



ALTERRA

WAGENINGEN UR

De invloed van veranderingen in bodemeigenschappen op de blootstelling van hogere organismen aan verontreinigingen

Effecten van inrichting, beheer en veranderend landgebruik

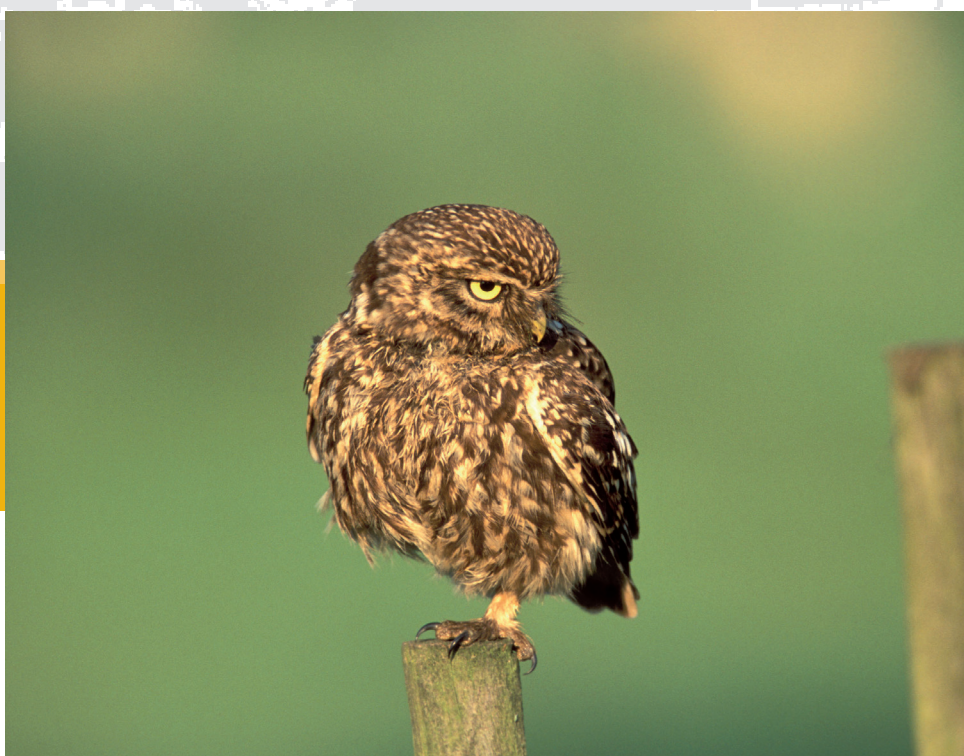
Nico van den Brink

Luc Bonten

Paul Römken

Joost van der Pol

Alterra-rapport 1556, ISSN 1566-7197



De invloed van veranderingen in bodemeigenschappen op de blootstelling van hogere organismen aan verontreinigingen

De invloed van veranderingen in bodemeigenschappen op de blootstelling van hogere organismen aan verontreinigingen

Effecten van inrichting, beheer en veranderend landgebruik

Nico van den Brink

Luc Bonten

Paul Römken

Joost van der Pol

Alterra-rapport 1556

Alterra, Wageningen, 2007

REFERAAT

Brink, N.W., van den, Bonten, L.T.C., Römken, P.F.A.M., van der Pol, J.J.C., 2007. *De invloed van veranderingen in bodemeigenschappen op de blootstelling van hogere organismen aan verontreinigingen; Effecten van inrichting, beheer en veranderend landgebruik*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1556. 61 blz.; 18 fig.; 15 tab.; 54 ref.

Opname van verontreinigingen door bodemorganismen en planten is mede afhankelijk van de bodemeigenschappen die de beschikbaarheid van de verontreinigingen bepalen, zoals bijvoorbeeld pH en organisch stofgehalte. In het huidige rapport wordt beschouwd in hoeverre bodemeigenschappen ook bepalend zijn voor verdere doorvergiftiging naar hogere organismen. Op basis van veldgegevens, literatuur en modelontwikkeling kan worden geconcludeerd dat de opname van zware metalen door hogere organismen als gevolg van accumulatie in de voedselketen, ook beïnvloed wordt door bodemeigenschappen. Risico's voor hogere organismen worden daarmee niet alleen bepaald door de totaal gehalten van verontreinigingen in de bodem, maar ook door de beschikbaarheid ervan. Op basis hiervan kan worden gesteld dat de autonome ontwikkeling van bodems op termijn tot een verandering van de risico's van verontreinigingen voor hogere organismen kunnen leiden. Daarnaast is het zo dat maatregelen die bodemeigenschappen veranderen, bijvoorbeeld in het kader van natuurontwikkeling, indirect, en mogelijk onbedoeld, na uitvoering ook tot verandering van de risico's van verontreinigingen kunnen leiden.

Trefwoorden: accumulatie, verontreinigingen, voedselketens, hogere organismen, zware metalen, bodemeigenschappen, effect gerichte maatregelen.

ISSN 1566-7197

Foto omslag: Niels Gilissen - MIRATIO.nl

Dit rapport is digitaal beschikbaar via www.alterra.wur.nl. Een gedrukte versie van dit rapport, evenals van alle andere Alterra-rapporten, kunt u verkrijgen bij Uitgeverij Cereales te Wageningen (0317 46 66 66). Voor informatie over voorwaarden, prijzen en snelste bestelwijze zie www.boomblad.nl/rapportenservice

© 2007 Alterra

Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland

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

Niets uit deze uitgave mag worden vervaelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

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

Inhoud

Samenvatting	7
1 Inleiding	9
2 Invloed van maatregelen en landgebruikveranderingen op beschikbaarheid van verontreinigingen	11
2.1 Zware metalen	11
2.2 Organische microverontreinigingen	12
2.3 Beschikbaarheid van stoffen in de bodem	12
2.4 Effecten van bodemeigenschappen op de beschikbaarheid van contaminanten	15
2.4.1 pH	16
2.4.2 Klei	16
2.4.3 Organische stof	16
2.4.4 DOC	17
2.4.5 Redox	18
2.4.6 Fe/Al-(hydr)oxides	19
2.4.7 Grondwaterkwaliteit (macro-elementen m.u.v. pH en DOC) en zoutsterkte	19
2.4.8 Samenvatting effecten bodemparameters op beschikbaarheid van metalen	20
2.5 Overzicht van maatregelen en de effecten daarvan op bodemeigenschappen	21
2.5.1 Gemiddelde bodemeigenschappen en autonome ontwikkeling	21
2.5.2 Effect van maatregelen ten behoeve van natuurontwikkeling/beheer op bodemeigenschappen	24
2.6 Netto-effect van maatregelen op beschikbaarheid van contaminanten	26
3 Effecten van veranderende abiotische bodemkarakteristieken op de risico's van doorvergiftiging	29
3.1 Lagere trofische niveaus	29
3.1.1 Opname in vegetatie	29
3.1.2 Wormen	31
3.1.3 (Naakt)Slakken	33
3.1.4 Andere soorten	34
3.2 Opname van verontreinigingen door hogere organismen	38
3.2.1 Opname door hogere organismen: de DI-benadering	39
3.3 Herbivore ketens	40
3.4 Vermivore ketens	42
3.5 Voedsel web en andere ecologische effecten	44
3.6 Validatie	48
4 Conclusies	53
Literatuur	55
Bijlage 1 Maatregelen ten behoeve van natuurontwikkeling	59

Samenvatting

In dit rapport wordt beschouwd of inrichting- en beheermaatregelen in het veld invloed kunnen hebben op de doorvergiftiging van verontreinigingen naar hogere organismen. Met name wordt ingegaan op de relaties tussen inrichting, beheer en de bodemeigenschappen en de beschikbaarheid van verontreinigingen in de bodem, en het effect op de accumulatie van verontreinigingen naar hogere organismen. Hierbij zijn de volgende kennisvragen aan bod gekomen:

- Wat is de relatie tussen maatregelen, de bodemeigenschappen en abiotiek in de bodem en de biobeschikbaarheid van verontreinigingen in de bodem.
- Wat is het effect van verandering in bodemeigenschappen en abiotiek op de accumulatie van verontreinigingen in verschillende typen voedselketens.

In hoofdstuk 2 wordt op basis van bestaande literatuur ingegaan op de eerste vraag, aangaande de relaties tussen maatregelen, bodemcondities, en de beschikbaarheid van de verontreinigingen. Verschillende bodemeigenschappen hebben invloed op de (biologische) beschikbaarheid van verontreinigingen, bijvoorbeeld pH en het organisch stof gehalte op de beschikbaarheid van zware metalen. In hoofdstuk 2 wordt het voorgaande ook gekoppeld aan maatregelen. Uitgaande van de gemiddelde bodemeigenschappen is per inrichtingsmaatregel bepaald welk netto effect (op basis van veranderingen van de bodemcondities) optreedt op de hoeveelheid beschikbare verontreinigingen in de bodem. Dit is een kwalitatieve bepaling van de effecten, het geeft de richting aan waarin de beschikbaarheid van metalen in de bodem zich beweegt na uitvoering van een maatregel. Voor een meer kwantitatieve benadering is meer casus specifieke informatie nodig.

Verhoogde beschikbaarheid van verontreinigingen kan tot verhoogde risico's leiden voor bodemorganismen en via doorvergiftiging ook voor hogere organismen. Om een inschatting te kunnen maken van deze risico's is in hoofdstuk 3 een literatuurstudie beschreven waarin relaties worden gelegd tussen bodemeigenschappen en concentraties in verschillende typen organismen. Met deze gegevens wordt in dit rapport de transfer van metalen van bodem naar hogere organismen gemodelleerd en de relatie met bodemeigenschappen worden gelegd. De belangrijkste routes zijn de opname van metalen via de vegetatie naar hogere organismen en de route via lagere organismen (wormen, slakken en insecten) naar hogere organismen.

In dit hoofdstuk worden voor verschillende vegetatietypen en bodemorganismen regressiemodellen gepresenteerd waarmee voor verschillende metalen de effecten van bodemcondities op de accumulatie van deze metalen berekend kunnen worden. Hieruit blijkt dat dit sterk verschilt tussen organismen, verontreinigingen en bodemcondities. Met name bij soorten met een zachte, permeabele huid, speelt de pH een grote invloed op de opname van bijvoorbeeld Cd terwijl bij andere soorten als de springstaart *Folsomia candida* de CEC een grote rol speelt. Daarnaast zijn er

metalen, zoals Cu en Zn, die door de organismen gereguleerd worden, en waarbij de interne concentratie niet afhankelijk is van de bodemcondities.

Er zijn vrijwel geen studies bekend waarin de directe relatie wordt gelegd tussen bodemeigenschappen en de opname van metalen door hogere organismen. Getracht is daarom deze relatie modelmatig te benaderen. Voor de accumulatie van verontreinigingen naar hogere organismen is in dit rapport gebruikt gemaakt van het concept van Dagelijkse Inname (DI). Hierbij wordt beschouwd wat de dagelijkse inname van voedsel is, en wat de concentraties aan verontreinigingen in dit voedsel zijn. Twee voedselketens zijn daarbij onderscheiden: de herbivore keten en de vermivore keten. Uit deze modelstudie is op te maken dat veranderingen van bodemcondities, als pH en organisch stofgehalte, in belangrijke mate de blootstelling van hogere organismen aan verontreinigingen kan verhogen. Deze studie is gebaseerd op veranderingen van bodemcondities zoals waargenomen in veldsituaties bij omzetting van landbouwgrond naar bos, waarbij een pH daling van anderhalve eenheid modelmatig een veel groter effect had dan een bijna verdubbeling van de Cd concentraties in de bodem.

Samenvattend kan het volgende worden geconcludeerd:

- Er zijn relaties tussen maatregelen, bodemcondities en beschikbaarheid van verontreinigingen, met name metalen. Van belang is de omzetting van landbouwgebieden naar bos, deze kan een sterke verhoging van de beschikbaarheid als gevolg hebben, al varieert dit tussen de verontreinigingen. Extensivering van agrarische activiteiten kan eveneens leiden tot een hogere beschikbaarheid van verontreinigingen.
- Op basis van modelberekeningen is geïllustreerd dat een verandering van bodemcondities als gevolg van maatregelen een sterk verhoogde blootstelling van hogere organismen aan metalen tot gevolg kan hebben. Dit kan leiden tot een verhoging van de risico's die de blootstelling aan dergelijke verontreinigingen met zich meebrengt.
- Het is noodzaak om de modelberekeningen te valideren aan veldwaarnemingen. Hierbij dient rekening te worden gehouden met ruimtelijke en temporele variatie.
- De belangrijkste conclusie is dat de studie aangeeft dat zelfs zonder externe aanvoer van verontreinigingen, de opname van verontreinigingen door hogere organismen en hun dieet als gevolg van veranderende inrichting en beheer, in sterke mate kan veranderen in een gebied

1 Inleiding

Meer dan 2000 jaar landbouw, bewoning, industrie en aanleg van infrastructuur in Nederland heeft geleid tot een sterk veranderde samenstelling van de bodem. Niet alleen hebben al deze activiteiten geleid tot een verandering van het bodemtype dat op een bepaalde plaats voorkomt (denk aan ontginningen, aanleg van polders) maar ook de eigenschappen van de bodem (o.a. organische stof, zuurgraad etc.) zijn veranderd. Werden in dit proces de laatste eeuwen vooral gekarakteriseerd door ontginningen en het optimaliseren van grond en grondgebruik voor (grootschalige) landbouw, gedurende de laatste 2 decennia (lokaal en regionaal) is een kentering zichtbaar richting extensivering en aanleg van nieuwe natuur. Ingrijpen in de bodemkwaliteit (maatregelen) met het doel een meer geschikte bodemkwaliteit voor een bepaald natuurdoeltype te verkrijgen is echter in veel gevallen noodzakelijk. Deze ingrepen in de bodemkwaliteit kunnen zeer variabel zijn, bijvoorbeeld het afvoeren van de bouwvoor, het verhogen van de grondwaterstand of het afvoeren van gewassen om de nutriënten te verwijderen.

Al deze maatregelen hebben met elkaar gemeen dat ze een effect hebben op enkele belangrijke bodemeigenschappen. Sommige van deze maatregelen zijn specifiek en hebben een gericht effect. Het bekalken van grond bijvoorbeeld heeft vooral een effect op de pH alhoewel ook de afbraak van organisch materiaal afhankelijk is van pH (snellere omzetting bij hogere pH).

Andere maatregelen zorgen voor meer complexe veranderingen. Zo leidt het verhogen van de grondwaterstand tot o.a. een verandering in de zuurgraad, maar ook tot een verandering in de soort en de hoeveelheid organische stof evenals een effect op de processen die de omzetting van o.a. Fe in de bodem sturen.

Voor een deel van de huidige landbouwgronden zijn plannen om natuur te ontwikkelen. Het gebruik van (kunst)mest en andere bodemverbeteraars (compost, kalk, fosfaatkunstmest) heeft op deze voormalige landbouwgebieden geleid tot een verhoging van de gehalten van bijvoorbeeld een aantal metalen. Daarnaast heeft atmosferische depositie geleid tot een generieke verhoging van metalen in de bodem in Nederland. Omdat de mobiliteit (lees: de mate waarin deze metalen uit de bodem verdwijnen) van de meeste metalen relatief laag is, zullen deze in de eerste decennia na de aanleg van natuur nog in de bodem aanwezig zijn. Een aantal maatregelen dat genomen kan worden om de bodemkwaliteit zodanig te veranderen dat de haalbaarheid van natuurdoeltypen hoger wordt, zou echter de beschikbaarheid (en daarmee de risico's) van metalen kunnen vergroten.

Opname van verontreinigingen uit de bodem door hogere organismen verloopt meestal via de voedselopname door vegetatie en prooidieren. Bij een verandering van de beschikbaarheid van verontreinigingen door bijvoorbeeld inrichting- en beheermaatregelen, is het daarmee mogelijk dat hogere organismen als vogels en zoogdieren, extra risico's lopen als gevolg van verhoogde blootstelling aan deze

verontreinigingen. Het is daarmee mogelijk dat, zonder dat verontreinigingen in een gebied worden aangevoerd, het beschikbaar komen van de interne verontreiniging tot extra risico's leiden. Dit is een sluipend en onverwacht effect van maatregelen die toegepast worden, maar het kan een risico vormen voor het al dan niet behalen van bepaalde (natuur)doelstellingen. Over dit proces is niet veel informatie bekend. Er zijn geen veldstudies gericht op deze problematiek, en de huidige accumulatiemodellen zijn minder geschikt om dit te benaderen (dit wordt in hoofdstuk 3 nader besproken).

Om in deze problematiek inzicht te verkrijgen is een studie uitgevoerd waarin op basis van literatuurgegevens modelmatig een schatting is gemaakt van de potentiële effecten die veranderd landgebruik kan hebben op de blootstelling van hogere organismen. Hierin zijn de volgende aspecten verwerkt:

- Wat is de relatie tussen maatregelen, de bodemeigenschappen en abiotiek in de bodem en de biobeschikbaarheid van verontreinigingen in de bodem (hoofdstuk 2).
- Wat is het effect van verandering in bodemeigenschappen en abiotiek op de accumulatie van verontreinigingen in verschillende typen voedselketens (hoofdstuk 3).

Het deel in hoofdstuk 2 aangaande de relaties tussen maatregelen, abiotiek en beschikbaarheid is uitgevoerd op basis van een literatuurstudie. Hierin worden in het algemeen kwalitatieve relaties gepresenteerd waarmee beschreven kan worden wat de richting van de effecten van bepaalde maatregelen zijn, maar in mindere mate wordt hier een kwantitatieve maat voor gepresenteerd. Dit laatste is niet op een generieke manier uitvoerbaar, dit is teveel afhankelijk van de specifieke omstandigheden van iedere casus. Voor de inschatting van de effecten van veranderingen van beschikbaarheid van verontreinigingen op de accumulatie in voedselketens wordt in hoofdstuk 3 een modelbenadering gepresenteerd. Deze is gebaseerd op literatuurgegevens voor wat betreft de lagere trofische niveaus. Voor de hogere organismen wordt een modelaanpak op basis van Dagelijkse Inname (DI) van verontreinigingen gebruikt.

2 Invloed van maatregelen en landgebruikveranderingen op beschikbaarheid van verontreinigingen

In dit hoofdstuk zal worden ingegaan op de relaties tussen maatregelen die genomen worden bij inrichting en beheer van gebieden, de lokale bodemkarakteristieken en de beschikbaarheid van verschillende typen verontreinigingen. Eerst zal worden ingegaan op verschillende typen verontreinigingen, waarna inzicht zal worden gegeven in de beschikbaarheid van verontreinigingen. Vervolgens zal voor verschillende bodemeigenschappen besproken worden wat de mogelijke effecten ervan zijn op de beschikbaarheid van verontreinigingen, en tenslotte zal voor verschillende typen maatregelen aangegeven worden wat de te verwachte effecten ervan zijn op bodemeigenschappen en beschikbaarheid van verontreinigingen.

2.1 Zware metalen

In veel landbouwgronden in Nederland zijn gehalten van zware metalen verhoogd ten opzichte van niet-landbouwgronden (veelal natuur). Het gaat hierbij met name om de metalen cadmium (Cd), koper (Cu) en zink (Zn), die door gebruik van mest in de bodem komen. Cd wordt met name aangetroffen in fosfaatkunstmest, terwijl Cu en Zn worden gebruikt als voedingssupplementen voor vee en zo in sterk verhoogde gehalten in dierlijke mest terecht komen. Verder zijn ook de gehalten Pb in de bodem verhoogd door het jarenlange gebruik van loodhoudende benzine. Tevens is Pb lokaal (sterk) verhoogd bij schiet- en jachtterreinen. Naast deze metalen, komen op enkele locaties in Nederland ook nikkel (Ni) en arseen (As) voor. Deze metalen zijn vaak van nature in pyrietmineralen in de bodem aanwezig. Door oxidatie van pyriet kunnen deze metalen dan beschikbaar komen. Andere metalen, zoals chroom (Cr), cobalt (Co), kwik (Hg) worden sporadisch in verhoogde gehalten aangetroffen. In dit rapport zal daarom vooral worden ingegaan op de metalen As, Cd, Cu, Ni, Pb en Zn.

