



LWKM zware metalen

Emissieberekeningen voor de EmissieRegistratie 1990-2019

F.J.E. van der Bolt en P.F.A.M. Römkens (red.), L. Renaud, H. Bootsma, T.J. Brussée, G. Janssen, J. Qu



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH

LWKM zware metalen

Emissieberekeningen voor de EmissieRegistratie 1990-2019

F.J.E. van der Bolt¹ en P.F.A.M. Römkens¹ (red.), L. Renaud¹, H. Bootsma², T.J. Brussée³, G. Janssen², J. Qu¹

1 Wageningen Environmental Research, Wageningen University & Research

2 Deltares

3 RIVM

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Environmental Research in opdracht van Rijkswaterstaat en is mede gefinancierd door het ministerie van IenW-DGWB.

Wageningen Environmental Research
Wageningen, januari 2022

Gereviewd door en akkoord voor publicatie:
G.J. Reinds, teamleider van Duurzaam Bodemgebruik

Rapport 3139
ISSN 1566-7197

De methode voor het dynamisch berekenen van de uit- en afspoeling van zware metalen uit landbouw- en natuurbodems is verbeterd op basis van de meest recente metingen en kennis. Daarbij is het aantal metalen uitgebreid van 5 (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) naar in totaal 14 (As, Ba, Co, Cr, Mo, Sb, Se, V, U). Voor deze 14 metalen zijn opnieuw Freundlich-partitierelaties afgeleid waarbij deels een aangepast Freundlich model wordt gebruikt. De schematisering voor de verdeling van de reactieve gehalten aan metalen in de bodem is herzien op basis van data in boven- en ondergrond en hulpvariabelen waaronder fosfaat en het gehalte aan oxiden. Tot slot is ook de schematisering van concentraties in het bovenste grondwater verbeterd, o.a. met een uitbreiding met data voor de 9 nieuwe metalen. In het kader van de nationale en internationale verplichting om de emissies en belasting van oppervlaktewater te rapporteren, is met het herziene model de diffuse bron uit- en afspoeling van zware metalen vanuit de bodem naar het oppervlaktewater berekend. Voor de consistentie is aangesloten op de data gebruikt voor en resultaten afkomstig uit het Landelijk Waterkwaliteitsmodel voor nutriënten.

The method for the dynamical calculation of leaching and run-off of heavy metals from agricultural and natural soils has been improved on the basis of the most recent measurements and knowledge. The number of metals has been expanded to 14 and now includes next to the metal included previously (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) also models for As, Ba, Co, Cr, Mo, Sb, Se, V, and U. To this purpose Freundlich partition relations have been derived for these 14 metals. The vertical distribution of the reactive metals content in soil used to calculate the solution concentration has been revised using recently acquired data and auxiliary variables include the P content in the soil and the amount of Fe and Al oxides. Finally also the regional schematization of concentrations in the upper groundwater has been revised and extended with information on the 9 new metals. In the context of the national and international obligation to report the emissions and pollution of surface water, the diffuse source leaching and run-off of heavy metals from the soil to the surface water has been calculated using the revised model. For consistency, the data used for and results from the National Water Quality Model for nutrients have been used.

Trefwoorden: zware metalen, bodem, partitierelaties, afspoeling, uitspoeling, diffuse bron, diffuse belasting, Landelijk Waterkwaliteitsmodel.

Dit rapport is gratis te downloaden van <https://doi.org/10.18174/563702> of op www.wur.nl/environmental-research (ga naar 'Wageningen Environmental Research' in de grijze balk onderaan). Wageningen Environmental Research verstrekt *geen* gedrukte exemplaren van rapporten.

© 2022 Wageningen Environmental Research (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research), Postbus 47, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 07 00, www.wur.nl/environmental-research. Wageningen Environmental Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking van deze uitgave is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor commerciële doeleinden en/of geldelijk gewin.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor die gedeelten van deze uitgave waarvan duidelijk is dat de auteursrechten liggen bij derden en/of zijn voorbehouden.

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



Wageningen Environmental Research werkt sinds 2003 met een ISO 9001 gecertificeerd kwaliteitsmanagementsysteem.

In 2006 heeft Wageningen Environmental Research een milieuzorgsysteem geïmplementeerd, gecertificeerd volgens de norm ISO 14001.

Wageningen Environmental Research geeft via ISO 26000 invulling aan haar maatschappelijke verantwoordelijkheid.

Inhoud

Verantwoording	5
Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	15
1.1 Aanleiding	15
1.2 Projectdoelstelling	15
1.3 Afbakening	16
2 Methode	17
2.1 Emissieberekeningen t/m 2013	17
2.2 Modelaanpassingen in de ER1990-2019	19
2.3 Werkwijze	20
3 Data voor zware metalen	22
3.1 Beschikbare en nieuw gemeten data	22
3.1.1 Data voor de afleiding en verbetering van de partitiemodellen	23
3.1.2 Aanvullende data voor de ruimtelijke schematisering van de kaartbeelden	25
3.1.3 Overige data en toepassingen	26
3.2 Overzicht van de relevante data	26
3.3 Data gebruikt voor de ruimtelijke kaartbeelden	28
4 Partitierelaties voor zware metalen	30
4.1 Inventarisatie partitiemodellen	30
4.2 Verkenning partitierelaties voor de 'nieuwe' metalen	31
4.3 Nieuwe partitierelaties voor alle metalen	33
4.3.1 Achtergronden bij de afleiding van nieuwe partitierelaties	33
4.3.2 Resultaten voor de afleiding van de modelcoëfficiënten voor de partitierelaties	34
4.3.3 Schatten van DOC in de modelsimulaties	36
4.3.4 Criteria voor de keuze van de uiteindelijk toe te passen modellen	38
4.4 Validatie berekende concentraties in de bodemvocht van de ondergrond met LMM-data	39
4.5 Distributiemodellen voor de ER1990-2019	43
5 Concentraties in het grondwater	47
5.1 Samenstelling grondwaterkwaliteitsdatabase zware metalen	47
5.2 Grondwaterkwaliteitskaarten	51
5.2.1 Inleiding	51
5.2.2 Methodiek 2012	51
5.2.3 Nieuwe stratificatie	53
5.3 Effect van rapportagegrenzen	57
5.4 Validatie met LMM-data	58
6 Schematiseren metalen in de bodem	62
6.1 Werkwijze metaalgehalten in de bodem	62
6.2 Analyse metaalgehalten boven- en ondergrond	63
6.3 Achtergrondgehalten	65
6.4 Antropogene bijdrage in de bovengrond	68
6.5 Landelijke kaarten van gehalten in de bovengrond	69
6.6 Schematiseren van de metaalgehalten in het bodemprofiel	72

7	Aan- en afvoer van metalen aan maaiveld	77
7.1	Invloed van bodemkwaliteit op uit- en afspoeling	77
7.2	Atmosferische depositie	78
7.3	Metalen in dierlijke mest en kunstmest	78
7.4	Afvoer via gewassen	81
7.4.1	Methode van berekening gewasafvoer	81
7.4.2	Keuze voor gebruik van data in plaats van modellen	81
7.4.3	Data gebruikt voor de berekening van de gemiddelde gehalten in gewasgroepen	82
7.5	Oppervlakkige afspoeling	83
8	Resultaten	86
8.1	Landelijke emissies van metalen naar oppervlaktewater	86
8.1.1	Het gebruik van de reactieve fractie zonder correctie	88
8.1.2	Modelaanpassingen voor de berekening van de concentraties	89
8.1.3	De concentraties in het grondwater	91
8.2	Regionale emissies van metalen naar oppervlaktewater	92
8.2.1	Emissies voor de KRW-deelstroomgebieden	92
8.2.2	Emissies voor de ER GAF90-afwateringseenheden	92
8.3	Regionale patronen in de emissies van zware metalen	93
8.4	Variatie in de berekende emissies 1990-2019	98
8.5	Aan- en afvoer van metalen in de bovengrond	100
8.6	Berekende en gemeten concentraties op het grensvlak	101
8.7	Gevoeligheid, onzekerheid en toepassingsbereik	103
8.7.1	Gevoeligheid	103
8.7.2	Onzekerheid in data en modellen	106
8.7.3	Onzekerheid op landelijk en regionaal detailniveau	106
8.7.4	Toepassingsbereik	107
9	Discussie en conclusies	112
9.1	Discussie en aanbevelingen	112
9.2	Conclusies	114
Literatuur		117
Bijlage 1	Bodemeigenschappen in de monsters van de ATLAS	120
Bijlage 2	Metaalgehalten in de monsters van de ATLAS	121
Bijlage 3	Vergelijking van modellen	125
Bijlage 4	Coëfficiënten	126
Bijlage 5	Cumulatieve frequentie-verdelingen per LMMplus-regio	130
Bijlage 6	Grondwaterkwaliteitskaarten	143
Bijlage 7	Validatie Grondwaterkwaliteitskaarten met LMM-data	148
Bijlage 8	Landelijke beelden van de Metaalgehalten Bodem	156
Bijlage 9	Validatie LMM-regio's	163
Bijlage 10	Totale vracht en jaargemiddelde concentraties	166
Bijlage 11	Opgeschaalde emissie naar afwateringseenheid – Totaal, Landbouw en Natuur	173
Bijlage 12	Concentraties in poriewater op GLG-1m en in de onderscheiden Grondwatereenheden	187

Verantwoording

Rapport: 3139

Projectnummer: 5200046 538

Wageningen Environmental Research (WENR) hecht grote waarde aan de kwaliteit van zijn eindproducten. Een review van de rapporten op wetenschappelijke kwaliteit door een referent maakt standaard onderdeel uit van ons kwaliteitsbeleid.

Akkoord Referent die het rapport heeft beoordeeld,

functie: teamleider van Duurzaam Bodemgebruik

naam: G.J. Reinds

datum: 14-12-2021

Akkoord teamleider voor de inhoud,

naam: G.J. Reinds

datum: 12-12-2021

Woord vooraf

De nationale en regionale waterbeheerders hebben te maken met normoverschrijdingen van zware metalen in oppervlaktewater (Osté et al., 2018). Voor hen is het relevant de bronnen van de zware metalen te kennen om effectieve maatregelen te kunnen nemen. De diffuse belasting vanuit de bodem is een relevante bron; kwantificeren van de diffuse belasting vanuit de bodem is daarom cruciaal.

Dit rapport beschrijft de modellering van de uit- en afspoeling van zware metalen uit en van de bodem ten behoeve van de EmissieRegistratie (ER). Na vooronderzoek (Romkens et al., 2019) is gebleken dat het model zoals gebruikt bij de laatste berekening van de emissie van zware metalen uit landbouwbodems (Renaud et al., 2015) verbeterd kan worden. Dit rapport beschrijft de gerealiseerde verbeteringen bij de berekening van uit- en afspoeling van zware metalen uit en van de bodem op basis van al beschikbare metingen en kennis.

In deze rapportage komen achtereenvolgens de volgende onderdelen aan de orde:

- Beschikbaarheid nieuwe probleemmetalen in de bodem: welke metalen kunnen op dit moment toegevoegd worden aan het model, rekening houdend met de relevantie van deze metalen voor de belasting van het oppervlaktewater (Hoofdstuk 2)?
- Beschikbaarheid van modellen (en data) voor deze nieuwe metalen (Hoofdstuk 3, par. 3.1).
- Noodzaak tot en, indien relevant, voorstel voor herziening modellering metalen die al opgenomen zijn in de ER (Hoofdstuk 3, par. 3.2).
- Voorstel voor verbetering schematisering bodemeigenschappen (ruimtelijk, meer data; Hoofdstuk 4).
- Actualisatie database voor metaalconcentraties in het grondwater (Hoofdstuk 5, par. 5.1).
- Afleiden representatieve concentraties in het grondwater (Hoofdstuk 5, par. 5.2).
- Afleiden representatieve gehalten reactief metaal in boven- en ondergrond (Hoofdstuk 6).
- Afleiden parameters voor dynamisch rekenen en inschatting bijdrage oppervlakkige afspoeling (Hoofdstuk 7).
- Resultaten berekening vrachten/emissies richting oppervlakte water (Hoofdstuk 8).

Tot slot staan in Hoofdstuk 9 de discussie en conclusies.

Samenvatting

Aanpak

Middels modelberekeningen zijn schattingen gemaakt van de landelijke emissie van zware metalen die via uitspoeling uit de bodem en via grondwater bijdragen aan de belasting van het oppervlaktewater. Dergelijke schattingen zijn sinds 2003 regelmatig in het kader van de EmissieRegistratie gemaakt, waarbij in de loop der jaren het modelinstrumentarium verschillende keren is vernieuwd. De laatste aanpassing dateert al van 2008, waarna tot 2013 met hetzelfde instrumentarium is gewerkt. Na een analyse van de gehanteerde modelconcepten en gebruikte data is geconcludeerd dat er behoefte is aan een revisie van het bestaande model.

Wijzigingen ten opzichte van eerdere berekeningen

Een van de meest in het oog springende aanpassingen is de uitbreiding van vijf naar veertien metalen. Naast de bestaande metalen cadmium (Cd), lood (Pb), zink (Zn), koper (Cu) en nikkel (Ni) is nu ook gerekend voor arseen (As), barium (Ba), kobalt (Co), chroom (Cr), molybdeen (Mo), seleen (Se), antimoon (Sb), vanadium (V) en uranium (U). Daartoe zijn voor deze negen nieuw in de EmissieRegistratie op te nemen metalen partitiemodellen afgeleid. Ook voor de bestaande metalen zijn nieuwe partitiemodellen bepaald, omdat (mede in het kader van deze studie) veel nieuwe data beschikbaar zijn gekomen.

Dit betreft de in het kader van deze studie geanalyseerde data van metalen in bodem en bodemwater (gebaseerd op 0.01 m CaCl₂ extractie), gegevens van gehalten aan metalen in dierlijke mest (data 2018), nieuwe metingen van relevante bodemparameters zoals het gehalte aan ijzer- en aluminiumoxiden en de data op basis van de extractie met verdund salpeterzuur in enkele nationale databestanden (o.a. de dataset gebruikt voor het afleiden van achtergrondwaarden en de monsters van de Geochemische BodemAtlas Nederland).

Met behulp van deze nieuwe data is een nieuwe methode ontwikkeld voor het schatten van het achtergrondgehalte van metalen per bodemlaag op basis van de oxiden en pH. Tevens worden nu data van de hoeveelheid fosfaat in de bodemlagen gebruikt als indicator voor de verdeling van de antropogene hoeveelheid metalen in elke bodemlaag. Anders dan tot nu toe worden bodemprofielen in deze modelversie direct gebaseerd op de reactieve metaalhoeveelheid in de bodem en vervalt daarmee de correctie van totaalgehalte naar reactief. Dit maakt dit model en zijn resultaten betrouwbaarder.

De schematisering in rekeneenheden, de data van de waterhuishouding, de mestgiften en de fosfaatgehalten in de bodemlagen zijn afkomstig uit het LWKM (Van der Bolt et al., 2020). De parameters van de gewasopname zijn herzien dan wel nieuw bepaald en de addities van metalen via kunstmest zijn toegevoegd.

Belangrijke wijzigingen met betrekking tot de partitiemodellen is dat voor elk metaal een analyse is uitgevoerd om te bepalen welke type Freundlich-model het best werkt voor de voorspelling van de concentratie in de bodem. Daarbij is het klassieke Freundlich-model vergeleken met een aangepast model conform de modelbenadering die in 2008 is toegepast. Uit de analyse blijkt dat het aangepaste model niet voor elk metaal beter werkt. Uiteindelijk is voor elk metaal het beste model toegepast, hetzij het klassieke model, hetzij het aangepaste model.

De aldus gevalideerde modellen zijn vervolgens voor elke onderscheiden ruimtelijke eenheid toegepast om concentraties in het bodemwater te voorspellen. Conform de eerdere benadering zijn concentraties berekend tot een grenslaag. In deze versie is een grenslaagdiepte van 1m-GLG gehanteerd. Daaronder wordt gerekend met vaste concentraties die per regio kunnen verschillen. De grenslaag is, anders dan de eerdere berekeningen waar de grenslaag op GLG-niveau lag, nu op 1m-GLG gelegd omdat gedurende perioden van het jaar onder GLG-niveau aerobe omstandigheden bestaan waardoor de concentratie van metalen niet constant verondersteld kan worden. Het effect van deze keuze voor 1m-GLG ten opzichte van GLG is gekwantificeerd.

Andere doorgevoerde wijzigingen zijn onder meer het nieuw schematiseren van de concentraties in het bovenste grondwater. Daarbij is aanvankelijk onderzocht of het mogelijk is ruimtelijke patronen in concentraties te vinden die gebruikt kunnen worden voor het toekennen van de concentratie in de bodemlagen onder GLG-1m (1 m onder de GLG). Dit bleek met de data die beschikbaar zijn niet mogelijk. Daarom zijn uiteindelijk voor de zeventien gebieden (LMMplus genoemd) voor elk metaal mediane concentraties gebruikt. Deze zijn aangepast na correctie voor onder meer verschillen in rapportagegrenzen die verschillen tussen de in de database aanwezige meetnetten. Vooral het gebruik van enkele hoge rapportagelimieten is van grote invloed op de berekende emissie, omdat voor concentraties beneden de rapportagelimiet een vervangingswaarde moet worden gedefinieerd. Voor een aantal metalen – waaronder lood – resulteert de screening van rapportagelimieten daarom in een significant lagere emissie ten opzichte van eerdere berekeningen.

Deze relaties, schematisering en data zijn geïmplementeerd in het model en zijn toegepast voor de berekening van de uit- en afspoeling van zware metalen voor de periode 1990-2019. De uit- en afspoeling zijn voor de EmissieRegistratie omgerekend tot emissies naar het oppervlaktewater per ER GAF90-afwateringseenheid.

Resultaten

Voor het merendeel van de nieuwe metalen zijn de partitierelaties van voldoende tot goede kwaliteit om op regionale schaal variaties in concentraties in bodemvocht te berekenen. Uitzonderingen zijn Ba en Mo waarvoor de modelkwaliteit laag is. Met behulp van oxiden en pH kunnen plausibele achtergrondgehalten berekend worden (m.u.v. Mo en Sb) en leidt het gebruik van de relatie met fosfaat tot een realistische weergave van het verloop van de metalen in het profiel.

Voor de onderscheiden grondwatereenheden geldt dat voor U geen concentratiemetingen in het grondwater voorhanden zijn en er een defaultwaarde voor heel NL is gebruikt. Ook voor metalen als Mo, V, en Sb is er geen variatie tussen de 17 LMMplus-gebieden. Dat komt voornamelijk omdat de waarnemingen, als de elementen al gemeten worden in de meetnetten, beneden de gehanteerde rapportagegrenzen liggen. Door de overwegend zeer lage concentraties voor deze metalen is de bijdrage aan de emissie naar oppervlaktewater via grondwater laag en is de bijdrage door uitspoeling via de bodem (laag tot GLG-1m) dominant. Deze laatste varieert van 52% voor Ba tot 98% voor Mo en ligt voor de meeste metalen in de ordegrootte van 75 tot 80%. Voor die metalen waarvoor een redelijke spreiding in de gemeten concentraties in grondwater bestaat (o.a. As, Zn, Cd), geldt dat de door het model op het grensvlak voorspelde concentraties redelijk tot goed aansluiten bij de daaronder gehanteerde vaste grondwaterconcentraties. Dit suggereert dat de modelvoorspellingen tot aan het grensvlak realistische voorspellingen opleveren.

De berekende emissie van de veertien metalen op landelijke schaal varieert van 0.4 ton voor U tot meer dan 500 ton voor Ba. Voor de metalen die eerder in de EmissieRegistratie opgenomen waren, blijkt dat de rekenresultaten voor Cu vrijwel identiek zijn, terwijl de emissie van Cd met een factor 4 gestegen is. Voor Pb, Ni en Zn ligt de gemiddelde emissie voor de periode 1991-2019 ruwweg een factor 2 lager dan berekend in 2013. Voor Cd lijkt de hogere voor de ER1990-2019 berekende emissie vooral veroorzaakt te worden door de hogere berekende concentratie in de bodem met het nieuwe model. Validatie met onafhankelijke data laat zien dat de veelal hogere berekende concentraties in de bodem (lagen tussen 20 cm en GLG -1m) plausibel zijn.

Doordat het vernieuwde model de bodemschematisering baseert op data van de reactieve fractie zijn de data voor Ni en Zn betrouwbaarder dan in de vorige versies. Vooral voor deze metalen waren de conversiemodellen om de reactieve fractie te voorspellen uit de totaalgehalten onvoldoende in staat om de variatie in de reactieve fractie als deel van de totaalgehalten te benaderen. Gemiddeld genomen zijn met name de gehalten in de ondergrond daardoor nu lager. De lagere emissie van lood wordt grotendeels veroorzaakt door lagere concentraties in het bovenste grondwater. Voor Pb wordt de totale emissie voor bijna 50% bepaald door de bijdrage uit het bovenste grondwater en de gehalten in de onderscheiden eenheden zijn in deze studie lager dan die in de vorige modelberekeningen. Dit is mede te verklaren door de correctie voor rapportagegrenzen.

Binnen de KRW-deelstroomgebieden domineert de emissie in het deelstroomgebied Rijn voor de meeste metalen. Voor Cd, Pb, Co en Zn is een relatief groot aandeel uit het deelstroomgebied Maas, groter dan op grond van het oppervlak verwacht kan worden. Dit is gekoppeld aan het voorkomen van enkele grotere diffuus verontreinigde gebieden in deelstroomgebied Maas, in combinatie met regionaal afwijkende (hogere) concentraties in het grondwater.

De emissies laten een beeld zien met regionale variatie die gekoppeld kan worden aan verschillen in bodemtype en de variatie in concentraties in het bovenste grondwater. Zo is de emissie van metalen als As en Mo vooral groot in kustgebieden en kwelzones, terwijl metalen als Cd of Pb veelal in zandgronden in hogere concentraties aanwezig zijn. De kaartbeelden van de emissie, die uiteindelijk bepaald worden door de combinatie van de gemiddelde concentratie en de waterflux uit een bepaalde eenheid, volgt op hoofdlijnen deze concentratiekaarten.

Een beperkte analyse van de aan- en afvoerbalansen voor het bodemprofiel toont dat (met uitzondering van Cd, Sb en Mo) sprake is van accumulatie, een toename van de bodemvoorraad. Daarbij is vooral de bijdrage via dierlijke mest voor vrijwel alle metalen de belangrijkste bron. Uitzonderingen daarop zijn As, Cd, Pb en V; voor deze elementen is de aanvoer via de atmosfeer, dierlijke mest en kunstmest relevant. Voor U ten slotte geldt dat de aanvoer vrijwel volledig bepaald wordt door gebruik van fosfaatkunstmeststoffen. Op korte termijn (1-5 jaar) zal de accumulatie niet leiden tot een meetbare stijging van het bodemgehalte, op langere termijn (10-50 jaar) zullen de gehalten van met name Cu en Zn meetbaar stijgen. Hierdoor is er sprake van een voortgaande stijging van de emissie naar oppervlaktewater.

De emissie naar het oppervlaktewater wordt grotendeels bepaald door de bodemvoorraad en de berekende concentraties in het bodemdeel tot aan 1m-GLG. Dit 'bodemaandeel' varieert van 52% voor Ba tot 98% voor Mo. De grondwaterconcentraties dragen minder bij, waarbij alleen voor Ba, Cr en Pb een aandeel van 40 tot 48% wordt berekend. Het grote aandeel van de emissie uit de bodem maakt de vraag relevant welk deel van de gehalten en de emissies van natuurlijke herkomst is en hoe groot de antropogene bijdrage is. Met de herziene werkwijze kan de antropogene bijdrage van het gehalte aan metalen (in de vaste fase) per bodemlaag worden berekend. De resultaten lijken plausibel, maar zijn nog niet gevalideerd.

Betrouwbaarheid en toepassingsbereik

Het kunnen gebruiken van metingen van de reactieve metaalgehalten in de bodem heeft de in de eerdere studies gebruikte onzekere conversierelatie van totale gehalten naar gehalten reactief overbodig gemaakt. Daarnaast heeft de strengere beoordeling van de in het bovenste grondwater gemeten concentraties geresulteerd in een schematisering in minder deelgebieden met een grotere betrouwbaarheid voor de gebruikte concentraties. Dit maakt dat, samen met de overige herzieningen in schattingen van aan- en afvoer van metalen en de verbeterde schematisering van de metalengehalten in de bodem, de berekende emissies betrouwbaarder zijn geworden dan de eerdere in de ER gepubliceerde emissies.

Voor modelberekeningen geldt dat ze in meer of mindere mate onzeker zijn, en dat afhankelijk van het detailniveau van de schematisering. De onzekerheid van verschillende modelonderdelen en data varieert – kwalitatief beoordeeld op basis van expertise – van laag (10% van de waarde) voor onder meer landgebruik, bodemeenheden en de bodemschematisering tot hoog (50-100% onzekerheid) voor parameters als bemesting, gewasopname en het partitiemodel. Dat betekent niet automatisch dat de totale berekende emissie een stapeling van deze onzekerheden is. De gewasopname vormt bijvoorbeeld een relatief klein deel van de metaalbalans en beïnvloedt de berekende emissie binnen een jaar niet. Datzelfde geldt voor bemesting. Daar staat tegenover dat modelonzekerheid in de partitievergelijkingen of de bodemschematisering sterk doorwerkt op de berekende jaarlijkse emissies. De totale onzekerheid wordt op landelijke schaal ingeschat op 50%, terwijl die voor de ER GAF90-eenheden toeneemt tot 200%. Dit is een gevolg van de toenemende onzekerheid bij een toenemend detailniveau van ruimtelijk verdeelde parameters en de hydrologische modelinvoer.

De plausibiliteit en de toepasbaarheid van de resultaten van het LWKM zijn beide beschreven in Van der Bolt et al. (2020). Het toepassingsbereik voor de verschillende metalen wordt door de gebruikte hydrologische modelinvoer beperkt tot grote eenheden (landelijk, KRW-deelstroomgebieden).

Voor het ontsluiten door de EmissieRegistratie zijn de resultaten voor 629 waterlichaamgebieden (Van Gaalen, Osté en Van Boekel, 2020) gebruikt. De betrouwbaarheid van de resultaten voor deze 629 waterlichaamgebieden is nog niet getoetst aan metingen, voor sommige gebieden kunnen de afwijkingen op basis van de hydrologie groot zijn. De onzekerheden in de hydrologie voor de 629 waterlichaamgebieden verwaarlozend, is de kwaliteit van de berekende emissies op het detailniveau van de 629 waterlichaamgebieden beoordeeld als:

- Goed voor As, Cd, Ni en Zn
- Voldoende voor Cr, Cu, Pb en Se
- Matig voor Ba, Co, Mo, Sb, U en V

Gebruik van de emissies moet op het detailniveau van de waterlichaamgebieden (waar de data in de EmissieRegistratie op zijn gebaseerd) met de nodige voorzichtigheid gebeuren. Dat geldt in het bijzonder voor Ba, Co, U, Mo, V en Sb waarvoor de betrouwbaarheid op het niveau van waterlichamen wordt beoordeeld als matig. Ook moet voor sommige van deze gebieden rekening worden gehouden met grote afwijkingen van de met LHM3.5.1 berekende waterafvoeren ten opzichte van metingen.

De resultaten van de waterlichaamgebieden zijn op basis van de arealen landbouw en natuur verdeeld over de gedetailleerdere ER GAF90-afwateringseenheden. Gebruik van de emissies op dit detailniveau gaat gepaard met grote onzekerheden in zowel hydrologie als uitspoelberekeningen en daarom wordt gebruik op dit detailniveau afgeraden.

Toepassen op regionaal niveau lijkt voor Ni en Zn na toetsing in samenwerking met de regionale waterbeheerders mogelijk te kunnen worden.

Gebruik van de emissies

Deze rapportage beoogt in eerste instantie het model te beschrijven waarmee de berekeningen zijn uitgevoerd en deze op verschillend schaalniveau weer te geven. Vooral daar waar de data en modellen aangepast zijn, heeft dit invloed op de resultaten. Interpretatie van de resultaten aan de hand van de uitkomsten is in deze rapportage niet het beoogde doel. Om toch een beeld te schetsen van de voor gebruikers relevante uitkomsten zijn deze in Tabel S-1 samengevat. Daarbij is onderscheid gemaakt tussen de bodemzones bovengrond (0-20 cm-mv) en ondergrond (20 cm-mv tot 1m-GLG) en het bovenste grondwater (1m-GLG tot 10m-GLG).

In de kolommen staat een zestal belangrijke aspecten van de emissie, variërend van gebieden met verhoogde metaalgehalten in de bodem tot gebieden met verhoogde emissie. Voor elk van deze aspecten zijn de belangrijkste gebieden per metaal benoemd waarbij de dominante factor als eerste genoemd wordt. Zijn meer factoren/gebieden vergelijkbaar dominant, dan zijn deze verbonden via een +; wanneer andere factoren ook relevant maar minder dominant zijn, dan staan deze tussen haakjes. Factoren die in mindere mate bijdragen, zijn niet genoemd. De laatste drie kolommen geven een expertoordeel over de robuustheid of betrouwbaarheid van de berekende emissie op de drie schaalniveaus. Dit is gebaseerd op een weging van verschillende factoren (Paragraaf 8.7.2).

Tabel S-1 Overzicht van enkele relevante regionale verschillen in bodemkwaliteit, aan- en afvoer en emissie van zware metalen.

Metaal	Hoofdgrondsoort metaalgehalten	Aanvoer naar de bovengrond	Afvoer uit de bovengrond	Emissieroute naar oppervlaktewater	Regionale hotspots emissies	Regionale hotspots concentraties	Landelijk en deelstroomgebied	Waterlichaam gebied	Regionale patronen
As	Klei (+veen)	dm + ad	ga	bo (gw)	Veen (+klei + beekdalen)	Veen			
Ba	Rivierengebied	dm	af	bo + gw	Natte zandgronden	Zandgebieden, Gelderse Vallei			
Cd	Maas + Veen (+Rijn)	ad + dm + km	ga	Bo	Peelregio, Biesbosch	Oost-Brabant,			
Co	Klei (+veen)	dm	ga (+af)	bo (gw)	Veen, Brabant	West- & Oost-Brabant, Groene Hart			
Cr	Maas (+Rijn+IJssel)	dm (+km)	ga	bo + gw	Veen (+klei)	Groene Hart, Friesland			
Cu	Maas +Rijn	dm	ga	Bo	Veen	Peelregio, Veengebieden			
Mo	Klei + veen	dm	ga	Bo	Zeekleigebieden	Zeekleigebieden			
Ni	Veen + Klei	dm	ga	bo (gw)	Veen	Veen + Oost-Brabant			
Pb	Veen + IJssel	ad + dm (+km)	ga	bo + gw	Brabant, natte zandgronden	Oost- & West- Brabant/Gelderse Vallei			
Sb	Klei + veen, Maas	dm (+km)	ga	Bo	Veengebieden	Veengebieden			
Se	Klei (+ veen + löss)	dm	ga (+af)	Bo	Veen + klei	Veengebieden			
U	Veen (+klei)	km	ga	bo (gw)	Westelijk veengebied	Westelijk veengebied			
V	Veen (IJssel + klei)	ad + dm	ga (+af)	Bo	Veen	Veen			
Zn	Veen, Maas	dm	ga	bo (gw)	Veen + Brabant	Brabant + veen			

Legenda bij Tabel S-1 met een verwijzing naar de betreffende paragrafen of tabellen in dit rapport waarin meer informatie over de specifieke onderdelen te vinden is:

- Hoofdgrondsoort met hogere metaalgehalten, met daarbij een onderscheid tussen zand, klei, veen, löss. Bijlage 8.
- Aanvoer naar de bovengrond: atmosferische depositie (ad, par. 0), dierlijke mest (dm, par. 7.3), kunstmest (km, par. 7.3).
- Afvoer uit de bovengrond: gewasafvoer (ga, par. 7.4) of afspoeling (af, par. 0).
- Emissieroute: bodem (bo, Tabel 8-2), bovenste grondwater (gw, Tabel 8-2).
- Regionale hotspots voor concentraties en emissies: omschrijving van gebieden met hoge berekende concentraties en/of grote emissies (vrachten, par. 8.2 en 8.3 en Bijlage 10)
- Toepassingsbereik: goed (groen), voldoende (geel), matig (oranje), onvoldoende (rood, par. 8.7.2).

Bij het interpreteren van de dominante factoren in bovenstaande tabel gelden enkele eerder uitgelegde aandachtspunten:

- De jaarlijkse aanvoer van metalen (via mest, atmosferische depositie) is klein ten opzichte van de voorraad metalen in de bodem en heeft op jaarbasis geen invloed op de emissies.
- De emissie naar het oppervlaktewater wordt grotendeels bepaald door de bodemvoorraad tot aan 1m-GLG. De concentraties van het bovenste grondwater dragen minder bij.
- Het kwantificeren van de natuurlijke versus de antropogene bijdrage aan de metaalgehalten in de bodem en het via een herkomstanalyse bepalen van de antropogene bijdrage aan de emissies (om daarmee het handelingsperspectief te duiden) waren geen onderdeel van deze studie.
- De berekende emissieconcentraties zijn niet gekoppeld aan de in het oppervlaktewater gemeten concentraties en zijn niet getoetst aan normen.
- Het toepassingsbereik en de betrouwbaarheid van de afgeleide emissies (vrachten) zijn begrensd:
- de gebruikte hydrologische modelinvoer beperkt deze tot grote ruimtelijke eenheden: KRW-deelstroomgebieden en landelijk.
- Gebruik van de emissies moet op het detailniveau van de waterlichaamgebieden (waar de data in de EmissieRegistratie op zijn gebaseerd) met de nodige voorzichtigheid gebeuren. Dat geldt in het bijzonder voor Ba, Co, U, Mo, V en Sb waarvoor de betrouwbaarheid op het niveau van waterlichamen wordt beoordeeld als matig. Ook moet voor sommige van deze gebieden rekening worden gehouden met grote afwijkingen van de met LHM3.5.1 berekende waterafvoeren ten opzichte van metingen.
- De emissies van de nog gedetailleerdere ER GAF-eenheden gaan gepaard met grote onzekerheden in zowel hydrologie als uitspoelberekeningen en gebruik op dit detailniveau wordt afgeraden.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

In de rijks- en regionale wateren komt een aantal zware metalen in normoverschrijdende concentraties voor. Om mogelijke maatregelen te kunnen nemen om dit te verbeteren, is een goed inzicht in de achterliggende bronnen essentieel. Een van de bronnen is de uit- en afspoeling van zware metalen vanuit de bodem in het landelijk gebied. De EmissieRegistratie (www.EmissieRegistratie.nl) verzamelt en publiceert de beschikbare kennis over de bronnen. Voor een aantal metalen zijn in het kader van de EmissieRegistratie tot en met 2015 berekeningen uitgevoerd. Om een goed beeld van de ontwikkelingen ten aanzien van de emissies te houden, moeten deze data regelmatig worden geactualiseerd. Voor 'nieuwe' metalen waarvoor normoverschrijdingen worden geconstateerd, moeten de rekenregels om de vrachten uit de bodems in het landelijke gebied te berekenen nog worden vastgesteld. De op deze wijze verkregen kennis over de emissies van zware metalen uit de bodems in het landelijke gebied is van belang voor een goede invulling van stroomgebiedsbeheerplannen voor de Kaderrichtlijn Water.

Uit- en afspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied zijn complexe processen. Geologie, bodemeigenschappen, waterhuishouding en (de geschiedenis van) landgebruik zijn bepalende factoren. De recentste berekeningen voor de emissies van zware metalen zijn parallel uitgevoerd aan de berekening van de N- en P-emissies met STONE (Renaud et al., 2015). Op dit moment wordt de emissie van N en P met het vernieuwde Landelijke Water Kwaliteitsmodel (LWKM) berekend (Van der Bolt et al., 2020). Dit maakt gebruik van de nieuwste data en de hydrologie van het Landelijk Hydrologisch Model (LHM). Het is daarom consistent om voor metalen hetzelfde instrumentarium te gaan gebruiken dan om een – deels verouderd – instrument parallel aan dit LWKM te blijven gebruiken. Daarbij worden daar waar mogelijk onderdelen (modules) uit het STONE-instrumentarium voor zware metalen hergebruikt en, indien nodig, aangepast of verbeterd.

Uit de toestandsbeoordeling van de KRW blijkt dat ook voor nog niet in de EmissieRegistratie opgenomen zware metalen (waaronder Co, Se en As) het aantal normoverschrijdingen in de Nederlandse oppervlaktewateren erg groot is. Met name in het Maasstroomgebied worden hoge concentraties Co gemeten. Deze zijn deels ook afkomstig uit het buitenland via de regionale riviertjes. Het vermoeden is dat de uitspoeling van Co uit de bodem naar oppervlaktewater, mogelijk vanuit bemesting of door redox-gecontroleerde processen (oxidatie van pyriet) in de bodem, een belangrijke bron kan zijn. In de laatste berekeningen voor de EmissieRegistratie zaten deze en andere elementen niet, en de bijdrage van uitspoeling is daarom nog niet gespecificeerd in de EmissieRegistratie. Om concreet effectieve maatregelen te kunnen nemen om de concentraties te reduceren, is het belangrijk te weten door welke bronnen de hoge concentraties kunnen worden veroorzaakt. Daarom is gevraagd om – voor zover mogelijk – het aantal in de EmissieRegistratie opgenomen metalen te vergroten. Daartoe is in deze versie het aantal metalen uitgebreid van vijf (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) naar veertien (As, Ba, Cr, Sb, Se, V, Mo, U, en Co).

1.2 Projectdoelstelling

Hoofddoel van het project is de berekening van de metaalemissies naar oppervlaktewater in Nederland door uit- en afspoeling van landbouw- en natuurbodems. Meer specifiek betekent dit:

- Het actualiseren van de huidige informatie in de EmissieRegistratie ten aanzien van de uit- en afspoeling van zware metalen in het landelijk gebied met recentste data en kennis.
- Het aanvullen van de huidige informatie in de EmissieRegistratie met een aantal extra metalen die normoverschrijdend aanwezig zijn in het oppervlaktewater, en waarvoor tot op heden geen berekeningen zijn uitgevoerd.

In navolging van voorgaande berekeningen voor de EmissieRegistratie betekent dit onder meer dat:

- Een overzicht wordt gemaakt van beschikbare data en (model)parameters die nodig zijn voor de berekeningen. Dit leidt tot een overzicht van te realiseren verbeterpunten van de huidige modellen om de uitspoeling van zware metalen te simuleren.
- De emissies van de eerder al in de EmissieRegistratie gerapporteerde zware metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn uit bodems in het landelijke gebied worden geactualiseerd en ontsloten. Daarbij wordt gebruik gemaakt van de verbeterde ruimtelijke schematisering in het LWKM.
- Daar waar mogelijk de emissies van een negental 'nieuwe' metalen worden berekend.
- Voor alle emissie berekeningen onderscheid wordt gemaakt tussen de uitspoeling uit landbouwbodems en bodems in natuurgebieden.

1.3 Afbakening

In deze studie wordt een grote herziening beschreven van het tot nu toe gehanteerde model voor de berekening van de emissie van metalen van bodem naar oppervlaktewater. Hieronder staat een aantal randvoorwaarden en condities die bepalend zijn voor onder meer de schaal van berekeningen en weergave van resultaten.

De belangrijkste randvoorwaarden voor het uitvoeren van deze studie zijn:

- Er wordt aangesloten bij het gebruik van de data en instrumenten van het LWKM-nutriënten om zo tot een geïntegreerde berekening te komen voor P, N en zware metalen (Van der Bolt et al., 2020).
- Naast de uitspoeling van metalen uit de bodem wordt de directe oppervlakkige afspoeling van metalen aanwezig in (dierlijke) mest gesimuleerd overeenkomstig de in het LWKM-nutriënten gehanteerde rekenwijze voor de afspoeling van fosfor in dierlijke mest (par. 6.6).
- Andere vormen van directe afspoeling zoals die van vaste (bodem)deeltjes naar het oppervlaktewater (erosie) worden op dit moment in het model niet meegenomen.
- De concentraties zware metalen in het grondwater zijn gebaseerd op metingen in het grondwater. Daar waar mogelijk worden deze ruimtelijk expliciet ingevuld op basis van data.
- Het ruimtelijke detail waarmee de emissies kunnen worden geschat en zullen worden ontsloten, is afhankelijk van het aantal beschikbare metingen.
- In de berekende emissie van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied wordt voor de EmissieRegistratie onderscheid gemaakt tussen emissies uit landbouwbodems en emissies uit bodems in natuurgebieden.
- De rekenresultaten worden voor de EmissieRegistratie ontsloten op een door de beschikbare basis- en toetsdata gedefinieerd ruimtelijk detailniveau. Dit analoog aan LWKM-nutriënten.

2 Methode

De eerste landelijk dekkende berekeningen naar de uitspoeling van zware metalen zijn uitgevoerd in 2003 (Römkens et al.) en zijn sindsdien stapsgewijs, o.a. door Bonten en Brus (2006) en Bonten en Groenenberg (2008) verbeterd. De laatste revisie dateert uit 2012 (Renaud et al., 2012). Voor de ER1990-2013 zijn de resultaten voor 2013 en de jaren daarvoor berekend met dezelfde methode als in 2012 (Renaud et al., 2015).

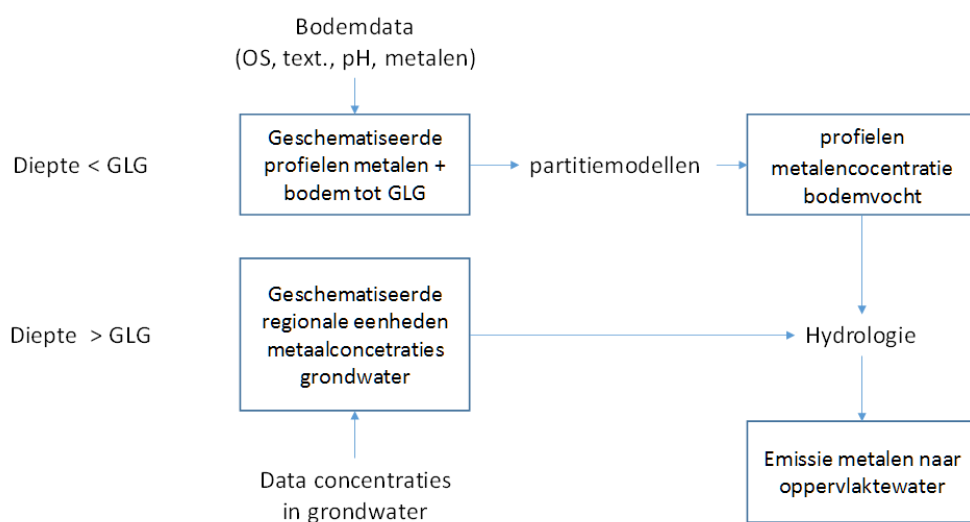
2.1 Emissieberekeningen t/m 2013

In de herziene berekening van de emissie zoals die in dit rapport beschreven wordt, zijn enkele vergaande wijzigingen doorgevoerd. Om die te kunnen plaatsen, wordt hier de aanpak beschreven die is gevolgd tot en met de ER1990-2013. Daar waar in deze herziene versie hiervan wordt afgeweken, wordt dit beschreven. Bij elke stap hierna genoemd staat aan het einde van de samenvatting of die stap gewijzigd is of niet.

Enkele relevantie toelichting over de begrippen in deze aanpak:

- Als het gaat om de metalen in de vaste fase (bodem) wordt 'gehalte' gebruikt, als het gaat om een hoeveelheid in het bodemvocht of grondwater wordt 'concentratie' gebruikt.
- De 'bovengrond' betreft de wortelzone van het profiel. In landbouwbodems wordt daarvoor een diepte van 0-25 cm gebruikt, in grasland een diepte van 0-10 cm. Alle inkomende fluxen (mest, atmosfeer) worden met het gehalte in deze laag (bovengrond) verdisconteerd.
- De 'ondergrond' betreft de laag tussen de onderkant wortelzone (25 cm -mv) en 1m-GLG.

In Figuur 2-1 staat allereerst schematisch weergegeven hoe de berekening van de emissie van metalen t/m de ER1990-2013 is berekend.



Figuur 2-1 De berekening van de emissie van metalen vanuit de bodem naar oppervlaktewater (deze studie).

Uitgangspunt is een scherpe overgang tussen aerobe en anaerobe omstandigheden. Deze beide situaties met geheel andere processen en resulterende concentraties vragen andere benaderingen: in het aerobe deel worden concentraties berekend via uitwisseling met de bodemvoorraad en in het anaerobe deel op basis van gemeten concentraties in het bovenste grondwater.

De belangrijkste stappen voor de berekening van de emissies (voor de ER1990-2013) zijn:

1. Bodemprofielen vormen de basis voor de berekening van de concentratie van metalen in het bodemvocht in elke onderscheiden bodemlaag. Essentiële bodemparameters voor deze berekening zijn organische stofgehalte, pH, textuur en ijzer- en aluminiumhydroxiden. (*ongewijzigd in de ER1990-2019*).
2. De concentraties aan metalen in het bodemvocht worden voor de bodemlagen tot aan de gemiddelde laagste grondwaterstand (GLG) berekend met behulp van regressiemodellen (*aanpak is gewijzigd in de ER1990-2019, de modellen zijn aangepast en toegevoegd voor nieuwe metalen*).
3. Representatieve concentraties van metalen in het bovenste grondwater, de eerste meter grondwater beneden de GLG, worden afgeleid op basis van werkelijk gemeten concentraties (*aanpak is ongewijzigd in de ER1990-2019, de data zijn aangepast*).
4. De gehalten zware metalen in de wortelzone/bouwvoor (0-20 cm -mv) worden per ruimtelijke eenheid afgeleid via regressie. Hierbij wordt per eenheid een metaalgehalte bepaald dat afhankelijk is van zowel de bodemeigenschappen als de in nabijgelegen gemeten metaalgehalten (*aanpak is gewijzigd, de tweetraps-interpolatiemethode is vervallen en de kaarten worden op basis van data van het reactieve gehalte (extraheerbaar met verdund salpeterzuur) gemaakt in plaats van data van de totaalgehalten (koningswater) gemaakt*).
5. De metaalgehalten in de bodemlagen tussen maaiveld en de GLG worden afgeleid uit een combinatie van het gehalte in de boven- en ondergrond (6) en het verloop van bodemeigenschappen in de diepte (*aanpak is gewijzigd in de ER1990-2019; de manier om het verloop in het profiel te berekenen is anders en er worden andere bodemparameters gebruikt*).
6. De achtergrondgehalten in de laag boven GLG worden berekend op basis van het gehalte aan klei (*aanpak is gewijzigd in de ER1990-2019, er is een regressierelatie toegepast met oxiden en pH als basisparameters*).
7. Vrachten aan metalen naar het oppervlaktewater worden berekend als de som van de berekende (tot GLG) dan wel geïnterpoleerde gemeten (dieper dan GLG) concentraties, vermenigvuldigd met de voor het LWKM gehanteerde waterfluxen (*deels gewijzigd, oppervlakkige afspoeling wordt nu onderscheiden*).

Ten opzichte van eerdere (ER1990-2003, ER1990-2005) berekende emissies van metalen vanuit de bodem naar het oppervlaktewater zijn in de periode van de ER1990-2008 tot en met de ER1990-2013 stapsgewijs belangrijke veranderingen doorgevoerd:

- Verbeteringen: gedetailleerdere beschrijvingen van bodemeenheden met profielen waarbij maximaal gebruikgemaakt is van de informatie in het LSK die ten grondslag ligt aan de 1:50000- Bodemkaart van Nederland.
- Bij de herziening in 2008 zijn de modellen om de uitspoeling te berekenen aangepast: er is een ander regressiemodel gebruikt voor de relatie tussen het gehalte aan metalen en de bijbehorende concentratie in het bodemvocht. Voor een aantal metalen heeft dat tot duidelijk lagere emissies geleid.
- Vanaf 2008 is een iteratiestap toegevoegd voor de (her)berekening van de gehalten in de bovengrond in geval van dynamische berekeningen. De aanname is dat de gemeten gehalten in de bovengrond die aan de basis staan van de gehalten in de bovengrond per ruimtelijke eenheid voor het startjaar van de simulatie gelden (bijv. 2008). Wanneer met die gegevens vanaf 1990 gerekend wordt, wijkt het daaruit volgende berekende gehalte in de bovengrond voor 2008 af van de data. Om dat effect te minimaliseren, wordt eerst iteratief een gehalte in de bovengrond voor 1990 berekend, zodanig dat de berekende waarde van het gehalte in de bovengrond in 2008 overeenkomt met de gemeten waarden van het (geïnterpoleerde) kaartbeeld.
- In 2012 is besloten om de concentraties in de lagen dieper dan GLG af te leiden van beschikbare grondwaterdata en niet meer te modelleren. De adsorptiemodellen zijn namelijk grotendeels geldend voor chemische condities zoals die in aerobe bodems boven het grondwater prevaleren. Omdat chemische condities in het grondwater zelf niet noodzakelijk hetzelfde zijn – wat zou kunnen leiden tot systematische modelfouten in de berekeningen –, is besloten data te gebruiken. De aanname is dat de (gemeten) data voor het grondwater een betrouwbaardere schatting opleveren voor de berekening van de vracht via grondwater. In de berekeningen voor de ER1990-2019 is besloten om het grensvlak tussen berekende concentraties en vaste grondwaterdata te leggen op 1m-GLG, ofwel 1 meter beneden het GLG-niveau. Het belangrijkste argument hiervoor is dat er op GLG-niveau zeker niet sprake is van redox-gedomineerde processen, want een deel van het jaar zal de laag tussen GLG en 1m-GLG aeroob zijn. Uiteraard kan de duur van deze periode verschillen tussen bodems met verschillende grondwatertrappen. Zo is de variatie in grondwaterspiegel in zandgronden vaak groter dan in bijvoorbeeld veengronden. Op basis van de

beschikbare data is het niet mogelijk om onderscheid te maken in de ligging van dit grensvlak tussen bodems en is ervoor gekozen één generieke grensvlakdiepte te hanteren (1m-GLG). Als vergelijking zal een modelsimulatie worden uitgevoerd waarbij het niveau van GLG als grensvlak gehanteerd wordt.

In deze studie worden verdere verbeteringen gerealiseerd die doorwerken in de berekende emissies.

2.2 Modelaanpassingen in de ER1990-2019

Tot op heden was het model dat gebruikt werd om de emissie te berekenen in staat om de emissie van de metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn te berekenen. Omdat duidelijk is dat voor meerdere metalen de normen in oppervlaktewater overschreden worden én omdat niet duidelijk is in welke mate voor die metalen uitspoeling een relevante bijdrage levert aan de belasting van het oppervlaktewater, is besloten om deze 'nieuwe' metalen te gaan implementeren in het modelinstrumentarium. Daarnaast zijn een groot aantal aanpassingen in specifieke modelonderdelen gerealiseerd. Deze zijn hier kort samengevat waarna in Hoofdstuk 3 t/m 8 een meer uitvoerige beschrijving van deze wijzigingen wordt gegeven.

De modelaanpassingen ten opzichte van het laatst gehanteerde model (Renaud et al., 2015) zijn:

- Uitbreiding van het aantal metalen. Tot en met 2015 zijn de emissies van Cd, Cu, Pb, Ni en Zn berekend. In deze versie worden ook berekeningen opgenomen voor de metalen As, Ba, Co, Se, V, U, Cr, Mo en Sb.
- Afleiden van aangepaste regressiemodellen voor de berekening van de concentratie in het bodemvocht voor de nieuwe én bestaande metalen. Al in 2008 is het klassieke Freundlich-model vervangen door wat in dit rapport het 'aangepaste' model heet. In een aanvullende rapportage (Qu et al., 2021) is voor de veertien metalen geëvalueerd welk modeltype (klassiek dan wel aangepast) het best werkt voor de voorspelling van de concentratie in het bodemvocht. Uiteindelijk is per metaal een keuze gemaakt, waarbij op grond van meerdere criteria (Qu et al., 2021) ofwel het klassieke dan wel aangepaste model in de EmissieRegistratie wordt toegepast.
- Aanpassen van de kaartbeelden voor de toekenning van het metaalgehalte in de bovengrond. Anders dan voorheen worden de landelijke kaarten gemaakt op basis van de reactieve fractie in de bodem in plaats van de totaalgehalten. Dit betekent onder meer dat de correctie van totaal naar reactief komt te vervallen.
- Verbeteren van de ruimtelijke schatting van de concentraties metalen in het grondwater.
- Verbeteren van de bodemkundig-hydrologische schematisering op basis van de ruimtelijk meer gedifferentieerde indeling van bodemprofielen in het LWKM.
- Herziening van de berekening van het achtergrondgrondgehalte van metalen in de ondergrond. Dit gebeurt nu op basis van het gehalte aan oxiden (Fe + Al) in plaats van klei.
- Berekening van de antropogene bijdrage van metalen in de bovengrond op basis van een verschil tussen het gemeten gehalte (data) en de berekende achtergrondwaarde. Een deel van deze antropogene bijdrage wordt vervolgens toegekend aan de diepere bodemlagen met behulp van de met het LWKM berekende gehalten P-ox waarbij ook voor P-ox onderscheid wordt gemaakt tussen een natuurlijk gehalte en de aanrijking.
- Voor de nieuwe metalen en een deel van de bestaande metalen zijn nieuwe data voor het gehalte in de gewassen gebruikt. De indeling in vier gewasgroepen blijft daarbij gehandhaafd. Deels worden metaalgehalten in de plant berekend met een bio-concentratiefactor (voor V en U), waarbij het gemiddelde bodemgehalte wordt gebruikt om de gemiddelde bijbehorende gewasgehalten te berekenen.
- Detailleren van de schematisering van metaalgehalten in de bodem op basis van de verbeterde bodemschematisering van het LWKM en aanvullende data van metalen (o.a. Mol et al., 2012). Dit betreft dan zowel de schematisering van de bovengrond als de daaraan gekoppelde schematisering van de ondergrond tot de GLG.

Aanvullend is door de opdrachtgever expliciet gevraagd om naast het effect van de variatie in weer ook de langetermijneffecten van het aan- en afvoeren van metalen op de gehalten in de bodem en de uitspoeling te kunnen berekenen. Dit vereist dat het model in staat is om dynamisch te rekenen, wat betekent dat per jaar een massabalans (aanvoer en afvoer) wordt opgesteld om zo veranderingen in het gehalte in de bodem te kunnen berekenen. Naast afvoer via de onderscheiden ontwateringsfluxen (uitspoeling) zijn daarom andere aanvoerposten (atmosferische depositie en aanvoer via mest) en afvoerposten (afvoer via gewas en oppervlakkige afspoeling van een deel van de dierlijke mest) opgenomen.

De uiteindelijk berekende netto balans kan positief of negatief zijn, wat betekent dat in geval van accumulatie het gehalte in de bodem stijgt of, bij een negatieve balans, het gehalte daalt. Daarbij worden in eerste instantie alle afvoer- en aanvoerposten verrekend met de voorraad in de bovengrond. Dat wil zeggen dat de afvoer via gewas, aanvoer via mest naast de uitspoeling resulteert in een (kleine) jaarlijkse verandering in het gehalte in de bovengrond. Dat leidt tot een hogere (of lagere) uitspoeling naar de onderliggende lagen. In het algemeen zijn dergelijke berekende veranderingen in het gehalte op een termijn van jaren of zelfs decennia klein. Dat betekent dat berekende veranderingen in de uitspoeling (concentratie in het bodemvocht) als gevolg van de toe- of afname van het gehalte in de bodem zelf klein zijn. Zoals eerder al aangetoond (Renaud et al., 2015), is de jaarlijkse fluctuatie in hydrologie als gevolg van wisselende neerslag (of drainage) van grote invloed.

2.3 Werkwijze

Om de gevraagde verbeteringen te realiseren, worden in essentie de onderdelen van de eerdere berekeningen opnieuw doorlopen. Als eerste stap is geïnventariseerd wat er nodig is om de metaalemissies in de EmissieRegistratie te actualiseren en of het haalbaar is de berekeningen te verbeteren en met een aantal metalen uit te breiden. Hiervoor is een uitgebreide verkenning uitgevoerd naar 1) de beschikbaarheid van data, 2) de mogelijkheden om aanvullende gegevens te verkrijgen door chemische analyse van beschikbare monsters en 3) de mogelijkheden om de bodemschematisering en de beschikbare modellen te verbeteren. Nadat de haalbaarheid werd bevestigd (Römkens et al., 2019), zijn aanvullende chemische analyses uitgevoerd om bestaande datasets te completeren. Met deze data zijn nieuwe of betere partitiemodellen afgeleid. De beschikbare data, modelconcepten en parameterwaarden maken het mogelijk de emissieberekeningen voor de nu in de EmissieRegistratie opgenomen metalen te verbeteren en om deze berekeningen voor nieuwe metalen uit te voeren.

Om aan te sluiten op het LWKM is het instrumentarium dat door Renaud et al. is gebruikt, herzien en operationeel gemaakt. De feitelijke werkwijze is dezelfde: met de nieuwe data, partitiemodellen bodemschematisering en hydrologische fluxen worden de concentraties zware metalen per bodemlaag berekend. Deze concentraties worden gecombineerd met de fluxen naar het oppervlaktewater uit het LWKM om de emissies van zware metalen te berekenen. De resultaten van de berekeningen worden geïnterpreteerd om vervolgens de emissies via de Emissie Registratie geregionaliseerd te ontsluiten.

Een samenvatting van de belangrijkste stappen die per hoofdstuk gerapporteerd worden, zijn:

Hoofdstuk 3: Inventarisatie beschikbare data

Dit is vooral gericht op de beschikbaarheid van data die nodig zijn voor de afleiding van nieuwe dan wel aangepaste partitierelaties voor de in de EmissieRegistratie opgenomen metalen. Deels was de conclusie dat er aanvullende data nodig zijn; deze zijn grotendeels verkregen door aanvullende chemische analyses aan al eerder verzamelde monsters. Daarnaast betreft dit het bijeenbrengen van meer data, zowel voor 'nieuwe' metalen alsook al eerder opgenomen metalen.

