



ALTERRA

WAGENINGEN UR

Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied

Modelberekeningen ten behoeve van Emissieregistratie 2008

L.T.C. Bonten
J.E. Groenenberg

Alterra-rapport1695, ISSN 1566-7197



Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied

Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied

Modelberekeningen ten behoeve van Emissieregistratie 2008

**L.T.C. Bonten
J.E. Groenenberg**

Alterra-rapport 1695

Alterra, Wageningen, 2008

REFERAAT

Bonten, L.T.C. & J.E. Groenenberg, 2008. *Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied; Modelberekeningen ten behoeve van Emissieregistratie 2008*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1695. 38 blz.; 8 fig.; 4 tab.; 15 ref.

Ten behoeve van de emissieregistratie 2008 (ER-C 2008) zijn modelberekeningen van de uitspoeling van de zware metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn uit bodems in het landelijk gebied uitgevoerd. Deze modelberekeningen zijn op een aantal punten verbeterd ten opzichte van de oude berekeningen (ER-C 2006), namelijk hydrologie, schatting achtergrondgehalten, verbeterde partitierelaties voor sorptie en verfijnde ruimtelijke schematisatie. De nieuwe partitierelaties hebben de meeste invloed op de berekende emissies. Voor alle metalen zijn met de nieuwe partitierelaties lagere emissies berekend; voor lood is de afname het grootst.

Trefwoorden: Emissieregistratie, zware metalen, uitspoeling, oppervlaktewater, bodem

ISSN 1566-7197

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

© 2008 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 verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

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

Inhoud

Samenvatting	7
1 Inleiding	9
1.1 Achtergrond	9
1.2 Doelstelling	10
1.3 Leeswijzer	11
2 Modelbeschrijving	13
2.1 Berekeningsmethode	13
2.2 Wijzigingen ten opzichte van berekeningen voor ERC 2006	14
2.2.1 Hydrologie	15
2.2.2 Achtergrondgehalten en –concentraties	16
2.2.3 Sorptie	16
2.2.4 Ruimtelijke schematisering	20
3 Resultaten en discussie	23
3.1 Landelijk niveau	23
3.1.1 Nieuwe hydrologie (v.1)	23
3.1.2 Nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties (v.2)	23
3.1.3 Nieuwe partitierelaties (v.3)	24
3.1.4 Verfijnde ruimtelijke schematisatie (v.4)	27
3.2 Regionaal niveau	27
3.2.1 Nieuwe hydrologie (v.1)	27
3.2.2 Nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties (v.2)	28
3.2.3 Nieuwe partitierelaties (v.3)	28
3.2.4 Verfijnde ruimtelijke schematisatie (v.4)	28
3.2.5 ERC 2008 (v.4) ten opzichte van ERC 2006 (v.0)	31
4 Conclusies en aanbevelingen	33
Literatuur	35
Bijlage 1 Hydrologisch model SWAP	37

Samenvatting

Ten behoeve van de emissieregistratie 2008 (ER-C 2008) zijn modelberekeningen van de uitspoeling van de zware metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn uit bodems in het landelijk gebied uitgevoerd. Deze modelberekeningen zijn op een aantal punten verbeterd ten opzichte van de oude berekeningen (ER-C 2006). Deze verbeteringen zijn:

- verbetering hydrologie, van STONE 2.2 naar STONE 2.3;
- verbeterde schattingen van achtergrondgehalten in de ondergrond en meenemen van metingen van achtergrondconcentraties in het diepere grondwater;
- nieuwe partitierelaties voor sorptie van de zware metalen aan de bodem;
- verfijnde ruimtelijke schematisatie van rekeneenheden.

Op landelijk niveau zijn de volgende emissies berekend, tussen haakjes de veranderingen ten opzichte van ER-C 2006: Cd 0,095 ton/jr (- 59%), Cu 12,0 ton/jr (- 41%). Ni 23,3 ton/jr (+ 9%), Pb 1,26 ton/jr (-97%) en Zn 127 ton/jr (-13%).

De nieuwe partitierelaties hebben de meeste invloed op de berekende emissies. Voor alle metalen zijn met de nieuwe partitierelaties lagere emissies berekend; voor lood is de afname het grootst. Een sterke afname voor lood is plausibel, omdat bij de eerdere berekeningen te hoge concentraties voor bodemhorizonten met een laag organisch stofgehalte zijn berekend. De nieuw berekende concentraties van vooral lood en koper in de ondergrond komen beter overeen met de gemeten concentraties, hoewel voor lood de concentraties worden onderschat. De berekende emissies voor lood zijn daardoor mogelijk iets te laag.

Van de overige verbeteringen heeft het gebruik van een nieuwe hydrologie de grootste invloed. Voor een groot aantal gebieden worden voor alle metalen hogere emissies berekend. Deze hogere emissies zijn plausibel, omdat bij de eerdere berekeningen deze gebieden (m.n. zandgronden) als te droog zijn berekend. De toename van de emissies is een gevolg van de hogere grondwaterstanden bij de nieuwe hydrologie.

De nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties en de verfijnde ruimtelijke schematisatie leiden alleen op regionaal en lokaal niveau tot veranderingen in de berekende emissies.

Voor een aantal modelaspecten (DOC-concentraties, redox en retentie) zijn verbeteringen op basis van huidige kennis en beschikbare data niet mogelijk, maar wel zeer wenselijk.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Ten behoeve van de jaarlijkse Emissieregistratie door Rijkswaterstaat-Waterdienst (RWS-WD) bestaat er behoefte aan inzicht in de uit- en afspoeling van zware metalen vanuit bodems in het landelijk gebied naar oppervlaktewater. Door Alterra zijn in het verleden modelberekeningen uitgevoerd van de uitspoeling van zware metalen. Sinds de vorige berekeningen, die in 2006 hebben plaatsgevonden (Bonten & Brus, 2006) zijn er twee belangrijke verbeteringen in het gebruikte modelinstrumentarium doorgevoerd, waardoor het opnieuw berekenen van de uitspoeling van zware metalen uit landbouw- en natuurbodems gewenst is. Deze verbeteringen zijn:

- een verbetering van de gebruikte STONE hydrologie (van Bakel et al., 2007). In eerdere versie van de hydrologie werden een groot aantal zandgronden als te droog berekend. In de nieuwe hydrologie is dit verbeterd. Daarnaast zijn ook een aantal kleinere veranderingen doorgevoerd, waaronder een aanpassing van de gewasverdamping op natte gronden. Deze nieuwe STONE hydrologie wordt ook gebruikt voor de berekening van emissies van nutriënten;
- een verbeterde schematisering van de gehalten en concentraties in de ondergrond (Bonten et al., 2008a). Voor eerdere uitspoelingsberekeningen van zware metalen zijn achtergrondgehalten geschematiseerd op basis van een relatief kleine dataset van bodemmonsters, waarbij voor de diepere ondergrond ($> 3 \text{ m -mv}$) helemaal geen gegevens beschikbaar waren. Bij de nieuwe schematisering is een uitgebreidere dataset van bodemmonsters gebruikt en zijn voor dieptes beneden de gemiddeld laagste grondwaterstand directe metingen van concentraties in het grondwater gebruikt.

Naast deze twee genoemde verbeteringen zijn er nog twee verbeteringen relatief eenvoudig door te voeren:

- een verbetering van de partitierelaties die verdeling van zware metalen tussen de vaste bodemfase en het bodemvocht beschrijven. Bij de genoemde nieuwe schematisering van gehalten en concentraties in de ondergrond bleek dat de tot dusver gebruikte partitierelaties de concentraties van lood en koper in diepere bodemlagen overschatten. De schattingen van deze concentraties in de ondergrond kunnen mogelijk verbeteren met een gewijzigde wiskundige formulering van de partitierelaties;
- een verbeterde regionalisatie van de zware metaalgehalten in de bodem. Bij de ruimtelijke schematisatie van STONE-plots is de ruimtelijke spreiding van zware metaalgehalten niet meegenomen. Hierdoor kan de ruimtelijke variatie van zware metaalgehalten binnen een STONE-plot worden uitgemiddeld, waardoor op lokaal en/of regionaal niveau te hoge of te lage emissies worden berekend. Met een verfijndere ruimtelijke schematisatie is dit probleem grotendeels op te lossen.

Door Rijkswaterstaat-Waterdienst is daarom aan Alterra gevraagd nieuwe schattingen te maken van de uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied door de hierboven genoemde modelverbeteringen door te voeren.

De genoemde verbeteringen kunnen relatief eenvoudig worden doorgevoerd voor de berekeningen van de uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater.

Behalve de genoemde verbeteringen zijn er nog een aantal andere aspecten die de uitkomsten van de modelberekeningen sterk kunnen bepalen, maar waarvan verbetering niet mogelijk is met de momenteel beschikbare kennis en/of data. De belangrijkste van deze aspecten zijn:

- het meenemen van de redox-toestand van bodem. Onder anaerobe (zuurstofloze) omstandigheden kunnen zware metalen in de bodem worden vastgelegd, waardoor de uitspoeling wordt verlaagd. Bij de berekeningen voor de Emissieregistratie 2006 is besloten om redoxeffecten niet mee te nemen (Bonten en Brus, 2006). Echter in de rapportage voor ERC 2006 is aangegeven dat anaerobe omstandigheden voor veengronden wel degelijk een rol zouden kunnen spelen. Omdat niet goed bekend is waar en wanneer dit optreedt, zijn en worden redoxeffecten vooralsnog niet in de uitspoelingsberekeningen meegenomen;
- de DOC-concentratie in het bodemvocht is van groot belang voor de verdeling van zware metalen tussen vaste fase en bodemvocht. Deze concentratie wordt nu geschat met een empirische relatie die is afgeleid op basis van een beperkte dataset met voornamelijk bovengrondmonsters (Römkens et al., 2004). Voor een betere schatting van de DOC-concentratie zou de huidige dataset moeten worden uitgebreid tot een meer representatieve dataset;
- bij de huidige modelberekeningen wordt de uitspoeling van zware metalen tot aan de waterbodem berekend. Een gedeelte van de uitspoelende zware metalen zal uiteindelijk niet in het oppervlaktewater terechtkomen maar achterblijven in de waterbodem. Uit een toetsing van de uitspoelingsberekeningen aan stoffenbalansen van zware metalen in het oppervlaktewater is gebleken dat deze zogenaamde retentie tot wel 50% van de totale uitspoeling kan bedragen (Bonten, 2008c). Uiteindelijk zullen deze zware metalen via baggeren of sedimenttransport het oppervlaktewatersysteem verlaten. Vooral voor de doorvertaling van uitspoelingvrachten naar concentraties in het oppervlaktewater en daarmee naar risico's is het belangrijk de mate van retentie te kunnen schatten;
- afspoeling van bodemdeeltjes met daaraan gesorbeerde zware metalen levert mogelijk een belangrijke bijdrage aan de totale belasting van het oppervlaktewater. Aanwijzingen hiervoor zijn de sterk verhoogde concentraties van zware metalen die soms worden waargenomen direct na zware buien. Deze oppervlakkige afspoeling kan met de momenteel beschikbare data en kennis echter niet worden meegenomen in de modelberekeningen.