Vergleken met deze zogenaamde diffuse bronnen (m.u.v. lood schietterreinen), zijn de gehalten in uiterwaarden, het veenweidegebied en in de Kempen veel sterker gestegen door direct menselijk handelen. In deze gebieden komen vaak sterk verhoogde gehalten voor en risico's van veranderd landgebruik zijn dan ook met name in dergelijke gebieden te verwachten.

Voor wat betreft het gedrag van de verschillende metalen moet een onderscheid worden gemaakt tussen de metalen die als positief geladen ion (kation) voorkomen en metalen die als negatief geladen ion (anionen) voorkomen. De meeste metalen komen als kation voor en binden daarom vooral aan negatief geladen bodemcomponenten als organische stof en klei. As (en ook Cr) vormen door binding met zuurstof negatief geladen ionen (zgn. oxyanionen) en binden vooral aan positief geladen bodemcomponenten als ijzer- en aluminiumoxiden.

2.2 Organische microverontreinigingen

In het project “Achtergrondwaarden 2000” (Lamé et al., 2004) is onderzoek gedaan naar het voorkomen van stoffen in Nederlandse bodems in het landelijk gebied. Uit dit project volgt dat de belangrijkste organische micro-verontreinigingen welke in de bodem worden aangetroffen zijn:

- polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK);
- gechloreerde bestrijdingsmiddelen:
 - drins (aldrin, dieldrin en eldrin);
 - DDT, DDD en DDE;
 - HCH;
- polychloorbifenylen (PCB's).

PAK ontstaan ten gevolge van de onvolledige verbranding van organische stoffen (o.a. fossiele brandstoffen en bij natuurbranden). Daarnaast zijn PAK een bestanddeel van minerale olie.

De gechloreerde bestrijdingsmiddelen zijn in Nederland niet meer toegestaan is. Doordat deze stoffen zeer slecht biologisch afbreekbaar zijn worden ze toch nog in de bodem aangetroffen.

2.3 Beschikbaarheid van stoffen in de bodem

Het vóórkomen (uitgedrukt in het totaalgehalte) van stoffen zoals zware metalen en organische microverontreinigingen in de bodem is niet altijd gekoppeld aan schadelijke effecten. Een belangrijk aspect dat maakt of stoffen tot effecten kunnen leiden, is de mate van beschikbaarheid in de bodem. De beschikbaarheid is afhankelijk van bodemeigenschappen en variatie in bodemeigenschappen leidt daarom tot lagere of hogere beschikbaarheid. In de paragrafen 2.4.1 t/m 2.4.8 wordt nader ingegaan op de rol van de verschillende bodemeigenschappen op de beschikbaarheid van metalen. Allereerst geven we hier een beeld van wat met beschikbaarheid bedoeld wordt.

Bij het beoordelen van risico's die voortkomen uit de aanwezigheid van verontreinigingen in de bodem wordt in de praktijk uitgegaan van de *totaal*gehalten. Dit komt doordat de huidige normen hierop gebaseerd zijn. Onderzoek heeft echter aangetoond dat in werkelijkheid slechts een klein deel van het totaalgehalte in de bodem beschikbaar is. Beschikbaarheid wordt in deze gezien als de hoeveelheid van een stof die op een bepaald moment of binnen een bepaald tijdsbestek *i)* door organismen in de bodem opgenomen kan worden (zowel micro- als mesofauna) en van daaruit in de voedselketen terechtkomt, *ii)* door planten opgenomen kan worden, of *iii)* of uit kan spoelen naar het grond- en oppervlaktewater.

Hierbij moet onderscheid worden gemaakt in de actueel beschikbare fractie c.q. concentratie in oplossing en de potentieel beschikbare fractie. De actueel beschikbare fractie, die relevant is voor actuele risicoschattingen, is de hoeveelheid die direct door

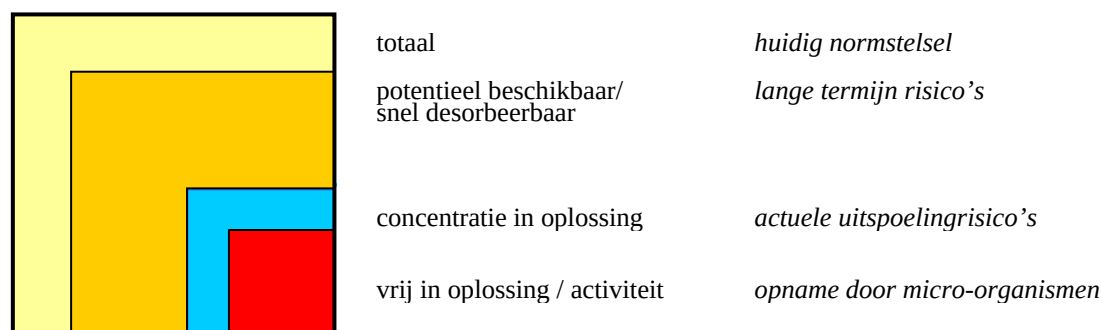
organismen/planten kan worden opgenomen, dan wel kan uitspoelen. Deze fractie is afhankelijk van de manier waarop het organisme de stoffen opneemt. De potentieel beschikbare fractie kan gezien worden als de totale hoeveelheid die op enig moment beschikbaar *kan worden*, hetzij door veranderingen in de condities in de bodem hetzij door bijvoorbeeld het uitspoelen van de hoeveelheid in het bodemvocht. Er bestaat als het ware een evenwicht tussen de actueel beschikbare fractie en de potentieel beschikbare fractie. Deze potentieel beschikbare fractie is dus van belang in geval van voorspellingen voor de lange termijn (bijvoorbeeld in geval van uitspoeling naar grondwater, en doorvergiftiging naar hogere organismen).

Het verschil tussen de potentieel beschikbare fractie en het totaalgehalte wordt in principe als ‘inert’ beschouwd omdat deze niet bijdraagt aan enig risico. Voor organische microverontreinigingen geldt dat er niet een echte inerte fractie bestaat, in principe is hiervan alles potentieel beschikbaar. Wel zal een gedeelte van de in bodem aanwezige verontreinigingen slechts zeer langzaam kunnen desorberen.

Tenslotte komt een gedeelte van de stoffen ‘vrij’ in oplossing voor. Voor metalen is dit in de vorm van vrije ionen; dit wordt ook wel met de term activiteit aangeduid. Deze vrije concentratie is onder andere een maat voor de beschikbaarheid voor micro-organismen en aquatische organismen.

Het lastige van het begrip “beschikbaarheid” is echter dat dit niet eenduidig aan een bepaalde fractie (lees de hoeveelheid die via sterk zuur, dan wel een verdunde zoutoplossing gemeten kan worden) van stoffen in de bodem te koppelen is. Voor sommige organismen is alleen de opgeloste concentratie, of zelfs alleen het vrije metaal ion, beschikbaar terwijl voor andere organismen ook een deel van de aan de bodem geadsorbeerde fractie beschikbaar is. Op dit moment zijn er verschillende methoden in omloop om de mate van de (chemische!) beschikbaarheid te meten. De totale gehalten zijn relatief eenvoudig te bepalen, maar er is nog veel discussie over hoe de potentiële beschikbaarheid en zeker de actuele beschikbaarheid gemeten zou kunnen worden.

In figuur 2.1 is het verband weergegeven tussen de verschillende fracties en de betekenis die de verschillende ‘pools’ hebben bij risico beoordeling.



Figuur 2.1 Schematische weergave van ‘beschikbaarheid’ van stoffen in de bodem

Figuur 1 illustreert tevens dat niet zoiets bestaat als een eenduidige universele 'beschikbaarheid'; immers de fractie die voor een worm beschikbaar is (een mogelijke combinatie van de vrije concentratie in het bodemvocht én die in het interne darmkanaal) is anders dan die voor een plant. Bij het nemen van maatregelen zal in eerste instantie de beschikbaarheid van de vrije ion activiteit en de concentratie in het bodemvocht/actuele beschikbaarheid veranderen omdat deze fractie direct beïnvloed wordt door de combinatie van bodemeigenschappen. Wanneer er verder geen aanvoer van stoffen plaatsvindt zal de potentieel beschikbare fractie niet sterk veranderen of zelfs dalen vanwege de uitspoeling en de opname door gewassen.

Een ander voorbeeld van een afname van de potentieel beschikbare fractie is de afbraak van organische microverontreinigingen. Uiteraard leidt ook het verwijderen van metalen (afplaggen, verwijderen van bouwvoor) tot een verlaging van de voorraad in de bodem.

De relatie tussen potentieel beschikbaar en actueel beschikbaar c.q. concentratie in oplossing is sterk afhankelijk van één of meerdere bodemeigenschappen (pH, klei, organische stof). Het is daarom dan ook dat inrichtings- en beheersmaatregelen een invloed hebben op de beschikbaarheid van stoffen. In onderstaande tekst wordt nader ingegaan op de interactie tussen bodemeigenschappen en de hier van belang zijnde stoffen waarbij getracht wordt aan te geven wat de invloed van bodemeigenschappen op de beschikbaarheid is en hoe deze verandert als gevolg van maatregelen.

Hierbij moet wel bedacht worden dat de huidige kennis voornamelijk gebaseerd is op procesonderzoek. Dat betekent dat veelal is gekeken naar de invloed van individuele bodemfactoren op de beschikbaarheid van een stof. Bij het uitvoeren van maatregelen veranderen vaak meerdere bodemfactoren en het is de interactie tussen deze bodemfactoren die uiteindelijk het netto-effect bepaalt.

De conclusie die uit het voorgaande getrokken mag worden is dat risico's min of meer los staan van totaalgehalten en dat het overschrijden van een norm op basis van totaalgehalte niet automatisch een risico met zich mee brengt.

voorbeeld: Zn en Cd in gewassen

De opname van Zn, maar ook Cd uit de bodem door gewassen is slechts ten dele afhankelijk van het gehalte in de bodem. Het is de combinatie van zuurgraad, organische stof gehalte en het metaalgehalte die de beschikbaarheid in de bodem en daarmee het aanbod voor de plant bepalen. Dat maakt dat bij bodemgehalten boven de interventiewaarde (311 mg kg^{-1}) voor Zn in een grond bij een pH van 6,5 en hoger maïs voldoet aan de veevoedernorm. Daarentegen wordt deze gewasnorm in een grond bij pH 4 al bij Zn-gehalten in de bodem van meer dan 60 mg kg^{-1} overschreden. Dit is een direct gevolg van de hoge beschikbaarheid van Zn bij lage pH (Rietra en Römken, 2007).



Onderstaande tabel geeft het Zn-gehalte in maïs weer bij een oplopend Zn-gehalte in de bodem en verschillende pH-waarden. Rood geeft aan dat het zinkgehalte in de plant de veevoedernorm (250 mg kg^{-1}) overschrijdt. Groen geeft aan dat de combinatie van gehalte in de bodem en pH resulteert in veevoer dat voldoet aan de norm, terwijl geel een overgangsgebied markeert (Rietra en Römken, 2007).

Zn in bodem ↓	pH →						
	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	6.50	
10	114	70	43	26	16	10	
30	248	152	93	57	35	22	
60	406	249	153	94	57	35	streefwaarde
100	584	358	220	135	83	51	
150	779	477	293	180	110	68	
200	955	586	359	220	135	83	
250	1119	686	421	258	158	97	
300	1273	781	479	294	180	110	interventiewaarde
400	1562	958	587	360	221	135	
500	1830	1122	688	422	259	159	
600	2082	1277	783	480	295	181	
1000	2992	1835	1125	690	423	260	

2.4 Effecten van bodemeigenschappen op de beschikbaarheid van contaminanten

In onderstaande paragrafen worden de effecten van de afzonderlijke bodemparameters op de beschikbaarheid van zware metalen besproken. Waar hier sprake is van de invloed op de concentratie in oplossing wordt ook bedoeld invloed op de actuele beschikbaarheid en vice versa.

Bij de bespreking van de bodemkarakteristieken is onderscheid te maken tussen “capaciteits-” en intensiteitsfactoren. Capaciteitsfactoren zijn die bodemkarakteristieken die de totale opnamecapaciteit van de bodem bepalen: organische stof, klei, oxiden. Intensiteitsfactoren bepalen of de capaciteit daadwerkelijk functioneel is: pH, ionsterkte, DOC, samenstelling poriewater, redox potentiaal. Ofwel capaciteit is de mate waarin bodems stoffen kunnen binden (totale

bindingscapaciteit) en intensiteit zijn de factoren die de grootte van de binding sturen.

2.4.1 pH

Omdat metaalionen als cadmium, zink en lood een positieve lading kennen, stijgt bij toenemende zuurgraad (afnemende pH) de competitie met H^+ (en Al^{3+}) voor sorptie aan reactieve bodemoppervlakken, waardoor de concentratie in het bodemvocht toeneemt (de Vries en Römken, 1994). Dit effect wordt sterk bij pH waarden lager dan 5. Bij zeer lage pH (< 4) komt ook Al^{3+} in oplossing wat het pH effect versterkt. Door bekalking van bodems wordt de pH van de bodem hoog gehouden, waardoor de oplosbaarheid van met name Cd en Zn laag is. In principe geldt dat ook voor Cu maar omdat bij hogere pH waarden vaker hogere DOC (Opgelost organisch koolstof), waaraan Cu sterk bindt, aangetroffen wordt, is de trend voor Cu minder duidelijk (zie ook: § 2.4.4).

2.4.2 Klei

Een van de bodemfactoren die de bindingscapaciteit van de bodem bepaalt, is het kleigehalte. Zeker in kleigronden is dit de belangrijkste factor die de vastlegging van metalen stuurt. Bij een stijging van het kleigehalte neemt daardoor de concentratie in het bodemvocht af (bij verder gelijkblijvende condities uiteraard). Hierbij wordt met name voor Zn een preferente binding gevonden, terwijl de affiniteit van Cu en Cd voor kleimineralen beduidend geringer is dan die voor organische stof. Omdat een groot deel van de lading van kleimineralen 'permanent' is, d.w.z. niet afhankelijk van de zuurgraad van de bodem, blijft ook bij verzuring een belangrijk deel van de uitwisselcapaciteit van de bodem intact. Dat komt onder andere omdat de lading van klei het gevolg is van uitwisseling in het kristalrooster van 3-waardig ionen tegen 2-waardige ionen (bijv. Fe(III) tegen en Mg(II)) waardoor een constante negatieve lading aan het kleioppervlak ontstaat over een zeer breed pH traject.

2.4.3 Organische stof

Naast kleimineralen is met name organische stof de belangrijkste metaalbindende component in de bodem voor de hier genoemde metalen. Cu en in mindere mate Cd binden sterker aan organische stof dan aan klei. In de meeste zandige bodems van Nederland is het organisch stof gehalte dan ook de belangrijkste factor die samen met de pH de vastlegging van metalen (onder aërobe condities) bepaalt. Omdat het organische stofgehalte sterk bepaald wordt door landgebruik (akkerbouw versus grasland, gebruik van compost versus kunstmest) en de vegetatie spelen deze aspecten een grote rol bij maatregelen gericht op het verhogen van de vastleggingscapaciteit van metalen. Ook speelt de aard van de organische stof een rol, zo is de bindingscapaciteit van venig, niet veraard materiaal dat voorkomt in veengronden beduidend lager dan dat van organische stof in een minerale bodem. In

het algemeen geldt echter dat de vastlegging van metalen toeneemt (en de oplosbaarheid of mobiliteit dus afneemt) bij een hoger organisch stofgehalte. De pH speelt een belangrijke rol in de mate waarin organische stof metalen kan binden. Bij afnemende pH neemt ook de capaciteit van organische stof om metalen te binden af, omdat een groter deel van de uitwisselplaatsen dan bezet is met waterstof en /of Al ionen (zie ook §2.4.1). Het merendeel van de oppervlaktelading van organische stof is namelijk variabel en afhankelijk van de pH, bij zeer lage pH ($\text{pH} < 3 \text{ à } 4$) kan het oppervlak zelfs positief geladen zijn (adsorptie van H^+), terwijl bij stijging van de pH ($\text{pH} > 4$) dit geleidelijk overgaat in een netto negatieve lading.

Alle organische microverontreinigingen, zoals genoemd in §2.2 zijn hydrofoob, hetgeen betekent dat ze slecht oplossen in water. In de bodem zullen deze stoffen daarom sterk binden aan organische stof. Dit betekent dat beheersmaatregelen die leiden tot een toename van het organisch stofgehalte in de bodem de beschikbaarheid van organische microverontreinigingen zullen doen afnemen. Bij een afname van het organisch stofgehalte geldt het omgekeerde. Voor PAK en PCB's geldt dat een fractie van de in de bodem aanwezige hoeveelheid 'opgesloten' kan zitten in de organische stof. Deze fractie zal slechts zeer langzaam door desorptie beschikbaar komen. Omzetting van organisch stof kan wel leiden tot het vrijkomen deze stoffen (Harmsen, 2004). Daarnaast geldt dat een gedeelte van PAK in bodem opgesloten kan zitten in roet- of teerdeeltjes. Dit geldt met name voor gronden in de uiterwaarden en in waterbodems (die door baggerwerkzaamheden op de 'droge' bodem kan terechtkomen). De beschikbaarheid van deze fractie van PAK is zeer gering (Naes, 1998; Jonker, 2004). Verandering van het organisch stofgehalte heeft hier dan ook weinig invloed op.

2.4.4 DOC

Naast de organische stof in de vaste fase komt organische stof ook in de waterfase (in het bodemvocht maar ook in het oppervlaktewater) voor in de vorm van DOC (Dissolved Organic Carbon: opgeloste organische stof). Evenals vast organische stof kent ook DOC een oppervlaktelading waardoor metalen aan DOC binden. Vooral Cu vertoont een zeer specifieke binding aan DOC waardoor bij toename van DOC niveaus in de bodem de opgeloste concentratie aan Cu gebonden aan DOC stijgt. Voor Cd en Zn speelt dit een veel minder belangrijke rol. De affiniteit van Cu voor DOC is zo groot dat bij pH waarden van 5 of hoger vrijwel alle (>99%) opgeloste Cu aan DOC gebonden zit en is de mobiliteit van Cu dus vrijwel voor 100% afhankelijk van het voorkomen van DOC in het bodemvocht en oppervlaktewater (Römkens et al., 1999).

Naast metalen kunnen ook organische microverontreinigingen aan DOC binden. Ook hier geldt dat DOC hierdoor de mobiliteit van deze stoffen verhoogt. De pH is nauwelijks van invloed op de binding van organische microverontreinigingen aan DOC.

2.4.5 Redox

De zuurstofhuishouding is ook een van de factoren die de beschikbaarheid van metalen bepalen. In de meeste bodems is voldoende zuurstof aanwezig om het systeem aëroob te houden. Onder die condities spelen adsorptieprocessen zoals aan organisch stof en klei de belangrijkste rol bij het bepalen van de beschikbaarheid van alle genoemde metalen. Ofschoon in principe ook precipitatie (neerslag) van metalen kan optreden onder aërobe condities (bijv. carbonaathoudende mineralen) zijn de concentratieniveaus van de meeste metalen veel te laag om daadwerkelijk precipitatie te bewerkstelligen (met uitzondering wellicht van bodems in de nabijheid van de non-ferro industrie). Een ander voorbeeld dat in sommige gevallen de oplosbaarheid van lood bepaalt, is neerslag van calciumfosfaten. De lage oplosbaarheid van calciumfosfaat wordt zelfs toegepast in met lood verontreinigde bodems. Toevoeging van fosfaat leidt dan tot een sterke afname van de beschikbaarheid van vooral lood.

