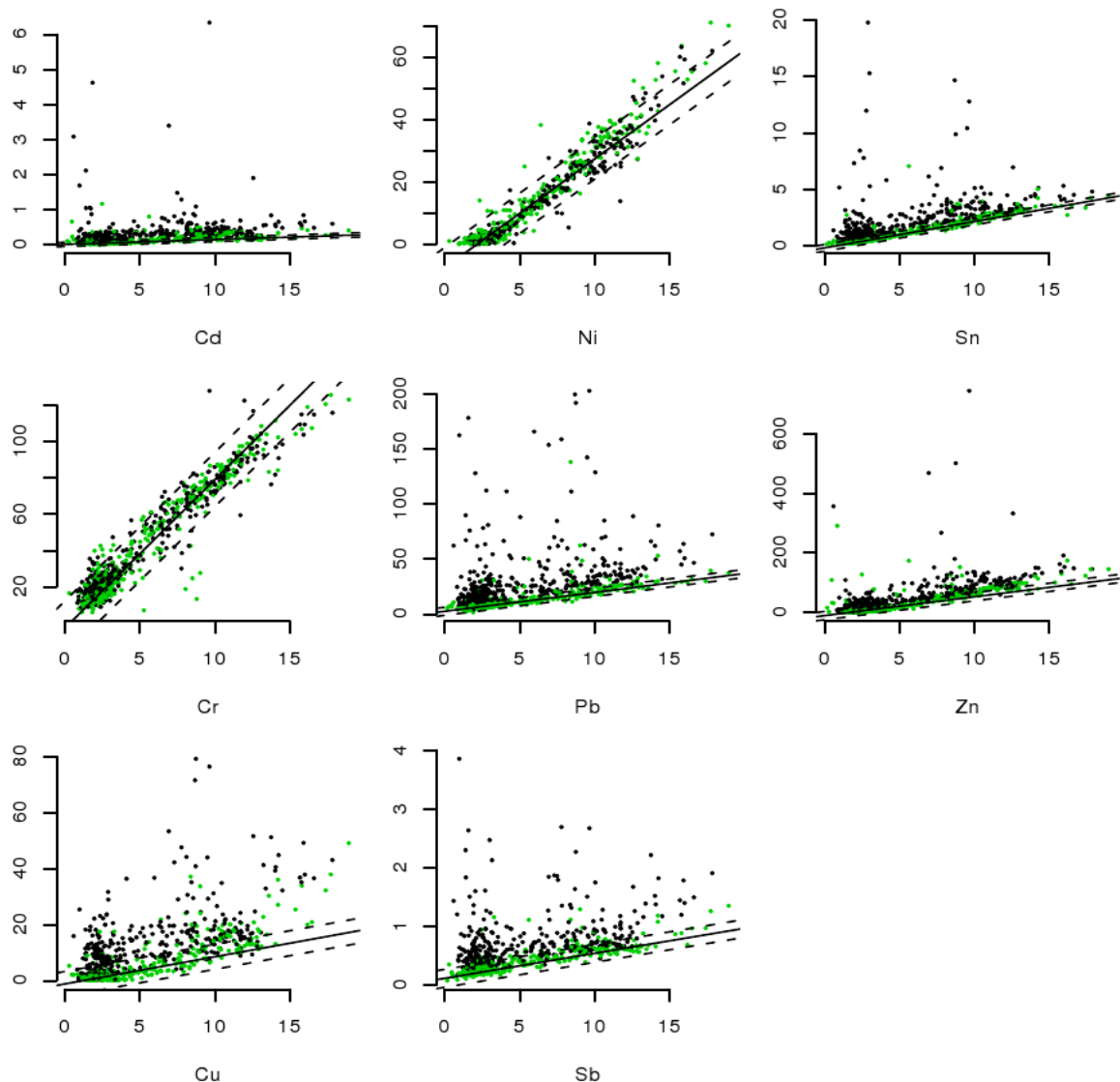
Het kennen van de aanrijking is voor een aantal zaken van belang. In het licht van de toegevoegd-risicobenadering bepaalt de toegevoegde concentratie van een stof of het risico acceptabel is of niet. De aangerijkte concentratie van een stof in een bodem kan gebruikt worden als toegevoegde concentratie. Voor de schatting van het aanvaardbare risico is in principe de aanrijking een meer realistische parameter dan de gebruikelijke correctie van een norm zoals beschreven in de MILBOWA notitie (Tweede Kamer, 1991).

Een andere belangrijke reden om inzicht te krijgen in de aanrijking van de bodem is de hypothese dat de aangerijkte hoeveelheid van een stof chemisch reactiever is dan de natuurlijke achtergrondconcentratie. Voor metalen zoals Cu en Zn wordt verondersteld dat de relatieve hoge mate van aanrijking bepalend is voor de reactiviteit van deze stoffen in de bodem. Aangenomen wordt dat voor die stoffen de reactiviteit van de natuurlijke achtergrond gering is ten opzichte van de aanrijking. Op dit moment wordt binnen het RIVM project “Uitloging maximale waarde grond” deze veronderstellingen verder onderzocht (Verschoor et al., in voorbereiding).

Het doel van dit hoofdstuk is om te illustreren hoe de aanrijking berekend kan worden. Dit is een voorbeeld hoe het natuurlijk achtergrondwaardemodel toegepast kan worden. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de in hoofdstuk 3 afgeleide generieke modellen.

4.1 Berekening van de aanrijking

In de vorige paragraaf hebben we al gesteld dat het berekenen van de aanrijking relatief eenvoudig is. Door de natuurlijke concentratie af te trekken van de actuele gemeten concentratie in een bodem verkrijgt men de aanrijking. In werkelijkheid is deze som een stuk complexer. De natuurlijke achtergrondconcentratie is geen getal maar een regressiefunctie met daarbij een interval, deze geeft een bandbreedte aan van mogelijke waarden. Deze bandbreedte kent ook geen scherpe grenzen, de overgang van natuurlijke achtergrond en aanrijking is geleidelijk en afhankelijk van de variatie in de data.



Figuur 4.1: Scatterplots van geselecteerde metalen en metalloïden, uitgezet tegen AL_2O_3 . Groene punten zijn de concentraties in de ondergrond, zwarte punten zijn de (aangerijkte) concentraties in de bovengrond.

Figuur 4.1 laat een aantal aanrijkingsspatronen zien voor een aantal elementen. Wat direct opvalt is dat de spreiding in de puntenwolk van de bovengrond voor Cd, Sn, Pb, Zn, Cu en Sb veel groter is dan in de ondergrond. Wij nemen aan dat dat komt doordat de antropogene processen meer willekeurig en lokaal zijn dan de natuurlijke processen. Dit betekent ook dat het berekenen van de aanrijkingen een grotere spreiding kent dan de berekening van de natuurlijke achtergrondconcentratie. Figuur 4.1 laat ook zien dat er geen scherpe grens is tussen aangerijkte concentraties en natuurlijke achtergrondconcentraties.

Om een onderscheid te maken tussen natuurlijke achtergrond en aanrijking is het onvermijdelijk om een arbitraire grens te kiezen. Bij het kiezen van deze grens moet rekening gehouden worden met de variatie van de geschatte achtergrond. Voor deze studie is de aanrijking als volgt getalsmatig gedefinieerd:

$$(4.1) C_{aanrijking} = C_{actueel} - (ax + b + 2.5\varepsilon)$$

In bovenstaande vergelijking wordt de aangerijkte concentratie $C_{aanrijking}$ berekend als de actuele concentratie $C_{actueel}$ min de natuurlijke concentratie volgens het natuurlijk achtergrondwaardenmodel. De variabelen a , b , ε zijn respectievelijk de richtingscoëfficiënt, de intercept en de regressiefout van dit model. Een eigenschap van de gebruikte LQS-regressiemethode is dat 2,5 maal de regressiefout de bandbreedte aangeeft waarin ongeveer 90% van de normaal verdeelde residuele waarden valt (zie hoofdstuk 3). Met bovenstaande vergelijking wordt als het ware de lijn van de natuurlijke achtergrondconcentratie ‘omhoog geschoven’ totdat 90 % van de waarden onder de lijn vallen. Deze methodiek komt overeen met de originele methodiek uit de tijd van Edelman (1984) en de MILBOWA notitie (Edelman, 1984; Tweede Kamer, 1991).

In bovenstaande vergelijking is ervoor gekozen om de arbitraire grens tussen natuurlijk en aangerijkt te leggen op de bovengrens van het $2,5\varepsilon$ interval. In de publicatie waarin Leroy en Rousseuw (1986) de LQS methode presenteren stellen zij dat de factor 2,5 geschikt is om onderscheid te maken tussen de 'normale' data en de uitbijters. Dit argument, samen met het bovengenoemde 90% interval, hebben ons tot de keuze geleid voor een factor 2,5.

Met vergelijking 4.1 en de regressieparameters uit Tabel 3.2 (pagina 41) is voor alle elementen uitgerekend wat de aanrijking is in de bovengrond van de monsterlocaties uit het onderzoek van Van der Veer (2006). Dit levert per element een nieuwe verzameling aangerijkte concentraties op. Hiervan zijn in Tabel 4.1 de statistische kengetallen vermeld.

Tabel 4.1: Mate van aanrijking van geselecteerde elementen, eenheden in mg/kg. Voor de berekeningswijze, zie vergelijking 4.1. Gegeven zijn het minimum, de 25-percentiel (25p), de 50-percentiel (mediaan), de deviatie van de mediaan (als 'median absolute deviation' MAD), het 75-percentiel (p75), het maximum, het gemiddelde en de standaarddeviatie. De procentuele aanrijking is het percentage van de aangerijkte concentratie ten opzichte van het totaal, gegeven in percentages.

	minimum	25p	mediaan	MAD	75p	maximum	gemiddelde	standaard deviatie	procentuele aanrijking
As	-7,31	-2,58	-1,47	2,19	1,05	73,16	0,17	5,69	-
Ba	-444,73	-236,37	-107,98	55,10	-84,46	24,70	-160,28	104,61	-
Cd	-0,09	0,06	0,14	0,12	0,23	6,14	0,23	0,50	49
Cr	-48,57	-16,88	-12,65	6,79	-7,89	36,92	-12,78	9,29	-
Cu	-6,50	-1,34	2,64	6,71	7,83	67,47	5,09	10,03	22
Pb	-5,15	4,07	8,94	8,79	17,28	180,17	17,60	28,47	38
V	-19,71	-9,56	-5,93	6,98	-0,41	45,98	-3,63	9,80	-
Zn	-17,45	-2,42	8,85	20,06	25,90	680,64	20,10	57,38	18
Ni	-25,99	-8,25	-6,41	2,72	-4,60	9,17	-6,29	3,93	-
Sb	-0,26	0,00	0,12	0,20	0,30	3,54	0,24	0,42	21
Se	-2,00	-0,65	-0,41	0,26	-0,26	0,80	-0,47	0,36	-
Sn	-0,41	0,16	0,47	0,56	0,98	18,97	0,95	1,91	28

Uit Tabel 4.1 blijkt dat op basis van de mediaan Cd, Cu, Pb, Zn, Sb en Sn aangerijkt zijn (positieve waarden). Als de mediane aanrijking wordt uitgedrukt als een percentage van de actuele gemeten concentratie dan blijkt dat Cd en Pb relatief het meest aangerijkt zijn. Als de elementen in volgorde van afnemende aanrijking worden gezet dan volgt:

$Cd > Pb > Sn > Cu = Sb > Zn$

Door Spijker (2005) en Van der Veer (2006) is aangetoond dat bovenstaande elementen een duidelijke antropogene invloed kennen. Deze invloed komt door onder andere atmosferische depositie en het gebruik van meststoffen (Senessi, 1999; Ridgeway et al., 2003; Sing et al., 2001). Algemeen verondersteld wordt dat bijvoorbeeld Pb en Sb afkomstig zijn van atmosferische depositie terwijl Cd en Cu eerder uit (kunst)meststoffen afkomstig zijn.

Bij bovenstaande gegevens over de aanrijking moeten we nog wel een belangrijke kanttekening plaatsen. De gebruikte regressiemodellen waarop deze aanrijking is gebaseerd zijn de generieke modellen, dus één model voor alle Nederlandse bodemtypen. Het is mogelijk om tot een meer nauwkeurige schatting te komen als bodemtypespecifieke modellen worden gebruikt. Daarnaast is er bij de berekening van de aanrijking geen rekening gehouden met verschillen in dichtheid, dit is verder toegelicht in paragraaf 6.2.

5 Vergelijking met de gegevens van AW2000

Eén van de doelstellingen van deze studie was om na het voorstellen van een mogelijk alternatief voor een bodemtypecorrectie, dit alternatief ook toe te passen op de dataset van AW2000 om zo inzicht te krijgen in de consequenties van het alternatief. De gegevens van AW2000 hebben geleid tot 95-percentielen die als achtergrondwaarden zijn gebruikt bij het vaststellen van de Maximale Waarden uit het Besluit Bodemkwaliteit (Dirven-van Breemen et al., 2007; Lamé en Nieuwenhuis, 2006). De AW2000-gegevens zijn daarvoor eerst gestandaardiseerd met de huidige bodemtypecorrectie. Het invoeren van een alternatieve bodemtypecorrectie betekent in principe dat de achtergrondwaarden uit AW2000 aangepast moeten worden. Dit heeft weer consequenties voor de Maximale Waarden uit het Besluit Bodemkwaliteit. In dit hoofdstuk geven wij een eerste aanzet voor de berekening van de consequenties van een alternatieve bodemtypecorrectie met behulp van een geochemisch baselinemodel. We passen dit model toe op de AW2000-gegevens, we bespreken hoe dit zich verhoudt tot de achtergrondwaarden die nu op de AW2000-dataset zijn bepaald, en we bespreken tegen welke problemen wij zijn aangelopen.

5.1 Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel voor AW2000

In hoofdstuk 3 is al aangegeven dat het natuurlijk achtergrondwaardenmodel, gebaseerd op totaalconcentraties, gecorrigeerd moet worden voor het gebruik van lutum in plaats van aluminium en voor concentraties uit koningswaterbepalingen in plaats van totaalconcentraties. Er zijn datasets beschikbaar op basis waarvan deze correctiefactoren kunnen worden gekwantificeerd. We hebben dat in hoofdstuk 3 gedaan, maar voor de volledigheid van dit hoofdstuk herhalen we de essentie hier.

5.1.1 *Van lutum naar aluminium*

In de geochemische baselinemodellen zoals we die in de hoofdstukken 2 en 3 hebben afgeleid speelt aluminium (Al) een cruciale rol. Feitelijk komen de modellen neer op een kwantificering van de relatie tussen de totale concentratie aan sporenelementen en de totale concentratie van het hoofdelement Al. Gegevens over de totale concentratie Al ontbreken in de meeste milieukundige bodemdatasets en ook in de AW2000-dataset. We moeten daarom op zoek naar een alternatief voor de Al-concentratie. Het alternatief dat in de milieukundige bodembeoordelingen wordt gebruikt is het lutumgehalte; de bodemtypecorrectie is hiervan een bekend voorbeeld. In hoofdstuk 3 bleek uit de dataset waarin zowel Al als lutum bepaald zijn dat er een relatie is tussen de beide variabelen. Die relatie is weergegeven in Figuur 3.4 (pagina 43). Deze relatie vertoont veel variatie, het verdient daarom aanbeveling om deze relatie nader te onderzoeken en te kwantificeren met behulp van een grotere dataset.