1.2 Doelstelling

In dit project worden op nationaal niveau modelberekeningen uitgevoerd voor de uitspoeling van de zware metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn uit bodems in het landelijk

gebied. In deze modelberekeningen worden ten opzichte van de vorige berekeningen de volgende verbeteringen doorgevoerd:

- verbeterde hydrologie;
- verbeterde informatie over achtergrondgehalten in de ondergrond en concentraties in het diepere grondwater;
- verbeterde partitierelaties voor de sorptie van zware metalen aan bodembestanddelen;
- verbeterde regionalisatie van gehalten van zware metalen in de bodem.

In dit rapport worden de wijzigingen en de gevolgen daarvan voor de berekende emissies van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn toegelicht. De uiteindelijke berekeningsresultaten zijn beschikbaar via de Emissieregistratie.

1.3 Leeswijzer

In hoofdstuk 0 wordt het gebruikte modelinstrumentarium beschreven en worden de wijzigingen in de modelberekeningen toegelicht. De modelbeschrijving geeft een globale beschrijving van de verschillende modelonderdelen en de samenhang tussen de verschillende onderdelen (paragraaf 2.1). Bij de beschrijving van de wijzigingen in het model ten opzichte van de berekeningen voor ER-C 2006 wordt ingegaan op de redenen van de wijzigingen en op de daadwerkelijke wijzigingen in de berekeningsmethode zelf (paragraaf 2.2). In hoofdstuk 0 worden effecten van de afzonderlijke wijzigingen op de berekeningsresultaten besproken. Hierbij wordt gekeken naar het totale landelijke beeld (paragraaf 3.1) en naar de regionale effecten (paragraaf 3.2). Tenslotte staan in hoofdstuk 4 de belangrijkste conclusies van dit onderzoek.

2 Modelbeschrijving

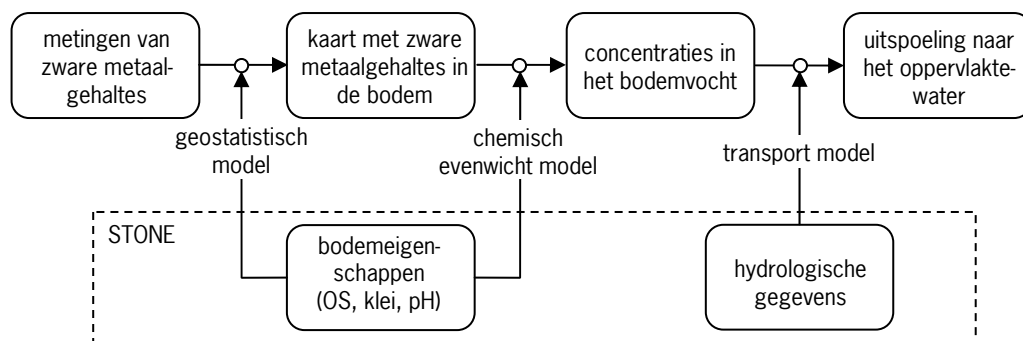
Dit hoofdstuk geeft een beschrijving van het model dat gebruikt is voor de berekening van de uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied. Allereerst wordt de opbouw van het model beschreven en worden de verschillende modelonderdelen besproken. Daarna worden de verbeteringen van het model ten opzichte van de versie gebruikt voor de ER-C 2006 besproken. Hierbij wordt ingegaan op de reden(en) voor de verbetering en op de daadwerkelijke verbeteringen zelf.

2.1 Berekeningsmethode

De bepaling van emissies verloopt anders dan de bepaling van andere diffuse bronnen, waar emissies meestal worden bepaald als product van een emissieverklarende variabele en een emissiefactor. Een uitgebreide beschrijving van het model is te vinden in Bonten et al. (2004). Dit model is schematisch weergegeven in Figuur 2.1.

De uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied is berekend met een model dat opgebouwd is uit een aantal delen. De belangrijkste delen zijn:

- een geostatistisch model voor schatting van de huidige metaalgehalten in de bodem;
- het model STONE voor schematisering van de bodemeigenschappen en berekening van de hydrologie;
- en een chemisch evenwichtmodel voor schatting van de concentraties in het bodemvocht op basis van de metaalgehalten in de bodem en bodemeigenschappen.



Figuur 2.1 Schematische weergave van het model voor uitspoeling van zware metalen

Uitgangspunt van de berekening van de uitspoeling van zware metalen zijn de huidige gehalten van zware metalen in de bodem. Voor de berekening van de uitspoeling van zware metalen is Nederland onderverdeeld in een aantal eenheden met gelijke bodemeigenschappen, landgebruik, hydrologie en metaalgehalten. Voor de

berekeningen voor ERC 2006 waren dit 6405 eenheden, voor ERC 2008 zijn dit 198.923 eenheden. Aan deze eenheden zijn zware metaalgehalten toegekend met behulp van een geostatistisch model op basis van enerzijds metingen van gehalten in de bodem en anderzijds relaties tussen bodemeigenschappen en zware metaalgehalten. Bij toekenning van de gehalten is rekening gehouden met de regionale variatie in deze gehalten. Deze methode voor het schatten van gehalten van zware metalen in de bodem is uitgebreid beschreven in Bonten & Brus (2006).

Voor de berekening van de concentraties in het bodemvocht zijn zogenaamde partitierelaties gebruikt. Dit zijn empirische relaties tussen bodemeigenschappen, gehalten van zware metalen in de bodem en concentraties van zware metalen in het bodemvocht. In dit model hebben de partitierelaties de vorm van niet-lineaire (Freundlich) isothermen waarbij de sorptie-constante afhankelijk is van de bodemeigenschappen.

De schematisering van de bodemeigenschappen is afkomstig van het model STONE dat ontwikkeld is voor de berekening van de emissies van N en P naar het oppervlaktewater. Voor de uiteindelijke berekening van de uitspoeling is tevens gebruik gemaakt van langjarige gemiddelde waterafvoeren uit het model STONE. Om de emissies te berekenen zijn voor elke eenheid de waterafvoeren per bodemlaag vermenigvuldigd met de concentraties in het bodemvocht van die bodemlaag.

Het gebruikte model geeft een geregionaliseerde verdeling van emissies. Echter, veel van de afwateringseenheden in de Emissieregistratie (ERC-eenheden) zijn kleiner dan het minimumareaal waarop het gebruikte model nog betrouwbare uitkomsten geeft. Het minimumareaal waarop uitkomsten betrouwbaar zijn is voor het model STONE 25 km², terwijl meer dan 80% van ERC-eenheden kleiner is dan deze 25 km². Daarom zijn de 2541 ERC-eenheden opgeschaald naar 353 ERC-clusters van minimaal 50 km². Vervolgens zijn de uitkomsten van het uitspoelingsmodel berekend per ERC-cluster. Op basis van de grootte van de ERC-afwateringseenheid is dan de emissie per eenheid bepaald. De emissies per ha zijn voor alle ERC-eenheden binnen een cluster gelijk. De methode van clusteren en herverdelen is uitgebreid beschreven in Peereboom (2005). Op de kaarten in dit rapport zijn de resultaten op het niveau van de individuele eenheden van het uitspoelingsmodel weergegeven en niet op het niveau van de ERC-afwateringseenheden.

2.2 Wijzigingen ten opzichte van berekeningen voor ERC 2006

Voor de berekeningen van de uitspoeling van de zware metalen cadmium, koper, nikkel, lood en zink zijn de volgende wijzigingen doorgevoerd ten opzichte van de berekeningen voor ERC 2006:

- verbetering hydrologie, van STONE 2.2 naar STONE 2.3;
- verbeterde schattingen van achtergrondgehalten in de ondergrond en meenemen van metingen van achtergrondconcentraties in het diepere grondwater;
- nieuwe partitierelaties voor sorptie van de zware metalen aan de bodem;
- verfijndere ruimtelijke schematisatie van rekeneenheden.

In onderstaande paragrafen worden bovengenoemde wijzigingen achtereenvolgens besproken. Hierbij wordt ingegaan op de redenen van de wijzigingen en de daadwerkelijke wijzigingen in de berekeningsmethode. De uiteindelijke effecten van de wijzigingen op de berekende landelijke en regionale uitspoeling zijn weergegeven in hoofdstuk 0.

2.2.1 Hydrologie

Voor de berekeningen in dit rapport is gebruik gemaakt van STONE versie 2.3, terwijl voor de voorgaande berekeningen gebruik is gemaakt van STONE 2.2. Een uitgebreide beschrijving van de verbeteringen in de STONE-hydrologie is te vinden in (van Bakel et al, 2007). Voor de berekening van STONE hydrologie wordt het model SWAP gebruikt. Een beschrijving van dit model staat in 0.

Een belangrijke tekortkoming in de hydrologie voor STONE 2.2 (en eerdere versies) is het optreden van zakkers (plots waarvan de grondwaterstand in de loop van de rekenperiode van 30 jaar ver doorzakt of door de onderrand zakt). De oorzaak van deze zakkers is de gebrekkige koppeling tussen NAGROM (hydrologisch model voor het diepere grondwater) en SWAP (hydrologisch model voor de bovengrond). In de hydrologie voor STONE 2.3 is de koppeling sterk verbeterd.

Verder zijn in STONE 2.3 de volgende wijzigingen doorgevoerd:

- voor de meteorologische gegevens zijn de nauwkeurigere dagwaarden gebruikt in plaats van geaggregeerde decadijfers;
- voor de bodemfysische parameters is de Staringreeks1994 weer gebruikt, in verband met fouten in de Staringreeks2003;
- voor plots met natte akkerbouw (aardappelen) en natte maïs zijn de worteldiepte en gewasverdamping aangepast om te voorkomen dat onder natte omstandigheden gewasverdamping te sterk afneemt;
- de parameterisering van LAI (bladoppervlak) van gras en aardappelen is meer realistisch. Voor gras betreft het vooral het meenemen van de verandering van de LAI door maaien en beweiding;
- de lekweerstanden van de ontwateringssystemen primair, secundair en tertiair zijn opnieuw berekend, met gebruikmaking van de bijgestelde waarden voor de geohydrologische parameters;
- de ontwateringsbasis: van de genoemde ontwateringssystemen primair, secundair, tertiair en van buisdrainage is voor sommige plots de diepte aangepast, met als randvoorwaarde dat buisdrainage (na maaiveld drainage) het ondiepste systeem moet worden.