Wanneer echter bodems onder water gezet worden zoals bij de aanleg van helofytenfilters of bij het verhogen van de grondwaterstand, daalt de redoxpotentiaal. In de meeste gevallen gaat dat gepaard met een stijging van de pH waardoor de adsorptie (vastlegging) van metalen toeneemt. Bij een voortgaande daling van de redoxpotentiaal zullen ook Fe(III) en Mn(IV) verbindingen gereduceerd worden tot Fe(II) en Mn(III)-verbindingen. Omdat Fe(II)hydroxiden veel sterker oplosbaar zijn dan Fe(III)-verbindingen gaat dat gepaard met een verlies aan het gehalte aan hydroxiden. Voor Cd, Cu en Zn geldt dat dit proces in eerste instantie, afgezien van de stijging in pH en de daarbij behorende afname van de concentratie, geen dramatische gevolgen heeft. Wanneer echter de redoxpotentiaal zover daalt dat sulfaat in sulfide wordt omgezet (in aanwezigheid van voldoende organische stof), zal een groot deel van de geadsorbeerde metalen vastgelegd kunnen worden in slecht oplosbare sulfiden. Dit proces is echter reversibel zodat wanneer de grond weer aëroob wordt, deze vastlegging teniet gedaan wordt en de metalen weer beschikbaar komen. Het is mogelijk dat deze wisseling van aerobe en anaerobe omstandigheden leidt tot een permanente verlaging van de beschikbaarheid (vastlegging van metalen in minerale amorfe oxiden die steeds minder snel oplossen), maar dat is nog niet experimenteel bevestigd.

Ofschoon Fe(III)hydroxiden (en in mindere mate ook Al(III)hydroxiden) wel in staat zijn om metalen te binden, zeker bij hogere pH waarden ($\text{pH} > 7$), is de rol gering in vergelijking met die van klei en organische stof (met uitzondering van As en Pb).

Organische verbindingen kunnen in tegenstelling tot metalen in de bodem worden afgebroken en daarmee geheel uit het milieu verdwijnen. De redox-condities in de bodem spelen hierbij een belangrijke rol. PAK zullen met name onder aërobe omstandigheden worden afgebroken, dus bij aanwezigheid van zuurstof in de bodem. Aërobe condities komen voor in de onverzadigde zone van de bodem en in het bovenste gedeelte van de verzadigde zone. Dit betekent dat de grondwaterstand een belangrijke invloed heeft op de afbraak van PAK. Voor de genoemde bestrijdingsmiddelen en PCB's geldt dat deze een relatief grote hoeveelheid chlooratomen bevatten, wat ertoe leidt dat afbraak onder aërobe omstandigheden

niet mogelijk is. Onder anaerobe omstandigheden is een aantal micro-organismen in staat de chlooratomen te verwijderen (zogenaamde reductieve dechlorering) (Cho et al, 2001). De minder sterk gechlorideerde producten kunnen dan vervolgens onder aërobe omstandigheden volledig worden afgebroken. Voor DDT geldt dat dit afbraak onder zowel aërobe als anaerobe omstandigheden zeer traag verloopt. De afbraakproducten van DDT, te weten DDE en DDD, zijn zelfs nog slechter afbreekbaar. Het gevolg is dat, ondanks dat al sinds 1973 het gebruik van DDT niet meer is toegestaan, nog relatief hoge gehalten DDT of afbraakproducten in de bodem worden aangetroffen (Spijker et al., 2005). Naast de redoxpotentiaal speelt ook de mate van beschikbaarheid een belangrijke rol bij de afbraak van organische microverontreinigingen door micro-organismen. Sterk gesorbeerde verbindingen zullen minder snel afbreken. Dit betekent dat processen die leiden tot een toename van beschikbaarheid voor opname door organismen (toename van kans op toxische effecten) ook leiden tot een toename van de beschikbaarheid voor afbraak. (afname van kans op toxische effecten).

2.4.6 Fe/Al-(hydr)oxides

Fe- en Al-(hydr)oxides zijn de belangrijkste bodemcomponenten voor sorptie van oxyanionen, waaronder arseen. Daarnaast kan ook Pb in belangrijke mate binden hieraan. Onder sterk zure omstandigheden ($\text{pH} < 4$) begint aluminiumoxide op te lossen hetgeen betekent dat een gedeelte van de bindingscapaciteit verdwijnt. Onder normale omstandigheden is de aluminiumvoorraad in de bodem echter zo groot dat deze niet snel op raakt. Mede daardoor is ook de bodem pH sterk gebufferd in de range van 4 tot 4.5. Slechts zeer sporadisch raakt de voorraad aluminium bij voortgaande verzuring op waardoor de pH zakt tot op het niveau van de buffering door ijzeroxide ($\text{pH} 3 - 3.5$). Onder reducerende omstandigheden kan het Fe(III) in ijzerhydroxide echter gereduceerd worden tot Fe(II). Omdat Fe(II) veel beter oplosbaar is dan Fe(III) zal dan ook een gedeelte van de sorptiecapaciteit verdwijnen (zie ook §2.4.5). Dit leidt in ieder geval voor fosfaat en arseen onder natte omstandigheden tot een meetbare verhoging van de concentratie in het bodemwater.

2.4.7 Grondwaterkwaliteit (macro-elementen m.u.v. pH en DOC) en zoutsterkte

Naast DOC komen ook andere kationen in de waterfase voor waarbij in landbouwgronden Ca het belangrijkste is terwijl onder meer zure omstandigheden Al belangrijk wordt (bij pH waarden lager dan 4). Deze kationen binden aan dezelfde adsorptieplaatsen van organische stof en klei als genoemde metalen, waardoor bij een stijging van de Ca en Al gehalten in de waterfase (bijvoorbeeld na bemesting) de concentratie aan met name Zn en Cd kunnen stijgen. De binding van Cu aan organische stof is echter zo sterk dat Ca niet of nauwelijks met Cu uitwisselt. Daarnaast hebben zowel Ca als Al een effect op de oplosbaarheid van DOC. Aangetoond is dat bij hoge Ca gehalten de oplosbaarheid van DOC afneemt waardoor ook de mobiliteit van Cu wordt geremd (Römkens en Dolfing, 1998)

Omgekeerd geldt dat bij een afname van de Ca-concentratie DOC weer mobieler wordt. Verder geldt dat permanent hoge concentraties Ca (dus niet alleen na bemesting) vaak het gevolg zijn van de aanwezigheid van kalk in de bodem. De verhoogde mobiliteit ten gevolge van Ca wordt dan weer gecompenseerd door de hoge pH ten gevolge van de kalk. In geval van de aanwezigheid van zout/brak grondwater zullen de hoge concentraties Na ook concurreren voor binding aan organische stof en klei. Na is echter een 1-waardig kation, waardoor het minder sterk zal binden en de effecten op de beschikbaarheid van zware metalen navenant minder zullen zijn.

Andere stoffen in de waterfase die de beschikbaarheid van zware metalen beïnvloeden zijn nutriënten en zout. Nutriënten, met name fosfaat en sulfaat, binden evenals andere oxyanionen (As, Cr) aan ijzer- en aluminiumoxides. Hoge concentraties van sulfaat en fosfaat verhogen dus de beschikbaarheid van As (en Cr). Voor sulfaat geldt daarnaast dat onder reducerende omstandigheden sulfaat omgezet kan worden in sulfide, hetgeen slecht oplosbare verbindingen met zware metalen kan vormen (zie ook §2.4.5)

2.4.8 Samenvatting effecten bodemparameters op beschikbaarheid van metalen

In Tabel 2.1 is het bovenstaande samengevat, waarbij per bodemeigenschap aangegeven wordt wat het effect van een stijging is op de beschikbaarheid. Hiermee wordt dan bedoeld het opgeloste gehalte in de waterfase (vrij naar Römken et al., 1993, Klok et al. 2004).

Hierbij moet dus bedacht worden dat dit de individuele effecten zijn, namelijk die welk optreden wanneer alleen de bedoelde parameter in de beschreven richting verandert. In geval van stijging van het organische stof gehalte kan bijvoorbeeld ook het DOC gehalte in het bodemvocht stijgen, waardoor het netto effect voor een element als Cu onzeker zal worden.

Tabel 2.1 Effect van bodemeigenschappen op de beschikbaarheid van metalen (++ sterke toename, + toename, - sterke afname, - afname 0 geen effect)

bodemeigenschap	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
pH	+	--	-/--	--	--	--
klei	0	-	-	-	-	-
organische stof	0	-	--	-	-	-
DOC	0	+	++/+	+	+	+
Fe/Al/Mn-hydroxides	--	0/-	0	0	-	0/-
redoxpotentiaal	+	--	-	--	+/-	--
grondwaterkwaliteit:						
- calcium	0	-	-	-	-	-
- nutriënten (P en S)	+	0	0	0	-	0
- zout	0	+	0	+	+	+

Tabel 2.2 Effect van bodemeigenschappen op de beschikbaarheid van organische microverontreinigingen (++ sterke toename, + toename, - - sterke afname, - afname 0 geen effect)

bodemeigenschap	PAK	drins	DDT	HCH	PCB's
pH	0	0	0	0	0
klei	0	0	0	0	0
organische stof	--	--	--	--	--
DOC	+/-0	+/-0	+/-0	+/-0	+/-0
Fe/Al/Mn-hydroxides	0	0	0	0	0
redoxpotentiaal	-	+	0	+	+
grondwaterkwaliteit:					
- calcium	0	0	0	0	0
- nutriënten (P en S)	0	0	0	0	0
- zout	0	0	0	0	0

2.5 Overzicht van maatregelen en de effecten daarvan op bodemeigenschappen

2.5.1 Gemiddelde bodemeigenschappen en autonome ontwikkeling

In tabel 2.3 zijn de gemiddelde bodemeigenschappen van de bovengrond weergegeven voor verschillende combinaties van landgebruik en bodemeigenschappen. De weergegeven bodemeigenschappen zijn gebaseerd op de landsdekkende bodemschematisatie van het model STONE (Kroon et al., 2001). Daarnaast kunnen door natuurlijke ontwikkelingen de organisch stofgehalten en de pH veranderen. Zo zal in veengronden het organisch stofgehalte in het algemeen afnemen door oxidatie. In kalkarme bodems in natuurgronden zal door natuurlijke processen de pH kunnen dalen tot beneden pH 4. In landbouwgrond wordt dit tegengegaan door middel van bekalking. Een gevolg van deze lage pH is een verminderde afbraak van organisch stof waardoor het organisch stofgehalte op termijn toeneemt. Zowel de gemiddelde eigenschappen als de autonome ontwikkeling hiervan geven aan wat de mogelijkheden zijn voor ingrepen op of verandering van de bodemeigenschappen. Zo zal het in een kalkrijke bodem met een relatief hoge pH niet of nauwelijks mogelijk zijn om de pH verder te verhogen teneinde de beschikbaarheid van metalen te verlagen. Alsook zullen ingrepen om het organisch stofgehalte in een veenbodem te verhogen weinig zinvol zijn.

Uit deze tabel blijkt dat de bodemeigenschappen met name bepaald worden door het bodemtype en in mindere mate door het bodemgebruik. Wel geldt dat bij bossen (en ook andere natuurlijke systemen) de pH-waarden op kalkloze gronden en veengronden gemiddeld lager zijn dan bij akkerbouw en grasland.

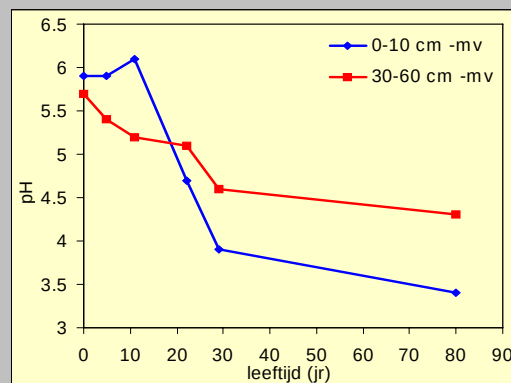
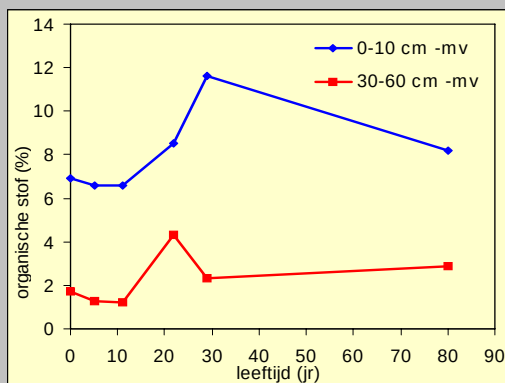
Tabel 2.3 Gemiddelde bodemeigenschappen per landgebruik/ bodemtype combinatie en de autonome ontwikkeling van deze bodemeigenschappen

Landgebruik	Bodemtype	Bodemeigenschappen				
		pH	org stof (%)	klei (%)	FeAl (mmol/kg)	redox
Grasland	zand kalkrijk	6,4	5	17	77	aëroob
	zand kalkloos (GT ≥ V)	4,7	5	6	76	aëroob
	zand kalkloos (GT I-IV)	5,1	5	10	95	wisselend in tijd
	klei kalkrijk	6,0	4	21	96	variabel
	klei kalkloos	5,9	6	30	152	variabel
	veen	4,9	20	31	275	anaeroob
Akkerbouw	zand kalkrijk	6,8	3	16	74	aëroob
	zand kalkloos (GT ≥ V)	4,7	5	5	71	aëroob
	zand kalkloos (GT I-IV)	5,0	4	6	75	wisselend in tijd
	klei kalkrijk	6,8	4	26	115	variabel
	klei kalkloos	6,2	5	31	161	variabel
	veen	5,0	20	15	174	anaeroob
Bos	zand kalkrijk	6,6	4	14	102	aëroob
	zand kalkloos (GT ≥ V)	4,0	4	4	64	aëroob
	zand kalkloos (GT I-IV)	4,7	4	8	86	wisselend in tijd
	klei kalkrijk	6,0	6	25	98	variabel
	klei kalkloos	5,1	6	39	202	variabel
	veen	4,0	30	21	145	anaeroob

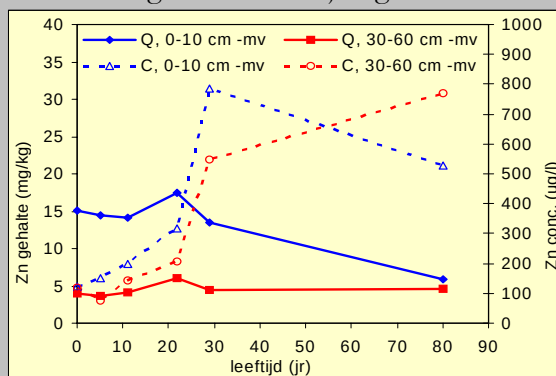
voorbeeld: Sellingen, natuurlijke verzuring bij bosontwikkeling

Monitoring van natuurontwikkeling is een langdurige zaak, doordat de diverse processen vaak langzaam verlopen. Een alternatief hiervoor is het doen van metingen aan verschillende ontwikkelingsstadia van natuur binnen een gebied (zogenaamde chronosequenties). In Sellingen zijn metingen verricht in bosgebied met stukken bos met een leeftijd variërend van 0 tot 80 jaar (Römkens, 1998). Het bijzondere aan deze bossen is dat de uitgangssituatie bij bosaanleg altijd dezelfde was (muv het 80 jaar oude bos) zowel wat betreft bodemopbouw (dekzand) en landgebruik (akker). Daarmee vormen deze bossen als het ware een afspiegeling van de ontwikkeling na bosaanleg en geeft een beeld van de verandering in het organische stofgehalte, pH, zware metaalgehalte en concentratie (bodemvocht) in de tijd.

Het organische stofgehalte in de bovengrond (0-10 cm -mv) en ondergrond (30-60 cm -mv) stijgt licht gedurende de eerste decennia en bereikt daarna een (iets lager) evenwicht. De pH neemt gestaag af met een toenemen van de leeftijd van het bos. Deze afname is het sterkst in de bovengrond, mede doordat daar de invloed van de mineralisatie van organisch materiaal door bodemorganismen extra zuur gevormd wordt. Deze verzuring van de bodem in bossen is grotendeels een natuurlijk proces.



De afname van de pH heeft ook een grote invloed op de concentraties van zware metalen in de bodemoplossing. Onderstaand figuren laten zien dat gehalten (Q) van Zn in de boven- en ondergrond relatief constant blijven, terwijl de concentraties in het bodemvocht (C) sterk toenemen. De netto verandering van het gehalte in de bovengrond is afhankelijk van zowel de uitspoeling, opname door het gewas en de depositie vanuit de lucht die nog steeds een bijdrage levert.



2.5.2 Effect van maatregelen ten behoeve van natuurontwikkeling/beheer op bodemeigenschappen

Het uiteindelijke effect van beheer van verontreinigde bodems hangt af van:

- of een maatregel processen beïnvloedt die de beschikbaarheid van de genoemde metalen verandert (dwz invloed heeft op de in tabel 4 samengevatte processen)
- of een maatregel het gehalte in de bodem of de waterfase zelf verandert (zoals in geval van afgraven/onderploegen en fytoextractie).

Om het uiteindelijke effect van maatregelen op de beschikbaarheid van stoffen (wat betreft de processen) te kunnen vaststellen is het eerst nodig effecten van maatregelen op de relevante bodemeigenschappen vast te stellen. In Tabel 2.4 is daarom een overzicht gegeven van het effect van te onderscheiden maatregelen op de belangrijkste bodemeigenschappen.

Voor de maatregelen is een onderscheid gemaakt in maatregelen die ingrijpen in het waterbeheer, maatregelen die ingrijpen in de vegetatie en maatregelen die direct effect hebben op de bodem. Een beschrijving van de maatregelen is opgenomen in Bijlage 1.

Tabel 2.4 Effect van maatregelen op bodemeigenschappen (+ = toename, - = afname, 0 = geen effect, ? = onbekend, vrij naar Römken et al., 1993; Klok et al., 2004; Faber et al., 2004)

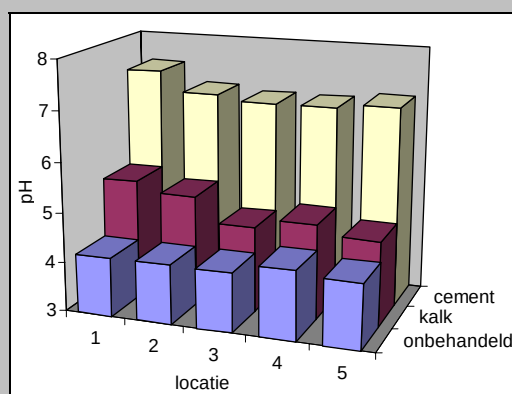
Maatregel	organisch stof	DOC	pH	Fe-/Al- hydroxides	redox- toestand
<i>1 Waterbeheer</i>					
1.1 Vasthouden gebiedseigen water	+	+	+	-	-
1.2 Inlaten gebiedsvreemd water ¹⁾	+ / 0 / -	+ / 0 / -	+ / 0 / -	+ / 0 / -	-
1.3 Herstel van kwel ¹⁾	+ / 0 / -	+ / 0 / -	+ / 0 / -	+ / 0 / -	-
1.4 Natuurlijke loop van beek herstellen	?	?	?	?	?
1.5 Herstel 'natuurlijke' drainage en aanpassen peilbeheer (deels 1.1)	+	+	+ / 0	-	-
<i>2 Vegetatiebeheer</i>					
2.1 Begrazing	+	+	-	0	0
2.2 Maaien (verschraling)	+	+	-	0	0
2.3 Vegetatieaanplant/inzaaien	+	+	-	0	+ / 0
2.4 Fytoextractie	?	?	?	0	0
<i>3 Bodembewerking</i>					
3.1 Voedselrijke of verontreinigde bovengrond verwijderen en herstel relief	-	-	-	0	0 / -
3.2 Voedselrijke bovengrond onderploegen	-	-	0	0	0
3.3 Fe/Al toevoegen (t.b.v. P-fixatie)	0	-	+ / 0	+	0
3.4 Bekalken	0 / -	-	+	0	0

¹⁾ het effect hangt sterk af van de kwaliteit van het instromende water

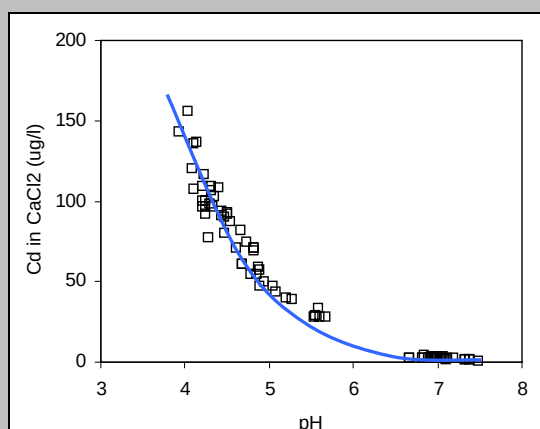
voorbeeld: bekalking van cadmiumrijke gronden

In de Kempen zijn door de uitstoot van zinksmelterijen de gehalten aan Cd, Zn en in mindere mate Pb in de bodem verhoogd. Ofschoon de gehalten gemiddeld genomen niet extreem hoog zijn (Cd: 1 a 2 mg kg⁻¹) kunnen ze leiden tot overschrijding van normen in gewassen (voor dierlijke en menselijke consumptie) en verhoogde gehalten in grond- en oppervlaktewater. Juist vanwege de in deze gronden relatief lage pH (4 a 5) is de beschikbaarheid hoog. Daarnaast komen in de beekdalen van de Dommel en Tungelroijse beek extreem hoge gehalten aan cadmium voor (> 50 mg kg⁻¹, Römken et al., 2006) als gevolg van depositie van verontreinigd slib. Dergelijke gehalten kunnen leiden tot gezondheidsrisico's voor oa grote grazers en andere aldaar foeragerende dieren. Verzuring in deze gronden leidt tot extreem hoge concentraties in het bodemvocht.