5.1.2 *Van koningswaterontsluitingsgegevens naar totaalconcentraties*

Zoals in de vorige paragraaf al werd gemeld komen de geochemische baselinemodellen feitelijk neer op een kwantificering van de relatie tussen de totale concentratie aan sporenelementen en de totale concentratie van het hoofdelement Al. Nu ontbreken voor de sporenelementen in de meeste milieukundige bodemdatasets en ook in de AW2000-dataset gegevens over totaalconcentraties. In plaats daarvan zijn vrijwel altijd gegevens beschikbaar over concentraties in

koningswaterontsluitingen. Mol en Spijker (2007) tonen aan dat dit voor sommige sporenelementen (zoals bijvoorbeeld Pb en Ni) niet echt problematisch is, maar dat er ook een heel scala aan sporen- en hoofdelementen is waarvoor het wel degelijk behoorlijk veel uitmaakt (bijvoorbeeld Zr, Cr, Al, Fe).

In hoofdstuk 3 bleek uit Figuur 3.5 (pagina 46) dat de extractie-efficiëntie van koningswater afhankelijk kan zijn van de mate van aanrijking. Aangerijkte monsters blijken een hogere opbrengst te hebben. Deze hogere extractie-efficiëntie bij beïnvloede monsters kan leiden tot een overschatting van de natuurlijke achtergrond. Dit wordt verderop nog toegelicht.

5.1.3 *Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel en de AW2000-data*

We hebben de correctievergelijkingen uit paragraaf 3.6 gebruikt om de natuurlijke achtergrondwaardenmodellen (geochemische baselinemodellen) zoals ze zijn bepaald in hoofdstuk 3 om te rekenen naar modellen op basis van lutum en sporenelementconcentraties in koningswaterontsluitingen. Deze modellen zijn vergeleken met de gegevens uit AW2000. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 5.1.

Figuur 5.1 laat voor de geselecteerde elementen (concentraties in koningswater) de relatie met lutum zien. In de deelfiguren zijn ook de regressielijnen van het natuurlijk achtergrondwaardenmodel getekend (met de bandbreedte). Uit de figuur blijkt dat het natuurlijk achtergrondwaardenmodel voor Cu, Ni, Pb, en Zn een overschatting geeft van de concentraties in de ondergrondmonsters van de AW2000-dataset, de lijnen liggen boven de groene punten in der figuur. De richtingscoëfficiënten van de lijnen komen wel overeen met de richting van de puntenwolken.

5.1.4 *Verschillende relaties in A-horizont en C-horizont*

Een belangrijk verschil tussen de A- en de C-horizont is dat de A-horizont meestal wel beïnvloed is door depositie van zware metalen, terwijl de C-horizont hierdoor nog niet is beïnvloed. De belasting van de A-horizont leidt niet alleen tot hogere concentraties, maar meestal ook tot een andere speciatie van de aangerijkte elementen. Ze bezitten in de aangerijkte horizont een andere chemische vorm dan in de niet-aangerijkte horizont, meestal een beter beschikbare vorm. In hoofdstuk 3 bleek dit uit de figuur voor Sb (Figuur 3.5, pagina 46). In dit figuur is te zien dat de opbrengst van een koningswater-extractie afhankelijk is van de binding van een element aan de bodemmatrix. De koningswater-extractie zal daarom vermoedelijk voor monsters uit de A-horizont relatief hogere concentraties opleveren dan voor de (niet beïnvloede) C-horizont.

Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel is afgeleid op basis van de C-horizont, terwijl de correctievergelijkingen voor de totaalconcentraties en concentraties in koningswater zijn bepaald voor monsters uit de A-horizont. Omdat de A-horizont voor bepaalde elementen is aangerijkt, zullen de concentraties in koningswater in deze monsters hoog zijn vergeleken met die in de C-horizont. Dit kan de overschatting verklaren die we zien in Figuur 5.1, althans voor de aangerijkte elementen. Voor elementen die niet zijn aangerijkt, zou de correctiefactor wel een juiste schatting moeten geven.

5.1.5 *Extractie-efficiëntie van koningswater*

Uit Figuur 5.1 blijkt dat er overschatting plaatsvindt voor de aangerijkte elementen Cu, Pb, Sn en Zn, maar ook voor het element Ni, dat in de Nederlandse bodem niet of nauwelijks is aangerijkt (Mol en Spijker, 2007; Van der Veer, 2006; Spijker, 2005). Het model voor V lijkt geen of slechts een zeer geringe overschatting van de ondergrondconcentraties te geven. Voor de overschatting

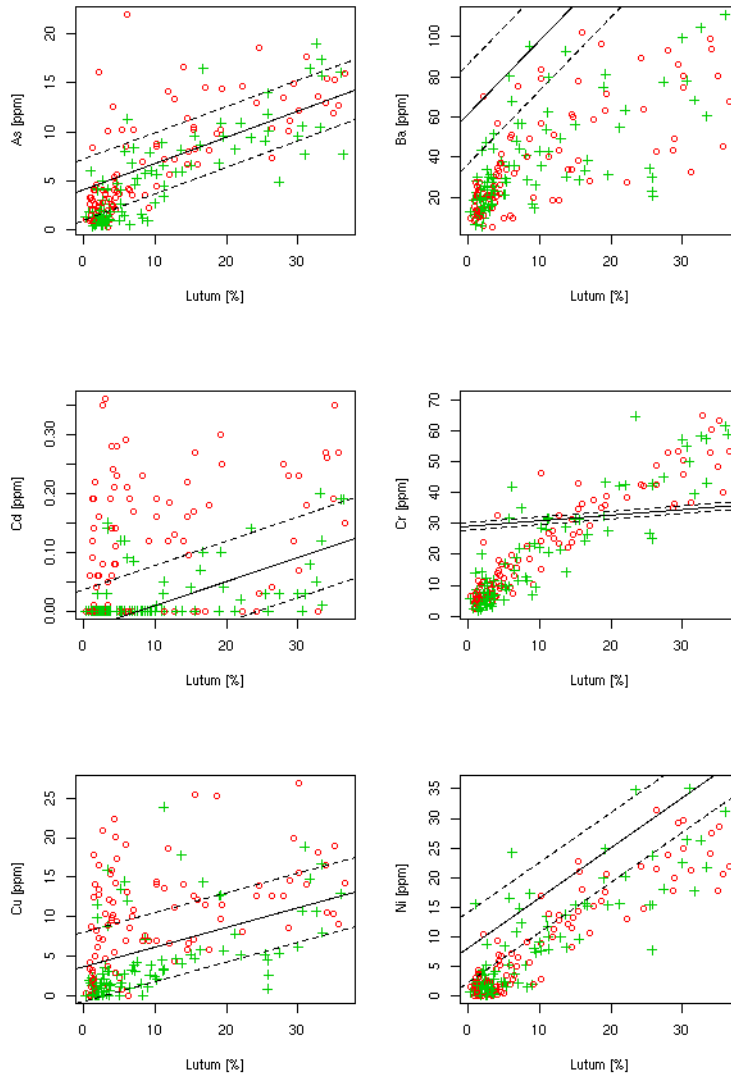
van Cu, Pb en Zn hebben we hiervoor een verklaring gegeven. We weten niet waarom ook Ni wordt overschat. Een mogelijke verklaring zou kunnen liggen in de extractie-efficiëntie van koningswater. Het is algemeen bekend dat kleine variaties in de methodiek van de koningswater-extractie kunnen leiden tot significante verschillen in de uitkomst. Mogelijk dat de overschatting van Ni is veroorzaakt door verschillen tussen laboratoria. Als dat zo is dan zal dit ongetwijfeld ook invloed hebben op de overige elementen.

De modellen voor Cr en Ba wijken sterk af van de relaties in de AW2000-gegevens, dit wordt voornamelijk veroorzaakt doordat deze elementen met koningswater niet goed bepaald kunnen worden. Voor deze twee elementen is het werkelijke gehalte circa een factor 2-4 hoger dan wat er met een koningswaterontsluiting wordt gemeten. Daarnaast bestaat er in de gebruikte dataset geen goede relatie tussen de totaalconcentratie van Cr en de concentratie gemeten met koningswater.

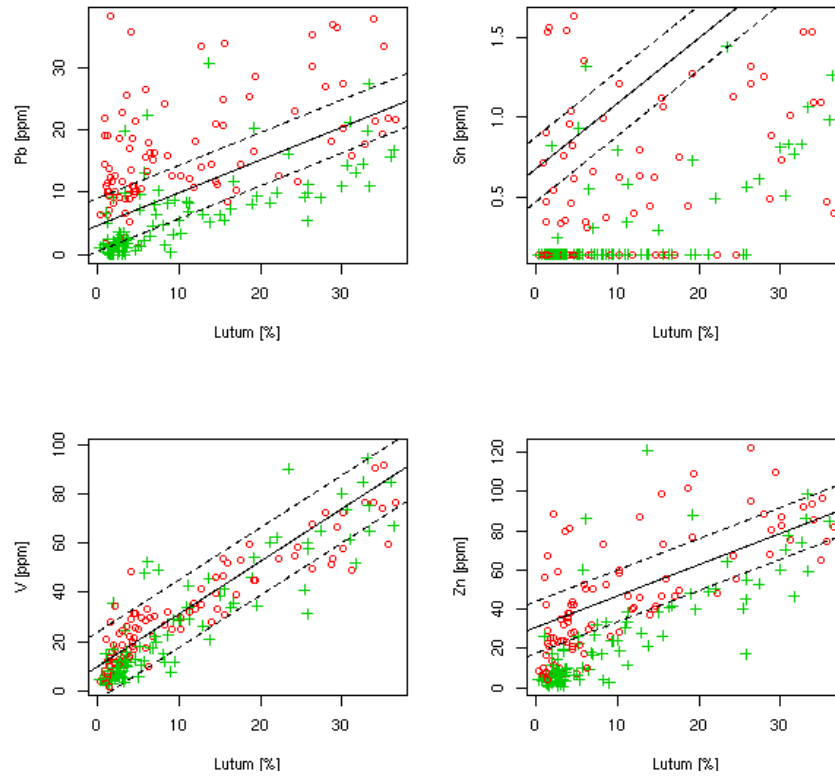
5.2 Conclusie en aanbeveling

Ofschoon het goed mogelijk is om correctiefactoren op te stellen om totaal-gehalten te corrigeren naar koningswater-extracties (en Al naar lutum) zijn er hierbij nog veel onzekerheden. Om verschillende redenen vinden we deze onzekerheden nog te groot om deze correctiefactoren ook echt door te voeren in het bodembeleid. Ten eerste zijn de datasets waarop de correctie-vergelijkingen zijn gebaseerd (zie Tabel 3.3, pagina 45) beperkt van omvang. Ten tweede zijn ze beperkt tot de A-horizont. En ten derde lijken er verschillen te ontstaan door verschillen in de extractie-efficiëntie van de koningswaterontsluiting in verschillende laboratoria. Al met al vinden wij dit een onvoldoende solide basis voor het toepassen van de alternatieve bodemtypecorrectie op de AW2000-data en het op basis daarvan afleiden van nieuwe normen of Maximale Waarden.

Dit betekent ook dat we de consequenties van een alternatieve bodemtypecorrectie op basis van het natuurlijk achtergrondwaardenmodel nog niet goed hebben kunnen doorrekenen. Daarvoor is het nodig om te beschikken over een uitgebreidere dataset waarin zowel Al als lutum zijn gemeten, alsook koningswaterontsluitingen en totaalbepalingen met behulp van XRF en/of HF-ontsluiting.



Figuur 5.8: Vergelijking van het voor koningswater en lutum gecorrigeerde natuurlijk achtergrondwaardenmodel met de gegevens van AW2000. Het model is gebaseerd op de AW2000-data, waarin eerst de lutumgehalten zijn omgerekend naar Al-gehalten en de koningswaterontsluitingsdata zijn omgerekend naar totaalconcentraties (XRF). Dit is gedaan met de regressievergelijkingen uit hoofdstuk 3. Groene plusjes zijn ondergrondmonsters, rode bolletjes zijn bovengrondmonsters.



Figuur 5.1 Vervolg: Vergelijking van het natuurlijk achtergrondwaardenmodel met de gegevens van AW2000.

6 De rol van het organischestofgehalte

In hoofdstuk 3 hebben we een model gepresenteerd voor de schatting van de natuurlijke achtergrondconcentratie. In dit rapport stellen wij die methodiek voor als mogelijke methode voor de bodemtypecorrectie. Het grootste verschil met de huidige bodemtypecorrectie is dat de nieuw voorgestelde methode uitsluitend is gebaseerd op de variatie van het kleigehalte of de Al_2O_3 concentratie. Het organischestofgehalte is geen onderdeel van de nieuw voorgestelde methodiek.

In de huidige bodemtypecorrectie is voor verschillende elementen het organischestofgehalte (afgekort OM) in de bodem een regressieparameter. Het organischestofgehalte van de bodem is een parameter waarvan, om verschillende redenen, een relatie met natuurlijke metaalgehalten verwacht kan worden. Bekend is de bindingscapaciteit van gedissocieerde carboxyl- (R-COOH) en hydroxylgroepen (R-OH) van het organisch materiaal voor positief geladen metaalionen (kationen). Daarnaast kan ook chelaatvorming optreden, waarbij metaalionen geïncorporeerd raken in het organisch materiaal. Kationen kunnen ook fungeren als brug tussen negatief geladen groepen van het organisch materiaal en negatief geladen kleimineralen, waarbij zogenaamde organo-klei-complexen ontstaan. Welke relatie er tussen organisch stofgehalte en elementgehalten bestaat op het niveau van achtergrondwaarden, zullen we aan de hand van meetgegevens uit het onderzoek van Van der Veer (2006) toelichten.

Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel uit hoofdstuk 3 beschrijft de variatie van de concentraties van diverse elementen in de bodem zoals deze door geogene processen is veroorzaakt. Dit zijn processen zoals vertering, transport en depositie van (bodem)materiaal. De variatie in element concentraties wordt voornamelijk verklaard doordat de variatie in Al_2O_3 concentratie, het organischestofgehalte speelt hierin een marginale rol en deze rol kan voor de meeste bodemtypes verwaarloosd worden. Uitzonderingen zijn veenbodems, hierin spelen naast geogene processen ook nog biogene processen. De rol van het organische stof is in veenbodems van veel groter belang dan in de overige bodems.

In dit hoofdstuk gaan we in op de variatie van OM in de bodem en tonen we aan dat het organischestofgehalte voor zand- en kleibodems een verwaarloosbare rol speelt in deze variatie van de natuurlijke achtergrondconcentraties. Daarnaast geven we aan welke rol organische stof in veenbodems kan spelen.

6.1 Natuurlijke variatie van organische stof in klei en zandbodems

Er lijkt een relatie te bestaan tussen het organischestofgehalte en de natuurlijke aanrijking van bepaalde elementen in niet antropogeen beïnvloede sedimentaire afzettingen. Van der Veer (2006; hoofdstuk 7) heeft dit beschreven voor een verzameling ondergrondmonsters ($n = 134$, diepte 100-120 cm) uit estuariene en mariene afzettingen in Nederland. De sedimenten variëren van lichte zavel tot matig zware klei (8-50% kleifractie). Omdat zandige sedimenten een te laag OM gehalte vertonen zijn deze door Van der Veer niet meegenomen in de analyse. Ook veenlagen of fluviaatiele afzettingen werden niet meegenomen. Het OM-gehalte in de monsters varieerde van 0,5 tot 21,3%. Dit OM-gehalte lijkt uit twee fracties te bestaan. Er is een minimum-fractie OM aan te wijzen die gecorreleerd is met het aluminium gehalte. Het Al-gehalte is zelf weer gecorreleerd aan

het klei-gehalte. De tweede fractie OM wordt gevonden in OM-rijkere monsters. In deze OM-aangerijkte monsters blijkt de relatie met Al-gehalte minder te worden naarmate het OM-gehalte toeneemt.