De wijzigingen in de hydrologie hebben ertoe geleid dat:

- het probleem van de zakkers is opgelost;
- de kwel en wegzijging een meer realistisch beeld laten zien in het Pleistocene deel van Nederland (=een verbetering t.o.v. STONE 2.1). Voor het Holocene deel van Nederland zijn er geen verbeteringen;

- De berekende GHG en GLG over het algemeen een verbetering zijn t.o.v. STONE 2.1, met uitzondering van delen van het Drents Plateau die met de hydrologie voor STONE 2.3 te diep zijn berekend.

2.2.2 Achtergrondgehalten en –concentraties

Beneden een bepaalde diepte zullen de gehalten van zware metalen in de bodem niet meer beïnvloed zijn door menselijke bronnen, maar is er sprake van zogenaamde natuurlijke achtergrondgehalten. Probleem bij het schatten van deze achtergrondgehalten is dat er relatief weinig data beschikbaar zijn van gehalten van zware metalen in de ondergrond.

Voor de berekeningen tbv. ERC 2006 werden de achtergrondgehalten voor het gehele bodemprofiel tot 13 m-mv geschat op basis van een beperkte dataset van 100 bodemonsters afkomstig van 0,5-1,0 m-mv. Voor de berekeningen in dit rapport is gebruik gemaakt van een uitgebreidere dataset van 308 bodemonsters afkomstig van dieptes van 0,5 tot 3,5 m-mv. Voor dieptes beneden GLG (gemiddeld laagste grondwaterstand) zijn voor de berekeningen in dit rapport geen achtergrondgehalten in de bodem meer gebruikt, maar zijn direct de achtergrondconcentraties in het grondwater geschat aan de hand van metingen in het ondiepe grondwater (7-10 m-mv) en diepe grondwater (20-25 m-mv). Het afleiden van de nieuwe achtergrondgehalten en achtergrondconcentraties is uitgebreid beschreven in Bonten et al. (2008).

2.2.3 Sorptie

De metaalconcentraties in oplossing worden berekend uit de gehalten in de vaste fase en bodemeigenschappen, uitgaande van chemisch evenwicht voor de partitie van de metalen over de vaste en vloeistoffase. Hiervoor worden empirisch afgeleide partitierelaties gebruikt gebaseerd op de Freundlich vergelijking die de concentratie van de metalen in oplossing relateren aan de concentratie in de vaste fase en voor partitie van belang zijnde bodemeigenschappen zoals pH, organische stof, ijzer- en aluminiumoxiden in de bodem, klei en DOC (Römkens et al., 2004). De voor ERC-2006 gebruikte vergelijkingen geven een redelijk goede schatting van de metaalconcentraties in bodemextracten voor een groot aantal monsters (voornamelijk uit de bovengrond) van verschillende bodemtypen, waarbij voor individuele monsters rekening moet worden gehouden met een over- of onderschatting van de voorspelde concentraties met een factor 2 tot 3.

Eerdere berekeningen van de uitspoeling van metalen naar het oppervlaktewater geven de indruk dat de concentraties van onder andere lood en koper in de ondergrond worden overschat (zie Figuur 3.1 en Bonten et al., 2008a). Mogelijke oorzaken hiervan zijn de ondervertegenwoordiging van data met lage gehalten uit de ondergrond en de mathematische vorm van de tot nu toe gebruikte partitierelaties.

De gebruikte set met monsters bevat minder monsters uit de ondergrond dan monsters uit de bovengrond. Doordat de gehalten in de bodem en concentraties in het bodemvocht in de ondergrond vaak lager zijn dan de gehalten en concentraties in de bovengrond waren er relatief veel metingen uit de ondergrond beneden de detectielimiet van de destijds gebruikte analysemethode (ICP-AES).

De concentratie in oplossing werd tot nu toe berekend met de volgende relaties:

$$Q_{Me} = K_f \cdot C_{Me}^n \quad (1)$$

waarbij:

$$\log K_f = a + b \cdot \log OS + c \cdot \log k_{lei} + d \cdot \log AlFe_{ox} + e \cdot pH + f \log DOC \quad (2)$$

waarbij, C_{Me} is concentratie metaal in oplossing ($mg.l^{-1}$); Q_{Me} is gehalte metaal in de vaste fase ($mg.kg^{-1}$); K_f is Freundlich bindingsconstante; n is Freundlich exponent; OS is organische stofgehalte (%); k_{lei} is kleigehalte (%), $AlFe_{ox}$ is som oxalaat extraheerbaar Al en Fe ($mmol.kg^{-1}$), pH is pH van de bodemoplossing en DOC is concentratie opgelost koolstof in het bodemvocht ($mg C.l^{-1}$).

Het idee achter deze vergelijking is dat organische stof, klei en Al- en Fe-oxiden bijdragen aan de binding van metalen in de vaste fase en er competitie is als gevolg van binding van protonen en binding van metalen aan DOC. In de berekening van de bindingsconstante K_f wordt de bijdrage van de verschillende metaalbindende reactieve oppervlakken (OS , k_{lei} en $Al-/Fe-(hydr)oxiden$) berekend door sommatie van de loggetransformeerde waarden van deze variabelen. Uitschrijven van de vergelijking zonder log transformatie laat zien dat de bindingsconstante gerelateerd is aan het product van de metaalbindende reactieve oppervlakken volgens:

$$K_f \propto OS^b \cdot k_{lei}^c \cdot AlFe_{ox}^d \quad (3)$$

Organische stof levert veruit de belangrijkste bijdrage aan de binding van metalen in de bodem zoals blijkt uit correlatieve studies (Gerritse & van Driel, 1984); modelberekeningen met mechanistische assemblagemodellen (Weng et al., 2002; Bonten et al., 2008b) en spectroscopische metingen (Strawn & Baker, 2008). Door die overheersende bijdrage van organische stof aan de binding van metalen worden voor de coëfficiënt van organische stof 'b' hoge waarden afgeleid. Bij lage gehalten organische stof wordt hierdoor de bindingsconstante sterk naar beneden gedrukt en mogelijk de binding door de overige reactieve oppervlakken onderschat. Bij extrapolatie naar een organisch stofgehalte van nul gaat zelfs de binding van metalen volgens vergelijking 3 naar nul ongeacht de bijdrage van klei en Al- en Fe-(hydr)oxiden.

De berekening van de binding van metalen is door het gebruik van het product van de verschillende variabelen niet in lijn met het principe van additiviteit zoals dat gebruikt wordt in de mechanistische assemblagemodellen (Weng et al., 2002, Dijkstra

et al., 2004 en Bonten et al., 2008b). Dit wil zeggen dat de binding van metalen aan de verschillende reactieve oppervlakken optelbaar is zonder interacties tussen de verschillende reactieve oppervlakken.

Om aan deze bezwaren tegemoet te komen zijn nieuwe partitierelaties afgeleid. De eerder gebruikte dataset (Römkens et al, 2004) is uitgebreid met metingen aan nieuwe CaCl_2 extracten van dezelfde bodemonsters. De concentraties zijn hierbij gemeten met een ICP-MS waardoor de detectiegrens veel lager ligt en er nu meer monsters met lage concentraties meegenomen worden. De partitierelatie wordt hierdoor betrouwbaarder voor monsters met lage concentraties zoals in de ondergrond. Verder is de vorm van de partitierelatie aangepast waarbij de bijdrage aan de sorptie als de som van de verschillende bodemconstituenten gemodelleerd is.

Voor afleiding van de ‘oude’ partitierelaties is een dataset met 118 bodemonsters gebruikt, waarbij elk bodemonster met verschillende ‘zwak-zout’extracten (CaCl_2 , NaNO_3 , etc.) is geëxtraheerd. Het totaal aantal bodemvochtmonsters bedroeg 1466. Echter, het totaal aantal monsters met metaalconcentraties boven de detectiegrens was lager en varieerde van 583 voor lood tot 1458 voor zink. Voor een uitgebreide beschrijving van de bodemonsters en de gebruikte extracten wordt verwezen naar Römkens et al. (2004). Voor afleiding van de ‘nieuwe’ partitierelaties zijn van dezelfde 118 bodemonsters twee sets 0.01 M CaCl_2 extracten met een schudverhouding van 1:4 en 1:10 aan de dataset toegevoegd. In deze extracten zijn de concentraties metalen gemeten (ICP-MS), de pH en DOC (TOC-analyzer).

Uitgangspunt voor de nieuwe partitierelaties is onderstaande vergelijking waarin de bijdragen van organische stof, klei en Al- en Fe-(hydr)oxiden gesommeerd zijn. De coëfficiënten a, b en c geven de bijdrage van de verschillende reactieve oppervlakken aan de binding van metalen. Er is hierbij van uitgegaan dat de binding aan Al-hydroxiden en Fe-(hydr)oxiden metalen even sterk binden:

$$\log K_f = \log(a \cdot OS + b \cdot \text{klei} + c \cdot \text{AlFe}_{ox}) + d \cdot pH + e \cdot \log DOC \quad (4)$$

Deze vergelijking is geoptimaliseerd door voor ieder monster $\log K_f$ te berekenen enerzijds met vergelijking 4 en anderzijds uit de metingen van de concentraties in de vaste en vloeistoffase volgens vergelijking 5.

$$\log K_f = \log\left(\frac{Q_{Me}}{C_{Me}^n}\right) \quad (5)$$

Iteratief zijn de waarden voor de coëfficiënten a-e (vergelijking 4) en de Freundlich exponent n (vergelijking 5) geoptimaliseerd door minimalisatie van de kleinste kwadraten som van het verschil tussen $\log K_f$ volgens vergelijking 4 en volgens vergelijking 5.

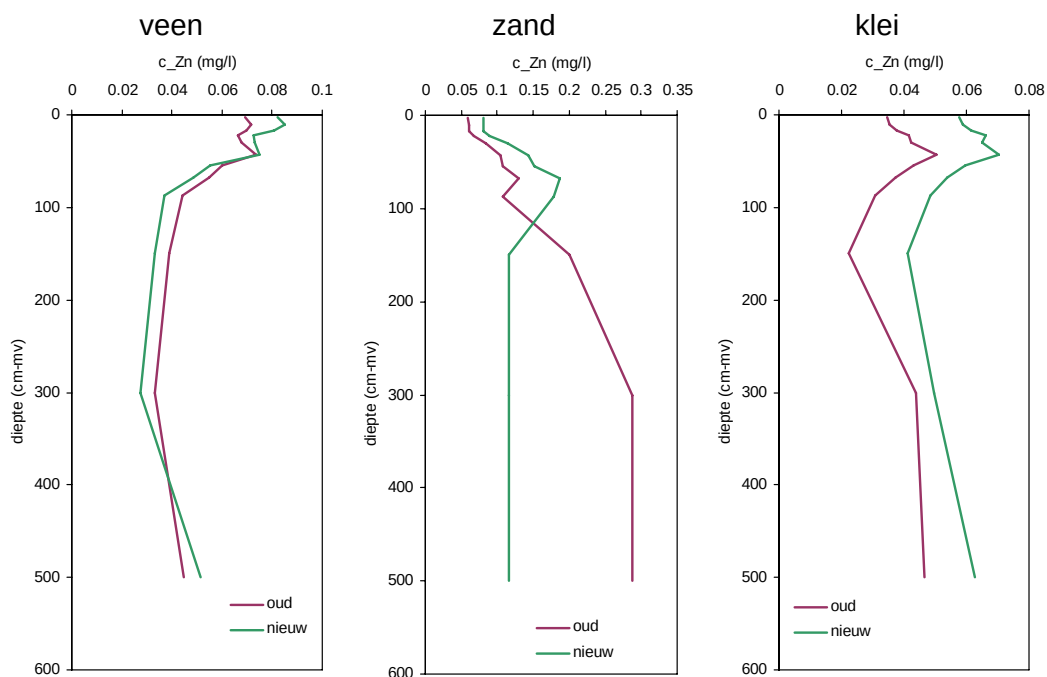
Onderstaande tabel geeft de resultaten van de geoptimaliseerde partitierelaties, de verklaarde variantie (R^2) van de K_f en de gemiddelde absolute fout (MAE) in de schatting van $\log C_{Me}$.