In proefvelden op veldschaal is door middel van bekalking getracht de pH van de bodem te verhogen om zo de beschikbaarheid van Cd terug te dringen. In onderstaande figuur is het effect van bekalken met kalk en cement op de pH van de bodem weergegeven. Hier is duidelijk zichtbaar dat de pH sterk toeneemt na bekalking.



In dit figuur is weergegeven hoe de beschikbaarheid van Cd (weergegeven als Cd in CaCl₂) sterk afneemt bij een toenemende pH.



2.6 Netto-effect van maatregelen op beschikbaarheid van contaminanten

Het netto-effect van maatregelen op de beschikbaarheid van contaminanten is afhankelijk van:

de invloed van bodemeigenschappen op de beschikbaarheid (zie Tabel 2.1 en

- Tabel 2.2) en vervolgens
- het effect van de maatregelen op de bodemeigenschappen (zie Tabel 2.4)

In Tabel 2.5 is een overzicht gegeven van de meest voorkomende bodemgebruiksveranderingen in het kader van natuurontwikkeling, de bijbehorende maatregelen en de netto-effecten van deze maatregelen op de beschikbaarheid van zowel zware metalen als organische contaminanten.

Uit deze tabel volgt dat:

- Omzetting naar bos veelal resulteert in een verhoogde mobilisatie van de zware metalen Cu, Cd, Zn en Pb als gevolg van een te verwachte pH daling
- Wanneer omzetting naar bos gepaard gaat met vernattende maatregelen zal de mobilisatie getemperd worden door een combinatie van verlaging van redoxpotiaal en een geringere daling van de pH
- Voor het zware metaal As geldt in het algemeen een tegenovergesteld effect, waardoor het in de praktijk lastig wordt om tegelijkertijd de maatregelen te nemen ter voorkoming van zowel As als Cu, Cd, Zn en Pb.
- Omzettingen van bouwland naar gras, al of niet in combinatie met vernattende maatregelen, resulteren veelal in een afname van de beschikbaarheid van alle hier beschouwde contaminanten (alleen juist weer niet voor As in geval van vernatting). De oorzaak van deze verminderde beschikbaarheid is dat deze omzetting veelal gepaard gaat met een toename van het organisch stofgehalte.
- Vernattingsmaatregelen zullen leiden tot een een verminderde afbraak van PAK, maar kunnen wel zorgen voor een betere afbraak van sterk gechloreerde contaminanten zoals drins, HCH en PCB's

Tabel 2.5 Overzicht van bodemgebruiksveranderingen, bijbehorende maatregelen en hun werking (netto effect) in termen van beschikbaarheid van contaminanten (+ beschikbaarheid neemt toe, -- beschikbaarheid neemt sterk af, - beschikbaarheid neemt af, 0: geen effect, ?: effect onbekend of som van tegengestelde processen)

Van	Naar	Bodemtype	Maatregel (Tabel 2.4)	Effect op beschikbaarheid										
				As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	PAK	drins	DDT	HCH	PCBs
Akkerbouw	Grasland	zand kr,dr.												
		zand kl, nat	1.1-5, 2.1-2, 3.1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		klei kl	1.1-5, 2.1-2,	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		klei kr	1.1-5, 2.1-2	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		veen	1.1-5, 2.1-2	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Akkerbouw	Bos	zand kl, dr	2.3, 3.4	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
		zand kr, dr.	2.3, 3.2	0	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-
		klei kl	1.1-5, 2.3, 3.4	-	+	+/-	+	+	+	0	-	-	-	-
		klei kr	1.1-5, 2.3, 3.4	-	+	+/-	+	+	+	0	-	-	-	-
Grasland	Grasland	zand, kr, dr.	2.1-2, 3.1-2	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
		zand, kl, nat	1.1-5, 2.1-2	+	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
		klei kl	1.1-5, 2.1-2, 3.1	+	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
		klei kr	1.1-5, 2.1-2, 3.1	+	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
		veen	1.1-5, 2.1-2, 3.1	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-
Grasland	Bos	zand kl, dr.	2.3-4, 3.2, 3.4	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
		zand kr, dr.	2.3, 3.2	-	0/-	0	0/-	0/-	0/-	-	-	-	-	-
		klei kl	1.1-5, 2.3, 3.4	-	+	+	+	+	+	0	0	0	0	0
		klei kr	1.1-5, 2.3, 3.1	-	-	0	-	-	-	0	0	0	0	0

3 Effecten van veranderende abiotische bodemkarakteristieken op de risico's van doorvergiftiging

3.1 Lagere trofische niveaus

Er zijn verschillende routes waarlangs verontreinigingen opgenomen kunnen worden in voedselketens, en tenslotte in hogere organismen. Opname van contaminanten via het eten van vegetatie is van groot belang voor grazers, maar predatoren accumuleren verontreinigingen vooral via hun prooi-soorten. In de volgende paragrafen zullen voor de verschillende ketens de lagere trofische niveaus behandeld worden.

3.1.1 Opname in vegetatie

Voor de opname van metalen in planten is de beschikbare fractie van het metaal in de bodem van belang, voor gewasopname is dat vooral gerelateerd aan de vrije metaalion activiteit en de metaalconcentratie in het bodemvocht. In voorgaande hoofdstukken is beschreven dat de beschikbare afhankelijk is van verschillende bodemkarakteristieken als pH en organische stof. Voor de opname van metalen in gewassen is een generieke vergelijking beschikbaar die met gewas en metaal specifieke parameters gebruikt kan worden om de opname te berekenen (Van Wezel et al. 2003):

$$\log[ZM]_{plant} = a + b * \log[ZM]_{bodem} + c * pH + d * \log(OS) + e * \log(klei)$$

vgl.3.1

Waarbij

OS: percentage organische stof in de bodem

Klei: percentage fractie minerale bestanddelen kleiner dan 2 µm.

De opname van metalen verschilt echter per gewas waardoor het noodzakelijk is voor elk gewas de parameters uit vergelijking 3.1 af te leiden. Bovendien verschilt de opname ook weer per stof (Cd, Zn, Cu etc.). Het is ook zo dat lang niet voor elke combinatie van gewas – metaal een goede relatie bestaat. Deels is dat omdat niet voor alle combinaties goede data voorhanden zijn, maar ook omdat voor elementen als lood en arseen er eenvoudig geen goede relatie bestaat. Voor de relaties tussen de concentraties in vegetatie en bodem zijn daarvoor wel zogenaamde Bioaccumulatie Factoren (BAFs) afgeleid, maar deze zijn echter niet afhankelijk gemaakt van bodemkarakteristieken en zullen hier niet verder behandeld worden.

Tabel 3.1 parameters behorende bij vergelijking 3.1 waarmee de relatie tussen metaal gehalte in bodem (d.s.) en in plantenmateriaal (d.s.) kunnen worden opgesteld. (uit: Römken et al., 2007)

		regressie coëfficiënten Bodem Plant relatie						
		Intercept	ZM- bodem	pH	OS	klei		
Cadmium	n	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	R ²	se(Y)
Gras ¹	115	0.17	0.49	-0.12	-0.28	0 ³	0.53	0.22
Maïs ¹	39	0.90	1.08	-0.21	0	-0.32	0.62	0.26
Maïs ²	23	0.74	0.83	-0.23	-0.22	0	0.58	0.24
Sla	75	2.38	0.71	-0.29	-0.22	-0.30	0.62	0.16
Tarwe	106	0.22	0.62	-0.12	-0.33	-0.04	0.64	0.20
Koper								
Gras	33	1.41	0.83	-0.18	-0.65	0	0.37	0.08
Maïs	39	0.07	0.19	0.06	0	-0.11	0.41	0.09
Sla	77	0.75	0.42	-0.06	0	0	0.42	0.09
Tarwe	18	0.65	0.16	-0.03	0	0	0.21	0.07
Lood								
Gras	115	-0.17	0.29	-0.06	0.05	-0.17	0.25	0.19
Maïs	85	0.23	0.51	-0.09	-0.52	-0.14	0.25	0.1
Sla	152	-0.65	0.59	0	0	-0.3	0.4	0.2
Tarwe	89	-0.44	0.65	-0.14	-0.37	0	0.37	0.34
Zink								
Gras ¹	33	2.06	0.41	-0.09	1.09	-1.05	0.49	0.11
Gras ²	14	2.98	0.7	-0.38	-0.31	0	0.83	0.12
Maïs ²	39	1.35	0.81	-0.17	-0.14	-0.25	0.68	0.13
Maïs ²	23	2.55	0.71	-0.36	-0.09	0	0.76	0.15
Sla	77	2.76	0.34	-0.21	0	-0.26	0.71	0.08
Tarwe	18	1.32	0.45	-0.06	0	-0.24	0.56	0.09

¹ relatie uit landelijk databestand, voor algemeen gebruik

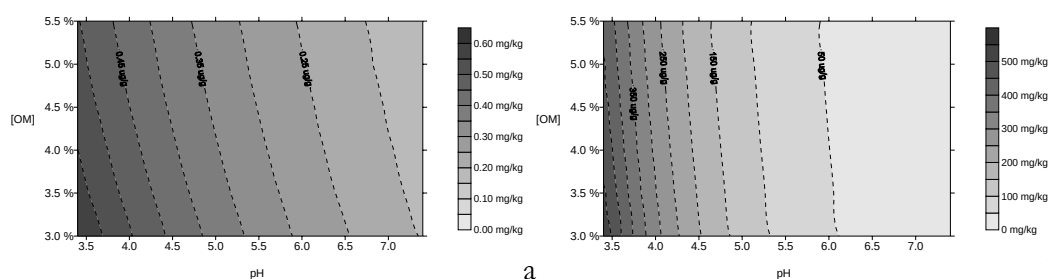
² relatie uit bestand Kempen (Alterra rapport 974), alleen te gebruiken voor zandgronden. Cd en Zn gehalte in de bodem is gemeten in 0.43 N HNO₃

³ een waarde van 0 betekent dat de bijdrage van de betreffende parameter niet significant is, de uiteindelijke regressie is vervolgens uitgevoerd zonder die parameter.

Zoals te zien valt in tabel 3.1 is er niet voor iedere combinatie soort-metaal een goede set aan parameters beschikbaar met een hoge r^2 . Wat echter wel opvalt is dat het effect van pH voor alle combinaties op één na negatief is, wat wil zeggen dat in het algemeen de concentraties van de metalen in de vegetatie hoger zijn bij een lagere pH. Voor organische stof is dat over het algemeen ook het geval, al is deze parameter niet voor alle metalen van belang, en hetzelfde geldt voor de klei fractie. Voor wat betreft de relaties tussen plant en bodem in geval van Pb kan worden gesteld dat deze voor gras en maïs niet significant waren, en voor tarwe en sla een slechte fit lieten zien. Klaarblijkelijk is de opname van Pb door planten minder gestuurd door de pH of OS en de Pb concentraties in de bodem, maar door andere factoren.

In figuur 3.1 staat geïllustreerd wat het effect is van bodem-pH (pH-KCl) en organische stof op de concentraties Cd en Zn in gras. Voor beide metalen is duidelijk zichtbaar dat het effect van pH veranderingen groter is dan veranderingen in organische stof gehalte.

Deze modelvoorbeelden illustreren duidelijk dat de concentraties in vegetatie sterk veranderen onder invloed van veranderingen in bodemkarakteristieken. Als we het voorbeeld van Sellingen aanhouden, en de gegevens van 10-30 cm diepte nemen, dan verandert de pH van 6.2 naar 3.8 in 80 jaar, en het gehalte organische stof van 5.1 naar 5.5 (deze getallen zijn iets afwijkend van het voorbeeld uit hoofdstuk 2 omdat deze data van een andere diepte zijn). De concentraties Cd in het gras veranderen dan van 0.54 naar 0.71 µg/g (uitgaande van 2 µg/g in de bodem), dit wil zeggen een 33% toename van de concentraties. Voor Zn is het verschil een toename van ongeveer 78% (van 83 naar 143 mg/kg, uitgaande van 50 mg/kg en 10% klei in de bodem).



Figuur 3.1 Metaal concentraties in gras, gemodelleerd met vergelijking 1 en parameters uit tabel 3.1, a: Cd, b: Zn. Aangenomen is een bodemconcentraties van 2 µg/g droge stof voor Cd en 50 µg/g voor Zn. In geval van Zn is 0.1 kleifraction aangenomen

3.1.2 Wormen

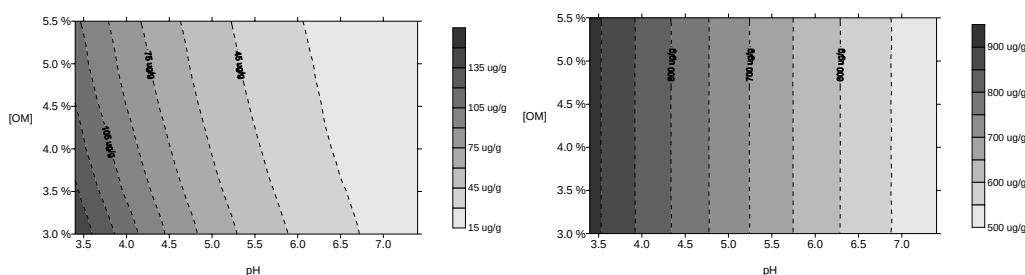
Opname van metalen door wormen verloopt deels via het poriewater (Vijver et al., 2001), maar is ook gerelateerd aan de opname door het maagdarm kanaal alhoewel dit van minder belang is (Vijver et al, 2003). De opname via het poriewater is gerelateerd aan de concentraties in het poriewater, en dit is weer afhankelijk van bodemkarakteristieken als pH en OS voor metalen, en DOC voor organische microverontreinigingen (zie hoofdstuk 2). Ma (2004) heeft in een meta-analyse generieke modellen afgeleid om de opname van zware metalen te kunnen berekenen op basis van totaal concentraties in de bodem, bodemkarakteristieken en enkele ecologische parameters (of een soort endogenisch is, d.w.z. diepgravend, of epigeïsch, d.w.z meer aan het oppervlak). De generieke vergelijking staat hieronder (vgl 3.2), en tabel 3.2 geeft enkele metaal specifieke parameters waarmee de berekeningen kunnen worden uitgevoerd.

$$\log[ZM]_w = a + b * \log[ZM]_s + c * pH + d * \log[OS] + e * \text{endogenisch} + f * \text{epigenisch}$$

vgl. 3.2 (Ma, 2004)

Tabel 3.2 parameters behorende bij vergelijking 3.2 waarmee de relatie tussen metaal gehalte in bodem (d.s.) en in wormen (d.s.) kunnen worden opgesteld

Metaal	a	b	c	d	e	f	R2
Cd	2.920	0.747	-0.210	-0.534	0.156		78.3
Pb	2.850	0.843	-0.461	-0.347	0.295		61.7
Zn	2.800	0.224	-0.064		0.130		33.5
Cu	0.936	0.499	-0.061	-0.311	0.191	0.275	45.6



Figuur 3.2 Metaal concentraties in wormen (mg/ kg d.s.), gemodelleerd met vergelijking 2 en parameters uit tabel 3.2, a: Cd, b: Zn. Aangenomen is een bodemconcentraties van 2µg/g droge stof voor Cd en 50 µg/g voor Zn

In figuur 3.2 staan gemodelleerde Cd en Zn concentraties in regenwormen uitgezet tegen de pH en het organische stof gehalte in de bodem [OS]. Hier is voor Cd geïllustreerd dat bij een hogere pH en [OS] het gehalte in de wormen daalt. Dit is verklaarbaar door de verminderde beschikbaarheid van Cd voor wormen bij een hogere pH en [OS], zoals beschreven in hoofdstuk 2. Uit de figuur is ook op te maken dat de relaties tussen concentraties in de wormen en bodemkarakteristieken niet lineair zijn. Voor wat betreft Zn is het duidelijk dat alleen pH een effect heeft, wat komt doordat er geen regressieterm voor [OS] in tabel 3.2 staat. Dit illustreert dat de effecten van veranderingen van bodem karakteristieken verschillend zijn voor de verschillende metalen, en ook andere verontreinigingen.

Voorgaande voorbeelden zijn gemodelleerd voor zware metalen, echter wel op basis van veld gevalideerde modellen (Ma 2004). Geconcludeerd kan worden dat de effecten van de bodemconcentraties op de wormenconcentraties vergelijkbaar zijn met de effecten op de bio-beschikbare fracties, dit is mechanistisch gekoppeld. Als we dit kunnen doortrekken naar organische microverontreinigingen dan valt mogelijk te verwachten dat bij extensivering van het landgebruik de concentraties van deze stoffen wat toenemen, want het valt te verwachten dat de DOC toeneemt (zie tabel 2.4). Echter, het gehalte aan organische stof in de bodem zal mogelijk ook toenemen, hetgeen juist weer leidt tot een verminderde biobeschikbaarheid. Het is daarmee niet onduidelijk wat de netto effecten zullen zijn op de concentraties aan metalen in wormen. Echter, het is wel goed mogelijk dat veranderingen van concentraties van organische microverontreinigingen in wormen optreden als gevolg van veranderingen in bodemeigenschappen. Hiervan zijn echter (nog) geen modelvergelijkingen beschikbaar.

3.1.3 (Naakt)Slakken

Slakken zijn een diverse groep organismen waartoe onder meer huisjesslakken en de naaktslakken behoren. Wanneer in dit rapport over slakken wordt gesproken, worden beide groepen bedoeld. In voedselketens kunnen slakken een belangrijke schakel vormen waarlangs verontreinigingen kunnen worden opgenomen (Notten 2005). Slakken kunnen verontreinigingen op verschillende manieren opnemen, via het voedsel en via opname door de huid. Als slakken verontreinigingen via het voedsel opnemen, dan zullen de effecten van veranderingen van bodemkarakteristieken op de opname van verontreinigingen met name via veranderingen in opname door planten plaatsvinden. Deze effecten zijn in 3.1.1. beschreven, en zullen op een dergelijk manier doorwerken naar slakken. Echter, slakken nemen ook bodem direct op, er zijn echter geen gegevens bekend van het effect van veranderingen van biobeschikbaarheid op de efficiëntie van absorptie van verontreinigingen uit de bodem. Een andere belangrijke opname route is de opname van verontreinigingen via de huid, met name voor chroom lijkt dit mogelijk een belangrijke route (Gomot-DeVauflery & Pihan, 2002). Meestal is de opname een combinatie van de twee routes, waarbij het relatieve aandeel van de specifieke routes verschilt per metaal en soort. In geval van een plantenetende slak (*Helix aspersa*) is de opname van Pb via de opgenomen grond in het algemeen groter dan die via de planten, terwijl in geval van Cd ongeveer 60% wordt opgenomen via de planten (Scheifler et al. 2006). De capaciteit en efficiëntie om metalen op te nemen verschilt ook tussen metalen. In een studie met een landslak (*Arianta arbustorum*) was ongeveer 55% van de Cd inname afkomstig uit het voedsel, terwijl dit voor Cu 95% was (Berger & Dallinger, 1989). In deze studie was het ook duidelijk dat de slakken geen capaciteit hadden om Cd weer uit te scheiden na inname, de interne cadmium concentratie in de slakken liep niet terug na aanbieding van schoon voedsel.