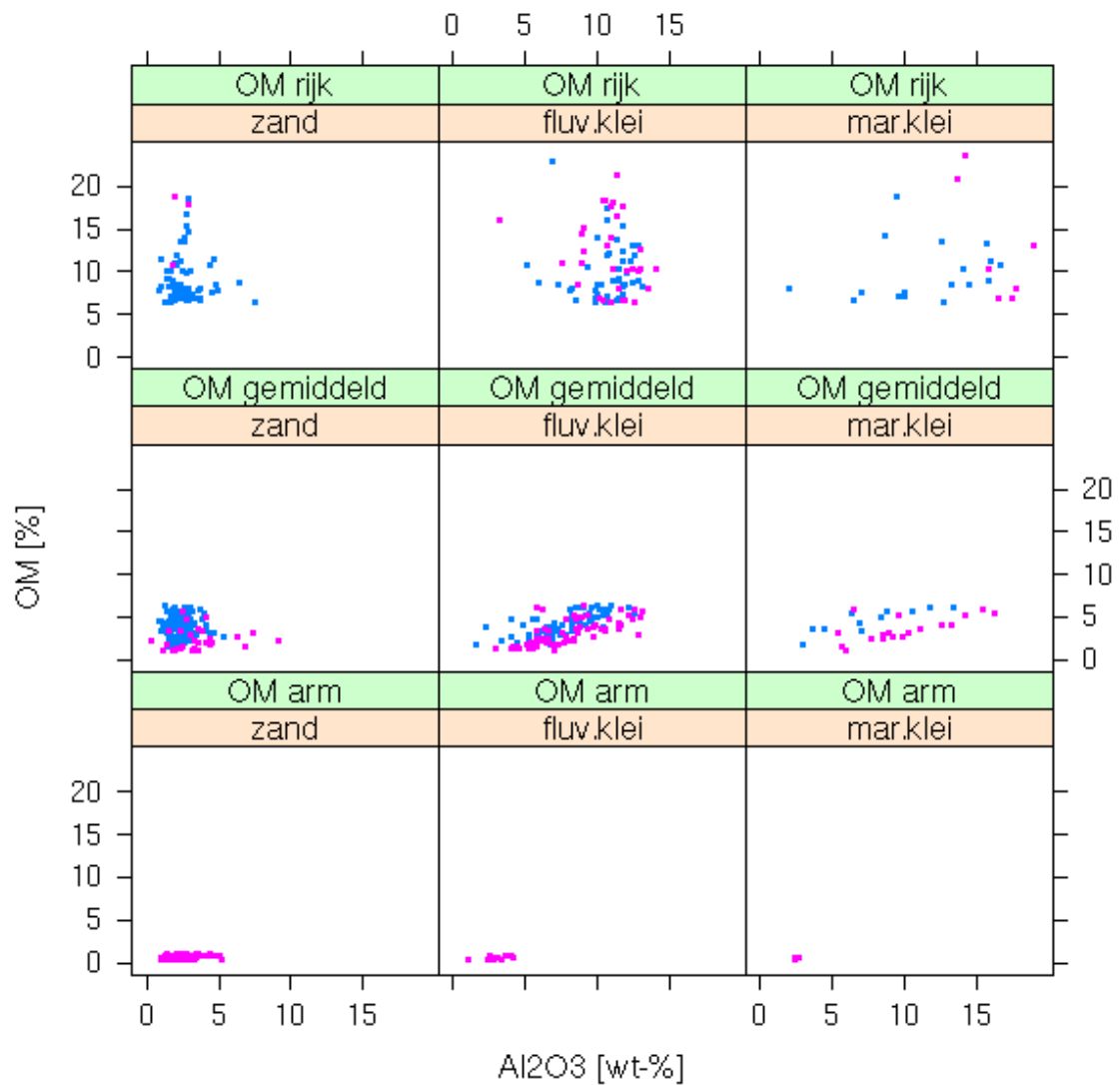
De relatie tussen de fractie OM en het Al-gehalte in de minimum OM-fractie wordt deels verklaard in Bock en Mayer (2000). Zij hebben uiteengezet dat voor sedimenten van een continentaal plat (zoals de Nederlandse formatie van Naarden¹) organische stof geassocieerd kan zijn met de fijnste fractie van aluminiumsilicaten. Met andere woorden, in de kleibodems komt een deel van het organische stof voor als een organo-klei-agregaat, een natuurlijke associatie tussen klei en organische stof. Bock en Mayer (2000) stellen ook dat het organischestofgehalte in de organo-klei-agregaten niet beschikbaar is voor verdere (microbiologische) afbraak. Omdat er in de bovengrond van Nederland altijd wel enig organische stof voorkomt redeneert Van der Veer (2006) dat de organo-kleifractie in de Nederlandse mariene sedimenten (de huidige zeekleigronden) al een onderdeel van het verweringsmateriaal waren voordat sedimentatie plaatsvond. De organo-klei-agregaten zijn dus als onderdeel van het sedimentmateriaal getransporteerd van elders.

Uit bovenstaande volgt dat een deel van het organische stof in de bodem afkomstig is van geogene processen en niet van biologische processen. Als de hypothese van Bock en Mayer (2000) correct is dan zal dit organisch materiaal ook niet verder degraderen.

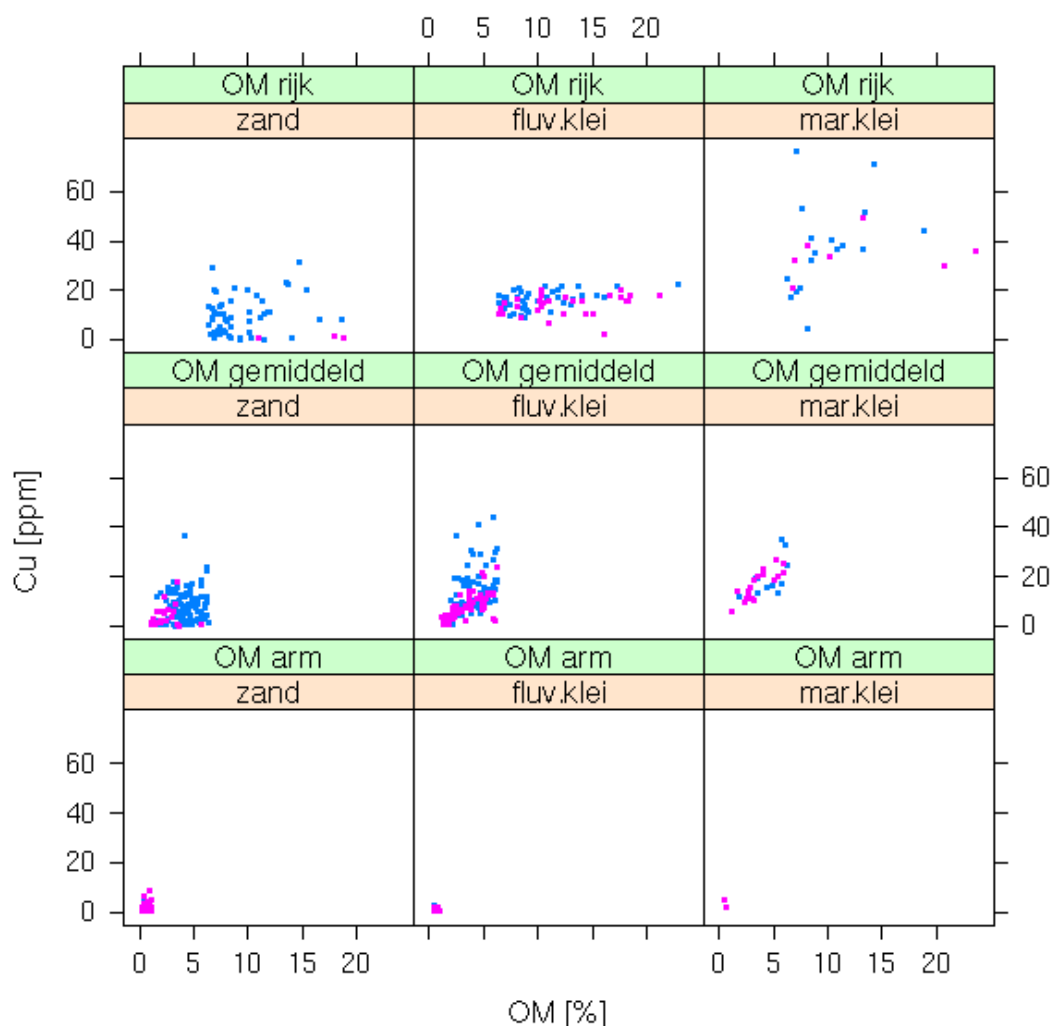
Om de rol van het organische stofgehalte inzichtelijk maken hebben we op basis van de data van Van der Veer (2006, hoofdstuk 7) zelf een korte studie uitgevoerd. Hierbij is onderzocht welke relaties er bestaan tussen het organischestofgehalte en Al_2O_3 en tussen het organischestofgehalte en enkele metalen. In tegenstelling tot Van der Veer hebben wij ook de zandgronden bij deze vergelijking betrokken.

In Figuur 6.1 is de relatie tussen Al_2O_3 en organisch materiaal (OM) getoond in de ondergrond voor drie verschillende bodemtypen en drie verschillende klassen van organischestofgehalte. We hebben gekozen voor de ondergrond omdat we veronderstellen dat daar de invloed van biogeen organisch materiaal het kleinst is. Voor de bodemtypen zijn zand, fluviaatiele en mariene klei gekozen. De OM-klassen zijn gebaseerd op de kwartielen van de statistische verdeling van de OM gehalten, 'OM-arm' zijn de gehalten uit het eerste kwartiel ($<1\%$, $n=161$), OM gemiddeld zijn de gehalten uit het tweede en derde kwartiel ($1\% < OM < 6,3\%$, $n=320$) en OM-rijk zijn de monsters uit het vierde kwartiel ($OM > 6,3\%$, $n=161$). Uit Figuur 6.1 blijkt dat voor de klassen OM-arm en OM gemiddeld in de kleigronden weinig correlatie bestaat. Voor de zandgronden en de OM-rijke gronden is er zo goed als geen verband tussen het organischestofgehalte en kleigehalte.

¹ Voorheen de Westland Formatie



Figuur 6.1: Relatie tussen Al₂O₃ en organischestofgehalte (OM) voor 3 bodemtypen en 3 OM-klassen. Voor uitleg, zie tekst.



Figuur 6.2: Relatie tussen concentratie Cu en organischestofgehalte (OM) voor 3 bodemtypen en 3 OM-klassen. Voor uitleg, zie tekst. De paarse punten zijn ondergrondmonsters, de blauwe punten zijn bovengrondmonsters.

Figuur 6.2 laat het verband tussen de concentratie Cu en het organischestofgehalte zien, weer voor dezelfde OM-klassen en grondsoorten als Figuur 6.1. In Figuur 6.2 zijn ook de bovengrondconcentraties weergegeven. Uit het figuur blijkt dat in de kleigronden met een gemiddeld OM-gehalte er wel sprake is van enige correlatie tussen OM en Cu, voor de overigen bodem- en OM-klassen is deze relatie niet aanwezig. Wat ook opvalt is dat voor OM rijke mariene klei er duidelijk sprake is van een aangerijkte ondergrond. Het mechanisme achter deze aanrijking is nog niet goed begrepen maar Van der Veer (2006) laat zien dat dit mogelijk veroorzaakt kan worden door Cu in biota.

Uit bovenstaande concluderen wij dat de relatie tussen het organischestofgehalte en de metaalconcentratie is gerelateerd aan de relatie tussen OM en het kleigehalte. Wij zien daarom het

organischestofgehalte in zand- en kleibodems niet als een aparte verklarende parameter voor de natuurlijke achtergrondconcentratie of voor de variatie tussen bodems.

6.1.1 *Bivariate lineaire regressie met de concentratie Al_2O_3 en organischestofgehalte.*

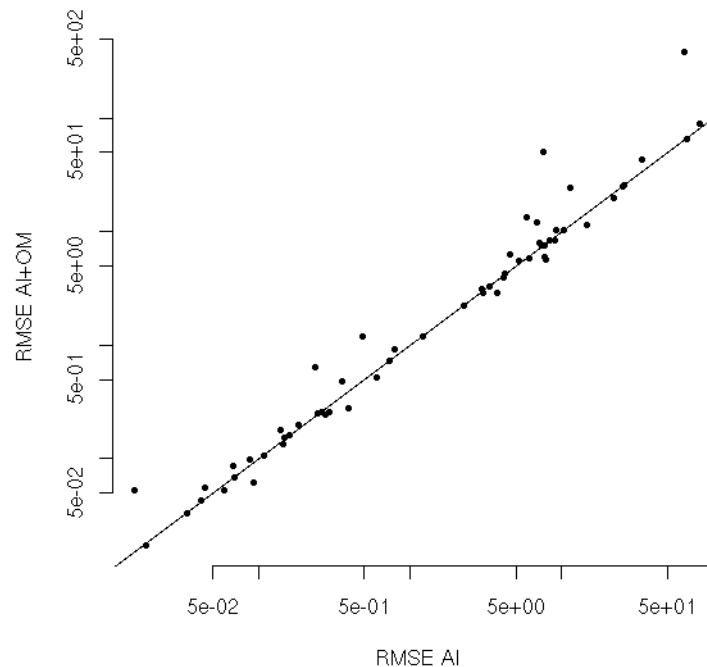
In de vorige paragraaf hebben we laten zien dat de geogene relatie van organische stof en concentraties sporenelementen, voor zover aanwezig, voornamelijk is gebaseerd op een relatie met het kleigehalte. Wij hebben in de inleiding van dit hoofdstuk gesteld dat de rol van het organische stof in de schatting van de natuurlijke achtergrondconcentratie verwaarloosbaar is. Om met name de laatste stelling te onderbouwen hebben we ook een natuurlijk achtergrondwaardenmodel opgesteld op basis van Al_2O_3 en organischestofgehalte. In formule:

$$(6.1) C_{me} = Al_2O_3 \cdot b_1 + OM \cdot b_2 + b_3 + \varepsilon$$

Deze formule is gelijk aan de formule 3.1 in hoofdstuk 3, zij het dat in deze formule het organischestofgehalte (OM) is toegevoegd als extra parameter. De variabelen b_1 , b_2 , en b_3 zijn de regressieparameters. De uitkomsten van dit model zullen we vergelijken met de de uitkomsten van het model uit hoofdstuk 3.

Een maat voor de nauwkeurigheid van de schatting van een regressiemodel is de afwijking tussen het regressiemodel (de schatting) en de werkelijke waarden, weergegeven als de som van de kwadraten van de verschillen tussen schatting en werkelijke waarde, de zogenaamde *root mean square error* of RMSE. Een lagere RMSE betekent een nauwkeurigere schatting.

Figuur 6.3 laat de RMSE zien voor het natuurlijk achtergrondwaardenmodel uit hoofdstuk 3 uitgezet tegen de RMSE van het bivariate model met Al_2O_3 en OM. De lijn in de figuur toont de 1:1 lijn. Ieder punt in de grafiek stelt een regressiemodel voor, zowel de generieke modellen (alle bodemtypes samengenomen) als de modellen voor de afzonderlijke bodemtypes zijn meegenomen. Het is direct zichtbaar dat de meeste punten dicht bij de 1:1 lijn liggen, er ligt zelfs een aantal punten boven de lijn. Dit betekent dat voor deze punten de RMSE van het bivariate model hoger is dan die voor het natuurlijk achtergrondwaardenmodel en dus het bivariate model een grotere fout in de schatting heeft. Als de RMSE's van de beide modellen met elkaar worden vergeleken, dan zijn er statistisch geen significante verschillen. Het toevoegen van het organische- stofgehalte draagt dus niet bij aan een verbeterde schatting van het model.