Tabel 2.1 Coëfficiënten 'nieuwe' partitierelaties

metaal	a (OS)	b (klei)	c (FeAl _{ox})	d (pH)	e (DOC)	n	R ²	MAE
Cd	0.0801	0.00314	0.00381	0.235	-0.151	0.445	0.85	0.45
Cu	7.98	0.720	0.325	0.111	-0.389	0.545	0.66	0.46
Ni	0.0733	0.0340	-	0.272	-0.0466	0.509	0.88	0.36
Pb	6.42	-	1.15	0.154	-0.329	0.44	0.55	0.81
Zn	0.10	0.0239	0.00540	0.385	-0.163	0.752	0.84	0.32

Uit de bovenstaande waarden voor de coëfficiënten blijkt de dominante rol van organische stof in de binding van metalen, doordat de coëfficiënten voor organische stof meestal een factor 10 of meer groter zijn dan die voor klei en Al/Fe_{ox}. Anders dan bij de eerder gebruikte partitierelaties blijft er een substantiële binding van metalen mogelijk bij lage organische stofgehalten door de binding aan klei en Al- en Fe-(hydr)oxiden. De coëfficiënten voor pH en DOC zijn vergelijkbaar met de eerder afgeleide partitierelaties. Uit een vergelijking tussen de 'nieuwe' en de 'oude' partitierelaties blijkt dat beide relaties de concentraties voor de dataset waarvan ze zijn afgeleid evengoed voorspellen (Groenenberg et al., in prep.). Uit deze vergelijking blijkt echter geen duidelijk verschil in de voorspellende waarde bij lage (<1%) organische stofgehalten. De meerwaarde van de van de nieuwe relaties is er vooral voor gronden met zeer lage organische stofgehalten (<0.1%) en gronden met lage organische stofgehalten in combinatie met relatief hoge gehalten oxalaat extraheerbaar Al en Fe (welke niet in de voor de afleiding gebruikte dataset voorkomen maar wel in de schematisatie volgens STONE).

Ter illustratie van de gevolgen van de nieuwe partitierelaties voor de concentraties van zware metalen in het bodemvocht zijn in onderstaande figuur de concentraties van zink in drie STONE-bodemprofielen (een zand-, klei- en veenprofiel) weergegeven. Voor de gehalten is uitgegaan van het achtergrondgehalten van zink in deze profielen. De concentraties zijn berekend met de oude en de nieuwe partitierelaties.



Figuur 2.2 Berekende concentraties van Zn in het bodemvocht in 3 bodemprofielen met de oude (rood) en de nieuwe (groen) partitierelaties

Uit bovenstaande figuur blijkt dat bij hoge organisch stof gehalten, zoals die voorkomen in veengronden, de oude en de nieuwe partitierelaties nagenoeg gelijke concentraties van zink in het bodemvocht berekenen. Echter als het organisch stofgehalte sterk afneemt, zoals in de ondergrond van het zandprofiel, berekent de oude partitierelatie een sterke toename van de concentratie. Met de nieuwe partitierelaties echter blijven de concentraties zoals verwacht in het gehele profiel nagenoeg gelijk. De concentraties volgens de oude en de nieuwe partitierelaties zullen ook bij hogere organisch stofgehalten nooit volledig overeenkomen. In sommige bodems zal de nieuwe partitierelaties hogere concentraties voorspellen, zoals in het kleiprofiel en in andere gevallen lagere concentraties, zoals in grote delen van het getoonde veenprofiel. Echter doordat de zowel de oude als de nieuwe partitierelaties zijn afgeleid op basis van grotendeels dezelfde dataset zal bij hoge organisch stofgehalten het verschil gemiddeld nihil zijn.

2.2.4 Ruimtelijke schematisering

Voor de berekeningen van de uitspoeling voor ER-C 2006 is aangesloten bij de ruimtelijke schematisatie volgens STONE. Hierbij is Nederland opgedeeld uit 6405 eenheden, waarbij elk van de eenheden is samengesteld uit gridcellen van 250x250m. Deze gridcellen hoeven niet aaneengesloten te zijn, waardoor één STONE-eenheid kan bestaan uit meerdere clusters van aaneengesloten gridcellen. De toedeling van gridcellen aan een STONE-eenheid is gebaseerd op overeenkomsten in bodemtype, hydrologie, landgebruik en klimaat. Voor de berekening van de uitspoeling zijn aan elk van deze STONE-eenheden zware metaalgehalten toegekend.

Echter, deze ruimtelijke schematisering in STONE-eenheden komt niet altijd overeen met de daadwerkelijke ruimtelijke spreiding van zware metaalgehalten in de bodem. Dit geldt vooral voor gebieden waar op relatief kleine afstanden grote verschillen in gehalten van zware metalen voor kunnen komen (bv. de Kempen). Voor de berekeningen voor ER-C 2008 is daarom een fijnere ruimtelijke schematisatie gebruikt. Als kleinste eenheid wordt nu niet meer een STONE-eenheid gebruikt maar een cluster van aaneengesloten gridcellen. Het totale aantal rekeneenheden neemt hierbij toe van 6405 naar 198.923. Aan elk van deze rekeneenheden worden nu gehalten van zware metalen toegekend. Voor de schematisatie van de bodemeigenschappen en hydrologie is wel STONE gebruikt.

Verwacht wordt dat de effecten van de verfijnde schematisatie op landelijk niveau gering zullen zijn. Op lokaal en regionaal niveau worden grotere effecten verwacht.

3 Resultaten en discussie

Om de effecten van de afzonderlijke wijzigingen op de uitspoeling te tonen zijn de wijzigingen stapsgewijs ingevoerd, waarbij na iedere wijziging de uitspoeling van zware metalen is berekend. De verschillende wijzigingen zijn als volgt doorgevoerd:

- v.0 geen wijzigingen, gelijk aan ER-C 2006
- v.1 nieuwe hydrologie (STONE 2.3)
- v.2 v.1 + nieuwe achtergrondgehalten
- v.3 v.2 + nieuwe partitierelaties
- v.4 v.3 + verfijnde ruimtelijke schematisatie (= ER-C 2008)

De resultaten van de berekeningen worden hieronder gepresenteerd als totale emissies op landelijk niveau en in kaarten voor koper en zink op regionaal niveau.

3.1 Landelijk niveau

In onderstaande tabel staan voor de verschillende rekenversies de landelijke emissies van zware metalen door uitspoeling. De effecten van de wijzigingen in de modelberekeningen worden vervolgens per wijziging toegelicht.

Tabel 3.1 Berekende emissies naar het oppervlaktewater van zware metalen (ton/jr)

versie	cadmium	koper	nikkel	lood	zink
v.0	0,23	20,5	21,3	42,9	146
v.1	0,30	25,1	22,5	51,2	187
v.2	0,33	24,6	37,2	35,3	164
v.3	0,11	11,7	22,6	1,56	126
v.4	0,095	12,0	23,3	1,26	127

3.1.1 Nieuwe hydrologie (v.1)

Uit deze tabel blijkt dat de verbeteringen in de hydrologie leiden tot een iets hogere schatting van de berekende uitspoeling van alle metalen. Dit komt doordat in de hydrologie van STONE 2.1 een groter aantal plots als ‘te droog’ is berekend, waardoor uitspoeling uit ondiepe bodemlagen, met hoge zware metaalconcentraties, niet is meegenomen.

3.1.2 Nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties (v.2)

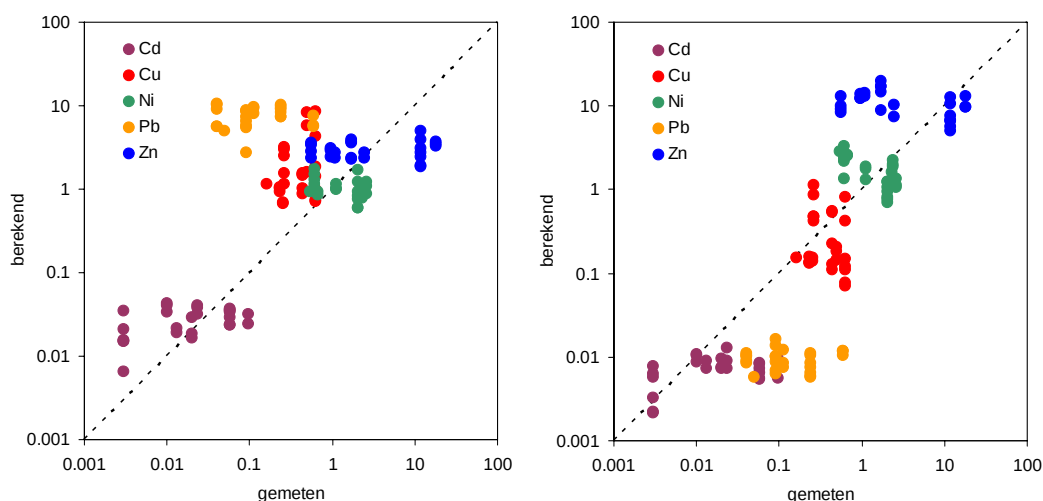
Met de nieuwe schematisatie van de achtergrondgehalten en achtergrondconcentraties in het grondwater, worden voor cadmium en koper nagenoeg gelijke emissies berekend, voor zink en lood lagere emissies en voor nikkel hogere emissies. De verschillen tussen de ‘oude’ berekeningsresultaten en de ‘nieuwe’ zijn het grootst

voor nikkel en lood. Voor nikkel wordt dit effect bijna volledig veroorzaakt door de nieuwe schematisatie van de achtergrondgehalten, die in de emissieberekeningen voor nikkel gelijk zijn aan de totale gehalten.