Dit is ook bevestigd in een studie waarbij slakken zijn blootgesteld aan grond uit een veldsituatie (Gimbert et al. 2006). In die studie was het ook duidelijk dat resultaten die verkregen zijn uit experimenten niet direct toepasbaar zijn in veldsituaties. In deze studie waren slakken blootgesteld aan standaard bodems gespiket met verschillende concentraties Cd. Tevens was een bodem meegenomen die even sterk verontreinigd was als een intermediaire (gespikte) bodem. De resultaten gaven aan dat de opname in de experimenteel gespikte bodem ongeveer 2 keer zo hoog was als die in de *in situ* verontreinigde bodem (Gimbert et al. 2006). Dit werd verklaard uit verschillen in de beschikbaarheid van de verontreinigingen zou liggen. Dit zou dan een aanwijzing zijn dat veranderingen in bodemkarakteristieken ook daadwerkelijk een effect hebben op de opname van verontreinigingen door slakken, en dan niet allen door een verhoogde opname via de planten, maar ook direct via opname van de bodem. Dit kwam ook overeen met de verschillen in CaCl_2 extraheerbaar Cd in de twee bodems die ongeveer een factor 2 varieerde (0.15 mg/kg in de veldbodem, en 0.28 mg/kg in de experimenteel gespikte grond (Gimbert et al. 2006).

De capaciteit van slakken om zware metalen te accumuleren is mede afhankelijk van de concentraties waar deze aan blootstaan. Een groot deel van de metalen lijkt te worden opgeslagen in eiwit structuren (methalothioneinen), waarvaan de aanmaak

mede geïnduceerd wordt door blootstelling aan bepaalde metalen. De aanmaak van methallotioneinen bij een verhoogde blootstelling leidt daarmee tot een verhoogde opnamecapaciteit door de slakken. Dat leidt vervolgens weer tot een schijnbaar verlaagde eliminatie van cadmium (Berger & Dallinger, 1989, Gimbert et al. 2006). De mate van eliminatie verschilt echter ook weer per soort. (Notten, 2005). Het gebrek aan eliminatie bij sommige soorten maakt het mogelijk dat slakken van deze soorten in principe erg efficiënt kunnen zijn in de accumulatie van zware metalen in voedselketens, ook al eten ze slechts tijdelijk (sterk) verontreinigd voedsel, of leven ze slechts tijdelijk op een verontreinigde plek. Zoals gezegd zijn de verschillen tussen soorten groot, niet alleen als gevolg van verschillen in foeragegedrag en fysiologie, maar ook tussen metalen per soort.

Uit het voorgaande moge blijken dat generieke modellen om effecten van mogelijke veranderingen in de beschikbaarheid van metalen op de accumulatie van deze metalen in slakken te berekenen niet voorhanden zijn.

Wel is het een feit dat een deel van de opname door slakken via consumptie van planten verloopt. Daarmee is het aannemelijk dat de effecten die voor planten gelden, doorvertaald kunnen worden naar slakken die erop foerageren. Verder zijn er aanwijzingen dat een toename in biobeschikbaarheid (gemeten als Cd-CaCl₂) meer voorspellende waarde leek te hebben voor de opname kinetiek van Cd dan de totale bodemconcentraties.

Voor de accumulatie van organische microverontreinigingen in slakken is erg weinig bekend, en zeker voor wat betreft de veranderingen in deze accumulatie als gevolg van veranderende biobeschikbaarheid.

3.1.4 Andere soorten

De meeste studies waarin opname van verontreinigingen door bodemorganismen wordt bestudeerd, zijn uitgevoerd met organismen met een zachte, water doorlaatbare huid zoals de regenwormen (oligochaeta). Deze soorten nemen metalen op via de huid uit de opgeloste fractie in de bodem (poriewater). Veel minder is bekend over opname van metalen door bodemorganismen met een minder permeabele huid. Opname routes die hierbij een rol spelen zijn:

- Opname door drinken
- Opname door de huid (waarschijnlijk van weinig belang voor hard-huidigen)
- Opname door het eten van bodemdeeltjes
- Opname door het eten van voedsel

Er zijn verschillende studies waarin bepaald is volgens welke kinetiek opname van zware metalen door bodemorganismen plaatsvindt, maar slechts zelden worden de bodemeigenschappen daarin betrokken. (Wieser et al., 1976; Coughtrey & Martin, 1977; Wieser et al., 1977; Williamson, 1980; Berger & Dallinger, 1989; Berger & Dallinger, 1993; Vijver et al., 2006; Dallinger et al., 1992; Janssen et al. 1991; Heikens et al., 2001; van Straalen et al., 2005; Rabitsch, 1995 a en b).

Voor een groot deel van hardhuidige organismen geldt dat de opname slechts in geringe mate van de concentratie of activiteit in het poriewater afhangt. Verschillen in de mate van beschikbaarheid (in het poriewater) zoals beïnvloed door de bodemeigenschappen leiden dan ook niet direct tot verschillen in opname.

De belangrijkste blootstellingsroutes voor een groot deel van de bodemorganismen met een hard pantser verloopt via het voedsel (detritus, planten of andere dieren). De transfer van metalen via deze route wordt dan vooral bepaald door de gehalten in het voedsel.

In een andere studie (van Straalen et al., 2001) waarin invertebraten werden onderzocht in een verontreinigd gebied bleek dat de hoogste metaalconcentraties werden gevonden in regenwormen, oribatide mijten en loopkevers en lagere concentraties in springstaarten, duizendpoten en spinnen. Er bleek geen relatie tussen het trofische niveau van de soorten in het voedselweb en de gevonden metaalconcentraties te zijn.

Detrivore bodemmacrofauna had een accumulatiefactor voor Cu tussen 2 en 4 en voor Cd tussen 10 en 20. Herbivore bodemmacrofauna had een (dieet)accumulatiefactor voor Cu van 2 tot 4 en voor Cd van 3 tot 5 (Hunter et al., 1987).

Collembola

Vijver et al. (2001) zochten in een experiment naar verbanden tussen bodemeigenschappen en metaalopname door *Folsomia candida*, een bodembewonende springstaart met een semi-permeabel lichaam. Daarbij is gebruik gemaakt van een OECD-grond en verschillende veldgronden. Elke grond bevat een mengsel van metalen in verschillende concentraties en verhoudingen.

De opnamesnelheden verschilden per metaal en evenwicht werd op verschillende tijdstippen bereikt. De relatie met bodemeigenschappen (op basis van verschillende fracties en binding aan de bodem) werd bepaald voor Cd en Pb.

In tabel 3.3 staan de relaties die werden gevonden voor Cd, in tabel 3.4 staan die voor Pb

Tabel 3.3 Relaties tussen Cd concentraties in *F. candida* en concentraties in de bodem en bodemeigenschappen (Vijver et al. 2001)

Berekenings-basis	Formule	Regressie-coefficient	p-value
Totale concentratie	$\log [Cd_f] = -0.01 + 0.53 \log [Cd]_s$	$R^2 = 0.54$	$p = 0.002$
CaCl ₂ -extraheerbaar	$\log [Cd_f] = 0.63 + 0.24 \log [Cd]_{CaCl_2} + 0.56 \log ANOC - 0.77$ AlO_x	$R^2 = 0.56$	$p = 0.005$
Poriewater	$\log [Cd_f] = 1.24 + 0.47 \log [Cd]_{pw}$	$R^2 = 0.25$	$p = 0.028$
Poriewater	$\log [Cd_f] = 0.98 + 0.71 \log [Cd]_{pw} + 0.34 [Ca]_s$	$R^2 = 0.52$	$p = 0.003$

$[Cd_f]$ = Cd concentratie in *F. candida*

ANOC = anorganisch gehalte van de bodem **VAN WAT??**

AlO_x = Bodemgehalte van amorf Al oxyhydroxide

$[Ca]_s$ = Met koningswater geëxtraheerd calcium = totaalgehalte

$[Cd]_s$ = Met koningswater geëxtraheerd Cd = totaalgehalte

$[Cd]_{CaCl_2}$ = Met CaCl₂ geëxtraheerd Cd

$[Cd]_{pw}$ = Gehalte Cd in poriewater

Tabel 3.4 Relaties tussen Pb concentraties in *F. candida* en concentraties in de bodem en bodemeigenschappen (Vijver et al. 2001)

Berekenings-basis	Formule	Regressie-coefficient	p-value
Poriewater	$\log [Pb_f] = 1.55 + 0.34 \log [Pb]_{pw}$	$R^2 = 0.25$	$p = 0.039$
Bodemeigenschappen	$\log [Pb_f] = 1.63 - 0.45 \log CEC$	$R^2 = 0.30$	$p = 0.015$
Bodemeigenschappen	$\log [Pb_f] = 1.50 - 0.38 \log \text{klei}$	$R^2 = 0.30$	$p = 0.016$
Bodemeigenschappen	$\log [Pb_f] = 1.60 - 0.49 LOI_{550}$	$R^2 = 0.31$	$p = 0.014$
Totale concentratie	$\log [Pb_f] = 2.07 + 0.55 \log [Pb]_s - 0.66 \log CEC$	$R^2 = 0.77$	$p = <0.001$

$[Pb_f]$ = Pb concentraties in *F. candida*

CEC = Cation Exchange Capacity

Klei is aandeel bodemdeeltjes $< 2\mu m$

LOI_{550} = gloeiverlies bij 550°C (organische fractie).

$[Pb]_s$ = met koningswater geëxtraheerd Pb = totaalgehalte

$[Pb]_{pw}$ = concentratie Pb in poriewater

Deze studie heeft als belangrijkste conclusie dat voor Cd en met name voor Pb, in tegenstelling tot wat bij regenwormen (water doorlaatbare huid) wordt gevonden, de opgeloste fractie in de bodem **niet** de belangrijkste verklarende parameter is die de opname van deze metalen in *F. candida* bepaald. Bij regenwormen worden vooral de concentratie in het poriewater en de pH als belangrijkste factoren gevonden, maar bij de springstaart *F. candida* worden vooral eigenschappen van de vaste bestanddelen van de bodem betrokken in de formules (totale concentratie in de bodem, en metaalbindingseigenschappen zoals carbonaten, klei en oxyhydroxiden). Er is dus blijkbaar een fundamenteel verschil tussen de (passieve) opname van metalen door de huid van regenwormen en de meer actieve opname van water via opname- en uitscheidingsorganen bij springstaarten.

Kevers (larven)

Evenals de springstaart *F. candida* hebben larven van de kever *Tenebrio molitor* een impermeabele huid en tevens een relatief hoge osmotische regulatie door een met was beklede cuticula. Het is daardoor niet waarschijnlijk dat opname rechtstreeks vanuit het poriewater door de huid plaatsvindt. De larven van *T. molitor* leven in de bovenste bodemlaag, en eten alle soorten organische stof die ze tegenkomen.

Keverlarven werden blootgesteld aan met metalen verontreinigde veldgrond (mengsel van metalen). Zoals hierboven beschreven bij *F. candida* werd de relatie vastgesteld met bodemeigenschappen (tabel 3.5 en 3.6 Vijver et al., 2003)

Tabel 3.5 Relaties tussen Cd concentraties in T. molitor en concentraties in de bodem en bodemeigenschappen (Vijver et al. 2003)

Berekenings-basis	Formule	Regressie-coëfficiënt	P-waarde
Totaalgehalte	$\log [Cd_i] = 0.61 \log [Cd]_s$	$R^2 = 0.77$	$p = 0.001$
Totaalgehalte	$\log [Cd_i] = 0.33 + 0.71 \log [Cd]_s - 0.52 \log LOI_{550}$	$R^2 = 0.86$	$p = 0.001$
CaCl ₂ -extraheerbaar	$\log [Cd_i] = -0.98 + 0.58 \log [Cd]_{CaCl_2} + 0.38 \text{ pH} - 0.48 \log LOI_{550}$	$R^2 = 0.91$	$p = 0.001$

$[Cd_i]$ = concentratie in *T. molitor*

LOI_{550} = gloeiverlies bij 550°C (organische fractie)

$[Cd]_{CaCl_2}$ = met CaCl₂ geëxtraheerd Cd.

$[Cd]_s$ = met koningswater geëxtraheerd Cd = totaalgehalte

Tabel 3.6 Relaties tussen Pb concentraties in T. molitor en concentraties in de bodem en bodemeigenschappen (Vijver et al. 2003)

Berekenings-basis	Formule	Regressie-coëfficiënt	P-waarde
Totaalgehalte	$\log [Pb_i] = -0.81 + 0.86 \log [Pb]_s$	$R^2 = 0.88$	$p = <0.001$

$[Pb_i]$ = concentratie in *T. molitor*

$[Pb]_s$ = met koningswater geëxtraheerd Pb = totaalgehalte

De opname van niet-essentiële metalen door larven van *T. molitor* wordt voornamelijk verklaard door de totale metalen-pool in de bodem, en niet door de opgeloste fractie in het poriewater. Opname door de huid en opname via de inname van bodemdeeltjes kan worden uitgesloten. Omdat geen relatie is gevonden tussen de poriewater-concentratie en de hoeveelheid metalen in het lichaam, lijkt opname door voedselinname de belangrijkste route.

De concentraties van essentiële metalen (Cu en Zn) blijken door *T. molitor* gereguleerd te worden, en op een vast intern niveau gefixeerd te worden. Bodems met verschillende eigenschappen hebben echter wel invloed op de hoogte van dit niveau. In tegenstelling tot de opname van metalen bij regenwormen heeft de concentratie van deze metalen in het poriewater geen relatie met de concentraties van metalen door *T. molitor*.

In een veldstudie waarin de accumulatie van metalen door kevers werd onderzocht in een met metalen verontreinigd gebied (Jelaska et al., 2007) worden

lichaamsconcentraties van verschillende soorten kevers (adulten) gemeten. Cd werd met een factor 8.7 geaccumuleerd, de accumulatiefactoren van Fe, Zn en Cu waren 7.5, 2.5 en 1.8 respectievelijk. Voor Pb en Mn werden accumulatiefactoren van 0.02 en 0.05 gevonden. De concentraties van Cd en Pb zijn positief gecorreleerd met de bodemconcentraties en die van Zn en Cu negatief. Geen van de gevonden relaties is echter significant. Wel bleken er significante verschillen tussen soorten te bestaan.

Isopoda

Pissebedden spelen een belangrijke rol in de afbraak van organische stoffen in de bodem. Als bewoner van de bovenste bodemlaag maken zij organische stof beschikbaar voor andere organismen. De opname van metalen vinden bij pissebedden plaats via het voedsel en niet via het poriewater, ze beschikken immers over een stevig exoskelet. De relatie met bodemeigenschappen loopt derhalve via het organische stof. *Porcellio scaber* blijkt in staat te zijn essentiële en niet-essentiële metalen te reguleren door metalen (tijdelijk) op te slaan in de hepatopancreas. Vanuit de hepatopancreas is het ook mogelijk sommige metalen weer uit scheiden. In dat geval is biobeschikbaarheid (zoals bepaald volgens de chemische methode) niet de juiste descriptor van effecten op organismen. (van Straalen et al., 2005).

3.2 Opname van verontreinigingen door hogere organismen

Hogere organismen nemen bodemverontreinigingen over het algemeen via het voedsel, oraal op. Deze opname wordt door verschillende factoren bepaald: de concentraties van de verontreinigingen in de bodem en de bodemkarakteristieken, het voedselweb waarop de hogere organismen foerageren, en dieetkeuze. Eerder in dit rapport is beschreven hoe verontreinigingen in de lagere trofische niveaus van voedselketens opgenomen kunnen worden. Dit lagere trofische niveau vormt daarmee een interface tussen bodem en voedselwebben. Voor sommige hogere organismen is echter de directe opname van bodem ook van belang. Zo nemen koeien bij het grazen ook een hoeveelheid grond mee, doordat ze hun tong rond het gras slaan en het gras afscheuren. Hierbij komen regelmatig hele pollen mee, met daaraan de grond. De hoeveelheid ingenomen grond varieert van 2 tot 1.5 tot 5% van de totale ingenomen massa aan gras hetgeen overeenkomt met ongeveer 200 a 600 gram grond per dag. Andere grazers als paarden hebben daar weer minder last van omdat ze het gras snijden met hun tanden.

Er is weinig onderzoek bekend dat de effecten van veranderende bodemkarakteristieken op de opname van verontreinigingen door vogels en zoogdieren beschrijft. In dit stuk zal eerst generiek behandeld worden hoe de opname van verontreinigingen door hogere organismen benaderd kan worden. Vervolgens zullen enkele typen (enkelvoudige) voedselketens besproken worden voor wat betreft de invloed van bodemkarakteristieken op de accumulatie van verontreinigingen. Dit zal gebeuren op basis van een modelbenadering, omdat er op het gebied van effecten van veranderingen van bodemkarakteristieken op accumulatie weinig onderzoek gedaan is. Vervolgens zal getracht worden om de mogelijke effecten van veranderingen in bodemkarakteristieken te duiden in relatie

tot andere factoren die van invloed zijn op de opname van verontreinigingen, als variatie in foerageergedrag en dieetsamenstelling.

3.2.1 Opname door hogere organismen: de DI-benadering

Opname van verontreinigingen door hogere organismen kan op verschillende manieren benaderd worden. Een veel gebruikte methode is op basis van zogenaamde bioaccumulatie factoren (BAFs) of biomagnificatie factoren BMFs.. Deze methode is relatief eenvoudig, en gaat ervan uit dat er een bepaalde verhouding is tussen de concentraties van verontreinigingen in voedsel en de “steady state”concentraties in organismen die het voedsel eten. Deze aanpak kan verfijnd worden voor toepassing in voedselweb benaderingen (Traas et al. 1996). Het is echter moeilijk om hiermee temporele en ruimtelijke variabiliteit van verontreinigingen en beschikbaarheid van prooidieren in de analyses op te nemen. Daarnaast zijn goede prooi specifieke BMFs weinig beschikbaar. In het veld afgeleide BMFs kunnen eigenlijk niet gebruikt worden (omdat organismen meestal verschillende voedselitems eten), en experimenteel afgeleide BMFs kunnen overschat zijn doordat voedsel gespiket is en daarmee de beschikbaarheid van de verontreinigingen in dit voedsel relatief hoog is, en daarmee de BMF.

Een andere benadering is op basis van de Dagelijkse Inname DI van verontreinigingen. Hierbij wordt uitgegaan van hetgeen een organisme eet, wat de concentraties zijn in dit voedsel, en van een bepaalde opname efficiëntie van de verontreiniging uit het maag-darm kanaal. Ook in deze benadering moeten enkele moeilijke aannames gemaakt worden (bijvoorbeeld het deel van een verontreiniging wat daadwerkelijk opgenomen wordt uit het maag-darm kanaal, en dat dit generiek is voor verschillende voedselitems), echter op basis van deze benadering is het wel mogelijk om foerageergedrag, en temporele en ruimtelijke variabiliteit in de analyses op te nemen. In dit rapport wordt daarom op basis van DI gewerkt.

De dagelijkse opname van verontreinigingen kan simpel beschreven worden door alle items die een organisme eet te vermenigvuldigen met de concentraties van de desbetreffende items:

$$DI = \sum (\text{gewicht}_i * \text{concentratie}_i + \text{gewicht}_j * \text{concentratie}_j + \dots + \text{gewicht}_n * \text{concentratie}_n)$$

vgl 3.4

De opname van de verschillende typen items kan bepaald worden uit het foerageergedrag van de predator, en dit kan variëren in ruimte en tijd.

Om van DI tot interne concentraties te komen is een fysiologisch model nodig met daarin onder andere de opname efficiëntie en de excretiesnelheid van de verontreiniging. Een generieke beschrijving van een dergelijk model is als volgt:

$$[Cd_p] = \frac{\frac{DI \cdot c_{up}}{c_{out}} \cdot (1 - e^{-c_{out} \cdot t_v})}{\text{gewicht}_p} \quad \text{vgl. 3.5. (mg/kg vers gewicht, Cormont et al 2006)}$$

Waarbij Cd_p is de Cd concentratie in de predator, c_{up} is de opname efficiëntie, c_{out} de excretie constante, t de leeftijd van het dier, en gewicht_p het gewicht van de predator. Hierbij wordt aangenomen dat de verontreiniging zich evenredig verdeelt over het lichaam, als dit niet het geval is dan kan er een factor per specifiek orgaan toegevoegd worden.