Meer specifiek betreft dit:

- Heranalyse van textuur (% klei) in de monsters van de GBAN (Mol et al., 2012). Belangrijkste reden om dit te doen, waren de aantoonbaar incorrecte data verkregen met de lasermethode. Bij de analyse is de pipetmethode toegepast.
- Uitvoeren van de extractie met 0.43 N HNO₃ (reactief metaalgehalte) in de ondergrondmonsters van de AW2000-set. Dit is gedaan omdat daarmee een representatieve set voor de Nederlandse ondergrond is verkregen.
- Aanvullen van de bestaande database met daarin alle data voor metalen in de bodem gekoppeld aan bodemeigenschappen. Deze dient met name voor het maken van de kaart van de gehalten in de bovengrond, en daarnaast voor het afleiden van relaties tussen bodemeigenschappen (met name oxiden) en gehalten aan metalen en P-ox. Beide relaties worden gebruikt om de bodemprofielen te schematiseren (met de diepte) voor het reactieve metaalgehalte (Hoofdstuk 6).
- De database met concentraties in het grondwater aanvullen (Hoofdstuk 5).

Hoofdstuk 4: Afleiden partitiemodellen voor nieuwe metalen en herzien van de bestaande partitierelaties met nieuwe data

Het afleiden van herziene en nieuwe modellen voor de berekening van concentraties aan metalen is in een apart rapport beschreven. Voor de veertien metalen is een aantal criteria opgesteld die leiden tot de keuze van het beste model per metaal (Qu et al., 2021). Daarbij wordt niet alleen gekeken naar de fit van de modellen op de brondata, ook wordt een onafhankelijke validatie uitgevoerd op basis van zowel berekende concentraties (m.b.t. AW2000 data) in de bodem als metingen in het bovenste grondwater.

Hoofdstuk 5: Vaststellen regionale verdeling van concentraties in grondwater beneden GLG

Meer specifiek betreft dit:

- Het actualiseren van de database met daarin gegevens van grondwatersamenstelling, met name voor de nieuwe metalen.
- Verbeteren van de grondwaterkwaliteitskaarten door toekennen van achtergrondwaarden aan ruimtelijke eenheden.

Hoofdstuk 6: Toekennen metaalgehalten voor het bodemprofiel tot aan GLG

Meer specifiek betreft dit:

- Het maken van landelijke Kaartbeelden maken op basis van metingen van HNO_3 extraheerbare gehalten (i.p.v. totaalgehalten middels koningswater) als basis voor het toekennen van het metaalgehalte in de bovengrond (0-25 cm) voor alle ruimtelijke eenheden.
- Afleiden van generieke relaties tussen het gehalte aan oxiden (Fe/Al-ox) en het reactieve metaalgehalte in de ondergrond voor het schatten van de achtergrondgehalte. Deze relatie wordt vervolgens gebruikt om dit achtergrondgehalte voor elke onderscheiden bodemlaag tot aan GLG te berekenen.
- Berekenen van de antropogene bijdrage in de bovengrond als het verschil tussen de gemeten totale reactieve gehalten (datakaart) en de geschatte achtergrondwaarde in de bovengrond.
- Toekennen van een deel van deze antropogene bijdrage aan diepere bodemlagen op basis van data van oxalaat extraheerbaar fosfor.

Hoofdstuk 7 Data van de overige balansposten nodig voor de dynamische berekeningen

Meer specifiek zijn dit data voor:

- Aanvoer via atmosferische depositie. Gebruiken van data uit de ER.
- Aanvoer via dierlijke mest en kunstmest. Nieuwe data in dierlijke mest (Deltares, 2018) worden toegevoegd voor bestaande en nieuwe metalen. Gehalten in kunstmest worden geüpdatet voor nieuwe metalen. Het gebruiken van de mestgiften uit LWKM wordt zoals eerder berekend met INITIATOR.
- Afvoer via gewassen. Grotendeels gebeurt dit door het toekennen van mediane gehalten per metaal aan de vier onderscheiden gewasgroepen; alleen voor V en U wordt een representatief gehalte berekend op basis van gemeten bodemgehalten.
- Oppervlakkige afspoeling. Dit is een bijzondere afvoerterm, want deze beïnvloedt de balans van de bovengrond (doordat een deel van de van de aangevoerde metalen niet in de bodem terecht komen) en heeft rechtstreeks invloed op de emissie naar oppervlaktewater.

Hoofdstuk 8: Resultaten van berekeningen van de emissie van metalen naar oppervlaktewater

Meer specifiek bevat dit hoofdstuk de volgende resultaten:

- Berekende emissies zware metalen
- Berekende concentratie 'onderkant' profielen en matchen met metingen bovenste grondwater
- Analyse en interpretatie van de resultaten
- Genereren nieuwe uitvoer voor de EmissieRegistratie

Naast deze inhoudelijke acties, die uiteindelijk leiden tot de berekende emissie van metalen naar oppervlaktewater (beschreven in Hoofdstuk 8 en verder), is er een aantal algemene modelverbeteringen aangebracht. Deze komen op verschillende plaatsen in het rapport aan de orde en betreffen onder andere:

- Aanpassen instrumentarium uit 2012 aan gewijzigde softwareomgeving
- Inlezen data LWKM-nutriënten en bepalen oppervlakkige afstroming
- Inbouwen nieuwe partitierelaties
- Schematiseren bodemprofielen
- Gebruiken nieuwe grondwaterkwaliteitskaarten
- Onderscheiden landbouw en natuur
- Toetsen plausibiliteit m.b.v. LMM-metingen (Hoofdstuk 5)

3 Data voor zware metalen

Voor de EmissieRegistratie zijn tot nu toe (Renaud et al., 2015) de diffuse emissies van de zware metalen Cadmium (Cd), Koper (Cu), Nikkel (Ni), Lood (Pb) en Zink (Zn) door uitspoeling uit de bodem berekend. De EmissieRegistratie heeft de wens dezelfde berekeningen ook voor de elementen arseen (As), barium (Ba), kobalt (Co), seleen (Se), vanadium (V), uranium (U), chroom (Cr), molybdeen (Mo) en antimoon (Sb) uit te laten voeren. De eerste zes hiervan (As-U) zijn daarbij prioritair genoemd. Daartoe was het nodig de beschikbare bodem- en grondwater data te inventariseren.

Voor de afleiding van modellen voor de berekening van bodemvochtconcentraties geldt dat ontbrekende (bijv. oxiden in de bodem) of onbetrouwbare maar relevante data (onder andere kleigehalte in de GBAN-database), opnieuw bepaald dienen te worden. Daarbij wordt onderscheid gemaakt tussen de data die gebruikt worden voor de herziening van de partitiemodellen (berekening concentratie bodemvocht) en de data voor de landelijke kaartbeelden met metaalgehalten in de boven- en ondergrond. Voor deze kaarten hoeven namelijk, anders dan voor de partitiemodellen, geen data in het bodemvocht gemeten te zijn. Dat betekent onder meer dat ook databases met alleen bodemdata (vaste fase) geschikt kunnen zijn, waardoor er meer data beschikbaar zijn voor het maken van de kaarten. Voorwaarde is uiteraard dat van de data voor de kaartbeelden coördinaten beschikbaar zijn.

3.1 Beschikbare en nieuw gemeten data

A priori lijken voor de meeste van de genoemde metalen voldoende data aanwezig te zijn om landelijke kaartbeelden van metaalgehalten in de boven- en ondergrond te genereren. Het overzicht in Tabel 3-1 toont voor welke metalen (verbeterde) emissieberekeningen mogelijk zijn.

Tabel 3-1 Overzicht beschikbare data voor verbeteren van de uitspoelberekeningen.

		Bodemwater	Grondwater
Bestaand	cadmium (Cd)	+	+
	koper (Cu)	+	+
	nikkel (Ni)	+	+
	lood (Pb)	+	+
	zink (Zn)	+	+
Nieuw, prioritair	arseen (As)	+	+
	barium (Ba)	+	+
	kobalt (Co)	+	?
	seleen (Se)	+	?
	vanadium (V)	+	?
	uranium (U)	+	-
Nieuw, niet prioritair	chroom (Cr)	+	+
	molybdeen (Mo)	+	?
	antimoon (Sb)	+	-

Bij het evalueren van de beschikbaarheid van data zijn twee typen databases onderscheiden:

- Databases die zowel gegevens over de metalen in de vaste fase en die in het bodemvocht bevatten (3.1.1); deze worden gebruikt voor het afleiden dan wel verbeteren van de modellen voor het voorspellen van de bodemvochtconcentratie;
- Databases die alleen informatie bevatten over reactieve gehalten zware metalen in de vaste fase van de bodem (3.1.2) met eventueel aanvullende bodemeigenschappen, waarbij vooral oxiden belangrijk zijn voor de bepaling van het achtergrondgehalte (Paragraaf 6.3). De data van de gehalten in de bodem

(voornamelijk data van de bovengrond) zijn gebruikt om de landelijke kaartbeelden met metaalgehalten in de bovengrond te genereren. Daarnaast is het AW2000-bestand met data van de ondergrond (alleen vaste fase; Lamé et al., 2004) ook gebruikt om schattingen te maken van de concentraties in het bovenste grondwater. Deze worden vergeleken met metingen van grondwaterconcentraties (Paragraaf 3.1.3).

3.1.1 Data voor de afleiding en verbetering van de partitiemodellen

Achtergrond

De concentratie van metalen in de bodemoplossing wordt voor het merendeel van de metalen bepaald door adsorptieprocessen aan reactieve oppervlakken (m.n. aan organische stof, klei en voor metalen als Pb en Ni; in mindere mate oxiden). Het deel van de metalen dat in een minerale matrix zit, doet niet of zeer beperkt mee aan deze adsorptie-desorptieprocessen. Modellen die de concentratie in oplossing voorspellen (zoals bijv. partitierelaties), werken dan ook beter indien deze gebaseerd zijn op die fractie (voorraad) aan metalen die geadsorbeerd is (Groenenberg et al., 2017). Dit deel van de metalen in de bodem heet de 'reactieve fractie' en komt overeen met die hoeveelheid aan metalen die met een 1:10 (m:v) 0.43 N HNO₃ extractie bepaald kan worden. Tot en met de ER1990-2013 (Renaud et al., 2015) werd de concentratie berekend met modellen die werken op basis van de reactieve fractie, en was de profielschematisering gebaseerd op totaalgehalten. Het totaalgehalte wordt daarbij bepaald met koningswater (Aqua Regia). Deze totaalgehalten werden met een regressiefunctie omgerekend naar een corresponderende reactieve hoeveelheid. Voor een aantal metalen zoals koper en zink levert deze omrekening een matige voorspelling op van de reactieve fractie (Römkens et al., 2004).

Omdat de hoeveelheid aan reactieve metalen een van de bepalendste bodemfactoren is die de concentratie in het bodemvocht bepaalt, is een fout in deze schatting van invloed op de uiteindelijk berekende concentratie. Om deze fout uit te sluiten, wordt in deze versie voor alle metalen gewerkt met kaartbeelden die gebaseerd zijn op data van de reactieve fractie zelf, d.w.z. alleen metingen gedaan met 0.43 N HNO₃ worden gebruikt om de ruimtelijke schematisering van de bodem te maken. Daardoor vervalt de omrekening van totaal naar reactief en de daaraan gekoppelde onzekerheid in die schatting. Daarbij moet worden opgemerkt dat er in veel gevallen minder landelijke data zijn voor de meting van de reactieve fractie vergeleken met data van koningswater, die landelijk als standaardmethode gebruikt wordt. Vooralsnog heeft het gebruik van data op basis van HNO₃ de voorkeur. Wellicht kan als verbeterstap bij het maken van kaartbeelden op basis van HNO₃-data ook de data van koningswater als hulpvariabele gebruikt worden. Dit kan voor een volgende versie worden uitgezocht. Zeker voor metalen waarvoor weinig data voorhanden zijn (zoals kobalt), kunnen hulpvariabelen bijdragen aan een betrouwbaarder kaartbeeld.

Op landelijke schaal zijn twee datasets beschikbaar waarin, na combinatie, data voor de veertien metalen aanwezig zijn en die voldoen aan de eis dat zowel data van de vaste fase (gehalte) als die in het bodemvocht (concentratie) zijn bepaald. Dit betreft de data van de GBAN (Mol et al., 2012) en het geïntegreerde bestand met data van WENR en RIVM; hier verder aangeduid als SEO/RIVM (Römkens et al., 2004; Groenenberg et al., 2012; De Groot et al., 1998).

Geochemische bodematlas van Nederland (GBAN)

De GBAN-database bevat nu voor ca. 350 locaties analyses van een groot aantal elementen, evenals algemene bodemeigenschappen zoals organische stof, zuurgraad (pH), oxiden en textuur. Dit geldt zowel voor boven- als ondergrond. Daarbij zijn voor de vaste fase de totaalgehalten (gemeten met röntgendiffractie, XRF) en de reactieve fractie (bepaald met 0,43 N HNO₃) gemeten. De bijbehorende concentraties in het bodemvocht zijn gesimuleerd middels een 1:10-extractie met 0.01 M CaCl₂. Het totaal aantal monsters in de database dat hier is gebruikt varieert, omdat niet voor alle monsters alle metingen zijn uitgevoerd (bijv. oxiden). De in deze database opgenomen monsters zijn grotendeels afkomstig van relatief schone (landbouw- en natuur)gebieden en vormen de basis voor de GBAN (Mol et al., 2012). De range in bodemeigenschappen die als parameter in de partitiemodellen opgenomen zijn (pH, organische stof, textuur en oxiden), is groot en representatief voor de verdeling van de bodems in Nederland. De GBAN maakt onderscheid tussen de gehalten en eigenschappen in de bovengrond en die in de ondergrond. Voor de bovengrond is daarbij een vaste bemonsteringsdiepte van 0-20 cm gehanteerd. De diepte waarop het ondergrondmonster is genomen, is variabel en de begindiepte loopt van 50-100 cm diepte, afhankelijk van het bodemtype en opbouw van het profiel. Daarbij is ook voor de ondergrond een

vaste laag van 20 cm bemonsterd, ongeacht de begindiepte. Deze ondergronddata zijn relevant om de partitierelaties en de bodemprofielen gebruikt voor de berekening van de uitspoeling te kalibreren. Tot nu toe waren hier weinig data van de ondergrond voor beschikbaar (Bonten en Brus, 2008). Zowel de gekozen diepte van de bovengrond als die van de ondergrond wijkt af van de standaardbemonsteringsdiepte van 50 cm zoals in standaardbodemonderzoek vaak wordt gehanteerd. De belangrijkste reden hiervoor is dat anders dan in standaardbodemonderzoek de bodem bemonsterd wordt volgens de bodemkundige opbouw. In veel gevallen is de landbouwbodem daarbij relatief homogeen tot een diepte van ongeveer 20 cm, omdat die veelvuldig geploegd, en dus gemengd wordt. Zelfs voor grasland geldt dat het merendeel van het grasland in Nederland eens in de 4 à 5 jaar geploegd wordt. De begindiepte van de ondergrond is variabel (50-100 cm) en is zodanig gekozen dat deze voor elke locatie overeenkomt met de nauwelijks beïnvloede laag die het moedermateriaal (de zogenaamde C-horizont) vormt voor de bovenliggende bodemlaag (uitgezonderd profielen waar sprake is van wisselende pakketten moedermateriaal, bijvoorbeeld in geval van klei op zand).

Bij de analyse van de data in de GBAN-dataset bleek dat de data voor klei (fractie < 2 micrometer) niet betrouwbaar waren. Met name in gronden met verwachte kleigehalten van meer dan 10% bleek er sprake van systematisch te lage gehalten. Verder ontbraken in de originele GBAN-database de gegevens van ijzer- en aluminiumoxiden. Betrouwbare data van textuur zijn nodig omdat textuur (of beter, het kleigehalte) een van de parameters is die deel uitmaakt van de partitiemodellen en dus onontbeerlijk is voor het afleiden van nieuwe modellen. Datzelfde geldt voor het gehalte aan oxiden, die sinds de herziening van de partitiemodellen in 2008 als een van de bodemparameters in de partitiemodellen opgenomen zijn. Daarom is besloten om in de gearchiveerde monsters van het GBAN-bestand de textuur opnieuw te laten bepalen. Het gehalte aan aluminium- en ijzeroxiden is eveneens bepaald, zodat de GBAN-data gebruikt kunnen worden om, in aanvulling op de SEO/RIVM-database (hierna) de partitiemodellen voor nieuwe metalen te kunnen afleiden. Dit is belangrijk, want ofschoon de SEO/RIVM-database al monsters bevat met een grote range aan bodemeigenschappen en metalen, bevat de GBAN juist specifiek veel monsters van de ondergrond daar waar de SEO/RIVM database vooral gebaseerd is op monsters van de bovengrond. Juist vanwege de specifieke toepassing in het kader van de EmissieRegistratie (in diepere bodemlagen tot aan GLG) is het wenselijk om bij de afleiding van de modellen juist data uit de ondergrond toe te voegen, waardoor deze range aan bodemeigenschappen en gehalten aan metalen beter vertegenwoordigd zijn. Dat is door toevoeging van de data in het GBAN-bestand bereikt, ook de bovengrondmonsters uit de GBAN zijn toegevoegd. De analyses van textuur en oxiden zijn in totaal in 485 monsters uitgevoerd, dit is ongeveer 70% van het oorspronkelijke aantal monsters waarop de GBAN-publicatie is gebaseerd. De reden voor dit lagere aantal monsters is dat van het resterende aantal monsters geen of onvoldoende materiaal over was om de analyse aan oxiden en textuur uit te kunnen voeren.

SEO/RIVM-bestand

Dit bestand (Römkens et al., 2004; De Groot et al., 1998; Groenenberg et al., 2012) bevat ongeveer 120 grondmonsters van de belangrijkste bodemtypen (zand, klei, löss, veen) en bevat (voor zover relevant) monsters uit het hele bodemprofiel tot 120 cm -mv. De database bevat zowel monsters van locaties die niet-verontreinigd als verontreinigd zijn. De herkomst van de verontreiniging is daarbij variabel. Soms betreft het gronden waar regionaal sprake is verhoogde gehalten door emissie uit industrie (onder andere de Kempen), deels gronden uit rivieruiterwaarden (afzetting van verontreinigd sediment, onder andere in het dal van de Maas en Geul) en deels gronden die historisch (sinds de Middeleeuwen) belast zijn met afval uit steden (Zuid-Hollands Veenweidegebied). De dataset uit 2004, die is gebruikt om de modellen die nu in de EmissieRegistratie zijn opgenomen af te leiden, bevatte alleen de metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn. Daarbij is het bodemvocht steeds gemeten in extracten verdunde zoutoplossingen, variërend van 0.002 tot 0.01 M CaCl_2 bij verschillende pH-niveaus. In 2012 is voor een deel van deze monsters opnieuw de CaCl_2 -extractie uitgevoerd, waarbij aanvullend aan de vijf eerder gemeten elementen ook het gehalte aan andere metalen is bepaald (o.a. As, Mo, Co, V, Mo, en Se; Groenenberg et al., 2012).

Voor de afleiding van de nieuwe regressiemodellen ten behoeve van de EmissieRegistratie zijn voor de berekening van de opgeloste concentraties aan metalen in het bodemvocht de data uit de twee bronbestanden SEO/RIVM en GBAN gecombineerd. Om de beschikbare data effectief te kunnen gebruiken, zijn alle beschikbare gegevens in één databestand opgenomen. Het samenvoegen van data levert niet altijd een beter of betrouwbaarder model op. Dat heeft te maken met de verdeling van de data wat betreft gehalten en bodemeigenschappen en met systematische verschillen in analyseresultaten tussen laboratoria.

In de analyse wordt daarom onderscheid gemaakt tussen partitierelaties afgeleid van 1) de SEO/RIVM data, 2) de GBAN-data en 3) de gecombineerde set.

Voor details over de analysemethoden wordt verwezen naar de genoemde bronnen. De belangrijkste data in de bestanden zijn via dezelfde methoden gemeten:

- De zuurgraad (pH), de concentratie opgelost koolstof (DOC) en zware metalen in het bodemvocht na extractie met 0.01 M CaCl_2 in een 1:10-verhouding (droge grond : vloeistof op basis van massa : volume).
- De reactieve hoeveelheid metalen in de vaste fase is bepaald in een 1:10-extractie met verdund (0.43 N) salpeterzuur (HNO_3). (*Noot:* nieuwe metingen voor het totaalgehalte zijn daarbij niet uitgevoerd.)
- De hoeveelheid organische stof is bepaald middels gloeiverlies bij 550 graden Celsius.
- De textuur (% klei, < 2 μm) is bepaald met de 'pipet'-methode.
- Aluminium- en ijzeroxiden zijn gemeten via een oxalaat-azijnzuurextractie gelijk aan de methode voor de bepaling van oxalaat extraheerbaar P.

3.1.2 Aanvullende data voor de ruimtelijke schematisering van de kaartbeelden

Voor het maken van de ruimtelijke kaartbeelden van de veertien metalen zijn naast de data die beschreven zijn in par 3.1.1 een aantal databases gebruikt waarin alleen gehalten in de vaste fase van de bodem zijn bepaald (in elk geval het gehalte aan 0.43 N HNO_3 extraheerbare metaal). Een aanvullende voorwaarde voor het kunnen gebruiken van deze data was dat er voor elk punt x- en y-coördinaten aanwezig zijn. Voor zowel de GBAN-data en de SEO/RIVM-data zijn deze beschikbaar, zij het dat voor de GBAN de coördinaten op 500 m zijn afgerond vanwege privacy.

Naast de GBAN- en SEO-RIVM-data zijn de volgende data toegevoegd aan het bestand:

AW2000-bestand

Het AW2000-bestand is in 2004 beschikbaar gekomen (Lamé et al., 2004) en bevat van honderd locaties de gehalten aan alle veertien metalen die in deze studie nodig zijn. Daarbij is steeds een monster uit de bovengrond en de ondergrond genomen. Specifiek voor het AW2000-bestand geldt dat de bovengrond een diepte van 0-10 cm betreft, terwijl de honderd monsters uit de ondergrond afkomstig zijn van de 50-100 cm-laag. De diepte van zowel de bovengrond als die van de ondergrond wijkt daarmee iets af van de data in de GBAN-database, maar de verschillen tussen de gehalten in de 0-10 cm en de 0-20 cm van de bodem zullen in landbouw- en natuurbodems klein zijn. Het interval van 50-100 cm zal in veel gevallen grotendeels bestaan uit het moedermateriaal (C-horizont).

Oorspronkelijk is in het AW2000-project alleen het totaalgehalte bepaald met koningswater, omdat deze data specifiek gebruikt zijn voor de afleiding van de achtergrondwaarden. In het kader van deze studie zijn van alle tweehonderd monsters de gehalten in een 1:10 HNO_3 -extractie bepaald. Deze laatste set is gebruikt bij de validatie van de LMM-data (par. 3.1.3). Daarbij zijn alleen de honderd monsters uit de ondergrond gebruikt, omdat dit onverdachte (schone) locaties betreft. De coördinaten zijn vastgelegd in RDM met een nauwkeurigheid van 1 m.

Maasoever-bestand

Dit bestand (Van Driel et al. 1987) bevat data van de uiterwaarden van de Maas, Roer en Geul verzameld in de periode 1985-1987. Oorspronkelijk zijn in deze monsters alleen totaalgehalten bepaald en in aanvulling daarop zijn in 2010 dezelfde (opgeslagen) monsters gebruikt om de 0.43 N HNO_3 -extractie uit te voeren (pers. com. W. Schuurmans). Vanwege de specifieke ligging in de uiterwaarden (binnendijks) in een beperkt gebied is bij de interpolatie de range van invloed van deze data beperkt gehouden door de straal waarbinnen deze punten meegenomen moeten worden, klein te houden. Op die manier werd voorkomen dat de vaak hogere gehalten die in een deel van deze monsters zijn gemeten de schatting in het buitendijkse gebied beïnvloedden. In totaal bevat deze database 194 monsterpunten voor de metalen As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn. Daarbij zijn de coördinaten in RDM vastgelegd met 5 m nauwkeurigheid.

IB bestand

In het kader van de landelijke inventarisatie van de kwaliteit van landbouwbodems en de daarop verbouwde producten (akkerbouw, mais, gras) is in de periode 1984-1986 een database aangelegd met

monitoringsgegevens van bodem en gewaskwaliteit (Wiersma et al., 1986). Oorspronkelijk is daarbij het metaalgehalten in de bodem bepaald met koningswater (Aqua Regia) en in aanvulling daarop is in 338 bodemonsters een extractie met 0.43 N HNO₃ gedaan (W. Schuurmans, pers. comm.) voor As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn. Het merendeel van de monsterlocaties betreft schone landbouwbodems. Regionaal kunnen (licht) verhoogde gehalten aan onder meer Cd, Cr of Zn voorkomen (onder andere monsters in de Kempen en het Veenweidegebied). In dit bestand zijn de coördinaten oorspronkelijk in graden-minuten vastgelegd (twee decimalen); deze zijn omgerekend naar RDM.

3.1.3 Overige data en toepassingen

De dataset van het project 'Achtergrondwaarden 2000' (AW, Lamé et al., 2004) bevat geen metingen van het bodemvocht in de ondergrond. Daarom zijn specifiek voor de honderd monsters uit de ondergrond van de AW2000 de concentraties in het bodemvocht berekend met de partitiemodellen. Deze geschatte concentraties worden vergeleken met de metingen van het LMM (Landelijk Mest Meetnet) (par. 3.1.3) om te evalueren of de berekendeconcentraties in bodemlagen bij of in contact met het bovenste grondwater plausibele schattingen opleveren.

3.2 Overzicht van de relevante data

In Tabel 3-2 staat een overzicht van de belangrijkste bodemeigenschappen die gebruikt worden voor het afleiden van partitierelaties: pH-CaCl₂, organische stof (SOM), opgelost organisch koolstof (DOC), kleigehalte (lutum), en de aluminium- en ijzeroxiden (Al-ox en Fe-ox), waarbij de som (Al/Fe-ox) gebruikt wordt als maat voor de sorptie aan oxiden. Voor de metingen in het bodemvocht (pH en DOC) staan in Tabel 3-2 ter vergelijking de originele waarden uit de brondatabases (SEO/RIVM) alsook de nieuwe metingen uit 2012 (aangeduid als pH₂₀₁₂ en DOC₂₀₁₂). Daaruit blijkt dat, ofschoon een deel van deze monsters lang bewaard is geweest, de verschillen in de mediane en gemiddelde waarde klein zijn. Alleen de maximumwaarde voor DOC is in de metingen uit 2012 duidelijk hoger dan die in de brondata uit 2004 (SEO) en 1996 (AW). Of dit veroorzaakt is door een verhoogde mobilisatie van dode microbiële biomassa, valt niet te achterhalen. Bij het afleiden van de partitierelaties zijn daarom alle data (voor zover het betreffende metaal is gemeten) uit de verschillende databases gebruikt.

Tabel 3-2 Overzicht van bodemeigenschappen in de datasets gebruikt voor de partitierelaties.

Bepaling		pH _{orig} (0.01 M CaCl ₂)	pH ₂₀₁₂ (0.01 M CaCl ₂)	SOM (%)	DOC _{orig} (mg C L ⁻¹)	DOC ₂₀₁₂ (mg C L ⁻¹)	Klei (% < 2µm)	Al-ox (mmol kg ⁻¹)	Fe-ox (mmol kg ⁻¹)	Al/Fe-ox (mmol kg ⁻¹)
Combi	Min.	2.9	3.2	0.2	2.4	3.3	0.2	0.3	0.8	3.6
	Med.	5.2	5.2	3.3	22.3	25.6	2.0	24.5	23.0	54.5
	Gem.	5.3	5.6	5.0	37.4	51.9	9.3	32.9	43.0	76.0
	Max.	7.5	7.9	73.4	555	245	66.0	258	369	497
GBAN	Min.	2.9	-	0.2	2.4	-	0.7	1.5	0.8	5.4
	Med.	5.2	-	3.2	22.6	-	2.0	24.1	16.9	49.5
	Gem.	5.3	-	4.1	32.5	-	8.5	28.8	38.9	67.8
	Max.	7.4	-	37.8	228	-	66.0	145	319	451
SEO/RIVM	Min.	3.0	3.2	0.2	4.0	3.3	0.2	0.3	2.0	3.6
	Med.	5.1	5.2	3.8	21.1	25.6	5.9	27.7	41.6	78.8
	Gem.	5.3	5.6	8.4	57.9	51.9	12.5	49.9	59.9	109.8
	Max.	7.5	7.9	73.4	555	245	55.0	258	369	497

Voor de algemene bodemeigenschappen pH, organische stof, klei (lutum) en oxiden geldt dat de verdeling van de data in beide brondatabases vergelijkbaar is. Alleen voor organische stof is de maximale waarde in de RIVM/SEO-database hoger (max. 73%) dan die in de GBAN (max. 38%). De combinatie van beide datasets levert daarmee een goed dekkend beeld op van de normale ranges in de gemeten bodemeigenschappen. Voor die metalen waarvoor alleen data in de GBAN- of in de SEO/RIVM- database aanwezig zijn, lijkt de verdeling wat betreft algemene bodemeigenschappen in beide databases voldoende en wijken de databases

niet systematisch van elkaar af. Dat laatste is relevant, omdat de ranges in bodemeigenschappen mede sturend zijn voor de beschikbaarheid van metalen. Verschillen in de verdeling van deze ranges zouden daarmee leiden tot systematische verschillen in partitierelaties voor de metalen, maar dat is niet aan de orde.

In Tabel 3-3 staat een overzicht van de ranges aan de gemeten gehalten in de vaste fase (0.43 N HNO₃) en oplossing (CaCl₂) voor de afzonderlijke databases en voor de gecombineerde database. Niet voor alle elementen zijn metingen in beide bronbestanden aanwezig. Zo is Co niet gemeten in de GBAN, terwijl voor Se en Cr geen data voor CaCl₂ in de GBAN zijn opgenomen. Voor sommige elementen, bijvoorbeeld Co, Mo, Sb of Se is de gemeten range in de concentratie in het bodemvocht beperkt, zowel in de vaste fase (0.43 N HNO₃) alsook in het bodemvocht (0.01 M CaCl₂). Die beperkte range in de gemeten concentratie in het bodemvocht kan gevolgen hebben voor de kwaliteit van de modellen. Het is namelijk vaak zo dat hoe kleiner de range aan meetwaarden (de Y-variabelen in het model) is, des te groter de kans dat een model op basis van regressie deze kleine variatie niet goed kan simuleren; zeker indien dit voorkomt in een grote variatie aan bodems. Dat suggereert in dat geval dat de variatie in bodemeigenschappen niet sturend is voor de (kleine) variatie van de concentratie in het bodemvocht.

Daarbij speelt een rol dat voor de eerdergenoemde elementen een substantieel deel (30-60%) van de gemeten concentratie in de ondergrond (bodemvocht) beneden de rapportagegrens ligt. De variatie in dat bereik speelt daarmee geen rol meer en draagt niet bij aan de verklaarde variantie van het model. Uiteraard beperkt dit de range van toepassing tot, in de meeste gevallen, bodems met een laag gehalte in de vaste fase. Dit aspect zal bij de discussie van de modellen apart besproken worden.

Tabel 3-3 Ranges van de gehalten aan metalen (in 0.43 N HNO₃ in mg kg⁻¹) en concentratie in bodemvocht (0.01 M CaCl₂ in µg L⁻¹) voor de hele dataset en de afzonderlijke databases.

		Barium - Ba		Cadmium - Cd		Kobalt - Co		Chroom - Cr	
		HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂
Combi	Minimum	<0.01	0.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Mediaan	6.1	40.5	0.1	0.6	0.7	3.0	0.6	0.6
	Gemiddelde	20.8	85.5	0.3	7.0	1.3	5.4	1.0	1.0
	Maximum	263	719	17.4	770	6.7	36.9	43.4	29.6
GBAN	Minimum	0.1	0.2	<0.01	0.1	-	-	<0.01	0.1
	Mediaan	5.6	40.5	0.1	0.4	-	-	0.6	0.6
	Gemiddelde	15.5	85.5	0.1	1.5	-	-	0.8	0.7
	Maximum	246	719	5.1	39.0	-	-	14.7	5.6
SEO/RIVM	Minimum	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Mediaan	24.0	-	0.2	2.6	0.7	3.0	0.8	1.5
	Gemiddelde	42.5	-	1.0	29.8	1.3	5.4	1.8	2.5
	Maximum	263	-	17.4	770	6.7	36.9	43.4	29.6

		Koper - Cu		Molybdeen - Mo		Nikkel - Ni		Lood - Pb		Antimoon - Sb	
		HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂
Combi	Minimum	<0.01	0.7	<0.01	<0.01	<0.01	0.4	<0.01	<0.01	0.0	0.0
	Mediaan	2.0	2.9	7.0	1.7	0.6	4.0	7.6	0.4	12.2	0.3
	Gemiddelde	5.2	7.1	21.0	3.9	1.8	12.2	23.3	28.5	19.9	0.6
	Maximum	251	217	1159	59.5	17.7	999	1459	6536	290	20.1
GBAN	Minimum	<0.01	1.3	2.0	0.1	<0.01	1.0	<0.01	0.2	0.5	0.0
	Mediaan	1.5	2.6	9.5	1.9	0.5	4.0	6.4	0.4	16.3	0.3
	Gemiddelde	3.8	5.3	24.4	4.0	1.5	6.7	10.0	6.4	24.3	0.4
	Maximum	39.0	44.9	1159	59.5	13.8	74.0	141	722	290	20.1
SEO/RIVM	Minimum	0.1	0.7	<0.01	<0.01	<0.01	0.4	0.1	-0.2	0.0	0.3
	Mediaan	4.7	8.1	<0.01	0.8	1.2	12.1	18.8	1.2	0.0	1.6
	Gemiddelde	10.9	14.6	<0.01	1.4	2.9	32.9	79.1	121	0.1	1.9
	Maximum	251	217	0.2	7.3	17.7	999	1459	6536	2.2	5.9

Tabel 3-3 Vervolg. Ranges van de gehalten aan metalen (in 0.43 N HNO₃ in mg kg⁻¹) en concentratie in bodemvocht (0.01 M CaCl₂ in µg L⁻¹) voor de hele dataset en de afzonderlijke databases.

		Seleen – Se		Uranium – U		Vanadium – V		Zink - Zn	
		HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂	HNO ₃	CaCl ₂
Combi	Minimum	<0.01	0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1
	Mediaan	0.1	0.9	0.1	0.1	2.8	19.0	5.3	25.5
	Gemiddelde	0.1	1.2	0.1	0.1	4.3	17.2	58.7	701
	Maximum	0.4	6.0	3.0	3.5	31.9	56.5	8005	103473
GBAN	Minimum	0.1	-	<0.01	<0.01	<0.01	10.5	<0.01	0.1
	Mediaan	0.1	-	0.1	0.1	2.8	19.0	4.2	14.9
	Gemiddelde	0.1	-	0.1	0.1	4.1	19.2	9.6	74.2
	Maximum	0.3	-	3.0	3.5	28.0	56.5	275	792
SEO/RIVM	Minimum	<0.01	0.1	-	-	0.1	<0.01	0.1	8.2
	Mediaan	0.1	0.9	-	-	2.8	1.5	18.0	161
	Gemiddelde	0.1	1.2	-	-	4.9	3.6	264	3293
	Maximum	0.4	6.0	-	-	31.9	23.2	8005	103473

In eerste instantie zijn bij het afleiden van de partitiemodellen drie varianten getest, waarbij voor elk metaal voor beide bronbestanden en het gecombineerde bestand drie aparte modellen zijn afgeleid. Daarna is geëvalueerd welke van deze drie het beste model opleverde aan de hand van de statistische parameters van het afgeleide model (Qu et al., 2021). Uiteindelijk is voor de meerderheid van de metalen het gecombineerde bestand gebruikt (uiteraard voor die metalen die in beide bestanden gemeten zijn). In Hoofdstuk 4 wordt hier nader op ingegaan.

3.3 Data gebruikt voor de ruimtelijke kaartbeelden

Tabel 3-4 geeft een overzicht van de ranges aan gehalten van de metalen uit de databases die zijn gebruikt voor het maken van de kaartbeelden van metaalgehalten in de boven- en ondergrond. Daarbij is onderscheid gemaakt tussen de data van de bovengrond en die van de ondergrond. Ook zijn de vijf bronbestanden (Maas, IB, SEO/RIVM, GBAN en AW2000) onderscheiden. Voor de GBAN en SEO/RIVM-data geldt dat de ranges kunnen afwijken van die in Tabel 3-3, omdat voor de landelijke kaartbeelden alle data met HNO₃-metingen gebruikt worden, terwijl in Tabel 3-3 alleen die data zijn opgenomen waarvoor zowel vaste fasegegevens (0.43 N HNO₃, bodemeigenschappen) als bodemvochtdata beschikbaar zijn. Voor het opstellen van de landelijke kaartbeelden zijn daarmee in totaal 1012 meetpunten beschikbaar. Niet alle metalen zijn in alle monsters gemeten. Het aantal punten per metaal varieert van 164 voor Co tot 1011 voor Zn, Pb, Ni en Cu voor de bovengrond. De kaartbeelden van de bovengrond worden uiteindelijk gebruikt voor de schematisering van de metaalgehalten in de cellen. Het kaartbeeld is opgebouwd uit cellen van 250 x 250 m en voor elke onderscheiden regionale eenheid worden alle tot die eenheid behorende cellen samengenomen en dient de mediane waarde van een metaalgehalte van alle cellen als de waarde voor het bodemprofiel (voor de bovengrond). Voor de ondergrond zijn eveneens kaartbeelden gemaakt op basis van de beschikbare data (in totaal 451 monsters, Tabel 3-4). Voor de ondergrond zijn de data uit de GBAN, een deel van de monsters uit het SEO/RIVM-bestand en de 100 monsters uit het AW2000-bestand samengevoegd. Het aantal monsters per element varieert in de ondergrond tussen 146 voor Co en 451 voor onder andere Zn. Vooralsnog worden de kaartbeelden niet gebruikt om waarden toe te kennen aan het bodemprofiel. In Hoofdstuk 6 staat beschreven hoe de metaalgehalten met de diepte tot aan GLG berekend worden.

Tabel 3-4 Overzicht van de gehalten aan metalen in 0.43 N HNO₃ die zijn gebruikt voor het maken van de landelijke kaartbeelden van de boven- en de ondergrond (data in mg kg⁻¹ ds).

Bovengrond	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo
Minimum	0,02	0,04	<0,01	0,01	0,01	0,04	<0,01
Mediaan	1,9	10,8	0,28	0,82	1,4	7,3	0,02
Maximum	36,6	263	15,5	6,7	130	139	1,0
Aantal	984	481	1007	164	1009	1011	477
	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Minimum	0,01	0,02	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,05
Mediaan	2,9	17,4	0,03	0,08	0,16	6,3	20,1
Maximum	28,9	866	0,33	1,3	3,2	79,4	3229
Aantal	1010	1011	476	481	417	481	1011
Ondergrond	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo
Minimum	0,01	0,09	<0,01	0,01	0,02	0,03	<0,01
Mediaan	0,34	5,0	0,03	0,53	0,48	0,82	0,01
Maximum	21,6	291	8,6	3,8	4,1	27,6	1,2
Aantal	427	451	449	146	451	451	419
	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Minimum	0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Mediaan	0,49	1,8	0,01	0,08	0,06	1,3	2,1
Maximum	16,9	1343	0,42	0,35	3,1	30,7	3391
Aantal	450	451	449	450	404	451	451

4 Partitierelaties voor zware metalen

Nadat de mogelijkheden om voor de 'nieuwe' zware metalen de concentraties in het bodemvocht te voorspellen zijn geïnventariseerd, is besloten tot het afleiden van nieuwe omwisselingsconstanten voor Freundlich-partitierelaties (par. 4.3). Bij de vorige update van de rekenwijze voor de EmissieRegistratie is onder meer een aangepast Freundlich-model afgeleid. Omdat een betere voorspelling van concentraties in de bodem wordt verwacht wanneer de omwisselingsconstante K_f wordt berekend door de som van de reactieve oppervlakken op lineaire schaal als invoer mee te nemen (Bonten en Groenenberg, 2008), zijn aanvullende analyses uitgevoerd (Hoofdstuk 3). De resulterende beschikbare dataset (SEO, AW2000 en GBAN) wordt gebruikt om voor alle metalen nieuwe Freundlich-partitierelaties af te leiden.

Een uitvoerige analyse van de performance van deze herziene modellen leert dat niet op voorhand geldt dat dit aangepaste Freundlich-model voor alle metalen beter werkt. Mede daarom zijn in de nieuwe modelschematisering twee modelconcepten opgenomen; naast de aangepaste Freundlich-modellen en bijbehorende coëfficiënten is voor elk metaal het klassieke Freundlich-model met bijbehorende coëfficiënten opgenomen. Een uitvoerigere analyse van de kwaliteit van de modellen en de keuze van het beste model per metaal is in een aparte rapportage opgenomen (Qu et al., 2021)

4.1 Inventarisatie partitiemodellen

Partitierelaties waren voor de ER-emissieberekeningen beschikbaar voor Cd, Cu, Ni, Pb en Zn. Voor de nieuwe metalen As, Ba, Co, Cr, Mo, Sb en V zijn uit SEO afgeleide partitierelaties beschikbaar (Groenenberg et al., 2012), waarbij de reactieve oppervlakken als som van de log getransformeerde waarden opgenomen zijn (verder aangeduid als het 'aangepast Freundlich-model'). Voor de metalen Cr en V was de range in concentraties voor het afleiden van de relaties erg beperkt, waardoor voor deze elementen minder goede relaties beschikbaar zijn. Voor deze elementen is een getoetste mechanistische modellering beschikbaar die gebruikt kan worden voor het genereren van data waarop empirische relaties afgeleid kunnen worden. Voor U bleken nog geen partitierelaties beschikbaar. Deze kunnen worden afgeleid op basis van de data van de GBAN en kunnen eventueel worden uitgebreid met beschikbare mechanistische modellen die nog niet zijn getoetst aan bodemdata.

De mechanistische modellen vormen een alternatieve benadering voor de door de EmissieRegistratie gewenste elementen. Deze modellen berekenen, binnen de range van bodemeigenschappen die gebruikt zijn voor het afleiden van de empirische partitiemodellen (Groenenberg et al., 2012), de concentraties in het bodemvocht op basis van het reactieve metaalgehalte, de reactieve oppervlakken in de bodem (OS, klei, oxiden) en de pH met een vergelijkbare voorspellende waarde als de partitiemodellen. Mechanistische modellen vragen voor een aantal metalen meer invoerdata, zoals fosfaat (PO_4) en opgelost organische koolstof (DOC) voor oxy-anionen (As, Mo, Se en V) en sulfaat (SO_4) voor Ba. Zonder gemeten inputwaarden voor deze parameters blijken de mechanistische modellen minder goed te werken dan partitierelaties.

Uit de mechanistische modellering blijkt dat klei voor een klein deel bijdraagt aan de totale adsorptie. Voor veel metalen (onder andere Cd en Cu) is vooral de combinatie van organische stof en pH cruciaal. Voor een aantal metalen leidt juist het gehalte aan oxiden (Al/Fe-ox) tot significant betere modellen, met name voor oxy-anionen (As, Mo, Se, Sb, V). Daarom is de parameter Al/Fe-ox waar nodig gemeten in de aanvullende bepalingen, zodat deze nu voor alle bestanden voorhanden is. Omdat voor de meeste metalen uiteindelijk de interactie tussen de hier benoemde bodemeigenschappen cruciaal is, worden bij de afleiding van de nieuwe modellen alle bodemeigenschappen (i.e. oxiden, organische stof pH én klei) gebruikt.

Op basis van reken-technische aspecten en vanwege de extra benodigde invoergegevens voor de mechanistische modellen wordt, net zoals tot nu toe voor de emissieberekeningen voor de EmissieRegistratie is gedaan, gebruikgemaakt van empirische partitiemodellen. De nieuwe partitierelaties worden voor alle

metalen op dezelfde wijze afgeleid als de relaties die nu in de EmissieRegistratie gebruikt worden (Bonten en Groenenberg, 2008).

4.2 Verkenning partitierelaties voor de 'nieuwe' metalen

In deze paragraaf staan de resultaten van de eerder uitgevoerde evaluatie van de mogelijke kwaliteit van de partitierelaties voor nieuwe metalen. Dit dient om na te gaan of een regressiemodel voor deze metalen betrouwbare schattingen oplevert van de concentraties in het bodemvocht. Deze analyse gebruikt een deelselectie van de dataset. De data in de tabellen in deze paragraaf (4.2) dienen als tussenresultaat. In Paragraaf 4.5 wordt de analyse uitgewerkt voor de complete dataset. In Tabel 4-6 staan de modelcoëfficiënten zoals die toegepast worden bij de berekeningen voor de EmissieRegistratie.

In eerste instantie is verkend of het mogelijk is met de SEO-RIVM-dataset bruikbare partitiemodellen af te leiden voor de 'nieuwe' elementen As, Ba, Cr, Mo, Sb, Se en V (Groenenberg et al., 2012). De concentraties in oplossing zijn daarbij via lineaire regressie gerelateerd aan het reactieve metaalgehalte in de bodem en de bodemeigenschappen pH, organischestofgehalte (% OS), kleigehalte (% klei), oxalaat extraheerbaar aluminium- en ijzergehalte (Al/Fe-ox in mmol/kg) en opgelost organische koolstof (DOC, mg/L) volgens de vergelijking

$$^{10}\log[\text{Concentratie}] = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot ^{10}\log[\text{Metaal-bodem}_{\text{reactief}}] + \alpha_2 \cdot ^{10}\log[\text{SOM}] + \alpha_3 \cdot ^{10}\log[\text{klei}] + \alpha_4 \cdot ^{10}\log[\text{Al/Fe-ox}] + \alpha_5 \cdot ^{10}\log[\text{DOC}] + \alpha_6 \cdot [\text{pH}_{\text{CaCl}_2}] \quad [1]$$

Bij het afleiden van deze relaties zijn alleen statistisch significante parameters in de modellen meegenomen (Tabel 4-1). De concentratie DOC is in veel gevallen niet gemeten, maar kan empirisch worden geschat uit organische stof en pH. Omdat deze schattingsmethode niet in alle bodems even goed werkt, wordt bij gebruik van deze schatter een bepaalde mate van ruis (onzekerheid) geïntroduceerd.

Tabel 4-1 Range in gemeten totale (Aqua Regia) en reactieve elementgehalten (0.43 N HNO₃) in de bodem (beide in mg kg⁻¹) van de dataset van Groenenberg et al. (2012).

Metaal	Totaalgehalte (AR)			Reactief gehalte (0.43 HNO ₃)		
	Min	Mediaan	Max	Min	mediaan	Max
As	0.59	7.6	26.9	0.01	0.34	6.32
Ba	4.51	54.6	332	0.54	26.9	239
Cr	2.56	16.6	59.8	0.05	0.72	3.68
Mo	0.02	0.3	2.27	0.01	0.01	0.05
Sb	0.01	0.25	3.19	0.01	0.03	0.42
Se	0.03	0.37	1.93	0.01	0.09	0.27
U	-	-	-	-	-	-
V	0.1	31.3	89.4	0.06	2.66	30.7

In Tabel 4-2 staan de bijbehorende verklaarde variantie en de fout in de voorspelde waarde (RMSE). Deze zijn vergelijkbaar met die van de 'standaard' elementen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn).

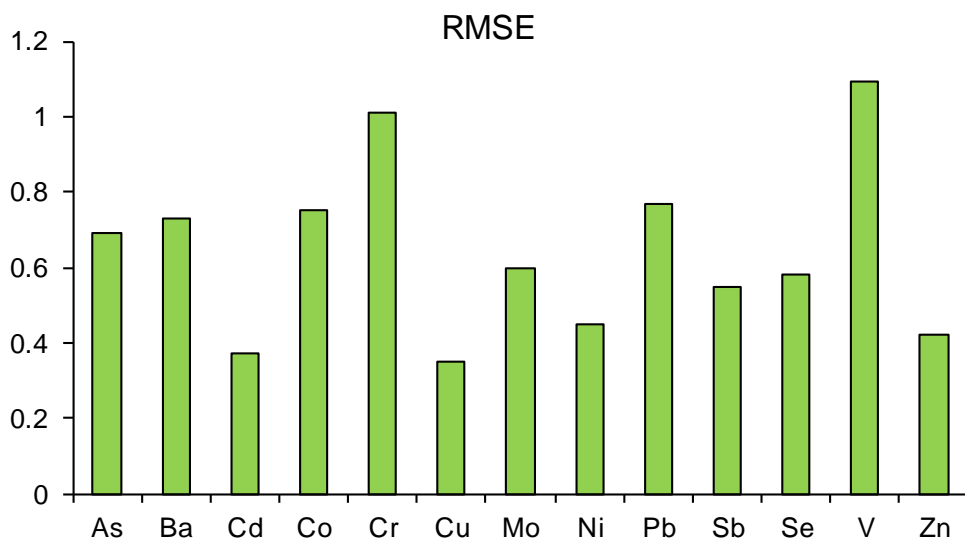
Opvallend zijn de relatief lage coëfficiënten voor de reactieve gehalten (Q) in het model. Dit is mogelijk het gevolg van de beperkte range in de reactieve gehalten (Cr, Mo, Sb, Se) in de dataset en/of de mogelijk beperkte geschiktheid van 0.43 M HNO₃-extracties om het reactieve gehalte te bepalen van elementen die voorkomen als oxy-anionen (As, Mo, Sb, V, Se) en die sterk binden aan aluminium- en ijzeroxiden (Groenenberg et al., 2017). Vanwege de beperkte databeschikbaarheid bestaan voornamelijk weinig alternatieven voor het gebruik van de HNO₃-extractie om de geadsorbeerde hoeveelheid oxy-anionen te bepalen en zijn de vergelijkingen afgeleid op basis van 0.43 M HNO₃.

Tabel 4-2 Model coëfficiënten partitiemodellen 'nieuwe metalen' en verklaarde variantie (R^2_{adj}) en de root mean square error (RMSE).

Metaal	Modelcoëfficiënten regressievergelijking (cf verg. [1])							R^2_{adj}	RMSE
	α_0	α_1 (Q-react)	α_2 (SOM)	α_3 (Clay)	α_4 (Al/Fe)	α_5 (DOC)	α_6 (pH)		
As	-4.64	0.59	-	-	-0.72	0.91	-	0.72	0.35
Ba	-2.16	0.71	-	-0.30	-	-	-0.15	0.67	0.35
Cr	-5.64	0.32	-	-	-0.24	0.49	-0.15	0.76	0.18
Mo	-8.78	0.36	1.54	-0.52	-0.98	-	0.64	0.63	0.38
Sb	-6.43	0.20	-	-	-0.29	0.33	-	0.62	0.18
Se	-8.56	0.11	-	-	-	0.57	0.07	0.69	0.20
V	-2.67	0.98	-	-0.64	-1.06	1.24	-	0.71	0.43

De concentraties van de oxy-anionen arseen (As) en molybdeen (Mo) zijn volgens de partitiemodellen sterk gecorreleerd met opgelost organisch koolstof (DOC). Het is de vraag of dit mechanistisch te verklaren is met competitie tussen DOC en oxy-anionen bij adsorptie aan Al/Fe-oxiden of het gevolg is van een vergelijkbaar partitiegedrag van DOC en oxy-anionen. Opmerkelijk is dat de partitierelatie voor Cr vooral Al/Fe-ox als verklarende variabele heeft en niet organische stof, terwijl Cr (III) volgens de mechanistische modellering gebonden is aan organische stof en dat bekend is dat de mechanistische modellering voor Cr duidelijk betere voorspellingen geeft wanneer organische stof wordt meegenomen. Bij de keuze van de uiteindelijke modellen is er daarom deels voor gekozen alle parameters voor alle metalen mee te nemen ongeacht de significantie (Tabel 4-6).

Deze met de SEO-data afgeleide partitievergelijkingen zijn geëvalueerd met onafhankelijke data (data die niet gebruikt zijn voor het afleiden van de partitie modellen). Voor chroom (Cr) en vanadium (V) worden bij de validatie van de partitievergelijkingen hoge RMSE-waarden gevonden. Dit lijkt het gevolg van de relatief kleine range in gehalten die in de dataset aanwezig zijn. Voor Ba is naast adsorptie ook precipitatie een belangrijk proces dat (een deel) van de variatie in de gemeten gehalten kan verklaren, bijvoorbeeld in bodems waar veel sulfaat in de bodem(oplossing) voorkomt (o.a. enkele veengronden). In de partitierelatie wordt geen rekening gehouden met precipitatie.



Figuur 4-1 Resultaten (RMSE) van de evaluatie van de met de SEO-data afgeleide partitiemodellen voor metalen aan de hand van onafhankelijke data (Groenenberg et al., 2017).

Wanneer de modellen worden gebruikt om met onafhankelijke bodemdata (data niet gebruikt voor de afleiding van het model) concentraties in de bodemoplossing te berekenen en die gemodelleerde concentraties vervolgens vergelijken met gemeten concentraties (van diezelfde monsters), dan blijkt dat de

gemiddelde fout in de voorspelling (uitgedrukt als de RMSE, Figuur 4-1) voor de nieuwe metalen te variëren tussen 0.6 voor Mo, Sb en Se tot ongeveer 1 voor Cr en V. Een waarde van 1 betekent dat de berekende concentratie een factor 10 (op lineaire schaal) kan afwijken van de gemeten waarde. De RMSE voor de nieuwe metalen is daarmee in het algemeen duidelijk groter dan de RMSE voor de data waarmee de partitierelaties zijn afgeleid. De modellen voor de nieuwe metalen afgeleid op basis van alleen de SEO-data blijken minder robuust dan die voor de elementen die tot nu toe in de EmissieRegistratie zijn opgenomen en kunnen leiden tot een grotere onzekerheid in de voorspelling.

Conclusie van de voorlopige analyse voor de afleiding van modellen voor nieuwe metalen

De voorlopige analyses tonen daarmee aan dat voor de meeste 'nieuwe' metalen (As, Ba, Cr, Mo, Sb, Se, V) partitierelaties van voldoende kwaliteit (op basis van de brondata) kunnen worden afgeleid. Validatie met onafhankelijke data laat zien dat de modelfout groot kan zijn (RMSE van 0.6 tot 1 voor onder andere V en Cr). Het uitbreiden van de dataset met data van de GBAN is nodig om na te gaan of op basis van deze meer uitgebreide dataset betere modellen afgeleid kunnen worden en of deze in staat zijn de gemeten concentraties in het (lage) concentratietraject te simuleren. Ten tweede is nog onduidelijk of het afleiden van een aangepast Freundlich-model voor deze metalen leidt tot een verbetering van de modelkwaliteit. Voor alle nieuwe (en al eerder in de EmissieRegistratie opgenomen metalen) zijn daarom zowel een klassiek als aangepast Freundlich-model afgeleid. Deze zijn vervolgens beoordeeld met behulp van criteria op kwaliteit, robuustheid en toepasbaarheid in het kader van de EmissieRegistratie.

Andere alternatieven, zoals het genereren van een dataset met het mechanistische model voor de afleiding van een regressiemodel of het gebruik van of een vaste concentratie per bodemtype, worden hier niet verder uitgewerkt.

4.3 Nieuwe partitierelaties voor alle metalen

4.3.1 Achtergronden bij de afleiding van nieuwe partitierelaties

De via aanvullende analyses uitgebreide datasets SEO-RIVM en GBAN worden gebruikt om voor alle metalen partitierelaties af te leiden.

Daarbij is bij de afleiding van de modellen voor partitie een Freundlich-type vergelijking gebruikt. De klassieke Freundlich-vergelijking in zijn oorspronkelijke vorm berekent de geadsorbeerde hoeveelheid metaal (Q_{met}) als functie van de metaalconcentratie in het bodemvocht (C_{met}).

$$Q_{\text{met}} = Kf * C_{\text{met}}^n \quad [2]$$

Na logtransformatie kan deze vergelijking omgeschreven worden om de concentratie (in $\mu\text{g L}^{-1}$) als functie van de geadsorbeerde hoeveelheid (het gehalte) in de bodem (in mg kg^{-1}) te berekenen volgens:

$$\text{Log}(C_{\text{met-CaCl}_2}) = \{\text{log}(Q_{\text{met-HNO}_3}) - \text{log } Kf\}/n \quad [3]$$

Daarbij geldt de gemeten concentratie in een 0.01 M CaCl_2 -extract als maat voor de concentratie ($C_{\text{met-CaCl}_2}$) en de hoeveelheid extraheerbaar metaal in verdund salpeterzuur (0.43 N HNO_3) als maat voor de geadsorbeerde hoeveelheid of gehalte ($Q_{\text{met-HNO}_3}$).

Om dit model voor verschillende bodemtypen met een range in bodemeigenschappen te gebruiken, kan de Kf worden uitgedrukt als functie van bodemeigenschappen volgens:

$$\text{Log}(Kf) = \text{Intercept} + a * \text{pH} + b * \text{log } (\text{OS}) + c * \text{log } (\text{klei}) + d * \text{log } (\text{Fe/Al}_{\text{ox}}) + e * \text{log } (\text{DOC}) \quad [4]$$

met daarin OS en klei uitgedrukt in %, Fe/Al-ox in mmol kg^{-1} , DOC in $\text{mg koolstof L}^{-1}$, en pH als pH- CaCl_2 . Dit is het klassieke Freundlich-model, verder aangeduid als 'klassiek'.

Daarbij worden de coëfficiënten afgeleid middels meervoudige lineaire regressie voor elk van de gebruikte bodemeigenschappen. Dit model geeft voor de meerderheid van bovengronden waarvan de gehalten aan organische stof (OS), oxiden, opgelost organische koolstof (DOC) en klei in de normale range liggen een goede fit voor de onderzochte metalen. Bij toepassen van dit model voor de ondergrond met daarin lage tot zeer lage gehalten aan de genoemde bodemeigenschappen, kan door de logaritmische transformatie én door vermenigvuldiging van de bodemfactoren klei, oxiden en organische stof een afwijkende berekening van het gehalte in bodemvocht ontstaan. Zeker bij lage gehalten aan organische stof en in tweede instantie klei (zoals in ondergrondmonsters) kon dit leiden tot zeer afwijkende log[Kf]waarden.