Figuur 6.3: De RMSE van het natuurlijk achtergrondwaardenmodel (RMSE AI) uitgezet tegen de RMSE van het bivariate model met zowel AI als OM (RMSE AI+OM). Voor uitleg, zie tekst.

6.2 De rol van het organischestofgehalte en de dichtheid van de bodem

Het gehalte aan organische stof in een bodem heeft invloed op de dichtheid van de grond. Locher en De Bakker berekenen dat de dichtheid van de vaste fase van de grond kan variëren van circa 2650 kg.m^{-3} voor een grond die volledig uit minerale delen bestaat, tot 1470 kg.m^{-3} bij een grond die volledig uit organische stof bestaat (Locher en De Bakker, 1990). Opgemerkt moet worden dat hierin de invloed van de volumefractie aan poriën nog niet is betrokken. De invloed van het organischestofgehalte op metaalgehalten via de dichtheid van de bodem is een indirecte relatie. Deze relatie speelt alleen in het geval van aanrijking via depositie, dus voor bovengrondmonsters. De hypothese is als volgt:

Beschouw twee even grote arealen grond. De ene grond heeft een hoog OM-gehalte, de andere een laag OM-gehalte. Het oppervlak van deze twee arealen (dat voor depositie beschikbaar is) is gelijk. Als we bij beide arealen een even grote dikte beschouwen is ook hun volume gelijk. Gronden met een hoger OM-gehalte hebben een lagere dichtheid. Wanneer twee gelijke volumes

aan grond worden vergeleken, heeft het volume grond met een hoger OM-gehalte dus een kleinere massa. Stel dat er een gelijke depositiebijdrage op beide oppervlaktes plaatsvindt van een gegeven element. Wanneer in beide gronden elementconcentraties worden gemeten en uitgedrukt in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vaste delen, zijn de concentraties hoger in de grond met hoog OM-gehalte. Immers, daar is de dichtheid lager, er is minder massa aanwezig, maar de toegevoegde hoeveelheid metaal door depositie is gelijk.

Er zijn echter momenteel geen meetgegevens beschikbaar waarmee de grootte van dit effect geverifieerd kan worden. Er wordt nogmaals opgemerkt dat het effect niet speelt in ondergrondmonsters omdat elementconcentraties daar niet door depositie beïnvloed zijn.

Voor een nieuwe bodemtypecorrectie of een natuurlijk achtergrondwaardenmodel is het niet noodzakelijk om rekening te houden met de dichtheid. In onze studie hebben wij dan ook geen correcties voor dichtheid toegepast. Als er inzicht verkregen moet worden in de mate van aanrijking dan moet overwogen worden of een correctie voor dichtheid van toepassing moet zijn.

6.3 Beschikbaarheid

In de toegevoegd-risicobenadering zoals die tot dusver is gebruikt, wordt de metaalfraction C_b (het achtergrondgehalte) in zijn geheel als niet beschikbaar voor bodemorganismen beschouwd. In dit stadium van het onderzoek wordt deze aanname niet gewijzigd. Het invoegen van een beschikbaarheidscorrectie voor het niet antropogeen beïnvloede deel maakt op dit moment geen deel uit van de onderzoeksvraag. Bovendien zijn er te weinig gegevens voorhanden om een betrouwbare beschikbaarheidscorrectie te ontwikkelen. Daarmee wordt ook de rol die het organisch stofgehalte in de ondergrond heeft in relatie tot de beschikbaarheid buiten beschouwing gelaten. In de huidige toegevoegd-risicobenadering wordt wel gecorrigeerd voor de natuurlijke variatie van metaalgehalten (op het niveau van achtergrondgehalte) middels de bodemtypecorrectie, maar dit is geen correctie voor beschikbaarheid.

Ook in het *added* (toegevoegd) gedeelte van een MTR (dit is het MTT) wordt geen beschikbaarheidscorrectie toegepast, dit gedeelte wordt geacht volledig beschikbaar te zijn (zie hoofdstuk 7). De natuurlijke variatie van metaalgehalten in dit toegevoegd gedeelte wordt wel gecorrigeerd middels de bodemtypecorrectie, maar dit is geen correctie voor beschikbaarheid.

6.4 Organische contaminanten

Voor organische contaminanten waar de toegevoegd-risicobenadering niet wordt gebruikt, is de methodiek anders. Het organischestofgehalte wordt geacht verklarend te zijn voor de bindingscapaciteit van een bodem voor de organische contaminant (tenzij is aangetoond dat deze relatie niet opgaat). In omrekening betekent dit dat gronden met hogere OM-gehalten een hogere hoeveelheid van de organische contaminant mogen bevatten dan gronden met lagere OM-gehalten.

Bij de afleiding van milieurisicogrenzen (bijvoorbeeld een MTR) worden toxiciteitsresultaten met organische verbindingen omgerekend naar een gehalte in Nederlandse standaardbodem, die 10% organische stof (of 5,88% organisch koolstof) bevat. De uiteindelijke milieurisicogrens wordt ook uitgedrukt in de Nederlandse standaardbodem. Een veldlocatie waar dit MTR moet worden

gebruikt, kan meer of minder organisch (kool)stof bevatten, het MTR wordt dan gecorrigeerd naar het OM (of OC) gehalte van de veldlocatie.

7 De rol van achtergrondwaarden in relatie tot risico's

De aanleiding tot en mogelijkheden van de toegevoegd-risicobenadering zijn helder uitgewerkt in Peijnenburg et al. (1996), Struijs et al. (1997) en Crommentuijn et al. (1997). De beschrijving in de onderstaande paragraaf is dan ook volledig op bovenstaande rapportages gebaseerd en is daarvan een beknopte weergave.

7.1 Aanleiding tot ontwikkelen van de toegevoegd- risicobenadering

Bij de afleiding van milieurisicogrenzen² worden gegevens uit toxiciteitsexperimenten, uitgevoerd in het laboratorium, gebruikt om een concentratie af te leiden waarbij een gering of verwaarloosbaar negatief effect te verwachten is op organismen die in een gegeven milieucompartiment (in casu bodem) leven. Wanneer dit voor metalen wordt gedaan, kan dat resulteren in een milieurisicogrens die onder de natuurlijke achtergrondconcentratie ligt. Als belangrijkste oorzaak werd door Peijnenburg et al. (1996) aangemerkt: het verschil in biobeschikbaarheid tussen een metaalconcentratie zoals toegevoegd in een laboratoriumexperiment en een metaalconcentratie die in een veldbodem aanwezig is. Onder veldomstandigheden wordt een lagere beschikbaarheid verwacht. De concentratie in het veld werd verder onderscheiden in een van nature aanwezig deel (natuurlijk achtergrondgehalte) en een antropogeen bepaald deel, elk met een verschillende beschikbaarheid van het betreffende metaal.

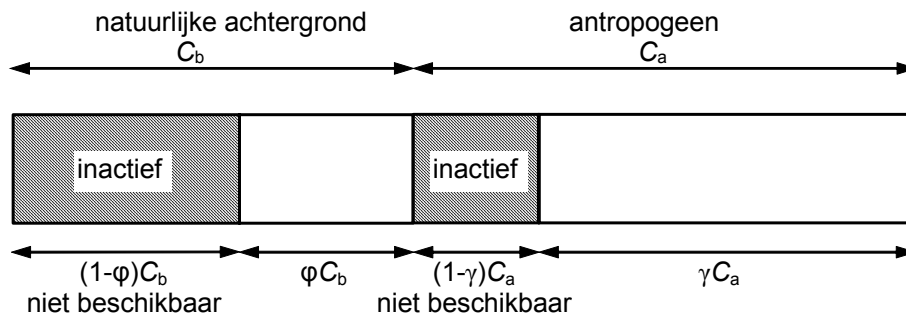
7.2 Toegevoegd- risicobenadering - onderbouwing

De tweedeling van de totale metaalconcentratie in een veldbodem is geïllustreerd in Figuur 7.1. Ook is in de figuur schematisch weergegeven dat de twee onderscheiden concentraties (achtergrond en antropogeen) een verschillende beschikbaarheid (kunnen) hebben. Er zijn slechts twee fracties mogelijk gesteld: een beschikbaar deel en een niet beschikbaar deel. De fractie beschikbaar metaal wordt aangeduid met φ voor het achtergrondgehalte en met γ voor het antropogeen gehalte. Het gedeelte van de concentratie dat niet beschikbaar is wordt in elk van beide concentratiedelen aangeduid met respectievelijk $1 - \varphi$ en $1 - \gamma$. In de toegevoegd-
risicobenadering wordt voorts aangenomen dat alleen het beschikbare deel van een metaalconcentratie, kan leiden tot effecten op bodemorganismen. In Figuur 7.1 is dat de som van φC_b en γC_a .

De figuur moet gezien worden als een versimpelde weergave van de realiteit. Zo moet opgemerkt worden dat het aspect van veroudering (ageing) van grond in het antropogene bepaalde deel vaak

² Een milieurisicogrens is een getalsmatig voorstel voor een milieukwaliteitsnorm. Wordt een milieurisicogrens vastgesteld door de interdepartementale Stuurgroep Stoffen, dan is er sprake van een milieukwaliteitsnorm.

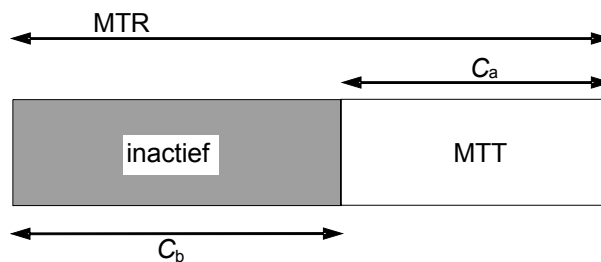
met zich meebrengt dat de beschikbaarheid van metalen afneemt. In de natuurlijke fractie neemt de beschikbaarheid van metalen juist toe als gevolg van verwerking.



Figuur 7.1: Illustratie van verschillen in beschikbaarheid in het natuurlijk achtergrondgehalte en het antropogene concentratiedeel (gecteerd uit Peijnenburg et al. (1996).

C_b = natuurlijke achtergrondconcentratie, C_a = antropogeen bepaalde toevoeging.

Door de auteurs werd gesteld dat de beschikbaarheid van metalen in het natuurlijk achtergrondgehalte laag is. Er werd daarom een standaard-beschikbaarheid van nul aangenomen voor het natuurlijk achtergrondgehalte ($\varphi = 0$). Hieruit volgt dat alleen de fractie γC_a een effect kan veroorzaken op bodemorganismen. In het gebruik voor normstelling wordt een verder vereenvoudigde benadering toegepast zoals weergegeven in Figuur 7.2. Hierin is te zien dat voor het toegevoegd gedeelte een volledige beschikbaarheid wordt aangenomen ($\gamma = 1$), hetgeen gezien kan worden als een conservatieve (*worst-case*) benadering wanneer is verondersteld dat C_b niet bijdraagt aan de 'beschikbare' concentratie.



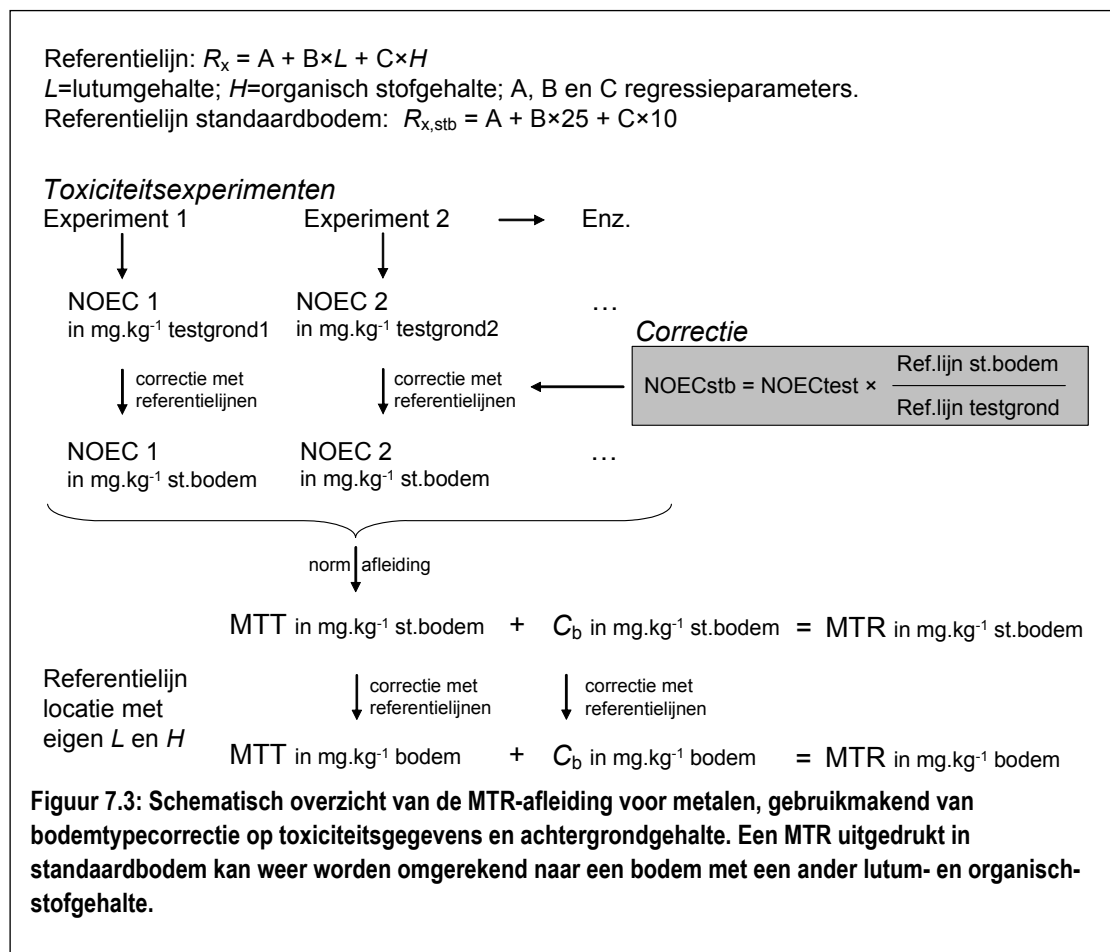
Figuur 7.2: Illustratie van de procedure voor het afleiden van MTRs voor metalen (gecteerd uit Peijnenburg et al. (1996). MTR = maximaal toelaatbaar risiconiveau, MTT is maximaal toelaatbare toevoeging

De grootte van het MTT wordt afgeleid uit toxiciteitsexperimenten, waarin de toegevoegde concentratie metaal volledig beschikbaar wordt geacht voor testorganismen. Het MTR, een

milieukwaliteitsnorm², is de som van C_b en MTT. Tot zover de citatie uit de rapporten en publicatie die aan het begin van paragraaf 7.1 zijn genoemd.