Bij een constante DI (in de tijd) kan de vergelijking 3.5 makkelijk berekend worden, als dit niet het geval is dan kan dit als een accumulatief proces benaderd worden. In de literatuur zijn verschillende c_{up} en c_{out} te vinden, in een eerdere studie zijn generieke waarden hiervoor gebruikt van respectievelijk 0.005 en 0.0035 voor Cd voor Cd-opname door de steenuil (Cormont et al. 2006).

In dit rapport worden concentraties voor Cd doorgerekend naar de nier, omdat dit het belangrijkste doelorgaan is waar Cd wordt opgeslagen en mogelijke effecten kan hebben. De generieke vergelijking 3.5 wordt hiervoor omgezet in de volgende:

$$[Cd_n] = 80\% \cdot \frac{\text{gewicht}_n \cdot 2}{(\text{gewicht}_l + \text{gewicht}_n \cdot 2)} \cdot \frac{\frac{DI \cdot c_{up}}{c_{out}} \cdot (1 - e^{-c_{out} \cdot t_v})}{\text{gewicht}_n} / 0.28$$

vgl 3.6

Dit is gebaseerd op de volgende generieke aannames:

1. 80% van de opgenomen hoeveelheid aan Cd wordt in de lever en nier opgeslagen (Scheuhammer, 1987)
2. de ratio tussen de concentraties in de nier en lever is 2 (Scheuhammer 1988)
3. het percentage droge stof van de nier bedraagt 28%.
4. het gewicht van de lever (vers) en nier is soortspecifiek

Op basis van deze modellen zullen in de volgende paragrafen enkele rekenvoorbeelden gegeven worden waarin de effecten van veranderingen van bodemkarakteristieken geïllustreerd worden.

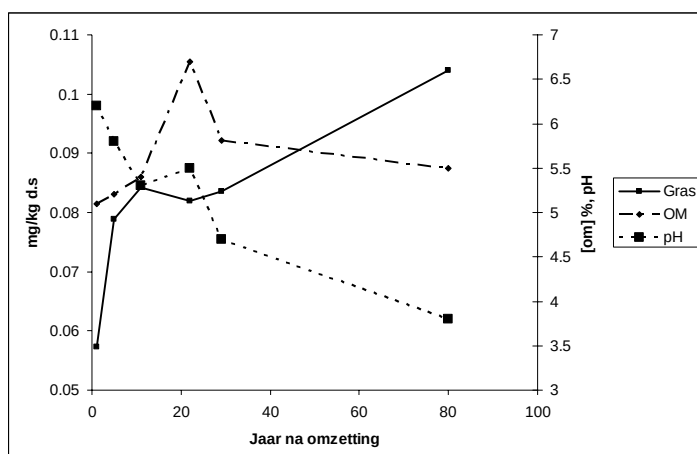
3.3 Herbivore ketens

Herbivore organismen foerageren op planten. Deze groep omvat zoogdieren zoals bijvoorbeeld grote grazers (koeien schapen en paarden), maar ook kleinere zoogdieren als woelmuizen. Voorbeelden van herbivore vogels zijn de wilde eend (*Anas platyrhynchos*) en verschillende ganzensoorten. Via het voedsel zullen deze dieren Cd opnemen, hier wordt in een model voorbeeld op ingegaan worden voor wat betreft opname door schapen.

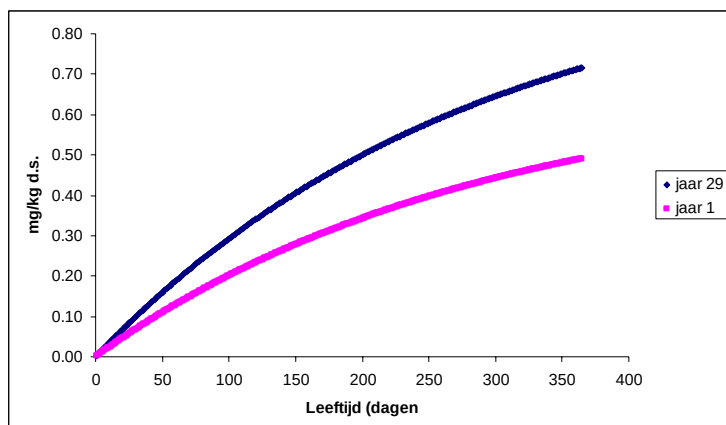
In dit voorbeeld wordt uitgegaan van veranderingen in bodemconcentraties en bodemkarakteristieken zoals deze zijn gemeten in eikenbossen van verschillende leeftijd in Sellingen. In figuur 3.3 staat het verloop van de pH, het [OS] en de gemodelleerde grasconcentraties voor verschillende situaties in Sellingen. De gemodelleerde concentraties in het gras stijgen in de tijd, met een kleine dip rond de 20 jaar na omzetting, waarschijnlijk gerelateerd aan het verloop in het [OS]. Voor de modellering van de gehalten aan cadmium in de nier van schapen is uitgegaan van de situatie in jaar 1 en jaar 29 omdat in jaar 80 de pH zodanig gedaald was dat aangenomen kan worden dat er in het veld geen wormen meer te vinden zijn. Het lijkt daarom niet reëel deze situatie (80 jaar) te modelleren voor een vermivore voedselketen (zie later). Om de herbivore en vermivore ketens te kunnen vergelijken, is hier ook gekozen om de situatie 29 jaar na omzetting te modelleren. Hierbij dient wel te opgemerkt te worden dat de concentraties in het gras 80 jaar na omzetting nog weer ongeveer 50 % hoger zijn dan die in de situatie 29 jaar na omzetting.

De opname van Cd door het schaap is gebaseerd op vgl 3.4 en 3.5, met de volgende aannames: gewicht schaap: 80 kg, dagelijkse voedselopname 2.5 kg/dag (d.s.), 100% gras. Voor wat betreft de berekening van de concentraties in de nier is het volgende aangenomen: niergewicht: 0.25 % van het totaalgewicht (Wintour et al. 2003, Guillery et al.1994), levergewicht: 1.65% van het totaalgewicht (Boxembaum 1980).

De opname van Cd verschilt duidelijk tussen de situaties (figuur 3.4), in de situatie kort na omzetting is de opname een stuk lager dan 29 jaar na omzetting. Dit is verwacht, op basis van verschillen in grasconcentraties die aan de modellering ten grondslag liggen. De concentraties zoals hier zijn berekend zijn laag en leiden niet tot risico's, dit ligt aan de lage Cd concentraties in de bodem nabij Sellingen (0.11 en 0.18 mg/kg d.s. voor respectievelijk 1 jaar na omzetting en 29 jaar na omzetting). Het voorbeeld illustreert echter duidelijk dat bij een verandering van bodemkarakteristieken als gevolg van beheer, de concentraties in herbivoren toe kunnen nemen. Wanneer de Cd-concentraties bij aanvang van het beheer in de bodem hoger zijn dan in het hier gepresenteerde voorbeeld nemen daarmee de potentiële accumulatie ook toe.



Figuur 3.3 Gemodelleerde concentratie Cd in gras (mg/ kg d.s.) op basis van bodemkarakteristieken van Sellingen (20cm) in relatie tot tijd na omzetting



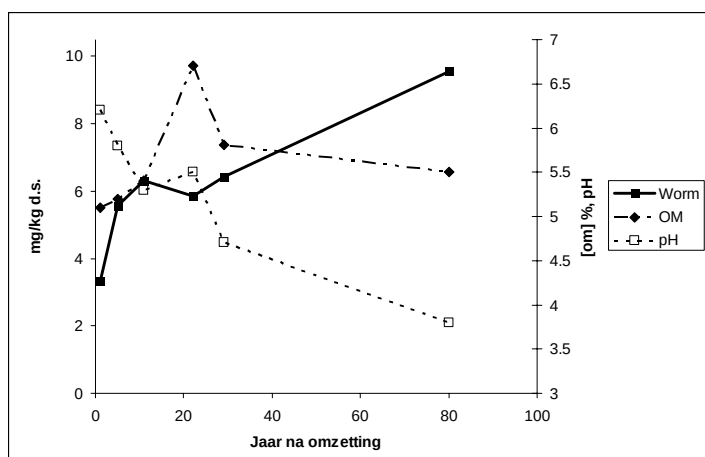
Figuur 3.4 Leeftijdopbouw van Cd concentraties in nieren van schapen gemodelleerd met bodemkarakteristieken van bodems in gebiedjes nabij Sellingeren die onlangs of 29 jaar geleden zijn omgezet van landbouw naar eikenbos (voor details zie tabel 3.3)

3.4 Vermivore ketens

Vermivore predatoren foerageren over het algemeen op regenwormen. Deze groep predatoren omvat zowel zoogdieren als vogels. Voorbeelden van zoogdieren die veelal op wormen foerageren zijn de das (*Meles meles*) (Boudewijn et al. 2003), maar ook kleine zoogdieren als spitsmuizen. Voorbeelden van vogels die op wormen foerageren zijn de grutto (*Limosa limosa*), althans wanneer deze in Nederland is, en ook de steenuil (*Athene noctua*) kan voor een groot deel op wormen foerageren wanneer deze beschikbaar zijn. De opname van verontreinigingen door dit soort predatoren is (mede) gestuurd door de concentraties in de wormen, en hieronder zal in een model voorbeeld hierop ingegaan worden voor opname van Cd door spitsmuizen.

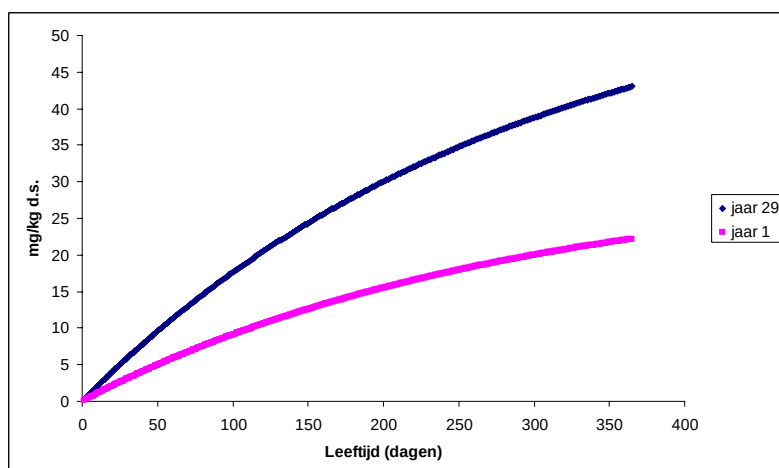
In het voorbeeld zal uitgegaan worden van dezelfde situaties in Sellingeren als bij die in de herbivore keten. In figuur 3.5 staat het verloop van de pH, het [OS] en de gemodelleerde cadmium concentraties in wormen voor de onderscheiden situaties in Sellingeren. De aannames die daarbij gemaakt zijn, zijn: de spitsmuis weegt 8g en eet 100% worm (6 g/dag vers), niergewicht: 0.121 g, levergewicht 0.587 g, percentage droge stof van de nier 28% (data Alterra, ongepubliceerd). De modellering van de cadmium concentratie in de nier van de muis is conform vgl. 3.6. De gebruikte bodemkarakteristieken en hieruit resulterende wormenconcentraties staan in figuur (3.5)

De gemodelleerde concentraties in de wormen stijgen in de tijd, met een kleine dip rond de 20 jaar na omzetting, vergelijkbaar als met de concentraties in het gras Dit is waarschijnlijk ook gerelateerd aan het verloop in het [OS]. De concentraties in de wormen zijn twee ordes hoger dan die in het gras (in de situatie 20 jaar na omzetting in gras ongeveer 0.085 mg/kg d.s., in wormen ongeveer 6 mg/kg d.s.).



Figuur 3.5 Gemodelleerde concentratie Cd in wormen (mg/kg d.s.) op basis van bodemkarakteristieken van Sellingen (20cm) in relatie tot tijd na omzetting

Voor de modellering naar de spitmuizen is ook uitgegaan van de situatie in jaar 1 en jaar 29 omdat in jaar 80 de pH zodanig gedaald was dat het aannemelijk is dat er in het veld geen wormen meer te vinden zijn (fig. 3.5). Het lijkt daarom niet reëel de situatie na 80 jaar te modelleren voor een vermivore voedselketen.



Figuur 3.6 Leeftijdsopbouw van Cd concentraties in spitsmuizen gemodelleerd met bodemkarakteristieken van bodems in gebiedjes nabij Sellingen die onlangs of 29 jaar geleden zijn omgezet van landbouw naar eikenbos (voor details zie tabel 3.3)

In figuur 3.6 staat de leeftijdsopbouw van Cd concentraties in spitsmuizen in gebieden na 1 jaar na omzetting en 29 jaar na omzetting. De concentraties zijn berekend met vgl 3.6, met de volgende aannames: gewicht spitsmuis: 8 g, Cd verdeeld zich uniform over lichaam, dagelijkse voedselopname: 6 g/dag (vers), dieet 100% wormen. Deze aannames zijn ook in dit voorbeeld misschien niet geheel reëel, echter het staat wel een vergelijk toe van het effecten van leeftijd van de bossen en gerelateerde veranderingen in de bodemkarakteristieken op de opname van verontreinigingen. Uit figuur 3.6 valt af te lezen dat de opname van Cd in de spitsmuis ongeveer 2 keer zo hoog is in de situatie 29 jaar na omzetting, wanneer vergeleken met de situatie 1 jaar na omzetting. Ook blijkt dat de concentraties in de

spitsmuizen in dit voorbeeld relatief laag zijn. Dit komt voornamelijk doordat de concentraties in de bodem nabij Sellingen laag zijn.

Uit de gepresenteerde voorbeelden blijkt ook dat de toename van de cadmiumgehalten in de nier als gevolg van veranderende bodemeigenschappen varieert per voedselketen. Zo is de toename in de gehalten aan cadmium in de nier groter in de vermivore keten (stijging van 0.38 mg kg^{-1} , ofwel 94% tov de referentiewaarde) dan in de herbivore keten (stijging van $0.0008 \text{ mg kg}^{-1}$ ofwel 46% van de referentiewaarde).

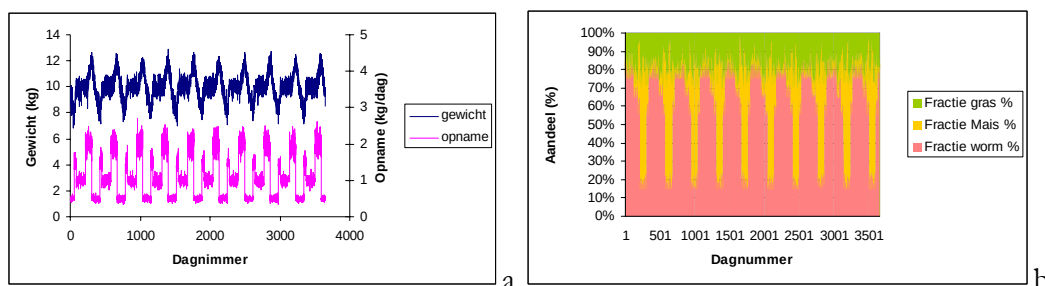
3.5 Voedsel web en andere ecologische effecten

Bovenstaande voorbeelden laten duidelijk zien dat veranderingen in bodemkarakteristieken een duidelijk effect hebben op accumulatie van verontreinigingen door hogere organismen. Dit is in deze aanpak geheel te duiden uit de verandering van de concentraties in de prooidieren. Echter, de gehalten en aanverwante risico's in de predatoren hangen niet alleen af van de concentraties in de prooidieren, maar ook van andere ecologische factoren als gewicht en conditie van de predator, dagelijks voedselopname, dieetsamenstelling etc. In een volgend modelvoorbeeld zal een illustratie gegeven worden van het relatieve belang van veranderingen in bodemkarakteristieken in verhouding tot effecten van ecologische factoren.

In het voorbeeld wordt de leeftijdafhankelijke opname van Cd door dassen gemodelleerd. Daarbij is een aantal aannames gemaakt zowel wat betreft de ecologische factoren als de opnamekarakteristieken:

- (i) dagelijkse **voedselopname** (figuur 3.7a), gedurende de winterrust is de dagelijkse opname laag, en is gesteld op 0.5 kg/dag , na de winterrust wordt meer gegeten om terug op gewicht te komen (1.5 kg/dag) waarna een gemiddelde dagelijkse voedselopname van 1 kg/dag wordt aangenomen, vlak voor de winterrust is dit weer verhoogd naar 2 kg/dag voor het aanleggen van reserves.
- (ii) **dieetsamenstelling** (figuur 3.7b), afhankelijk van de omstandigheden kan een das wormen eten (als deze beschikbaar zijn gedurende de nattere periodes in het voor- en najaar), in het najaar is maïs een gewild voedselitem (Boudewijn et al. 2003). Daarnaast wordt een deel van het jaar gras of andere vegetatie gegeten.
- (iii) het gewicht van de nier bedraagt 60 gram. Dit is gebaseerd op sectiegegevens van Alterra (ongepubliceerd, $n=84$)
- (iv) Van de totale Cd-opname wordt 21.6% in de nier opgeslagen. Dit is als volgt berekend: de nier is een preferent orgaan voor Cd, samen met de lever. In totaal 80% van de opgenomen hoeveelheid Cd wordt in deze organen opgeslagen (Scheuhammer, 1987), in een ratio van ongeveer 2 tussen de concentraties in de nier en lever (Scheuhammer 1988). Uitgaande van een niergewicht van 60g (beide nieren samen) en een levergewicht van 325 gram (Alterra ongepubliceerd), komt er dan ongeveer 22% van alle opgenomen Cd

in de nier ($0.8 \cdot 2 \cdot 60 / 445$: 21.6). Het percentage droge stof van een nier is ongeveer 28% (Van den Brink et al. 2001)



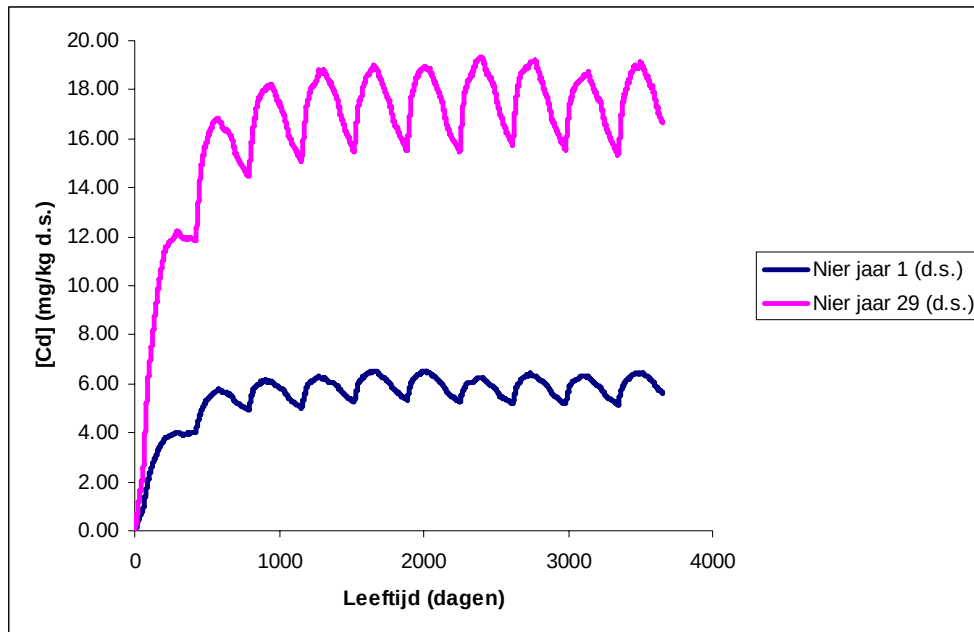
Figuur 3.7 Scenario's van gewicht, dagelijkse voedselopname en voedselsamenstelling zoals gebruikt in het model voorbeeld van de opname van Cd in dassen, a. gewicht en dagelijkse voedselopname, b. dieetsamenstelling

Naast de ecologische factoren die in het voorbeeld zijn gevarieerd is ook random variatie in bodemkarakteristieken meegenomen. Voor Cd concentraties in de bodem, de pH en het organisch stof gehalte zijn per dag trekkingen gedaan waarmee iedere dag apart is doorgerekend. In tabel 3.3 staan de gemiddelden en de bijbehorende standaarddeviaties gegeven voor de concentraties in de bodem, pH en [OS], deze zijn genomen uit de Sellinger studie, 1 jaar na omzetting en 29 jaar na omzetting (20 cm diepte). Dit zijn dus daadwerkelijk gemeten waarden. Daarnaast staan in de tabel de gemiddelden van de Cd concentraties in worm, maïs en gras die gemodelleerd zijn. Deze gemiddelden zijn ter illustratie gegeven, per dag zijn de gegevens individueel berekend, dus v.w.b. de Cd concentraties van de wormen maïs en gras zijn geen trekkingen gedaan uit verdelingen, maar deze zijn per dag berekend op basis van de verdelingen van Cd_{soil} , pH en OS.