Dit effect kan geminimaliseerd worden door een aangepaste Freundlich-vergelijking af te leiden, waarbij de Kf wordt gedefinieerd volgens (Bonten en Groenenberg, 2008):

$$\text{Log}(Kf) = \log[b' * OS + c' * \text{klei} + d' * (Fe/Al\text{-}ox)] + a' * pH + e' * \log(DOC) \quad [5]$$

met OS en klei uitgedrukt in %, DOC in mg C L⁻¹, pH als pH-CaCl₂ en Fe/Al-ox in mmol kg⁻¹ gemeten met een ammonium-oxalaatextractie (zoals ook toegepast voor de bepaling van P-ox).

Dit gemodificeerde Freundlich-model wordt verder het 'aangepaste' Freundlich-model genoemd.

Voor een aantal metalen zijn eerder coëfficiënten voor deze aangepaste Freundlich-vergelijking via een optimalisatieprocedure afgeleid (Bonten en Groenenberg, 2008). Voor een aantal coëfficiënten werd een heel kleine waarde of zelfs de waarde nul voor een coëfficiënt berekend, wat suggereert dat de bijbehorende parameter een kleine dan wel geen bijdrage levert aan de sorptie voor dat metaal. Uit een gevoeligheidsanalyse bleek dat het effect van bijvoorbeeld oxiden op de sorptie klein, maar relevant is, en reden om alle parameters en coëfficiënten in de modellen mee te nemen. Uitzondering vormden de oxiden voor nikkel, waarvoor de bijdrage aan de verklaarde variantie van de concentratie niet aantoonbaar was. Gebruik van dit model leidde, vergeleken met het klassieke Freundlich-model, onder meer in gronden met lage organischestofgehalten in de ondergrond tot lagere berekende concentraties in oplossing voor de meeste metalen. In gronden met hoge organischestofgehalten bleken de verschillen klein.

4.3.2 Resultaten voor de afleiding van de modelcoëfficiënten voor de partitierelaties

De data van de SEO-RIVM en GBAN zijn gebruikt om voor de bestaande (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) als de 'nieuwe' (As, Ba, Cr, Se, Sb, V, U, Mo en Co) metalen modellen af te leiden. Op voorhand is niet evident welk type model daarbij beter werkt en daarom is voor elk metaal een aangepast Freundlich- en een klassiek Freundlich-model afgeleid. Voor negen metalen zijn daarbij data beschikbaar in zowel de GBAN-database als de SEO/RIVM-database (Tabel 4-3). Voor die negen metalen is met behulp van elke subset (SEO/RIVM of GBAN) én op basis van de gecombineerde dataset (SEO/RIVM en GBAN) een model afgeleid. Dat resulteert voor negen metalen in zes modellen per metaal (drie brondatabases en twee modeltypen) en voor de overige vijf in twee modeltypen.

Vervolgens zijn beide modellen zowel toegepast op de gebruikte brondata zelf (voor beoordelen van de modelfit) en op de gecombineerde set van alle data (SEO-RIVM en GBAN). Voor elk metaal en beide modellen is steeds dezelfde combinatie van bodemparameters meegenomen. Anders dan in de eerdere berekeningen van de uitspoeling van zware metalen zijn de ijzer- en aluminiumoxiden nu ook gebruikt in de klassieke Freundlich-modellen. Voor sommige metalen blijkt dan steeds dezelfde brondata het beste te werken (voor Cd bijv. heeft het aangepaste model op basis van de GBAN-data de hoogste modelfit (R²) voor de brondata, idem wanneer toegepast op de gecombineerde dataset), soms wisselt dit. Uiteraard geldt voor die metalen waarvoor slechts één bestand voorhanden is, er geen R² voor de modelfit op de gecombineerde database is. In Tabel 4-3 is de verklaarde variantie weergegeven voor de modelfit alsook voor de fit op alle data (aangeduid als R²-alle data).

Tabel 4-3 Overzicht van beschikbare data per metaal en verklaarde variantie (R²) voor de modelfit en voor toepassing op alle data.

Data beschikbaarheid				R ² (brondata/alle data)		Optimaal model op basis van brondata en modeltype	
Metaal		GBAN	SEO/RIVM	GBAN	SEO/RIVM	Brondata	Modeltype
Antimoon	Sb	x	x	0.27/0.12	0.66/0.21	Combi	Klassiek
Arseen	As	-	x	0.49	0.43	SEO/RIVM	Aangepast
Barium	Ba	x	x	0.71/0.45	0.67/0.61	SEO/RIVM	Aangepast
Cadmium	Cd	x	x	0.70/0.68	0.79/0.51	Combi	Aangepast
Chroom	Cr	x	x	0.58/0.51	0.77/0.56	Combi	Klassiek
Kobalt	Co	-	x	0.39	0.73	SEO/RIVM	Klassiek
Koper	Cu	x	x	0.73/0.70	0.81/0.72	SEO/RIVM	Aangepast
Lood	Pb	x	x	0.92/0.92	0.55/0.29	SEO/RIVM	Aangepast
Molybdeen	Mo	x	x	ns/0.21	ns/0.70	Combi	Klassiek
Nikkel	Ni	x	x	0.82/0.01	0.65/0.21	Combi	Klassiek
Seleen	Se	-	x	0.01	0.63	SEO/RIVM	Klassiek
Uranium	U	x	-	0.53	0.35	GBAN	Klassiek
Vanadium	V	-	x	0.22	0.66	SEO/RIVM	Klassiek
Zink	Zn	x	x	0.62/0.64	0.86/0.84	Combi	Klassiek

In Tabel 4-4 staan de uiteindelijk afgeleide coëfficiënten van het klassieke Freundlich-model. Daarbij wordt de concentratie berekend als:

$$\text{Log}(C) = \text{Intercept} + a \cdot \log(\text{Fe/Al-ox}) + b \cdot \log(\text{klei}) + c \cdot \log(\text{OS}) + d \cdot \text{pH} + e \cdot \log(\text{DOC}) + n \cdot \log(Q) \quad [6]$$

De getalswaarde van deze coëfficiënten kan direct middels meervoudige lineaire regressie afgeleid worden (na log transformatie van de data).

Tabel 4-4 Modelcoëfficiënten van het klassieke Freundlich-model volgens verg. [6].

Regressie coëfficiënten cf verg. X								
		Intercept	A	b	c	d	E	n
Metaal	Parameter	-	Fe/Al-ox	klei	OS	pH	DOC	Q
Arseen	As	1,04	-0,69	-0,10	0,31	-0,06	0,51	0,65
Barium	Ba	2,12	-0,10	-0,38	-0,33	-0,14	0,30	0,88
Cadmium	Cd	3,46	-0,11	-0,05	-0,32	-0,40	0,02	0,91
Kobalt	Co	4,47	0,00	-0,13	-0,41	-0,76	0,30	1,00
Chroom	Cr	0,34	-0,28	0,18	-0,03	-0,13	0,45	0,25
Koper	Cu	0,49	-0,27	0,01	-0,76	-0,07	0,87	0,80
Molybdeen	Mo	0,06	-0,02	0,46	-0,21	0,15	-0,48	0,12
Nikkel	Ni	2,53	-0,04	0,12	-0,37	-0,37	0,28	0,60
Lood	Pb	3,79	-0,78	-0,25	-0,47	-0,69	0,61	1,01
Antimoon	Sb	0,09	-0,24	0,09	0,49	0,03	0,12	0,46
Seleen	Se	-1,68	0,32	-0,09	-0,18	0,08	0,59	0,09
Uranium	U	-0,44	-0,09	0,15	-0,52	-0,12	0,52	0,55
Vanadium	V	0,99	-1,01	-0,64	-0,55	-0,10	1,28	1,40
Zink	Zn	4,44	0,04	-0,28	-0,19	-0,68	-0,04	1,13

Ofschoon de coëfficiënten voor het klassieke Freundlich-model geen mechanistische betekenis per se hebben, blijkt de meerderheid van de coëfficiënten in Tabel 4-4 'logisch' zijn. Zo is de coëfficiënt voor DOC veelal positief, terwijl die van pH, organische stof en oxiden overwegend negatief zijn. Dat duidt erop dat meer DOC in oplossing correspondeert met hogere concentraties in de bodemoplossing. Een negatieve coëfficiënt voor pH, oxiden en organische stof wijst op adsorptie indien de pH toeneemt of er meer oxiden en organische stof in de bodem aanwezig zijn. Klei heeft een wisselend teken met een negatieve coëfficiënt voor acht metalen (As, Ba, Cd, Co, Pb, Se, V en Zn) en een positieve voor de andere zes (Cr, Cu, Mo, Ni, Sb en

U). Omdat klei mechanistisch gezien bijdraagt aan de sorptiecapaciteit van de bodem, is een negatieve coëfficiënt wellicht 'logisch'. Wat een rol speelt bij regressiemodellen is dat interactie tussen parameters (bijvoorbeeld klei en oxiden in dit geval) kan leiden tot een afwijkende coëfficiënt. Interactie kan leiden tot een omkering van de coëfficiënt zoals voor klei voor sommige metalen is te zien, maar kan ook leiden tot een versterking van de getalswaarde. Dat is onder andere het geval voor organische stof en DOC. Organische stof draagt bij aan adsorptie (negatieve coëfficiënt), terwijl DOC juist metalen mobiliseert (positieve coëfficiënt met uitzondering van Mo en, in heel kleine mate, Zn). Een aanvullende analyse (Qu et al., 2021) laat zien dat wanneer DOC niet wordt meegenomen als verklarende variabele, de verklaarde variantie voor een aantal metalen (o.a. Cd) niet veel lager wordt, en dat daardoor de getalswaarde van de coëfficiënt van organische stof kleiner wordt doordat er niet meer gecompenseerd wordt voor het mobiliserende effect van DOC. Deels komt dit doordat organische stof en DOC zelf onderling sterk gecorreleerd zijn. Procesmatig werken beide parameters op verschillende wijze en daarom is er hier voor gekozen om ze toch beide op te nemen als verklarende variabele. Bovendien is de significantie van zowel organische stof als DOC in de klassieke regressiemodellen hoog.

4.3.3 Schatten van DOC in de modelsimulaties

Omdat de modellen DOC als variabele gebruiken, moet er uiteindelijk voor elke bodemeenheid en onderscheiden laag daarin een waarde voor DOC gegenereerd worden. DOC wordt niet standaard gemeten en dient daarom geschat te worden. Een analyse uit 2004 (Römkens et al.) toonde daarbij aan dat de hoeveelheid DOC in het bodemvocht of extract goed geschat kan worden met behulp van organische stof en pH-CaCl₂:

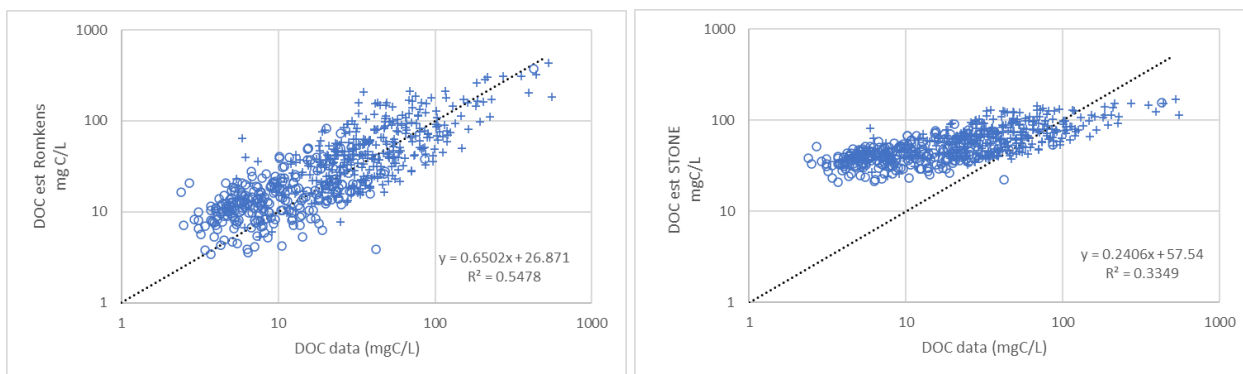
$$\text{Log}(\text{DOC})_{\text{Römkens}} = 2.04 + 0.73 * \log\{\text{org stof}\} - 0.17 * \text{pH}_{\text{CaCl}_2} \quad [7]$$

Waarbij DOC geschat wordt in mg C/l en organische stof in % (massabasis op droge stof) gegeven is. In de laatste versie van de EmissieRegistratie (Renaud et al., 2016) is een vergelijkbare relatie toegepast, eveneens op basis van organische stof en pH (indertijd met STONE berekend):

$$\text{Log}(\text{DOC})_{\text{STONE}} = 2.13 + 0.29 * \log\{\text{org stof}\} - 0.098 * \text{pH}_{\text{CaCl}_2} \quad [8]$$

Wanneer de coëfficiënten uit beide schattingsmethoden met elkaar worden vergeleken, dan reageert vergelijking 7 sterker op veranderingen in organische stof en pH. Om te toetsen welke vergelijking de beste weergave van de gemeten waarden van DOC geeft, zijn vergelijking 7 en 8 toegepast op dezelfde data als die waarop de modellen voor metalen zijn afgeleid (GBAN plus SEO/RIVM). In deze gecombineerde databases - die een groot aantal monsters uit de ondergrond bevatten - is DOC gemeten.

Uit deze analyse (Figuur 4-2) blijkt dat vergelijking 7 een representatievere weergave geeft van de verdeling van de gemeten DOC-concentraties dan vergelijking 8, ofschoon er nog steeds sprake is van enige overschatting van de DOC-concentraties. Vergeleken met vergelijking 7 worden door vergelijking 8 de gehalten aan DOC echter - met name voor de ondergrond - structureel te hoog geschat (factor 5 à 10). Op basis van deze verschillen wordt geconcludeerd dat vergelijking 7 realistischer is voor de berekening van DOC in het bodemvocht en wordt deze toegepast.



Figuur 4.2 Gemeten versus geschatte DOC-gehalten in bodemvocht met behulp van verg. 7 (links) en verg. 8 (rechts). Cirkels zijn monsters uit de ondergrond (> 50 cm).

In Tabel 4-5 staan de uiteindelijk afgeleide coëfficiënten van het aangepaste Freundlich-model. Daarbij wordt de concentratie berekend als:

$$\text{Log}(C) = [\log(Q) - \{\log[a' * \text{Fe}/\text{Al-ox} + b' * \text{klei} + c' * \text{OS}] + d' * \text{pH} + e' * \log(\text{DOC})\}]/n' \quad [9]$$

De coëfficiënten a en a', b en b' etc. hebben daarbij steeds betrekking op de dezelfde parameter in beide vergelijkingen. De parameter voor n en n' zijn niet direct vergelijkbaar, omdat er een andere formule bij de regressie is toegepast.

Anders dan bij het klassieke model kunnen waarden van de coëfficiënten niet direct via meervoudige lineaire regressie worden afgeleid en moet worden geïtereerd. Uit vergelijking 1a volgt dat de waarde van log Kf op twee manieren te berekenen is, namelijk:

$$\text{Log}(Kf_1) = \log Q - n' * \log C \quad [10]$$

Daarnaast geldt conform vergelijking 9 met de coëfficiënten uit Tabel 4-5 dat:

$$\text{Log}(Kf_2) = \log[a' * \text{Fe}/\text{Al-ox} + b' * \text{klei} + c' * \text{OS}] + d' * \text{pH} + e' * \log(\text{DOC}) \quad [11]$$

Beide vergelijkingen worden vervolgens gebruikt om, met behulp van initiële schattingen voor de waarde van de coëfficiënten a' t/m n', via iteratie de optimale waarden voor deze set van coëfficiënten te berekenen. Daarbij wordt het kleinste kwadratencriterium gebruikt, waarbij de som van het gekwadrateerde verschil tussen Kf₁ en Kf₂ voor elk monster (in de database) zo klein mogelijk moet zijn:

$$\text{Criterion} = \sum (Kf_{1i} - Kf_{2i})^2 = \text{minimaal voor alle punten } i \text{ t/m } i \text{ in de database.} \quad [12]$$

Daarbij is één voorwaarde opgelegd, namelijk dat de coëfficiënten van a', b', en c' elk gelijk aan of groter dan nul moeten zijn. Dit is volgend op de gedachte dat elk van de drie parameters (organische stof, klei en oxiden) positief bijdraagt aan de binding van metalen in de bodem. De mate waarin kan verschillen per component en per metaal. Aan de parameters d', e', en n' is geen restrictie opgelegd.

Tabel 4-5 Modelcoëfficiënten van het aangepaste Freundlich-model (verg. [9]).

Metaal	a' (Fe/Al-ox)	b' (klei)	c' (OS)	d' (pH)	e' (DOC)	n'
As	9,81E-03	0	1,07E-03	0,13	-0,61	0,94
Ba	3,53E-04	3,22E-03	1,78E-03	0,20	-0,09	0,70
Cd	5,73E-06	2,71E-05	7,33E-04	0,32	-0,20	0,70
Co	3,85E-06	3,02E-05	1,33E-04	0,57	-0,35	0,60
Cr	3,59E-03	1,92E-03	5,68E-03	0,15	-0,25	0,14
Cu	1,40E-03	2,05E-03	1,94E-01	0,15	-0,68	0,94
Mo	4,29E-07	1,37E-04	2,05E-03	0,13	-0,37	0,05
Ni	0	4,60E-04	2,92E-03	0,32	-0,21	0,48
Pb	1,78E-04	0	2,76E-03	0,58	-0,29	0,66
Sb	1,42E-03	0	3,65E-02	-0,02	-0,53	0,36
Se	1,30E-04	5,77E-04	1,88E-04	0,12	-0,02	0,03
U	1,53E-04	1,42E-03	1,48E-02	0,19	-0,31	0,39
V	2,24E-03	8,26E-03	5,40E-03	0,16	0,04	0,36
Zn	2,43E-05	2,75E-04	2,34E-03	0,43	-0,24	0,54

Het overzicht van de coëfficiënten a', b', en c' laat zien dat alleen voor klei (voor As, Pb en Sb) en oxiden (voor Ni) een waarde van nul voor de betreffende coëfficiënt berekend wordt. Ondanks het feit dat er verder geen voorwaarden aan de coëfficiënten van d', e' en n' zijn opgelegd, leidt de iteratie in vrijwel alle gevallen tot een logische coëfficiënt. Dat wil zeggen dat het teken van de coëfficiënt 'logisch' is. Voor pH betekent dit een positieve bijdrage, wat overeenkomt met een toename in sorptie bij een hogere pH. Voor anionen zou de coëfficiënt voor pH negatief kunnen zijn, omdat sorptie van anionen juist afneemt bij een hogere pH. Een negatieve coëfficiënt voor pH wordt ook gevonden voor Sb, al is de absolute waarde van d' vrijwel nul, wat suggereert dat er voor Sb geen netto effect van pH op de concentratie is. Voor DOC is de waarde van e' negatief, wat volgens de modelvorm betekent dat de concentratie toeneemt bij hogere concentraties aan DOC. Dit is voor de meeste metalen conform de verwachting; alleen voor V wordt een kleine positieve waarde van e' berekend. Ook de waarde van n' ligt in de range van 0 tot 1, wat volgens het klassieke sorptiemodel de logische grenzen zijn. Een waarde van 0 betekent dat het metaalgehalte geen invloed heeft op de concentratie (onder andere voor Mo), terwijl een waarde van 1 een lineair sorptiegedrag suggereert.

Een volledige rapportage van de analyses van de regressiemodellen is opgenomen in Qu et al. (2021). In dit rapport wordt uitvoerig ingegaan op de kwaliteit van de beide afgeleide modellen (klassiek en aangepast), de uiteindelijke toegepaste dataset voor elk metaal en de uiteindelijke fit van de modellen op de data. In Bijlage 3 staat welk type model (klassiek of aangepast) voor dat metaal de beste voorspelling geeft voor de gemeten concentraties.

4.3.4 Criteria voor de keuze van de uiteindelijk toe te passen modellen

Om te komen tot een keuze voor het beste model per metaal is een aantal criteria opgesteld. Dit zijn deels statistische modelparameters die iets zeggen over de juistheid van de modelfit en modelruis en deels kwalitatieve vergelijkingen waarbij de verdeling van berekende concentraties met beide modellen vergeleken wordt met data (indien voorhanden) dan wel onafhankelijke berekende modelconcentraties voor die metalen waar geen onafhankelijke data beschikbaar voor zijn. Tot slot worden data van het bovenste grondwater gebruikt als onafhankelijke toetsdata om de ordegrrootte van de voorspelde concentraties mee te vergelijken. Hieronder worden deze vier criteria toegelicht.

1. Criterium 1: Statistische modelfit van de (uiteindelijk optimale) data, daarbij is nog onderscheid gemaakt naar de fit op lineaire en logschaal. Omdat de modellen op logschaal afgeleid worden, is een R^2 niet automatisch een goed criterium. Met name de aanwezigheid van uitschieters in het hoge concentratiebereik wordt op die manier onderschat. Daarom is een analyse gemaakt van de fit op lineaire schaal, juist om de invloed van uitschieters te bepalen. In sommige gevallen betekent dit dat de uiteindelijke keuze niet noodzakelijk die is van het model met de hoogste verklaarde variantie. In Tabel 4-6 staan onder criterium 1 onder meer de standaardfout van de voorspelling (SE), de RMSE (Root mean square error), MAE (mean absolute error) en de correlatiecoëfficiënt op logschaal en na terug

transformeren naar lineaire schaal en de helling van de statistische fit lijn (Slope); deze laatste is een maat voor het zogeheten 'tilting effect'. Een helling kleiner dan 1 betekent namelijk dat er sprake is van een systematische onderschatting van de concentraties in het hoge concentratiebereik, terwijl de lage (gemeten) concentraties overschat worden. Deze analyse toont dat met name het klassieke Freundlich-model een grote mate van tilting kent, terwijl dit effect bij het aangepaste Freundlich-model veel minder groot is of afwezig.

2. Criterium 2: Distributie van de data en modelvoorspellingen. Naast de 1:1-fit van de data is gekeken naar de cumulatieve frequentieverdeling (distributie) en de mate waarin de data dan eenzelfde patroon vertonen als de modelvoorspellingen. In geval van criterium 2 worden de gemeten data en de modelvoorspelling van beide modellen gebruikt. De verdeling van de berekende concentratie met beide modellen is gemaakt om te beoordelen of er sprake is van een normale verdeling van de schattingen.
3. Criterium 3: Hierbij worden de berekende concentraties voor de bodemdata van het AW2000- bestand met beide modellen gebruikt om te zien of er sprake is van een systematisch verschil tussen de deze berekende data en de GBAN-data, voor zover beschikbaar. De AW2000-monsters uit de ondergrond worden representatief geacht voor de samenstelling van de bodem net boven het bovenste grondwater.
4. Vergelijking van modelvoorspellingen met data uit het LMM-grondwatermeetnet. In samenwerking met RIVM is een vergelijking gemaakt tussen de gemeten (GBAN-data) of voorspelde concentraties (op basis van AW2000-bodems) en de LMM-data. Daarbij zijn beide modeltypen (klassiek en aangepast) gebruikt voor alle data (niet onderscheidend naar bodemtype), per bodemtype (zand, klei, veen, löss), en per cluster regio/bodemtype. Voor sommige clusters en/of bodemtypen (met name löss en veen) is de datadichtheid (LMM) laag en de vergelijking derhalve beperkt. Voor klei en zand blijken er voldoende data te zijn om de vergelijking te kunnen maken. Deze analyse is opgenomen in een aparte rapportage (Qu et al., 2021); in de hierna volgende paragraaf wordt deze analyse toegelicht aan de hand van een voorbeeld.

4.4 Validatie berekende concentraties in he bodemvocht van de ondergrond met LMM-data

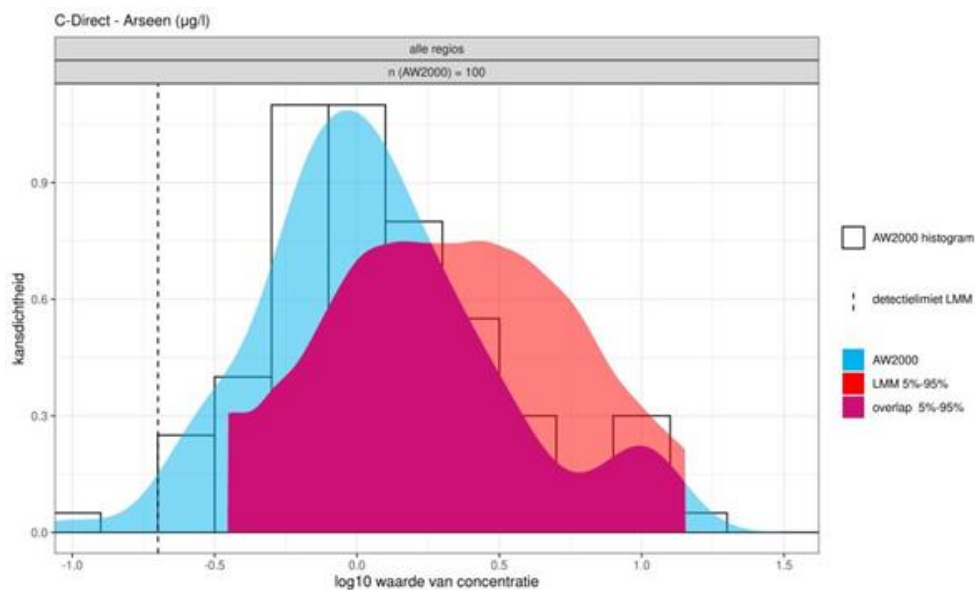
Een van de aannames voor de berekening van de concentraties in de diepere bodemlagen is dat deze concentraties tot aan de GLG voornamelijk bepaald worden door adsorptieprocessen en daarom gemodelleerd kunnen worden met partitiemodellen. Als die aanname klopt, is het niet onaannemelijk dat de berekende concentraties in de bodemlaag net boven GLG in dezelfde ordegrrootte liggen als die van het bovenste grondwater. Om dit te toetsen, zijn de berekende concentraties op basis van de AW2000-bodemdata van de ondergrond vergeleken met de metingen van metalen in grondwatermonsters van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM, Van Duijnen et al., 2021). In het LMM wordt de kwaliteit van het bovenste grondwater gemeten. In sommige gevallen betreft het mengmonsters van drainwater en grondwater of, indien geen grond- of drainwater aanwezig is (of heel diep zoals in geval van löss bodems), een extract met water. Van de data die in deze studie gebruikt zijn, is niet bekend in welke mate de aanwezigheid van drainwater de concentratie beïnvloedt ten opzichte van monsters die uitsluitend uit grondwatermonsters bestaan. Voor extracten die alleen in lössgronden gemaakt zijn, geldt dat het aantal zo klein is dat voor lössgronden geen goede vergelijking mogelijk is.

In het LMM-meetnet worden in eerste instantie die metalen gemeten waarvan de concentratie mogelijk beïnvloed wordt door de landbouwpraktijk. Dit betreft arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), nikkel (Ni), lood (Pb) en zink (Zn). Omdat de LMM-data in verband met privacy van de deelnemende agrarische bedrijven niet openbaar zijn, is het noodzakelijk de data te clusteren tot groepen van minimaal tien metingen. Omdat het totaalaantal meetlocaties in het LMM beperkt is en gebieden met minder dan tien meetlocaties niet voor de validatie kunnen worden gebruikt, betekent dit dat voor de validatie een grove gebiedsindeling noodzakelijk is. De validatie is uitgevoerd voor heel Nederland en de indeling in hoofdgrondsoortregio's zand, klei, veen en löss van het LMM (Figuur 5-5 links). Het aantal meetlocaties is gemaximaliseerd door alle meetlocaties vanaf de start van het LMM mee te nemen. Dat is (anders dan bij nutriënten) voor zware metalen mogelijk, omdat de gehalten in de bodem niet of nauwelijks in de tijd veranderen.

De LMM-metingen zijn niet een-op-een vergelijkbaar met de voor de onderscheiden gebiedsindeling berekende concentratiestatistieken, omdat:

- De LMM-metingen mengmonsters zijn daar waar de overige data puntmetingen betreffen. Dit is belangrijk voor de validatie: het mengen van monsters heeft vooral een dempend effect op extremen.
- De aantallen LMM-metingen kunnen per gebied en per metaal sterk verschillen.
- Co, Mo, Sb, Se, U en V ontbreken in de LMM-dataset en kunnen niet worden gevalideerd.
- De diepte van de (grondwater)monsters verschilt ten opzichte van de bodemlagen die zijn gebruikt voor de berekening van de concentraties.

Daarom, en om redenen van privacy, is ervoor gekozen om de verdeling in berekende concentraties te vergelijken met de verdeling van de in LMM gemeten concentraties (Figuur 4-2). De validatie is uitgevoerd voor Nederland en voor de onderscheiden LMM-hoofdgrondsoortregio's. Hoe meer deze beide verdelingen overlappen, hoe beter het resultaat. Omdat de metingen van LMM mengmonsters zijn, is de verdeling van de puntwaarneming in AW2000 in de gebieden zichtbaar gemaakt. Daarbij moet worden bedacht dat de partitierelaties op de volledige AW2000-dataset voor Nederland zijn gebaseerd.



Figuur 4-2 Voorbeeld van de verdeling van de berekende (blauw) en in LMM gemeten (lichtrood) concentraties in het bovenste grondwater. De overlap van de verdelingen is paars gekleurd. Het histogram geeft de verdeling weer van AW2000 waar de berekeningen op zijn gebaseerd (in dit voorbeeld op basis van het klassieke Freundlich-model). De gestippelde verticale lijn geeft de rapportagelimiet weer die voor de grondwaterdata is gehanteerd.

De kansdichtheidsverdeling van de simulatieresultaten heeft een oppervlak met de kans 1. In verband met de privacy van de deelnemende bedrijven zijn extremen in de LMM-data niet zichtbaar gemaakt en is de dichtheidsverdeling begrenst tot de 5^e en de 95^e percentielen, zodat de totale oppervlakte een kans 0,9 representeert. Dit is duidelijk zichtbaar in de LMM-verdeling en belangrijk bij de interpretatie. Pieken in de gemeten concentraties als gevolg van rapportagelimieten (noot: die komen in dit voorbeeld niet voor, maar spelen voor een aantal metalen wel een rol) kunnen de kansdichtheidsverdeling sterk sturen, ook dit is belangrijk bij de interpretatie mee te wegen.

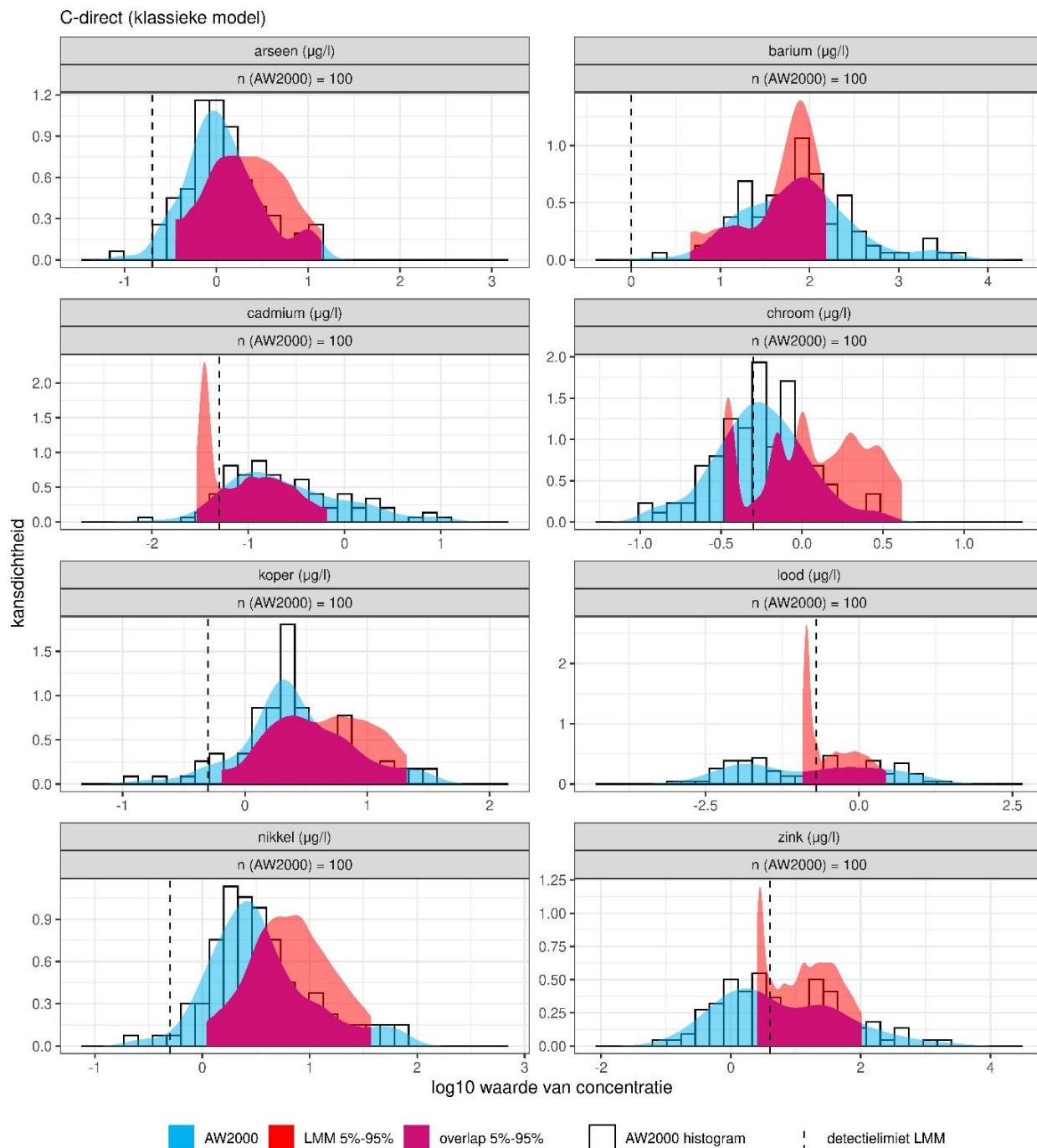
Om betrouwbare resultaten te krijgen, is voor de LMM-data (aanvullend op de eis van minimaal tien meetlocaties in een gebied) een minimum van twintig waarnemingen aangehouden. Vanwege het kleine aantal metingen in veen- en lössregio's kunnen voor deze regio's geen betrouwbare vergelijking worden gemaakt. De data en grafieken zijn voor de volledigheid in de aanvullende rapportage (Qu et al., 2021) opgenomen, al heeft de overlap tussen data en model voor deze regio's en bodemtypen geen rol gespeeld bij het bepalen van het beste model. Daarbij moet bedacht worden dat het model in eerste instantie niet bedoeld is om concentraties in grondwater te berekenen. Deze vergelijking dient alleen ter ondersteuning

van de hypothese dat de berekende concentraties in de ondergrond realistisch zijn, kijkend naar gemeten grondwaterconcentraties. Het is niet de verwachting dat dit voor löss- dan wel veengronden heel anders zal zijn, alleen is dat op basis van de LMM-data niet aan te tonen.

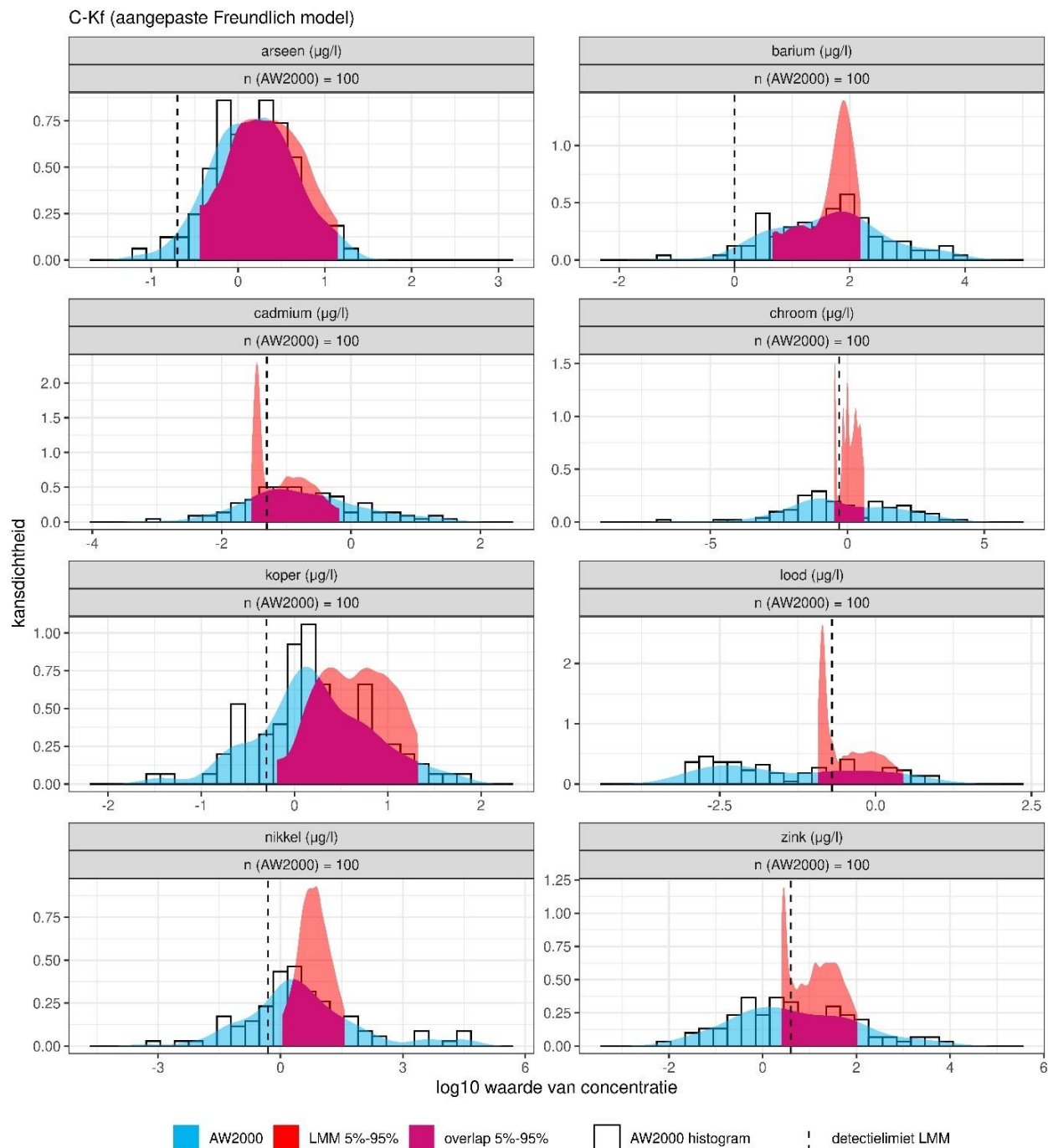
De voor Nederland gesimuleerde concentratieverdelingen voor zware metalen in het bovenste grondwater overlappen in belangrijke mate met de voor LMM in het bovenste grondwater gemeten concentraties. In het algemeen geldt dit voor zowel het klassieke als het aangepaste Freundlich-model. Soms geeft het klassieke Freundlich-model betere resultaten, soms het aangepast Freundlich-model en soms zijn verschillen tussen de beide modellen niet zichtbaar. In veel gevallen komen de zwaartepunten van de kansdichtheidsverdelingen goed overeen. De gemodelleerde spreiding in de simulatieresultaten is groter dan die van de gemeten data. Dit laatste is deels een logisch gevolg van het feit dat LMM bestaat uit mengmonsters, waardoor de extreme waarden die eventueel aanwezig zijn weggemiddeld worden. De gesimuleerde kansdichtheidsverdelingen voor beide modellen sluiten in zijn algemeenheid goed aan op de kansdichtheidsverdeling van de AW2000-metingen (Figuur 4.3 en Figuur 4.4). Dat bevestigt daarmee de hypothese dat de berekende concentraties in de ondergrond dezelfde ordegrrootte hebben als de in het bovenste grondwater gemeten concentraties.

Voor de LMM-hoofdgrondsoortregio's zand en klei worden de LMM-metingen goed benaderd (niet opgenomen in de hoofdrapportage, Bijlage X en Qu et al., 2021). Omdat voor de löss- en veengebieden het aantal LMM-metingen per gebied kleiner is dan de gestelde ondergrens van minimaal twintig metingen, is de vergelijking voor deze gebieden weinig betrouwbaar. De figuren voor de löss- en veengronden geven een eerste indicatie.

Op basis van de vergelijking tussen gemodelleerde concentraties en metingen in het LMM-bestand wordt geconcludeerd dat de berekeningen niet leiden tot systematische onder- of overschatting. De verdeling van gemodelleerde data is breder dan die van de (meeste) metingen, wat deels te verklaren is door de datavoorbehandeling (mengen). Het is reëel te veronderstellen dat in werkelijkheid ook de data een bredere verdeling zullen kennen. De verschillen in resultaten voor beide modeltypen (klassiek versus aangepast) verschillen weinig minder dan voor toepassing in de bodem, al kan per element een voorkeursmodel benoemd worden (Tabel 4-6).



Figuur 4-3 Concentratieverdelingen in het bovenste grondwater voor heel Nederland, berekend met het aangepaste Freundlich-model landelijk (blauw), gemeten in het LMM (lichtrood) waarbij de overlap tussen de beide verdelingen purper kleurt. De histogrammen geven de concentratieverdeling van AW2000 en de gestippelde verticale lijn is de rapportagelimit. Voor de metalen (van linksboven naar rechtsonder): As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.



Figuur 4-4 Concentratieverdelingen in het bovenste grondwater voor Nederland, berekend met het klassieke Freundlich-model landelijk (blauw), gemeten in het LMM (lichtrood) waarbij de overlap tussen de beide verdelingen purper kleurt. De histogrammen geven de concentratieverdeling van AW2000 en de gestippelde verticale lijn is de rapportagelimit. Voor de metalen (van linksboven naar rechtsonder): As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

4.5 Distributiemodellen voor de ER1990-2019

In Tabel 4-6 staat een overzicht van de uiteindelijke statistische en kwalitatieve analyses van de kwaliteit van beide modeltypen per metaal en de uiteindelijke keuze van het geschiktste model. Daarbij is onderscheid gemaakt tussen het model dat voor de bodem de beste fit geeft en het model dat het best aansluit bij de gemeten data in het bovenste grondwater. Idealiter is dat hetzelfde type model, maar dat blijkt niet voor alle metalen het geval.

In geval van criterium 1 zijn de statistische kentallen opgenomen. In geval van criterium 2 en 3 betreft het een kwalitatieve beoordeling van overeenkomst van de distributies. Deze kan variëren tussen slecht (--), matig (-), neutraal (0), redelijk (+) en goed (++).

In geval van criterium 4 is voor die metalen waarvoor metingen in het bovenste grondwater beschikbaar zijn (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Ba, Pb en Zn) een analyse gemaakt van de overlap van de verdeling tussen de LMM-data en de berekende concentraties voor de ondergrond op basis van de AW2000-data (Paragraaf 4.4). De hypothese is dat deze honderd monsters representatief zijn voor de ondergrond en de berekende concentraties in het bodemvocht in dat geval in dezelfde ordegrootte zouden kunnen liggen als metingen in het bovenste grondwater. Deze analyse maakt daarmee duidelijk of de berekende concentraties in de bodem aansluiten bij grondwaterdata. Bij het beoordelen van de overlap tussen de berekende concentraties en de LMM-data is zowel gekeken naar de vorm van de verdeling en de ligging van de piek van de verdeling in de data.

In Tabel 4-6 is zowel aangegeven met welk type model (klassiek/aangepast Freundlich) de berekende verdeling op basis van AW2000-data het best overeenkomt als de mate waarin de verdelingen (gemeten en berekend) overeenkomen. De uiteindelijke beoordeling is gedaan op basis van visuele beoordeling.

Uiteindelijk leidt dit tot een keuze tussen beide modeltypen (laatste twee kolommen). Daarbij wordt onderscheid gemaakt tussen de keuze voor het geschiktste model voor de berekening van de concentratie in de bodem (gebaseerd op de integratie van criterium 1, 2 en 3, samengevat in de voorlaatste kolom) en de mate van overlap tussen berekeningen voor de ondergrond en de LMM-data (criterium 4, laatste kolom). Daarbij is steeds aangegeven wat het beste model is en wat de kwaliteit is van dat model. Dat laatste is aangegeven met groen (voldoende tot goed), geel (aandachtspunten) of rood (slechte kwaliteit). Voor de meeste metalen waarvoor LMM-data beschikbaar zijn, scoort daarbij steeds hetzelfde modeltype het best. Alleen voor Ba en Zn verschilt dit en heeft het klassieke model een betere fit voor Zn in de bodem, terwijl dit voor de LMM-data het aangepaste model is. Voor Ba is dit net andersom. Daarbij dient opgemerkt te worden dat de modelkwaliteit voor Ba (en ook voor Mo) onvoldoende is om een betrouwbaar beeld te geven van de variatie in Ba-concentraties gemeten in de bodemdata.

Voor drie metalen (Co, Ba en Pb) bleek op grond van de criteria geen van beide modellen duidelijk beter. Voor deze metalen gaat de voorkeur daarom uit naar het toepassen van het aangepaste model, omdat dit model een lagere systematische fout kent (minder tilting).

Reken-technisch zijn voor elk metaal de coëfficiënten voor de beide typen modellen in de modelinvoer vastgelegd, waarbij via een parameter wordt meegegeven welk model wordt gebruikt (conform de keuze zoals weergegeven in de voorlaatste kolom van Tabel 4-6). Dit biedt de flexibiliteit om de effecten van de verschillende modellen op de uitspoeling te verkennen. De met de brondate GBAN en SEO/RIVM afgeleide coëfficiënten voor beide modellen staan in Bijlage 4.

Tabel 4-6 Overzicht van beschikbare data, verklaarde variantie en modelkeuze.

	Criterium 1												Criterium 2		Criterium 3		Criterium 4		Voorkeursmodel	
	SE		RMSE		MAE		R ² (log)		R ² (linear)		Slope		K _r	Direct	K _r	Direct	K _r	Direct	Bodemdata	LMM-data
	K _r	Direct	K _r	Direct	K _r	Direct	K _r	Direct	K _r	Direct	K _r	Direct								
As	0.36	0.26	0.36	0.29	0.27	0.21	0.77	0.81	0.49	0.43	1.00	0.81	++	++	na	na	++	+	Aangepast	Aangepast
Co	0.35	0.24	0.34	0.24	0.26	0.18	0.85	0.91	0.43	0.73	1.00	0.91	++	++	na	na	Na	na	Aangepast ²	Na
V	0.58	0.36	0.58	0.40	0.41	0.32	0.66	0.76	0.66	0.22	0.97	0.76	+	+ / ++	na	na	Na	na	Klassiek	Na
Se	11.7	0.16	11.6	0.18	6.5	0.15	0.00	0.74	0.01	0.63	0.03	0.74	--	++	na	na	Na	na	Klassiek	Na
U	0.78	0.24	0.78	0.36	0.55	0.27	0.27	0.43	0.53	0.35	1.00	0.43	0	0 / +	-	0 / +	Na	na	Klassiek	Na
Mo	8.15	0.35	8.14	0.63	5.61	0.51	0.00	0.30	0.00	0.15	0.70	0.30	-	+	--	+	Na	na	Klassiek	Na
Cd	0.44	0.30	0.44	0.34	0.30	0.24	0.74	0.79	0.63	0.5	1.00	0.79	++	+	0	0	0 / +	0 / +	Aangepast	Aangepast ²
Cu	0.46	0.39	0.47	0.39	0.34	0.29	0.51	0.50	0.73	0.81	1.25	1.06	+	+	na ¹	na ¹	0 / +	+ / ++	Klassiek	Klassiek
Sb	1.15	0.27	1.14	0.35	0.75	0.26	0.19	0.59	0.04	0.19	1.00	0.59	-	+	0	0	na	na	Klassiek	Na
Ni	0.63	0.26	0.63	0.34	0.41	0.27	0.41	0.57	0.01	0.21	1.00	0.57	0 / +	0 / +	-	+	-	+	Klassiek	Klassiek
Cr	0.49	0.24	0.59	0.45	0.46	0.36	0.18	0.32	0.42	0.49	0.55	0.39	--	0 / +	-	+	-	+	Klassiek	Klassiek
Ba	0.49	0.31	1.03	1.12	0.67	0.72	0.38	0.38	0.71	0.65	0.35	0.22	-	-	-	-	0 / +	+	Aangepast ²	Klassiek
Pb	0.72	0.58	0.79	0.58	0.57	0.44	0.67	0.68	0.45	0.29	1.24	1.02	+	0 / +	0 / +	0	0	0	Aangepast ²	Aangepast ²
Zn	0.62	0.42	0.62	0.46	0.44	0.33	0.76	0.82	0.62	0.84	1.01	0.82	+	+	-	0	0 / +	0	Klassiek	Aangepast ²

¹ 80% van de monsters (data) liggen < rapportagegrens; ² geen duidelijk verschil in modelkwaliteit.

Op basis van de analyses en criteria worden de volgende conclusies getrokken:

- a. Voor de meeste metalen leidt het gebruik van de SEO-database tot modellen met een hogere verklaarde variantie en lagere standaardfout. Idem wanneer het model vervolgens wordt toegepast op de gecombineerde dataset (SEO/RIVM en GBAN).
- b. Deels is de betere fit verklaarbaar vanwege de grotere range aan metaalgehalten (HNO_3) en concentratie (CaCl_2) in de monsters van de SEO-database vergeleken met die in GBAN-database.
- c. Voor de meeste metalen kan een model van redelijke tot goede kwaliteit (statistisch) afgeleid worden. In veel gevallen kan er zowel een aangepast Freundlich-model als een klassiek Freundlich-model afgeleid worden met een redelijke tot goede fit, ook wanneer de data terug getransformeerd worden naar lineaire schaal ($R^2 > 0.5$).
- d. Voor een aantal metalen zijn de aangepaste Freundlich-modellen onvoldoende of geven een onverklaarbare fit op sommige data (extreem afwijkende voorspelde gehalten in oplossing die ordegrotten afwijken van de gemeten waarde). Dit geldt met name voor Se, Sb, Mo en V. Voor deze metalen zijn de klassieke Freundlich-modellen van betere kwaliteit.
- e. De data van de GBAN geven in veel gevallen de minste resultaten als het gaat om modelkwaliteit (afleiding) of toepassing van het beste model op alle data. Dit is in een deel van de gevallen te herleiden op de relatief lage (en constante) concentraties in CaCl_2 .
- f. Het gebruik van alleen de R^2 van de modelfit op logschaal geeft een misleidend beeld van de fit op lineaire schaal. Zo is de R^2 van het model voor Pb voor het klassieke model 0.68, en bedraagt de R^2 van de fit op lineaire schaal slechts 0.29 (Tabel 4-6).
- g. Van de bodemeigenschappen levert klei voor het aangepaste Freundlich-model veelal de minst significante bijdrage. Organische stof is – m.u.v. Sb – voor alle metalen significant. De rol van oxiden wisselt en is voor de meeste metalen (uitgezonderd Cu, Ni en Co) significant.
- h. De coëfficiënten van pH en DOC zijn veelal significant en 'logisch', d.w.z. de coëfficiënt voor pH is positief en die voor DOC is negatief (uitgezonderd Sb dat zich als anion gedraagt en tegenovergestelde coëfficiënten kent). Sorptie van kationische metalen neemt toe bij hogere pH en af bij hogere gehalten aan DOC. Dit is ook het geval voor de klassieke Freundlich-coëfficiënten.
- i. Gebaseerd op de R^2 van de modellen lijkt het directe (klassieke) model van de Freundlich-vergelijking een betere fit te geven. Dit is maar ten dele waar. Een nadeel van de klassieke Freundlich-vergelijking is dat deze vaker een systematische onderschatting geeft in het hoge concentratiebereik (en soms een overschatting in het lage concentratiebereik), terwijl het aangepaste Freundlich-model wellicht over de hele range een iets grotere afwijking kent, maar geen systematisch onder- of overschatting oplevert. Bij de uiteindelijke keuze voor het geschiktste model is daarom ook de mate van tilting als criterium meegenomen. Deze is gekwantificeerd als de hellinghoek van de regressielijn voor de gemeten versus de voorspelde waarde (onderdeel van criterium 1, Tabel 4-6).

5 Concentraties in het grondwater

Voor de berekening van de uitspoeling beneden de gemiddeld laagste grondwaterstand (GLG) wordt gebruikgemaakt van metingen van de concentraties in het bovenste grondwater (0-10m beneden GLG). Dit is nauwkeuriger dan het berekenen van de concentraties op basis van gehalten in de vaste fase van de bodem, omdat regionale verschillen in concentraties als gevolg van verschillen in geologische oorsprong zo beter worden meegenomen (Bonten en Groenenberg, 2009). Daartoe zijn openbare data geïnventariseerd en in één database samengevoegd.

Het verzamelen van gemeten concentraties in het bovenste grondwater dient twee doelen:

1. Maken van landelijke grondwaterkwaliteitskaarten om de bijdrage van zware metalen vanuit het grondwater (dieper dan GLG) aan de emissies naar het oppervlaktewater te kwantificeren.
2. Valideren van de grondwaterkwaliteitskaarten en van de met de partitiemodellen berekende porie- en grondwaterconcentraties. Voor de validatie worden de metingen uit het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) gebruikt.

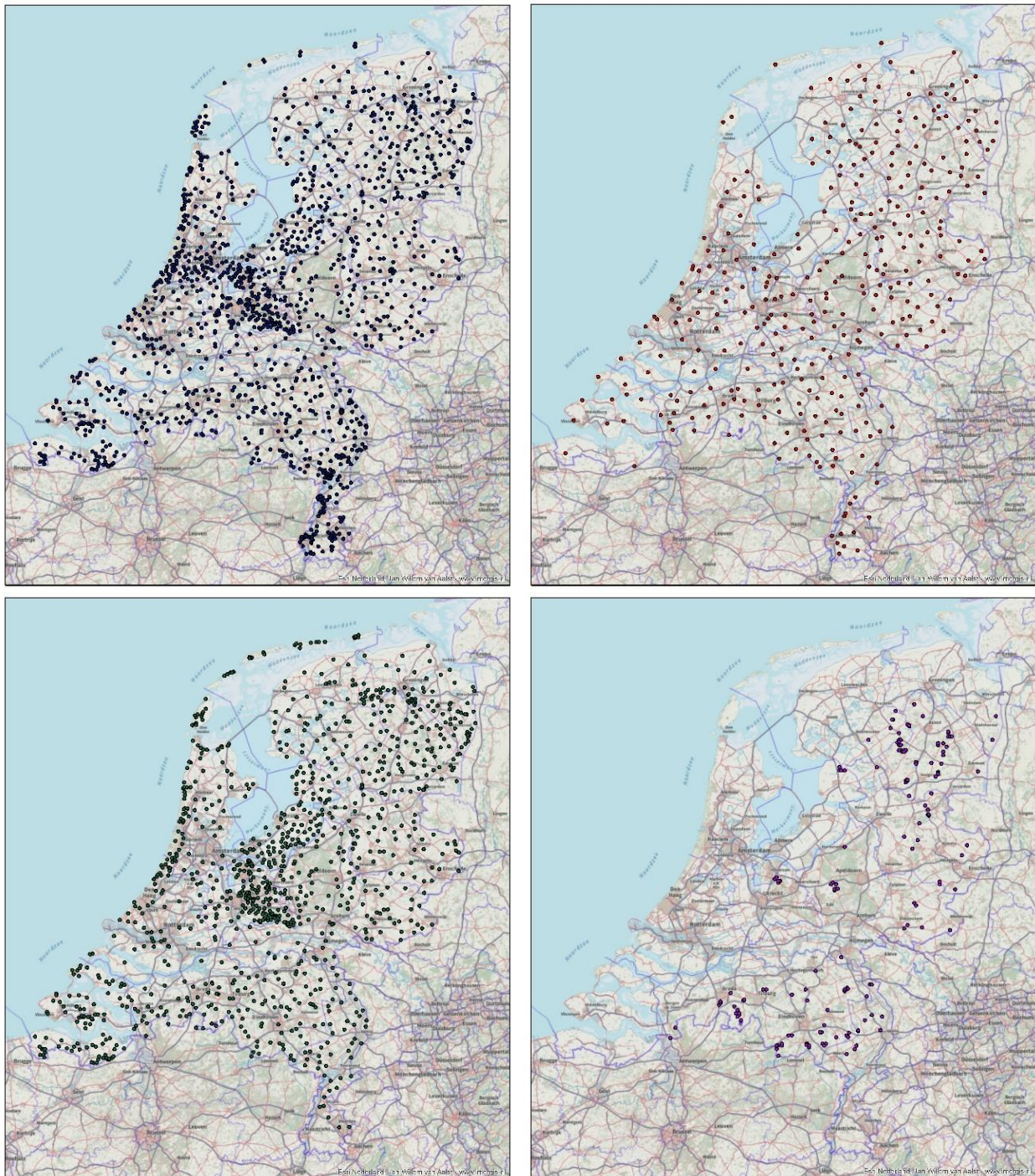
5.1 Samenstelling grondwaterkwaliteitsdatabase zware metalen

De concentraties in het bovenste grondwater worden bepaald op basis van metingen. Daartoe zijn beschikbare datasets met gemeten concentraties zware metalen in het grondwater geïnventariseerd:

- Data en Informatie van de Nederlandse Ondergrond (DINO). Deze zijn eerder verzameld door Klein en Janssen (2016) en bestrijken alle openbare grondwaterdata tot en met 2012;
- Landelijk Meetnet Grondwater (LMG);
- Provinciale meetnetten grondwater (PMG) verzameld in het Waterkwaliteitsportaal;
- Trendmeetnet Verzuring;
- Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM). Deze database bevat niet-openbare data voor de periode 2000-2017 en is gebruikt voor validatie.

De in de verschillende databases opgenomen meetlocaties staan afgebeeld Figuur 5-1. Het LMM ontbreekt vanwege de bescherming van de privacy van deelnemende landbouwbedrijven. DINO bevat voornamelijk locaties die in LMG en PMG zitten, maar bevat ook aanvullende locaties. DINO is gebruikt voor de periode 1990 t/m 2012. LMG-data zijn gebruikt voor de jaren 2013-2017 en de PMG-data uit het Waterkwaliteitsportaal van 2013 t/m 2019. Van het Trendmeetnet Verzuring zijn alle beschikbare jaren (1990-2014) gebruikt, omdat deze locaties niet overlappen met de andere databases.