7.2.1 Bodemtypecorrectie

Voor veel metalen zijn hun natuurlijke gehalten in bodems gerelateerd aan bodemeigenschappen, zoals bijvoorbeeld bodemtype, of meer specifieke parameters zoals bijvoorbeeld lutumgehalte. Zie hoofdstuk 3 voor meer detail. Omdat een milieukwaliteitsnorm een generieke norm is, kan het wenselijk zijn deze variatie in metaalgehalte in de norm mee te nemen. Immers, wanneer één vaste natuurlijke achtergrondconcentratie voor de gehele Nederlandse bodem gehanteerd zou worden, zou dit voor gebieden met van nature lage concentraties van een gegeven metaal kunnen betekenen dat de gekozen vaste waarde al tot overschrijding leidt. Het relateren van natuurlijke gehalten aan bodemeigenschappen is in de normstelling voor metalen in het verleden gebeurd middels de zogenaamde bodemtypecorrectie, waarvan de principes in de volgende paragraaf kort worden beschreven. Met bodemtypen wordt hier bedoeld: bodems met variërend lutum- en organischestofgehalte; deze ‘bodemtypen’ komen niet per se overeen met bodemtypen zoals vermeld op de Nederlandse bodemkaart.



Van eind jaren zeventig tot begin jaren negentig zijn door verschillende onderzoekers concentraties anorganische elementen bepaald in bodemmonsters, genomen in relatief onbelaste gebieden (zie hoofdstuk 2). De variatie in gemeten concentraties (van een bepaald metaal) tussen de verschillende bodems werd verklaard met behulp van twee bodemparameters: organische-stofgehalte (H) en lutumgehalte (L). Deze twee bodemparameters werden samen verantwoordelijk gehouden voor de bindingscapaciteit van bodems voor metalen. Per metaal werd een lineaire regressielijn afgeleid waarin één of twee variabelen (H en/of L) aanwezig zijn. In eerste instantie werden de regressielijnen (=bodemtypecorrectie) voor de definitie van de zogenaamde 'referentiewaarden bodem' gebruikt en voor het eerst gepresenteerd in de Milieuprogramma Voortgangsrapportage 1988-1991 (VROM, 1987). De referentiewaarden moesten worden afgeleid als natuurlijk 'nulpunt' voor de kwaliteit van de Nederlandse bodems, en omdat de natuurlijke gehalten van de stoffen kunnen verschillen in afhankelijkheid van bodemtypen hadden de referentiewaarden de vorm van functies.

De regressielijnen werden referentielijnen genoemd. Het gebruik van referentielijnen voor metalen is later ook ingevoerd in het INS kader³ (toen nog: integrale normstelling stoffen). Met behulp van de regressielijn werd voor een metaal de achtergrondconcentratie (C_b) in Nederlandse standaardbodem (H= 10%, L= 25%) uitgerekend. Uit Figuur 7.2 blijkt dat bij de C_b het MTT moet worden opgeteld om tot het MTR te komen. Figuur 7.3 laat schematisch zien hoe het MTR wordt afgeleid. Eerst wordt het MTT afgeleid uit toxiciteitsgegevens, bij voorkeur (dit is indien aanwezig) van het betreffende metaal voor terrestrische organismen. Om de optelling $C_b + MTT$ mogelijk te maken is –methodologisch– besloten om de metaalconcentraties die voor afleiding van het MTT werden gebruikt (dus metaalconcentraties uit een laboratoriumexperiment), ook om te rekenen naar standaardbodem met behulp van de referentielijn. Zodoende werden twee metaalconcentraties verkregen, uitgedrukt in standaardbodem, die samen een norm in standaardbodem vertegenwoordigen. Deze norm kan dan desgewenst worden omgerekend naar de condities van een bodem ('locatiespecifiek') waar de norm gebruikt moet worden, bijvoorbeeld voor toetsing van een verontreiniging.

7.2.2 Kanttekeningen bij de toegevoegd-risicobenadering en bodemtypecorrectie

In het bovenstaande is uiteengezet hoe de toegevoegd-risicobenadering en bodemtypecorrectie in het generieke normstellingskader worden gebruikt. Beide zijn in feite modellen, waarmee getracht is aan een complex onderwerp op pragmatische wijze handen en voeten te geven, met de wetenschappelijke onderbouwing die op dat moment mogelijk was. Op keuzes die in (en voor) beide modellen gemaakt zijn is vanzelfsprekend kritiek te geven.

Bijvoorbeeld:

- het gebruik van de toegevoegd-risicobenadering,
- de aanname dat C_b in de toegevoegd-risicobenadering niet beschikbaar is ($\varphi = 0$),
- de aanname dat het toegevoegd gedeelte (MTT) in de toegevoegd-risicobenadering volledig beschikbaar is ($\gamma = 1$).

Echter, de toegevoegd-risicobenadering en de uitwerking ervan zijn niet het onderwerp van dit rapport en beide worden om die reden hier niet verder besproken.

³ Het acroniem INS stond tot 2004 voor 'Integrale normstelling stoffen'. Het project INS is in 2004 veranderd van structuur en naam. De huidige naam van het proces waarbinnen generieke milieukwaliteitsnormen worden afgeleid en vastgesteld, is '(Inter)nationale Normen Stoffen', met behoud van het acroniem: INS.

Kanttekeningen bij de bodemtypecorrectie:

- de bodems en monsters gebruikt bij het opstellen van de referentielijnen vormen een kleine steekproef van de Nederlandse bodem;
- de bemonsterde gebieden en (bovengrond) monsters zijn antropogeen beïnvloed;
- de keuze voor de 90-percentiel van gemeten gehalten als maat voor achtergrondgehalten;
- het gebruik van de methode voor correctie van uitkomsten van toxiciteitsexperimenten, dus in het ‘toegevoegd deel’ van de toegevoegd-risicobenadering;
- het gebruik van de bodemtypecorrectie als ‘biobeschikbaarheidscorrectie’.

Toelichting:

De referentielijnen zijn afgeleid op basis van bodemmonsters uit ‘zo min mogelijk door de mens beïnvloede gebieden’ en zijn bedoeld om variatie in natuurlijke achtergrondgehalten te verklaren (vierde punt bij kanttekeningen). De keuze om deze vergelijkingen ook toe te passen op toxiciteitsstudies, waarmee het MTT wordt afgeleid en daarmee op hogere metaalgehalten, (waar aanrijking een rol speelt), kan worden bestempeld als ‘oneigenlijk gebruik’ en is ter discussie gesteld door Sijm et al. (2002).

Het is van belang om de vijfde kanttekening nader te bekijken. Correctie van het MTT met behulp van referentielijnen werd niet uitgevoerd om te corrigeren voor biobeschikbaarheid. Immers, het toegevoegd deel (MTT) wordt in de toegevoegd-risicobenadering als volledig beschikbaar beschouwd. Stel dat deze concentratie 10 mg/kg bedraagt. Dan betekent dit dat boven deze concentratie effecten gaan optreden op bodemorganismen. Maar als het uitgangspunt is, dat deze hele 10 mg/kg beschikbaar is voor het organisme, dan is dat in elke bodem dezelfde concentratie. ‘Het organisme kan niet meer tolereren dan 10 mg/kg, of het zich nu in bodem A of B bevindt.’ Kortom, het gekozen uitgangspunt van de toegevoegd-risicobenadering: het MTT is volledig beschikbaar ($\gamma = 1$), betekent dat het MTT bodemtype-onafhankelijk is. Wanneer dan toch gekozen wordt om een correctie voor metaalgehalte op het MTT toe te passen ontstaat een tegenstrijdigheid. In feite wordt met de (strijdige) introductie van de bodemtypecorrectie op toxiciteitsgetallen gezegd dat er een relatie is tussen bodemparameters (L en/of H) en een constante metaalconcentratie die (net geen) effect op organismen veroorzaakt. Het resultaat van het toepassen van de bodemtypecorrectie is dus eigenlijk een biobeschikbaarheidscorrectie.

Bodems met een hoog lutum- en organischestofgehalte hebben niet alleen hogere natuurlijke gehalten van de stoffen (volgens de regressiefuncties voor referentiewaarden), maar ook een hogere bindingscapaciteit voor kationen zoals metalen. Door deze hoge bindingscapaciteit neemt de biologische beschikbaarheid van toxische kationen af. Op deze wijze is de bodemtypecorrectie geïnterpreteerd en toegepast als beschikbaarheidscorrectie. Hoewel de toepassing als beschikbaarheidscorrectie niet de intentie was van de oorspronkelijke regressiefunctie van de referentiewaarden, vond men dit wel een wenselijk effect.

Het feit dat het toepassen van de bodemtypecorrectie op het achtergrondgehalte (C_b) geen beschikbaarheidscorrectie is, komt doordat voor C_b juist is aangenomen, dat de gehele concentratie C_b niet beschikbaar is. Hier verander je dus, middels de regressielijn, absolute concentraties metaal in de bodem, afhankelijk van de bodemeigenschappen van die bodems. In bodemtype A is C_b hoger dan in bodem B.

7.2.3 Plaats van de in dit rapport voorgestelde methode

De methode die in dit rapport en in Mol en Spijker (2007) wordt voorgesteld, richt zich alleen op een herziening van de bodemtypecorrectie met als doel natuurlijke achtergrondgehalten van metalen in de bodem te af te leiden. De hier gepresenteerde methode is niet bedoeld om correcties van metaalgehalten uit te voeren in aangerijkte gronden of in het toegevoegd deel (MTT) van de toegevoegd-risicobenadering. Mogelijkheden om de invloed van biobeschikbaarheid van metalen in de bodem in beschouwing te nemen en mogelijkheden om variatie van niet natuurlijke achtergrondgehalten van metalen in het aangerijkte deel van de bodem in beschouwing te nemen zullen in toekomstige studies moeten worden onderzocht.

8 Vertaling naar operationele methoden

Een van de doelen van dit onderzoek is om een voorstel te doen voor een nieuwe bodemtypecorrectie die aangepast is aan het huidige kennisniveau over de bodem. De huidige bodemtypecorrectie stamt uit de periode van eind jaren tachtig tot begin jaren negentig. In de loop der tijd zijn veel nieuwe inzichten ontstaan over de relatie tussen sporenelementen en bulkchemische of fysische parameters van de bodem. Daarnaast wordt de huidige bodemtypecorrectie steeds meer bekritiseerd vanwege het feit dat de veronderstelde verbanden in de bodemtypecorrectie, in werkelijkheid niet aangetroffen worden (Lamé et al., 2004).

De nieuwe bodemtypecorrectie kan gebaseerd worden op het model dat uiteengezet is in hoofdstuk 2 en 3. Op enkele technische punten moet dit model nog wel nader uitgewerkt worden. Dit hoofdstuk beschrijft wat het doel is van een bodemtypecorrectie en hoe het door ons voorgestelde model hiervoor toegepast kan worden.

8.1 Huidige bodemtypecorrectie

Voor een uitgebreidere beschrijving van de bodemtypecorrectie verwijzen we naar paragraaf 7.2.1

Het doel van de huidige bodemtypecorrectie kan opgesplitst worden in twee delen. Ten eerste is het een correctie voor de natuurlijke variatie tussen verschillende bodemtypen die een generieke normstelling ('1 getal per stof') mogelijk maakt, die bij toepassing tóch differentieert naar bodemtype. De tweede doelstelling is het gebruik van de bodemtypecorrectie als verkapte correctie voor beschikbaarheid. Voor meer uitleg, zie paragraaf 7.2.2. Deze correctie is gaandeweg in zwang geraakt maar is nooit wetenschappelijk onderbouwd.

Vooralsnog is het doel om bij de herziening van de bodemtypecorrectie dit begrip uitsluitend te beschouwen als *correctie voor verschillen in natuurlijke gehalten aan stoffen tussen bodemtypen*. Correctie voor (bio)beschikbaarheid staat hier los van. In de uiteindelijke operationele methode kan een correctie voor biobeschikbaarheid eventueel wel opgenomen worden, op basis van biobeschikbaarheidsonderzoek.

8.2 Bodemtypecorrectie voor metalen

De relaties die ten grondslag liggen aan de huidige bodemtypen zijn gebaseerd op lineaire regressiefuncties (Van den Hoop, 1995; De Bruijn en Denneman, 1992) waarin de elementconcentratie is uitgedrukt als functie van lutum- en organischestofgehalte. De regressiefuncties zijn afgeleid voor monsters die merendeels afkomstig waren uit zandgrond.

Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel uit hoofdstuk 3 is gebaseerd op hetzelfde principe als de relaties van de huidige bodemtypecorrectie. Voor het model uit hoofdstuk 3 wordt de elementconcentratie uitgedrukt als functie van Al. Hierin vervult Al de rol van proxy voor de bodemminerologische samenstelling, namelijk de hoeveelheid aluminiumsilicaten aanwezig in de kleimineralen. Dit komt deels overeen met het kleigehalte zoals aangegeven door het

lutumgehalte. De gebruikte functie is ook een lineaire regressiefunctie maar deze gebruikt een betere methode voor het schatten van de regressieparameters.

Het achtergrondwaardenmodel uit hoofdstuk 3 is in principe toepasbaar als bodemtypecorrectie voor metalen. Er is echter nog wel een aantal belangrijke aandachtspunten die geadresseerd moeten worden voordat de methode definitief in gebruik genomen kan worden.

8.3 Lutumgehalte versus Al_2O_3 -concentratie

De voorgestelde methode gebruikt de Al_2O_3 -concentratie als proxy voor de natuurlijke concentraties van sporenelementen. Binnen het geochemisch onderzoek is dit een gebruikelijke parameter, in plaats van lutumgehalte, om inzicht te krijgen in de mineralogie van het te onderzoeken materiaal. Binnen de gangbare bodempraktijk in Nederland wordt de Al_2O_3 -concentratie niet gemeten en het is zeer waarschijnlijk dat de meeste commerciële laboratoria niet over de röntgenfluorescentie-apparatuur beschikken om deze parameter te meten. Lutumgehalte daarentegen is een parameter die in de meeste onderzoeken standaard wordt gemeten. Tussen de Al_2O_3 -concentratie en het lutumgehalte bestaat voor het grootste deel van de Nederlandse bodemtypen een goed verband. Het ligt daarom voor de hand om in plaats van de Al_2O_3 -concentratie, het lutumgehalte te gebruiken. In Figuur 3.4 (pagina 44) is dit verband getoond. Het verband is echter gebaseerd op een beperkte dataset en het verdient aanbeveling om deze data uit te breiden.

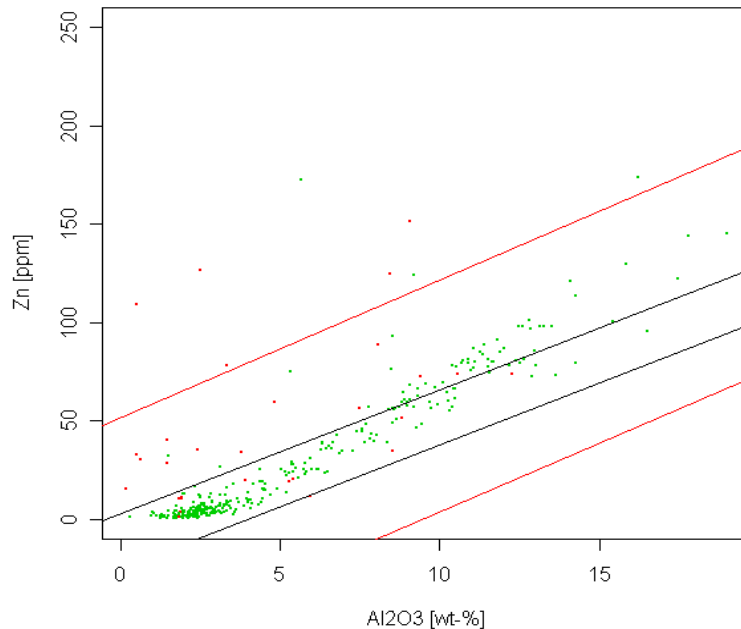
8.4 Totaal analyse versus koningswaterextractie

In hoofdstuk 5 hebben we al uiteengezet dat de op dit moment beschikbare verbanden tussen totaal analyse en koningswaterextractie nog een overschatting geven van de concentraties van sommige elementen die gecorrigeerd zijn naar koningswaterconcentraties. Dit komt waarschijnlijk door verschillen in extractie-efficiëntie. Het is wel mogelijk om op basis van de huidige data tot een voorstel te komen voor de correctie tussen totaal en koningswateranalyses.