Tabel 3.3 Parameters van verdelingen van gemeten bodemkarakteristieken in de bodem van verschillende bospercelen in Sellinger (1 jaar na omzetting en 29 jaar na omzetting), en gemiddelde en standaarddeviatie van gemodelleerd Cd concentraties in wormen, maïs en gras

Tijd na omzetting	Cd_{soil} mg/kg d.s	pH	OS %	Cd_{worm} mg/kg d.s.	$Cd_{maïs}$ mg/kg d.s	Cd_{gras} mg/kg d.s
1 jaar	0.11 ± 0.02	6.2 ± 0.04	5.1 ± 0.4	3.5 ± 0.9	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.01
29 jaar	0.18 ± 0.04	4.7 ± 0.03	5.8 ± 0.5	10.4 ± 2.2	0.13 ± 0.04	0.11 ± 0.01

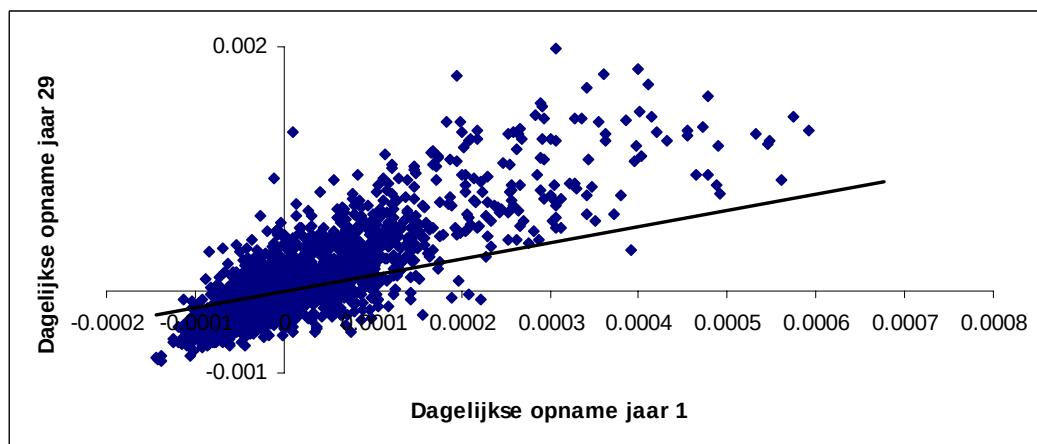
In figuur 3.8 staat de leeftijdsafhankelijke opbouw van de Cd concentraties in de nieren van dassen weergegeven voor de twee situaties.



Figuur 3.8 Gemodelleerde leeftijdsafhankelijke concentraties van Cd in dassen. Aannames en parameters zie tekst en tabel xx. Jaar 1: bodemdata uit Sellingen voor bos 1 jaar na omzetting; Jaar 29: bodemdata uit Sellingen voor bos 29 jaar na omzetting

Figuur 3.8 laat zien dat de leeftijdsafhankelijke opbouw van Cd concentraties hoger is in de situatie 29 jaar na omzetting vergeleken met die van 1 jaar na omzetting. De variabiliteit binnen een simulatie wordt veroorzaakt door verschillende (ecologische) variabelen als dieet samenstelling en de hoeveelheid ingenomen voedsel. Deze variabiliteit is uiteindelijk wel kleiner dan het verschil tussen de twee simulaties.

In figuur 3.9 staat de dagelijkse opname van Cd in de twee verschillende situaties. Een positief getal betekent in dit geval een opname van Cd, een negatief uitscheiding van Cd. Op de x-as staat de dagelijkse opname voor de situatie van 1 jaar na omzetting, op de y-as na 29 jaar. Per punt zijn de ecologische parameters identiek, alleen de bodemconcentraties en de bodemcondities variëren.



Figuur 3.9 Relatie tussen de dagelijkse opname berekend op basis van Cd_{soil} , pH en OS in de situatie 1 jaar na omzetting (x-as) en 29 jaar na omzetting (y-as). De getrokken lijn is $y=x$. Per punt zijn de ecologische parameters identiek, alleen de bodemconcentraties en de bodemcondities variëren

Figuur 3.9 illustreert dat de opname van cadmium in de situatie 29 jaar na omzetting over het algemeen groter is dan 1 jaar na omzetting (de positieve waarden liggen boven de lijn $y=x$). Echter, de uitscheiding is over het algemeen ook groter (de negatieve waarden liggen over het algemeen onder de lijn $y=x$). Dit is te verklaren uit het feit dat deze uitscheiding afhankelijk is van de interne concentraties van Cd in de das. Als deze hoger zijn, is deze uitscheiding ook groter. In periodes dat de opname van Cd laag is als gevolg van lage Cd concentraties in het voedsel (bijvoorbeeld wanneer voornamelijk maïs en gras worden gegeten) en het verschil tussen de twee situaties voor wat betreft de bruto opname niet erg verschillend is, zal de uitscheiding uit de hoger verontreinigde dassen groter zijn. Met andere woorden, in periodes dat dassen hoog verontreinigd voedsel eten, zoals regenwormen, zal in de situatie 29 jaar na omzetting de opname hogere zijn wanneer vergeleken met de situatie 1 jaar na omzetting, maar in periodes met laag verontreinigd voedsel als gras en maïs zal de uitscheiding ook hoger zijn. Dit heeft tot gevolg dat de concentraties in dassen in de situatie 29 jaar na omzetting veel meer fluctueren dan in de dassen 1 jaar na omzetting. Door de verandering van bodemkarakteristieken zullen daarom niet alleen de concentraties in predatoren stijgen, maar zullen deze ook meer variabel worden.

In het voorgaande voorbeeld zijn meerdere bodemkarakteristieken veranderd, inclusief de gemiddelde Cd concentratie. De vraag is nu welke bodemkarakteristiek het meeste invloed heeft. Om dit te analyseren zijn verschillende scenario's beschreven waarin de verschillende bodemkarakteristieken worden gevarieerd. In tabel 3.4 staat de gemiddelde berekende cadmiumconcentratie in de nieren van dassen voor de verschillende parametersets. In scenario 1 zijn de parameters gelijk aan de situatie van 1 jaar na omzetting. Zoals blijkt, leidt die combinatie van eigenschappen ook tot de laagste concentratie in de nier van de das. In scenario 2,3 en 4 zijn respectievelijk de bodemconcentratie (Cd_{soil}), de pH of [OS] van de situatie 29 jaar na omzetting in het model ingevoerd.

De toename van het bodemgehalte van 0.11 naar 0.18 mg/kg Cd leidt tot een toename van 5.9 naar 8.7 mg/kg cadmium in de nier van de das. Daarentegen resulteert een verlaging van de pH in een verdubbeling van het Cd gehalte in de nier. (van 5.9 naar 12.1 mg/kg). De verandering van [OS] tenslotte heeft een zeer geringe invloed op het gehalte aan Cd in de nieren van dassen (stijging van 5.9 naar 6.0 mg/kg).

Deze veranderingen kunnen uiteraard wat variëren tussen simulaties, maar verschillen zijn marginaal. Op basis van deze berekeningen kan afgeleid worden dat van de verschillen in de cadmium concentratie in de nier, zoals weergegeven in figuur 3.8 ongeveer 31% toe te wijzen is aan het verschil in Cd concentraties in de bodem, 68% aan de verschillen tussen de pH, en 1% aan de verschillen in [OS].

Dit illustreert nogmaals dat effecten van veranderingen in bodemeigenschappen op de opname sterk verschillen waarbij met name veranderingen in pH van grote invloed zijn.

Tabel 3.4 Gemiddelde berekende Cd concentraties in dassen (in de periode dag 1000-3650), gebaseerd op verschillende parametersets van jaar 1 (vetgedrukt) of jaar 29 (onderstreept) na omzetting

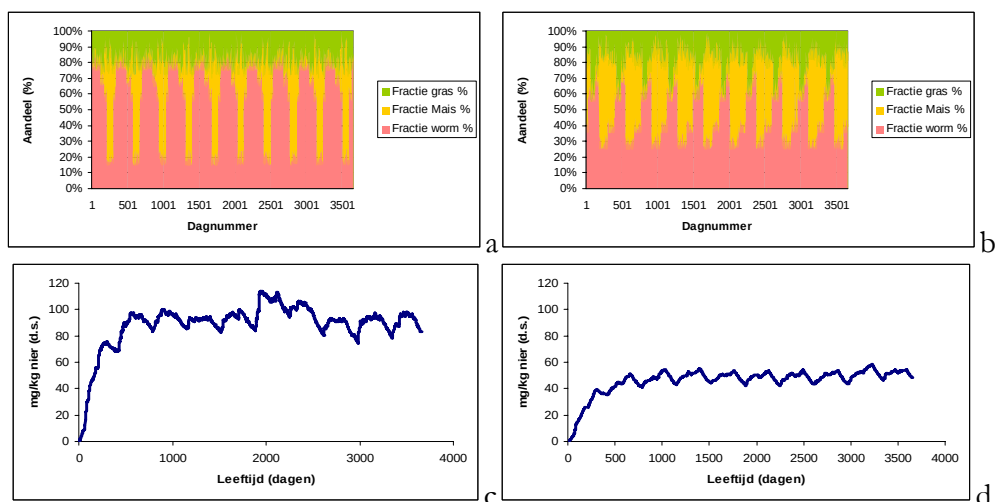
Scenario	Cd _{bodem}	pH	[OS]	Cd _{das}
1	0.11 ± 0.02	6.2 ± 0.04	5.1 ± 0.4	5.9
2	<u>0.18 ± 0.04</u>	6.2 ± 0.05	5.1 ± 0.5	8.7
3	0.11 ± 0.02	<u>4.7 ± 0.03</u>	5.1 ± 0.6	12.1
4	0.11 ± 0.02	6.2 ± 0.04	<u>5.8 ± 0.5</u>	6.0
5	<u>0.18 ± 0.04</u>	<u>4.7 ± 0.03</u>	<u>5.8 ± 0.5</u>	17.6

Het voorbeeld zoals hier gepresenteerd, is gebaseerd op redelijk eenvoudige aannames, maar resulteert toch in een tamelijk complex concentratieverloop, met in het begin van de blootstelling een lineaire toename van de concentraties, terwijl later een cyclisch patroon ontstaat, waarbij wel min of meer een plateau wordt bereikt. De vorm van dit concentratieverloop is afhankelijk van het type stof, maar ook van de capaciteit van de organismen om deze stof op te nemen, uit te scheiden of te metaboliseren. Daarnaast is een belangrijke factor of de stof kan worden opgeslagen in depots, zoals bijvoorbeeld PCBs in vet, maar ook of deze depots in bepaalde periodes gebruikt kunnen worden waardoor de stoffen weer vrijkomen in het lichaam, zoals ook is aangetoond voor PCBs en andere organische microverontreinigingen (van den Brink et al. 1998). Echter, hoewel het voorbeeld hier een gelimiteerd extrapolatie karakter heeft, is het wel een duidelijk voorbeeld om te illustreren dat veranderingen in bodemkarakteristieken kunnen resulteren in grote veranderingen in opname door verontreinigingen door hogere organismen.

3.6 Validatie

Casus 1: Dassen in maasuiterswaarden

Alle voorgaande berekeningen zijn gebaseerd op modellen met specifieke aannames. Dit betreft vooral de dieetsamenstelling, de Cd accumulatiecapaciteit van wormen en vegetatie, en de opname- en uitscheidingscapaciteit van de predatoren. Deze aannames zijn zo goed mogelijk onderbouwd met literatuur gegevens, maar zijn vaak ook geëxtrapolerd uit andere soorten of situaties. Om de waarde van deze simulaties te onderbouwen zullen in de volgende paragraaf enkele simulaties gegeven worden van situaties waarin ook data van concentraties van Cd in dassennieren beschikbaar zijn. Dit zijn gegevens van dassen in Maasuiterswaarden, gerapporteerd in Kerkhofs et al. 1993, en Boudewijn et al. 2003. In die studies worden bodemconcentraties en in geval van Kerkhofs et al. ook bodemkarakteristieken gegeven. Daarnaast zijn concentraties bekend in wormen en in dassennieren. Op basis van deze gegevens zijn cadmium concentraties in dassennieren gesimuleerd met de modellen uit dit rapport. Deze gesimuleerde getallen kunnen dan met de gemeten waarden vergeleken worden.



Figuur 3.10 Voedselsamenstelling en gesimuleerde leeftijdsafhankelijke Cd concentraties in dassen (in nier op droge stof), zoals gebruikt en gesimuleerd in de twee verschillende validatie scenario's; a: voedselsamenstelling scenario 1990, b: voedselsamenstelling scenario 2000, c: berekende concentraties scenario 1990, d: berekende concentraties scenario 2000

In tabel 3.5 staan de gegevens uit de twee onderliggende studies (scenario 1990: Kerkhofs et al. 1993, scenario 2000: Boudewijn et al. 2003), alsmede de gebruikte input voor de modelberekeningen. Cd_{worm} , Cd_{mais} , Cd_{gras} (allen in mg/kg vers) en Cd_{nier} (mg/kg d.s.) zijn berekend op basis van deze gegevens, en Cd_{nier} ook op basis van het voedselsamenstelling zoals weergegeven in figuur 3.10.

Uit tabel 3.5 blijkt dat de modelberekeningen voor wat betreft het scenario 1990 de nierconcentraties goed voorspellen, de gemiddelde afwijking is ongeveer 9%. De gemeten data laten voor het scenario 2000 een veel lagere nierconcentratie zien ten opzicht van de metingen uit 1990 (van 104 $\rightarrow$ 21 mg/kg d.s.), en deze trend is zichtbaar in de modelberekeningen (95 $\rightarrow$ 49 mg/kg d.s.). Het niveau waarop de berekeningen in 2000 uitkomen is echter hoger dan de gemeten waarden. Mogelijk dat de pH in de bodem nabij Vierlingsbeek hoger is dan aangenomen (bij een aanname van een gemiddelde pH van 7.5, niet uitzonderlijk in de maasuitwaarden, komt de gemiddelde nierconcentratie op ongeveer 30 mg/kg d.s., range: 26-37 mg/kg d.s.). Daarnaast is het aannemelijk dat dassen een deel van het dieet buiten de uiterwaard zoeken, waardoor de belasting met cadmium via het voedsel afneemt (Boudewijn et al. 2003). Het berekende gemiddelde ligt echter wel midden in de range van de analyses. De trend die zichtbaar is tussen de scenario's in de gemeten waarden wordt daarmee dus goed benaderd door de modellen. Met andere woorden, de veranderingen die er in Boudewijn et al (2003) gesignaleerd zijn voor wat betreft de dieetkeuze van de das, en de daarmee samenhangende verlaging van de concentraties Cd in de nier, kunnen met de hier gebruikte modellen goed gesimuleerd worden.

Tabel 3.5 Aannames en input, en berekende concentraties van twee validatie scenario's 1990 en 2000. Aannames en input scenario 1990 uit: Kerckhofs et al.1993, van scenario 2000 uit: Boudewijn et al. 2003

Aannames	1990		2000	
	In model	gemeten	In model	gemeten
Cd _{bodem}	<u>2.7</u> (0.03-323)*	<u>2.7</u> (0.5-10)	<u>2.0</u> (0.38-32)	<u>2.0</u> (0.9-6.8)
pH	6.5 ± 0.4**	6.5 (5.8-6.9)	6.5 ± 0.4	-
OS	8.4 ± 0.5	8.4 (4.3-13.5)	8.4 ± 0.5	-
fr _{worm}	60 (15-85)	-	47 (25-85)	(0-80)
fr _{mais}	24 (0-75)	-	36 (0-65)	(0-60)
fr _{gras}	16 (0-30)	-	18 (0-45)	-
Berekend				
Cd _{worm} (mg/kg vers)	8.3	14.2 (2.1-23)	4.9	5.4 (1.9-8.2)
Cd _{mais} (mg/kg vers)	1.6	-	0.6	< 0.04
Cd _{gras} (mg/kg vers)	0.1	-	0.1	-
Cd _{nier} (mg/kg droog)	<u>95</u> (81-95)	<u>104</u> (71-199)	<u>49</u> (41-57)	<u>21.3</u> (1.7 - 211)

*: onderlijnd: geometrisch gemiddelde, anders gewoon gemiddelde; tussen haakjes: range. **: gemiddelde ± standaarddeviatie.

Casus 2: Spitsmuizen in de Biesbosch

In het verleden zijn in de Biesbosch verschillende studies uitgevoerd aan spitsmuizen in min of meer vervuilde gebieden (zie o.a. Bosveld et al. 2003). Hier zullen twee situatie gesimuleerd worden, concentraties in nieren van spitsmuizen op de Noordplaat in de uiterwaard en in de polder. Hiervoor zijn de volgende aannames gedaan: gewicht van spitsmuis 8 ± 0.8 g, dagelijkse voedselopname 6 ± 0.6 g/dag, dieet 60% worm, 40% anders (invertebraten), leeftijd 365 dagen. De gegevens v.w.b. de spitsmuizen zijn zoveel mogelijk aangenomen voor bosspitsmuizen uit Churchfield (1990), de voedselbehoefte is gerelateerd aan ervaringen in experimenten bij Alterra met spitsmuizen.

Tabel 3.6 Aannames en input, en berekende concentraties Cd in nieren van spitsmuizen van twee validatie scenario's Polder en uiterwaard de Noordplaat, Biesbosch Aannames en input scenario's: Bosveld et al. 2003 v.w.b details [Cd_{bodem}] en Notten 2005 v.w.b. pH en [OS]

Aannames	Polder		Uiterwaard	
	In model	Gemeten	In model	Gemeten
Cd _{bodem}	<u>2.4</u> (1.7-3.7)	<u>2.4</u>	<u>16</u> (1-326)	<u>16</u>
pH	7.5 ± 0.1	7.5 ± 0.1	7.5 ± 0.1	7.5 ± 0.1
OS	21 ± 1	21 ± 1	21 ± 1	21 ± 1
Berekend				
Cd _{worm}	2.9	-	14	-
Cd _{anders}	0.3	-	3.6	-
Cd _{nier}	16	11 ± 7 (n=8)	41	35 ± 14 (n=7)

Uit de tabel is duidelijk af te leiden dat de berekende concentraties in de nieren van de spitsmuizen na 1 jaar redelijk overeenkomen met die in de geanalyseerde spitsmuizen. In principe zijn de concentraties in de spitsmuizen nog niet in evenwicht, en het plateau in de leeftijdsopbouw van de concentraties is daarom nog niet bereikt. Er kan dus nog enig effect zijn van verschil in leeftijd tussen de gevangen spitsmuizen, wat mogelijk zijn weerslag heeft in de relatief grote standaarddeviaties die er voor de gemeten waarden zijn. De afwijkingen van de

gemodelleerde waarden t.o.v. de gemeten waarden zijn relatief klein, en de trend in het veld, lagere concentraties in de Polder, wordt goed voorspeld. Het lijkt er daarmee op dat de modellen ook in geval van spitsmuizen toepasbaar zijn om accumulatie van Cd in de voedselketen te berekenen.

Deze voorbeelden laten zien dat de modellen zoals hier gebruikt om de effecten van bodemkarakteristieken op de accumulatie van Cd in zoogdieren, een goede voorspellende waarde hebben. Deze voorbeeldstudies waren echter niet specifiek opgezet om de toegepaste modellen te valideren, en hierdoor moesten nog enkele aannames gedaan worden. Zo zijn bijvoorbeeld de data m.b.t. de pH en [OS] in de spitsmuizenstudies van een andere locatie in de Biesbosch geëxtrapoleerd, evenals die in het scenario '2000' van de das. In het lopende project zijn daarom aanvullende veldwaarnemingen gepland, uitgevoerd, en momenteel onder analyse, om deze modellen verder te valideren, en om in een veldsituatie de effecten van veranderingen van bodemkarakteristieken op doorvergiftiging te duiden. Dit zal in een volgende rapportage aan bod komen.