De individuele databestanden zijn gecontroleerd en indien nodig gewijzigd aan de hand van een werkwijze/checklist zoals eerder toegepast ten behoeve van een grondwaterkwaliteitsdatabase voor de LWKM-nutriënten. Deze werkwijze staat beschreven in Klein en Janssen (2016) en in Griffioen et al. (2018) en had specifiek betrekking op de export van grondwaterkwaliteitsdata uit DINO. Niet alle in die ruwe DINO-export geconstateerde issues zijn van toepassing op de overige gebruikte databases en de overige databases kennen hun eigen specifieke issues, zodat de verwerking van de data voor iedere database anders is.

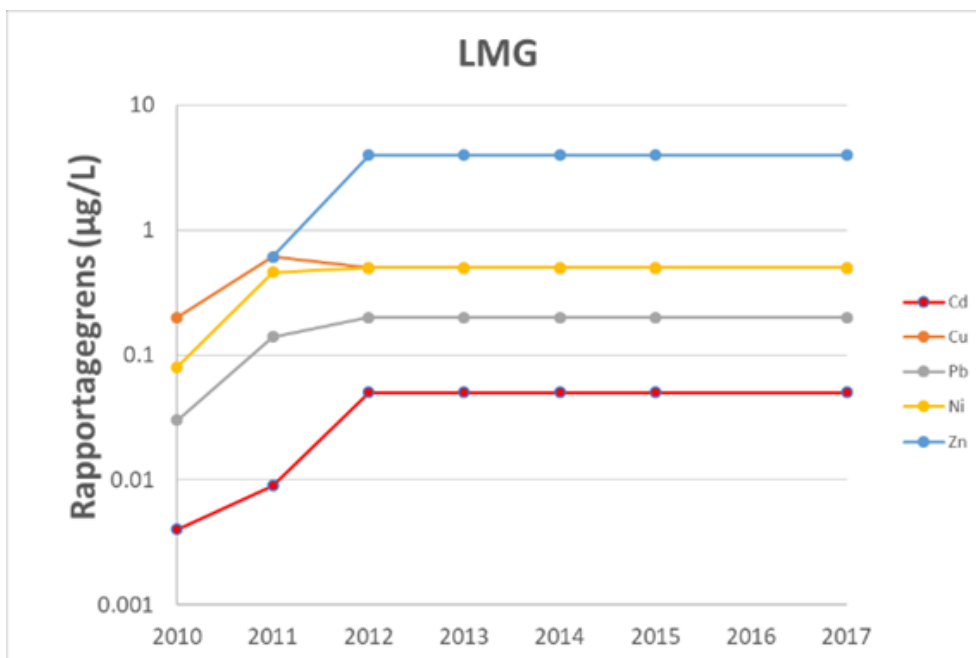


Figuur 5-1 Meetlocaties in de verschillende databases. Linksboven: DINO. Rechtsboven: LMG. Linksonder: PMG (Waterkwaliteitsportaal). Rechtsonder: Trendmeetnet verzuring.

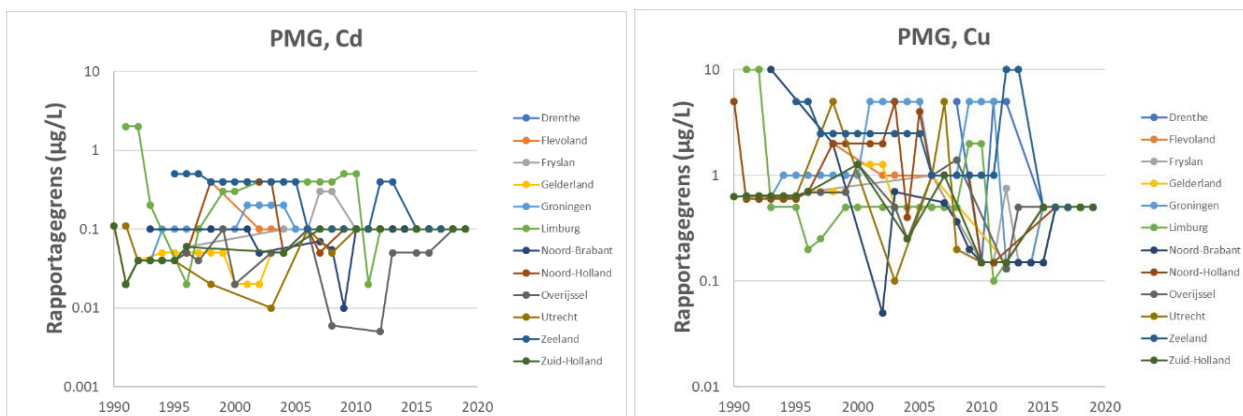
De belangrijkste generieke aspecten van de datacontrole zijn:

- Controleren van de compleetheit en juistheid van de meta-informatie (coördinaten, referentievlak, boven- en onderkant filterstellingen, bepalen midden filter, uniformeren van eenheden, parameternamen en locatienamen etc.):
 - bij het ontbreken van bovenkant of onderkant filter, is uitgegaan van een filterlengte van 1 m om de data te completeren;
 - bij het ontbreken van de maaiveldhoogte (mNAP) is deze ontleend aan het AHN v2 op 20x20m resolutie;
 - bij twijfel over de metadata zijn deze waar mogelijk vervangen door de metadata van de DINO-database en anders zijn de betreffende metingen verwijderd.
- Selecteren van de relevante stoffen en de te gebruiken jaren per database (hiervoor in de tekst beschreven).

- Het omgaan met waarden kleiner dan de rapportagegrens (de laagste getalswaarde van een bepaling van een stof die wordt gerapporteerd/gepubliceerd, de detectiegrens is de laagste getalswaarde van een bepaling van een stof in een laboratorium die kwantitatief goed kan worden vastgesteld). In de verschillende databases wordt per metaal een grote verscheidenheid aan rapportagegrenzen gehanteerd. Vaak zijn rapportagegrenzen zo hoog dat alleen het gegeven dat de meting onder de detectielimiet zit niet meer informatief is. Omdat het verwijderen van alleen de metingen onder de rapportagegrens leidt tot een oververtegenwoordiging van hogere metingen, dient waar mogelijk de gehele meetronde waarvoor te hoge rapportagegrenzen zijn gerapporteerd, verwijderd te worden. Bij het bepalen van een geschikte bovengrens van de rapportagegrenzen zijn de gehanteerde rapportagegrenzen in het LMG als uitgangspunt genomen. De redenering hierachter is dat het onwerkbaar is te trachten modelinvoer te genereren die nauwkeuriger is dan in het grondwatermeetnet van Nederland gemeten wordt. Complicerende factor is dat de rapportagegrenzen in het LMG de laatste jaren hoger zijn geworden. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 5-2 voor enkele metalen. Dit betekent dat in recente jaren hogere rapportagegrenzen worden gehanteerd dan in de jaren die gebruikt werden voor de afleiding van de grondwaterconcentraties t.b.v. eerdere landsdekkende uitspoelberekeningen van zware metalen (Klein, 2012; Renaud et al., 2012). Hier is sprake van een afweging tussen precisie en recentheid van de data. Ook bij de PMG's is sprake van sterk variërende rapportagegrenzen; zowel per jaar als tussen PMG's (Figuur 5-3, welke de mediane rapportagegrens per jaar per PMG laat zien voor Cd en Cu). Vaak worden dermate hoge rapportagegrenzen gehanteerd dat de data niet meer bruikbaar zijn voor het huidige doel. Er is als volgt met de variëteit in rapportagegrenzen omgegaan: per metaal en per meetnet zijn de jaren (meetrondes) verwijderd waarin niet voldaan werd aan de uit het LMG afgeleide maximale rapportagegrens. Dezelfde limieten zijn vervolgens toegepast op de individuele metingen van de databases (Waterkwaliteitsportaal, LMG en DINO). Deze gehanteerde maximale rapportagegrenzen per metaal staan in Tabel 5-1.



Figuur 5-2 Verloop van de rapportagegrenzen van Cd, Cu, Pb, Ni en Zn in het LHM, 2010-2017.



Figuur 5-3 Verloop van de mediane rapportagegrenzen van Cd en Cu in de Provinciale Meetnetten Grondwater, 1990-2019.

Tabel 5-1 Gehanteerde limieten aan rapportagegrenzen per metaal.

Metaal	Limiet aan rapportagegrens (µg/L)
As	0.2
Ba	1
Cd	0.06
Cr	0.5
Co	0.2
Cu	0.5
Pb	0.2
Mo	0.3
Ni	0.5
Sb	0.1
Se	0.2
V	0.6
Zn	4.0
U	0.2

- Verwijderen van identieke, dubbele metingen.
- Verwijderen van locaties in stedelijk gebied.
- Verwijderen van negatieve en extreme waarden (uitbijters).
- Berekenen van medianen per jaar per locatie. Voor elke meetlocatie is de mediane waarde per jaar bepaald. Voor de DINO-database geldt dat, omdat dit oudere data betreft, één mediaan per metaal per locatie is bepaald over alle jaren (1990-2012).
- De gecorrigeerde data van de verschillende datasets zijn samengevoegd in één grondwaterdatabase om het analyseren en vervaardigen van de kaarten te faciliteren. Alle metingen met dezelfde identificatiecode zijn gegroepeerd; als er voor één punt meer metingen in de tijd beschikbaar zijn, is de mediane concentratie van de gegroepeerde metingen voor die locatie bepaald. De DINO-database telt hierin als 1 jaar/meetwaarde mee (zie vorige punt).
- Tijdreekscontrole: over de verkregen tijdreeksen van medianen per jaar is de verhouding berekend tussen de minimale en maximale waarde. Als die factor > 10 en de maximale waarde wordt gebruikt bij de berekening van de mediaan over de gehele tijdreeks (dit is het geval als het aantal waarden in de tijdreeks gelijk is aan 2), dan is de waarde verwijderd.
- Controle op het ontbreken van een indicator (gewoonlijk het '<' teken) dat de meetwaarde onder de detectielimiet/rapportagegrens ligt. Dit is vaak zichtbaar aan het veelvuldig voorkomen van exact dezelfde meetwaarde. Hierop is gecontroleerd en betreffende metingen zijn verwijderd.
- Afbakenen van het dieptetraject voor de huidige toepassing: alleen filters boven 10m-GLG zijn meegenomen. Het gebruikte GLG-bestand is een rekenresultaat op 250x250m-resolutie van het Landelijk Hydrologische Model (LHM) versie 4.1 (Janssen et al., 2020).

Tabel 5-2 geeft voor elk onderzocht metaal het aantal medianen dat op deze manier op basis van de gecombineerde database berekend kon worden. Daarbij komt het aantal medianen, zoals volgt uit het bovenstaande, overeen met het aantal unieke meetlocaties.

Tabel 5-2 Aantal medianen/meetlocaties per metaal.

	Aantal
As	768
Ba	792
Cd	555
Co	359
Cr	820
Cu	809
Mo	242
Ni	743
Pb	676
Sb	290
Se	61
U	0
V	129
Zn	744

De databewerking vanaf de oorspronkelijke databasebestanden (controles, aanvullingen/bewerkingen, samenvoeging tot één database en visualisaties) is volledig geautomatiseerd (in Python) en is op Github in versiebeheer gebracht. Daarmee is het proces reproduceerbaar en gemakkelijk te herhalen voor het geval bijvoorbeeld nieuwe metingen beschikbaar komen of de wens ontstaat voor andere gebiedsindelingen (Paragraaf 5.2).

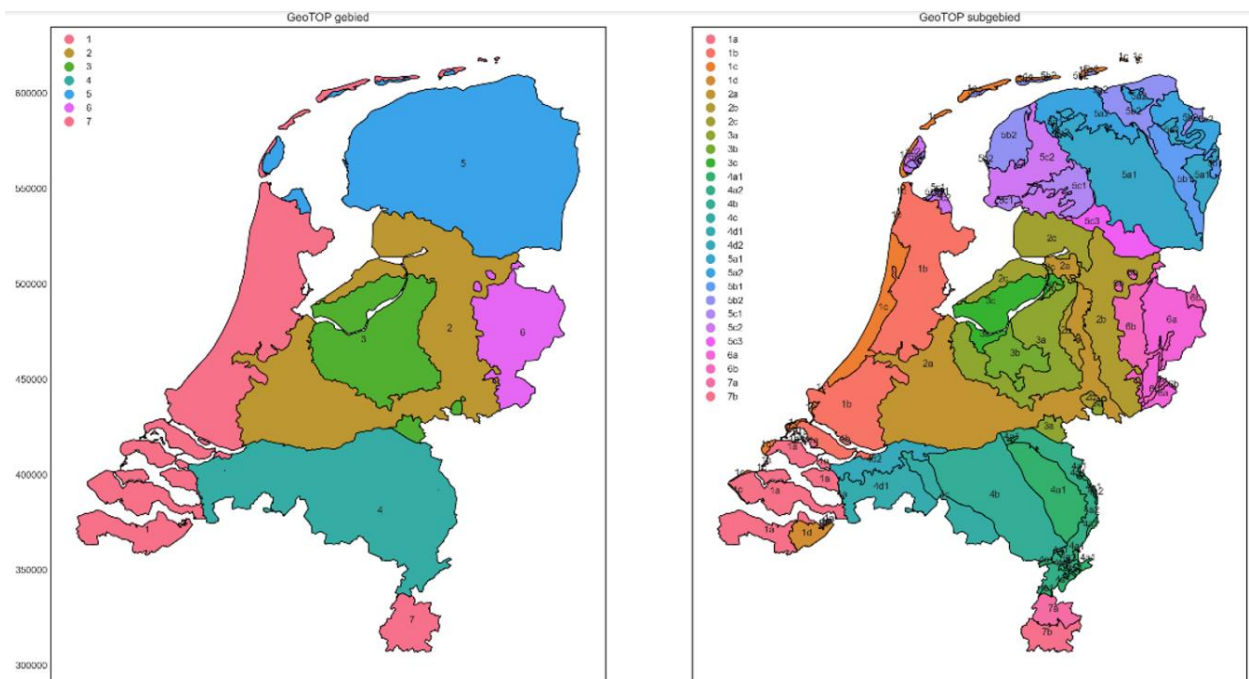
5.2 Grondwaterkwaliteitskaarten

5.2.1 Inleiding

Om van Nederland dekkende beelden van zware metalenconcentraties te genereren, moet gezocht worden naar een geschikte ruimtelijke indeling/groepering van de metingen. Een alternatief zou zijn om de meetwaarden te interpoleren, zoals ook met de bodemkwaliteitsmetingen is gebeurd. Deze methode is voor de grondwaterkwaliteit niet bruikbaar, omdat de metingen een relatief groot dieptetraject beslaan waarvan verwacht kan worden dat de concentraties sterk variëren. Een interpolatiemethode zou daardoor metingen van bijv. 10m-GLG kunnen interpoleren met metingen van 1m-GLG. Daarom wordt, net als in eerdere afleidingen van grondwaterkwaliteitskaarten t.b.v. de uitspoelberekeningen, een stratificatiemethodiek gehanteerd. In de volgende paragraaf wordt eerst teruggekeken naar de methodiek die gehanteerd werd t.b.v. de recentste uitspoelberekeningen. Vervolgens wordt een aangepaste stratificatie geïntroduceerd, ingegeven door het nog altijd vrij geringe aantal beschikbare meetlocaties.

5.2.2 Methodiek 2012

In de eerdere Nederland dekkende uitspoelberekeningen van zware metalen (Renaud et al., 2015) is de indeling van Klein (2011) in geologisch uniforme gebieden (tekstkader en Figuur 5.4) gehanteerd als stratificatie.



Figuur 5-4 Indeling van de Nederlandse ondergrond in gebieden. Links: hoofdgebieden, rechts: GeoTOP-gebieden (Klein, 2011).

Daarbij werd door Klein een minimumaantal van tien metingen per GeoTOP gebied gehanteerd; indien dat aantal niet werd gehaald, zijn GeoTOP-gebieden samengevoegd. Het destijds gehanteerde minimum blijkt achteraf te klein. Bij een aantal metingen van die orde kan niet worden verwacht dat afgeleide concentratieverdelingen robuust zijn: de kans is groot dat de verdeling er anders uit zal zien wanneer er (veel) meer dan tien metingen beschikbaar zouden zijn.

GeoTOP

Ten behoeve van de regionale karakterisering van de ondiepe ondergrond heeft TNO de GeoTOP gedefinieerd. Volgens de definitie van TNO omvat de GeoTOP het bovenste deel van de ondergrond dat zich bevindt vanaf het maaiveld tot 15-40 m diep, afhankelijk van de geologische opbouw, de hydrologie en de geochemie van een gebied (Vermooten et al., 2005). Dit deel van de ondergrond is het meest dynamisch en ondervindt nog veel invloed van antropogene veranderingen. Nederland is door Klein (2011) ingedeeld in 7 hoofdgebieden en 27 zogeheten GeoTOP-gebieden, met elk een karakteristieke (hydro)geologische opbouw van de ondiepe ondergrond.

Er is geen nauwkeurig antwoord te geven op de vraag vanaf hoeveel meetlocaties de gevonden verdelingen robuust zijn, mede doordat niet bekend is hoe representatief de meetlocaties zijn voor de GeoTOP-gebieden waar ze aan zijn toegekend. De meetnetten zijn ontworpen voor grotere eenheden (landelijk, provinciaal, grondwaterlichamen), en niet voor de door Klein gebruikte GeoTOP-gebieden. Het is niet eenduidig aan te geven bij welk aantal metingen ruimtelijke verfijning dan wel vergroving van een indeling in gebieden wenselijk is. De aantallen metingen zijn dusdanig dat er altijd een spanningsveld zal zijn tussen robuustheid van de verdelingen en ruimtelijke differentiatie.

Verweij (2018) benoemt daarom bij het afleiden van landelijke achtergrondconcentraties dat de percentielwaarden minder betrouwbaar worden bij kleinere aantallen meetwaarden, daarbij expliciet vermeldend dat aantallen < 100 worden bedoeld. Deze referentie wordt door Klein (2011) niet aangehaald om te stellen dat het aantal meetlocaties per eenheid > 100 zou moeten zijn, wel werd de notie gedeeld dat het aantal meetlocaties voor een ruimtelijke eenheid groter moet zijn dan 10.

De nieuwe samengestelde database bestaat uit veel meer metingen dan gebruikt in 2012, maar de toename in aantal meetlocaties is beperkt. De meetlocaties betreffen nog steeds hoofdzakelijk de LMG- en PMG-locaties. Daardoor zijn er nog steeds niet erg veel meetlocaties voor de meeste GeoTOP-gebieden. Het aantal meetlocaties blijkt voor de meeste GeoTOP-gebieden nog altijd < 100 te zijn. Wanneer een ondergrens van (bijvoorbeeld) dertig metingen wordt aangehouden, zouden de meeste GeoTOP-gebieden alsnog moeten worden samengevoegd met andere GeoTOP-gebieden.

Het is niet op voorhand zeker dat samenvoegen van GeoTOP-gebieden de beste ruimtelijke indeling oplevert. Een valkuil bij het samenvoegen van eenheden is dat, indien de eenheden in werkelijkheid echt andere verdelingen hebben, er meer meetlocaties nodig zijn om de gecombineerde verdeling te 'vangen'. Daarnaast conformeren de GeoTOP-hoofdeenheden zich niet overal aan de bodemkaart, terwijl van de bodemsoort een belangrijke invloed verwacht wordt op de metaalconcentraties. Om deze redenen zijn voor de stratificatie naast de indeling in GeoTOP-gebieden ook andere invalshoeken verkend.

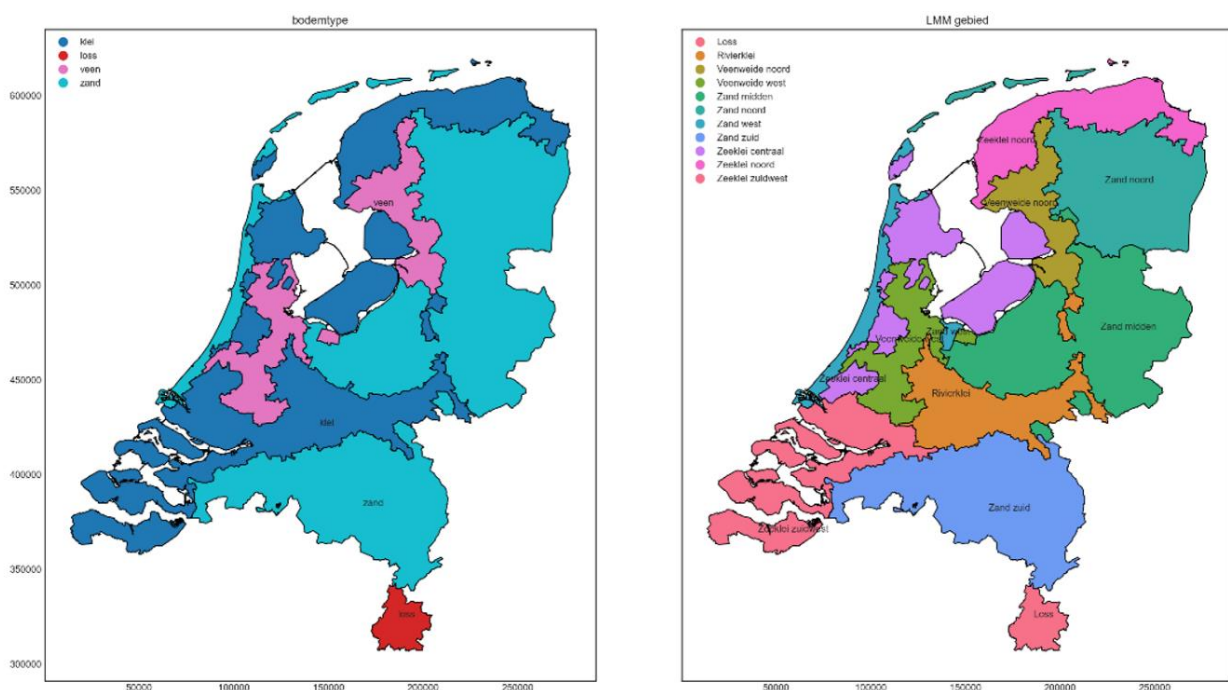
5.2.3 Nieuwe stratificatie

A priori zijn er enkele factoren te benoemen die (via bijvoorbeeld adsorptiegedrag, pH-buffering, mestgift etc.) die metaalconcentraties in het grondwater zouden kunnen beïnvloeden:

- Bodemsoort (bodemeenheden)
- Landgebruik (LGN-codes)
- Geogenese van de ondergrond (indeling volgens Klein (2011))
- Beheerregio's (Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid)

Om het onderscheidend vermogen van deze factoren te verkennen, is aan de gecombineerde dataset voor elke meting additionele informatie toegevoegd:

- Gemiddeld Laagste Grondwaterstand (GLG) berekend met LHM4.1 (Janssen et al., 2020) voor cellen van 250x250 m en de periode 2011-2018.
- Landgebruik op basis van Landelijk Grondgebruik Nederland (LGN, celgrootte 250x250 m) waarbij de LGN-codes 1, 2, 3, 4, 5, 6, en 9 zijn geclusterd tot "landbouw" en de overige codes zijn gecodeerd als "anders".
- Hoofdgebieden en GeoTOP-gebieden volgens Klein (2011).
- LMM-indeling in hoofdgrondsoorten (Figuur 5-5, links) en de verdere onderverdeling in regio's (Figuur 5-5, rechts).



Figuur 5-5 De indelingen in hoofdgrondsoorten (links) en LMM-regio's (rechts).

Voor de verschillende gebiedsindelingen zijn de distributies van de metingen gevisualiseerd (met behulp van Seaborn (Waskom, 2021)). Figuur 5-6 geeft als voorbeeld de cumulatieve frequentieverdelingen van de gemeten concentraties Cu.

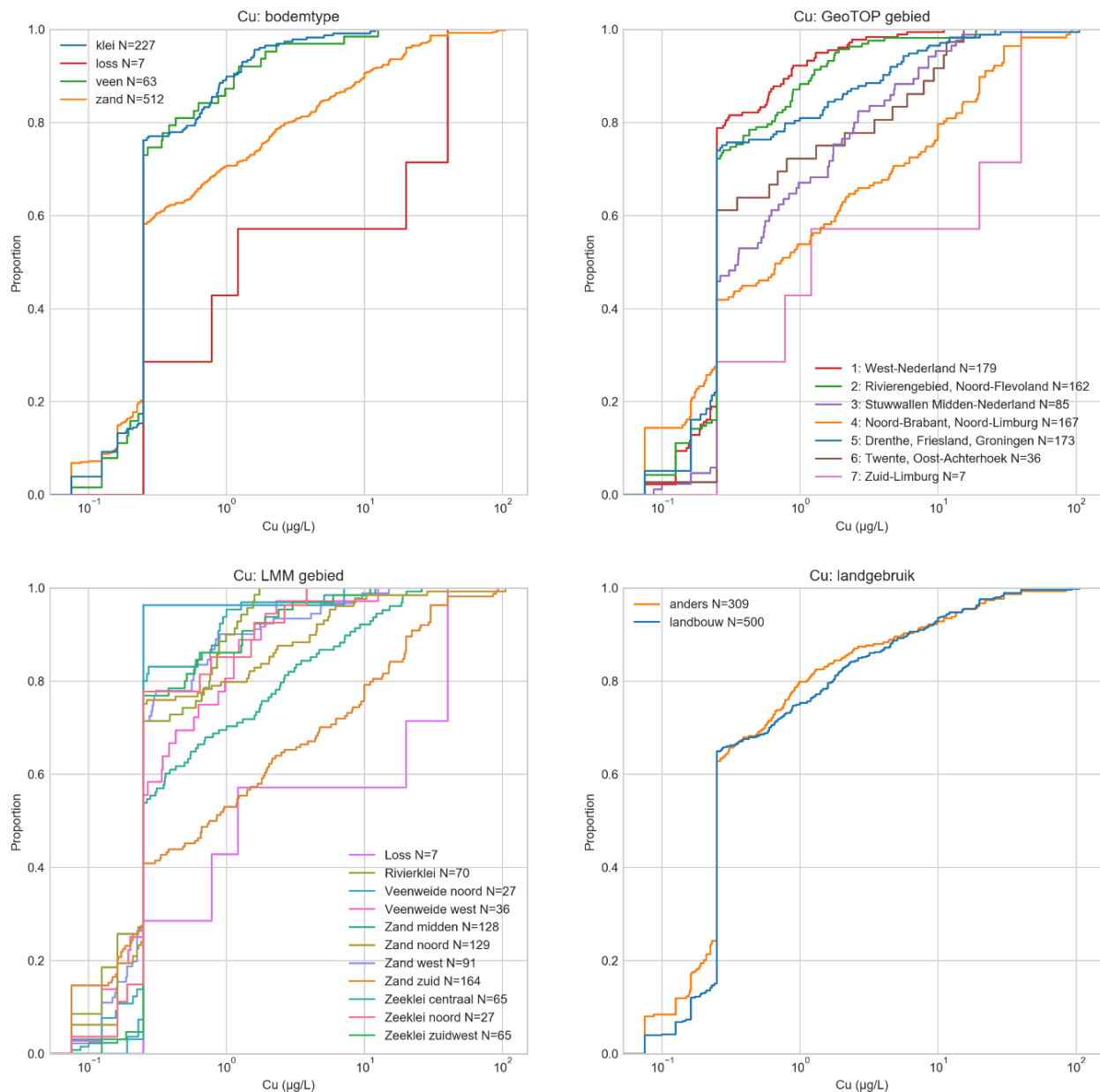
Om te komen tot een geschikte stratificatie, is van 'grof' naar 'fijn' gewerkt. De onderverdelingen in bodemtype en in landgebruik worden daarbij beschouwd als stratificaties van het eerste, meest grove niveau, namelijk die in hoofdgebieden (Klein, 2011); LMM-regio's van het tweede, gedetailleerdere niveau en die van de GeoTOP-gebieden (Klein, 2011) van het derde, gedetailleerdste niveau.

Op het eerste niveau werd van de onderverdeling in bodemsoort a priori het grootste onderscheidend vermogen verwacht, wat voor de metalen ook zo blijkt te zijn. Het onderscheid landbouwkundig gebruik versus ander landgebruik blijkt minder duidelijk. Een hoofdindeling op bodemsoortniveau is daarom het geschiktst geacht. Per bodemtype zijn voor de meeste metalen voldoende metingen aanwezig om een verdere onderverdeling te maken.

De LMM-regio's zijn een onderverdeling op basis van hoofdgrondsoorten, regionale kenmerken en administratieve grenzen. Deze indeling handhaaft de hoofdindeling in bodemsoort. Vanuit het perspectief van de ondiepe ondergrond heeft de GeoTOP-indeling ten opzichte van de LMM-regio's als nadeel dat verschillende bodemtypes in hetzelfde GeoTOP-gebied kunnen voorkomen. Een voorbeeld hiervan is het samenvallen van het Hollandse veenweidegebied (veen) met het rivierengebied (rivierklei), of het samenvallen van zeeklei, zand en veen in GeoTOP-hoofdregio 5.

Het sterke onderscheidend vermogen van bodemsoort lijkt in de cumulatieve frequentieverdelingen (Figuur 5-6) meer terug te zien in de LMM-indeling dan in de GeoTOP-gebieden. Daarom is gekozen om de LMM-gebieden te gebruiken als stratificatie voor de metaalconcentraties.

Wanneer aan veel metingen dezelfde rapportagegrens is toegekend, is dat in de cumulatieve frequentieverdelingen voor de verschillende indelingen zichtbaar als een lange, verticale lijn. In Figuur 5-6 heeft bijv. 60% van de waarnemingen dezelfde waarde bij klei. Daarboven komen logischerwijs gemeten waarden groter dan deze rapportagegrens voor. Dat onder deze duidelijk zichtbare rapportagegrens verschillende waarden voorkomen, betekent dat er in de meetnetten verschillende rapportagegrenzen zijn of worden gebruikt.



Figuur 5-6 Voorbeeld van cumulatieve frequentieverdelingen (rechts) voor de concentraties Cu in het bovenste grondwater (<10m-GLG) voor de verschillende verkende gebiedsindelingen.

Tot slot is bekeken of het opportuun is om de LMM-gebieden verder onder te verdelen op basis van de GeoTOP-gebieden, zodat (in theorie) ook de toestand van de diepere ondergrond wordt meegenomen. Daartoe is eerst bekeken of GeoTOP-gebieden onderscheidend zijn binnen hun hoofdregio. Deze analyse is uitgevoerd aan de hand van vergelijkingen van cumulatieve frequentieverdelingen. Uit deze analyse is gebleken dat het, o.b.v. aantallen beschikbare meetlocaties en onderscheidende cumulatieve frequentieverdelingen, zinvol is om LMM-regio's Zand-Midden en Zand-Zuid verder op te delen aan de hand van de GeoTOP-gebieden die binnen deze LMM-regio's liggen.

De resulterende stratificatie in zeventien regio's wordt "LMMplus-regio's" genoemd. Deze staat in Figuur 5-7. De bijbehorende cumulatieve frequentieverdelingen worden gegeven in Bijlage 5.



Figuur 5-7 Indeling in de LMMplus-regio's.

Niet voor elk metaal wordt onderscheid gemaakt in alle zeventien LMMplus-regio's. Dit hangt af van de mate van verschillen tussen onderscheiden regio's (a.d.h.v. cumulatieve frequentieverdelingen) en het aantal beschikbare meetlocaties. Bij minder dan twintig meetlocaties per regio is bekeken of samenvoeging met een andere regio opportuun is. Indien in zo'n geval de cumulatieve frequentieverdeling van het betreffende metaal en de betreffende LMMplus-regio lijkt op die van een aangrenzende LMMplus-regio binnen de LMM-(hoofd)regio, is deze daarmee samengevoegd. Zo niet, dan is bekeken of de frequentieverdeling binnen de range van de andere frequentieverdelingen van de LMM-(hoofd)regio ligt (en geen uitschieter betreft). In dat geval is voor dat metaal het onderscheid in LMMplus-regio behouden, omdat uit de data niet blijkt dat samenvoegen met een ander LMMplus-regio beter zou zijn. Het resterende geval, waarbij er sprake is van een uitschieter, komt niet voor. Er is niet actief samengevoegd met een andere LMMplus-regio indien dat voor de mediane concentratie nauwelijks verschil zou maken. Er is, met uitzondering van de relatief weinig bemeten metalen Mo, Sb, Se, U en V, nooit samengevoegd met een andere LMM-(hoofd)regio.

Samenvattend is een ruimtelijke indeling in zeventien LMMplus-regio's gehanteerd, waarbij per metaal de volgende LMMplus-regio's zijn samengevoegd:

- As: Zand-Zuid-Midden en Zand-Zuid-West
- Cd: Zand-Midden-Vallei en Zand-Midden-Stuwwal
- Co: Geen onderverdeling binnen Zand-Midden
- Cr: Geen onderverdeling binnen Zand-Midden
- Mo: Alle regio's (geen ruimtelijke differentiatie, Nederland als regio)
- Sb: Alle regio's (geen ruimtelijke differentiatie, Nederland als regio)
- Se: Alle regio's (geen ruimtelijke differentiatie, Nederland als regio)
- U: Alle regio's (geen ruimtelijke differentiatie, Nederland als regio)
- V: Alle regio's (geen ruimtelijke differentiatie, Nederland als regio)

Voor de LMMplus-regio's zijn per metaal de 10^e, 25^e, 50^e, 75^e en 90^e percentielen van de cumulatieve frequentieverdelingen van de concentraties berekend. Deze 50^e percentielen (medianen) vormen invoer voor de berekeningen met LWKM en worden, samen met bollenkaarten van de individuele metingen, gegeven in Bijlage 6.

Omdat voor U geen bruikbare grondwaterdata beschikbaar zijn vanuit de gebruikte databases, is voor dit metaal teruggevallen op andere bronnen. Stuyfzand (1991) rapporteert een range van 0.01-2.7 µg/L voor U in Nederland. Dit blijkt erg goed overeen te komen met de data opgenomen in de GBAN (Mol et al., 2012). Voor de data in de GBAN zijn de percentielen berekend en deze zijn gebruikt als proxy voor de grondwaterconcentraties waarbij geen onderscheid is gemaakt in dieptetrajecten. De toegepaste mediane U-concentratie bedraagt 0.4 µg/L.

5.3 Effect van rapportagegrenzen

De toegepaste detectielimieten/rapportagegrenzen zijn in recente jaren vaak hoger dan voorheen. Dit heeft tot gevolg dat een groter aandeel van de metingen onder deze rapportagegrens ligt, waardoor de concentratieverdelingen minder nauwkeurig kunnen worden vastgesteld. Dit speelt met name voor Cd en Sb en (in mindere mate) voor Pb (Tabel 5-3). Voor het doel van deze studie (uiteindelijk de uitspoelberekeningen en de daaraan gekoppelde conclusies m.b.t. normoverschrijdingen) vormt dit een probleem wanneer hierdoor concentraties/vrachten zo hoog worden ingeschat dat normoverschrijdingen in het oppervlaktewater zouden kunnen worden berekend. Tabel 5-4 vergelijkt de in deze studie gehanteerde maximale rapportagegrenzen met de oppervlaktewaternormen voor de Cd, Pb en Sb. Hieruit blijkt dat de gehanteerde rapportagegrenzen laag genoeg zijn om deze problemen te voorkomen.

Tabel 5-3 Aandeel van metingen onder de detectielimiet/rapportagegrens aan de bepaling van de mediaan voor de zware metalen per LMMplus-regio. In de rode vakken betreft dit aandeel > 50%.

LMMplus gebied	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Loss	0.3	0.0	0.7	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.2	1.0	0.0	0.2	0.0
Rivierklei	0.1	0.0	0.9	0.3	0.1	0.1	0.0	0.2	0.7	0.9	0.0	0.1	0.3
Veenweide noord	0.1	0.0	1.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.3	0.7	1.0		0.0	0.3
Veenweide west	0.1	0.0	1.0	0.1	0.1	0.4	0.0	0.4	0.7	0.8		0.2	0.3
Zand midden-oost	0.1	0.0	0.7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.6	0.7	0.0	0.0	0.2
Zand midden-stuwwal	0.2	0.0	0.6	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4	0.8	0.0	0.0	0.2
Zand midden-vallei	0.1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.5	1.0	0.0	0.0	0.1
Zand noord	0.3	0.0	0.7	0.3	0.0	0.2	0.0	0.2	0.4	0.9		0.0	0.3
Zand west	0.2	0.0	0.8	0.1	0.1	0.2	0.4	0.3	0.7	0.6	0.0	0.2	0.4
Zand zuid-Maasdal	0.4	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.0	0.0	0.4	0.0
Zand zuid-Peelhorst	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	0.8	0.1	0.3	0.1
Zand zuid-Roerdalslenk	0.1	0.0	0.7	0.1	0.0	0.2	0.0	0.2	0.6	0.9	0.1	0.1	0.3
Zand zuid-midden	0.1	0.0	0.5	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.3	0.9	0.0	0.1	0.2
Zand zuid-west	0.1	0.0	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.4	0.4	0.0	0.0	0.1
Zeeklei centraal	0.3	0.0	1.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.4	0.6	0.9		0.2	0.3
Zeeklei noord	0.2	0.0	1.0	0.1	0.1	0.4	0.0	0.3	0.6	0.9		0.6	0.3
Zeeklei zuidwest	0.1	0.0	0.8	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.3	0.8	0.0	0.3	0.1

Tabel 5-4 Drinkwater- en oppervlaktewaternormen voor Cd, Pb en Sb. Bron: Verweij et al. (2017).

Metaal	Gehanteerde maximale rapportagegrens in deze studie (µg/L)	Drinkwaternorm (µg/L)	Oppervlaktewaternorm (µg/L)	Strengste (µg/L)
Cd	0.06	5	0.08-0.25 ¹	0.25
Pb	0.2	10	7.2	7.2
Sb	0.1	5	5.6	5

¹ norm afhankelijk van hardheid. Aangezien Nederlands oppervlaktewater vrij hard is, is in Verweij et al. (2017) de waternorm passend bij die hardheid aangehouden.

5.4 Validatie met LMM-data

De gemeten concentraties zware metalen in het bovenste grondwater uit het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) zijn gebruikt om de voor de grondwaterkwaliteitskaarten berekende percentielen te toetsen. De LMM-data zijn niet openbaar vanwege privacy van de deelnemende agrarische bedrijven. Daarom moeten de LMM-data worden geclusterd naar groepen van minimaal tien bedrijven: regio's met minder dan tien metingen kunnen niet voor de validatie worden gebruikt.

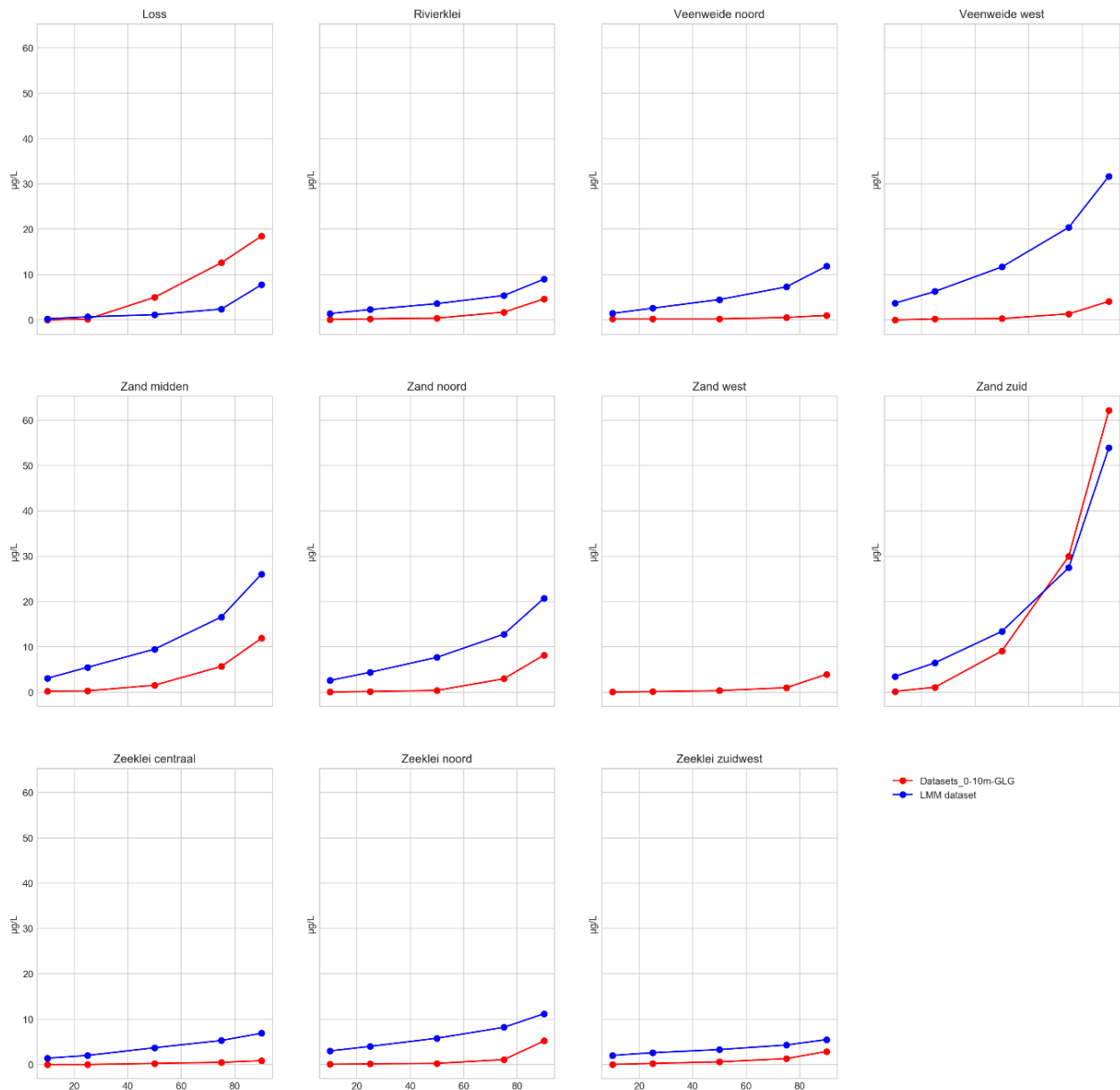
De LMM-metingen zijn niet een-op-een vergelijkbaar met de voor de onderscheiden indeling berekende concentratiestatistieken:

- De LMM-metingen zijn mengmonsters, waar de overige data puntmetingen betreffen. Dit is een belangrijk gegeven voor de validatie: het mengen van monsters heeft een dempend effect op extremen.
- De LMM-metingen zijn genomen in de bovenste meter van het grondwater. De set overige metingen omvat, om voldoende metingen te verkrijgen, een groter dieptetraject (alles ondieper dan 5m-GLG). Daarbij komt dat de afbakening van dit dieptetraject onzeker is, met name door de onzekerheid in het bij de indeling van de overige metingen gebruikte GLG-bestand.
- De aantallen monsters voor zowel LMM als de overige data kunnen per gebied en per metaal sterk verschillen.
- De metalen Co, Mo, Sb, Se, U en V ontbreken in de LMM-dataset en kunnen daarom niet worden gevalideerd.

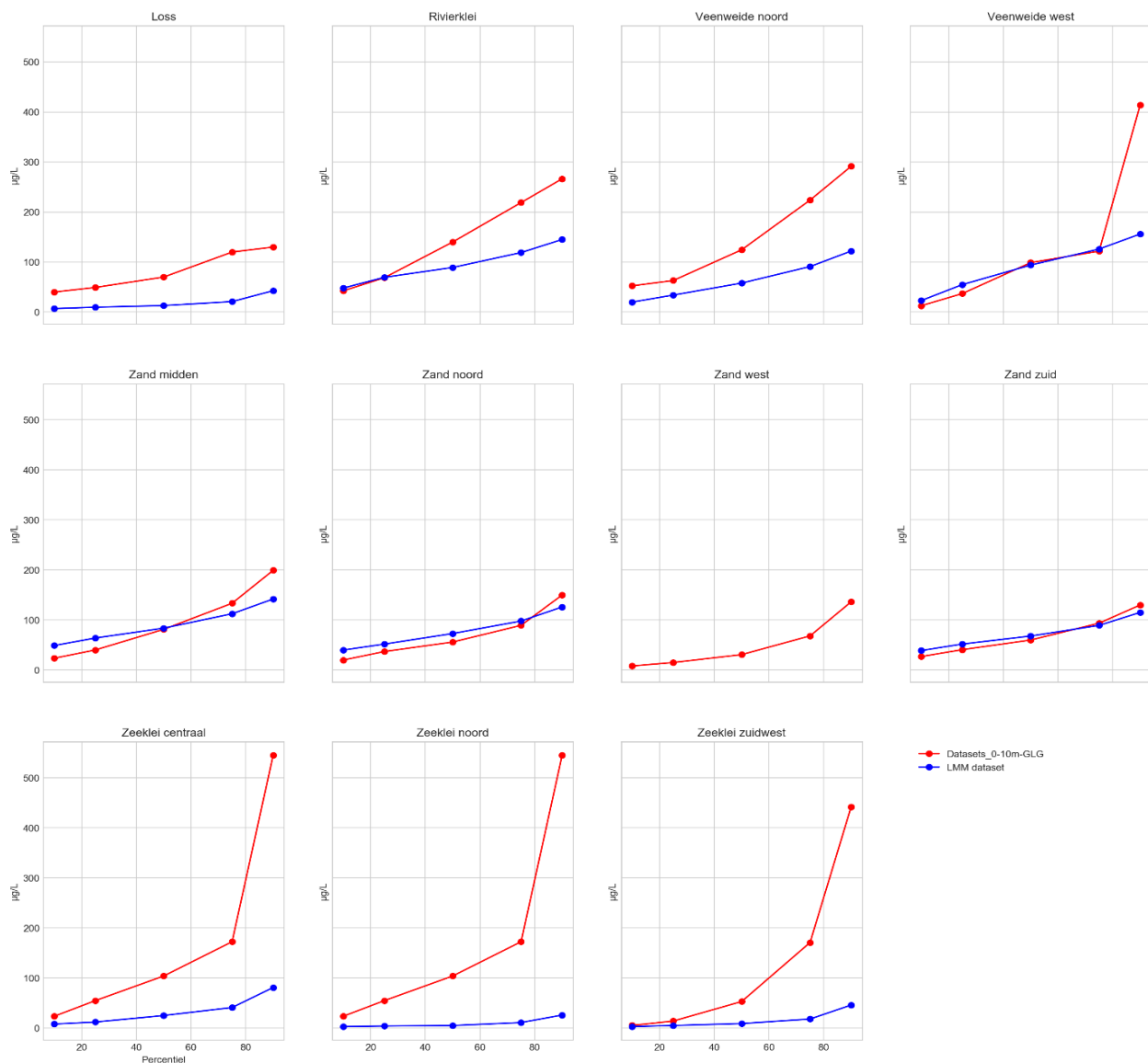
De validatie is uitgevoerd op het niveau van de oorspronkelijke LMM-regio's. De aangebrachte verfijningen (LMMplus-regio's) kunnen niet worden gehanteerd vanwege het beperkte aantal LMM-bedrijven per regio. De resultaten van de validatie staan in Bijlage 7. Over het algemeen verhouden de afgeleide percentielwaarden

van de gecombineerde database en LMM zich op een logische wijze tot elkaar. Voor de meeste metalen en LMM-regio's geldt dat de LMM-metingen de hoogste concentraties laten zien en de (gemiddeld diepere) metingen uit de gecombineerde database daaronder liggen. Dit is te verwachten bij metalen die met name via maaiveldbelasting in het grondwater terechtkomen. Een voorbeeld is gegeven in Figuur 5-8 voor Ni. Zand-west heeft in het LMM te weinig metingen om resultaten te laten zien. Globaal gezien laten beide datasets dezelfde patronen zien: grotere concentraties Ni in zand en kleinere concentraties Ni in klei.

Ni



Figuur 5-8 Concentraties Ni in het bovenste grondwater (percentielen op de x-as) per LMM-regio bepaald voor de grondwaterkwaliteitskaart (rood) en voor de LMM-metingen (blauw).



Figuur 5-9 Concentraties Ba in het bovenste grondwater (percentielen op de x-as) per LMM-regio bepaald voor de grondwaterkwaliteitskaart (rood = ondiep, grijs=diep) en voor de LMM-metingen (blauw).

Voor de metalen met vooral een geogene bijdrage (As, Ba) worden afnemende concentraties met de diepte niet op voorhand verwacht, en dat wordt bevestigd door de vergelijking met LMM. Voor Ba is de relatie juist andersom, met hoogste concentraties in de diepe metingen van de gecombineerde database en de laagste in LMM (Figuur 5-9).

Voor As varieert de onderlinge verhouding meer per regio. Voor Ba zou in de kustgebieden kunnen meespelen dat de LMM-metingen ondiep zoet grondwater betreffen, terwijl voor de metingen uit de database tot 5m-GLG in deze gebieden vaker sprake zal zijn van brak grondwater. De verkregen Ba-concentraties, tot 700 µg/L voor de P95 in Zeeklei-Zuidwest, zijn op zich realistisch; Verweij et al. (2017) berekenen voor brak grondwater een landelijke achtergrondconcentratie (berekend als de P95 van de dataset) van 885 µg/L (en voor zoet grondwater 225 µg/L). Bij Cr zijn vergelijkbare patronen zichtbaar en is dezelfde mogelijke verklaring relevant. Mogelijk speelt dit ook bij As, al rapporteren Verweij et al. (2017) voor As een kleiner verschil tussen zoet en brak.

De LMM-regio Löss vertoont voor enkele metalen (As, Pb, Zn) een afwijkend beeld, met duidelijk verhoogde concentraties in de gecombineerde grondwaterkwaliteitsdatabase. Er is geen duidelijke verklaring voor de afwijkende beelden voor deze metalen in de löss-regio. Omdat de overeenkomst tussen LMM en de gecombineerde database in andere LMM-regio's groot is, lijken andere oorzaken aanwezig. Mogelijk zijn één of beide datasets niet representatief voor de lössregio.

6 Schematiseren metalen in de bodem

De schematisering van metaalconcentraties voor alle lagen in het bodemprofiel is tot nu toe gebaseerd op de totaalgehalten (Aqua Regia) van de metalen. Voor zowel de eerste schatting van de totaalgehalten in de bovengrond (kaartbeeld) en, in een latere stap, voor het concentratieverloop van de zware metalen met de diepte in elke rekeneenheid, werden vervolgens regressievergelijkingen gebruikt met bodemeigenschappen (organische stof, klei, pH) als hulpvariabelen. De minimale concentratie in de bodem werd gelijkgesteld aan de lokale achtergrondconcentratie die gerelateerd werd aan het kleigehalte. Omdat de modellen voor de berekening van de concentratie (bodenvocht) werken met de reactieve fractie (gehalte), was het nodig om de totaalgehalten om te rekenen naar reactieve gehalten. Ook hiervoor zijn regressievergelijkingen op basis van het organischestof- en kleigehalte gebruikt. Deze relaties zijn afgeleid uit een beperkte dataset voor een beperkt aantal geselecteerde gronden uit het SEO-bestand. Deze relaties zijn in staat om de gemiddelde reactieve fractie gegeven een totaalgehalte te benaderen. Een analyse van de ratio reactief-totaal (Appendix 1 in Romkens et al., 2004) laat zien dat de gebruikte empirische relaties (Romkens et al., 2004) minder goed in staat zijn om de variatie in deze ratio in verschillende bodemtypen te simuleren. Om deze stap, die de onzekerheid in de rekenresultaten vergroot, overbodig te maken, zijn voor deze studie aanvullende metingen uitgevoerd in onder meer de AW2000-monsters, zodat deze gebruikt kunnen worden voor onder meer het afleiden van achtergrondgehalten die aan de basis staan van de berekening van het gehalte in het profiel (par. 6.3). Daarnaast is een aantal andere bodemparameters bepaald, zoals het gehalte aan oxiden van ijzer en aluminium (par. 6.2).

6.1 Werkwijze metaalgehalten in de bodem

De grootste aanpassing van de methodiek voor de vernieuwde berekening voor de ER1990-2019 is gerealiseerd door de schematisering te baseren op het gehalte reactief (HNO_3). Dit zowel voor de bovengrond als voor het verloop van het metaalgehalte met de diepte in de verschillende bodemlagen. Gebruik van de gehalten gemeten met HNO_3 als maat voor de hoeveelheid geadsorbeerde en potentieel beschikbare hoeveelheid metalen is voorgesteld (en ingevoerd) als maat voor de kwaliteit bij de beoordeling van sediment (o.a. diepe plassen; Lijzen et al., 2011; Schmidt et al., 2015). Daarnaast is deze methode voorgesteld als toekomstige parameter bij het beoordelen van de bodemkwaliteit (Lijzen et al., 2017). Gebruik van het gehalte reactief (HNO_3) is mogelijk geworden door het uitbreiden van de beschikbare datasets (Hoofdstuk 3) via:

- a. Heranalyse van de textuur van de gearchiveerde GBAN-monsters;
- b. Bepalen van de gehalten Al/Fe-oxiden van de GBAN-monsters;
- c. Analyse van HNO_3 in AW2000-monsters (ondergrond).

De voor deze studie gerealiseerde aanvullende laboratoriumbepalingen maken meer en betere meetdata beschikbaar, zodat rechtstreeks kan worden gewerkt met de gemeten metaalgehalten reactief (HNO_3) en het ijzer- en aluminiumgehalte van de bodem als verklarende variabele kan worden meegenomen. Aanvullend is de met LWKM (Van der Bolt et al., 2020) berekende antropogene bijdrage van fosfor gebruikt om de verdeling van de antropogene bijdrage in de metaalgehalten in de bodem te benaderen. Het idee is dat zo rekening wordt gehouden met de verschillen in bodemeigenschappen die de vastlegging in de bodem bepalen.

Dit resulteert in een geheel herziene uitwerking van de schematisering van de metaalgehalten reactief in de bodem via de volgende stappen:

- Analyseren van de beschikbare metingen voor de boven- en ondergrond.
- Afleiden van regressierelaties voor de data van de ondergrond om het achtergrondgehalte reactief via verklarende bodemeigenschappen te bepalen.
- Berekenen van de antropogene bijdrage in de bovengrond als verschil tussen het gehalte reactief en de achtergrondwaarde en toetsen aan bekende inzichten.

- Genereren van landelijke kaartbeelden van de metaalgehalten in de toplaag van de bodem voor alle metalen op basis van de HNO_3 -data.
- Benutten van voorgaande stappen om de metaalgehalten voor de bodems in de diepte te berekenen.
- Validatie van de resultaten met behulp van de LMM-meetdata.

6.2 Analyse metaalgehalten boven- en ondergrond

Voor deze analyse zijn alleen data uit de GBAN en het AW2000-bestand gebruikt, omdat de monsters van boven- en ondergrond altijd op dezelfde locatie zijn verzameld en omdat deze monsters representatief verdeeld zijn over de Nederlandse bodems. De selectie van de monsters van het SEO- en RIVM-bestand zijn gebaseerd op andere criteria en zijn daarmee niet noodzakelijk representatief voor de Nederlandse bodemtypen in zijn algemeenheid. Er blijken 295 locaties met gecombineerde monsters van zowel de bovengrond als van de ondergrond te zijn (Tabel 6-1). De monsters voor de bovengrond zijn verzameld op dieptes van 0-30 cm -mv, de monsters voor de ondergrond op dieptes > 80 cm -mv.

Tabel 6-1 Overzicht van de bodemeigenschappen en de gemeten metaalgehalten in de bovengrond (Q_{BG}), de ondergrond (Q_{OG}) en de ratio tussen boven- en ondergrond (Q_{BG}/Q_{OG}) van de 295 locaties met monsters van de boven- en ondergrond in GBAN en AW2000.

percentiel	pH			klei			Org. Stof			Fe/Al-ox		
	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio
5%	3,2	4,1	0,7	0,7	0,7	0,4	2,0	0,3	0,9	20,4	9,3	0,4
50%	5,2	5,3	1,0	3,5	2,1	1,1	5,0	1,0	4,8	64,9	32,7	1,7
95%	7,4	7,5	1,2	34,0	33,7	5,8	13,4	6,1	20,2	164,0	129,2	7,3

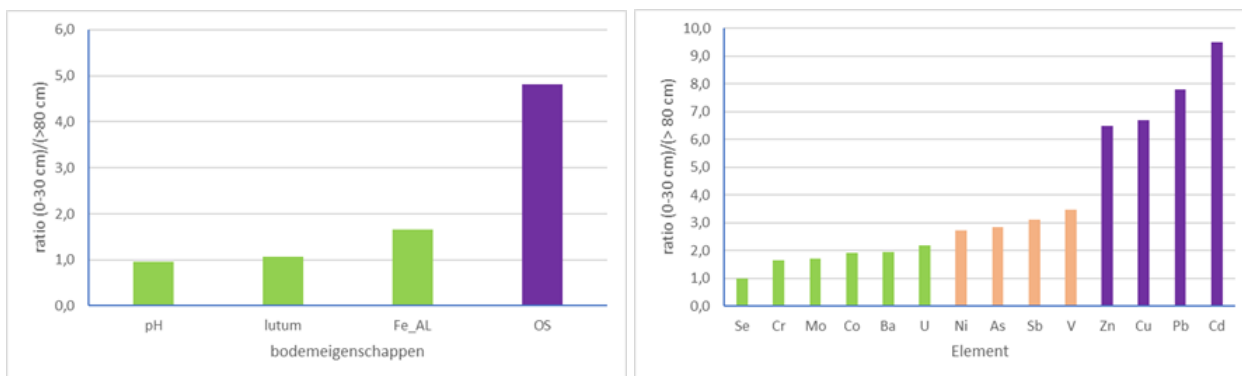
percentiel	As			Ba			Cd			Co		
	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio
5%	0,1	0,0	0,4	1,5	1,1	0,2	0,0	0,0	0,8	0,1	0,0	0,1
50%	0,9	0,3	2,9	8,9	4,3	2,0	0,2	0,0	9,5	0,8	0,5	1,9
95%	7,0	4,2	19,4	43,1	35,8	11,0	0,4	0,1	95,2	2,7	2,0	15,3

percentiel	Cr			Cu			Mo			Ni		
	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio
5%	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,6	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,4
50%	0,9	0,4	1,6	4,4	0,5	6,7	0,0	0,0	1,7	0,8	0,3	2,7
95%	2,4	1,8	8,3	14,6	4,3	62,8	0,1	0,1	4,6	5,8	4,4	20,5

percentiel	Pb			Sb			Se			U		
	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio
5%	4,2	0,5	1,0	0,0	0,0	0,9	0,1	0,0	0,7	0,0	0,0	0,4
50%	11,6	1,2	7,8	0,0	0,0	3,1	0,1	0,1	1,0	0,1	0,0	2,2
95%	30,9	9,2	34,2	0,1	0,0	9,3	0,9	0,2	30,6	0,4	0,3	18,0

percentiel	V			Zn		
	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio	Q_{BG}	Q_{OG}	ratio
5%	0,4	0,1	0,5	1,4	0,2	0,7
50%	6,4	0,7	3,5	12,7	1,3	6,5
95%	14,7	9,7	45,0	37,1	10,0	72,9

De 50%-waarden voor de ratio's staan onderscheiden naar zowel bodemeigenschappen als gehalten zware metalen in Figuur 6-1. De verhoudingen zijn uitgedrukt als de ratio van het gehalte (metalen) of hoeveelheid (organische stof, oxiden) in de bovengrond, gedeeld door die in de ondergrond. Dit is gedaan om te onderzoeken voor welke metalen er duidelijk sprake is van een antropogene bijdrage of dat de gehalten vooral bepaald worden door de variatie in bodemeigenschappen en de verschillen daarin tussen de boven- en ondergrond.