Voor lood worden de lagere emissies veroorzaakt doordat voor dieptes beneden GLG achtergrondconcentraties in het grondwater op basis van metingen worden gebruikt in plaats van evenwichtsconcentraties op basis van achtergrondgehalten in de vaste fase, zoals bij versie v.1. Deze gemeten achtergrondconcentraties in het grondwater zijn veel lager dan de evenwichtsconcentraties. De reden is dat de partitierelaties te hoge evenwichtsconcentraties in de ondergrond berekenen voor lood (zie ook paragraaf 2.2.3 en navolgende alinea's). Het gebruik van de lagere (gemeten) achtergrondconcentraties voor dieptes beneden GLG heeft daarom lagere emissies voor lood tot gevolg.

3.1.3 Nieuwe partitierelaties (v.3)

De nieuwe partitierelaties laten voor alle metalen een afname van de berekende uitspoeling zien. Voor lood is deze daling het sterkst. De belangrijkste reden van deze afname zijn de lagere berekende concentraties van zware metalen in het grondwater. Ter illustratie zijn in Figuur 3.1 de evenwichtconcentraties in de onderste bodemlaag van elk bodemprofiel vergeleken met gemeten concentraties in het grondwater. De gemeten en berekende concentraties zijn gemiddelde concentraties per hydrogeologische eenheid (Nederland is onderverdeeld in 27 van zulke eenheden, zie Klein et al, 2007). De evenwichtconcentraties zijn de concentraties in het bodemvocht die zijn berekend met de partitierelaties op basis van de gehalten in de bodem. De gemeten concentraties zijn tevens de achtergrondconcentraties die zijn gebruikt voor bodemlagen beneden GLG bij de berekening van uitspoeling in versie v.2, v.3 en v.4.



Figuur 3.1 Berekende versus gemeten concentraties van zware metalen in de ondergrond. Concentraties zijn berekend met 'oude' partitierelaties (links) en 'nieuwe' partitierelaties (rechts).

In de linker figuur zijn de concentraties berekend met de ‘oude’ partitierelaties in de rechter figuur met de nieuwe partitierelaties.

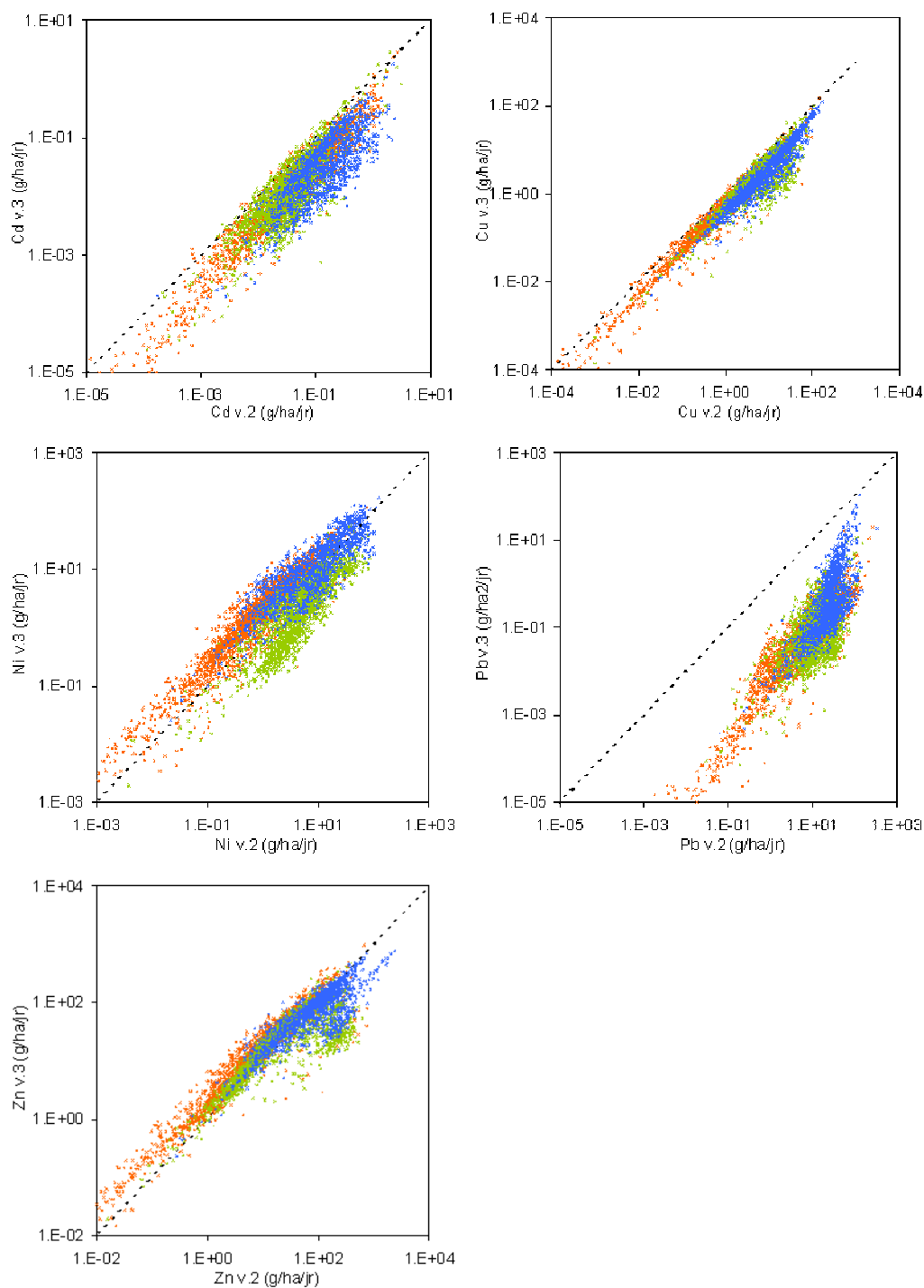
Idealiter komen de berekende concentraties en de gemeten concentraties overeen. Voor zowel de oude als de nieuwe partitierelaties is voor alle metalen met uitzondering van koper de spreiding in de gemeten concentraties groter dan in de berekende concentraties. Verder is er voor elk afzonderlijk metaal geen relatie tussen gemeten en berekende concentraties voor individuele punten. Deze gebrekkige correlatie voor ieder metaal afzonderlijk is vooral het gevolg van de grote onzekerheid in de gemeten concentraties. Deze gemeten concentraties zijn vaak bepaald op een gering aantal meetpunten (≥ 11) met soms een grote spreiding tussen gemeten concentraties (zie ook Bonten, 2008c). Bij de vergelijking tussen gemeten en berekende concentraties moet daarom gekeken worden naar de mate waarin per metaal de gemeten en berekende concentraties gemiddeld overeenkomen.

De linker figuur laat zien de met de oude partitie-relaties de concentraties van lood en koper in de ondergrond worden overschat. De berekende concentraties van cadmium, nikkel en zink komen gemiddeld wel goed overeen met de gemeten concentraties. Met de nieuwe partitierelaties (rechter figuur) komen de berekende concentraties van koper veel beter overeen met de gemeten concentraties. De schatting voor lood is verbeterd maar nu worden de gemeten concentraties onderschat. De uiteindelijke emissies naar het oppervlaktewater zijn daardoor mogelijk iets te laag berekend. Voor zink zijn de berekende concentraties met nieuwe partitierelaties hoger dan met de oude partitierelaties. De berekende concentraties vallen wel nog binnen de range van gemeten concentraties. Voor cadmium worden nu iets lagere concentraties berekend, maar ook deze concentraties vallen binnen de range van gemeten concentraties. De concentraties van nikkel zijn nauwelijks gewijzigd.

De lagere berekende concentraties van lood, cadmium en koper in de ondergrond verklaren de lagere landelijke emissies naar het oppervlaktewater. Echter, ook voor zink zijn met de nieuwe partitierelaties lagere emissies berekend terwijl er hogere concentraties in de ondergrond worden berekend. De reden voor deze daling is dat de nieuwe partitierelaties voor zink lagere emissies berekenen voor een beperkt aantal veen- en kleigronden. Dit is geïllustreerd in Figuur 3.2 waar de emissies per STONE-plot met de nieuwe partitierelaties (v.3) zijn uitgezet tegen de emissies met de oude partitierelaties (v.2), waarbij onderscheid is gemaakt in veen-, klei- en zandgronden.

Voor zink zijn voor de meeste plots op zandgronden hogere emissies berekend, wat ook verwacht werd gezien de hogere concentraties in de ondergrond. Voor een aantal klei- en veengronden zijn echter lagere emissies berekend (de blauwe en groene punten beneden de 1:1 lijn). Deze veen- en kleigronden zijn in het algemeen gronden met de hoogste uitspoelingsvrachten, waardoor veranderingen in de berekende emissies bij deze gronden het sterkst doorwerken in de landelijke emissies. Deze veengronden met lagere emissies zijn voornamelijk veengronden met een zanddek en de kleigronden met lagere emissies worden gekenmerkt door een laag

organisch stofgehalte. Waarom juist voor deze gronden lagere emissies worden berekend is echter niet duidelijk.



Figuur 3.2 Emissies per STONE-plot van cadmium, koper, nikkel, lood en zink berekend met oude en nieuwe partitierelaties. Onderscheid in veengronden (blauw), kleigronden (groen) en zandgronden (oranje).

Voor cadmium, koper en lood worden voor alle gronden lagere emissies berekend. Bij lood is duidelijk zichtbaar dat bij klei- en veengronden de berekende emissies meer overeenkomen dan bij de zandgronden. De reden hiervoor is dat bij de klei- en veengronden de emissies meer bepaald worden door uitspoeling uit de bovengrond en de rol van de lagere concentraties in de ondergrond kleiner is. Bij nikkel worden bij zandgronden gemiddeld iets hogere emissies berekend en bij kleigronden gemiddeld iets lagere emissies. Het netto-effect op de landelijke emissie is echter klein.

3.1.4 Verfijnde ruimtelijke schematisatie (v.4)

De gevolgen van de verfijndere ruimtelijke schematisatie op de landelijke emissies zijn zoals verwacht klein.

3.2 Regionaal niveau

Op regionaal niveau kunnen de wijzigingen in de berekeningen verschillende gevolgen voor de berekende emissies hebben, afhankelijk van onder andere bodemtype en hydrologie. Om deze verschillen in beeld te brengen zijn in Figuur 3.3 en Figuur 3.4 de regionale emissies van koper, respectievelijk zink weergegeven voor de verschillende berekeningsversies.

3.2.1 Nieuwe hydrologie (v.1)

Uit Figuur 3.3 en Figuur 3.4 volgt dat het gebruik van de STONE 2.3 hydrologie voor een groot aantal gebieden in geheel Nederland leidt tot een hogere uitspoeling. Deze toename is het grootst voor de zandgronden: het zuiden van Noord-Brabant, de Achterhoek, Twente, Salland, en het Noordelijke zandgebied. Ook voor Zuid-Limburg worden met de nieuwe hydrologie hogere uitspoelingsvrachten berekend. Deze toename wordt veroorzaakt doordat bij eerdere berekeningen met de STONE 2.1 hydrologie een groot aantal gebieden (m.n. zandgebieden) als te droog is berekend (zie ook paragraaf 2.2.1).