4 Conclusies

In deze studie wordt beschouwd of inrichting- en beheermaatregelen in het veld invloed kunnen hebben op de bodemkwaliteit en bodemcondities. Met name is ingegaan op die veranderingen in relatie tot de bodemeigenschappen en de beschikbaarheid van verontreinigingen in de bodem, en het effect hiervan op de accumulatie van verontreinigingen naar hogere organismen. Hierbij zijn de volgende kennisvragen aan bod gekomen:

- Wat is de relatie tussen maatregelen, de bodemeigenschappen en abiotiek in de bodem en de biobeschikbaarheid van verontreinigingen in de bodem
- Wat is het effect van verandering in bodemeigenschappen en abiotiek op de accumulatie van verontreinigingen in verschillende typen voedselketens

Op basis van de literatuurstudie en de modelberekeningen kan het volgende worden geconcludeerd:

- Er zijn relaties tussen maatregelen, bodemcondities en beschikbaarheid van verontreinigingen, met name metalen. Van belang is de omzetting van landbouwgebieden naar bos, deze kan een sterke verhoging van de beschikbaarheid als gevolg hebben, al varieert dit tussen de verontreinigingen. Extensivering van agrarische activiteiten kan eveneens leiden tot een hogere beschikbaarheid van verontreinigingen.
- Op basis van modelberekeningen is geïllustreerd dat een verandering van bodemcondities als gevolg van maatregelen een sterk verhoogde blootstelling van hogere organismen aan metalen tot gevolg kan hebben.
- Het is noodzaak om de modelberekeningen te valideren aan veldwaarnemingen. Hierbij dient rekening te worden gehouden met ruimtelijke en temporele variatie.
- De belangrijkste conclusie is dat de studie aangeeft dat zelfs zonder externe aanvoer van verontreinigingen, blootstellingsrisico's voor hogere organisme en hun dieet als gevolg van veranderend inrichting en beheer, in sterke mate kunnen veranderen in een gebied

Literatuur

- Berger B. & R. Dallinger, 1989. Accumulation of Cadmium and Copper by the Terrestrial Snail *Arianta-Arbustorum* L. Kinetics and Budgets. *Oecologia* 79: 60-65.
- Berger B. & R. Dallinger, 1993. Terrestrial snails as quantitative indicators of environmental metal pollution. *Environmental Monitoring and Assessment* 25: 65-84.
- Bosveld, A.T.C., de Bie, P.A.F. & Hamers, T. 2003. Bodemverontreiniging in de Biesbosch en doorvergiftiging naar kleine zoogdieren. Alterra rapport 654
- Boudewijn, T.J., van den Brink, N.W., Klok, T.C., van Hattum, B. 2003. Verontreinigingen in maasuiteerwaarden: blootstelling en belasting van dassen. Reports of the project Ecological rehabilitation of the river Meuse' nr 38-2003.
- Boxembaum, H.. 1980. Interspecies Variation in Liver Weight Hepatic Blood Flow and Antipyrine Intrinsic Clearance Extrapolation of Data to Benzodiazepines and Phenytoin. *Journal of Pharmacokinetics and Biopharmaceutics* 8: 165-176
- Cho, Y.C., O.S. Kwon, R.C. Sokol, C.M. Bethoney, G.Y. Rhee 2001, Microbial PCB dechlorination in dredged sediments and the effect of moisture, *Chemosphere*, 43: 1119-1126
- Cormont A., Baveco, J.M. & van den Brink, N.W.. 2006. Effects of spatial foraging behaviour on risks of contaminants for wildlife. Alterra rapport 1369.
- Coughtrey P.J. & M.H. Martin, 1977. The Uptake of Lead Zinc Cadmium and Copper by the Pulmonate Mollusk *Helix-Aspersa* and Its Relevance to the Monitoring of Heavy Metal Contamination of the Environment. *Oecologia* 27: 65-74.
- Churchfield, S. 1990. The natural history of shrews. A & C Black publishers. Bromly, UK.
- Dallinger, R., Berger, B. & Birkel, S. 1992. Terrestrial isopods useful biological indicators of urban metal pollution. *Oecologia* 89: 32-41.
- De Vries, W., en P.F.A.M. Römkens. 1994. Mobilisatie van cadmium door landgebruiks-verandering. *Bodem* 4(2):76-79
- Faber, J.H., J.J.C. van der Pol, T.C. Klok, P.F.A.M. Römkens, J. Lahr, Y. Wessels, M.A. van de Leemkule, K. Spaan, H.R.G. de Ruiter en J.H. de Jong. 2004. Kwetsbaarheid en kansrijkdom van natuurdoelen op verontreinigde bodems; Van eco(toxico)logische expertise naar een beslissingsondersteunend systeem (een pilot studie). Alterra rapport 906.
- Gomot-de Vaufleury, A., Pihan, F. 2002 Methods for toxicity assessment of contaminated soil by oral or dermal uptake in land snails: Metal bioavailability and bioaccumulation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:820-827.
- Gimbert, F., de Vauflery, A., Douay, F., Scheifler, R., Coeurdassier, M., Badot, P.M. 2006. Modelling chronic exposure to contaminated soil: a toxicokinetic approach with the terrestrial snail *Helix aspersa*. *Environment International* 32: 866-875
- Guillery, E.N., Segar, J.L., Merrill, D.C., Nakamura, K.T., Jose, P.A. & Robillard, J.E. 1994. Ontogenic changes in renal response to alpha-1-adrenoceptor stimulation in sheep. *American Journal of Physiology* 267: 990-998.

- Harmsen, J. 2004, Landfarming of polycyclic aromatic hydrocarbons and mineral oil contaminated sediment, Alterra Scientific Contributions 14, Wageningen, 344 pp.
- Heikens, A., Peijnenburg, W.J.G.M. & Hendriks, A. J. 2001. Bioaccumulation of heavy metals in terrestrial invertebrates. *Environmental Pollution* 113: 385-393.
- Hunter, B.A., Johnson, M.S. & Thompson, D.J. 1987. Ecotoxicology of copper and cadmium in a contaminated grassland ecosystem II. Invertebrates. *Journal of applied ecology* 24:587-599.
- Janssen, M.P.M., Bruins, A., De Vries, T.H. & Van Straalen, N.M. 1991. Comparison of cadmium kinetics in four soil arthropod species. *Archives of environmental contamination and toxicology* 20: 305-312
- Jelaska, L.S., Blanus, M., Durbesic, P. & Jelaska, S.D. 2007. Heavy metal concentrations in ground beetles, leaf litter, and soil of a forest ecosystem. *Ecotoxicology and environmental safety* 66:74-81.
- Jonker, M.T.O. 2004, Black magic in the aquatic environment, PhD thesis, Wageningen University, 254 pp.
- Kerkhofs, M.J.J., W. Silva & W. Ma 1993. Zware metalen en organische microverontreinigingen in bodem, regenwormen en dassen in het winterbed van de Maas bij Grave. EHM rapport 14, Rijkswaterstaat, Lelystad.
- Klok, C., P.F.A.M. Römkens, J.H. Faber & M.A. van de Leemkule. 2004. Risicobeheer van verontreinigde gronden; Kwetsbaarheid en kansrijkdom van natuurdoelen op verontreinigde bodems. Alterra rapport 908.
- Kroon, T., P. Finke, I. Peereboom and A. Beusen, 2001. Redesign STONE. De nieuwe schematisatie voor STONE: de ruimtelijke indeling en de toekenning van hydrologische en bodemchemische parameters. RIZA rapport 2001.017. RIZA, Lelystad.
- Lamé, F.P.J., D.J. Brus, R.H. Nieuwenhuis 2004, Achtergrondwaarden 2000, Hoofdrapport AW2000 fase 1, rapport NITG 04-242-A, TNO, Utrecht, 143 pp.
- Ma, W. 2004. Estimating heavy metal accumulation in oligochaete earthworms: A meta-analysis of field data. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 72: 663-670
- Notten, M.J.M. 2005. Origin, transfer and effects of heavy metals in a soil-plaint-snail foodchain in polluted ecosystems of Biesbosch National Park. PhD-thesis Free University Amsterdam.
- Naes, K., J. Axelman, C. Naf, and D. Broman. 1998. Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminium reduction plant. *Environ. Sci. Technol.* 32:1786-1792.
- Rabitsch, W.B. 1995a. Metal accumulation in arthropods near a lead/zinc smelter in Arnoldstein, Austria. 1. *Environmental Pollution* 90: 221-237
- Rabitsch, W.B. 1995b. Metal accumulation in arthropods near a lead/zinc smelter in Arnoldstein, Austria. 3. Arachnida. *Environmental Pollution* 90: 249-257
- Rietra, R.P.J.J., en P.F.A.M. Römkens. 2007. Cadmium en zink in de bodem en landbouwgewassen in de Kempen 2006. Alterra rapport 1422, Alterra, Wageningen UR.
- Römkens, P.F.A.M., J. Knoop, and W. Salomons. 1993. Trace metals in the Environment; modelling of long-term processes affecting mobility and bio-availability. RIVM report no. 711311001, 74 p.

- Römkens, P.F.A.M. 1998. Effects of land use changes on organic matter dynamics and trace metal solubility in soils. PhD Thesis University of Groningen, the Netherlands, 156 p.
- Römkens, P.F.A.M., and J.Dolfing. 1998. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Env. Sci. Technol.*, 32:363-369
- Römkens, P.F.A.M., G. Hoenderboom, and J. Dolfing. 1999. Copper solution geochemistry in arable soils: field observations and model application. *J. Environ. Qual.*, 28:776-783.
- Römkens, P.F.A.M., R.P.J.J. Rietra, en F.P. Sival. 2006. Cadmium in bodem en gras in het natuurgebied in en nabij de Malpiebeemden. Onderzoek naar de kwaliteit van veevoer in relatie tot gezondheidsrisico's voor grazers. ALterra rapport 1299, Alterra, Wageningen UR, Nederland.
- Scheifler, R., de Vauflery, A., Coerdassier, M., Crini, N., Badot, P.M. 2006. Transfer of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, in a soil-plant-invertebrate food chain: a microcosm study. *Environmental Toxicology and chemistry* 25:815-822.
- Scheuhammer, 1987. The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: A review. *Environmental Pollution* 46 263-295.
- Scheuhammer 1988 The dose-dependent deposition of cadmium into organs of japanese quail following oral administration. *Toxicology and applied pharmacology* 95: 153-161
- Spijker, J. 2005, Geochemical patterns in the soils of Zeeland, natural variability versus anthropogenic impact, *Nederlandse Geografische Studies* 330, KNAG, 205 pp.
- Traas, T. P., Luttik, R. & Jongbloed, R. H. 1996. A probabilistic model for deriving soil quality criteria based on secondary poisoning of top predators .1. Model description and uncertainty analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 34, 264-278.
- Van den Brink, N.W., Van Franeker, J.A. & De Ruiter-Dijkman, E.M. 1998. Fluctuating concentrations of organochlorine pollutants during a breeding season in two Antarctic seabirds: Adélie Penguin and Southern Fulmar. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17:702-709.
- Van den Brink, N.W., Groen, N.M., de Jonge, J., Wegener, J.W.M. & Bosveld A.T.C. 2001. Ecotoxicologisch onderzoek naar effecten van verontreinigingen in uiterwaarden op steenuilen (*Athene noctua*): een integratie. Alterra rapport .
- Van Straalen, N.M., Butovsky, R.O., Pokarzhevskii, A.D., Zaitsev, A. S. & Verhoef, S.C. 2001. Metal concentrations in soil and invertebrates in the vicinity of a metallurgical factory near Tula (Russia). *Pedobiologia* 45: 451-466
- Van Straalen, N.M., Donker, M.H., Vijver, M.G. & van Gestel, C.A.M. 2005. Bioavailability of contaminants estimated from uptake rates into soil invertebrates. *Environmental pollution* 136: 409-417
- Vijver, M., Jager, T., Posthuma, L. & Peijnenburg, W. 2001. Impact of metal pools and soil properties on metal accumulation in *Folsomia candida* (Collembola). *Environmental toxicology and chemistry* 20: 712-720.
- Vijver, M.G., Vink, J.P.M., Miermans, C.J.H. & van Gestel, C. A. M. 2003. Oral sealing using glue: A new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil biology and biochemistry* 35: 125-132.

- Vijver M.G., J.P.M. Vink, T. Jager, N.-M. van-Straalen, H.-T. Wolterbeek & C.-A.M. van-Gestel, 2006. Kinetics of Zn and Cd accumulation in the isopod *Porcellio scaber* exposed to contaminated soil and/or food. *Soil Biology and Biochemistry* 38: 1554-1563.
- Wieser W., G. Busch & L. Buechel, 1976. Isopods as Indicators of the Copper Content of Soil and Litter. *Oecologia* 23: 107-114.
- Wieser W., R. Dallinger & G. Busch, 1977. The Flow of Copper through a Terrestrial Food Chain Part 2 Factors Influencing the Copper Content of Isopods. *Oecologia* 30: 265-272.
- Williamson P., 1980. Variables Affecting Body Burdens of Lead Zinc and Cadmium in a Roadside Population of the Snail *Cepaea-Hortensis*. *Oecologia* 44: 213-220.
- Wezel, A.P. van, W. de Vries, M. Beek, P.F.M. Otte, J.P.A., Lijzen, M. Mesman, P.L.A., van Vlaardingen, J. Tuinstra, M. van Elswijk, P.F.A.M. Römken, en L.T.C. Bonten. 2003. Bodemgebruikswaarden voor landbouw, natuur en waterbodan. Technisch wetenschappelijke afleiding van getalswaarden. RIVM rapport 711701031/2003
- Wintour, E.M., Moritz, K.M., Johnson, K., Ricardo, S., Samuel, C.S. & Dodic, A. 2003. Reduced nephron number in adult sheep, hypertensive as a result of prenatal glucocorticoid treatment *Journal of physiology London* 549: 929-935

Bijlage 1 Maatregelen ten behoeve van natuurontwikkeling

ad 1 Waterbeheer.

De meeste maatregelen op het gebied van waterbeheer zijn gericht op het vernatten of tegengaan van verdroging. Een enkele maal is het verbeteren van de kwaliteit van het grond- of oppervlaktewater het doel. In geval van permanente vernatting treedt vastlegging in sulfide vorm op (mits voldoende sulfaat aanwezig is, zie ook “Effect van wisselende redoxpotentiaal op de beschikbaarheid van metalen invloed van redox potentiaal”). Wanneer een wisselend droog/nat regime voorkomt, valt het netto-effect moeilijk te voorspellen en hangt af van de duur van de inundatie periode. Wanneer deze kort is (dagen, weken) is de verwachting dat het netto-effect gering zal zijn. Er is daarbij weinig verschil tussen de metalen onderling

Vasthouden gebiedseigen water

Bij deze maatregel wordt getracht de neerslag die binnen een perceel valt, zo lang mogelijk binnen en gebied vast te houden. Deze maatregel kan zowel bedoeld zijn om als vernattings-/antiverdrogingsmethode, als om de waterkwaliteit te verbeteren (als tegenhanger van het inlaten van gebiedsvreemdwater). Gebruikte methodes voor het vasthouden van gebiedseigen water zijn met name gericht op het verminderen van de waterafvoer door het verminderen van de bemaling en grondwaterontrekkingen of het dempen of verondiepen van sloten.

Inlaten van gebiedseigen water

Het inlaten van gebiedsvreemd water is altijd gericht op het vernatten van het desbetreffende gebied. Doordat de kwaliteit van het gebiedsvreemde water af kan wijken van het gebiedseigen water heeft het vasthouden van gebiedseigen water vaak de voorkeur als maatregel.

Herstellen van kwel

Het herstellen van kwel heeft in algemeen als doel om de kwaliteit van het grondwater te verbeteren. Het uiteindelijk effect op bodemeigenschappen en daarmee op de beschikbaarheid van zware metalen is afhankelijk van het kwelwater. Zo zal kalkrijke kwel in zure of verzuurde bodem leiden tot een verlaging van de zuurgraad en daarmee tot een verlaging van beschikbaarheid van zware metalen (m.u.v. As).

Natuurlijke loop van beek herstellen

Het belangrijkste effect van het herstel van de natuurlijk loop van waterlopen is een verminderde waterafvoer doordat het verhang (hoogteverschil/lengte waterloop) afneemt. Daarnaast kunnen bij een natuurlijkere loop meer overstromingen optreden, waardoor organisch- en slibrijke bestanddelen worden afgezet.

ad 2 Vegetatiebeheer

Begrazing

Door begrazing in een groot deel van een gebied nutrienten worden afgevoerd. Lokaal kunnen er met uitwerpselen sterk nutrienten worden toegevoerd. De

nutrientenstatus van een gebied wordt hierdoor heterogener. De geringere beschikbaarheid van nutrienten leidt in het algemeen tot een verminderde afbraak van bodemorganisch stof en daarmee op termijn tot een toename van het organisch stofgehalte. Daarnaast kan de pH door natuurlijke processen dalen.

Maaien (verschralling)

De effecten van maaien zijn vergelijkbaar met de effecten van begrazing met als verschil dat er bij maaien geen lokaal verhoogde toevoer van nutrienten optreedt.

Vegetatieaanplant

Het aanplanten van vegetatie is een maatregel die vooral in bossen genomen wordt. In hellende terreinen is dit tevens een belangrijke maatregel om erosie tegen te gaan. Door natuurlijke processen kan er bij bosontwikkeling een daling van de pH en toename van het organisch stofgehalte optreden.

Fytoextractie

Wanneer het gewas ieder jaar wordt verwijderd, zal het gehalte in de wortelzone op termijn afnemen. Voor verontreinigde gronden is deze afname echter dermate marginaal dat dit niet binnen afzienbare tijd leidt tot schone grond. In licht tot matig verontreinigde gronden kan wel (op termijn!) een substantiële verlaging van het gehalte bewerkstelligd worden, alhoewel dan gekozen moet worden voor gewassen met een hoge biomassa productie in combinatie met een hoge opname van metalen (Japenga et al., 1999). Dit vergt jaarlijks onderhoud en meestal een speciale verwerking van het gewas (indien dit verhoogde metaalgehalten bevat). Fytoremediatie wordt vaak uitgevoerd vaak in combinatie met maatregelen zoals bodemadditieven om groei en/of opname te verbeteren

ad 3 Bodembewerking

Voedselrijke bovengrond verwijderen

Door het verwijderen van de bouwvoor wordt de nutriëntenvoorraad van de bodem sterk verminderd. Tesaamen met de nutriënten worden ook de in de bouwvoor aanwezige zware metalen afgevoerd.

Voedselrijke bovengrond onderploegen

Het onderploegen van de bovengrond zorgt voor een vermenging van de rijke bovengrond met de schralere ondergrond, waardoor de gehalten aan nutriënten en zware metalen in de bovengrond gemiddeld dalen. De beschikbaarheid van metalen zal echter weinig veranderen.

Fe/Al toevoegen

Het toevoegen van ijzer en aluminium heeft als belangrijkste doel om de beschikbaarheid van fosfaat te verlagen. Hierbij wordt tevens de beschikbaarheid van andere oxyanionen, waaronder arseen, verlaagd.

Bekalken

Bekalken heeft als doel het tegengaan van verzuring en ingeval van landbouw te zorgen voor een optimale pH voor groei van gewassen. Bekalken verhoogd de pH waardoor de beschikbaarheid van metalen verlaagd wordt. Dit geldt in sterke mate voor Cd en Zn en in iets mindere mate voor Cu. Deze maatregel behoeft jaarlijks onderhoud, zeker op zandige kalkloze gronden. Indien combinatie met natuurontwikkeling gewenst is, is bekalken vaak geen optie omdat op deze bodems kalkloze milieus vaak gewenst zijn. In dat geval kunnen andere stoffen als olivijn (Fe silicaat) wellicht als vervanger dienen. Deze hebben bovendien het voordeel dat ze een langere werkingsduur hebben.