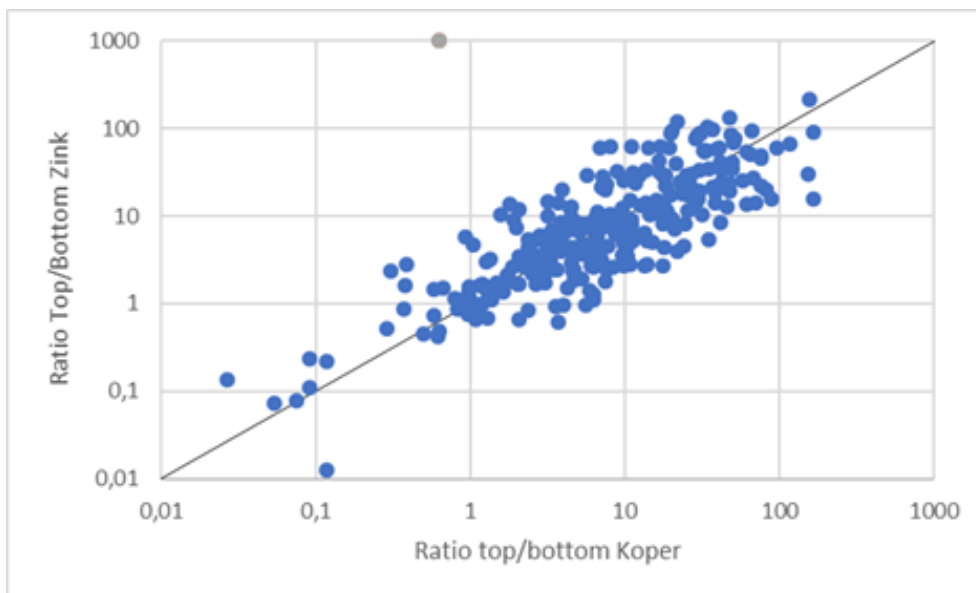
Figuur 6-1 Mediane waarde van de ratio (0-30 cm) / (> 80 cm) voor de metingen van GBAN en AW2000 geclusterd naar bodemeigenschappen (links) en metaalgehalten (rechts). In groen ratio's < 2, oranje ratio's tussen 2 en 4, en in paars ratio's > 4.

Voor de bodemeigenschappen zijn de mediane pH en het mediane gehalte aan klei vrijwel gelijk in boven- en ondergrond. De medianen van de oxiden en het organischestofgehalte nemen af met de diepte, met name voor organische stof. Dit laatste is conform de ontwikkeling die in een bodem optreedt waarbij organische stof vooral opgebouwd wordt in de bovengrond, terwijl veranderingen in mineralogie en textuur veel minder beïnvloed worden door bodemontwikkeling.

In de verhoudingen voor de metalen zijn drie clusters te onderscheiden.

- Het eerste cluster, bestaand uit Se, Cr, Mo, Co, Ba en U, heeft een mediane ratio variërend van 1 tot 2 die grotendeels verklaard kan worden door verschillen in bodems (lees: bodemeigenschappen). Voor deze metalen is geen duidelijk signaal van antropogene bijdragen zichtbaar. Uiteraard kan dit lokaal wel zo zijn: voor alle metalen zijn er individuele monsters waarin de ratio veel groter dan 1 is.
- Voor Ni, As, Sb en V varieert de ratio tussen 2 en 4. Dit suggereert dat aanvoer via externe bronnen kan optreden, waardoor de gehalten in de bovengrond zijn toegenomen. Deels is deze variatie te verklaren door afwijkende processen, zoals de vorming van ijzeroerbanken in kwelzones waardoor As kan accumuleren in de bovengrond. Niet duidelijk is waarom V en Sb een ratio van 3 of meer hebben; dit zou (deels) een specifieke binding aan organische stof kunnen zijn.
- Tot slot is er een derde cluster met de metalen Zn, Cu, Pb en Cd waarvoor de ratio oploopt van ruim 6 voor Zn tot bijna 10 voor Cd. In Nederland zijn de gehalten van deze elementen in de bovengrond duidelijk geassocieerd met antropogene bijdragen afkomstig uit dierlijke mest (Cu, Zn), kunstmest (Cd) of atmosferische depositie (Pb).

Uit de analyse blijkt dat de ratio voor de elementen in clusters gecorreleerd is. Dat wil zeggen dat het verschil in het gehalte tussen de boven- en ondergrond voor die elementen een vergelijkbare orde grootte heeft. Dat wijst erop dat (wanneer een samenhang met de bodemeigenschappen en -opbouw wordt verondersteld) het verloop met de diepte voor de metalen in de clusters volgens een vergelijkbaar patroon gebeurt, in elk geval voor de twee lagen die hier onderzocht zijn. Beschouwen van de individuele meetpunten (Figuur 6-2) bevestigt de conclusie op basis van medianen van alle meetpunten. Dit biedt aanknopingspunten voor het schematiseren van het profiel: als eerste benadering kan deze voor alle elementen op dezelfde manier gebeuren, waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen achtergrondgehalten en een antropogene bijdrage en waarbij een relatie met de bodemeigenschappen wordt verondersteld.



Figuur 6-2 De verhouding metaalgehalte toplaag/diepte van de meetpunten uit GBAN en AW2000 voor Cu en Zn.

6.3 Achtergrondgehalten

Om onderscheid te kunnen maken tussen de achtergrondgehalten voor de onderzochte metalen en de antropogene bijdrage zijn relaties afgeleid tussen gehalten in de ondergrond en de bodemeigenschappen organische stof, textuur (klei: de fractie < 2 µm), pH en oxiden. Daarbij zijn alleen de AW2000-monsters gebruikt, omdat deze het representatiefst zijn voor onbelaste gronden en omdat daardoor de relevantste relaties tussen de bodemparameters en de reactieve metaalgehalten worden verkregen. In eerste instantie zijn alle bodemeigenschappen meegenomen die van invloed zijn op de vastlegging van metalen in de bodem. Dat omvat zowel parameters die de sorptiecapaciteit bepalen (oxiden, klei en organische stof) alsook de zuurgraad, omdat die in hoge mate sturend is voor de verdeling van metalen tussen de vaste fase (geadsorbeerd) en die in de bodemoplossing (concentratie).

De relaties om metaalgehalten te schatten op basis van bodemeigenschappen hebben de vorm:

$$\text{Log}[Q_{\text{met}_{\text{achtergrond}}}] = a + b \cdot \text{log}[\text{OS}] + c \cdot \text{log}[\text{klei}] + d \cdot \text{log}[\text{oxiden}] + e \cdot \text{pH}_{\text{CaCl}_2} \quad [13]$$

In Tabel 6-2 staan de coëfficiënten van vergelijking 13 en de correlatiecoëfficiënt van de gefitte data.

Tabel 6-2 Overzicht van de coëfficiënten voor het (log-getransformeerd) schatten van de achtergrondwaarde van metalen met behulp van alle bodemparameters. Scheefgedrukte waarden geven aan dat het model niet significant is (Mo, Sb).

	INT	SOM	Klei	Oxiden	pH	R ²	Se(Y-est)
Zn	-1.30	0.03	0.04	0.82	0.08	0.58	0.27
V	-1.74	0.10	0.11	0.81	0.12	0.51	0.36
U	-2.71	-0.07	0.33	0.68	0.05	0.39	0.40
Se	-4.1	-0.2	0.3	1.2	0.10	0.60	0.3
Sb	-1.98	0.01	0.04	0.07	-0.03	0.08	0.15
Pb	-1.03	-0.06	0.23	0.70	0.01	0.48	0.27
NI	-2.86	-0.03	0.26	1.16	0.11	0.57	0.41
Mo	-2.56	0.08	0.10	0.18	0.04	0.17	0.30
Cu	-1.87	-0.09	0.23	0.98	0.01	0.37	0.45
Cr	-1.59	-0.13	0.16	0.75	0.02	0.70	0.17
Co	-3.33	-0.11	0.42	1.20	0.10	0.57	0.45
Cd	-3.71	0.14	0.03	1.04	0.07	0.54	0.36
Ba	-0.46	-0.15	0.06	0.96	-0.04	0.32	0.44
As	-2.05	0.00	0.20	0.70	0.10	0.51	0.33

Een voordeel van de keuze voor een model op basis van logaritmisches getransformeerde waarden is dat dit altijd een positieve schatting van de gehalten reactief oplevert. Zeker bij lage gehalten, wat in het geval van achtergrondwaarden veelal het geval is, levert de toepassing van een lineair model vaker negatieve schattingen op van dat achtergrondgehalte. Een aantal varianten van deze vergelijking is verkend, waarbij telkens een andere set verklarende variabelen is gebruikt:

- alle bodemeigenschappen (organische stof, klei, aluminium- en ijzeroxiden en pH),
- alleen de bodemeigenschappen die de sorptiecapaciteit bepalen (organische stof, klei en oxiden),
- alleen oxiden als maat voor de capaciteit en de pH als maat voor de intensiteit.

Deze laatste vergelijking, met alleen oxiden en de pH als verklarende parameters, blijkt in staat de metaalgehalten met vrijwel dezelfde variantie te kunnen verklaren als het model waarin alle bodemparameters worden meegenomen (Figuur 6-3, Tabel 6-3).

Voor de hier onderzochte metalen en modellen varieert de verklaarde variantie voor de log-getransformeerde achtergrondgehalten tussen 3% voor Mo (model met oxiden en pH) tot 70% voor Cr (model met alle parameters).

De binding aan of inclusie in oxiden als maat voor de capaciteit en de pH als maat voor de intensiteit blijken de belangrijkste verklarende parameters. De toegevoegde waarde van de parameters organische stof en klei is voor de gebruikte dataset beperkt (Tabel 6 2). De achtergrondwaarden worden daarom berekend als:

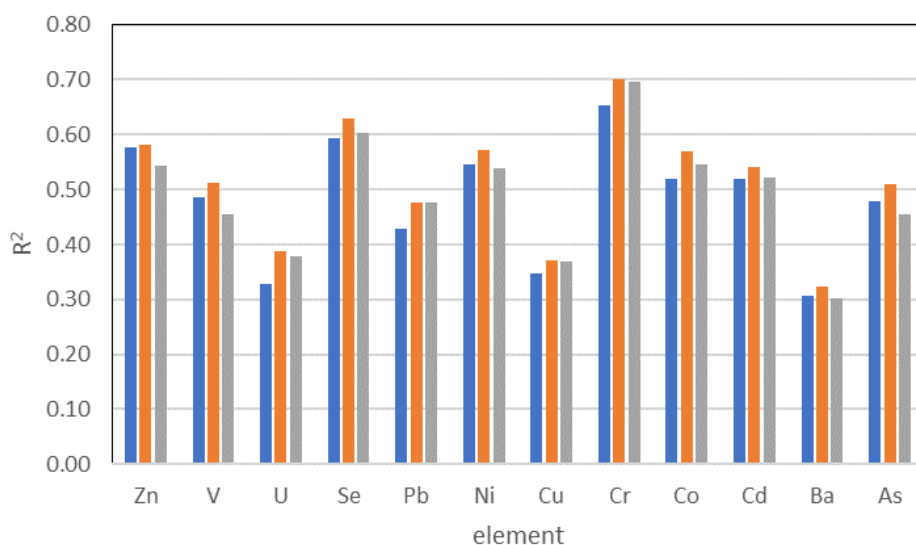
$$\text{Log}(Q_{\text{met}_{\text{achtergrond}}}) = a + d \cdot \log(\text{oxiden}) + e \cdot \text{pH}_{\text{CaCl2}} \quad [14]$$

waarbij a, d en e de coëfficiënten zijn uit Tabel 6-3.

Tabel 6-3 Overzicht van de coëfficiënten voor het schatten van de achtergrondwaarde van metalen met behulp van de ijzer- en aluminiumoxiden en de pH.

	INT	Oxiden	pH	R ²	se(Y-est)
Zn	-1.33	0.83	0.08	0.58	0.26
V	-1.82	0.83	0.14	0.49	0.36
U	-2.84	0.65	0.12	0.33	0.41
Se	-4.14	1.10	0.15	0.59	0.36
Sb	0.15	0.69	-2.15	0.03	0.11
Pb	-1.11	0.67	0.06	0.43	0.28
NI	-2.98	1.14	0.16	0.54	0.42
Mo	-2.63	0.20	0.06	0.13	0.31
Cu	-1.94	0.94	0.06	0.35	0.45
Cr	-1.62	0.70	0.05	0.65	0.18
Co	-3.49	1.15	0.19	0.52	0.47
Cd	-3.77	1.08	0.07	0.52	0.37
Ba	-0.44	0.91	-0.03	0.31	0.44
As	-2.15	0.69	0.15	0.48	0.34

Voor Mo en Sb zijn de modellen niet significant. Deels komt dit omdat voor beide metalen het gemeten gehalte in de ondergrond in veel (> 80%) monsters van het AW2000-bestand lager is dan de rapportagegrens (voor beide 0.01 mg kg⁻¹). Uit de data van GBAN blijkt dat met name voor Mo er afwijkend hoge gehalten in veengronden aangetroffen worden (t.o.v. die in klei- en zandgronden), terwijl de variatie in klei- en zandgronden beperkt is. Dit geldt ook voor de ondergrond, wat suggereert dat ondanks de lage reactieve gehalten er toch sprake is van een natuurlijk achtergrondgehalte. Wellicht dat de variatie in de database van AW2000 deze variatie onvoldoende weergeeft.



Figuur 6-3 Verklaarde variantie (R²) van de voorspelde achtergrondgehalten (gedefinieerd als de HNO₃ extraheerbare gehalten in de AW2000-dataset voor de ondergrond) voor die metalen waarvoor een significant model afgeleid kon worden. Blauw: model op basis van oxiden en pH, oranje: alle bodemparameters, grijs: model met organische stof, klei en oxiden.

Bij de analyse bleek het gehalte in de bovengrond géén verklarende parameter voor de gehalten in de ondergrond te zijn. Voor mobiele metalen als Zn en immobiele metalen als Cr was de verklaarde variantie van een model voor de voorspelling van het gehalte in de ondergrond, waarbij ook het gehalte in de bovengrond is meegenomen, zelfs lager dan van het model op basis van alleen pH en oxiden. De antropogene bijdrage in de bovengrond draagt blijkbaar niet bij aan het reactieve metaalgehalte in de

ondergrond. Dat betekent dat de antropogene bijdrage vooral in de bovengrond bijdraagt en vanaf 80 cm diepte niet aantoonbaar aanwezig is.

Dat er zoals verwacht geen directe relatie met de antropogene bijdrage is, blijkt uit Figuur 6-3: de clusters van metalen op basis van de ratio tussen de gehalten in de boven- en ondergrond zijn niet herkenbaar. Dit bevestigt de a-prioriveronderstelling dat de bodemeigenschappen in belangrijke mate de achtergrondgehalten bepalen.

6.4 Antropogene bijdrage in de bovengrond

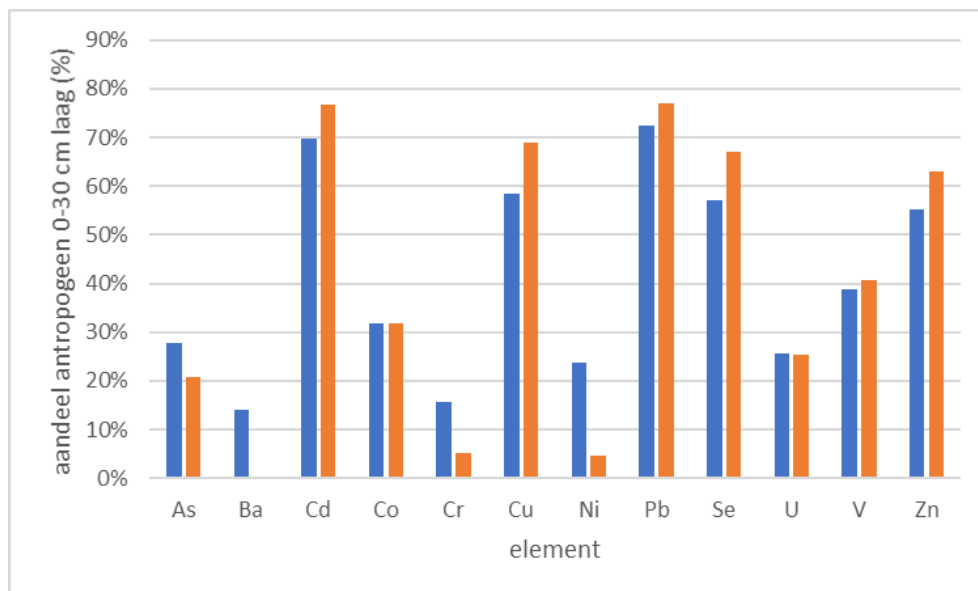
Het model voor de berekening van de achtergrondwaarden is toegepast op de bovengrondmonsters om het aandeel antropogeen in het totale gehalte reactief van de bovengrond te berekenen als:

$$Q_{met_{antropogeen}} = Q_{met_{gemeten}} - Q_{met_{achtergrond}} \quad [15]$$

Dit geeft een indicatie voor de mate waarin antropogene bronnen het gehalte reactief in de bovengrond hebben beïnvloed. Om de plausibiliteit te toetsen, zijn de gemiddelde en mediane bijdragen van het antropogene deel ten opzichte van de totaal gemeten reactieve gehalten berekend:

$$Aandeel_{met_{antropogeen}} = Q_{met_{antropogeen}} / Q_{met_{gemeten}} \quad [16]$$

Als de schatting van de achtergrondwaarde voor de bovengrond voor een bepaalde ruimtelijke eenheid groter is dan de actueel gemeten waarde in de bovengrond zoals afgeleid uit het kaartbeeld, wordt de antropogene bijdrage op nul gezet. Voor alle meetpunten in het AW2000- en GBAN-bestand waarvoor data van de bovengrond beschikbaar zijn, is een achtergrondgehalte in de bovengrond berekend. Daarna is het aandeel antropogeen berekend voor elk monster met vergelijking 16. Het gemiddelde en het mediane antropogene aandeel ten opzichte van het totale gehalte (reactief) voor de bovengrond staan per element in Figuur 6-4.



Figuur 6-4 Aandeel van antropogene bijdrage aan de totale reactieve metaalgehalten in de bovengrond (blauw: gemiddeld, oranje: mediaan).

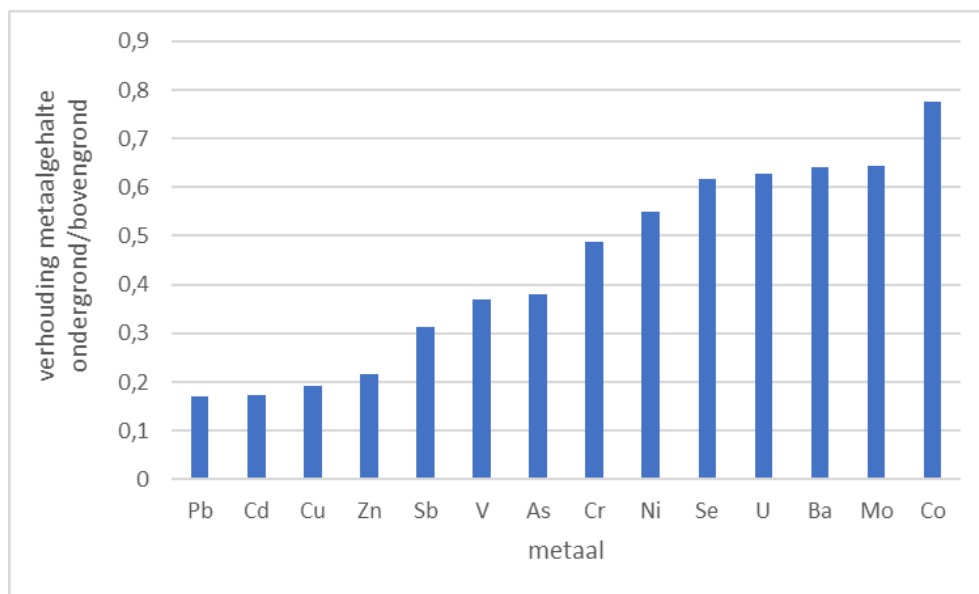
Op basis van deze analyse blijken de metalen Ba, Cr, Ni en in mindere mate As, Co en U voornamelijk als gevolg van natuurlijke gehalten in moedermateriaal aanwezig zijn. Daarbij valt op dat voor Ba, Cr en Ni het verschil tussen de mediaan en het gemiddelde groter is dan voor de overige metalen. Dat suggereert dat voor Ba, Cr en Ni lokaal de antropogene bijdrage sterker varieert en lokaal hogere antropogene bijdragen

gevonden worden (daardoor is het gemiddelde hoger dan de mediaan). Dat kan duiden op een aantal monsters in de database waar sprake is van een sterke lokale aanrijking met deze metalen.

De bijdrage van de antropogene belasting blijkt voor de elementen Cd, Cu, Pb, Se, V en Zn groot. Dat is voor Cd, Cu, Pb en Zn overeenkomstig de verwachting, omdat deze metalen in relatief grote hoeveelheden aan de bodem worden (of werden) toegevoegd, hetzij via atmosfeer (Pb, Cd) of via (dierlijke en kunst)mest (Cu, Zn, Cd). Voor Se en V was de verwachting dat de antropogene bijdrage minder groot zou zijn. Voor Se heeft de berekende antropogene bijdrage eenzelfde orde grootte als Zn en Cu. De berekende grote antropogene bijdrage voor Se wijkt af van eerder gerapporteerde waarden (Spijker, 2008). Daarbij moet worden opgemerkt dat de methode in de studie van Spijker (2008) anders werkt en uitgaat van het niet-reactieve gehalte (dat deel van de in de bodem aanwezige metalen dat niet extraheerbaar is met 0.43 N HNO₃) als benadering van het achtergrondgehalte, terwijl in deze studie juist de HNO₃-extraheerbare fractie als basis is genomen, omdat hier de nadruk ligt op het beter kwantificeren van de reactieve voorraad in de bodem.

Grosso modo komt het beeld van de berekende antropogene bijdrage in de bovengrond voor de meeste metalen redelijk tot goed overeen met de bekende data over de belasting van de Nederlandse landbouwbodems. De relaties voor het bepalen van de achtergrondwaarden blijken plausibel en de onderliggende relaties lijken betrouwbaar genoeg om voor de rekeneenheden van het LWKM de achtergrondgehalten en de antropogene bijdragen te schatten en daarmee de metaalgehalten in het bodemprofiel te bepalen.

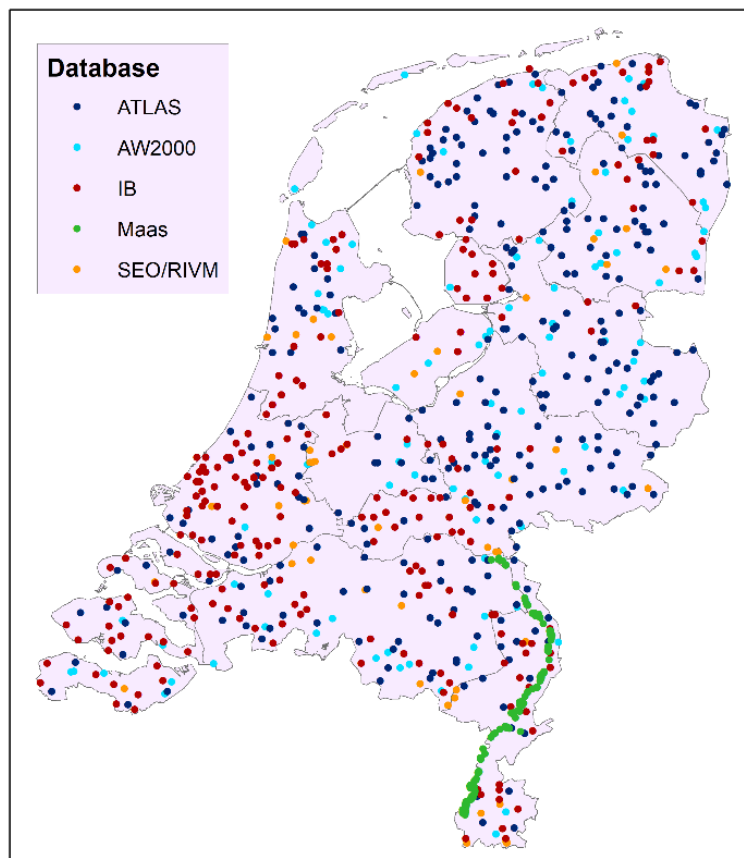
De berekende mediane ratio metaalgehalten in de ondergrond ten opzichte van de bovengrond levert een plausibel beeld (Figuur 6-5). Metalen zoals Pb, Cd, Cu en Zn waar de antropogene bijdrage groter van is, hebben een kleine ratio (< 0.3). Metalen waarvan de gehalten meer door de mineralogie bepaald worden, kennen juist een grotere ratio (> 0.6, onder andere U, Mo, Co), terwijl de metalen die zowel bepaald worden door mineralogie alsook de antropogene bijdrage een ratio van 0.3-0.6 hebben (onder andere As, Cr, Ni).



Figuur 6-5 Ratio metaalgehalten ondergrond ten opzichte van de bovengrond voor de geïnterpoleerde Nederland dekkende kaartbeelden.

6.5 Landelijke kaarten van gehalten in de bovengrond

Voor de bovengrond zijn in totaal 1012 metingen van de metaalgehalten beschikbaar in de bestanden GBAN, SEO/RIVM, AW2000, IB en Maasoever. Voor de ondergrond bevat de gecombineerde database in totaal 451 monsters in de SEO/RIVM, GBAN en AW2000 database (Figuur 6-6).



Figuur 6-6 Locaties met metingen van metaalgehalten in de bovengrond (noot: ATLAS = GBAN).

Niet alle bestanden bevatten meetresultaten voor alle veertien metalen (Hoofdstuk 3 en Tabel 6-4); zo bevatten bijvoorbeeld het IB-bestand en de dataset Maasoever data voor zeven metalen. Het Maasoever-bestand bevat, zoals de naam al zegt, vooral monsters uit het dal (binnendijks) van de Maas. Dat maakt dat de dichtheid aan meetpunten regionaal sterk kan verschillen. Gemeten uitschieters (grote metaalgehalten) hoeven niet representatief te zijn voor de omgeving, maar beïnvloeden het kaartbeeld. Van alle metalen is met name het aantal data voor Co erg laag (166) en is daarmee een beperkte basis voor de schematisering van de ruimtelijke eenheden.

Tabel 6-4 Aantal beschikbare metingen per metaal voor de bovengrond (0-30 cm-mv en de ondergrond (> 80 cm -mv).

Metaal	Bovengrond	Ondergrond
As	984	427
Ba	483	451
Cd	1013	449
Co	166	146
Cr	1013	451
Cu	1013	451
Mo	483	419
Ni	1012	450
Pb	1013	451
Sb	483	449
Se	483	450
U	417	404
V	483	451
Zn	1013	451

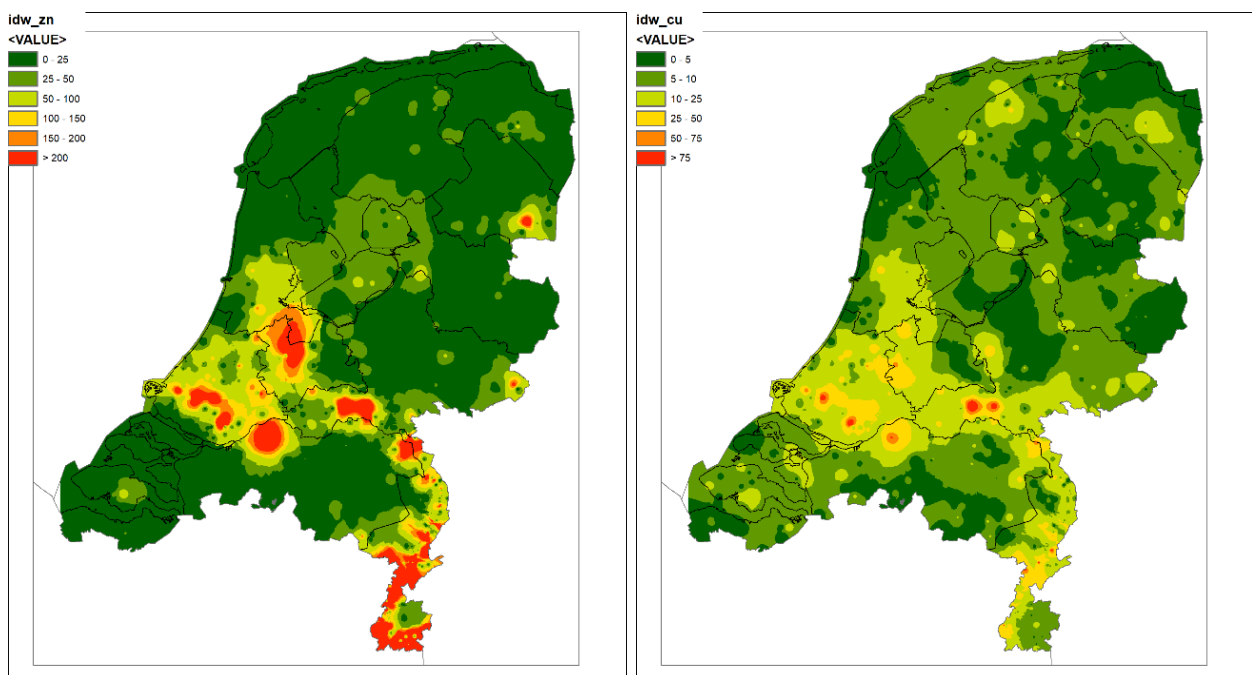
Lokaal, bijvoorbeeld in rivieruiterwaarden, kunnen de gehalten van metalen (sterk) verschillen. Hier liggen ruimtelijke eenheden waarbij sterk verontreinigde cellen naast minder verontreinigde liggen. Dat resulteert in soms grote verschillen tussen de minima en maxima in de metaalgehalten voor de (in totaal 29378) onderscheiden ruimtelijke eenheden. Voor het landelijke en het regionale patroon heeft dat een beperkt gevolg, zoals blijkt uit de kleine verschillen tussen de 25^e en de 75^e percentielen (zie Tabel 6-5).

De metingen zijn ruimtelijk geïnterpoleerd via 'inverse distance weighting' op basis van de gemeten gehalten reactief metaal (HNO₃). De resultaten staan in Bijlage 8, een voorbeeld voor Zn en Cu staat in Figuur 6-7. De kaartbeelden zijn plausibel: specifieke gebieden (Biesbosch, veenweide en voor Zn en Ni ook het rivierkleigebied) zijn, net als de verschillen tussen zand- en kleigebieden, duidelijk herkenbaar.

Tabel 6-5 Verdeling van de gehalten aan metalen in de bovengrond van alle ruimtelijke eenheden in het model.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo
Minimum	0,12	0,39	0,01	0,03	0,11	0,46	0,00
25%	0,86	8,6	0,18	0,42	0,94	4,7	0,01
50%/mediaan	1,7	13,0	0,24	1,0	1,3	6,6	0,02
75%	3,6	23,8	0,41	1,6	1,9	10,2	0,03
maximum	22,4	241,2	10,0	5,9	97,6	106,7	0,77

	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Minimum	0,11	1,7	0,00	0,02	0,01	0,42	0,90
25%	0,84	12,4	0,03	0,09	0,11	4,9	13,1
50%/mediaan	2,4	16,9	0,03	0,13	0,18	6,6	18,4
75%	3,9	27,8	0,04	0,20	0,28	8,2	33,9
maximum	18,6	492,2	0,30	1,04	2,9	66,5	1652,3



Figuur 6-7 Kaartbeelden van de geïnterpoleerde metaalgehalten in de bovengrond voor Zn (links) en Cu (rechts).

De op deze manier vervaardigde kaarten zijn opgebouwd uit cellen van 250x250 m. Voor het LWKM zijn cellen met dezelfde bodemprofielen en mestgiften en sterk gelijkende waterhuishouding samengevoegd tot 37.028 rekeneenheden. De mediane waarde van de cellen die tot een rekeneenheid behoren, wordt als representatieve waarde voor het metaalgehalte van de rekeneenheid gebruikt.

6.6 Schematiseren van de metaalgehalten in het bodemprofiel

Voor de bodems in Nederland geldt dat er in meer of mindere mate sprake is van antropogene beïnvloeding van het metaalgehalte. Aanvoer via mest, atmosferische depositie of andere bronnen heeft geleid tot een toename van het gehalte. De mate waarin metalen accumuleren in de bodem hangt af van bodemeigenschappen als klei en pH, en van de eigenschappen van het metaal. Zo is Pb veel minder mobiel dan Cd, waardoor het grootste deel van het aangevoerde Pb in de bovenste bodemlagen aanwezig zal zijn. De invloed van de aanvoer naar de bodem zal veel minder duidelijk of niet (via uitspoeling) waarneembaar zijn in de diepere bodemlagen. Op dit moment is de hoeveelheid data van de bodemlagen onder de wortelzone (> 20 cm) zeer beperkt. Dat betekent dat de metaalgehalten in de lagen tussen de bovengrond (0-20 cm) en GLG moeten worden benaderd via een modelsimulatie.

Bij deze simulatie moet rekening worden gehouden met een aantal factoren:

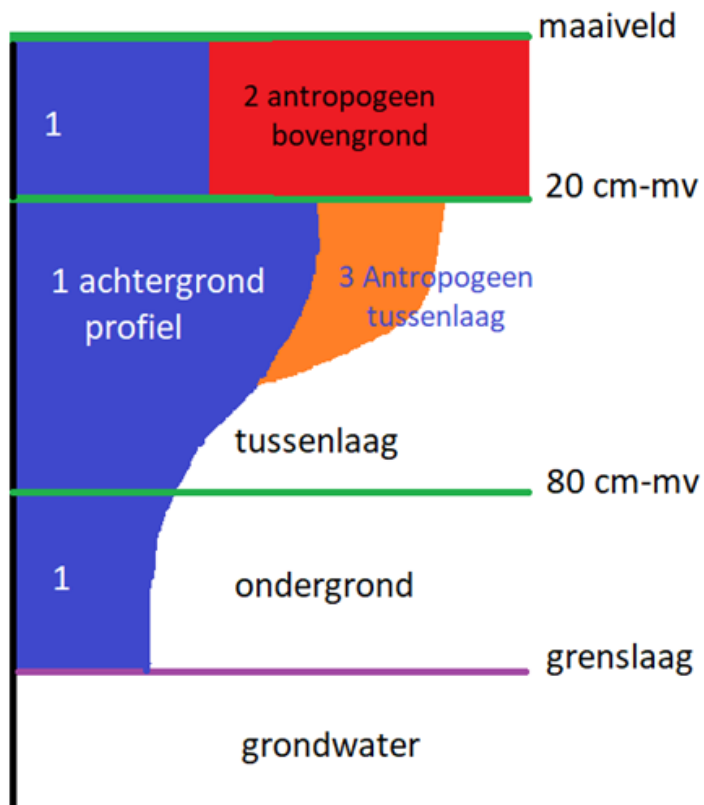
1. De hoeveelheid metalen die door menselijk handelen in de 0-20cm-laag terechtgekomen is.
2. De hoeveelheid metalen die van nature in de bodem (zowel in de wortelzone als de rest van het profiel) aanwezig is.
3. Een tweetal schaalfactoren die het verloop van het antropogene aandeel van de metalen tussen de wortelzone en de diepte GLG simuleren. Daarbij wordt rekening gehouden met een gemeten verloop van fosfaat als indicator voor mestgebruik en met een schaalfactor die de verschillen in mobiliteit tussen metalen in rekening brengt.

Het algemene principe is dat eerst het metaalgehalte in de wortelzone (gebaseerd op metingen) wordt ingedeeld in een natuurlijk achtergrondgehalte en een antropogene bijdrage. Hiervoor zijn de relaties gebruikt zoals gegeven in Tabel 6.3. Vervolgens is het profiel in drie lagen opgedeeld: de bovengrond (de bovenste 20 cm van de bodem), een tussenlaag (van 20 tot 80 cm -mv) en de ondergrond (dieper dan 80 cm -mv).

De toekenning van metaalgehalten aan elke laag gebeurt in drie stappen (Figuur 6-8):

1. Berekenen van de achtergrondwaarden voor elke onderscheiden bodemlaag van het profiel met gemeten pH en gehalten aan oxiden in elke afzonderlijke laag.
2. Berekenen van de antropogene bijdrage in de bovengrond. Het antropogene deel wordt berekend als het totale reactieve gehalte (data) min de berekende achtergrondgehalten (met behulp van oxiden en pH-waarden van de wortelzone).
3. Berekenen van de antropogene bijdrage in de tussenlaag tot 80 cm -mv. Dit laatste gebeurt door schalen aan de hand van het verloop van gemeten data van fosfaat in de tussenliggende lagen én een mobiliteitsfactor die onderscheid maakt tussen (relatief) mobiele elementen als Cd en Zn en relatief immobiele elementen als Pb en Cr.

Daarbij worden reactieve metaalgehalten berekend voor de bodemlagen boven het grensvlak aeroob/anaeroob (1m-GLG). Deze worden gebruikt om voor de lagen boven GLG de concentratie in het bodemwater te berekenen. In bodemlagen dieper dan GLG worden immers de concentraties van het bovenste grondwater (Hoofdstuk 5) opgelegd. Daarbij geldt bovendien dat beneden 80 cm -mv de gehalten in de bodemlagen gelijk zijn aan de berekende achtergrondgehalten op basis van oxiden en pH en wordt geen antropogene bijdrage meer toegekend aan die lagen tussen 80 cm -mv en GLG.



Figuur 6-8 Schematisering van de metaalgehalten in de bodem met de drie stappen waarin de gehalten worden berekend. De grenslaag is rekeneenheid-specifiek gedefinieerd als 1m-GLG.

De metaalgehalten (reactief) in de bovengrond worden voor de rekeneenheden afgeleid uit de landelijke kaarten (Paragraaf 6.5) op basis van de geïnterpoleerde waarde per ruimtelijke eenheid. De antropogene bijdrage voor de bovengrond wordt berekend als het verschil tussen het gehalte reactief en de op basis van ijzer- en aluminiumoxiden en de pH berekende achtergrondwaarde (Paragraaf 6.3).

De analyse van de data (Paragraaf 6.2) geeft handvaten voor het schematiseren van de gehalten reactief in de lagen tussen de bovengrond en de diepere ondergrond (> 80 cm -mv). Gebleken is dat er geen invloed is van de antropogene bijdrage die in de bovengrond is geaccumuleerd op de gehalten in de ondergrond en dat de gehalten in de ondergrond, de achtergrondgehalten, redelijk correleren met het gehalte aan aluminium- en ijzeroxiden en de pH.

Op dit moment is alleen voor een klein aantal ($n < 25$) profielen de gehalten van metalen in de bodemlagen tussen de bovengrond en de ondergrond (> 80 cm) bekend (in de SEO-database). Voor de onderscheiden bodemprofielen moeten daarom het verloop van de metaalgehalten met de diepte worden berekend. Daarbij is de aanname dat in elke laag het totale reactieve gehalte gelijk is aan de som van een achtergrondgehalte en een deel antropogeen. De achtergrondwaarden per laag worden berekend via de regressierelaties met pH en oxiden (Paragraaf 6.3). Omdat het aannemelijk is dat de antropogene bijdrage voor de meeste metalen afneemt met de diepte, is een methode ontwikkeld om deze verdeling met de diepte te schatten door het verloop van het antropogene deel voor metalen te koppelen aan het verloop van het antropogene deel van fosfaat in elke laag extraheerbaar met oxalaat (P-ox).

De antropogene bijdrage wordt voor de tussenzone per laag berekend door per metaal een fractie (F) van de antropogene bijdrage in de bovengrond te verdelen op basis van de relatieve antropogene bijdrage van fosfor (rabP) zoals per laag berekend met het LWKM (Van der Bolt et al., 2020). In formulevorm:

$$Q_{met}(i) = Q_{met_{achtergrond}}(i) + F * rabP * Q_{met_{antropogeen}}(bovengrond) \quad [17]$$

Net zoals voor metalen geldt voor fosfaat dat dit van nature in de bodem voorkomt, en dat met name de bovenste delen van het profiel sterk antropogeen beïnvloed zijn door met name mestgiften. Ook wordt het gedrag van fosfaat net als de metalen grotendeels bepaald door adsorptie en fixatie, wat maakt dat er een duidelijke afname van de gehalten in de lagen onder de bovengrond is ontstaan. Deze twee eigenschappen vormen de onderbouwing voor de aanname dat de verdeling van het antropogene deel van de zware metalen tot 80 cm -mv kan worden gekoppeld aan de verdeling van P-ox met de diepte.

De achtergrondwaarde van P-ox blijkt goed te kunnen worden geschat op basis van de gehalten klei en Al/Fe-oxiden (waarbij met name deel ijzer er toe doet). Zowel met een lineaire als logaritmische vergelijking wordt een verklaarde variantie (R^2) van ongeveer 0.8 gerealiseerd. Per bodemlaag wordt de achtergrondwaarde van P-ox geschat volgens de lineaire regressiefunctie:

$$P\text{-ox}_{\text{achtergrond}}(i) = a * \text{klei}(i) + b * \text{oxiden}(i) \quad [18]$$

Met als coëfficiënten $a = 0,1907$ en $b = 0,0319$. Deze regressiecoëfficiënten zijn afgeleid van de ondergronddata uit het bestand van de Geochemische GBAN ($n=233$). Deze relatie (met intercept 0 en een R^2 van 0.83) is geldig tot een gehalte P-ox = 15 mmol/kg, daarboven zijn nauwelijks metingen beschikbaar. Wanneer de achtergrondwaarde groter is dan het fosforgehalte voor de rekeneenheid, wordt de achtergrondwaarde voor fosfor gelijk gesteld aan de voor de ondergrond (> 80 cm -mv) berekende achtergrondwaarde.

De relatieve antropogene bijdrage van fosfor (rabP) wordt vervolgens per laag berekend als:

$$\text{rabP} = [P\text{-ox}_{\text{LWKM}}(i) - P\text{-ox}_{\text{achtergrond}}(i)] / P\text{-ox}_{\text{antropogeen}}(\text{bovengrond}) \quad [19]$$

Wanneer de antropogene bijdrage voor de bovengrond nul is, wordt het gehalte in de daaronder gelegen lagen uitsluitend bepaald door de relatie met oxiden en pH uit die lagen.

De fractie van de antropogene bijdrage van de metalen die is bepaald in de bovengrond is deels toegekend aan de daaronder gelegen bodemlagen. De eerste benadering bestond eruit dat de verdeling van de antropogene hoeveelheid P-ox werd gehanteerd voor de verdeling van metalen (overeenkomend met een F van 1). Dit leverde een (te) grote antropogene bijdrage in diepere bodemlagen. De oorzaak hiervan is dat metalen veelal veel minder mobiel zijn dan P, terwijl deze berekeningswijze in eerste instantie uitgaat van een gelijke mobiliteit. Vervolgens is daarom een waarde voor F afgeleid als additionele schaafactor om de verdeling van de metaalgehalten onder de bovengrond te kunnen relateren aan de mobiliteit ten opzichte van fosfor. Om deze schaafactor te kunnen onderbouwen, is voor alle metalen en voor fosfor de mediane distributieverhouding (K_d) tussen de hoeveelheid in oplossing en de hoeveelheid in de vaste fase bepaald:

$$K_d = [\text{gehalte in de vaste fase}] / [\text{concentratie bodemvocht}] \quad [20]$$

Uiteraard is deze K_d niet constant, en varieert als functie van bodemeigenschappen. Om de relatieve mobiliteit van metalen en P onderling te bepalen, is daarom van de database die is gebruikt voor de modelafleiding (GBAN, SEO/RIVM) voor elk metaal en voor elk meetpunt een K_d berekend. Voor P geldt dat dit element niet in dezelfde database is gemeten. Bovendien wordt de hoeveelheid P in de vaste fase niet met verdund salpeterzuur (HNO_3) bepaald maar, voor de geadsorbeerde hoeveelheid, met ammoniumlactaat (P-Al). De hoeveelheid P die op die manier gemeten wordt, is zeer vergelijkbaar met die gemeten in verdund salpeterzuur. Voor de concentratie in oplossing wordt voor P eveneens de 0.01 M CaCl_2 -oplossing gebruikt. De K_d voor P gedefinieerd als P-Al/P-Ca is daarom direct te vergelijken met die voor metalen. Het databestand van LSK is daarbij gebruikt om de K_d voor P te berekenen. De mediane (P50) waarde voor alle metalen en P is gegeven in Tabel 6-6.

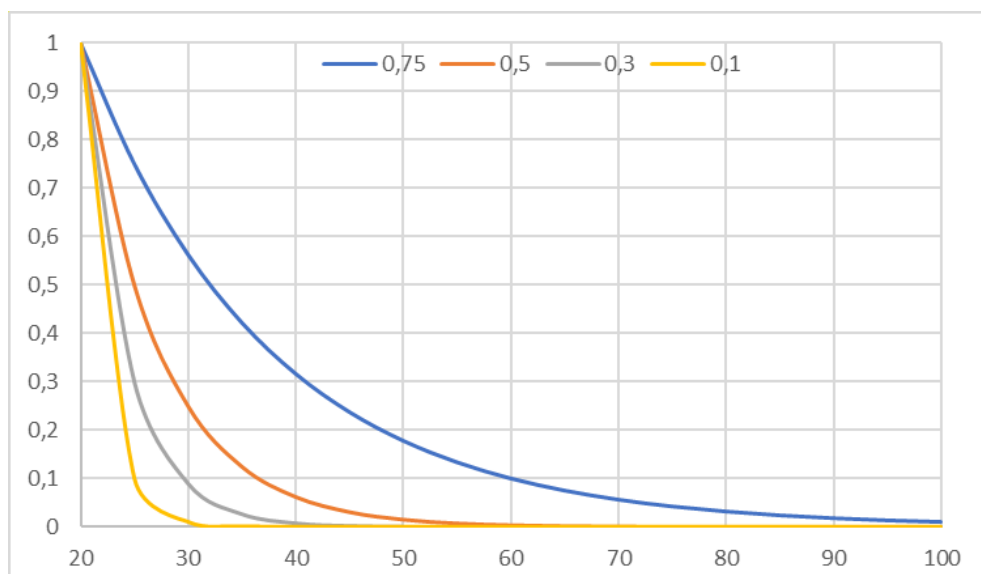
Aan de hand van de mediane K_d zijn de metalen in vier groepen ingedeeld naar de relatieve mobiliteit:

Hoog ($F = 0.75$):	Mo, Cd, Sb ($K_d < 100$)
Middel ($F = 0.5$):	Se, Zn, Ni, Ba ($100 < K_d < 200$)
Laag ($F = 0.3$):	Co, Cu, As ($200 < K_d < 1000$)
Zeer laag ($F = 0.1$):	Cr, U, V, Pb ($K_d > 1000$)

Deze waarden van F zijn gebaseerd op een expertoordeel en (een zeer beperkte hoeveelheid) op data van metingen van het verloop van gehalten in profielen. Figuur 6.9 toont daarbij het verloop van de antropogene bijdrage ten opzichte van die in de bovengrond voor de vier klassen. Daaruit blijkt dat voor de zeer mobiele elementen uit groep 4 ($F = 0.1$) de invloed van de antropogene bijdrage beneden 30 cm niet meer waarneembaar is, terwijl de mobiele elementen uit groep 1 ($F = 0.75$) tot 90 cm als antropogene bijdrage meegeteld worden via de verdeling middels P-ox.

Tabel 6-6 De mediane distributievoëfficiënt (K_d) voor P en de veertien onderzochte metalen gesorteerd op de P50-waarden voor de K_d .

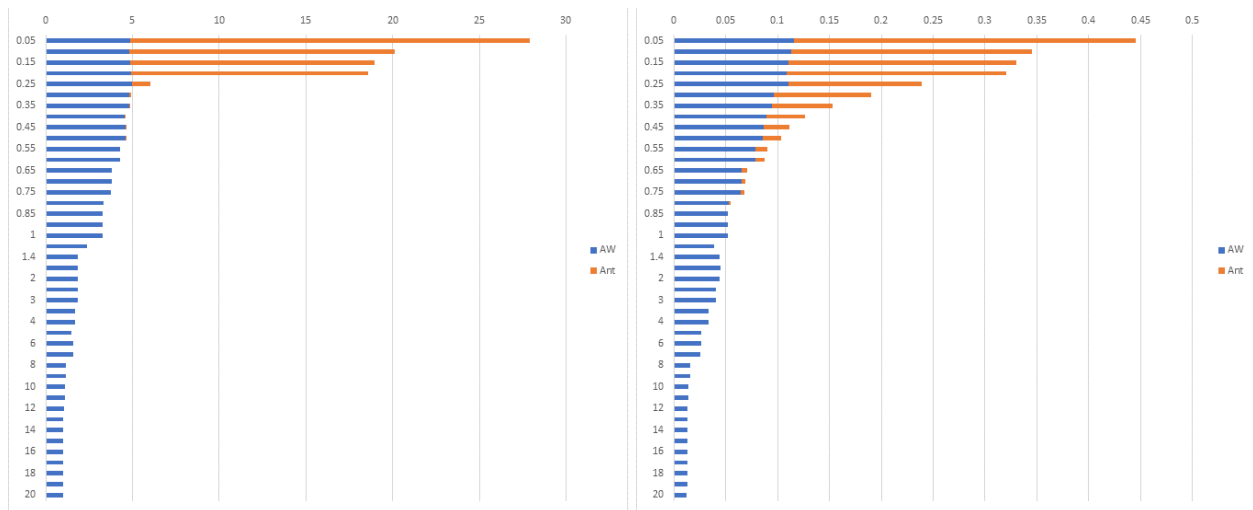
stof	KdP50	Relatieve mobiliteit	Factor (F)
P	1	Zeër hoog	1
Mo	12	Hoog	0,75
Cd	61	Hoog	0,75
Sb	75	Hoog	0,75
Se	109	Middel	0,5
Zn	112	Middel	0,5
Ni	132	Middel	0,5
Ba	197	Middel	0,5
Co	321	Laag	0,3
Cu	518	Laag	0,3
As	673	Laag	0,3
Cr	1001	Zeër laag	0,1
U	1263	Zeër laag	0,1
V	3378	Zeër laag	0,1
Pb	5922	Zeër laag	0,1



Figuur 6-9 De reducties van de bijdrage van de antropogene fractie berekend uit P-ox onder de wortelzone voor de vier mobiliteitsgroepen (factor 0,7 is mobiel, factor 0,1 is immobiel). Op de x-as staat de diepte onder maaiveld (cm -mv), de y-as geeft de verdeling van de antropogene bijdrage (-).

De mobiele metalen (mobiliteitsfactor 1) hebben alleen in de eerste twee lagen (van 5 cm) onder de wortelzone een antropogene bijdrage en dan nog voornamelijk in de eerste laag. De zeer mobiele metalen (mobiliteitsfactor 0,7) hebben kleinere reducties per laag en zijn dieper in het profiel verspreid. Op een diepte van 0,8 m -mv is de reductie groter dan 99%. Dit sluit aan op de bij het afleiden van de achtergrondgehalten gemaakte veronderstelling dat er beneden de 80 cm -mv geen antropogene bijdrage in de metaalgehalten is.

Deze werkwijze maakt dat er een herverdeling van de antropogene metaalgehalten binnen de bovengrond wordt gerealiseerd op basis van de berekende verdeling van P-ox in de bovengrond. Voor de tussenlaag wordt een afnemende verdeling in de antropogene bijdrage gerealiseerd op basis van P-ox en de mobiliteit van de metalen.



Figuur 6-10 De verdeling van het reactieve metaalgehalte in de bodem voor Pb (immobiel, links) en Cd (mobiel, rechts) gemiddeld voor alle bodems in Nederland (beide in mg/kg). Het achtergrondgehalte in blauw, de antropogene bijdrage in rood. (Noot: de verdeling van laagdikte is niet constant op de y-as en varieert van 5 à 10 cm voor de bovengrond tot 2 m in de ondergrond.)

Figuur 6-10 toont de resulterende verdeling van de metaalgehalten met de diepte in de bodem van Nederland voor een mobiel (Cd) en voor een immobiel (Pb) metaal. De antropogene bijdrage blijft voor Pb beperkt tot voornamelijk de bovengrond, onder 25 cm -mv is er geen antropogene bijdrage. Voor Cd is de antropogene bijdrage onder de wortelzone veel groter en neemt af tot 80 cm -mv, waarna er geen antropogene bijdrage meer is. De resulterende verdelingen zijn plausibel en de gevolgde werkwijze volstaat.

Voor Molybdeen (Mo) en Antimoon (Sb) kan op basis van de beschikbare metingen geen relatie tussen metaalgehalte, Al/Fe-ox en pH worden afgeleid. Voor beide metalen is (voor de ruimtelijke eenheden) het metaalgehalte onder de bovengrond gelijk gesteld aan de corresponderende waarde uit de voor de ondergrond geïnterpoleerde kaart. De gehalten Mo en Sb zijn constant met de diepte, voor deze metalen is geen antropogene bijdrage berekend.

7 Aan- en afvoer van metalen aan maaiveld

7.1 Invloed van bodemkwaliteit op uit- en afspoeling

Om de effecten van maatregelen (beleid) op de emissies te kunnen verkennen dan wel evalueren, is gevraagd om – voor zover mogelijk – de aan- en afvoer van zware metalen in de berekeningen mee te nemen. Naast de emissies naar oppervlaktewater (oppervlakkige afspoeling en ontwatering) zijn daarom de volgende aan- en afvoerposten in de berekening opgenomen:

Aanvoer van metalen

- Atmosferische depositie
- Aanvoer via kunstmest en dierlijke mest en overige bodemverbeteraars (onder andere compost)

Afvoer van metalen

- Afvoer via gewassen
- Afspoeling via maaiveld (noot: dit is niet zozeer een balanspost voor het opstellen van de bodembalans als wel een directe aanvoer van metalen naar het oppervlaktewater)

Uiteindelijk bepaalt de omvang van de balans in welke mate een gehalte in de bodem verandert. Deze netto balans wordt berekend als het verschil tussen aan- en afvoer.

Een eerdere analyse van de beschikbare data (Römkens et al., 2013) heeft laten zien dat de voorraad van de metalen in de bodem binnen een termijn van een decennium nauwelijks verandert. Dit komt doordat de in de bodem aanwezige voorraad in veel gevallen veel groter is dan het verschil tussen de jaarlijkse aanvoer en afvoer.

Daarnaast is het zo dat de meeste aanvoerposten relatief constant zijn (mestgebruik). Omdat ook de onttrekking via gewassen relatief constant is, zijn wijzigingen in de balans daardoor voornamelijk een functie van verschillen in de uit- en afspoeling. De grootte van de uit- en afspoeling is weer bepaald door het product van de concentratie in het bodemvocht en de waterflux. Juist deze laatste is variabel tussen jaren door de jaarlijkse variatie in het weer (neerslag en verdamping). Dit betekent dat op korte termijn (decennium of minder) de variatie in de belasting van het oppervlaktewater via uitspoeling vooral bepaald zal worden door de variatie in weersomstandigheden en, uiteraard, de samenstelling van de bodem. Zeker in gebieden waar sprake is van verhoogde gehalten in de bodem zelf, al dan niet natuurlijk van afkomst én die gekenmerkt worden door hoge grondwaterspiegels, kan daarom sprake zijn van een relatief grote bijdrage van uitspoeling.

Effecten van verandering in het gehalte in de bodem zelf op de uitspoeling zijn veelal pas op lange termijn te verwachten. Voor het doorrekenen van effecten van maatregelen die geacht worden de vracht naar de bodem te beperken om zo accumulatie te verminderen, is het daarom noodzakelijk langere tijdsperioden in beschouwing te nemen. Afhankelijke van de mobiliteit van de metalen moet worden gedacht aan tientallen (voor de meest mobiele metalen) tot honderden jaren (voor de meest immobiele metalen).

De balansposten worden voor zover mogelijk gekwantificeerd via beschikbare data. Wanneer er geen data beschikbaar zijn, worden de betreffende balansposten op nul gesteld.

7.2 Atmosferische depositie

De atmosferische depositie van elf zware metalen op de bodem is voor de periode van 1990 tot aan 2017 (het laatste jaar met een gepubliceerde trendfactor) ontleend aan de EmissieRegistratie. De jaarlijkse depositie wordt voor deze metalen berekend door een landelijk beeld van de met het model OPS berekende depositie van het jaar 2000 (in kg/ha) te vermenigvuldigen met door de EmissieRegistratie gepubliceerde trendfactoren (Tabel 7-1). Voor de overige metalen ontbreken deze gegevens en zijn de depositie in het jaar 2000 en de depositiefactoren voor de rekenperiode 1990-2019 op één gesteld.