Voor de zeeklei- en rivierkleigebieden worden lokaal zowel hogere als lagere emissies berekend. Gemiddeld worden echter geen grotere veranderingen in de emissies berekend. Voor de veengebieden worden in het Groene Hart hogere emissies berekend. Dit wordt veroorzaakt door de hogere grondwaterstand in dit gebied voor STONE 2.3 ten opzichte van STONE 2.1. In de overige veengebieden als Waterland, de kop van Overijssel en zuidwest Friesland worden nauwelijks veranderingen berekend.

3.2.2 Nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties (v.2)

De nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties hebben vooral grote gevolgen voor de zandgronden. Voor deze gebieden worden hogere emissies berekend. In de zeekleigebieden zijn er duidelijke regionale verschillen tussen de gevolgen van de nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties op de berekende emissies. Voor koper worden hogere emissies berekend in Groningen en Noord-Holland, treden er nauwelijks veranderingen op in Friesland en de IJsselmeerpolders en worden lagere emissies berekend voor de Zeeuwse en Zuid-Hollandse eilanden. Voor zink worden in alle zeekleigebieden hogere emissies berekend, met uitzondering van de IJsselmeerpolders en de Zeeuwse en Zuid-Hollandse eilanden waar geen grote veranderingen worden berekend. Voor de veengebieden tenslotte worden vooral voor zink lagere emissies berekend.

3.2.3 Nieuwe partitierelaties (v.3)

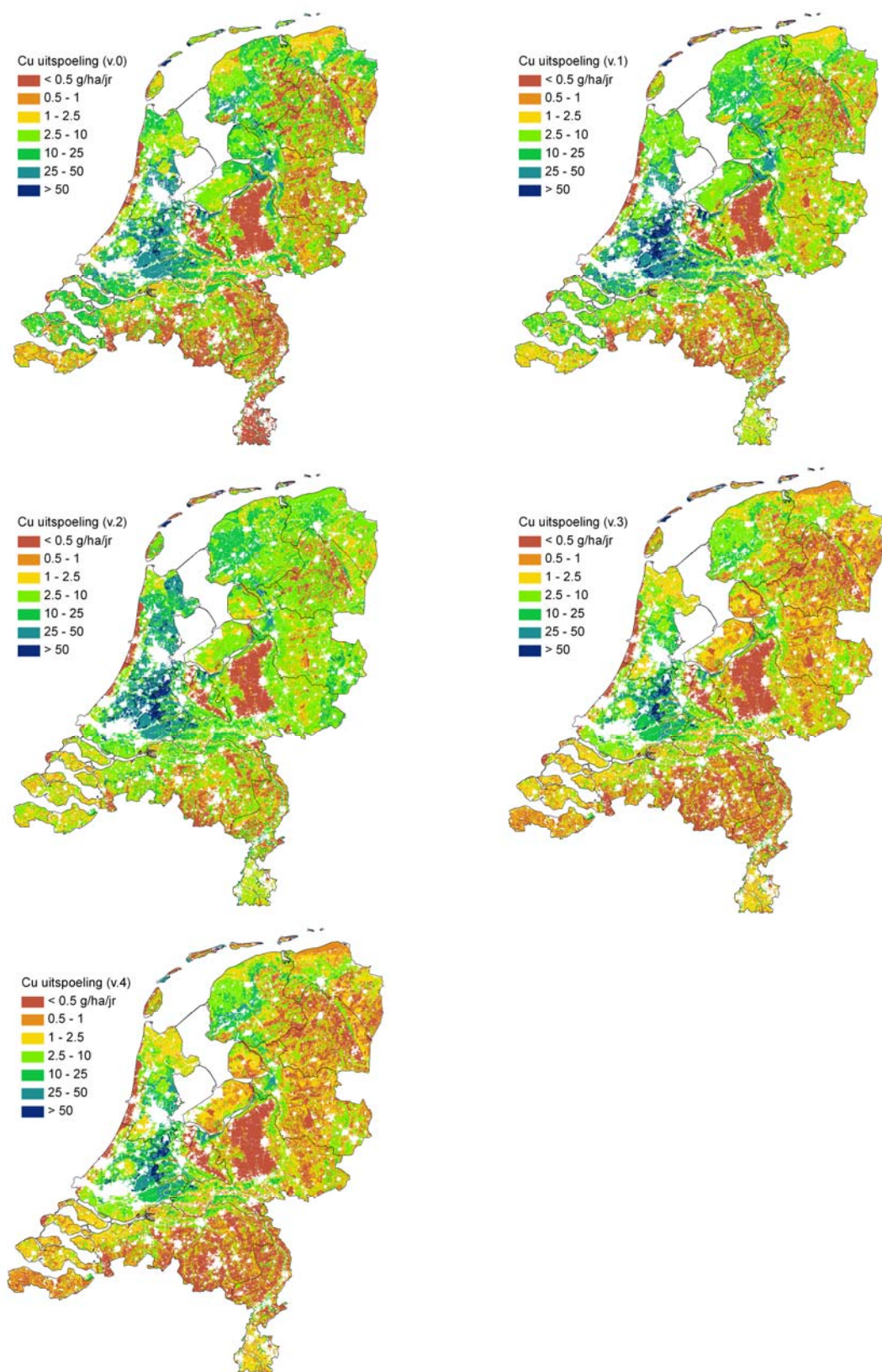
Met de nieuwe partitierelaties zijn de effecten voor koper relatief groot, terwijl voor zink geen grote verschillen waar te nemen zijn. Voor koper wordt zonder uitzondering voor geheel Nederland een lagere uitspoeling berekend. Deze lagere emissies waren ook te verwachten, omdat met de nieuwe partitierelaties lagere (en meer realistische) concentraties van koper in de ondergrond worden berekend.

Voor zink zijn globaal geen grote veranderingen in de berekende uitspoeling te zien. Op lokaal niveau worden zowel hogere en lagere emissies berekend. Zo worden voor de zeekleigebieden iets lagere emissies berekend, met uitzondering van de IJsselmeerpolders waar iets hogere emissies worden berekend. De kleine groep veengronden met lagere emissies (zie Figuur 3.2) zijn niet terug te vinden in de Figuur 3.4. Ook de iets hogere emissies van zandgronden zoals volgt uit Figuur 3.2 zijn nauwelijks terug te zien in de kaarten.

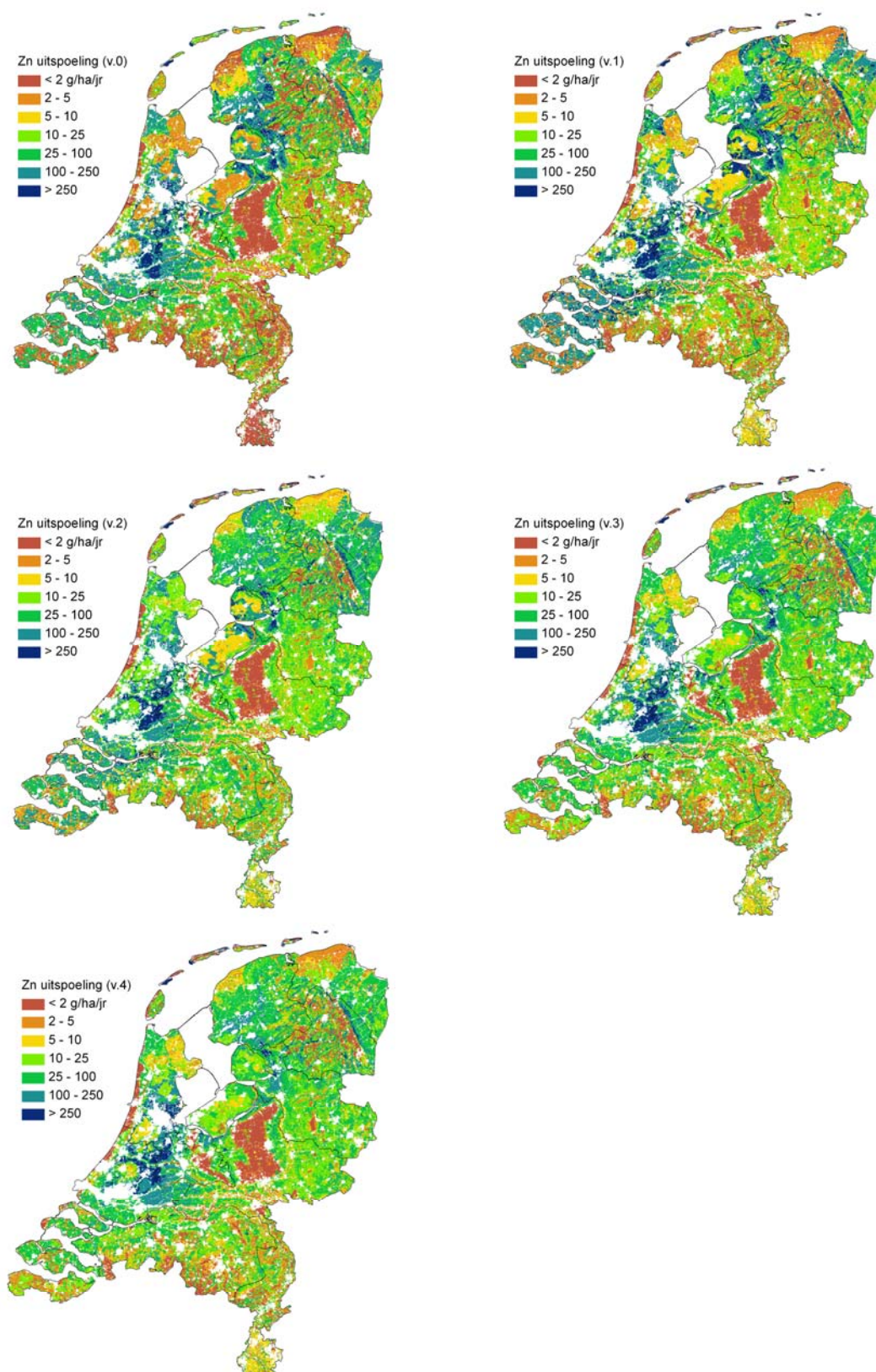
Voor de metalen cadmium, nikkel en lood zijn de berekeningsresultaten niet in kaartvorm weergegeven. Echter de berekeningsresultaten van cadmium en lood laten een vergelijkbaar beeld zien als koper. Hierbij worden voor geheel Nederland lagere emissies berekend, vanwege de lagere concentraties in de ondergrond. Wel zijn voor lood de berekende afnames van de emissies groter dan voor cadmium en koper. Voor nikkel zijn voor de kleigronden lagere emissies berekend, terwijl voor de zand- en veengronden globaal geen grote verschillen te zien zijn.