8.5 Veengronden

Veengronden zijn bodems die zijn ontstaan door biogene processen. De natuurlijke achtergrondconcentraties zijn afgeleid op basis van de geogene processen, de verbanden tussen de mineralogische samenstelling en sporenelementen in de bodem. Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel geeft daarom problemen als dit op veenbodems wordt toegepast. Gebruikelijke schatters voor de samenstelling van de bodem zoals lutumgehalte/ Al -concentratie (zie hoofdstuk 3) en organischestofgehalte (zie hoofdstuk 6) geven een grote onzekerheidsmarge voor veengronden.

Figuur 8.1 illustreert de grotere onzekerheid bij veengronden. De rode punten zijn de concentraties uit de veenbodems en duidelijk is te zien dat deze punten een veel grotere spreiding vertonen dan de overige bodems (groene punten).



Figuur 8.1: Al₂O₃ uitgezet tegen Zn voor de ondergrondmonsters uit de data van Van der Veer (2006). De zwarte lijnen geven de bandbreedte aan van de regressielijn van Al₂O₃ en Zn voor alle Nederlandse bodems, de rode lijnen geven de bandbreedte aan voor de veenbodems.

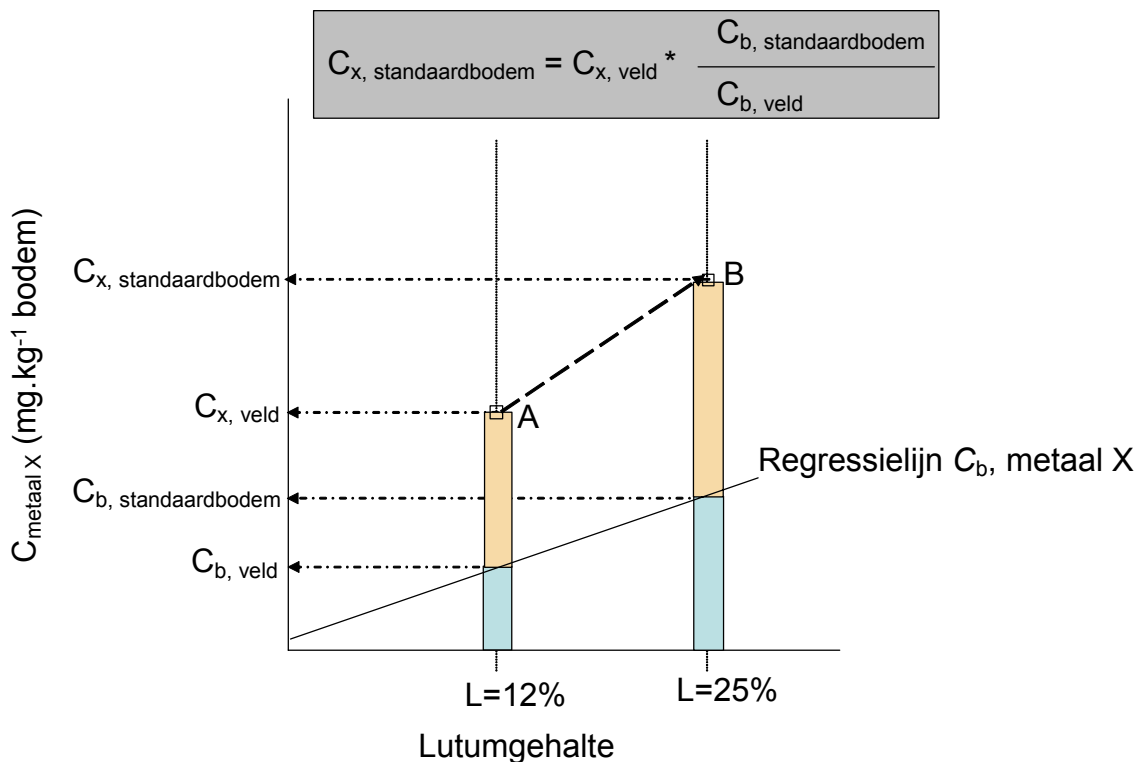
Omdat veengronden beperkt zijn opgenomen in het BIS bevelen wij aan om meer bestaande gegevens van veenbodems te verzamelen en op basis van die gegevens een voorstel doen hoe om te gaan met de variatie van de achtergrondconcentraties in deze bodemtypen.

8.5.1 *Standaardbodem voor normstelling*

De bodemtypecorrectie corrigeert bodemwaarden naar een standaardbodem met 25% lutum en 10% organische stof (zie Figuur 8.3). Deze waarden voor organischestof- en lutumgehalte zijn niet representatief voor de Nederlandse bodem, waarden zoals 5% organische stof en 10% lutum komen meer in de buurt. De keuze wat men definieert als standaardbodem is arbitrair en zal weinig uitmaken voor het vergelijken van bodemconcentraties en bodemnormen. De keuze heeft ook geen invloed op de bodemtypecorrectie.

Een andere definitie van een standaardbodem zou wel betekenen dat alle normen en risicogrenzen ook naar die standaardbodem gestandaardiseerd moeten worden. Ofschoon de getallen van de huidige standaardbodem en een nieuwe standaardbodem functioneel aan elkaar gelijk zijn, zal de gebruiker aan de nieuwe waarden moeten wennen.

Situatie nu



Figuur 9: Schematische weergave van de normafleiding zoals die is toegepast in Crommentuijn et al. (1997).

Figuur 8.2 illustreert hypothetisch het effect van bodemtypecorrectie. Een element-(metaal)concentratie in een veldlocatie wordt naar standaardbodem omgerekend. Zowel C_b als MTT werden met een correctiefactor uit dezelfde regressielijn berekend. Deze methode is ook bij het afleiden van generieke milieurisicogrenzen door Crommentuijn et al. (1997) toegepast; in dat geval echter voor het omrekenen van concentraties uit toxiciteitsexperimenten naar concentraties in standaardbodem.

8.6 Relatie operationele methode en toxicologische gegevens

8.6.1 Mogelijkheid tot gebruik geochemisch baselinemodel in normstelling

Wanneer een nieuwe methode om achtergrondwaarden af te leiden operationeel is, en deze voor een groot aantal elementen beschikbaar is, is de vraag hoe deze methode ingebracht kan worden in de normstellingsmethodiek. Milieurisicogrenzen, zoals het verwaarloosbaar risico (VR) en het maximaal toelaatbaar risico (MTR) worden afgeleid binnen het proces (Inter)nationale Normen Stoffen (INS), voorheen het project Integrale Normstelling Stoffen. De huidige INS-methodiek

(Van Vlaardingen en Verbruggen, 2007) is gebaseerd op de *Technical Guidance Documents* (TGD) voor de Europese risicobeoordeling van nieuwe en bestaande stoffen en biociden. Deze methodiek laat ruimte voor het gebruik van de toegevoegd-risicobenadering. Het gebruik van de bodemtypecorrectie om resultaten van toxiciteitsexperimenten te corrigeren naar standaardbodem wordt in de INS methodiek echter ontraden. Zoals elders in dit rapport is uitgelegd (paragraaf 7.2.2) kleven er nadelen aan het toepassen van de bodemtypecorrectie op resultaten uit toxiciteitsstudies. Deze nadelen worden hieronder nog eens kort opgesomd.

De bodemtypecorrectie is ontwikkeld om elementgehalten op achtergrondniveau te corrigeren en is oneigenlijk toegepast op het MTT. Oneigenlijk, omdat dit gedeelte met de aanname $\phi = 1$ volledig beschikbaar is gesteld en dus niet gecorrigeerd kan worden. Bovendien bestaat de mogelijkheid dat de regressielijnen worden toegepast buiten hun concentratiebereik. Wat in de praktijk (het toch toepassen van bodemtypecorrectie op MTT) resulteert is feitelijk een beschikbaarheidscorrectie, terwijl een dergelijke correctie met de gebruikte regressielijnen niet wetenschappelijk onderbouwd is (hiervoor zijn de regressiefuncties niet ontwikkeld). Niet voor alle elementen (metalen) is een referentielijn aanwezig.

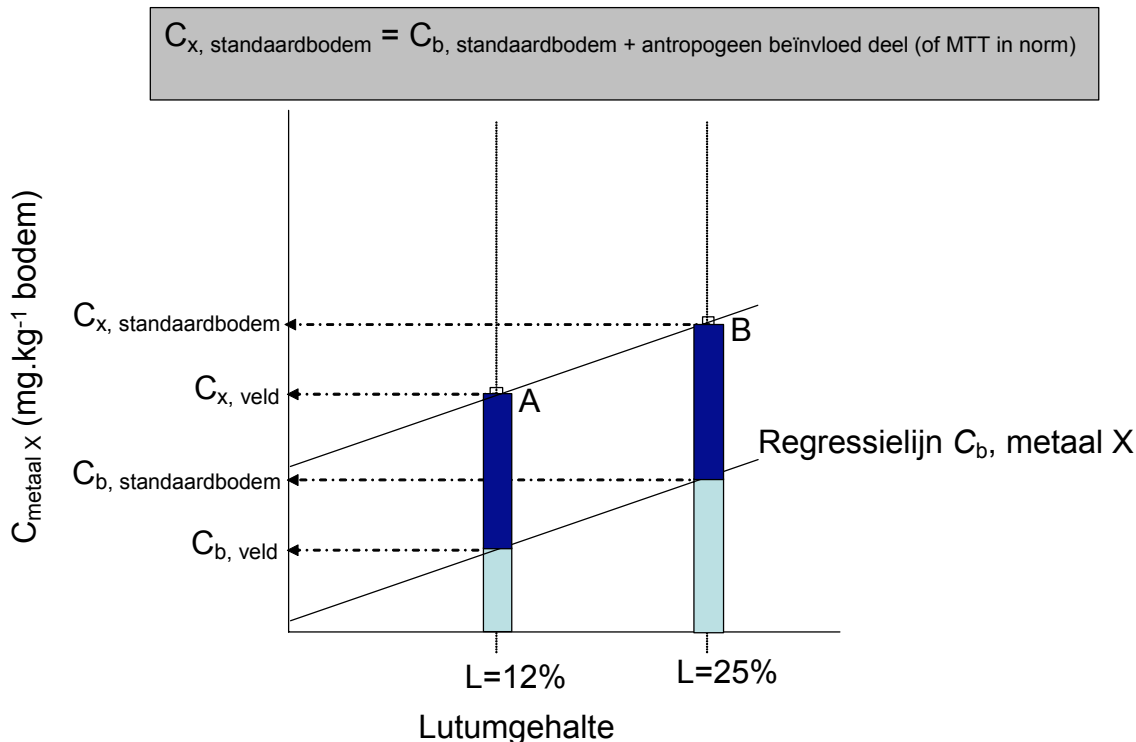
Een vraag die nog beantwoord moet worden, is of het wenselijk is om per element één regressielijn voor achtergrondgehalten per bodemtype te hebben, of één generieke regressielijn voor de bodem in Nederland (analoog aan de huidige situatie). Deze vraag is beleidsmatig nog niet gesteld en kan hier dus niet worden beantwoord. Voorlopig wordt uitgegaan van het ontwikkelen van een generieke regressielijn per element.

Op basis van de nu beschikbare gegevens en methodieken wordt als eerste stap een voorstel gedaan om te komen tot een mogelijk hernieuwde invulling van de toegevoegd-risicobenadering in de normaafleiding:

- Het gebruik van de toegevoegd-risicobenadering bij de normaafleiding van metalen wordt gehandhaafd.
- In de toegevoegd-risicobenadering blijven de aannames: $\phi = 0$ voor de achtergrondconcentratie (C_b) en $\gamma = 1$ voor het toegevoegd deel (MTT) gehandhaafd.
- Voor een gegeven element wordt de getalswaarde C_b en de bijbehorende referentielijn vervangen door de regressielijn bepaald met behulp van het geochemisch baselinemodel, zoals beschreven in dit rapport.
- Het uit ecotoxicologische experimenten afgeleide MTT (maximaal toelaatbare toevoeging), wordt –voorlopig– niet gecorrigeerd. De getalswaarde wordt onveranderd opgeteld bij C_b (uitgerekend voor standaardbodem) en daarbij opgeteld om tot het MTR te komen.

De getalsmatige uitwerking van de boven voorgestelde methode wordt schematisch weergegeven in Figuur 8.3 Alleen C_b wordt met een regressielijn (geochemisch baselinemodel) berekend (lichtblauwe balk) en verandert van grootte; de grootte van het MTT (donkerblauwe balk) blijft onveranderd.

Situatie met geochemisch baseline-model

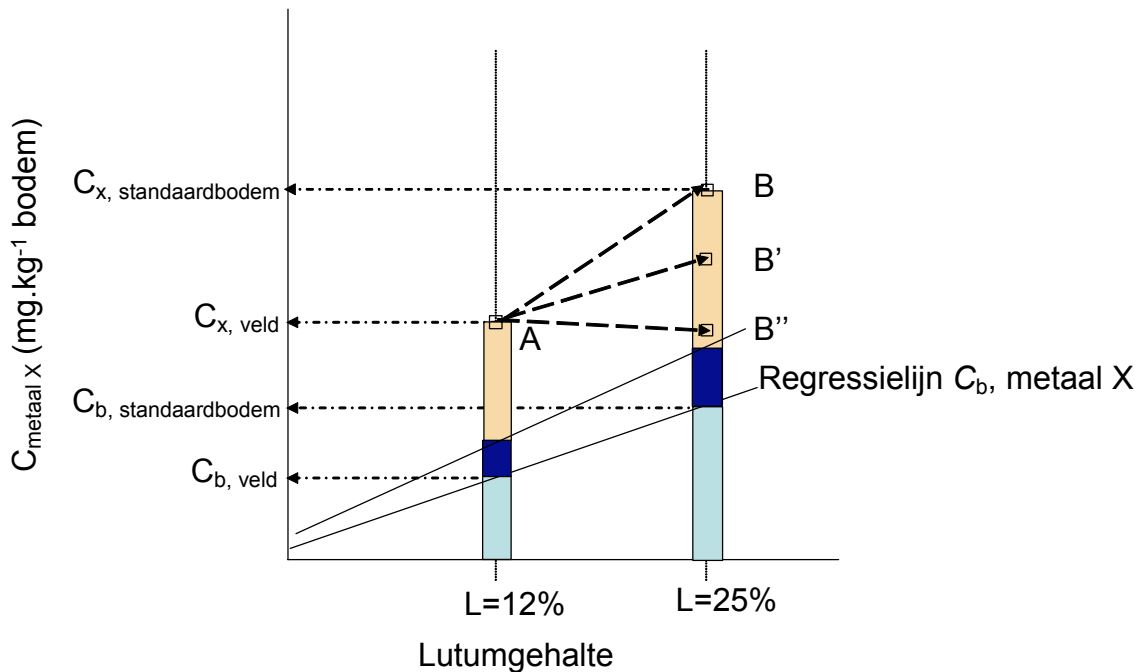


Figuur 10: Schematische weergave van de normafleiding zoals die is toegepast in Crommentuijn et al. (1997).