De trendfactoren voor tien metalen (geen data voor Ba, Sb, Mo en U) beschrijven de veranderingen ten opzichte van het jaar 2000 voor de periode 1990 t/m 2017. De trendfactoren voor de zware metalen zijn gebaseerd op in het landelijk regenwatermeetnet van door het RIVM gemeten concentraties. De jaarlijkse trend wordt vanaf 2011 afgeleid op basis van een driejarig gemiddelde, voor 2011 gebeurde dat op basis van een jaarlijks gemiddelde. Voor jaren waarvoor nog geen trendfactor bekend is, wordt de gepubliceerde trendfactor voor het recentste jaar gebruikt. De ruimtelijke verdeling van de emissies verandert niet in de tijd.

De depositie voor het jaar 2000 is met OPS uitgerekend voor cellen van 5x5 km. De resultaten van OPS zijn gevalideerd met de meetgegevens uit het regenwatermeetnet van RIVM (Stolk, 2001). In de EmissieRegistratie wordt voor de depositie van zware metalen een betrouwbaarheid van 50% aangehouden.

Tabel 7-1 Trendfactoren ten opzichte van het referentiejaar (2000) voor Nederland (bron: EmissieRegistratie).

metaal	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2016	2017
As	3,35	2,26	1	0,91	0,74	0,68	0,73	0,73
Ba								
Cd	1,34	1,41	1	0,61	0,23	0,24	0,28	0,29
Co	1,39	1	1	0,93	0,74	0,68	0,75	0,75
Cr	1,12	1,13	1	0,88	0,81	0,74	0,79	0,78
Cu	1,03	0,73	1	0,68	0,33	0,37	0,46	0,52
Mo								
Ni	1,9	1,22	1	0,97	0,43	0,4	0,45	0,45
Pb	1,26	0,95	1	0,58	0,16	0,15	0,18	0,18
Sb								
Se	0,85	0,73	1	0,82	0,63	0,64	0,64	0,64
U								
V	1,45	1,05	1	0,88	0,24	0,17	0,18	0,17
Zn	1,45	1,14	1	0,72	0,33	0,34	0,44	0,5

7.3 Metalen in dierlijke mest en kunstmest

Via mest worden metalen aangevoerd en in de bodem gebracht. De aanvoer via mest wordt berekend met de mestgiften uit LWKM en de metaalgehalten in de mest. Voor dierlijke mest zijn daarbij drie bronbestanden gebruikt die in de loop der jaren beschikbaar zijn gekomen. In 1996 is het eerste overzicht gepubliceerd door Driessen en Roos (1996). Deze studie bevat gegevens over een aantal organische mestsoorten (inclusief compost en slib), verkregen uit een beperkt aantal (zes tot acht) monsters per mestsoort. Omdat in de periode 1996-2008 een aantal wijzigingen in wetgeving heeft plaatsgevonden, o.a. over toegestane hoeveelheden aan metalen in diervoeders die van invloed kan zijn op de gehalten in dierlijke mest, is in 2008 een nieuwe studie uitgevoerd (Römkens en Rietra, 2008). Daarbij zijn voor de drie belangrijkste mestsoorten de gehalten aan metalen (As, Cd, Cu, Pb, Mi en Zn) en nutriënten in mest gemeten, waarbij onderscheid is gemaakt naar regio (Noord, Oost, Zuid, West) en type mestsoort (varkens-, runder- en kippenmest). In aanvulling daarop zijn in 2017 (Deltares, 2018) op vergelijkbare wijze monsters verzameld en zijn de gehalten aan metalen in mest bepaald. Daarbij zijn in 2017 meer metalen (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, Zn) gemeten dan in 2008, overeenkomstig de metalen waarvoor in deze studie de modellen zijn afgeleid.

Vergelijken van de data uit 2008 en die uit 2017 toont aan dat voor de meeste metalen de verschillen klein zijn en waarschijnlijk meer het gevolg van de variatie i.e. de aan- of afwezigheid van uitschieters dan van een systematische verandering. De data in Tabel 7-2 zijn overigens uitgedrukt per kilogram fosfaat. Dit is gedaan omdat daarmee de vracht aan metalen direct gekoppeld kan worden aan de (bekende) vracht aan fosfaat via dierlijke mest en kunstmest. Voor kunstmest zijn er geen systematische monitoringsgegevens beschikbaar, met uitzondering van fosfaatkunstmeststoffen. De gegevens voor P- en N-kunstmeststoffen in Tabel 7-2 zijn daarom op basis van een literatuurinventarisatie gemaakt (Ehlert et al., 2021).

Tabel 7-2 Gehalten aan metalen in de onderscheiden mestsoorten uitgedrukt in mg metaal kg⁻¹ P voor de drie perioden sinds 1996.

Mesttype	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo
Rundvee (1996)	43	-	24	-	809	5062	-
Varken (1996)	30	-	22	-	743	21203	-
Pluimvee (1996)	32	-	12	-	455	5620	-
Rundveedrijfmest (2008)	199	-	31	-	801	17518	-
Varkendrijfmest (2008)	84	-	16	-	359	17935	-
Vleeskuikenmest (2008)	103	-	20	-	373	7244	-
Rundveedrijfmest (2017)	57	3091	24	383	2926	15074	757
Varkendrijfmest (2017)	31	1662	16	127	781	20194	300
Vleeskuikenmest (2017)	27	2005	15	68	613	10033	412
P kunstmest (lit)	0,84	-	79,2	3,7	1151	155	42,3
N kunstmest (lit)	1,3	-	0,19	-	3,3	5,4	-

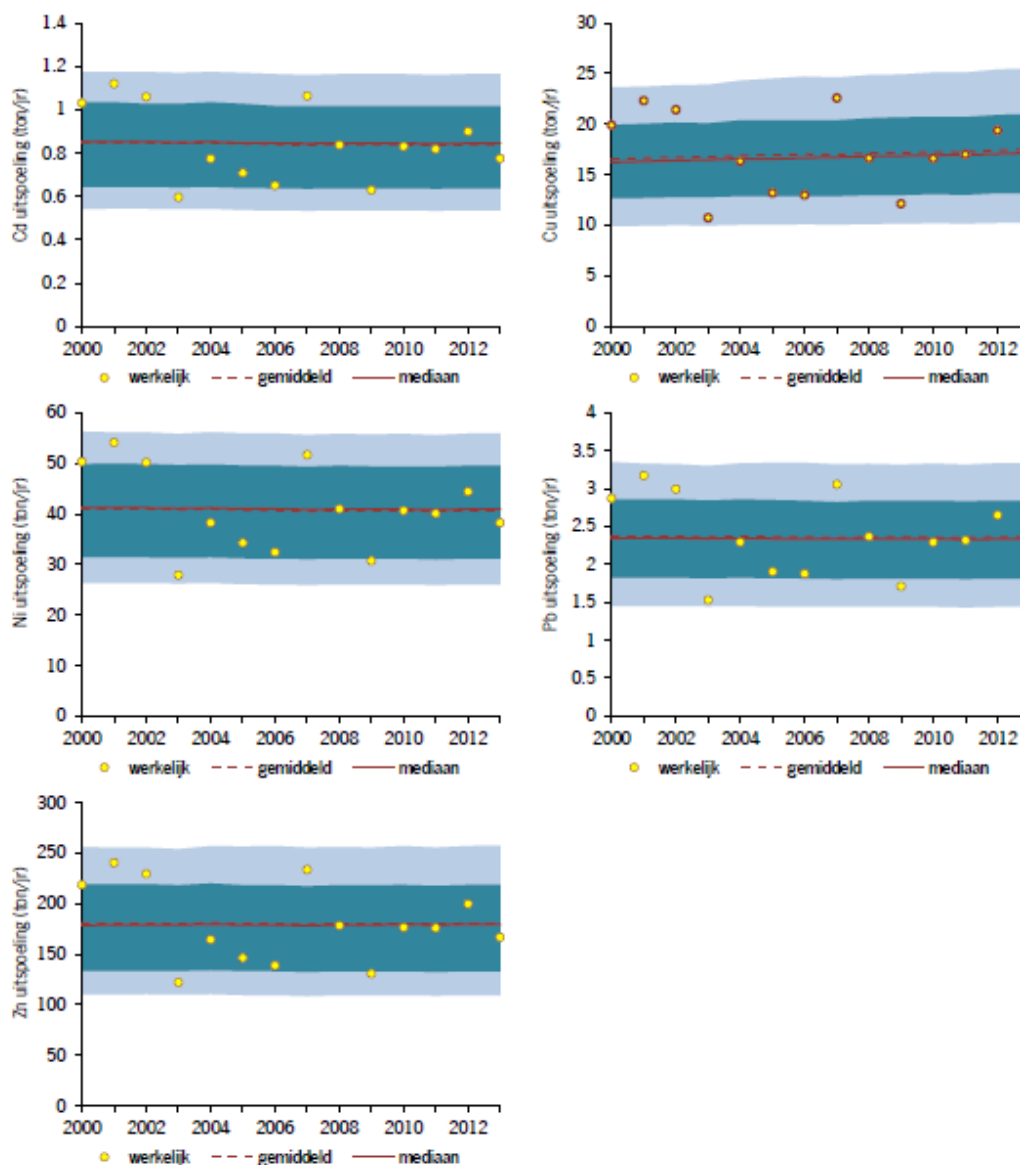
Mesttype	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Rundvee (1996)	1529	1485	-	-	-	-	18802
Varken (1996)	1071	806	-	-	-	-	35732
Pluimvee (1996)	831	860	-	-	-	-	22856
Rundveedrijfmest (2008)	588	611	-	-	-	-	27250
Varkendrijfmest (2008)	420	252	-	-	-	-	43783
Vleeskuikenmest (2008)	277	574	-	-	-	-	23975
Rundveedrijfmest (2017)	2040	386	15	92	15	205	25487
Varkendrijfmest (2017)	733	166	7	106	18	164	52943
Vleeskuikenmest (2017)	564	64	3	81	19	137	45702
P kunstmest (lit)	242	27,4	8,6	22,2	630	5,0	2858
N kunstmest (lit)	0,11	79	-	-	1,33	-	151

Uit de data in Tabel 7-2 blijkt dat met name de gehalten aan Cu en Zn in dierlijke mest hoog zijn. Dierlijke mest vormt daarom de dominante bron (> 95% van de totale aanvoer) voor de aanvoer van metalen naar de bodem (Römkens et al., 2016). Deze aanvoer bepaalt – op langere termijn – in hoge mate of voor deze metalen de gehalten in de bodem stijgen dan wel dalen. Naast de aanvoer bepaalt ook de afvoer via uit- en afspoeling en het gewas of een metaalgehalte in de bodem stijgt of daalt. Voor Zn geldt dat, zeker in licht zure zandgronden (pH < 6), de uitspoeling dermate groot is dat er dan ondanks de aanvoer via mest er geen accumulatie van Zn in de bodem optreedt (De Vries et al., 2004). Dit is wel het geval in neutrale kleigronden (pH > 6.5), waar een relatief groot deel van de hoeveelheid Zn die via mest op de bodem komt in de bovengrond accumuleert. Deze verandering gaat bijzonder traag (De Vries et al., 2004) en is op termijn van 5 tot 10 jaar niet of nauwelijks waarneembaar (via metingen) of significant.

Voor Cu geldt dat de uitspoeling (en opname door planten) geringer is dan voor bijvoorbeeld Zn, waardoor Cu meer dan Zn in de bovengrond van de bodem accumuleert. De studie van Groenenberg et al. (2006) toont aan dat Cu-gehalten inderdaad in een groot deel van de Nederlandse bodems met landbouw stijgen. Net als voor Zn is deze stijging zeer beperkt binnen een termijn van 5 tot 10 jaar. Dit is in overeenstemming met de data van het Bodemmeetnet van het RIVM die laten zien dat meetbare veranderingen van de gehalten in de bodem pas op een termijn van 10 tot 30 jaar meetbaar zijn. Voor Cd is recentelijk (Römkens et al., 2018) een studie op regionaal niveau op EU-schaal uitgevoerd, waaruit blijkt dat veranderingen in het gehalte aan Cd op termijn van 50 à 100 jaar gemiddeld genomen (op land of EU-niveau) zeer klein zijn. De aanvoer van Cd via mest (in mg metaal kg⁻¹ P) veel geringer is dan die voor Cu en Zn (Tabel 7-2).

Voor de meeste metalen zullen binnen een tijdsbestek van een jaar tot 5 tot 10 jaar veranderingen in het gehalte in de bodem klein zijn, waardoor de gemiddelde vracht van de uit- en afspoeling via water redelijk constant zal zijn. Een direct effect van veranderingen in de bijdrage van afspoeling van bodem (of uitspoeling uit de bodem) is binnen deze termijn niet te verwachten op basis van de gehalten in de bodem zelf. Uiteraard geldt dit *niet* voor de dynamiek in uitspoeling als gevolg van veranderingen in de hydrologie of klimaat. Daar waar de berekende concentratie in het uitspoelende (of zelfs afspoelende) water redelijk constant verondersteld mag worden, zijn veranderingen in de *hoeveelheid* water die af- of uitspoelt direct van invloed op de bijdrage van de bodem aan de belasting van het oppervlaktewater.

Dit is eerder door Renaud et al. (2015) aangetoond door simulaties van de variatie in metaaluitspoeling als gevolg van variatie in de hydrologie en weer. Alleen al de jaarlijkse variatie in weer (hoeveelheid neerslag) resulteert voor Zn in een spreiding van de berekende emissie in Nederland van 100 tot 250 ton/jaar (Figuur 7-1). Deze factor van ongeveer 2.5 (bandbreedte tussen laagste en hoogste berekende emissie als gevolg van weer) werd ook voor de andere metalen (Cd, Cu, Ni en Pb) gevonden.



Figuur 7-1 Bandbreedte in de berekende uitspoeling als gevolg van weersvariatie van de landelijke emissies van zware metalen vanuit bodems naar het oppervlaktewater (ton/jr). De lichtblauwe banden geven de minimum- en maximumwaarden aan, de donkerblauwe banden geven de 25^e en 75^e percentielen aan (uit: Renaud et al., 2015).

Van de zes onderzochte factoren die bijdragen aan de onzekerheid in de berekende emissie (hydrologie, modelschematisering, metaalgehalten bodem, belasting, gehalten in grondwater dieper dan GLG en de berekende concentratie in het bodemvocht), draagt hydrologie (naast de berekende concentratie) in hoge mate bij aan de totale onzekerheid. De bijdrage van hydrologie aan de onzekerheid is voor waterlichaamgebieden groter dan voor heel Nederland (in tegenstelling tot de berekende concentratie die juist op Nederland een dominante bron van onzekerheid is; Renaud et al., 2015). Wat in deze evaluatie niet is meegenomen, is onder andere DOC (opgelost organisch koolstof) of fluctuaties in eigenschappen als pH. Op dit moment is het niet mogelijk om op het schaalniveau waarop het model rekent, betrouwbare schattingen te kunnen maken van de jaarlijkse variatie in deze en andere bodemchemische parameters die in het model voor de berekening van de concentratie zijn opgenomen.

Voor (dierlijke) mest zijn de gehalten in de mest die per perceel wordt aangewend variabel als gevolg van variatie in herkomst en de soort toegepaste mest (varkens- dan wel rundmest; Deltares, 2018; Römkens en Rietra, 2008). Deze variatie is in zeer geringe of verwaarloosbare mate van invloed op de veranderingen in de gehalten in het bodemprofiel in een tijdsbestek van 5 tot 10 jaar. De invloed van de variatie in de kwaliteit van mest op de berekende uitspoeling via uitspoelend bodemwater is klein op de termijn van een decennium. Mest draagt via directe of oppervlakkige (bodem)afspoeling bij aan de belasting van het lokale oppervlaktewater en de variatie in de samenstelling (gehalten) van mest zal invloed hebben op de jaarlijkse bijdrage aan de emissie. Uiteraard moet daarvoor eerst duidelijk worden in welke mate de route via directe afspoeling bijdraagt aan de totale emissie (par. 0). Het is waarschijnlijk dat de bijdrage en variatie van afspoeling lokaal groot kunnen zijn, maar regionaal of landelijk veel minder van belang zijn.

7.4 Afvoer via gewassen

7.4.1 Methode van berekening gewasafvoer

De afvoer van metalen via gewassen wordt berekend door de oogst van de gewassen te vermenigvuldigen met het gemiddelde metaalgehalte in de oogstbare delen van het gewas. In het LWKM worden vier gewasgroepen onderscheiden (gras, mais, bouwland en natuur). Gegevens over oogst (opbrengst in ton/jr./ha) van de in het model onderscheiden gewasgroepen worden overgenomen uit het LWKM. De gehalten aan zware metalen in de vier gewasgroepen zijn deels gebaseerd op Nederlandse data (regionale monitoring, onder andere voor Cd, As, Cu, Zn en Pb, kwaliteitsmetingen in veevoer, o.a. voor Mo, Se en Co) of ontleend aan de literatuur (o.a. U, V, Ba).

Deze data tonen aan dat het verschil in opname van metalen tussen gewassen (of gewasgroepen) groter is dan het verschil in opname door een gewas uit verschillende bodems (zand of klei). Ofschoon de data laten zien dat er kleine verschillen zijn in gemiddelde gehalten voor metalen als Cd of Zn geteeld op zand of klei, wordt op dit moment geen rekening gehouden met bodemtype. De verschillende gehalten worden voor elk metaal (voor zover mogelijk) afgeleid voor de vier gewasgroepen. Daarbij is er voor akkerbouwgewassen – en dan specifiek voor die metalen die relatief mobiel zijn waaronder Cd en Zn – sprake van verschillen in gewasgehalten die tot deze groep behoren. Een analyse van de beschikbare data toont aan dat bij de berekening van de mediane gehalten in gewassen voor akkerbouw deze verschillen niet van invloed zijn. Vooralsnog zijn daarom steeds alle beschikbare data van alle akkerbouwgewassen meegenomen. Omdat de variatie tussen gewassen, of zelfs cultivars van één gewas, groot kan zijn én omdat niet bekend is welk gewas waar geteeld is, wordt voor alle metalen een vast gehalte gebruikt met onderscheid naar akkerbouw, grasland, mais en natuur. Hoewel dat zeer discutabel is (hout wordt geoogst en afgevoerd, heide wordt geplagd, natuurlijke graslanden worden gemaaid), is er bij de berekeningen voor natuur van uitgegaan dat, anders dan voor akkerbouw, gras of mais, er geen afvoer van geoogst materiaal is.

7.4.2 Keuze voor gebruik van data in plaats van modellen

Voor metalen als Cd, Zn en in mindere mate Cu en Pb, zijn eenvoudige modellen beschikbaar die, afhankelijk van het gewas en bodemsamenstelling (onder andere pH, organische stof en metaalgehalte), het gehalte in de plant berekenen. Voor metalen Cd, Zn, Cu en Pb zijn dergelijke modellen in Nederland toegepast om normen voor landbouwbodems af te leiden (Römkens et al, 2007). Ook zijn, voor Cu, Zn en Cd dergelijke

modellen gebruikt om veranderingen in het gehalte in de bodem (en gewas) op lange termijn te berekenen (De Vries et al., 2004; Groenenberg et al., 2006; Römkens et al., 2018). Voor de meerderheid van de metalen in deze studie bestaan dergelijke modellen niet. Naast het feit dat voor metalen als V, U, Ba of Cr nauwelijks metingen verricht zijn in reguliere (landbouw)gewassen komt dit omdat planten metalen als Cr of As niet of nauwelijks opnemen, ongeacht de variatie aan gehalten in de bodem en/of bodemeigenschappen.

7.4.3 Data gebruikt voor de berekening van de gemiddelde gehalten in gewasgroepen

Voor de afleiding van de gehalten voor de vier gewasgroepen wordt voor zover mogelijk gebruik gemaakt van landelijke en regionale monitoringsstudies (o.a. Wiersma et al., 1986; van Driel et al., 1987). Voor metalen als Co, Mo en Se worden de gehalten in verschillende diervoeders (o.a. mais en gras) routinematig bepaald. Voor een aantal van de nieuwe metalen, zoals V en U, zijn dergelijke data niet beschikbaar. In die gevallen wordt een eenvoudige modelbenadering gebruikt waarbij het gehalte in de plant berekend wordt door de gepubliceerde BCF (bioconcentratiefactor, de ratio tussen het gehalte in de plant en dat in de bodem) te vermenigvuldigen met het gemiddelde gehalte in de bodem in de database. Ofschoon de BCF-benadering geen goede aanpak is om de variatie in gewasgehalten te berekenen, geeft deze een redelijk betrouwbare benadering van het gemiddelde gehalte.

De in deze studie gehanteerde gemiddelde metaalgehalten staan in Tabel 7-3.

Tabel 7-3 Mediane gehalten zware metalen in gewassen (in mg kg⁻¹ droge stof). Data zijn gemiddelden van metingen in databases of berekend op basis van een BCF.

Gewasgroep	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Mo
Gras	0,28 ¹	0,15 ²	0,15 ¹	0,25 ⁶	0,1 ⁵	10 ³	2,7 ⁵
Mais	0,17 ¹	0,15 ²	0,43 ¹	0,25 ⁶	0,06 ⁵	4,1 ³	0,4 ⁵
Akkerbouw	0,18 ¹	1,11 ²	0,25 ^{1,3}	0,25 ⁶	0,41 ²	8,1 ³	0,4 ⁵
Natuur	0,28 ¹	0,15 ²	0,24 ⁴	0,25 ⁶	0,1 ⁵	10 ⁴	2,7 ⁵

Gewasgroep	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Gras	0,61 ⁶	2,3 ^{1,7}	0,06 ⁶	0,04 ⁵	0,017 ⁸	0,153 ²	61 ³
Mais	0,61 ⁶	2 ^{1,7}	0,06 ⁶	0,016 ⁵	0,012 ⁸	0,153 ²	70 ³
Akkerbouw	0,61 ⁶	0,3 ^{1,7}	0,06 ⁶	0,016 ⁵	0,016 ⁸	0,153 ²	84 ³
Natuur	1 ⁴	3,8 ⁴	0,06 ⁶	0,04 ⁵	0,046 ⁸	0,153 ²	10 ⁴

¹ Wiersma et al. (1986); ² Versluijs en Otte (2001; BCF); ³ Van Driel et al. (1987); ⁴ Bonten (200x)

⁵ Bussink et al. (2007); ⁶ Data IB 832; ⁷ Maas; ⁸ IAEA (2010)

Concreet zijn de metaalgehalten in de gewasgroepen ontleend aan:

- Voor de metalen Cd, Cu, Pb, As en Zn zijn voldoende gegevens over de metaalgehalten in de gewassen te vinden. Voor Cd, Pb, en As zijn de data van Wiersma et al. (1986) gebruikt, afkomstig van de landelijke monitoring van landbouwgewassen.
- Daarnaast zijn de data van de Maasoever-studie (Van Driel et al. 1987) gebruikt voor As, Cd, Cu, Pb en Zn. Dit bestand bevat gegevens van landbouwpercelen en de kwaliteit van de daarop geteelde gewassen in rivieruiterwaarden van Maas, Roer en Geul. Ofschoon deze percelen vaak hogere gehalten aan metalen in de bodem bevatten, wijken de gewasgehalten van metalen als Cu, Cr en Ni niet systematisch af van die geteeld op gronden met lagere gehalten (literatuurdata).
- De gehalten aan Mo, Se en Co zijn afkomstig van publicaties van het NMI over de samenstelling van veevoeder (gras en mais, Bussink et al., 2007). Voor Cr Ni, en Sb zijn data van vakkenproeven van het voormalige IB (Instituut voor Bodemvruchtbaarheid) gebruikt (IB832) waarbij een aantal akkerbouwgewassen geteeld zijn in vakken gevuld met gronden van verschillende herkomst.
- Voor de categorie natuur zijn de eerder gehanteerde waarden gebruikt (Renaud et al., 2014).
- Voor die metalen waarvoor geen representatieve waarden uit de literatuur beschikbaar zijn, is gebruikgemaakt van de BCF-waarden (BCF = gehalte grond/gehalte plant). De gehanteerde BCF-waarden voor Ba, Co, en V komen uit Otte en Versluijs; terwijl voor U de BCF van de IAEA is gebruikt (IAEA, 2010). Het gemiddelde plantgehalte is vervolgens berekend met behulp van de mediane bodemconcentratie (data GBAN).

7.5 Oppervlakkige afspoeling

Tot nu toe is bij de berekening van de emissie van metalen naar oppervlaktewater niet gerekend met afspoeling uit mest nadat deze is uitgereden. Voorzien was om een eenvoudige benadering te volgen waarin de afspoeling van de verschillende zware metalen wordt gerelateerd aan de in LWKM met ANIMO berekende afspoeling. In ANIMO worden bij de berekening van oppervlakkige afstroming drie soorten waterfluxen onderscheiden die samen de oppervlakkige afstroming vormen:

- Regenwater,
- Plassen op het maaiveld,
- Het bodemwater in de bovenste bodemlaag van 5 cm.

Deze fluxen worden per rekentijdstap van het LWKM via verdelingsfactoren berekend. De gebruikte verdelingsfactoren maken dat van de berekende oppervlakkige afstroming 80% regenwater is, 15% water uit plassen en 5% bodemvocht uit de eerste laag. Deze verdelingsfactoren zijn door experts ingeschat en zijn niet met metingen onderbouwd.

Door de fluxen te vermenigvuldigen met de respectievelijke concentraties aan metalen in elk van de drie onderscheiden fluxen kan zo de totale metaalflux als gevolg van afspoeling berekend worden. De aannames ten aanzien van die metaalconcentraties in elk van de onderscheiden fluxen staan hieronder genoemd.

Metalen in regenwater

Omdat de atmosferische depositie moeilijk is te meten en omdat door het beperkte aantal meetpunten luchtkwaliteit de ruimtelijke verdeling grote onzekerheden kent, is het niet mogelijk en niet zinvol onderscheid te maken tussen droge en natte depositie. De atmosferische depositie wordt daarom rechtstreeks aan de bodem toegekend en er wordt van uitgegaan dat het oppervlakkig afstromende regenwater geen metalen bevat.

Metalen in afspoelende mestfracties

Doordat bekend is wat de gehalten aan P en metalen zijn in mest (Paragraaf 7.3), kan theoretisch de directe afspoeling van metalen via mest worden berekend met de fosfor-metaalratio's:

$$\text{Metaal-vracht} = \text{P-vracht} * \text{metaal/P ratio} \quad [21]$$

Op dit moment wordt deze benadering niet toegepast. De afspoeling wordt berekend als product van de berekende concentratie in de relevante bodemlagen en de bijbehorende waterflux naar de greppels.

Bijdrage metalen in plassen

Dierlijke mest met de daarin aanwezige nutriënten en metalen moet worden geïnjecteerd (grasland) dan wel ondergewerkt (akkerbouw en mais) en laat geen mestresten achter op het maaiveld, kunstmest wordt op het land gestrooid en moet 'inregenen'. Voor deze route zijn alleen de kunstmestgiften relevant. Omdat de combinatie van neerslag, het moment van toedienen van de kunstmestgiften en de lokale waterhuishouding de eventuele afspoeling bepalen (omdat deze situaties weinig frequent voorkomen) en omdat niet bekend is hoe in de landbouwpraktijk met neerslagverwachtingen wordt omgegaan, is de bijdrage van plassen aan maaiveld voor nutriënten in LWKM niet gekwantificeerd. Om de directe afspoeling van mest mee te kunnen nemen, zijn meer gegevens nodig en is het noodzakelijk met kleinere tijdstappen (dagen) te rekenen (nu wordt conform de eerdere werkwijze voor zware metalen jaargemiddeld gerekend en wordt voor de nutriënten met decades gerekend). Gegeven het niet kunnen rekenen met de benodigde tijdstap, de vele aannames die zijn gemaakt en de verwachte minimale bijdrage aan oppervlakkige afstroming, is de bijdrage van plassen op maaiveld aan de emissie van zware metalen niet berekend.

Bijdrage afspoeling bovenste bodemlagen via greppels

De vraag van de opdrachtgever om de bijdrage van de transportroute oppervlakkige afspoeling te berekenen, is ingegeven door de wens effecten van (mest)beleid (i.e. maatregelen) te kunnen evalueren. Omdat de bijdrage van de bovenste bodemlaag van 5 cm aan de waterflux oppervlakkige afspoeling klein is en niet via metingen kan worden onderbouwd, is besloten de afvoer via greppels te beschouwen als oppervlakkige afstroming. De greppels zijn het meest ondiepe in de instrumenten (LHM, LWKM)

onderscheiden ontwateringsmiddel en kan worden gezien als representatie voor de variatie aan maaiveld binnen een rekeneenheid. In dat geval maken de fluxen naar dit ontwateringsmiddel deel uit van de oppervlakkige afvoer i.e. de afstroming. Dat is een te verdedigen aanname: de rekeneenheden zijn grote, ruimtelijke eenheden met variatie in het maaiveld. Waar in het achterliggende LHM met gemiddelde maaiveldhoogten wordt gerekend, kan worden verondersteld dat de greppels dan staan voor de lokaal laagste plekken in het werkelijke maaiveld binnen de rekeneenheden. De resulterende fluxen zullen voor landbouw uit de bovenste lagen (20 tot 30 cm -mv) van het bodemprofiel afkomstig zijn, voor natuurgebieden waar weinig of geen andere ontwateringssystemen (sloten/beken) zijn, zullen deze fluxen ook dieper uit het profiel afkomstig kunnen zijn (omdat in die situaties de volledige ontwatering via het maaiveld verloopt). De bodemgehalten in de betreffende bodemlagen bepalen de emissieconcentraties en de fluxen en concentraties bepalen de metaalvracht via oppervlakkige afstroming. De aldus gedefinieerde afstroming is anders dan gebruikt is voor de afstroming van nutriënten, de waterfluxen voor de afspoeling van zware metalen zijn per definitie groter dan gebruikt worden voor de afspoeling van nutriënten.

De op deze manier berekende bijdrage van oppervlakkige afspoeling aan de totale vracht naar het oppervlaktewater in Nederland staat in Tabel 7-4. De vrachten variëren van minder dan 0,05 ton voor U tot meer dan 30 ton voor Ba. Behalve voor Ba en Zn zijn de totale vrachten via oppervlakkige afspoeling in Nederland klein. De bijdrage van de oppervlakkige afstroming via greppels varieert van 3% voor Mo tot 22% voor Cd. Voor met name Cd, Zn, Co, Ni en Cu levert het bovenste deel een significante bijdrage aan de op deze manier als oppervlakkige afstroming berekende emissie naar het oppervlaktewater.

Tabel 7-4 Gemiddelde vracht zware metalen door afstroming via greppels (ton jaar⁻¹) uit de bodem van landbouw- en natuurgebieden in Nederland voor de periode 1990-2019 en de bijdrage aan de emissie uit deze bodems naar het oppervlaktewater (%).

Metaal	Afstroming via greppels	Bijdrage aan de emissie
As	1,2	8%
Ba	33,2	6%
Cd	0,9	24%
Co	1,3	16%
Cr	0,4	7%
Cu	2,2	13%
Mo	0,7	4%
Ni	3,2	12%
Pb	0,1	11%
Sb	0,1	8%
Se	0,4	9%
U	0,0	8%
V	1,6	10%
Zn	13,7	18%

De afstroming via greppels wordt bepaald door het gehalte van een metaal en bodemeigenschappen boven in het bodemprofiel, de locatie in het watersysteem (natter of droger) en de mobiliteit van het metaal. De bijdrage aan de emissie wordt daarnaast bepaald door de gehalten en bodemeigenschappen in de ondergrond en de (vaste, regionaal verdeelde) concentratie in het grondwater. Mo en Ba zijn bijvoorbeeld relatief mobiele stoffen, maar de emissie van Mo via afstroming is toch laag omdat de gehalten (voorraad) in de bodem laag zijn. Ook de bijdrage aan de totale emissie is klein, omdat een groot deel van de emissies uit het grondwater afkomstig is. Ba daarentegen komt in grotere hoeveelheden voor in de bovengrond van nattere bodems waardoor de afspoeling via greppels groot kan zijn. Toch blijft de relatieve bijdrage aan de totale emissie beperkt en is kleiner dan die van enkele andere metalen, omdat de bijdrage uit de ondergrond en het grondwater voor Ba groot is. Cd is minder mobiel dan Ba en ook zijn de absolute gehalten veel lager dan die van Ba, waardoor de afspoeling in absolute zin beduidend kleiner is. Omdat de concentraties in het grondwater van Cd heel laag zijn en de gehalten in de bodem snel afnemen met de diepte in het profiel, is de relatieve bijdrage van afspoeling van Cd aan de totale emissie toch groot (22%). Pb is een voorbeeld van een immobiele stof, wat de belangrijkste reden is dat de afstroming via greppels klein is, ongeacht de gehalten in de bodem zelf. Vanwege deze lage mobiliteit is de totale bijdrage aan de afvoer naar het

oppervlaktewater via afstroming klein en vormt de bijdrage van uitspoeling uit diepere bodemlagen en via grondwater de grootste bijdrage aan de totale emissie. Overigens geldt voor zeer immobiele stoffen als Pb dat de keuze van de concentratie in grondwater (op basis van beschikbare data) sterk bepalend kan zijn voor de totale emissie. Daarbij speelt de hoogte van de rapportagelimiet een sturende rol (Hoofdstuk 5).

8 Resultaten

Dit hoofdstuk beschrijft de belangrijkste resultaten. Daarbij worden vier schaalniveaus onderscheiden met oplopend ruimtelijk detail:

1. De totale landelijke emissies;
2. De vier KRW-deelstroomgebieden voor Nederland (Schelde, Maas, Rijn en Eems);
3. De 629 waterlichaamgebieden waarvan de emissies zijn toegekend aan de 2495 GAF-eenheden van de ER;
4. Lokale patronen op basis van de 37028 rekeneenheden.

Voor schaalniveau 1 en 2 worden de gemiddelde emissies (als vrachten) gepresenteerd in tabellen. Voor niveau 3 en 4 worden de resultaten in kaartvorm gepresenteerd: voor twee metalen in de hoofdtekst en voor de overige metalen in de bijlagen. Voor de lokale patronen wordt onderscheid gemaakt tussen de berekende jaargemiddelde concentratie per eenheid en de vracht. Voor zover mogelijk worden de berekende uit- en afspoeling vergeleken met de eerder door Bonten (2012) en Renaud (2015) berekende uitspoeling van zware metalen uit de bodem. Voor alle resultaten geldt dat de data betrekking hebben op de landbouw- en natuurbodems in Nederland.

Daarnaast bevat dit hoofdstuk resultaten van de aan- en afvoerbalans voor de bovengrond, de bijdrage van oppervlakkige afstroming aan de emissie, de variatie in emissies gedurende de periode 1990-2019, een evaluatie van het effect van het gekozen grensvlak tussen bodem en grondwater en een discussie over de gevoeligheid en onzekerheid van de modelvoorspellingen.

De indeling van dit hoofdstuk is daarbij (in volgorde van de paragrafen):

1. De totale landelijke emissie in ton/jaar voor Nederland voor de ER1990-2019 (par. 8.1) met daarin opgenomen een analyse van enkele opvallende verschillen ten opzichte van eerdere berekeningen.
2. Opgeschaalde emissies voor de EmissieRegistratie. Daartoe zijn 629 waterlichaamgebieden en vier grotere KRW-deelstroomgebieden onderscheiden (par. 8.2).
3. Ruimtelijke patronen van de emissies binnen Nederland en de plausibiliteit daarvan (par. 8.3).
4. De variatie in de emissie gedurende de periode 1990-2019 (par. 8.4).
5. Balansen voor het maaiveld voor de veertien metalen gebaseerd op de gekwantificeerde aan- en afvoertermen (par. 8.5).
6. Vergelijking van berekende en gemeten concentraties op het grensvlak (par. 8.6).
7. Gevoeligheid, onzekerheid en toepassingsbereik van de modelvoorspellingen (par. 8.7).

8.1 Landelijke emissies van metalen naar oppervlaktewater

In Tabel 8-1 staat een overzicht van de totale berekende emissie van zware metalen uit de bodem en via grondwater naar het oppervlaktewater in Nederland (totaal en apart voor landbouw- en natuurbodems). Daarbij staan naast de berekende emissies met het herziene model ook de eerdere resultaten van de berekende uitspoeling van zware metalen uit de bodem, zoals opgenomen in de laatste jaarlijkse rapportage (Renaud et al., 2015). Uiteraard kan dit alleen voor die vijf metalen die in de rapportages tot nu toe zijn opgenomen.

Tabel 8-1 Gemiddelde jaarlijkse uit- en afspoeling (ton jaar⁻¹) van zware metalen uit de bodem van landbouw- en natuurgebieden in Nederland naar het oppervlaktewater voor de periode 1990-2013, berekend voor de ER1990-2019 en de ER1990-2013.

Metaal	Nederland		Landbouw		Natuur	
	ER1990-2013	ER1990-2019	ER1990-2013	ER1990-2019	ER1990-2013	ER1990-2019
Arseen		15,4		11,8		3,6
Barium		538,0		415,6		122,4
Cadmium	0,8	3,7	0,7	2,0	0,1	1,7
Kobalt		7,7		6,0		1,7
Chroom		6,0		4,6		1,3
Koper	16,5	16,4	15,1	13,1	1,4	3,2
Molybdeen		18,7		16,4		2,3
Nikkel	40,0	26,2	36,5	20,7	3,6	5,5
Lood	2,3	0,8	2,0	0,6	0,3	0,2
Antimoon		1,4		1,2		0,3
Seleen		4,8		3,9		0,9
Uranium		0,4		0,3		0,1
Vanadium		16,4		12,6		3,8
Zink	176,0	76,4	155,4	55,2	20,9	21,2

De onderlinge rangorde van groot naar klein zijn – voor de al in de ER opgenomen metalen –: Zn > Ni > Cu > Cd en Pb en de emissies vanuit landbouwbodems zijn voor deze metalen groter dan de emissies uit natuur. Daarbij valt op dat de bijdrage van natuur gecorrigeerd voor de oppervlakte van natuur ten opzichte van landbouw toch relatief hoog is. Voor Cd is de bijdrage uit natuur vrijwel gelijk aan die uit landbouwbodems (zonder oppervlaktecorrectie) en ook voor Zn is dit 50%. Beide elementen zijn zeer gevoelig voor pH en de overwegend lage pH-waarden in natuurgebieden zouden op die manier kunnen leiden tot deze hoge emissies.

Voor de metalen die niet eerder in de EmissieRegistratie opgenomen zijn, is de volgorde van de vracht Ba >> Mo=As=V > Co > Cr=Se > Sb > U. Opvallend is de forse vracht van Ba die in absolute hoeveelheid verreweg de grootste is van alle hier onderzochte metalen. Dit is het gevolg van de relatief hoge mobiliteit van Ba en van de grote voorraad in de bodem. Daarbij dient het voorbehoud te worden gemaakt dat de kwaliteit van het partitiemodel voor Ba matig is (par. 4.4).

De totale emissie in Tabel 8-1 is berekend als de emissie uit de bodem in de laag tot 1m-GLG en de bijdrage uit het bovenste grondwater tot 10m-GLG. Ten opzichte van de ER2013 zijn de berekende emissies voor koper vrijwel identiek. Voor Cd worden in 2021 grotere emissies berekend. Ten opzichte van de ER1990-2013 zijn de berekende emissies voor Cu vrijwel identiek. Voor Cd worden voor de ER1990-2019 grotere emissies berekend. Voor Zn en in mindere mate Ni en Pb zijn de emissies in de nieuwe berekeningen gedaald. Daarbij valt op dat deze daling vooral optreedt in landbouwgronden, terwijl de emissie uit natuur voor deze metalen juist gestegen is. Een mogelijke verklaring zou een veranderde coëfficiënt voor pH in het model kunnen zijn. Als de pH-correctie sterker wordt, neemt de concentratie in het lage pH-traject sterker toe en in het hoge pH-traject sterker af ten opzichte van het eerdere model. Een vergelijking van de coëfficiënten voor pH in deze studie met die uit Bonten en Groenenberg (2008) leert dat de nieuwe pH-coëfficiënten voor Cd, Ni, Pb en Zn inderdaad groter is dan die gerapporteerd in Bonten en Groenenberg, voor Cu is die vrijwel gelijk. Een exacte verklaring voor deze verschillen is echter niet te geven doordat het instrumentarium voor de ER1990-2019 op vrijwel alle onderdelen zodanig rigoureuus is gewijzigd dat verschillen in de totale berekende emissie niet direct aan één enkele factor te koppelen zijn.

Het aandeel aan de totale emissie uit de bodem van de laag tot 1m-GLG en van het bovenste grondwater tot 10m-GLG staat voor elk metaal in Tabel 8-2.

Tabel 8-2 Aandeel van de emissie boven en beneden de grenslaag tussen bodem en grondwater (1m-GLG).

metaal	Totaal	Emissie uit bodem tot 1m-GLG		Emissie via grondwater	
	(ton jaar ⁻¹)	(ton jaar ⁻¹)	(%)	(ton jaar ⁻¹)	(%)
Arseen	15,4	10,3	67%	5,1	33%
Barium	538,0	278,3	52%	259,7	48%
Cadmium	3,7	3,6	96%	0,1	4%
Kobalt	7,7	5,8	75%	1,9	25%
Chroom	6,0	3,3	56%	2,7	44%
Koper	16,4	14,8	90%	1,6	10%
Molybdeen	18,7	18,2	98%	0,5	2%
Nikkel	26,2	21,6	82%	4,6	18%
Lood	0,8	0,4	54%	0,4	46%
Antimoon	1,4	1,3	89%	0,2	11%
Seleen	4,8	4,1	85%	0,7	15%
Uranium	0,4	0,3	71%	0,1	29%
Vanadium	16,4	14,1	86%	2,3	14%
Zink	76,4	59,4	78%	17,0	22%

Het aandeel uit de bodem varieert van 52% voor Ba tot 98% voor Mo. Ruwweg zijn er drie clusters te benoemen. Metalen waarvan de emissie in hoge mate (aandeel bodem > 85%) bepaald wordt door uitspoeling via de bodem (Se, V, Sb, Cu, Cd en Mo), metalen waaraan het grondwater een relevante bijdrage levert (aandeel GW tussen 15% en 30%: Ni, Zn, Co en U) en metalen waarbij het grondwater een groot aandeel heeft aan de totale emissie (aandeel GW tussen 30 en 50%): As, Cr, Pb en Ba.

Dit onderscheid is relevant, omdat het enerzijds inzicht kan bieden in de vraag in welke mate variatie in grondwater op landelijke schaal van invloed is op de emissie (en of meer data relevant zijn) en anderzijds aanknopingspunten geeft voor het beoordelen van het nut van maatregelen. Voor die metalen waarvoor emissie via grondwater een grote rol speelt, zoals voor Ba, Cr, Pb en As, zullen maatregelen die ingrijpen op het bodemdeel minder effectief zijn dan voor metalen waarvoor de emissie vooral door de bodem wordt bepaald. De vraag is daarom hoe maatregelen ingrijpen op de emissies en op welke termijn effecten zichtbaar worden.

De data in Tabel 8-1 laten zien dat er voor Cd, en ook voor Zn, sprake is van relevante wijzigingen in de berekende emissies ten opzichte van de eerdere berekeningen. Zonder alle factoren die daarbij een rol spelen te kunnen benoemen, is een drietal aspecten aantoonbaar van invloed op de veranderde (hogere in geval van Cd, lagere in geval van Zn) emissies. Dit zijn (met tussen haakjes die elementen die hierdoor beïnvloed worden):

1. Het gebruik van data voor de reactieve fractie in de bovengrond (in plaats van het berekenen van een reactief gehalte uit koningswaterdata) en het verloop van de gehalten aan de reactieve fractie in het profiel (Zn, Ni).
2. Aanpassingen in de vergelijkingen voor de berekening van de concentraties (Cd).
3. De concentraties in het grondwater en de ruimtelijke verdeling over de LMMplus-regio's (Pb).

8.1.1 Het gebruik van de reactieve fractie zonder correctie

De lagere emissies voor nikkel en zink zijn wellicht terug te voeren op de directe meting van HNO₃. Al eerder is aangetoond dat het berekenen van de reactieve fractie uit koningswaterdata leidt tot een onderschatting van de werkelijke verdeling van de ratio HNO₃ : koningswater (Römkens et al., 2004). Concreet betekent dit dat de geschatte verhouding van HNO₃ ten opzichte van koningswater in een aantal monsters een juiste schatting van het gemiddelde van alle punten oplevert, maar dat het gehanteerde model niet de variatie tussen monsters kan benaderen. Juist voor Ni en Zn geldt dat de variatie in de verhouding tussen HNO₃ extraheerbaar metaal en Koningswater sterk kan variëren en bijvoorbeeld in rivierkleigronden veel lager is (minder beschikbaar) dan in zandgrond of zeekleigronden. Het generieke geschatte gemiddelde uit eerdere berekeningen heeft tot een overschatting van de reactieve fractie van met name Zn en Ni geleid en daarmee in een overschatting van deze emissies.

Door in de nieuwe aanpak de reactieve fractie te meten in plaats van te berekenen, is de reactieve fractie voor Ni en Zn in de rekeneenheden gemiddeld lager dan in eerdere berekeningen is gebruikt.

8.1.2 Modelaanpassingen voor de berekening van de concentraties

Vooraf voor Cd is er sprake van een substantiële stijging in de schatting van de totale emissie. Daarbij is de stijging in de emissie uit natuurbodems relatief nog sterker dan die uit landbouwbodems. Met name de berekende emissie uit de bodem in de laag tot 1m-GLG is daarbij hoger dan die eerder berekend.

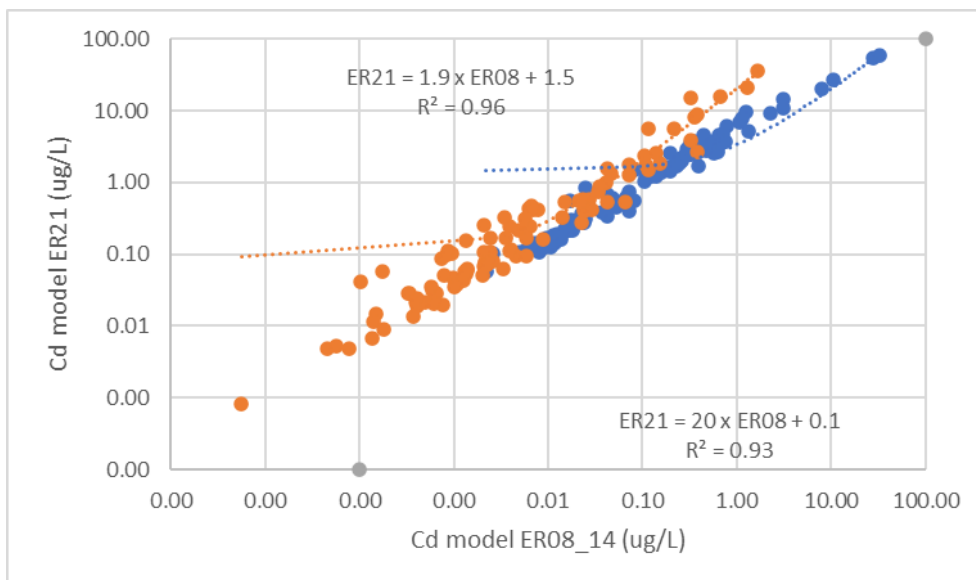
Er zijn verschillende redenen die dit kunnen verklaren. Ten eerste kan dit gerelateerd zijn aan de gemodelleerde verdeling van de bodemgehalten aan metalen in het profiel. Indien er gemiddeld genomen wat hogere gehalten in het bodemprofiel voorspeld worden met de nieuwe methode (met behulp van oxiden), dan leidt dat met name in wat zuurdere (natuur)bodems tot een sterkere stijging van de berekende concentratie dan in meer pH-gebufferde landbouwbodems.

Op dit moment is er nog geen vergelijking gemaakt voor de verdeling van metalen in het profiel zoals gebruikt in ER1990-2013 en in de ER1990-2019. Feitelijk dragen twee factoren bij aan de verdeling van metalen in het profiel:

1. De ruimtelijke verdeling van de gemeten gehalten in de bovengrond van de HNO₃ gebaseerde kaarten voor de ER1990-2019 ten opzichte van de berekende HNO₃-data in ER1990-2013. Deze data bepalen vooral de gehalten in de eerste bodemlaag (0-20 cm), en daarmee het aandeel antropogeen en deels het verloop met de diepte.
2. De schatting van de gehalten in de lagen tussen de eerste laag en GLG-1 m. In ER1990-2013 werd hiervoor een correctie op basis van textuur en diepte (als variabele) gebruikt, terwijl voor de ER1990-2019 een waarde is berekend aan de hand van oxiden en pH én het verloop van fosfaat in het profiel. Daarbij is tevens nog een correctie voor de mobiliteit toegepast.

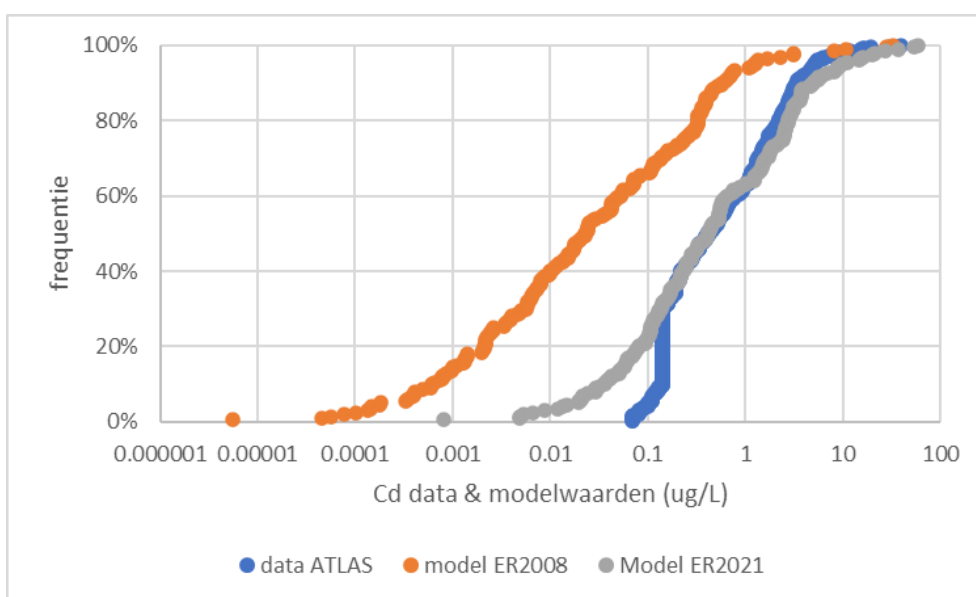
Voor zowel de eerdere berekeningen als die voor de ER1990-2019 geldt dat de hoeveelheid data die beschikbaar is om de gehalten in de tussenliggende bodemlagen (tussen 0-20 en GLG-1m) te schematiseren, erg beperkt is. Omdat het gehalte aan metalen een van de sturende factoren in het model voor de berekening van de concentratie is, verdient het aanbeveling om juist voor de tussenliggende bodemhorizonten meer data te verkrijgen van de gehalten (reactief). Hierdoor kunnen de modellen om het verloop van de metaalgehalten in het bodemprofiel te schatten, worden verbeterd. Bij beschikbaarheid van voldoende data in de verschillende horizonten zouden aanvullend landelijke kaartbeelden voor deze horizonten kunnen worden gegenereerd om het verloop regiospecifiek te maken.

De tweede mogelijke verklaring voor het verschil in de emissie van Cd tussen de berekeningen voor de ER1990-2013 en die met het huidige model (ER1990-2019) is dat het model voor Cd is gewijzigd, waarbij er vooral in het 'lage' traject (monsters met lage gehalten Cd in de bodem en het bodemvocht) veel data zijn toegevoegd. Om te evalueren wat de invloed is van het type model dat in 2008 t/m 2013 is gebruikt (uit Bonten en Groenenberg, 2008, hier ER1990-2008 genoemd) ten opzichte van het model dat in de berekeningen in dit rapport wordt toegepast (ER1990-2019), is een aanvullende analyse gemaakt. Daarbij zijn beide modellen (ER1990-2008 en ER1990-2019) toegepast op de bodemdata uit het AW2000-bestand. In dat bestand zijn *geen* concentraties in het bodemvocht gemeten, waardoor deze data niet kunnen worden gebruikt voor afleiden van de modellen. Dit bestand met in totaal 200 meetpunten (100 bovengrond en 100 ondergrond) is representatief voor de gehalten aan metalen en bodemeigenschappen van niet specifiek belaste bodems in Nederland en bevat, zeker voor de ondergrond, monsters met lage gehalten Cd (HNO₃ extraheerbaar). Vergelijken van de berekende Cd-concentraties in oplossing voor deze monsters met beide modellen toont dat er een goede correlatie bestaat tussen de berekende concentraties (Figuur 8-1), en dat de berekende concentraties in de bovengrond met het ER1990-2008-model ruwweg een factor 1.9 lager zijn dan die berekend met het ER1990-2019-model. Dit verschil is groter voor de 100 ondergrondmonsters waar de berekende Cd-concentraties in het bodemvocht met het ER1990-2019-model 20 keer hoger zijn dan die berekend met het ER1990-2008-model. Gemiddeld genomen verklaart dit verschil de verschillen in de berekende emissie voor de ER1990-2019 ten opzichte van eerdere berekeningen.



Figuur 8-1 Berekende Cd-concentratie in bodemonsters (blauw: bovengrond; oranje: ondergrond) van de AW2000-set met model ER1990-2008 en ER1990-2019.

Om te bepalen welk model dichterbij de 'werkelijkheid' ligt, toont Figuur 8-2 de verdelingen van de berekende ranges van de concentraties en de metingen uit de GBAN. De laatste data waren in 2008 niet beschikbaar, waardoor het destijds niet mogelijk was deze evaluatie uit te voeren. Vergelijken van de drie verdelingen (Figuur 8-2) laat zien dat de ligging van de verdeling van concentraties met het model ER1990-2008 sterk verschilt van die van de gemeten data uit de GBAN, waarbij het verschil oploopt tot een factor 10 à 100. Dit in tegenstelling tot de verdeling van de berekende concentraties met model ER1990-2019, die in hoge mate overeenkomt met de verdeling uit de uit de GBAN. Dit suggereert dat model ER1990-2019, meer dan model ER08, in staat is om op basis van bodemdata metaalconcentraties te berekenen die de in onafhankelijke monsters gemeten concentraties benaderen. De aanname daarbij is dat de verdeling van bodemeigenschappen en metaalgehalten in de GBAN-dataset overeenkomt met die in de AW2000-dataset. De verdeling van bodemparameters en Cd-gehalten in de bodem (Figuur 8-2, Tabel 8-3) toont aan dat dit een correcte aanname is.



Figuur 8-2 Verdeling van gemeten Cd-concentraties in bodemvocht (GBAN) en voorspelde concentraties met model ER1990-2008 en ER1990-2019 op basis van bodemdata van AW2000.

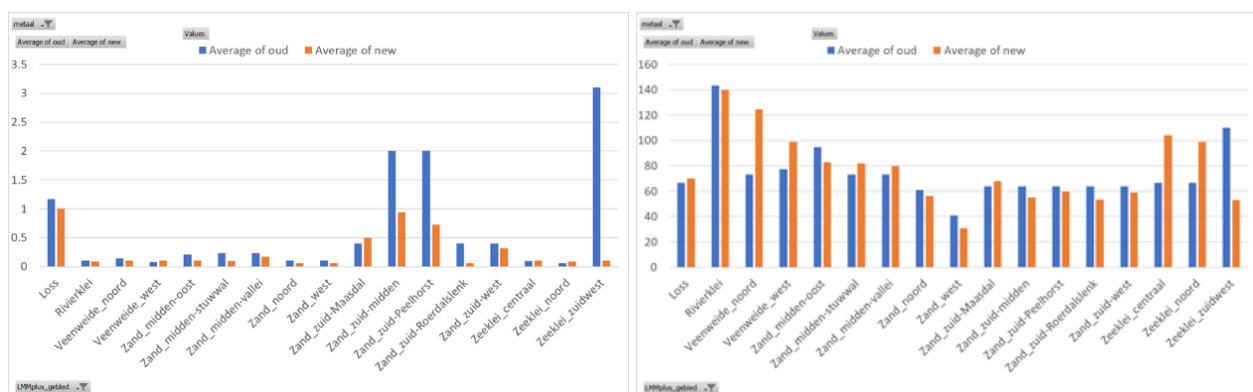
Uit de data in Tabel 8-3 blijkt dat de overeenkomst in bodemeigenschappen en gemeten variatie in Cd-gehalten in de bodem (P5-P95) tussen de AW2000-set en de data in de GBAN zeer groot is. Wat betreft algemene bodemeigenschappen zijn de SEO- en de RIVM-dataset vergelijkbaar met de data in het AW2000-bestand; de gemeten gehalten Cd in de bodem en het bodemvocht in de SEO- en RIVM-bestanden zijn duidelijk groter dan in het AW2000-bestand.

Tabel 8-3 Overzicht van ranges in bodemeigenschappen Cd gehalten in de bodem (HNO_3 extraheerbaar) en oplossing (berekend voor AW2000, gemeten voor GBAN, SEO- en RIVM-database).

dataset percentiel	pH- CaCl_2	Org Stof %	DOC mgC L^{-1}	Klei %	Fe/Al-ox mmol/kg	Cd HNO_3 mg kg^{-1}	Cd- CaCl_2 $\mu\text{g L}^{-1}$
AW2000							
P5	3.4	0.4	5	1	14.0	0.00	0.02
P50	5.6	3.3	23	6	56.4	0.09	0.42
P95	7.6	20.1	151	35	146.5	0.30	9.70
GBAN							
P5	3.4	0.4	4	1	12	0.00	0.10
P50	5.2	3.2	23	2	50	0.07	0.42
P95	7.2	11.8	97	40	191	0.39	5.09
SEO							
P5	3.9	0.5	5	1	11	0.01	0.08
P50	5.0	3.0	24	7	81	0.18	1.97
P95	6.6	52.0	420	47	355	2.6	94.6
RIVM							
P5	3.6	1.6	8	1	17	0.03	0.15
P50	6.3	5.0	19	6	80	0.38	4.76
P95	7.3	15.9	53	39	282	6.6	229.3

8.1.3 De concentraties in het grondwater

Zoals in Hoofdstuk 5 is besproken, gebruikt de ER1990-2019 andere data voor het bepalen van de grondwaterconcentraties. Dit betreft zowel data uit andere dieptelagen alsook andere meetnetten. Daarnaast is er een uitvoerige screening gedaan t.a.v. rapportagelimiten en de keuzes die gemaakt worden om representatieve waarden af te leiden. Voor Pb heeft dit geleid tot een aanzienlijke lagere gebruikte waarde voor de concentraties in het bovenste grondwater ten opzichte van de ER1990-2013. Daarbij zijn er grote verschillen in wijzigingen tussen de LMMplus-regio's (Figuur 8-3). Voor andere, deels goed meetbare elementen zoals Ba, levert de analyse geen significante wijzigingen op (Figuur 8-3).