3.2.4 Verfijnde ruimtelijke schematisatie (v.4)

De verfijnde ruimtelijke schematisatie leidt alleen op lokaal niveau tot veranderingen in de berekende uitspoeling van zowel koper als zink (en andere metalen, niet weergegeven). Deze veranderingen zijn zowel hogere als lagere uitspoelingen, maar zijn nauwelijks zichtbaar in de kaarten.



Figuur 3.3 Berekende emissies van koper naar het oppervlaktewater.



Figuur 3.4 Berekende emissies van zink naar het oppervlaktewater.

3.2.5 ERC 2008 (v.4) ten opzichte van ERC 2006 (v.0)

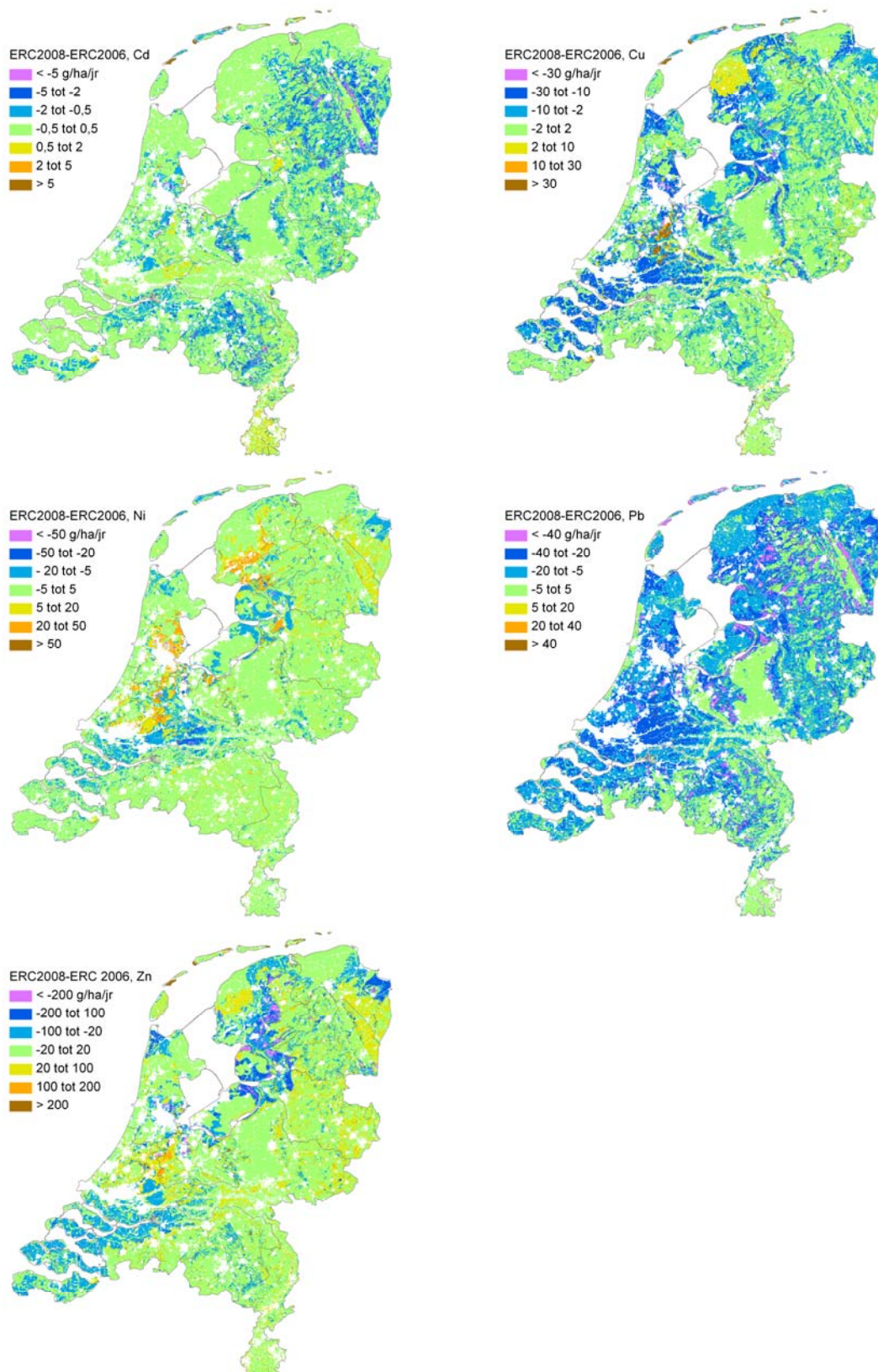
De verschillen tussen de emissieberekeningen voor ERC-2008 en ERC-2006 zijn voor de metalen cadmium, koper, nikkel, lood en zink weergegeven in Figuur 3.5.

De weergegeven veranderingen zijn de optelsom van alle wijzigingen in de emissieberekeningen.

Zoals al verwacht op basis van de landelijke cijfers, zijn de grootste veranderingen berekend voor lood. Voor vrijwel alle gebieden in Nederland worden lagere emissies berekend voor ERC-2008 dan voor ERC-2006. De groen weergegeven gebieden waar niet of nauwelijks een verandering optreedt zijn gebieden waar de berekende emissies al zeer klein waren in ERC-2006.

Voor koper, nikkel en zink zijn een aantal gebieden waarbij voor alle drie metalen een toe- of afname van de emissies wordt berekend. Lagere emissies zijn berekend voor de Zeeuwse en Zuid-Hollandse eilanden, het westelijk deel van het rivierengebied (Alblasserwaard, Tielerswaard), kop van Overijssel, kop van Noord-Holland, Oldambt en delen van de Noordoostpolder en Flevoland. Hogere emissies zijn berekend voor delen van het veenweidegebied. Deze hogere emissies worden veroorzaakt door het gebruik van de verbeterde hydrologie van STONE 2.3. De genoemde lagere emissies zijn het gevolg van zowel de verbeterde partitierelaties als de nieuwe achtergrondgehalten en -concentraties. Behalve in de genoemde gebieden worden voor koper en zink ook lagere emissies berekend voor delen van Friesland en de beekdalen in Drenthe en Noord-Brabant. Hogere emissies tengevolge van de verbeterde hydrologie worden berekend voor het noordwesten van Friesland en de zandgebieden in het oosten en noordoosten van Nederland.

Voor cadmium worden voor vrijwel alle zandgebieden lagere emissies berekend. Deze lagere emissies zijn het gevolg van de verbeterde partitierelaties die lagere concentraties voor cadmium voorspellen in de ondergrond. De hogere emissies voor Zuid-Limburg zijn het gevolg van de verbeterde hydrologie, waarbij voor Zuid-Limburg hogere grondwaterstanden zijn berekend.



Figuur 3.5 Verschil in berekende emissie van zware metalen tussen ERC2008 en ERC2006.

4 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

Ten behoeve van de emissieregistratie 2008 (ER-C 2008) zijn modelberekeningen van de uitspoeling van de zware metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn uit bodems in het landelijk gebied uitgevoerd. Deze modelberekeningen zijn op een aantal punten verbeterd ten opzichte van de oude berekeningen (ER-C 2006). Deze verbeteringen zijn:

- nieuwe hydrologie;
- nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties;
- nieuwe partitierelaties voor sorptie van zware metalen;
- verfijnde ruimtelijke schematisatie.

Op landelijk niveau zijn de emissies nu als volgt berekend:

Tabel 4.1 Berekende emissies door uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater (ton/jr)

	cadmium	koper	nikkel	lood	zink
ER-C 2003 ¹⁾	0,7	28	14	12	250
ER-C 2005 ²⁾	1,63	23,7	110,4	39,1	1187
ER-C 2006 ³⁾	0,23	20,5	21,3	42,9	146
ER-C 2008	0,095	12,0	23,3	1,26	127

¹⁾ alleen berekeningen op landelijk niveau

²⁾ eerste berekeningen op regionaal niveau

³⁾ verbeterde ruimtelijke schematisatie van zware metaalgehalten in de bodem

De nieuwe partitierelaties hebben de meeste invloed op de berekende emissies. Voor alle metalen zijn met de nieuwe partitierelaties lagere emissies berekend; voor lood is de afname het grootst. Bij de eerdere berekeningen zijn voor lood (en koper) te hoge concentraties in het grondwater voor bodemhorizonten met een laag organisch stofgehalte zijn berekend. Voor de ondergrond geldt dat met de nieuwe partitierelaties berekende en gemeten concentraties van koper en lood beter overeenkomen. Wel worden voor lood de concentraties in het grondwater nu overschat waardoor mogelijk iets te lage emissies zijn berekend.

Van de overige verbeteringen heeft het gebruik van een nieuwe hydrologie (STONE 2.3 in plaats van STONE 2.1) de grootste invloed. Voor een groot aantal gebieden worden voor alle metalen hogere emissies berekend. Deze hogere emissies zijn plausibel, omdat bij de eerdere berekeningen deze gebieden (m.n. zandgronden) als te droog zijn berekend. De toename van de emissie is een gevolg van de hogere grondwaterstanden bij de nieuwe hydrologie.

De nieuwe achtergrondgehalten en –concentraties en de verfijnde ruimtelijke schematisatie leiden alleen op regionaal en lokaal niveau tot veranderingen in de berekende emissies.

Aanbevelingen

In dit rapport worden verbeteringen besproken van het modelinstrumentarium voor de berekening van uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied.

Deze verbeteringen hebben er toe geleid dat het model 'state-of-art' is voor wat betreft huidige kennis en beschikbaarheid van data. Echter voor een aantal aspecten van het modelinstrumentarium zijn verbeteringen zeer wenselijk, maar op basis van huidige kennis en/of beschikbaarheid van data niet mogelijk. Deze aspecten zijn tot dusver in dit rapport niet aan de orde gekomen. Het verdient echter aanbeveling om zodra dit mogelijk is deze aspecten mee te nemen in emissieberekeningen voor de Emissieregistratie. Deze aspecten zijn:

- *DOC*

Concentraties van opgelost organische stof (DOC) bepalen voor een belangrijk deel de concentraties van zware metalen in het bodemvocht. Deze DOC-concentraties worden momenteel geschat met een empirische vergelijking op basis van organisch stofgehalte en pH. Deze relatie is afgeleid op basis van een beperkte niet-representatieve dataset waarin monsters van de ondergrond en van kleigronden sterk ondervertegenwoordigd zijn. Gezien het belang van DOC bij de verdeling van zware metalen over vaste fase en opgeloste fase, is het van belang dat de huidige dataset sterk wordt uitgebreid en dat nieuwe relaties voor de schatting van DOC concentraties worden afgeleid.

- *Redox*

Onder anaerobe omstandigheden kan de vorming van sulfides leiden tot een sterke daling van de concentraties van zware metalen in het bodemvocht en daarmee tot een daling van de uitspoeling van zware metalen. Waar en wanneer dit optreedt is echter niet bekend.