Is er momenteel wetenschappelijke informatie voorhanden om een biobeschikbaarheidscorrectie te ontwikkelen die toegepast kan worden op het toxicologisch gedeelte (MTT) van de milieurisicogrens? In het kader van het in dit rapport gepresenteerde werk is daar geen onderzoek naar gedaan. In het verleden is geprobeerd een relatie te vinden tussen de toxiciteit van een metaalconcentratie in de bodem voor een toetsorganisme en eigenschappen van die bodem (pH, CEC, organischestofgehalte, kleigehalte, et cetera). Een betrouwbare relatie, die toepasbaar is voor verschillende soorten bodemorganismen en relaties voor alle metalen waarvoor normafleiding gevraagd wordt, is destijds een onhaalbare zaak gebleken. Er zou echter onderzocht moeten worden of er in de laatste jaren vooruitgang op dit terrein is geboekt. Dit valt echter buiten het bereik van dit onderzoek, dat zich immers richt op het vaststellen van niet-antropogeen beïnvloede achtergrondgehalten.

De getalsmatige uitwerking van deze mogelijke methode wordt schematisch weergegeven in Figuur 8.4 C_b wordt met een regressielijn (geochemisch baselinemodel) berekend; van MTT wordt een deel als niet beschikbaar vastgesteld (mogelijk met een regressielijn gecorrigeerd), op het restant van het MTT wordt een biobeschikbaarheidscorrectie toegepast.

Mogelijke toekomstsituatie; geochemisch baseline-model + BTC voor toegevoegd of antropogeen beïnvloed deel.



Figuur 11: Schematische weergave van de normafleiding zoals die toegepast zou kunnen worden met een herziene methodiek wanneer ook biobeschikbaarheid in het antropogeen bepaalde deel gekwantificeerd kan worden.

8.6.2 Herberekening milieurisicogrenzen mogelijk?

In principe is het mogelijk om met bovenstaande methode opnieuw MTR-waarden af te leiden op basis van ecotoxicologische gegevens. Het verdient echter aanbeveling om een dergelijke stap eerst af te stemmen met het INS-kader omdat het herzien van een MTR meer behelst dan alleen het opnieuw bekijken van de toxicologische waarden. Onder andere:

- Bij MTR-herziening zou ook de huidige geldende methodiek gevolgd moeten worden, welke afwijkt van hetgeen toegepast is bij -bijvoorbeeld- de MTR-afleidingen uit Crommentuijn et al. (1997).
- Bij herziening van een MTR wordt in het algemeen ook een literatuuronderzoek uitgevoerd naar nieuw verschenen wetenschappelijke literatuur op het gebied van ecotoxicologie. Mogelijk moeten ook doorvergiftiging en partiticoëfficiënten bekeken of herzien worden.

Wanneer een MTR herzien moet worden voor een stof waarvoor een risicobeoordeling uit het Europese Bestaande Stoffen kader (EU-RAR) aanwezig is, worden in het algemeen de PNEC's (predicted no effect concentration) uit de EU-RAR overgenomen. Voor een aantal metalen (metaalverbindingen) zijn inmiddels EU-RAR's af, of in voorbereiding: Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Cr, Sb. Voor Zn is een herziening van de milieurisicogrenzen onlangs gepresenteerd (Bodar, 2007).

9 Conclusies

Het doel van dit rapport is om een overzicht te geven van de huidige kennis en data met betrekking tot natuurlijke achtergrondwaarden en de bodemtypecorrectie, en de rol die zij spelen binnen de toegevoegd-risicobenadering.

Bij het gebruik van het begrip *achtergrondwaarden* moet duidelijk gemaakt worden of het om natuurlijke dan wel antropogene achtergrondwaarden gaat. De toegevoegd-risicobenadering gaat in principe uit van natuurlijke achtergrondwaarden, het deel van de concentratie van stoffen dat niet door de mens is beïnvloed.

Het concept van een *geochemisch baselinemodel* is geschikt om voor de Nederlandse bodem de natuurlijke achtergrondconcentraties van anorganische stoffen zoals de zogenaamde ‘zware metalen’ te schatten. We hebben op basis van robuuste statistische methoden een natuurlijk achtergrondwaarden model opgesteld waarmee deze uitspraken op kwantitatieve wijze gedaan kunnen worden. Dit model is gebaseerd op de relatie van aluminium silicaten (gemeten als Al_2O_3) en de diverse sporenelementen zoals de meeste metalen en metalloïden. Het model is in dit rapport gepresenteerd als een generiek model voor zowel veen, zand, mariene klei en fluviaatiele klei. Het is mogelijk, en voor sommige elementen (As en Ba) misschien wel wenselijk, om aparte modellen op te stellen voor de afzonderlijke bodemtypen.

Het model kan toegepast worden als alternatief voor de bodemtypecorrectie, hiermee wordt gecorrigeerd voor de natuurlijke variatie van concentraties in de bodem. Het niveau waarop gecorrigeerd wordt, het natuurlijke niveau of het diffuus verontreinigde niveau, is een keuze van de gebruiker. Vaak wordt verondersteld dat de bodemtypecorrectie ook corrigeert voor de biobeschikbaarheid van stoffen. Voor metalen is deze veronderstelling niet correct. Een biobeschikbaarheidscorrectie is daarom ook geen onderdeel van het geochemische baselinemodel.

Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel heeft nog twee belangrijke beperkingen, het werkt niet goed voor bodems met een hoog organischestofgehalte en het model is niet toepasbaar voor organische contaminanten. Voor organische contaminanten zijn wel andere modellen beschikbaar maar het ontbreekt nog aan data om de modellen te toetsen voor de Nederlandse situatie.

Het natuurlijk achtergrondwaardenmodel geeft onder andere inzicht in de mate van aanrijking van de bodem, dit is de concentratietoename van diverse stoffen door niet natuurlijke processen. Als de elementen in volgorde van afnemende aanrijking worden gezet (met tussen haakjes het percentage aanrijking ten opzichte van het totaal) dan volgt:

$\text{Cd (49\%)} > \text{Pb (38\%)} > \text{Sn (28\%)} > \text{Cu (22\%)} = \text{Sb (21\%)} > \text{Zn (18\%)}$

Belangrijke kanttekening hierbij is dat de aanrijking is berekend op basis van het generieke model op basis van alle Nederlandse grondsoorten. Ook is er geen rekening gehouden met verschillen in dichtheid van de bodems.

Het organischestofgehalte speelt een verwaarloosbare rol in de schatting van de natuurlijke achtergrondwaarden en de variatie tussen bodemtypen. In de huidige bodemtypecorrectie is het

organischestofgehalte nog een belangrijke parameter. Het organischestofgehalte is wel van belang bij dichtheidseffecten en (bio)beschikbaarheid.

De resultaten van dit onderzoek zijn nog niet direct toepasbaar in de praktijk. Het model gaat uit van totaal concentraties anorganische stoffen (metalen en metalloïden) en in de praktijk worden voornamelijk concentraties bepaald via een koningswaterontsluiting. Dit heeft met name te maken met het feit dat er representatieve data ontbreken omtrent de verhouding tussen totaalconcentraties en koningswaterontsluiting in onbeïnvloede bodemmonsters. Voor het oplossen van de knelpunten is nog een beperkte onderzoeksinspanning nodig.

De achtergrondwaarden en de bodemtypecorrectie zijn belangrijk voor de normstelling. Het model dat we in dit rapport presenteren neemt de plaats in van de schatting van C_b , de achtergrondwaarde uit de toegevoegd-risicoaanpak. In dit rapport hebben wij dit nog een keer toegelicht. Het model is in principe niet bedoeld om toegepast te worden voor het omrekenen of normaliseren van toxicologische data. Daar wordt de huidige bodemtypecorrectie nog wel voor gebruikt.

10 Aanbevelingen en werkplan

Uit dit onderzoek volgen twee belangrijke aanbevelingen, nader onderzoek om het model uit hoofdstuk 3 toepasbaar te maken voor bodemtypecorrectie en nader onderzoek naar de natuurlijke achtergrondrelaties van organische contaminanten.

10.1 Beleidsaanbevelingen

De belangrijkste beleidsaanbevelingen die volgen uit dit onderzoek zijn:

- Bij het gebruik van het begrip *achtergrondwaarden* duidelijk aangeven welke definitie van achtergrondwaarden men hanteert. Dit kan een eigen definitie zijn of de definities zoals gegeven in hoofdstuk 2
- Maak duidelijk onderscheid tussen een correctie voor achtergrondwaarden per bodemtype en een correctie voor biobeschikbaarheid. Dit zijn essentieel van elkaar verschillende dingen.
- Stimuleer dat er binnen onderzoek meer gebruik gemaakt wordt van de geochemische kennis over de relaties tussen elementen en hun ruimtelijke verdeling in Nederland. Met name bij het ontwikkelen van basiskaarten van de bodemchemie in Nederland (bijvoorbeeld t.b.v. problemen rond bodemchemische kwaliteit en voedselveiligheid, uit- en afspoeling naar grond- en oppervlaktewater, en scenarioberekeningen over koolstofvoorraden in de bodem, et cetera.).

10.2 Onderzoeksaanbevelingen

De belangrijkste aanbevelingen voor vervolgonderzoek op dit terrein zijn:

- Onderzoek welke natuurlijke verbanden bestaan in bodems met een hoog organischestofgehalte (onder andere veenbodems) en gebruik deze verbanden voor het aanvullen van het natuurlijk achtergrondwaardenmodel. Dit onderzoek kan uitgevoerd worden met bestaande data afkomstig uit veenrijke gebieden.
- Onderzoek de verbetering die wordt bereikt door de modellen te differentiëren naar grondsoorten (zand, löss, mariene klei et cetera). Waarschijnlijk voorkomt dit ook de negatieve intercepten in het model. Deze verbetering kan dan afgewogen worden tegen de beleidsmatige keuze voor een generiek model. Met name voor gebiedspecifiek beleid.
- Onderzoek de relatie Al – lutum nader. De huidige dataset is beperkt van omvang. De onzekerheden van de nu gebruikte relatie kan verlaagd worden door onderzoek aan andere data (naast A-horizont ook C-horizont)
- Onderzoek de relatie koningswater – totaal (XRF) analyse nader (uitgebreidere dataset, naast A-horizont ook C-horizont), zie hoofdstuk 5 .
- Voordat het natuurlijk achtergrondwaardenmodel wordt voorgesteld als alternatief voor de bodemtypecorrectie, dient eerst nog een consequentie onderzoek uitgevoerd te worden. In principe op de gegevens van AW2000, maar ook andere datasets zijn mogelijk. Met dit onderzoek kunnen bijvoorbeeld de gevolgen voor de achtergrondwaarde, als onderdeel van de Maximale Waarde uit het bodembesluit, inzichtelijk gemaakt worden

- Als wetenschappelijke toetsing van de hier voorgestelde methodieken is het noodzakelijk dat zij bediscussieerd worden binnen de nationale gemeenschap (onder andere INS) en de internationale gemeenschap (presentatie en peer-review).
- Onderzoek naar de verbanden tussen totaal gehalten, aanrijking en alternatieve analysemethodes. De nu gebruikte koningswatermethode onderschat het totaal gehalte en overschat het beschikbare gehalte. Een andere keuze voor analysetechnieken leidt mogelijk tot concentraties die beter toepasbaar zijn binnen het bodembeleid.

10.3 Werkplan

In dit werkplan zetten wij de globale stappen neer om uit te komen bij een herziene bodemtypecorrectie. Vooralsnog gaan wij ervan uit dat de bodemtypecorrectie een correctie is voor verschillen in natuurlijke gehalten aan stoffen tussen bodemtypen. Correctie voor (bio)beschikbaarheid staat hier los van. In de uiteindelijk methodiek kan een correctie voor (bio)beschikbaarheid eventueel wel opgenomen worden, op basis van biobeschikbaarheidsonderzoek.

10.3.1 2008 Consequenties en aanvullingen

Naar aanleiding van het rapport uit 2007 zal nog aanvullend onderzoek uitgevoerd worden. Met name rond de relatie totaal bepaling en koningswaterbepaling, de relatie tussen lutum en Al_2O_3 , en de relaties in veenbodems. Daarnaast moeten data verzameld worden over de organische contaminanten. Met deze gegevens is het ook mogelijk om de consequenties inzichtelijk maken voor bijvoorbeeld de AW2000-waarden en risiconiveaus. In 2008 zal de methode ook worden besproken binnen de wetenschappelijke gemeenschap.

10.3.2 2009 Keuzes voor het beleid

De in 2007 en 2008 opgebouwde kennis moet worden omgezet in een operationele methode. Op basis van de wetenschappelijke inhoud en de consequenties zal een groot aantal (beleidsmatige) keuzes moeten worden gemaakt. Een belangrijke keuze hierin is wanneer de bodemtypecorrectie moet worden toegepast, alleen bij achtergrondwaarden of ook bij Interventiewaarden? Daarnaast zal moeten worden besloten hoe de toxicologische data in de bodemtypecorrectie verdisconteerd moeten worden. Afhankelijk van de stand van kennis kan ook de rol van de biobeschikbaarheid besproken worden en hoe deze in de nieuwe methode meegenomen moet worden.

10.3.3 2010 en 2011 Invoering

Afhankelijk van de beleidsmatige wensen en keuzes zal gewerkt moeten worden naar een invoeringstraject. Wij vinden het nog te vroeg om hier verder op in te gaan.

Referenties

- Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., Perry, R. 1991, A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior, *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 60, no. 3, pp. 279-300.
- Bianchini, G., Laviano, R., Lovo, S., Vaccaro, C. 2002, Chemical-mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for an environmental analysis, *Applied Clay Science*, vol. 21, p. 165--176.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., Shotyk, W. 2000, Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils, *Science of The Total Environment*, vol. 249, p. 257--280.
- Bock, M. J. & Mayer, L. M. 2000, Mesodensity organo-clay associations in a near-shore sediment, *Marine Geology*, vol. 163, no. 1-4, pp. 65-75.
- Bodar, C. W. M. 2007, Environmental risk limits voor Zinc. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. RIVM. Report 601501001.
- Bruijn J. H. M. de, Denneman C. A. J. 1992, Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van Nederland. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Report. 1992/1.
- Chen, S. J., Lee, W. J., Chien, W. C., Liao, S. H. 1998, Characterization of PAHs and carbons in the exhaust of a gasoline-powered engine, *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, no. Supplement 1, p. S355-S356.
- Crommentuijn T., Polder M. D., Van de Plassche E. J. 1997, Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. RIVM. Report 601501001.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., Van den Hoop, M., Van Leeuwen, K., Van De Plassche, E., 2000a, Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *Journal of Environmental Management*, 60(2): 121-143.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., De Bruijn, J., Van Leeuwen, K., Van De Plassche, E., 2000b, Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides. *Journal of Environmental Management*, 58(4): 297-312.
- Darnley, A. G., Børkland, A., Bølviken, B., Gustavsson, N., Koval, P. V., Plant, J. A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xuejing, X. 1995, A global geochemical database for environmental and resource management. Final Report of IGCP Project 259, Unesco Publishing.
- Dirven-Van Breemen, E. M., Lijzen, J. P. A., Otte, P. F., Vlaardingen, P. v., Spijker, J., Verbruggen, E. M. J., Swartjes, F. A., Groeneberg, B. J., Rutgers, M. 2007, Landelijke referentiewaarden ter onderbouwing van maximale waarden in het bodembeleid. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. RIVM, report 711701053.
- Edelman Th. 1984, Achtergrondgehalten van een aantal organische en organische stoffen in de bodem van Nederland, een eerste verkenning. 's Gravenhage: Staatsuitgeverij. Report no. BO-34.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L. 2001, Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils", *Environmental Pollution*, vol. 114, p. 313--324.
- Gribble, G. 2003, "The Diversity of Naturally Produced Organohalogen Compounds, in Natural Production of Organohalogen Compounds, Springer Berlin, Heidelberg, pp. 1-15.