Figuur 8-3 Overzicht van toegekende concentraties in grondwater aan Pb (links) en Ba (rechts) in de LMMplus-regio's voor de ER1990-2008 (oud) en voor de ER1990-2019 (nieuw).

8.2 Regionale emissies van metalen naar oppervlaktewater

De plausibiliteit en de toepasbaarheid van de resultaten van het LHM en LWKM zijn beschreven in Van der Bolt et al. (2020). Gegeven de beperkingen van de beschikbare invoerdata is geconcludeerd dat de resultaten van LHM3.5.1 en LWKM1.2 toepasbaar zijn voor grotere gebieden: deelstroomgebieden en de meeste waterschappen. Vergelijken van resultaten van rekenvarianten kan op het niveau van de door PBL met de waterschappen voor de Nationale Analyse Waterkwaliteit gedefinieerde 'waterlichaamgebieden 2019' (Van Gaalen, Osté en Van Boekel, 2020). Daarbij moet voor sommige van deze gebieden rekening worden gehouden met grote afwijkingen ten opzichte van metingen.

8.2.1 Emissies voor de KRW-deelstroomgebieden

Voor de evaluatie van de Stroomgebiedsbeheerplannen zijn de berekende emissies van de metalen per jaar gesommeerd voor de KRW-deelstroomgebieden. De gemiddelde totale emissies en het relatieve aandeel ten opzichte van de totale landelijke emissie voor de periode 1990-2019 staan in Tabel 8-4.

Tabel 8-4 Gemiddelde emissie in de periode 1990-2019 voor de KRW-deelstroomgebieden Rijn, Maas, Schelde en Eems (kg jr^{-1}).

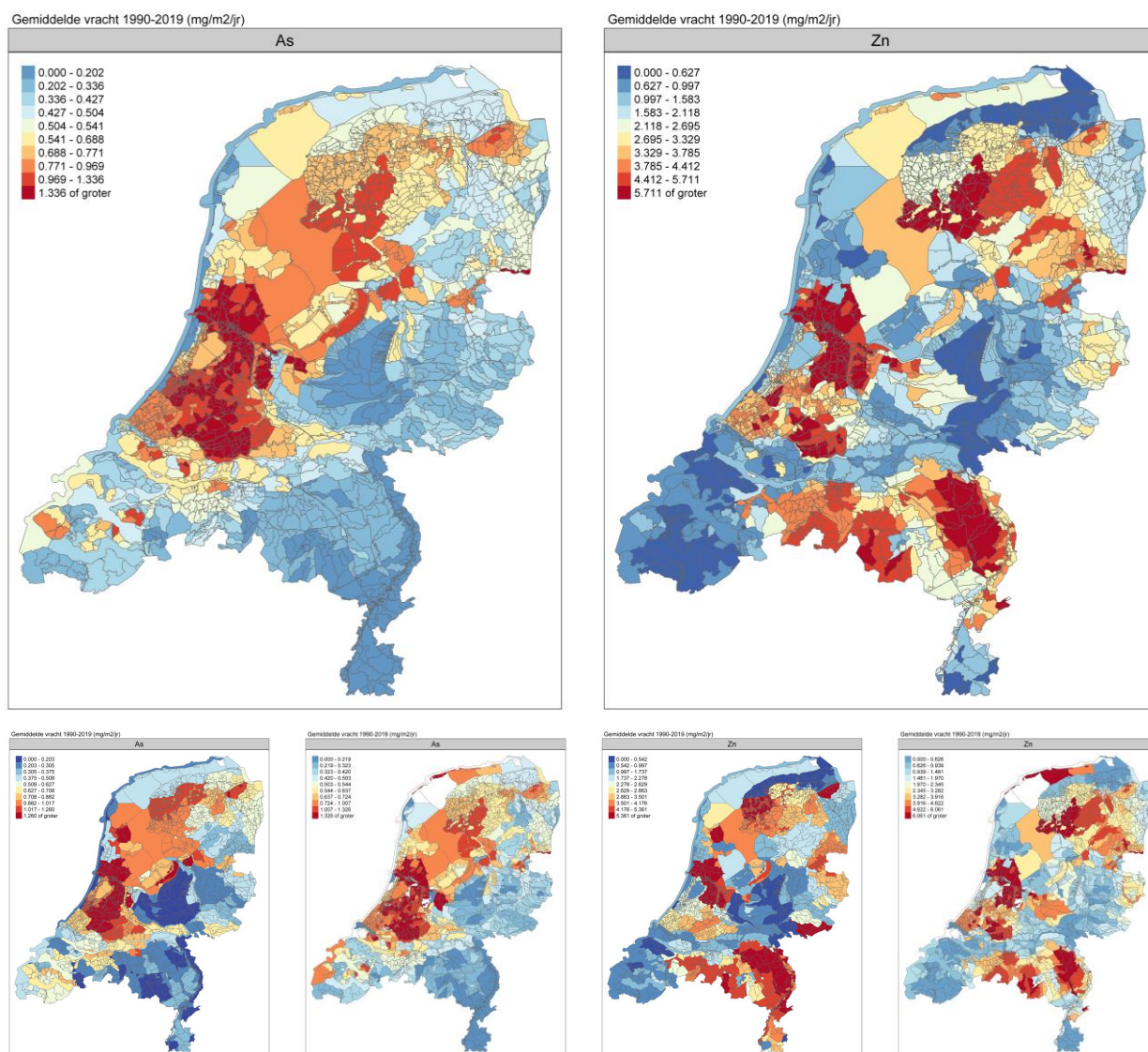
Metaal	Eems		Maas		Rijn		Schelde	
	Emissie	Aandeel NL	Emissie	Aandeel NL	Emissie	Aandeel NL	Emissie	Aandeel NL
As	1104	7%	1586	10%	11915	77%	786	5%
Ba	42718	8%	89190	17%	388143	72%	17960	3%
Cd	136	4%	1947	53%	1562	42%	52	1%
Co	506	7%	1870	24%	5197	68%	107	1%
Cr	604	10%	678	11%	4429	74%	272	5%
Cu	966	6%	2976	18%	11667	71%	755	5%
Mo	966	5%	2094	11%	12882	69%	2711	15%
Ni	1502	6%	5550	21%	18246	70%	927	4%
Pb	46	6%	245	30%	503	61%	24	3%
Sb	91	6%	161	11%	1088	75%	102	7%
Se	345	7%	495	10%	3670	76%	315	7%
U	32	8%	54	13%	314	74%	25	6%
V	1471	9%	2073	13%	11855	72%	999	6%
Zn	4345	6%	22567	30%	48228	63%	1222	2%
	Gemiddeld	7%		19%		69%		5%

De emissies in het deelstroomgebied Rijn (gemiddeld 69% van de totale emissie) blijken in het algemeen groter dan de andere deelstroomgebieden. Dit wordt in belangrijke mate veroorzaakt door de verschillen in de omvang van de vier deelstroomgebieden, maar enkele emissies wijken opvallend af. Zo zijn de emissies van Cd, Co, Pb en Zn groter in het deelstroomgebied Maas, terwijl de emissie van Mo in het deelstroomgebied Schelde relatief groot is in relatie tot het kleine stroomgebied. De hogere emissie in het deelstroomgebied Maas voor de genoemde metalen is deels verklaarbaar door een aantal antropogeen beïnvloede gebieden zoals de Kempen en de Biesbosch, waarin de gehalten in de bodem duidelijk hoger zijn dan in de rest van Nederland. Daarnaast zijn er in het deelstroomgebied Maas een aantal LMMplus-eenheden met afwijkende (hogere) gehalten aan metalen in het grondwater (Bijlage 12).

8.2.2 Emissies voor de ER GAF90-afwateringseenheden

Voor de ER2020 zijn de rekenresultaten van LHM1.2 voor nutriënten per decade per rekeneenheid ruimtelijk geaggregeerd naar de 629 eenheden van de 'waterlichaamgebieden 2019' voor landbouw en 166 eenheden van de deelgebieden voor natuur (Van der Bolt et al., 2021). Vervolgens zijn deze resultaten gesplitst naar de 2495 'GAF90'-afwateringseenheden van de Emissie Registratie en zijn per GAF90-eenheid vrachten berekend door de N- en P-fluxen in $\text{kg ha}^{-1} \text{jr}^{-1}$ te vermenigvuldigen met de arealen landbouw- en natuurbodems. Dat is gedetailleerder dan het detailniveau waarop volgens bovenstaande inzichten de resultaten toepasbaar zijn.

De rekenresultaten voor de zware metalen worden analoog aan de emissies van nutriënten uitgesplitst naar landbouw- en natuurbodems en worden aangeleverd voor de in de EmissieRegistratie gehanteerde ruimtelijke eenheden (Figuur 8-4). Gegeven de vastgestelde toepasbaarheid van de resultaten van de eerste versie van het LWKM moeten gebruikers van de ER zich goed bewust zijn van de betrouwbaarheid van de berekende vrachten. De nu al geldende disclaimer blijft daarbij van toepassing.



Figuur 8-4 Emissies naar oppervlaktewater van arseen (links) en zink (rechts) in $\text{mg/m}^2/\text{jr}$. Grote figuren geven de totale emissie weer, kleine figuren zijn emissie uit natuur (links) en landbouw (rechts). Een overzicht van alle andere geclusterde vrachten staat in Bijlage 11.

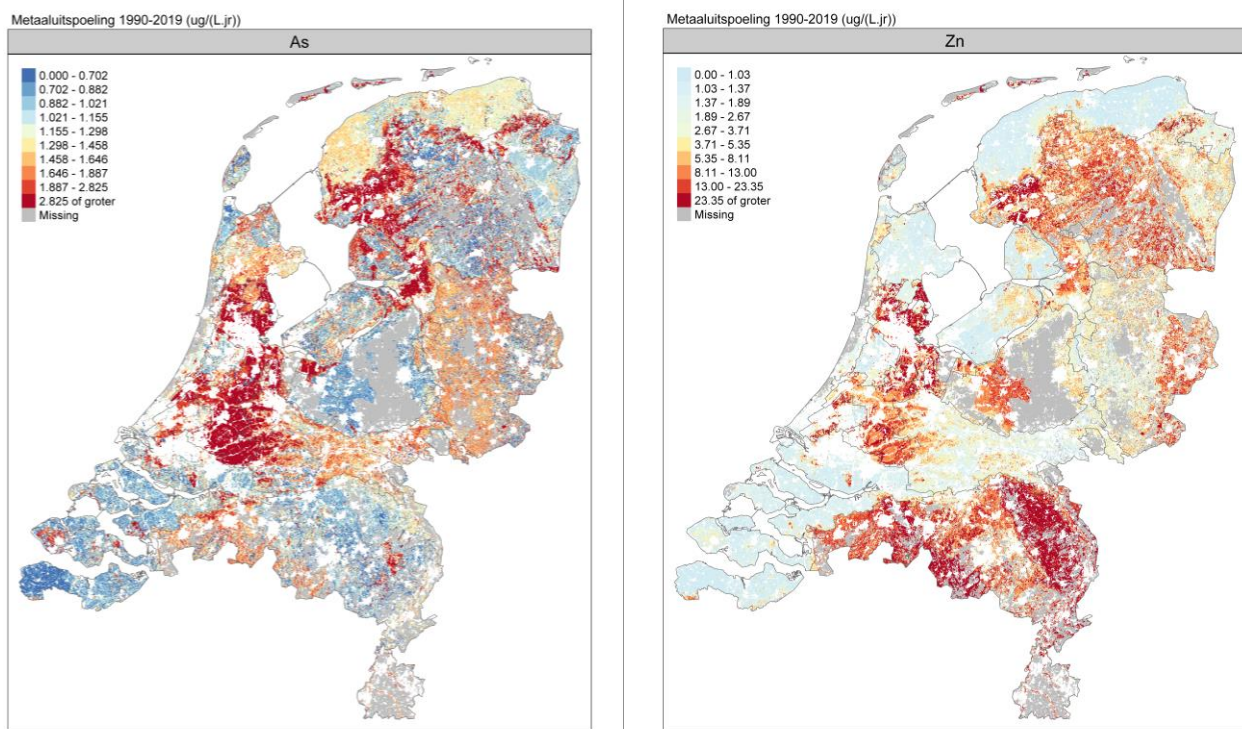
8.3 Regionale patronen in de emissies van zware metalen

Voor alle metalen is de uitspoeling (emissie) naar het oppervlaktewater gebaseerd op de berekende concentratie in het bodemvocht in een bepaalde laag, de opgelegde concentratie in de lagen dieper dan 1m-GLG en de waterflux naar de ontwateringssysteem uit die laag. Het ruimtelijke beeld van de berekende emissies hoeft daarom niet overeen te komen met de patronen van de concentratie in het bodemvocht. Voor twee metalen (As en Zn) met een contrasterend gedrag en mobiliteit wordt dit geïllustreerd met de ruimtelijke patronen van de berekende gemiddelde concentraties en de totale emissies (Figuur 8-5). De gemiddelde concentratie is berekend door de totale berekende emissie per rekeneenheid te delen door de totale waterflux naar het oppervlaktewater voor die rekeneenheid. Deze gemiddelde concentratie omvat

daarmee zowel de (met het model berekende) concentraties in de bodem tot 1m-GLG als de per LMMplus-regio opgelegde concentraties van het bovenste grondwater op dieptes lager dan 1m-GLG.

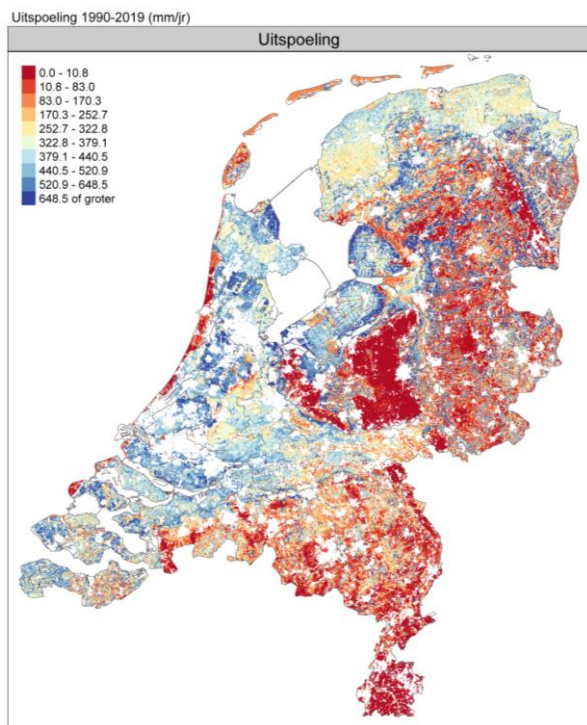
In de figuren in dit hoofdstuk zijn om de ruimtelijke verdeling te beoordelen de klassegrenzen gericht op maximaal ruimtelijk onderscheid tussen concentraties in gebieden. Deze figuren zijn niet gericht op het beoordelen van de milieukwaliteit (normoverschrijding).

Zowel voor As als Zn komen de patronen in de berekende concentraties overeen met verwachtingen gebaseerd op kennis van de bodem en de gemeten regionaal aanwezige diffuse verontreiniging. Zo zijn voor As hoge concentraties vooral aanwezig in klei- en veengronden in de kuststreek. Daarnaast komt er in meerdere beek- en rivierdalen in het oostelijk zandgebied arseenrijke kwel voor, onder andere aan de randen van de Veluwe en in een aantal beekdalen ten oosten van de Veluwe (onder andere IJssel en Vechtdal). Deze zijn in het kaartbeeld deels te zien als het oranje gekleurde gebied. In het algemeen is de bijdrage van uitspoeling uit de bodem in zandgronden beperkt door de lagere pH en aanwezigheid van oxiden.



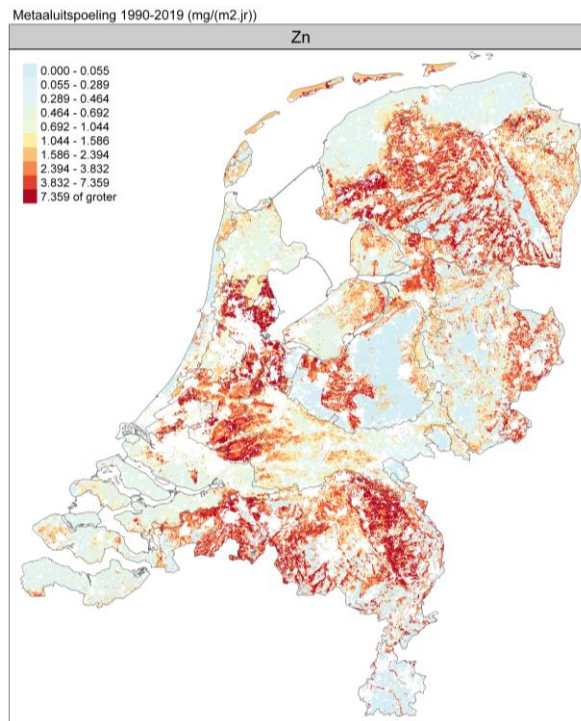
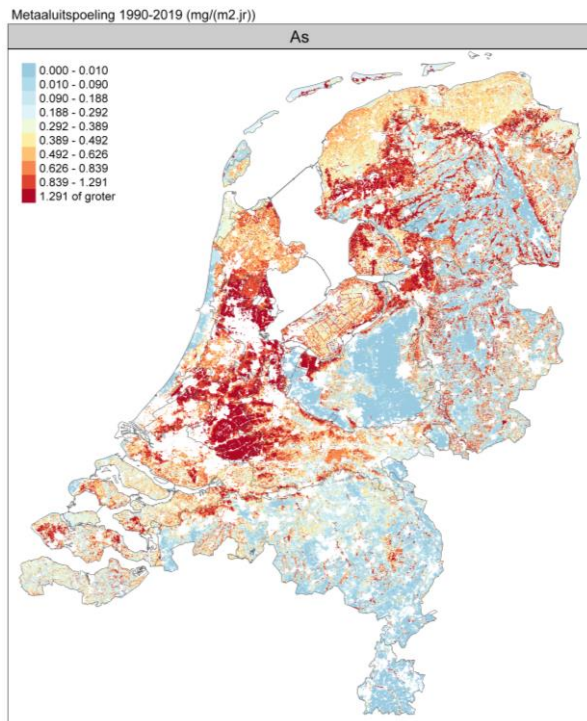
Figuur 8-5 De ruimtelijke verdeling van de gemiddelde concentratie van de uit- en afspoeling voor As (links) en Zn (rechts) in Nederland (microgram L-1). De klassegrenzen zijn gericht op maximaal ruimtelijk onderscheid.

Voor Zn daarentegen is juist uitspoeling uit zandgronden groter. Deels door de historische belasting via mest, deels vanwege de combinatie van een veelal lage pH en geringe bindingscapaciteit, wat maakt dat Zn in deze (zand)gronden veel mobieler is dan in bijvoorbeeld de neutrale kleigronden in het kustgebied. Daarnaast is voor Zn de emissie in veengebieden duidelijk zichtbaar. Dit is een combinatie van meerdere factoren. Ten eerste de lokale historische belasting (toemaakdekken), waardoor met name in het Utrechts-Zuid-Hollands veenweidegebied regionaal verhoogde gehalten Zn in de bodem aanwezig zijn. Daarnaast hebben veengronden meestal ondiepe grondwaterstanden, waardoor de bovengrond met de hogere gehalten een groter aandeel krijgen in de vrachten naar oppervlaktewater dan in vergelijkbaar belaste gebieden met veel diepere grondwaterstanden. Voor beide metalen geldt ten slotte dat de concentratie in de droge zandgebieden onder natuur (Veluwe, Hondsrug, Utrechtse Heuvelrug) zeer gering is. Dit wordt veroorzaakt door de veelal lagere gehalten in de bodem en resulteert in een zeer lage emissie (Figuur 8-7). Voor de Veluwe en andere droge zandgebieden is de uit- en afspoeling (in mm jaar-1) uit de bodem naar het oppervlaktewater klein of zelfs nul (Figuur 8-6). Voor gebieden waar geen afvoer naar het oppervlaktewater plaatsvindt (bijv. de Veluwe), kunnen geen concentraties worden berekend, deze zijn in Figuur 8-5 aangegeven als missing.



Figuur 8-6. De ruimtelijke verdeling van de totale flux van water naar het oppervlaktewater in Nederland (mm/jaar). De klassegrenzen zijn gericht op maximaal ruimtelijk onderscheid.

De emissie naar het oppervlaktewater wordt bepaald door de combinatie van concentratie (Figuur 8-5) en waterflux (Figuur 8-6). De berekende emissie is voor As en Zn op regionale schaal weergegeven in Figuur 8-7.



Figuur 8-7 De ruimtelijke verdeling van de uit- en afspoeling (vracht) uit de bodem naar oppervlaktewater van As (links) en Zn (rechts) in Nederland (mg/m²/jr). De klassegrenzen zijn gericht op maximaal ruimtelijk onderscheid. Noot: gram/ha = 10 * mg/m².

De ruimtelijke verdeling van de emissie volgt voor As en Zn globaal gezien de verdeling van de berekende concentratie. Voor beide elementen zijn gebieden te zien waar bijvoorbeeld de concentratie gemiddeld tot laag is, maar waar als gevolg van de grote waterafvoer de emissie groter is dan gemiddeld. Voor As is dat bijvoorbeeld het geval in Zeeuws-Vlaanderen (Figuur 8-5). Voor beide metalen zijn in de emissiekaarten regionale natte zones zichtbaar, zoals de IJsselvallei en de beeksystemen in Overijssel en Drenthe. De emissie uit natuurgebieden met weinig directe afvoer op oppervlaktewater zoals Veluwe en Hondsrug is zeer klein. Voor zink zijn grote regionale verschillen in de berekende emissies zichtbaar in Noord-Brabant. Dit hangt deels samen met verschillen in de concentratie in grondwater die binnen Noord-Brabant sterk verschillend zijn (Hoofdstuk 5 en Bijlage 10).

De figuren met de gemiddelde emissieconcentraties en de totale emissies staan in Bijlage 10. De resultaten worden achtereenvolgens per metaal besproken. In Bijlage 11 staan de kaarten met daarin de opgeschaalde beelden voor de 629 waterlichaamgebieden; deze zijn gegeven als totale emissie en apart voor landbouw- en natuurbodems. In Bijlage 12 ten slotte staan de jaargemiddelde modelberekende concentraties voor het bodemdeel tot GLG-1m en de regionaal verdeelde kaarten voor het grondwater.

Barium

Concentraties van Ba zijn vooral hoog in zandgronden, met name die in Noord-Brabant. In kleigronden daarentegen is de concentratie veelal laag. De totale emissie is vanwege de hoge concentraties het hoogst in zandgronden, maar door de grotere waterflux in kleigronden is het verschil in emissie tussen zand- en kleigronden kleiner dan op grond van de concentratie wordt verwacht. Overigens geldt voor Ba net als voor Mo dat de modellen die gebruikt zijn om de concentratie in het bodemdeel tot 1m-GLG te berekenen matig tot slecht zijn (Tabel 4-6). De berekende ruimtelijke variatie zoals te zien op de kaarten met profielgemiddelde concentratie moet daarom met enige voorzichtigheid geïnterpreteerd worden op de grotere schaalniveaus.

Cadmium

Cd-concentraties in de bodemoplossing worden sterk beïnvloed door de zuurgraad in de bodem en zijn daarom het hoogst in zandgronden. Met name in de Brabantse zandgebieden komen verhoogde concentraties voor. Deze zijn deels antropogeen beïnvloed vanwege de aanwezigheid van de zinksmelter bij Budel. Ook in veengebieden is sprake van verhoogde emissie door de combinatie van hogere gehalten in de bodem en een hoge waterflux.

Kobalt

Co-gehalten in Brabant zijn afwijkend hoog vergeleken met die in de rest van Nederland. Dit komt vooral vanwege hogere gehalten in het grondwater, meer dan door emissie uit de bodem zelf. Concentraties in kleigronden zijn veelal laag.

Chroom

Over het algemeen zijn de berekende concentraties aan Cr laag tot zeer laag vanwege de lage mobiliteit. Vanwege de interactie met DOC worden vooral in veengronden verhoogde concentraties berekend die in combinatie met de hogere waterflux tot hogere emissies leiden.

Koper

De berekende Cu-concentratie in het uit- en afspoelende water is vooral hoger in veengronden (vanwege de interactie met DOC) en in een deel van Brabant. In Brabant is dit gerelateerd aan de verhoogde grondwaterconcentraties, meer dan aan concentraties in bodemvocht. Daaruit blijkt overigens dat zelfs in gebieden met intensieve veehouderij de invloed van mestaanwending op de uitspoeling van metalen als Cu (en Zn) op dit moment niet overal de bepalende factor is. In andere zandgebieden, onder andere in de Achterhoek waar minder of geen sprake is van verhoogde concentraties in het grondwater, is overigens de bijdrage van het bodemprofiel groter dan die van het grondwater. Daaruit blijkt dat de mate waarin het huidige landgebruik de concentratie in de emissie naar het oppervlaktewater stuurt, regionaal verschillend kan zijn.

Molybdeen

Zowel de concentratie als de emissie van Mo is vooral hoog in kleigronden. Zowel in zand als veengrond zijn de concentratie en emissie daarentegen laag. Mo komt, net als Sb en Se, voor als anion en daardoor neemt de mobiliteit (en emissie) toe in gronden met een hogere pH zoals kalkrijke kleigronden. Voor Mo geldt (net als voor Sb, Se, U en V) dat er geen ruimtelijke variatie in grondwaterconcentraties is (geen data) en de variatie in de emissie is daarom bepaald door de variatie in de berekende concentraties in de laag tot 1m-GLG (bodem). Overigens geldt voor Mo net als voor Ba dat de variatie in de bijdrage uit de bodem (berekende waarden) slechts in beperkte mate door het model berekend kan worden vanwege een matige modelkwaliteit (Tabel 4-6).

Nikkel

Ni-concentraties vertonen hogere berekende concentraties in de Brabantse zandgebieden (grondwater) alsook in veengebieden en de natte beekdalen in Drenthe en Friesland. Dat zorgt in diezelfde gebieden voor duidelijk hogere emissie. Voor Ni is wel sprake van grote variatie op korte afstand, met name in de zandgebieden. Deels is dit gekoppeld aan grondwaterinvloeden die vooral sterker zijn in nattere beekdalen. De emissie uit kleigronden is zeer laag vanwege de lage concentraties in bodem en grondwater.

Lood

De berekende concentraties aan Pb in de bodem zijn veelal laag, zowel in zand- als veen- en kleigebieden, en de variatie in emissie wordt grotendeels bepaald door variatie in grondwaterkwaliteit. De afwijkende waarden voor Pb in Brabant zijn gekoppeld aan de hogere grondwaterconcentraties. Overigens zijn de concentraties in absolute zin laag, ook in Brabant.

Antimoon

Sb komt net als Mo voor als anion en de concentraties en emissies zijn hoger in klei- en veengronden dan in zandgronden. Vooral in veengronden is de concentratie en emissie duidelijk hoger dan elders. In zandgronden daarentegen is deze beperkt, al komen in Noord-Brabant lokaal verhoogde gehalten voor. Deze komen deels overeen met licht verhoogde reactieve gehalten aan metalen in de ondergrond. Voor Sb geldt (net als voor Mo, Se, U en V) dat er geen ruimtelijke variatie in grondwaterconcentraties is (geen data) en de variatie in de emissie is daarom bepaald door de variatie in de berekende concentraties in de laag tot 1m-GLG (bodem).

Seleen

Het patroon van Se lijkt sterk op dat van Sb met verhoogde emissie vooral in veengebieden. Voor Se geldt (net als voor Mo, Sb, U en V) dat er geen ruimtelijke variatie in grondwaterconcentraties is (geen data) en de variatie in de emissie is daarom bepaald door de variatie in de berekende concentraties in de laag tot 1m-GLG (bodem).

Uranium

De gehalten aan U in de bodem zijn laag en alleen in veengebieden worden regionaal wat hogere concentraties in de waterfase berekend. U is net als V, Pb en Cr zeer immobiel en de berekende concentratie in de bodemoplossing is dan ook zeer laag. Voor U geldt (net als voor Mo, Sb, Se en V) dat er geen ruimtelijke variatie in grondwaterconcentraties is (geen data) en de variatie in de emissie is daarom bepaald door de variatie in de berekende concentraties in de laag tot 1m-GLG (bodem).

Vanadium

De concentraties V zijn in veel zand- en rivierkleigebied laag tot zeer laag. In Noord-Brabant worden regionaal verhoogde concentraties berekend. Voor V bestaat (net als voor Mo, Sb, Se en U) geen ruimtelijke variatie in de grondwaterconcentraties (geen data). De variatie in de emissies is daarom bepaald door de variatie in de berekende concentraties in de bodem tot 1m-GLG.

Voor alle metalen komen de ruimtelijke patronen van de berekende jaargemiddelde concentraties en daarop gebaseerde emissies op landelijk niveau (Bijlage 10) overeen met de verwachtingen gebaseerd op verschillen in bodemtype, gehalten in de bodem en regionale verschillen in grondwaterkwaliteit. Deels versterken de grondwaterdata de patronen (bijvoorbeeld in de gebieden met hoge gemiddelde concentraties in Noord-Brabant), terwijl voor elementen waarvoor de grondwaterconcentratie geen of bijna geen variatie vertoont,

de patronen in de emissie wat minder scherp bepaald worden voor verschillen in emissie uit de bodem. Voor die gebieden waar de hydrologie sterk afwijkend is, zoals op de Veluwe waar geen of bijna geen waterafvoer naar oppervlaktewater voorkomt, wijkt het beeld van de jaargemiddelde concentratie af van de emissie. Zo worden voor metalen als Cd en Zn hoge concentraties in het bodemdeel berekend (Bijlage 12), maar is de totale emissie vrijwel nul omdat er geen afvoer naar het oppervlaktewater is (Figuur 8-6).

Samenvattend is een aantal terugkerende beelden te benoemen:

1. De emissie van een groot aantal elementen is in Brabant groter dan op grond van de gehalten in de bodem verwacht kan worden; dit is gekoppeld aan regionaal afwijkende (hogere) concentraties in het grondwater in (delen van) Noord-Brabant.
2. Voor de elementen die als anion voorkomen (Se, Mo, Sb, As) worden hogere concentraties in de bodemoplossing berekend in de gronden met een hoge pH, terwijl voor de kationen (onder andere Cd, Ni, Zn) de concentratie in de zure zandgronden hoger is. Voor deze laatste groep metalen leidt dit niet altijd tot hogere emissies, omdat in zandgronden de waterflux lager kan zijn dan in de veelal nattere kleigronden.
3. De emissies en concentraties van een aantal elementen, onder andere Cr, U, V, Cu, zijn groot in veengronden of in elk geval (zoals voor U) groter dan in de minerale gronden. Deels komt dit door de sterke interactie met opgelost organische stof (DOC), waardoor deze metalen mobieler zijn dan in gronden met lagere DOC-gehalten, deels is de bodemvoorraad in veengronden groter. Voor een deel van de metalen is dit antropogeen bepaald (onder andere in het gebied met toemaakdekken, zoals in het westelijke veenweidegebied). Dit onderscheid in herkomst en daarmee de antropogene bijdrage in de emissie valt buiten het bestek van dit rapport.
4. Voor veel metalen wordt de regionale variatie in de emissie mede bepaald door variatie in de grondwaterfluxen. Dat maakt dat vooral in de beekdalen in sommige zandregio's (onder andere in Brabant) en in kwelgebieden sterk verhoogde emissies worden berekend. Ook hiervoor geldt dat validatie van de afwijkend hoge grondwaterconcentraties noodzakelijk is om de betrouwbaarheid van de modeluitspraken te vergroten.

Van der Bolt et al. (2020) hebben geconstateerd dat de met LWKM berekende nutriëntenvrachten systematisch kleiner zijn dan de eerder met STONE berekende vrachten, doordat de door LHM berekende afvoeren structureel lager zijn dan berekend met de hydrologie voor STONE. Voor grote stroomgebieden/de rijkswateren zijn de resultaten van het LHM goed, op regionaal niveau blijken de afvoeren in met name het stroomgebied Maas te laag. Omdat LHM3.5.1 ook de basis vormt voor de berekening van de emissies van zware metalen voor de ER1990-2019, werken de beperkingen in de hydrologische modelresultaten ook hierin door. Hoewel de regionale patronen veelal herkenbaar zijn, kunnen de berekende emissies van zware metalen naar het oppervlaktewater alleen voor grote gebieden (Nederland en KRW-deelstroomgebieden) worden gebruikt en gepresenteerd.

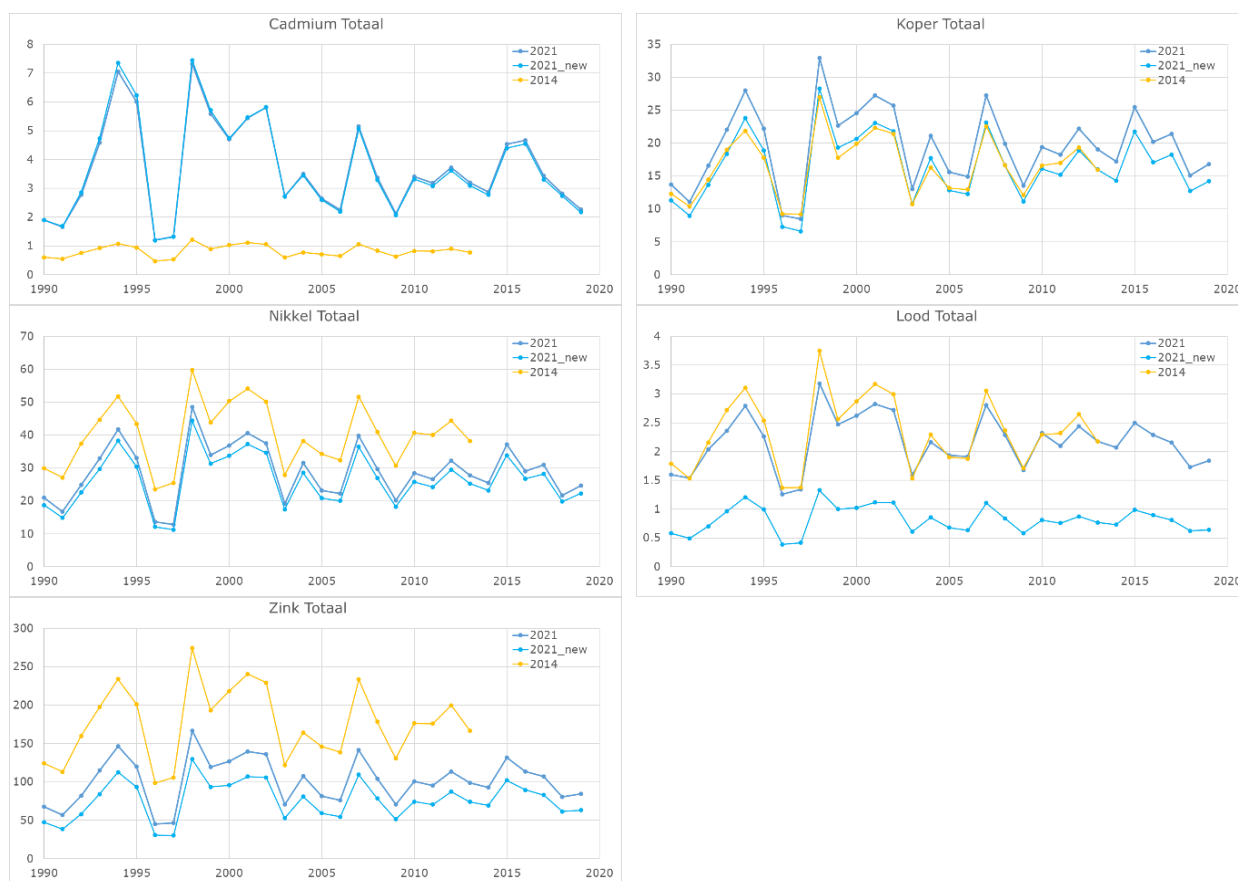
8.4 Variatie in de berekende emissies 1990-2019

In Figuur 8-8 staan de berekende jaargemiddelde emissies voor de periode 1990-2019 zoals berekend voor de ER1990-2013 en ER1990-2019. Daarbij wordt voor de berekeningen voor de ER1990-2019 nog een tweetal varianten gegeven, namelijk berekend met concentraties in grondwater vóór (aangeduid met 2021) en ná correctie voor rapportagelimieten (aangeduid met 2021_new). In alle gevallen leidt de screening op rapportagelimieten tot een daling van de totale emissie. Dit effect is relatief klein voor Cd en Ni, is matig voor Zn en Cu, en is groot voor Pb.

Al eerder is geconstateerd dat met name voor Cu, en in mindere mate Ni, de absolute hoeveelheid in berekende emissie voor de berekening in 2013 vrijwel overeenkomt met die voor de ER1990-2019. Datzelfde geldt voor de jaarlijkse dynamiek in de periode 1990-2013. De ordegrrootte in de jaarlijkse variatie, die vooral bepaald wordt door verschillen in hydrologische condities, is voor alle metalen voor de ER1990-2013 vergelijkbaar met de ER1990-2019.

Met name voor Cd is de berekende emissie in de ER1990-2019 groter dan eerder berekend. Daardoor zijn zowel de absolute als de relatieve verschillen tussen jaren in de periode 1990-2013 in de ER1990-2019 sterk

toegenomen ten opzichte van de ER1990-2013. Deze toename van de berekende emissie Cd is, zoals eerder toegelicht, het gevolg van de voor de ER1990-2019 nieuw afgeleide modelparameters voor het aangepaste Freundlich-model. De jaarlijkse vrachten van de ER1990-2019 vertonen voor alle metalen dezelfde dynamiek als de ER190-2013. Door de grote verschillen in de gehanteerde concentraties van het bovenste grondwater voor de ER1990-2019 ten opzichte van de ER1990-2013 zijn de totale emissies van Zn en Pb berekend voor de ER1990-2019 fors lager dan van de ER1990-2013. Het modelinstrument levert resultaten die consistent zijn met de gewijzigde invoerdata en wordt als valide gekwalificeerd.



Figuur 8-8 Jaarlijkse uit- en afspoeling (ton/jaar) van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn uit de bodem van landbouw- en natuurgebieden in Nederland naar het oppervlaktewater voor de periode 1990-2013 berekend voor de ER1990-2019 (donkerblauwe lijn zonder correctie voor de rapportagelimieten '2021_new', lichtblauwe lijn met correctie voor de rapportagelimieten '2021') en de ER1990-2013 (gele lijn, '2014').

Ondanks de overwegend positieve (bodem)balansen (aanvoer > afvoer) is er geen sprake van een trend in jaarlijkse emissies. Dat komt omdat als gevolg van de grote aanwezige voorraad in de bodem de doorwerking van positieve balansen op het metaalgehalte in de bodem (en daarmee de berekende concentraties in uitspoelend water) klein is gedurende perioden van 10 tot 20 jaar. Op langere termijn (50 tot 100 jaar en langer) is het aannemelijk dat een continue accumulatie zal leiden tot een meetbare toename van metaalgehalten in de bovenste bodemlagen, waardoor de emissie uit die lagen kan toenemen. De tijdsduur waarop dit effect zichtbaar wordt, verschilt per metaal; voor bijvoorbeeld een vrij mobiel metaal als Zn of Cu moet worden gedacht aan tientallen jaren, en voor meer immobiele elementen als Pb aan honderden jaren. Om dit effect te kwantificeren, zijn dynamische berekeningen nodig die de ontwikkeling van de metaalgehalten in het profiel simuleren. Deze zijn nu niet uitgevoerd.

8.5 Aan- en afvoer van metalen in de bovengrond

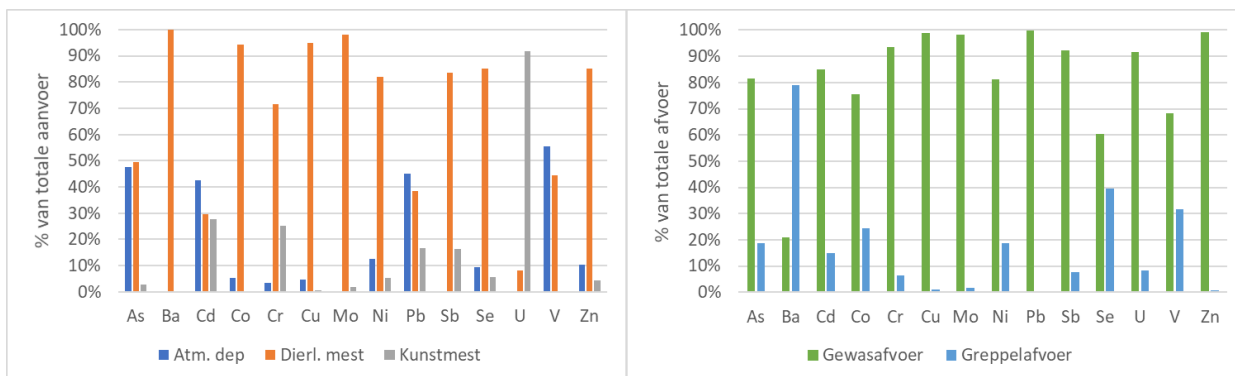
Aan de hand van de aan- en afvoerposten is een netto balans berekend voor het bodemprofiel. Dit om vast te stellen hoe groot de jaarlijkse accumulatie dan wel depletie van de bodemvoorraad is. Omdat de verschillende balansposten niet allemaal op dezelfde bodemlaag betrekking hebben, kan de balans niet zonder meer gebruikt worden om een verandering in een gehalte te berekenen. Aanvoer via mest bijvoorbeeld zal met name de gehalten in de 0-20cm-laag beïnvloeden. Gewasopname zal voor de meeste gewassen grotendeels ook op deze laag betrekking hebben, maar de oppervlakkige uitspoeling kan deels afkomstig zijn uit daaronder gelegen bodemlagen. De veranderingen in het bodemgehalte worden per laag door het model berekend, een analyse op dat detailniveau valt buiten het bestek van de huidige rapportage.

De aanvoerposten dierlijke mest en kunstmest en de afvoer via het gewas zijn met andere data en op andere wijze berekend dan Renaud et al. (2015) hebben bepaald voor de periode 1990-2013. Desalniettemin blijkt dat de in deze rapportage berekende balansposten voor de eerder in de ER opgenomen metalen in dezelfde orde grootte liggen als berekend voor de ER1990-2013. De invoerdata voor de atmosferische depositie afkomstig uit de ER blijken niet gewijzigd. De bijdrage van oppervlakkige afspoeling is eerder niet onderscheiden. Op basis van deze aan- en afvoerposten aan het maaiveld (Tabel 8-5) blijkt de aan- en afvoer voor Cd, Mo en Sb ongeveer in evenwicht te zijn, terwijl de bodemvoorraad voor de andere metalen toeneemt.

Tabel 8-5 Jaargemiddelde aan- en afvoer van metalen aan het maaiveld voor Nederland (ton/jr.) voor de periode 1990-2019.

Metaal	Depositie	Dierlijke mest	Kunstmest	Gewasafvoer	Oppervlakkige afspoeling	Toename bodemvoorraad	Accumulatie als % van de aanvoer
Arseen	7,2	7,5	0,4	-5,4	-1,2	8,4	56%
Barium	0,0	201,7	0,0	-8,8	-33,2	159,8	79%
Cadmium	2,7	1,8	1,7	-5,0	-0,9	0,4	6%
Kobalt	1,3	22,4	0,1	-3,9	-1,3	18,6	78%
Chroom	3,5	72,4	25,4	-5,7	-0,4	95,2	94%
Koper	53,7	1076,1	5,0	-195,3	-2,2	937,3	83%
Molybdeen	0,0	46,8	0,9	-40,2	-0,7	6,8	14%
Nikkel	11,9	78,0	5,1	-13,9	-3,2	78,0	82%
Lood	69,8	59,7	25,9	-40,1	-0,1	115,1	74%
Antimoon	0,0	0,9	0,2	-1,4	-0,1	-0,4	-34%
Seleen	0,8	7,3	0,5	-0,7	-0,4	7,4	87%
Uranium	0,0	1,2	13,7	-0,4	0,0	14,6	97%
Vanadium	18,1	14,5	0,1	-3,5	-1,6	27,6	84%
Zink	268,2	2177,5	108,7	-1549,7	-13,7	991,0	39%

In Figuur 8-9 staat het aandeel van de aan- en afvoer voor elk metaal in de onderscheiden fluxen. Daarbij is voor de aanvoerposten de som van dierlijke mest, kunstmest en atmosferische depositie op 100% gezet, net als voor de afvoerposten de som van gewasopname en uitspoeling.



Figuur 8-9 Verdeling van de aanvoer (links) en afvoerposten (rechts) in de bovengrond voor de veertien metalen.

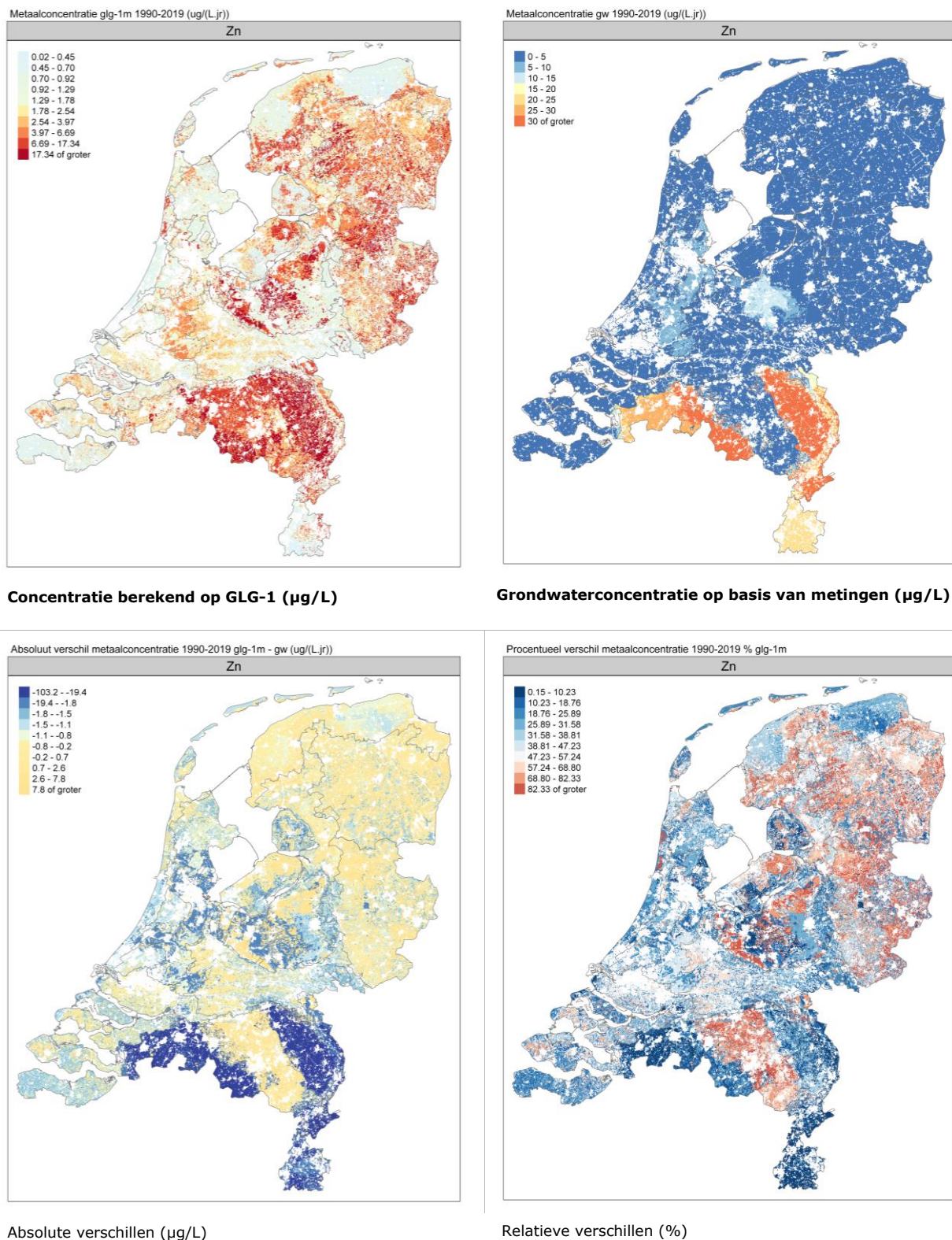
Voor vrijwel alle metalen accumuleert tussen de 56% (As) en 97% (U) van de aangevoerde vracht in de bovengrond. Daarbij is de aanvoer via dierlijke mest voor veel metalen dominant. De aanvoer via mest wordt deels gecompenseerd door de gewasafvoer, met name voor Zn. Voor alle metalen – met uitzondering van Ba – is de gewasafvoer groter dan de afspoeling uit de bovengrond (greppelafvoer). Ofschoon de absolute vracht via atmosferische depositie de laatste decennia sterk is gedaald, blijft deze voor Cd en Pb en voor As en V naar verhouding groot. De aanvoer via kunstmest is relevant voor Cd, Cr, Pb en Sb (10-30%) en is de dominante bron van U (92%). Dit is vrijwel volledig gerelateerd aan de aanvoer van deze metalen via minerale fosfaatmeststoffen.

8.6 Berekende en gemeten concentraties op het grensvlak

De berekende emissies zijn in de voorgaande paragrafen op basis van expertkennis kwalitatief beoordeeld op hun plausibiliteit. De resultaten kunnen worden getoetst door het vergelijken van de berekende concentraties in de waterfase op 1m-GLG met de (uit metingen afgeleide) concentraties in het bovenste grondwater. Omdat zowel de partitiemodellen als de concentraties van het bovenste grondwater zijn gevalideerd, mag worden verwacht dat de overeenkomst groot zal zijn. Vergelijken van de concentraties bij het grensvlak (1m-GLG) vormt daardoor een toets om het functioneren van het totale modelinstrument te beoordelen.

Een voorbeeld van de ruimtelijke patronen staat in Figuur 8-10 voor de berekende concentraties op 1m-GLG, de op basis van metingen opgelegde concentraties in het bovenste grondwater en de absolute en relatieve verschillen tussen beide voor Zn. Deze figuren staan voor alle veertien metalen in Bijlage 12.

Voor Zn in zandgronden blijken (met uitzondering van LMMplus-regio's in Brabant) de berekende concentraties en de concentraties in het bovenste grondwater goed overeen te komen. De berekende concentraties op 1m-GLG variëren van 2 tot 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, terwijl het verschil met het grondwater 1 tot 5 $\mu\text{g/L}$ bedraagt waarbij de concentraties op 1m-GLG groter zijn dan in het bovenste grondwater (GLG tot 10m-GLG), wat plausibel is. In klei- en veengronden liggen de verschillen in dezelfde orde grootte als de voorspelde concentraties, waarbij vaker in grondwater licht hogere gehalten aan Zn aangetroffen worden. In absolute zin zijn de concentraties veelal laag tot zeer laag. De LMMplus-regio's in oostelijk en westelijk Noord-Brabant vertonen een afwijkend beeld, omdat sprake is van sterk verhoogde grondwaterconcentraties ten opzichte van de voorspelde concentraties op 1m-GLG en ten opzichte van andere regio's. Dit beeld komt voor een groot aantal metalen terug en is het gevolg van de hoge gemeten concentraties in het bovenste grondwater in deze regio's. Dit is waarschijnlijk gekoppeld aan afwijkende geologische afzettingen en de aanwezigheid van breuklijnen in de ondergrond met hogere gehalten en concentraties aan metalen als Zn, en ook Pb, Cd en Cr, tot gevolg (Bijlage 11).



Figuur 8-10 De concentratie van Zn berekend op 1m-GLG (linksboven), het bovenste grondwater (rechtsboven), evenals de absolute (linksonder) en relatieve (rechtsonder) verschillen tussen beide. De klassegrenzen zijn gericht op maximaal ruimtelijk onderscheid.

De berekende emissies naar het oppervlaktewater vanuit de bron bodem kunnen niet een-op-een worden getoetst met behulp van in het oppervlaktewater gemeten concentraties, omdat processen in het oppervlaktewater en de bijdragen van andere bronnen deze concentraties mede bepalen.

Om de emissies van zware metalen uit de bodem naar oppervlaktewater te berekenen, zijn diverse verbeteracties uitgevoerd die leiden tot robuustere resultaten. De resultaten van het nieuwe toepassingsmodel zijn – voor zover mogelijk - getoetst met behulp van beschikbare metingen en expertkennis. Bij verdere grote veranderingen in data of concepten is het nodig de toetsing te herhalen.

8.7 Gevoeligheid, onzekerheid en toepassingsbereik

8.7.1 Gevoeligheid

De gevoeligheid van de berekende uit- en afspoeling naar het oppervlaktewater is voor delen van het modelinstrumentarium bij het aanpassen van het instrument globaal zichtbaar geworden:

- De correctie voor de conversie van de atmosferische depositie (factor 10) resulteerde voor de vijf eerder gemodelleerde metalen niet in zichtbare veranderingen in de uit- en afspoeling. Deze aanvoerpost is voor deze metalen heel klein ten opzichte van de voorraad in de bodem, waardoor deze (en andere aan- en afvoerposten met een vergelijkbare of kleinere ordegrrootte) niet resulteert in een doorwerking in de emissies naar oppervlaktewater.
- Ondanks de overwegend positieve balansen (aanvoer > afvoer) is er geen sprake is van een trend in jaarlijkse emissies. De doorwerking van de positieve balansen op het metaalgehalte in de bovenste bodemlagen (en daarmee de berekende concentraties in uitspoelend water) is klein gedurende perioden van 10 à 20 jaar als gevolg van de grote in de bodem aanwezige voorraad metalen. Alleen op langere termijn is het aannemelijk dat een continue accumulatie zal leiden tot een meetbare toename van metaalgehalten in de bovenste bodemlagen (met name 0-20 cm) waardoor de emissie uit die lagen kan toenemen. De mate waarin en de snelheid waarmee via de aanvoer een meetbare toename in de bodemvoorraad wordt gerealiseerd kan modelmatig worden verkend, maar is hier niet uitgewerkt.
- De variatie in de jaarlijkse emissies is het gevolg van verschillen in het weer die doorwerken in de hydrologische modelinvoer. Omdat conform de eerdere studies wordt gerekend met tijdstappen van een jaar, zijn deze resultaten afgevlakt, rekenen met kleinere tijdstappen zal de verschillen in de emissies tussen de jaren versterken, waarbij de berekende emissies zullen toenemen.
- Het schematiseren van de gehalten aan metalen in de vaste fase met behulp van steunvariabelen, in dit geval ijzer- en aluminiumoxiden en fosfaat. Anders dan voorheen zijn de metaalgehalten in het bodemprofiel en het verloop daarvan met de diepte meer gekoppeld aan andere bodemparameters en de mobiliteit van metalen (vergeleken met die van fosfaat). Dit leidt tot plausibele gehalten in de diepere bodemlagen (tussen 20 cm -mv en 1m-GLG). Validatie van deze berekende waarden is vooralsnog beperkt mogelijk, omdat databestanden met informatie van gehalten in deze bodemlagen vrijwel ontbreken.
- Het gehanteerde sorptiemodel en onderliggende brondata. De keuze om sorptiemodellen af te leiden op basis van nieuwe data resulteert met name voor Cd in een hogere emissie daar waar die voor andere metalen minder sterk beïnvloed wordt door de modelkeuze. Na analyse van beide modellen en hun brondata blijkt dat vooral de keuze van brondata, meer dus dan modeltype, van grote invloed is op de voorspelde concentraties in het lage concentratiebereik. Voor Cd zien is een duidelijke stijging van de voorspelde concentraties in diepere bodemlagen zichtbaar. Deze komen overigens goed overeen met zowel LMM-data alsook andere grondwaterdata.
- Een andere factor die bijdraagt aan de emissie en eventuele veranderingen daarin ten opzichte van eerdere berekeningen, is de diepte van het grensvlak tot waar concentraties in het poriewater berekend worden. Waar eerder een grensvlak werd gehanteerd van GLG, is dit nu 1m-GLG. Dit omdat in de eerste meter onder GLG gedurende delen van het jaar aerobe omstandigheden optreden. Een eerste indruk van de gevoeligheid voor de diepte van het grensvlak is verkregen door de berekeningen uit te voeren voor grensvlakken op het niveau van GLG en 1m-GLG (hierna).

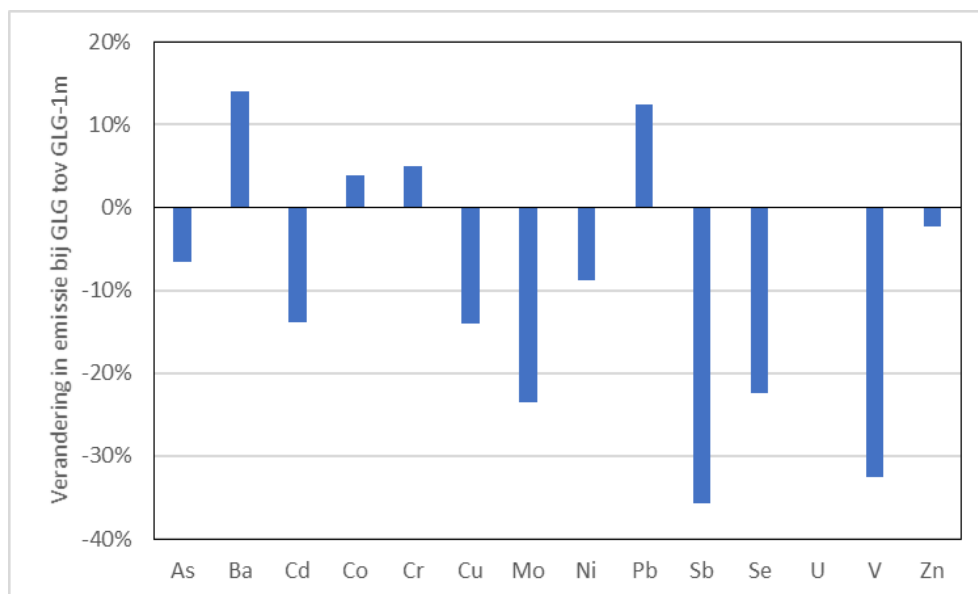
Om de relevantie van deze en andere keuzes met betrekking tot data en processen expliciet te maken, de betrouwbaarheid van de resultaten te kwantificeren en om te verkennen welke verbeteringen in het instrument nuttig zijn, is een gevoeligheidsanalyse noodzakelijk. In deze studie is geen formele gevoeligheidsanalyse uitgevoerd.