Voor nikkel geldt mogelijk het tegenovergesteld. Het voorkomen van nikkel in het grondwater wordt waarschijnlijk deels bepaald door oxidatie van sulfides (m.n. pyrietverbindingen) in de ondergrond. Ook hier geldt dat het niet bekend is, waar en onder welke omstandigheden dit optreedt.

- *Retentie*

Een deel van de zware metalen die uitspoelen zal door sedimentatie en binding aan de waterbodem uiteindelijk niet in het oppervlaktewater terechtkomen. Met deze retentie wordt in de huidige modelberekeningen geen rekening gehouden. Om de vertaling van emissies van zware metalen naar concentraties in het oppervlaktewater en daarmee naar risico's te kunnen maken, is het van belang de mate van retentie te kunnen schatten.

- *Oppervlakkige afspoeling*

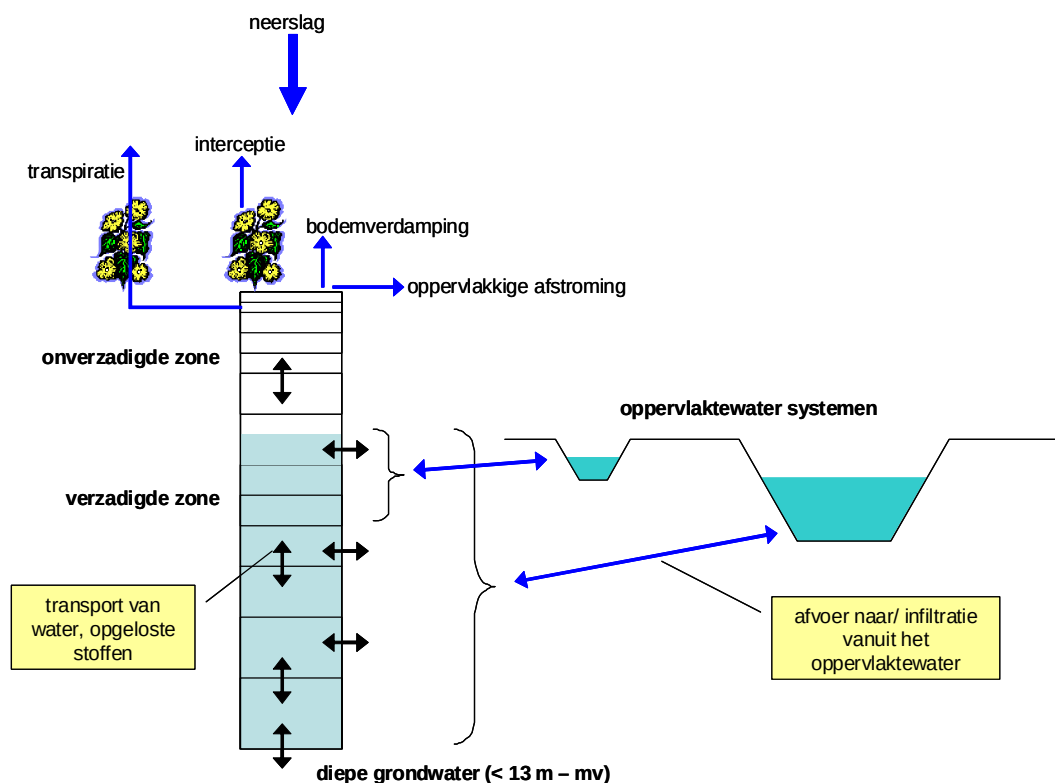
Afspoeling van bodemdeeltjes met daaraan gesorbeerde zware metalen levert mogelijk een belangrijke bijdrage aan de totale belasting van het oppervlaktewater. Dit blijkt onder andere uit de sterk verhoogde concentraties van zware metalen die soms worden waargenomen direct na zeer zware buien. De daadwerkelijke bijdrage van oppervlakkige afspoeling aan de emissies is niet bekend en met de momenteel beschikbare data en kennis kan afspoeling ook nog niet worden meegenomen in de modelberekeningen.

Literatuur

- Bakel, P.J.T. van, H.Th.L. Massop, J.G. Kroes, J. Hoogewoud, R. Pastoors & T. Kroon, 2007. *Actualisatie Hydrologie voor Stone 2.3; Aanpassing randvoorwaarden en parameters, koppeling tussen NAGROM en SWAP, en plausibiliteitstoets*. Wageningen, Alterra, *in prep.*
- Bonten, L.T.C., P.F.A.M. Römkens & G.B.M. Heuvelink, 2004. *Uitspoeling van zware metalen in het landelijk gebied, modellering van uitspoeling op regionale schaal: modelaanpak, resultaten modelberekeningen en modelvalidatie*, Alterra-rapport 1044.
- Bonten L.T.C. & D.J. Brus, 2006. *Belasting van het oppervlaktewater in het landelijk gebied door uitspoeling van zware metalen; Modelberekeningen t.b.v. emissieregistratie 2006 en invloed van redoxcondities*, Alterra-rapport 1340.
- Bonten, L.T.C., B. van der Grift & J. Klein, 2008a. *Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen ten gevolge van uitspoeling uit de bodem*, Alterra-rapport 1636.
- Bonten, L.T.C., J.E. Groenenberg, L. Weng & W.H. van Riemsdijk, 2008b. *Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils*. Geoderma, *in press*.
- Bonten, L.T.C., 2008c, *Toetsing van modelberekeningen van uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied*. Alterra-rapport 1637
- Gerritse, R.G. & W. van Driel, 1984. *The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils*. J. Env. Qual. 13:197-204.
- Klein, J., J. Griffioen & S. Vermooten, 2007. *Karakterisering van de regionale grondwatersamenstelling voor 1945 in geotopgebieden in Nederland*. TNO-rapport 2007-U-R0335/A, Utrecht.
- Kroes, J.G. & J.C. van Dam (ed), 2003. *Reference manual SWAP version 3.0.3*. Alterra-rapport 773.
- Kroon, T., P.A. Finke, I. Peereboom & A.H.W. Beusen, 2001. *Redesign STONE. De nieuwe schematisatie voor STONE: de ruimtelijke indeling en de toekenning van hydrologische en bodemchemische parameters*. RIZA-rapport 2001.017.
- Peereboom, I., 2005. *Opschaling STONE resultaten ten behoeve van ERC*. RIZA werkdokument 2005.068x
- Römkens, P.F.A.M., J.E. Groenenberg, L.T.C. Bonten & W. de Vries, J. Bril, 2004. *Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions*. Alterra-report 305, Wageningen.
- Strawn, D.G. & L. Baker, 2008. *Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS and μ -XRF*. ES&T 42:37-42.
- Weng, L., E.J.M. Temminghoff & W.H. van Riemsdijk, 2001. *Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil*. ES&T 35: 4436-4443
- Wösten, J.H.M., G.J. Veerman & J. Stolte, 1994. *Waterretentie- en doorlatendheidskarakteristieken van boven- en ondergronden in Nederland: de Staringreeks. Vernieuwde uitgave 1994*. Technisch document 18, DLO Staring Centrum, Wageningen.

Bijlage 1 Hydrologisch model SWAP

Voor berekening van de hydrologie in STONE wordt het model SWAP gebruikt (Kroes & van Dam, 2003). Dit model beschrijft de stroming van water in zowel de onverzadigde als de verzadigde zone van bodems. De bovengrens van het modeldomein ligt net boven het gewas en de ondergrens wordt gevormd door een vlak in het bovenste grondwater, voor STONE is dit op 13 m –mv. In deze zone zijn de transportprocessen voornamelijk verticaal, dus SWAP is in principe een één-dimensionaal, verticaal gericht model. Echter, voor de stroming van het grondwater in de verzadigde zone kan gebruikt worden gemaakt van een pseudo-tweedimensionale stroming waarmee de zijwaartse stroming naar en van oppervlaktewatersystemen wordt beschreven. In Figuur A.1 zijn de waterstromen in het model SWAP schematisch weergegeven.



Figuur A.1 Schematische weergave van waterstromen in SWAP

Aan de bovenrand van het modelsysteem zijn regionale meteorologische gegevens opgelegd (neerslag, potentiële verdamping, temperatuur). De zijrand van elke rekeneenheid wordt gebruikt voor interactie met het oppervlaktewatersysteem. De uitspoeling is verdeeld over 5 drainagetermen, welke elk het watertransport van/ naar een ander oppervlaktewatersysteem vertegenwoordigen. De definitie van de 5 oppervlaktewatersystemen is gegeven in

Tabel A.1. Als onderrandvoorwaarde zijn fluxen vanuit het nationaal grondwatermodel (NAGROM) gebruikt.

Tabel A.1 Definitie van 5 oppervlaktewatersystemen

systeem	omschrijving	toelichting
1	watervoerend > 3m	dit zijn de primaire waterlopen die het hele jaar watervoerend zijn. Ze hebben een minimale breedte van 3 meter op de waterspiegel
2	watervoerend < 3 m	dit zijn de secundaire waterlopen die het hele jaar watervoerend zijn. Ze hebben een maximale breedte van 3 meter op de waterspiegel
3	droogvallende waterlopen	dit zijn waterlopen die een deel van het jaar droogvallen. Ze kunnen soms heel breed zijn
4	buisdrainage of maaiveld drainage	een van beide is altijd aanwezig
5	maaiveld drainage of ontbreekt	systeem 5 ontbreekt als er buisdrainage aanwezig is, dan is systeem 4 maaiveld drainage

Voor de ruimtelijke schaal van de toepassingen geldt dat SWAP in principe een perceelsmodel is. Voor STONE is een perceel gedefinieerd als een unieke combinatie van microklimaat, soort vegetatie, bodemtype, drainage, waarbij heel Nederland is onderverdeeld in 6450 van deze unieke eenheden.

Het landgebruik is gebaseerd op LGN4. De LGN-landgebruiksvormen zijn geclusterd tot de volgende landgebruiksvormen:

- 5 soorten natuur: i) grasland, ii) heide, iii) loofbos, iv) licht naaldbos (dennen), v) donker naaldbos (douglas);
- 3 soorten landbouw: i) cultuur-grasland, ii) snijmais, iii) overig bouwland;

Voor de verticale schematisering van de bodemprofielen van elk van deze 6450 eenheden wordt onderscheid gemaakt tussen de bovengrond (0-1 m –mv) en de ondergrond (1-13 m –mv). Voor de bovengrond worden 456 bodemprofielen onderscheiden, waarbij elk bodemprofiel is opgebouwd uit 9 horizonten in dikte variërend van 5 tot 25 cm. Voor de ondergrond worden 30 typen onderscheiden met 3 horizonten in dikte variërend van 1 tot 9 m. Aan elke bodemhorizont zijn bodemfysische parameters ($K(h)$ en $\theta(h)$) en bodemchemische parameters (organische stof, klei, pH, Fe- en Al-hydroxiden) toegekend conform Kroon (2001).