- Hoekstra, E. J., de Leer, E. W. B., Brinkman, U. A. T. 1998, Natural Formation of Chloroform and Brominated Trihalomethanes in Soil, *Environmental Science & Technology*, vol. 32, no. 23, pp. 3724-3729.
- Hoekstra, E. J., de Weerd, H., de Leer, E. W. B., Brinkman, U. A. T. 1999, Natural Formation of Chlorinated Phenols, Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans in Soil of a Douglas Fir Forest, *Environmental Science & Technology*, vol. 33, no. 15, pp. 2543-2549.
- Hoop, M. A. G. T. van den 1995, Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. RIVM report 719101019.
- Huisman, D. J., Vermeulen, F. J. H., Baker, J., Veldkamp, A., Kroonenberg, S. B., Klaver, G. Th. 1997, A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 59, p. 163--174.
- Jordan, A. Hamisch, J. 2008, Volcanogenic halocarbons, *Environmental Science & Technology*, vol. 34, pp. 1122-1124.
- Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeira, A. G., Garcia, M. V. B., Amelung, W. 2005, Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment, *Environmental Pollution*, vol. 135, no. 1, pp. 143-154.
- Lamé, F. P. J., Brus, D. J., Nieuwenhuis, R. H. 2004, Achtergrondwaarden 2000. Hoofdrapport fase 1 TNO NITG 04-242-A
- Lamé, F. P. J. & Nieuwenhuis, R. H. 2006, Beleidsmatig vervolg AW2000. Voorstellen voor normwaarden op achtergrondniveau en de bijbehorende toetsingsregel, TNO Bouw en Ondergrond, 2006-U-R0044/A.
- Leroy, A. Rousseeuw, P., 1986, A new algorithm for resistant regression. *Belgian Journal of Operations Research, Statistics and Computer Science*, 26(2): 3-19.
- Locher WP, De Bakker H, eds. 1990, *Bodemkunde van Nederland. Deel 1 - Algemene bodemkunde*. 2^e ed. Den Bosch, The Netherlands: Malmberg. 439 pp.
- Matschullat, J., Ellminger, F., Agdemir, N., Cramer, S., mann, W., Niehoff, N., 1997, Overbank sediment profiles--evidence of early mining and smelting activities in the Harz mountains, Germany. *Applied Geochemistry*, 12(1): 105-114.
- Van de Meent D. , Aldenberg T. , Canton J. H., Van Gestel C. A. M. , Slooff W., 1990, Desire for levels. Background study for the policy document "Setting environmental quality standards for water and soil. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. RIVM. Report 670101002.
- Mol, G., 2002, Soil acidification monitoring in the Netherlands. Thesis, Utrecht University.
- Mol, G., Spijker, J. 2007, Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem, Wageningen, Alterra Rapport 1460.
- Peijnenburg W. J. G. M., Van den Hoop M. A. G. T., Van de Meent D., Struijs J. 1996, Een conceptuele basis voor het omgaan met risicogrenzen en achtergrondgehalten bij het afleiden van milieukwaliteitsdoelstellingen. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and Environmental Protection. RIVM. Report 719101018.
- R Development Core Team, 2007, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Reimann, C., Ayrasm, M., Chekushin, V., Bogatyrev, I., Boyd, R., Caritat, P., Dutter, R., Finne, T., Halleraker, J., Jger, A., Kashulina, G., Lehto, O., Niskavaara, H., Pavlov, V., Raisanen, M., Strand, T., Volden, T. 1998, Environmental-geochemical atlas of the Central Barentsz region Geological Survey of Norway, NGU-GTK-CKE Special Publications.
- Reimann, C. Garrett, R. G. 2005, Geochemical background--concept and reality, *Science of The Total Environment*, vol. 350, no. 1-3, pp. 12-27.

- Ridgway, J., Breward, N., Langston, W. J., Lister, R., Rees, J. G., Rowlatt, S. M. 2003, Distinguishing between natural and anthropogenic sources of metals entering the Irish Sea, *Applied Geochemistry*, vol. 18, p. 283--309.
- Salminen, R., Batista, M., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., de Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, V., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutera, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P., Olsson, S., Ottensen, R., Petersell, V., Plant, J., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandstrom, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. 2005, *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps* Otamedia Oy, Espoo.
- Salminen, R. Tarvainen, T. 1997, The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 60, p. 91--98.
- Senesi, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., Radina, B., 1999, Trace elements inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39: 343--377.
- Sharma, V. K., Rhudy, K. B., Cargill, J. C., Tacker, M. E., Vazquez, F. G. 2000, Metals and grain size distributions in soil of the middle Rio Grande basin, Texas USA, *Environmental Geology*, vol. 39, p. 698--704.
- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J. D., Frei, R., Cheburkin, A. K., Gloor, M., Reese, S. 2001, Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 14C yr BP, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 65, p. 2337--2360.
- Sijm D., Lijzen J., Peijnenburg W., Sneller E., Traas T., Verbruggen E.. 2002, *Biobeschikbaarheid in beleid ... wat er aan vooraf ging en wat er nog komt*. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. RIVM. Report 607220006.
- Singh, M., Muller, G., Sing, I. B. 2001, Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 80, p. 1--17.
- Souren A. F. M. M. 2006, Standards, soil, science and policy. Labelling usable knowledge for soil quality standards in the Netherlands 1971-2000. Thesis. Free University, Amsterdam, the Netherlands, pp. 232.
- Spijker, J., 2005, Geochemical patterns in the soils of Zeeland, natural variability versus anthropogenic impact. Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.
- Spijker J, Van Vlaardingen PLA. 2007, Implicaties van voorgestelde bodemnormwaarden uit 'Achtergrondwaarden 2000' in relatie tot risico's. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. Report no. 711701052. 75 pp.
- Souren AFMM. 2006, Standards, soil, science and policy. Labelling usable knowledge for soil quality standards in the Netherlands 1971-2000. Thesis. Free University, Amsterdam, the Netherlands, pp. 232.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schwartz, C. 2004, Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent maine deposits from Northern France, *Applied Geochemistry*, vol. 19, p. 89--103.
- Struijs J., Van de Meent D., Peijnenburg W. J. G. M., Van den Hoop, M. A. G. T., Crommentuijn T. 1997, Added risk approach to derive maximum permissible concentrations for heavy metals: how to take natural background levels into account. *Ecotoxicol Environ Safety* 37: 112-118.
- Studier, M. H., Hayatsu, R., Anders, E. 1965, Organic Compounds in Carbonaceous Chondrites, *Science*, vol. 149, pp. 1455-1459.

- Tack, F. M. G., Verloo, M. G., Vanmechelen, L., Ranst, E. V. 1997, Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium), *Science of The Total Environment*, vol. 201, p. 113--123.
- Tebbens, L. A., Veldkamp, A., Kroonenberg, S. B. 2000, Natural compositional variation of the river Meuse (Maas) suspended load: a 13 ka bulk geochemical record from the upper Kreftenheye and Betuwe Formations in Northern Limburg, *Geologie en Mijnbouw/Netherlands Journal of Geosciences*, vol. 79, p. 391--409.
- Traas, T. P. 2001, Guidance document on deriving environmental risk limits. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. RIVM. Report 601501012.
- Tweede Kamer, 1991, Kamerstuk 21 990.
- Veer, G. van der, 2006, Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors. Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap. pp. 245.
- Vlaardingh P. L. A. van, Verbruggen E. M. J., 2007, Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of the project 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS) - Revision 2007. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. RIVM. Report 601782001.
- Vos, W. de, Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M., Marsina, K., Ottensen, R., O'Connor, P., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, V., Slaninka, I., Lax, K., Gravensen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutera, J., Bellan, A., Pasiieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V. 2006, *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps and Related Publications* Otamedia Oy, Espoo.
- Wilcke, W., Muller, S., Kanchanakool, N., Zech, W. 1998, Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. *Geoderma*, 86: 211--228.
- Wilde P. G. M. de, Keijzer J., Janssen G. L. J., Aalbers Th. G., Zevenbergen C. 1992, *Beoordeling van gereinigde grond. I Uitloogkarakteristieken en chemische samenstelling van referentiegronden*. Bilthoven, Nederland: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. RIVM. Report 216402001.
- Wilde, P. G. M. de, Janssen, G. L. J. 1993, *Beoordeling van gereinigde grond. II. Uitloogkarakteristieken en chemische samenstelling van verontreinigde en gereinigde gronden*. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment. RIVM Report 216402002.

Bijlage 1: Regressieparameters

Toelichting bij de tabel:

Deze tabel geeft de resultaten van de regressieanalyse zoals beschreven in hoofdstuk 3. De velden van de tabel hebben de volgende betekenis. Zie de beschrijving in hoofdstuk 3 voor uitleg. Als decimaal teken in de tabel is de punt ('.') gebruikt.

Veld	
Element	Naam van het element
Techniek	XRF: röntgenfluorescentie HF: HF destructie en ICP-MS meting AAS: pyrolyse, atomaire adsorptie meting
grondsoort	Bodemklassen waarvoor het model is opgesteld, 1=veen, 2=zand, 3=mariene klei, 4=fluviaatiele klei, 'all'= alle bodemtypes tezamen
Intercept	De intercept van de regressiefunctie (b)
r.c.	De richtingscoëfficiënt van de regressiefunctie (a)
Fout	De regressiefout (ϵ)
RMSE	De <i>Root Mean Square Error</i> , kengetal voor afwijking tussen schatting en werkelijke waarde
cor	De correlatiecoëfficiënt
robcor	De robuuste correlatiecoëfficiënt (MVE methode)
stat. test	Toetscriteria

Element	grondsoort	intercept	coefficient	regressie fout	RMSE	correlatie	robuste correlatie	toetscriterium
As	generiek	-1.63	1.24	1.5	4.39	0.8	0.57	onafhankelijkheid
As	veen	-0.08	1.14	2.48	4.17	0.79	0.69	spreiding
As	zand	0.81	0.06	0.51	2.26	0.47	0.3	correlatie
As	mar. klei	-3.55	1.89	3.1	4.57	0.76	0.9	
As	fluv. klei	-1.27	1.25	2.28	7.56	0.27	0.78	onafhankelijkheid
Ba	generiek	90.08	44.08	31.83	135.7	0.78	0.89	onafhankelijkheid
Ba	veen	110.67	22.23	45.27	81.07	0.76	0.72	spreiding
Ba	zand	90.05	42.98	14.98	25.38	0.86	0.94	onafhankelijkheid
Ba	mar. klei	193.62	9.82	22.43	25.91	0.74	0.81	
Ba	fluv. klei	118.93	23.68	45.57	64.05	0.88	0.95	spreiding
Be	generiek	-0.1	0.18	0.09	0.15	0.98	0.94	
Be	veen	-0.05	0.16	0.06	0.11	0.98	0.98	
Be	zand	0.08	0.09	0.06	0.14	0.84	0.78	
Be	mar. klei	-0.2	0.21	0.1	0.15	0.97	0.99	
Be	fluv. klei	-0.15	0.19	0.16	0.24	0.97	0.99	
Cd	generiek	0	0.01	0.02	0.1	0.66	0.66	
Cd	veen	0.05	0.01	0.08	0.18	0.21	0.49	
Cd	zand	0.01	0.01	0.01	0.03	0.58	0.37	
Cd	mar. klei	0.02	0.01	0.04	0.09	0.59	0.8	

Element	grondsoort	intercept	coefficient	regressie fout	RMSE	correlatie	robuste correlatie	toetscriterium
Cd	fluv. klei	0	0.02	0.04	0.16	0.34	0.93	
Cr	generiek	-3.06	8.19	5.97	9.45	0.96	0.82	
Cr	veen	6.46	2.07	7.13	22.23	0.75	0.64	onafhankelijkheid, spreiding
Cr	zand	1.67	5.81	4.1	7.67	0.77	0.65	
Cr	mar. klei	11.98	6.92	4.54	6.16	0.97	0.98	
Cr	fluv. klei	13.01	6.31	4.85	7.68	0.98	0.99	spreiding
Cu	generiek	-1.27	0.97	1.79	5.76	0.82	0.69	
Cu	veen	0.17	1.11	3.89	9	0.7	0.62	
Cu	zand	2.21	-0.58	0.78	2.87	0.4	-0.24	correlatie
Cu	mar. klei	-2.5	1.16	2.32	3.75	0.83	0.92	
Cu	fluv. klei	-5.51	2.14	3.98	5.87	0.86	0.94	onafhankelijkheid
Pb	generiek	2.39	1.72	1.48	5.24	0.83	0.87	
Pb	veen	2.51	1.41	3.52	11.51	0.51	0.55	
Pb	zand	1.52	2.11	1.18	2.99	0.72	0.7	
Pb	mar. klei	1.99	1.74	1.65	3.33	0.92	0.97	
Pb	fluv. klei	3.43	1.6	2.73	10.34	0.58	0.95	
V	generiek	-7.93	7.9	5.31	10.26	0.97	0.78	
V	veen	-6.63	5.77	5.04	14.82	0.94	0.94	
V	zand	1.31	3.56	2.31	5.22	0.83	0.69	
V	mar. klei	-18.83	10.14	5.44	8.41	0.98	0.99	

Element	grondsoort	intercept	coefficient	regressie fout	RMSE	correlatie	robuste correlatie	toetscriterium
V	fluv. klei	-10.22	8.03	5.35	7.48	0.98	0.99	spreiding
Zn	generiek	-11.54	6.33	5.55	25.78	0.79	0.86	
Zn	veen	-7.63	7.02	23.55	67.26	0.16	0.37	
Zn	zand	-4.91	3.5	2.25	9.13	0.74	0.65	
Zn	mar. klei	-23.84	9.34	4.68	6.94	0.97	0.98	
Zn	fluv. klei	-14.27	7.65	10.12	33.63	0.73	0.97	
Ni	generiek	-7.69	3.49	2.58	4.24	0.97	0.82	
Ni	veen	-22.46	5.64	5.54	7.83	0.91	0.94	onafhankelijkheid, spreiding
Ni	zand	-0.37	0.5	1.15	4.25	0.79	0.45	
Ni	mar. klei	-10.19	4.03	2.37	3.04	0.97	0.99	
Ni	fluv. klei	-10.34	4.58	3.46	7.12	0.95	0.99	onafhankelijkheid, spreiding
Sb	generiek	0.12	0.04	0.06	0.14	0.83	0.82	
Sb	veen	0.12	0.04	0.09	0.29	0.65	0.92	
Sb	zand	0.08	0.05	0.05	0.09	0.63	0.48	
Sb	mar. klei	0.16	0.04	0.05	0.07	0.87	0.94	
Sb	fluv. klei	0.25	0.04	0.1	0.18	0.78	0.89	
Sn	generiek	-0.18	0.23	0.12	0.47	0.91	0.94	
Sn	veen	0.07	0.17	0.17	0.73	0.86	0.93	
Sn	zand	0.05	0.14	0.07	0.26	0.65	0.84	
Sn	mar. klei	-0.3	0.27	0.11	0.25	0.96	0.99	

Element	grondsoort	intercept	coefficient	regressie fout	RMSE	correlatie	robuste correlatie	toetscriterium
Sn	fluv. klei	-0.17	0.24	0.16	1.21	0.62	0.99	