Onderdelen van het instrumentarium die bij een gevoeligheidsanalyse zouden kunnen worden betrokken, zijn:

- Het type sorptiemodel (klassiek Freundlich- versus aangepast Freundlich-model).
- De definitie van oppervlakkige afstroming en de diepte van de greppels.
- De concentraties in het grondwater (i.e. de keuze om de mediane waarden te gebruiken, gehanteerde rapportagelimieten, het te gebruiken diepte-interval, werken met een gradiënt in plaats van een constante waarde en verschillen tussen meetnetten).
- Het effect van de methode om de kaart van metaalgehalten in de bovenste 20 cm van de bodem te genereren. Deze is nu gebaseerd op interpolatie van data en kan, net als voorheen, ook worden gemaakt door hulpvariabelen te gebruiken (textuur, oxiden, pH of organische stof).
- De verdelingsfunctie om de gehalten in diepere bodemlagen te bepalen in combinatie met de onderscheiden mobiliteitsklassen voor de zware metalen.
- De tijdstapgrootte: voor deze studie is conform Renaud et al. (2015) gerekend met jaargemiddelde fluxen. Rekenen met kleinere tijdstappen zoals in het LWKM zal zeer waarschijnlijk tot een toename van de emissies naar oppervlaktewater leiden. Voor simuleren van oppervlakkige afstroming als gevolg van de neerslagintensiteit zijn kleine tijdstappen (kwartier) noodzakelijk.
- De bodembelasting met zware metalen (aanwending van mest, depositie en gewasafvoer).

Invloed van diepte van grensvlak op de emissie van metalen

Voor de meeste metalen is de verandering in de emissie (Figuur 8-11), indien het grensvlak tussen berekende concentraties en grondwaterdata op GLG (in plaats van 1m-GLG) ligt, beperkt en varieert tussen -15% en +15% voor tien van de veertien metalen. Alleen voor Mo (-24%), Sb (-36%), Se (-22%) en V (-33%) is er sprake van een substantiële daling van de emissie wanneer het grensvlak op GLG ligt in plaats van op 1m-GLG. Dat wijst erop dat voor deze elementen de gemiddelde gemeten grondwaterconcentraties zoals die gebruikt worden duidelijk lager liggen dan de berekende concentraties in de bodemlagen tussen GLG en 1m-GLG.



Figuur 8-11 Relatieve verandering in de berekende emissie indien het grensvlak op GLG gelegd wordt ten opzichte van 1m-GLG (standaard).

Invloed van de diepte van het grensvlak op de uitspoeling uit bodem en grondwater

In Tabel 8-6 staat de totale emissie indien het grensvlak op GLG-1 ligt en op GLG. Daarbij is tevens uitgerekend wat het aandeel is van de emissie uit het bodemdeel (boven de grenslaag) en het grondwater (beneden de grenslaag).

Tabel 8-6 Totale emissie (ton jaar⁻¹) en aandeel daarin uit het deel boven en beneden het grensvlak.

	Grensvlak op 1m-GLG				Grensvlak op GLG			
	Totaal	Boven	Onder	% Boven	Totaal	Boven	Onder	% Boven
Metaal	(ton/jaar)	grensvlak	grensvlak	grensvlak	(ton/jaar)	grensvlak	grensvlak	grensvlak
		(ton/jaar)	(ton/jaar)	(%)		(ton/jaar)	(ton/jaar)	(%)
Arseen	15,4	10,3	5,1	67%	14,3	6,2	8,2	43%
Barium	538,0	278,3	259,7	52%	612,6	202,2	410,5	33%
Cadmium	3,7	3,6	0,1	96%	3,2	3,0	0,2	94%
Kobalt	7,7	5,8	1,9	75%	7,9	5,0	2,9	63%
Chroom	6,0	3,3	2,7	56%	6,3	2,2	4,1	34%
Koper	16,4	14,8	1,6	90%	14,0	11,6	2,4	83%
Molybdeen	18,7	18,2	0,5	98%	14,1	13,4	0,7	95%
Nikkel	26,2	21,6	4,6	82%	23,9	17,1	6,8	71%
Lood	0,8	0,4	0,4	54%	0,9	0,3	0,6	36%
Antimoon	1,4	1,3	0,2	89%	0,9	0,6	0,2	73%
Seleen	4,8	4,1	0,7	85%	3,7	2,6	1,1	70%
Uranium	0,4	0,3	0,1	71%	0,4	0,2	0,2	54%
Vanadium	16,4	14,1	2,3	86%	11,0	7,4	3,5	68%
Zink	76,4	59,4	17,0	78%	74,4	48,5	25,9	65%

Voor het standaardscenario (grensvlak op 1m-GLG) varieert de emissie uit het bodemdeel (boven de grenslaag) van 52% voor Ba tot 98% voor Mo. De mediaan voor de veertien elementen is 80% (gem. 77%). Indien GLG als grensvlak gehanteerd wordt, daalt het aandeel van het bodemdeel tot 67% (mediaan, gemiddeld 63%) en varieert van 33% voor Ba tot 95% voor Mo. Dit laat zien dat ofschoon de totale emissie kan stijgen in geval van een grensvlak op GLG ten opzichte van 1m-GLG (voor Ba, Co, Cr en Pb), het aandeel uit de bodem in alle gevallen daalt. Dat komt grotendeels doordat voor de genoemde elementen de gemiddelde (op basis van metingen voor LMMplus-gebieden afgeleide) concentratie in het bovenste grondwater hoger is dan de met het model berekende concentratie in het bodemwater in de laag tussen GLG en 1m-GLG.

Dit is een landelijk gemiddelde en regionaal kan de keuze voor GLG of 1m -GLG anders uitpakken. Dat geldt onder meer voor Brabant, waar in het grondwater *hogere* concentraties aanwezig zijn dan in het bodemdeel. Lokaal of regionaal kan een keuze voor GLG in plaats van 1m-GLG dus leiden tot een *hogere* emissie. Op dit moment kan op basis van data van de ondergrond niet gesteld worden dat GLG of 1m-GLG overal de beste keuze is. Feitelijk kan dit grensvlak binnen het jaar zelfs verschuiven. Met name in de winterperiode is het aannemelijk dat anaërobie in de laag tussen GLG en 1m-GLG toeneemt en de concentratie aan metalen in deze laag dus niet meer door adsorptie bepaald wordt daar waar dat in de zomerperiode, met lagere grondwaterstanden, wel het geval is. Indien het model gaat rekenen met kleinere tijdstappen zou hiermee rekening gehouden kunnen worden door bijvoorbeeld in de winterperiodes te rekenen met een grensvlak gelijk aan GLG, terwijl in de zomer gerekend wordt met een grensvlak op 1m-GLG.

Invloed van de diepte van het grensvlak op de bijdrage van oppervlakkige afvoer

Uit de data blijkt dat de diepte van het grensvlak geen grote effecten heeft op het aandeel van de greppeluitspoeling aan de totale emissie. De bijdrage van greppeluitspoeling varieert van 4% (voor Mo) tot 18% voor Zn voor een grenslaag op 1m-GLG. Gemiddeld genomen daalt het aandeel van greppeluitspoeling aan de totale emissie voor alle metalen met ongeveer 10% als het grensvlak op GLG ligt. De mediaan neemt 7% af. In absolute zin daalt de emissie via greppels met 7% (grenslaag op GLG versus 1m-GLG), al kan dat oplopen tot 13% voor Cd, 17% voor As, 20% voor V tot 33% voor Mo. Alleen voor Ba neemt de emissie via greppels toe (+ 7%) indien de grenslaag op GLG ligt.

Invloed van het hydrologisch model

De berekende uitspoeling van metalen en de bijdrage van oppervlakkige afstroming zijn gevoelig voor de laterale uitstroming van water over de diepte van het profiel en daarmee van de gesimuleerde hydrologische fluxen. Een over- of onderschatting van grondwaterstanden zal daarom leiden tot een onder- of overschatting van de uitspoeling van zware metalen. Voor LWKM-nutriënten is geconstateerd dat de resultaten van de hydrologische berekeningen met LHM niet overal even goed zijn en daarom wordt

geprobeerd de hydrologische simulaties te verbeteren. Een gewijzigde waterhuishouding zal doorwerken in de uit- en afspoeling van metalen naar oppervlaktewater; hoe dit uitpakt, is niet a priori te voorspellen.

8.7.2 Onzekerheid in data en modellen

Voor de berekening van de uitspoeling is uitgegaan van het gemeten reactief metaalgehalte en niet, zoals eerder, van het gemeten totale metaalgehalte in de bodem. De regressierelaties om reactieve metaalgehalten te berekenen uit de totaalgehalten zijn daardoor overbodig geworden. Omdat deze leidden tot extra onzekerheid in de berekende concentraties in oplossing zijn de rekenresultaten betrouwbaarder geworden. Door gebruik te maken van gemeten reactieve gehalten in de boven- en ondergrond uit de GBAN (Mol et al., 2012) is de onzekerheid in de rekenresultaten verkleind.

De uitspoeling beneden het grensvlak aeroob/anaeroob is geschat uit metingen van de concentraties in het grondwater. Verondersteld werd (Bonten en Groenenberg, 2009) dat dit nauwkeuriger is dan het berekenen van concentraties op basis van gehalten in de vaste fase van de bodem, omdat regionale verschillen in concentraties als gevolg van verschillen in geologische oorsprong zo beter worden meegenomen. Het beperkte aantal beschikbare meetlocaties en het grote aantal metingen onder de diverse rapportagegrenzen maken de onzekerheid groot. De geologische gebiedsindeling is aangepast (minder gebieden) om de betrouwbaarheid te vergroten.

De metingen van metaalgehalten in mest op drie momenten in een periode van ongeveer 25 jaar zijn vergelijkbaar en laten geen systematische veranderingen zien. Dit betekent dat de onzekerheid in de metaalgehalten in mest klein is. De onzekerheid in de mestgiften is op landelijk niveau kleiner dan op regionaal niveau, de onzekerheid in de ruimtelijke verdeling van de atmosferische depositie is groot, en ook de onzekerheid in de gewasopname is groot. Uit de berekeningen blijkt dat er nauwelijks een trend is in de metaaluitspoeling in de periode waarvoor de berekeningen zijn uitgevoerd. Op korte termijn hebben onzekerheden in de aan- en afvoer weinig tot geen invloed op de berekende uitspoeling.

De concentraties van de metalen in oplossing worden berekend uit het (reactief) metaalgehalte in de bodem en bodemeigenschappen (organischestofgehalte, kleigehalte en pH) met behulp van partitierelaties. In een recente studie is aangetoond dat dergelijke regressievergelijkingen een vergelijkbare betrouwbaarheid hebben als meer mechanistische 'multi surface'-modellen (Groenenberg, 2012) voor de voor (Nederlandse) bodems relevantste range in pH (4-7). Evaluatie van dergelijke modellen op onafhankelijke data (data die niet gebruikt zijn voor het afleiden van de partitierelaties) laten zien dat het betrouwbaarheidsinterval van de voorspelling van de concentratie in oplossing ruwweg een factor 10 bedraagt (Bonten, 2009; Groenenberg et al., 2012). Uit een onzekerheidsanalyse van dergelijke partitierelaties bleek dat de onzekerheid toe te schrijven is aan de restvariantie van de regressievergelijking en niet aan de onzekerheid in de coëfficiënten van de regressievergelijking. Dit betekent dat de regressievergelijkingen niet verbeterd kunnen worden door uitbreiding van de dataset waarop de regressievergelijkingen afgeleid worden (Römkens et al., 2004).

De substantiële onzekerheid van de partitierelaties betekent dat de berekening van de concentratie in oplossing een belangrijke bijdrage heeft in de onzekerheid van de berekende uitspoeling van metalen naar het oppervlaktewater. Het is niet zo dat onzekerheid van een ordegrrootte leidt tot een vergelijkbare onzekerheid in de uitspoeling voor de 629 GAF-eenheden van de ER of nog minder gedetailleerde gebiedsindelingen. Voor dergelijke grotere ruimtelijke eenheden zal de onzekerheid kleiner zijn, omdat de verwachting is dat binnen grotere eenheden zowel afwijkingen naar boven als naar beneden zullen voorkomen die elkaar voor een deel zullen uitmiddelen. Om de onzekerheid op gebiedsniveau te kwantificeren, moet een onzekerheidsanalyse op gebiedsniveau worden uitgevoerd.

8.7.3 Onzekerheid op landelijk en regionaal detailniveau

Net als voor de ER1990-2013 is aan elk onderdeel van de emissieberekening een onzekerheid van 1%, 5%, 10%, 25%, 50%, 100%, 200% of 400% toegekend. Een onzekerheid van 1% wil zeggen dat het desbetreffende onderdeel zeer betrouwbaar is; een onzekerheid van 400% betekent een kleine betrouwbaarheid voor het desbetreffende onderdeel. Alle percentages ertussen geven van laag naar hoog een steeds kleinere betrouwbaarheid en een grotere onzekerheid. De voor de ER1990-2013 toegekende

betrouwbaarheidspercentages voor emissies zijn ingeschat door de werkgroep MEWAT onder de EmissieRegistratie, die zich bezighoudt met de methodeontwikkeling water (deze werkgroep bestond indertijd uit afgevaardigden van WVL, RIVM, Deltares, CBS, PBL en TNO). Daarbij zijn de volgende punten in overweging genomen:

- Zijn er metingen beschikbaar? Om hoeveel metingen gaat het? Zijn ze recent, realistisch en representatief? Hoe groot is de variatie?
- Als er geen metingen voorhanden zijn: is er veel literatuur of zijn er andere informatiebronnen beschikbaar?
- Als de emissie d.m.v. een model wordt verkregen: wat is de toepassingsschaal van het model en is het model gevalideerd?
- Zijn er veel aannames gedaan en hoe (on)zeker zijn die?
- Geven de rekenresultaten een goed beeld van de ruimtelijke verdeling van de bron? Hoe groot is de variatie van de emissie in de ruimte en is deze variatie goed over Nederland verdeeld?

Voor de huidige studie is op basis van de beoordeling voor de ER1990-2013 en met inzicht in de gerealiseerde wijzigingen de onzekerheid voor elk van de onderdelen door de auteurs geschat voor twee detailniveaus van gebiedsindelingen (Tabel 8-7).

Tabel 8-7 *Onzekerheidspercentages van verschillende inputbronnen van het LWKM bij verschillende detailniveaus van toepassing.*

Onzekerheidsbron	Landelijke schaal	ER GAF90-eenheden
Bemesting zware metalen ¹	25%	100%
Hydrologie ²	25%	200%
landgebruik	10%	25%
Bodem	10%	25%
Bodemschematisering zware metalen	50%	100%
Depositie zware metalen	25%	10%
Gewasopname zware metalen	10%	10%
concentraties bovenste grondwater	25%	100%
Procesmodel	50%	50%
Totale onzekerheid	25%	200%

¹ Product van berekende aanwending en gemeten concentraties.

² Gebaseerd op de kwaliteit van LHM 3.5 beoordeeld voor waterkwaliteitsmodellering door Van der Bolt et al. 2020.

De berekening van de nutriëntenemissies zijn uitgevoerd met het LWKM (Van der Bolt et al., 2020). Voor grote stroomgebieden/de rijkswateren zijn de resultaten van het LHM goed, op regionaal niveau blijken de afvoeren in met name het stroomgebied Maas te laag. Omdat LHM3.5.1 de basis vormt voor de berekening van de emissies zware metalen voor de ER1990-2019, werken de beperkingen in de hydrologische modelresultaten door in de emissies zware metalen. Hoewel de regionale patronen veelal herkenbaar zijn, kunnen de berekende emissies van zware metalen naar het oppervlaktewater alleen voor grote gebieden (waterschappen en KRW-deelstroomgebieden) worden gebruikt en gepresenteerd. De betrouwbaarheid van de resultaten verschilt tussen de 156 waterlichaamgebieden. Voor gedetailleerdere gebiedsindelingen zoals de 629 geclusterde ER-afwateringseenheden zijn de uitkomsten niet gevalideerd en minder betrouwbaar. Aan de emissies op dit detailniveau wordt op basis van de geconstateerde beperkingen in de hydrologische modelresultaten van LHM 3.5.1 een onzekerheid van 200% toegekend.

8.7.4 Toepassingsbereik

De met LWKM op basis van LHM3.5.1 berekende nutriëntenemissies naar het oppervlaktewater kunnen alleen in opgeschaalde vorm voor grotere gebieden (KRW-deelstroomgebieden en waterschappen) als plausibel worden beschouwd (Van der Bolt et al., 2020). Omdat voor de berekening van de emissies van de zware metalen dezelfde hydrologische invoer wordt gebruikt, geldt deze conclusie ook voor zware metalen.

Omdat voor de zware metalen daarnaast andere beperkingen relevant zijn en omdat de ER-resultaten op een gedetailleerder niveau ontsluit, is op basis van expertise de kwaliteit beoordeeld (Tabel 8-8) van een aantal

belangrijke onderdelen van het model die de betrouwbaarheid van de emissie bepalen. Het is daarbij niet zo dat elk onderdeel (kolom in de tabel) eenzelfde gewicht heeft als het gaat om de bijdrage aan de onbetrouwbaarheid van de uiteindelijke emissie. Deze informatie is gebruikt om het toepassingsbereik voor vier niveaus van ruimtelijk detail kwalitatief te duiden (Tabel 8-9). De robuustheid van de voorspelling op dat detailniveau staat in Tabel 8-7. De kwalitatieve beoordeling moet de gebruikers helpen de resultaten verstandig te gebruiken en kan gebruikt worden om een mogelijke prioritering aan te brengen om tot meer betrouwbare emissieschattingen te komen.

Het is op dit moment niet mogelijk om de betrouwbaarheid te kwantificeren. Daartoe moet een gevoeligheidsanalyse worden uitgevoerd.

Voor de landelijke emissie en de emissies voor de KRW-deelstroomgebieden worden de totale emissies voor veel metalen met voldoende nauwkeurigheid berekend. Voor Mo, Sb, Se, U en V vormt de beperkte beschikbaarheid van gemeten concentraties in het bovenste grondwater een beperking. Dit effect kan beperkt zijn als de bijdrage aan de emissies uit grondwater gering is ten opzichte van de bijdrage uit de bodem.

Bij een verdere detaillering naar de 629 eenheden maken de modelkwaliteit (Mo, Ba), een gering aantal metingen van de metaalvoorraad in de bodem (Co) en de weinig gemeten concentraties in het bovenste grondwater (Mo, Sb, Se, U, V) in combinatie met het grotere ruimtelijk detail dat de betrouwbaarheid lager is. Voor Mo geldt daarbij dat zowel de beschikbare grondwaterdata als de modelkwaliteit beperkend zijn.

De (kwalitatieve) beoordeling van de onderscheiden factoren Tabel 8-8 laat zien dat er op de meeste onderdelen verbeterpunten zijn voor een of meerdere metalen. Uitzonderingen zijn de hoeveelheid data in de ondergrond die voor de meeste metalen als beperkend wordt ingeschat. Aangezien deze een belangrijke rol spelen bij onder meer de berekening van de achtergrondgehalten, heeft dit een grote invloed op de overall nauwkeurigheid.

Tabel 8-8 Overzicht van de kwaliteit van relevante onderdelen op de uiteindelijk berekende emissie. De kleuren groen, geel, oranje en rood geven een indicatie van de mate van betrouwbaarheid van respectievelijk voldoende (groen), matig (geel), onvoldoende (oranje) tot slecht (rood).

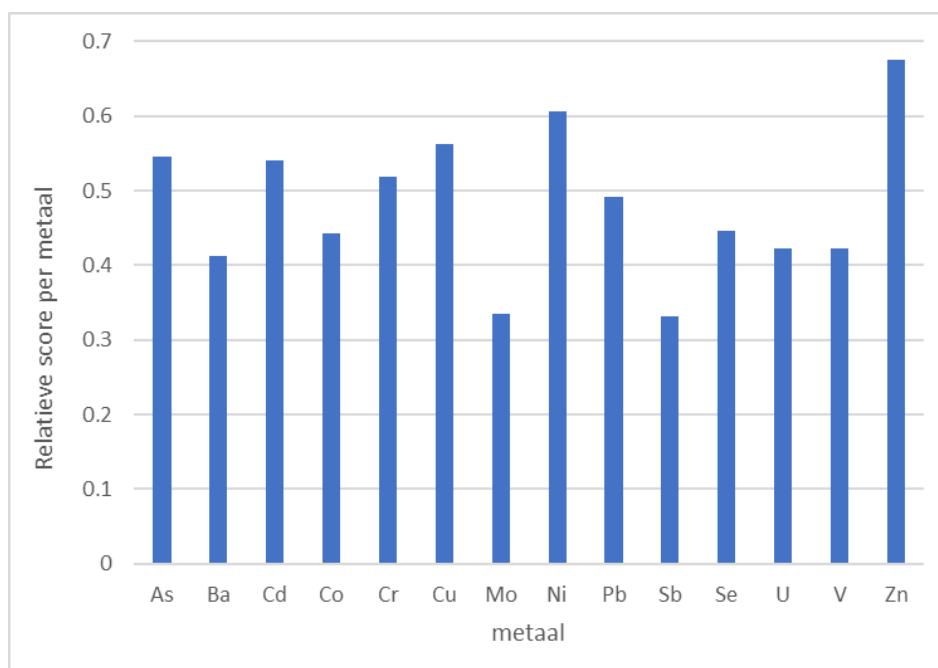
Model onderdeel	Aspect beoordeeld	Gewicht	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Partitiemodel	Data partitiemodel	2	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel
	Modelkwaliteit partitie	4	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel
Schematisering Bodem	Data Bovengrond	2	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel
	Data ondergrond	3	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel
	Kaartbeeld	1	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel
Berekening Achtergrond	Modelkwaliteit	3	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel
Schematisering antropogeen	Plausibiliteit verdeling in profiel	2	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel
Gewas	Hoeveelheid data gewas	1	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Rood	Geel
Kunstmest	Gegevens samenstelling	1	Geel	Rood	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Rood	Rood	Geel
Grondwater	Hoeveelheid data GW	2	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Rood	Geel	Geel
	Ruimtelijke variatie GW	1	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Rood	Rood	Rood	Rood	Geel
	Aandeel data < det grens GW	3	Geel	Geel	Rood	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Rood	Geel	Rood	Geel	Geel
Invloed keuze grensvlak op emissie	keuze grensvlak	3	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel	Geel

Toch kan het zijn dat, ofschoon er weinig data zijn, de daarvan afgeleide relaties van goede kwaliteit zijn. Zo zijn er weinig data voor Co, maar leveren deze een redelijke regressierelatie op om de achtergrondgehalten te berekenen. De beperking voor Co zit hem dan meer in het feit dat de database een kleinere variatie in bodems bevat, vergeleken met andere metalen. In hoeverre dat doorwerkt op de toekenning van de achtergrondgehalten (en de variatie daarin) is nu niet beoordeeld. Voor de bovengrond geldt dat de hoeveelheid data wat groter is voor een aantal metalen (o.a. Zn, As, Cd, Cr, Cu, Ni en Pb), maar dat voor de andere metalen de hoeveelheid data om een representatieve weergave van de variatie in de bovengrond te krijgen, klein is. Daardoor krijgen voor die laatste metalen uitschieters, o.a. monsters specifiek genomen vanwege lokaal aanwezige bodemverontreiniging, vaak een wat zwaarder gewicht dan wellicht in werkelijkheid het geval is.

Daartegenover wordt de kwaliteit van de meeste partitierelaties als voldoende beoordeeld. Voor Ni, Pb, Sb en U is de kwaliteit lager, terwijl voor Ba en Mo de kwaliteit als onvoldoende/slecht wordt beoordeeld.

Een gebrek aan data is algemeen voor de gewaskwaliteit en, voor een deel van de metalen, voor de kwaliteit van kunstmest. Zeker voor metalen die niet vaak of nooit op regionale schaal worden bepaald (Ba, Sb, U, V), zijn geen of zeer weinig data. Dat heeft niet meteen een grote invloed op de totale emissie, want gewasopname en aanvoer via kunstmest vinden vooral plaats in de bovenste bodemlagen met een groot (> 75%) aandeel in de 0-20cm-laag. Doordat de bijdrage van de bovenste bodemlagen op de emissies binnen een jaar beperkt is, heeft de onzekerheid in gewasgehalten of kunstmestgehalten een heel kleine invloed op de emissie voor dat jaar. Bij dynamische berekeningen over verschillende decennia neemt de onzekerheid toe, omdat de totale bodemvoorraad verandert, zowel door gewasopname als door gebruik van kunstmest. Op korte termijn (< 5 à 10 jaar) speelt dit geen rol. In absolute zin is de betekenis van de kunstmestgift voor de metaalbalans voor het profiel klein ten opzichte van de aanvoer via dierlijke mest (Figuur 8-9). Dat geldt niet voor U, waarvoor geldt dat, op basis van de beperkte hoeveelheid gegevens van U in kunstmest, aanvoer via kunstmest juist dominant is ten opzichte van andere bronnen.

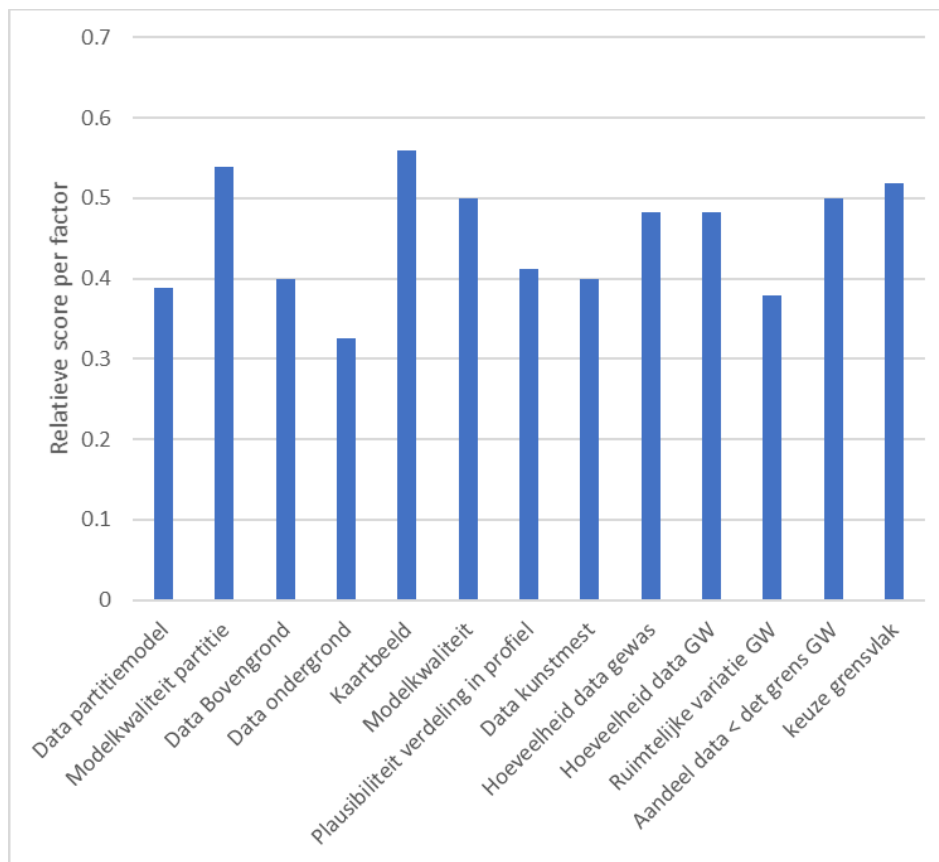
Om de verschillende factoren tot een uiteindelijke 'score' te herleiden, is aan elke factor een gewicht toegekend (1 = laag, 4 = hoog). Tevens is elke kleur gekoppeld aan een score (groen = 1, rood = 4). Dit levert uiteindelijk een integrale score op, waarbij voor elk metaal én elke factor een score kan worden berekend. Voor elk metaal en factor kan, wanneer alle factoren als goed beoordeeld zouden worden, op dezelfde manier de potentieel optimale score berekend worden. Een relatieve score, berekend als de actuele score gedeeld door de optimale score, heeft een maximum van een en hoe lager de relatieve score, des te meer wijkt de modelkwaliteit af van de optimale.



Figuur 8-12 Relatieve score van de modelkwaliteit per metaal.

Volgens deze aanpak zijn de berekeningen voor As, Cd, Cr, Cu, Ni, en Zn redelijk robuust gevolgd door Pb, en Co (Figuur 8-12). De scores voor Ba, Mo en Sb gelden als matig.

Datzelfde kan per factor gedaan worden, waarbij voor alle metalen als groep gekeken wordt voor welke factor de score meer of minder dicht bij de optimale ligt (Figuur 8-13).



Figuur 8-13 Relatieve score van de modelkwaliteit per factor.

Uit Figuur 8-13 blijkt dat de verschillen tussen de factoren in dezelfde orde grootte liggen als die tussen de metalen. De laagste scores, ofwel het grootste aandeel in de onzekerheid, zijn voor de data in de ondergrond, de variatie in grondwaterconcentraties, de beschikbare data voor het partitiemodel en de data in de bovengrond.

Tabel 8-9 Inschatting van de mate van betrouwbaarheid van de modellen voor toepassing op de onderscheiden schaalniveaus. De kleuren groen, geel, oranje en rood geven een indicatie van de mate van betrouwbaarheid van respectievelijk voldoende, matig, onvoldoende en slecht.

Metaal	landelijk	4 deelstroomgebieden	629 waterlichaamgebieden	Regionale patronen
As	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Ba	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Cd	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Co	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Cr	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Cu	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Mo	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Ni	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Pb	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Sb	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Se	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
U	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
V	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk
Zn	landelijk	landelijk	landelijk	landelijk

Op regionaal niveau zijn de modellen voor Cd, Cu, Ni en Zn in combinatie met relatief veel metingen in het bovenste grondwater (al is de variatie daarin soms klein, zoals voor Cu) zodanig dat ruimtelijke patronen op regionaal niveau (zoals weergegeven op de kaarten in par. 8.3) als realistisch worden beschouwd. Van As en Ni is bekend dat redoxprocessen van invloed kunnen zijn op de concentratie rond GLG. Voor deze elementen en voor Pb geldt dat de ruimtelijke variatie nog onvoldoende is gevalideerd. Om te kunnen beoordelen of de gesimuleerde variatie hout snijdt en of de berekende emissies betrouwbaar zijn (de onzekerheid in de hydrologische resultaten van LHM 3.5.1 is in bovenstaande analyse niet meegenomen), is het noodzakelijk de modeluitkomsten op dit detailniveau te vergelijken met metingen. Voor Ba en Mo (beperkte modelkwaliteit) en Co (te weinig ruimtelijke data) geldt dat de variatie in de berekende emissie uit de bodem feitelijk erg onzeker is. Voor Mo, Sb, Se, U en V kent de bijdrage via grondwater geen variatie anders dan door verschillen in hydrologie.

9 Discussie en conclusies

In dit rapport zijn de gepresenteerde resultaten verkregen met een aanzienlijk gewijzigd model voor de berekening van emissie van metalen uit de bodem. De belangrijkste wijzigingen worden met mogelijkheden voor verdere verbeteringen of aanpassingen bediscussieerd, waarna aan de hand van de belangrijkste resultaten conclusies worden getrokken.

9.1 Discussie en aanbevelingen

Voor de negen nieuwe metalen zijn op basis van gemeten gehalten reactief metaal zowel klassieke als aangepaste Freundlich-partitiemodellen van parameters voorzien. Voor negen van de veertien metalen (Sb, Cr, Co, Mo, Ni, Se, U, V en Zn) resulteert het klassieke model in een betere fit op de data, voor de andere vijf metalen (As, Ba, Cd, Cu en Pb) werkt het aangepaste model beter. De verschillen zijn gering. Een relevant onderscheid tussen de klassieke Freundlich-vergelijking en het aangepaste model is dat het laatste geen of een minder grote systematische fout ('tilting' effect, effect waarbij lage concentraties overschat en hoge concentraties onderschat worden) kent. Daartegenover staat dat het klassieke model de voorspelfout van de berekende concentratie minimaliseert, terwijl de aangepaste Freundlich-concentratie de fout in de distributiecoëfficiënt minimaliseert. Dit resulteert niet tot een duidelijk verschil in modelkwaliteit voor alle metalen. Voor Ba en Mo blijkt de modelkwaliteit van beide modellen onvoldoende. Voor Mo komt dit deels doordat de variatie in gemeten bodemgehalten zeer klein is. Voor Ba lijkt dit te komen doordat het gedrag van Ba niet voornamelijk wordt bepaald door sorptie omdat, meer dan voor de andere elementen, ook precipitatie een rol speelt. De modellen voor Ba en Mo zijn in staat de gemiddelde concentratie goed te benaderen, maar zijn veel minder goed in staat de ruimtelijke variatie als gevolg van de variatie in bodemeigenschappen en metaalgehalten in de bodem te beschrijven. Om de emissies van Mo en Ba beter te kunnen bepalen, zijn voor beide elementen meer data van de bodem (boven- en ondergrond), en voor Mo ook meer data van het grondwater, nodig naast een verbeterd of aangepast modelconcept.

De kaartbeelden voor metalen in de bovengrond zijn gebaseerd op gemeten gehalten aan reactieve metaalgehalten (extraheerbaar met 0.43 N HNO₃). Hierdoor is het aantal beschikbare meetlocaties weliswaar kleiner dan voorheen (kaarten op basis van Aqua Regia), maar vervalt de onzekere conversie van het gehalte totaal (Aqua Regia) naar reactief (HNO₃). Door het beperkte aantal data van de reactieve fractie in de bovengrond die als basis dient voor het kaartbeeld, hebben lokale uitschieters een meer dan gemiddelde invloed op het kaartbeeld. Er heeft geen screening van de representativiteit van deze uitschieters plaatsgevonden. Regionaal (onder andere Maasuiterswaarden, Biesbosch, Geuldal) zijn dergelijke afwijkingen plausibel. Voor met name Co in de bovengrond zijn weinig metingen van metaalgehalten in de bodem beschikbaar om kaartbeelden op landelijke schaal te kunnen maken. Ook de hoeveelheid data van de reactieve fractie van metalen in de laag tussen de wortelzone (0-20) en de ondergrond (GLG) is zeer gering. Een manier om met beperkte middelen dit te verbeteren, is om gebruik te maken van recentelijk verzamelde bodemonsters, zoals de monsters van de Landelijke Steekproef Kaarteenheden (LSK). In een extractie met HNO₃ kunnen de gehalten van alle metalen worden bepaald. Grote bijkomende voordelen van LSK zijn dat alle andere benodigde bodemparameters die in het model worden gebruikt (organische stof, textuur, oxiden en pH) al zijn bepaald en dat er geen aanvullend veldwerk of loting van locaties nodig is, omdat de monsters representatief zijn voor Nederland. Mogelijk kunnen data uit projecten (onder andere Kempen, Veenweidegebied) nog worden gebruikt om die gebieden waar sprake is van sterk verhoogde antropogene bijdragen beter in beeld te brengen. De kaartbeelden van de metaalgehalten (reactieve fractie) in de bovengrond zijn nu vervaardigd via interpolatie. Het lijkt mogelijk om met de eerder voor zware metalen toegepaste tweetrapsbenadering voor de kaarten van de totaalgehalten, het gebruiken van slimmere interpolatie- dan wel stochastische simulatiemethoden en het gebruik van de bodemeigenschappen klei, oxiden, organische stof en pH als hulpinformatie, de schatting van de lokale gehalten te verbeteren en betrouwbaardere kaartbeelden te genereren van de reactieve fractie.

De schematisering van de metaalgehalten in het bodemprofiel tot aan 1m-GLG is bepaald via de relatie met oxiden. Dit geeft, met uitzondering van Mo en Sb, een redelijke tot goede voorspelling van de op 80 cm -mv gemeten achtergrondgehalten en de a-priorischatting van het gehalte in de overige bodemlagen. De verdeling van de antropogene bijdrage in de bovengrond over de diepere bodemlagen tot aan 1 m -mv (die wordt opgeteld bij de schatting van de achtergrondgehalten) is gebaseerd op de verdeling van oxalaat-extraheerbaar fosfaat uit LWKM-nutriënten, waarbij een schaalfactor voor de relatieve metaalmobiliteit ten opzichte van P wordt toegepast. Dit resulteert voor de verschillende metalen in een plausibel beeld van het verloop van de antropogene gehalten met de diepte.

Het grensvlak tot waar concentraties in het bodemwater berekend worden, is verlegd naar 1m-GLG (was GLG). De reden hiervoor is dat het aannemelijk is dat er in de eerste laag onder GLG geen sprake is van continue anaërobie. Door de verschillende benaderingen boven en onder dit grensvlak (dynamisch berekenen van de concentraties in de bodem versus het werken met constante mediane concentraties in het bovenste grondwater in LMMplus-regio's) heeft de diepte van dit grensvlak direct effect op de berekende uitspoeling. De grootte van dit effect is mede afhankelijk van de op basis van de hydrologie afgeleide schematisering in rekeneenheden. Deze indeling in rekeneenheden houdt rekening met lokale eigenschappen in invoergegevens en is gedetailleerder dan de voor de ER1990-2013 gebruikte indeling in STONE-plots. Tegelijkertijd is geconstateerd dat de hydrologische resultaten van LHM3.5.1 alleen zijn te gebruiken voor grotere gebieden: waterschappen en KRW-deelstroomgebieden. Gebruik op het niveau van de 629 geclusterde ER-gebieden moet met de nodige voorzichtigheid gebeuren, de hydrologische resultaten zijn op dat detailniveau niet aan metingen gevalideerd.

Beschikbare meetdata van metaalconcentraties in het bovenste grondwater uit diverse bronnen zijn verzameld en zijn, na doorstaan van een kwaliteitstoets, in een grondwaterkwaliteitsdatabase opgeslagen. De rapportagegrenzen variëren aanzienlijk tussen de provinciale meetnetten en in de tijd. De variatie in gehanteerde rapportagelimiten voor grondwatermeetnetten is (te) groot. Het Landelijke Meetnet Grondwater vormt kwalitatief het beste meetnet: metingen uit andere meetnetten met rapportagegrenzen die groter zijn dan de rapportagegrenzen van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit zijn verwijderd. Idealiter zouden in de toekomst afspraken tussen de beherende instanties (Provincies, RIVM) gemaakt moeten worden om de metingen uit de verschillende meetnetten optimaal te kunnen benutten. Wellicht dat het huidige LMG daarbij als referentie kan dienen.

Het resulterende aantal bruikbare meetgegevens van metaalconcentraties in het bovenste grondwater blijft na samenvoegen van de metingen beperkt. Dit maakt dat de afleiding van karakteristieke waarden per regio onzeker is en dat de aggregatie van data van invloed is op het eindresultaat. Een logische en (op basis van de aantallen meetlocaties per regio) redelijk betrouwbare gebiedsindeling is verkregen door de indeling in maximaal (per metaal variërend) 14 LMMplus-regio's. De meer gedetailleerde indeling van Klein (2011) gaat gepaard met grote onzekerheden. Er blijft een spanningsveld bestaan tussen databeschikbaarheid en ruimtelijk detail.

Met het oog op de beperkte beschikbaarheid van metingen is ervoor gekozen alle data van 0-10 m onder de grondwaterstand (GLG) te aggregeren om de percentielen per LMMplus-regio te bepalen. Idealiter worden de (voor veel metalen met de diepte afnemende) gradiënten in concentraties in het grondwater gebruikt. Een meer gedetailleerde onderverdeling van het traject 0-10 m onder de grondwaterstand leidt onmiddellijk tot sterk gereduceerde aantallen meetgegevens per diepte-interval. Om het effect van deze schematisering op de berekende emissies te leren kennen, is het nodig een gevoeligheidsanalyse uit te voeren naar het effect van dergelijke keuzes op de uitspoelberekeningen. Zo zou bijvoorbeeld gerekend kunnen worden met een aantal alternatieve schematiseringen om gradiënten te introduceren, zoals:

- Onderscheiden van dieptetrajecten van 0-5 m en van 5-10 m onder de grondwaterstand.
- Het meenemen van diepere metingen (bijv. 0-25 m onder de grondwaterstand) om meer metingen in tweede filters in hetzelfde watervoerende pakket mee te kunnen nemen.
- De metingen van het LMM in de bovenste meter van het grondwater combineren met de schattingen vanuit de gecombineerde database voor diepere trajecten. Nadeel hiervan is dat dan geen validatie mogelijk is.

De bodembalans laat zien dat de aanvoer van metalen groter is dan de afvoer, waardoor de bodemvoorraad jaarlijks wordt opgehoogd. Ten opzichte van de totale voorraad is de jaarlijkse netto aanvoer klein, waardoor

niet snel een effect op de emissies zichtbaar zal zijn. De onzekerheid in enkele aan- en afvoertermen is groot. Voor een klein aantal metalen (Cd, Zn, Cu, Pb, As) zijn weinig data over concentraties in gewassen te vinden. Voor 'nieuwe' metalen ontbreken metingen en zijn de concentraties in het gewas geschat met eenvoudige modellen. Om de gewasafvoer nauwkeuriger te kunnen berekenen, zijn representatieve data nodig. Het gebruik van compost als aanvoerpost voor metalen is in deze studie niet meegenomen. Gegevens over de aanwending (ton/ha) van compost zijn beschikbaar via INITIATOR en het verdient aanbeveling om die koppeling te maken. Daarbij is het noodzakelijk dat aanvullend gegevens verzameld worden over de gehalten nieuwe metalen in compost.

Simuleren van de verandering van het gehalte in de bodem op de langere termijn (50-100 jaar) is essentieel om aan te kunnen geven wat de positieve balans betekent voor het gehalte in de bodem en de emissies naar het oppervlaktewater. Met name voor Cu en Zn is de balans sterk positief en zal continueren van de huidige aanvoer leiden tot een stijging van de gehalten in de bodem en daarmee van de emissie naar oppervlaktewater. Deze veranderingen zijn, net zoals de huidige emissies, regionaal bepaald door verschillen in bodems, waterhuishouding en landgebruik (onder andere mestgiften), zodat inzicht wordt verkregen in de mate waarin regionaal verschillen in emissies gaan ontstaan. Deze exercitie vormt de basis voor toekomstverkenningen en regionale toepassingen.

De ruimtelijke beelden van de voorspelde concentraties laten zien dat het landelijke toepassingsmodel in staat is om regionale verschillen in de jaargemiddelde concentratie te berekenen. Dat biedt de mogelijkheid om met aannames ten aanzien van de berekening van het achtergrondgehalte de antropogene bijdragen en de achtergrondbijdrage te schatten. Dat geeft weer inzicht in het effect van mogelijke maatregelen. Omdat LHM3.5.1 de basis vormt voor de berekening van de emissies zware metalen voor de ER1990-2019, werken de beperkingen in de hydrologische modelresultaten door in de emissies zware metalen. Hoewel de regionale patronen veelal herkenbaar zijn, kunnen de berekende emissies van zware metalen naar het oppervlaktewater alleen voor grote gebieden (waterschappen en KRW-deelstroomgebieden) worden gebruikt en gepresenteerd. De betrouwbaarheid van de resultaten verschilt tussen de 156 waterlichaamgebieden. Voor gedetailleerdere gebiedsindelingen zoals de 629 geclusterde ER-afwateringseenheden, zijn de uitkomsten niet gevalideerd en minder betrouwbaar. Aan de emissies op dit detailniveau wordt op basis van de geconstateerde beperkingen aan de hydrologische modelresultaten van LHM 3.5.1 een onzekerheid van 200% toegekend. Op dit moment is niet duidelijk met welk detailniveau de berekende emissies betrouwbaar kunnen worden gesimuleerd. Door samenwerking met de regionale waterbeheerders en door gebruik van regionale hydrologische modellen en actuele gemeten concentraties kan hier meer inzicht in worden verkregen. Het resultaat bepaalt of het instrument inzetbaar is voor het toepassen in kleinere gebieden en tot welk detailniveau dat mogelijk is.

De sterk gewijzigde data en rekenregels resulteren in andere emissies van de voor de ER1990-2013 doorgerekende metalen. De resultaten en de werkwijze zijn zorgvuldig geanalyseerd en gecontroleerd en geconcludeerd is dat de nieuwe resultaten op basis van de nu beschikbare data en kennis een betere schatting van de emissies vormen. Om de betrouwbaarheid van de rekenresultaten te schatten, is het nodig middels gevoeligheidsanalyses te verkennen welke aannames, data en parameters het sturendst zijn. Op basis van deze resultaten kan de onzekerheid in de resultaten worden gekwantificeerd, kan het gebruik van de resultaten worden geoptimaliseerd en kunnen vervolgacties worden geprioriteerd. Kwantificeren van de onzekerheid in de resultaten als gevolg van het weer gebeurt standaard voor nutriënten om trends of trendbreuken te identificeren. Daarmee wordt inzicht in het systeemgedrag verkregen en wordt het langeretermijneffect van maatregelen verkend.

9.2 Conclusies

- De totale berekende emissie van de veertien metalen in Nederland varieert van 0.4 ton per jaar voor U tot 76 ton voor Zn, met als uitschieter ruim 500 ton voor Ba.
- De berekende totale jaargemiddelde waarde van Cu is vrijwel gelijk aan de jaargemiddelde waarde berekend voor de ER1990-2013. Voor Pb, Ni en Zn zijn de emissies 30 tot 70% lager dan de emissie berekend voor de ER1990-2013 en de berekende emissie voor Cd is een factor 4 toegenomen ten opzichte van de ER1990-2013. De oorzaken van deze veranderingen zijn onderbouwd. De lagere gemeten emissies

van Zn en Ni worden veroorzaakt door de gemiddeld lagere reactieve gehalten ten opzichte van de voor de ER1990-2013 berekende reactieve gehalten. Voor Pb wordt de lagere berekende emissie deels veroorzaakt door lagere, op basis van metingen afgeleide, gehalten in het bovenste grondwater in de LMMplus-regio's. De hogere waarde van de emissie van Cd is het gevolg van de modelafleiding, doordat meer data in het lage concentratiebereik de voorspelde waarde van de concentratie in de ondergrond hoger doen uitvallen. Dit laatste laat zien dat het gebruikte model voor de berekening van de concentratie van Cd in de bodemoplossing zeer gevoelig is voor de keuze van brondata. Dit is eerder vastgesteld bij de toepassing van een model voor Cd op EU-niveau (Römkens en Smolders, 2018).

- Voor vrijwel alle metalen is de jaarlijkse aanvoer groter dan de afvoer, alleen voor Sb neemt de bodemvoorraad af en voor Cd is de aanvoer vrijwel gelijk aan de afvoer. Behalve voor Sb en Cd neemt de bodemvoorraad aan zware metalen voortdurend toe. Omdat de jaarlijkse aanrijking van de bodemvoorraad klein is ten opzichte van de totale voorraad in de bodem, heeft dit op korte termijn geen merkbare gevolgen. De langetermijnvloed (2050, 2100) van deze accumulatie op de verandering in de bodemgehalten en de emissies naar het oppervlaktewater is in deze studie niet verkend.
- Voor negen van de veertien metalen vormt dierlijke mest de belangrijkste aanvoerroute. Voor As, Cd, Pb en V is ook atmosferische depositie een relevante aanvoerroute, terwijl de aanvoer van U bepaald wordt door het gebruik van P-kunstmeststoffen.
- De afvoer via landbouwgewassen is voor de meeste nieuwe metalen gebaseerd op een zeer beperkt aantal metingen of, voor metalen als U, zeer eenvoudige modelbenaderingen. Deze zijn niet gevalideerd.
- De oppervlakkige afstroming draagt in beperkte mate bij aan de totale afvoer van zware metalen naar het oppervlaktewater. Het merendeel van de emissie naar het oppervlaktewater vindt plaats via diepere stroombanen.
- De keuze voor het grensvlak tussen berekende concentraties en grondwaterdata op 1m-GLG resulteert in een beperkte (minder dan 15%) afname van de emissie ten opzichte van de emissie bij een grensvlak op GLG. Voor Mo, Sb, Se en V daalt de emissie sterker en voor Ba en Pb is er juist sprake van een stijging wanneer het grensvlak op GLG-1 m wordt gelegd. Dat betekent dat voor Ba en Pb de bijdrage via grondwater relevanter is dan bodemuitspoeling, terwijl voor Mo, Sb, Se, en V de bijdrage via grondwater klein is.
- Voor veel metalen en veel regio's liggen de berekende concentraties net boven het grensvlak in dezelfde ordegrootte als gemeten in het bovenste grondwater. Dat geeft aan dat het model op basis van de geschatte metaalgehalten en geïnterpoleerde gemeten bodemeigenschappen representatieve concentraties schat. Uitzonderingen zijn onder andere oostelijk en westelijk Noord-Brabant waar de voor het bodemwater berekende concentraties op het niveau van 1m-GLG groter zijn dan de voor de LMMplus-gebieden opgelegde concentraties van het bovenste grondwater.
- Voor de meeste metalen bedraagt de emissie uit landbouwbodems 75% en de natuurterreinen 25% van het totaal. Alleen voor Cd is dit lager (55%) en is de bijdrage uit natuurgebieden navenant groter (45%). Dit heeft vooral te maken met de gevoeligheid voor de pH voor Cd, waardoor bij lagere pH-waarden (onder andere in natuurgebieden) de concentratie sterker stijgt dan elders voor de meeste andere metalen.
- De uiteindelijk berekende emissie volgt voor de meeste metalen het verwachtingspatroon gebaseerd op verschillen in bodemeigenschappen, hydrologie en variatie in de metaalvoorraad in het profiel. Daarbij is de emissie uit veengronden veelal groter vanwege ondiepe grondwaterstanden en hogere metaalgehalten in combinatie met grotere gehalten DOC die de mobiliteit verhogen. De regionale patronen worden deels bepaald door de opgelegde concentraties voor het bovenste grondwater. Dat leidt in onder andere oostelijk Noord-Brabant voor veel metalen tot grotere emissies dan gemiddeld voor zandgronden in Nederland. In eerdere rapportages is dit al geconstateerd en zijn deze afwijkingen deels gerelateerd aan oxidatie van pyriet of verhoogde uitspoeling als gevolg van aanrijking in de bodem. Procesmatig kunnen deze beweringen op dit moment niet gestaafd worden, daarvoor zijn meer gedetailleerde data nodig van zowel de bodemopbouw als de grondwatersamenstelling.
- Het kunnen gebruiken van metingen van de reactieve metaalgehalten in de bodem heeft de in de eerdere studies gebruikte onzekere conversierelatie van totale gehalten naar gehalten reactief overbodig gemaakt. Daarnaast heeft de strengere beoordeling van de in het bovenste grondwater gemeten concentraties geresulteerd in een schematisering in minder deelgebieden met een grotere betrouwbaarheid voor de gebruikte concentraties. Dit maakt dat, samen met de overige herzieningen in schattingen van aan- en afvoer van metalen en de verbeterde schematisering van de metalengehalten in de bodem, de berekende emissies betrouwbaarder zijn geworden dan de eerdere in de ER gepubliceerde emissies.

-
- Voor modelberekeningen geldt dat ze in meer of mindere mate onzeker zijn, afhankelijk van het detailniveau van de schematisering. De onzekerheid van verschillende modelonderdelen en data varieert (kwalitatief beoordeeld op basis van expertise) van laag voor onder meer landgebruik, bodemeenheden en de bodemschematisering, tot hoog voor parameters als bemesting, gewasopname en het partitiemodel. Dat betekent niet automatisch dat de totale berekende emissie een stapeling van deze onzekerheden is. De gewasopname vormt bijvoorbeeld een relatief klein deel van de metaalbalans en beïnvloedt de berekende emissie binnen een jaar niet. Datzelfde geldt voor bemesting. Daar staat tegenover dat modelonzekerheid in de partitievergelijkingen of de bodemschematisering sterk doorwerkt op de berekende jaarlijkse emissies. De totale onzekerheid wordt op landelijke schaal ingeschat op ongeveer 25%, terwijl die op ER-gebied toeneemt tot 200%. Dit is een gevolg van de toenemende onzekerheid bij een toenemend detailniveau van ruimtelijk verdeelde parameters en hydrologische modelinvoer.
 - Voor ontsluiten door de ER zijn de resultaten voor 629 waterlichaamgebieden gebruikt. Deze zijn op basis van de arealen landbouw en natuur verdeeld over de in de ER gebruikte GAF-eenheden. De betrouwbaarheid van de resultaten voor de 629 waterlichaamgebieden is nog niet getoetst aan metingen; voor sommige gebieden kunnen de afwijkingen op basis van de hydrologie groot zijn.
 - De onzekerheden in de hydrologie voor de 629 waterlichaamgebieden verwaarlozend, is de kwaliteit van de berekende emissies op het detailniveau van de 629 waterlichaamgebieden beoordeeld als:
 - Goed voor As, Cd, Ni en Zn
 - Voldoende voor Cr, Cu, Pb en Se
 - Matig voor Ba, Co, Mo, Sb, U en V
 - Gebruik van de emissies moet (de onzekerheden in de hydrologie verwaarlozend) op het detailniveau van de 629 waterlichaamgebieden met de nodige voorzichtigheid gebeuren. Dat geldt in het bijzonder voor de emissies van Ba, Co, U, Mo, V en Sb. Gebruik van de emissies uit de nog gedetailleerdere ER GAF90-eenheden gaat gepaard met grote onzekerheden en wordt afgeraden. Toepassen op regionaal niveau lijkt voor Ni en Zn na toetsing in samenwerking met de regionale waterbeheerders mogelijk te kunnen worden.
 - De plausibiliteit en de toepasbaarheid van de resultaten van het LWKM zijn beschreven in Van der Bolt et al. (2020). Het toepassingsbereik voor de verschillende metalen wordt door de gebruikte hydrologische modelinvoer beperkt tot grote eenheden (landelijk, KRW-deelstroomgebieden).

Literatuur

- Bolt, F.J.E. van der, T. Kroon, P. Groenendijk, L.V. Renaud, J. van den Roovaart, C.M.C.M. Janssen, S. Loos, P. Cleij, A. van den Linden en A. Marsman, 2020. Het Landelijk Waterkwaliteitsmodel: Uitbreiding van het Nationaal Water Model met waterkwaliteit ten behoeve van berekeningen voor nutriënten. Wageningen, Wageningen Environmental Research, Wageningen Environmental Research rapport 3005
- Bolt, F.J.E. van der, E. van Boekel, W. Kuindersma, L. Renaud, P. Groenendijk, H. Kros, J. van de Roovaart, A. Marsman, 2021. Het landelijk waterkwaliteitsmodel. Versie LWKM 1.2. Wageningen, Wageningen Environmental Research, Wageningen Environmental Research rapport in prep.
- Bonten, L.T.C., D.J. Brus, 2006. Belasting van het oppervlaktewater in het landelijk gebied door uitspoeling van zware metalen; Berekeningen t.b.v. EmissieRegistratie 2006 en invloed van redoxcondities, Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1340
- Bonten, L.T.C. en J.E. Groenenberg, 2008. Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied; berekeningen ten behoeve van de EmissieRegistratie 2008. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1695.
- Bonten, L.T.C., B. van der Grift, en J. Klein, 2008. Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen ten gevolge van uitspoeling uit de bodem. Alterra rapport 1636, Alterra, Wageningen.
- Bonten, L.T.C. en J.E. Groenenberg, 2009. Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied; Berekeningen voor de EmissieRegistratie 2009. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1882.
- Bonten, L.T.C., 2009. Uitspoeling van zware metalen uit landbouwbodems. Toetsing van berekeningen middels veldmetingen. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1883.
- De Vries, W., P.F.A.M. Römkens & J.C.H. Voogd, 2004. Prediction of the long term accumulation and leaching of zinc in Dutch agricultural soils: a risk assessment study. Alterra rapport 1030, Alterra, Wageningen UR.
- Driessen, J.J.M., Roos, A.H., 1996. Zware metalen, organische microverontreinigingen en nutriënten in dierlijke mest, compost, zuiveringsslib, grond en kunstmeststoffen. Wageningen, RIKILT, Rapport 96.14.
- Duijnen, R., van Leeuwen, T.C., en M.W. Hoogeveen, 2021. Minerals Policy Monitoring Programme report 2015-2018: Methods and procedures. RIVM report 2020-0163. Bilthoven, the Netherlands
- Galen, F. van, L. Osté en E. van Boekel, 2020. Nationale analyse waterkwaliteit. Onderdeel van de Delta-aanpak Waterkwaliteit. PBL Planbureau voor de Leefomgeving, Den Haag. PBL-publicatienummer: 4002
- Gräler, B., E.J. Pebesma and G. Heuvelink, 2016. Spatio-Temporal Interpolation using gstat. The R Journal 8(1), 204-218
- Griffioen, J., B. van der Grift en R. Sjerps, 2018. Waardebereik van in grondwater opgeloste stoffen in relatie tot BRO catalogus grondwaterstandaardenonderzoek. TNO-rapport 2018 R10448.
- Groenenberg, J.E., P.F.A.M. Römkens, and W. de Vries, 2006. Prediction of the long term accumulation and leaching of copper in Dutch agricultural soils: a risk assessment study. Alterra report 1278. Alterra, Wageningen UR, the Netherlands
- Groenenberg, J.E., Dijkstra, J.J., Bonten, L.T.C., De Vries, W., Comans, R.N.J., 2012. Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in bodems. Environmental Pollution, 166, pp. 98-107.
- Groenenberg, J.E., Römkens, P.F.A.M., Zomeren, A.V., Rodrigues, S.M., Comans, R.N.J., 2017. Evaluation of the Single Dilute (0.43 M) Nitric Acid Extraction to Determine Geochemically Reactive Elements in Soil. Environmental Science and Technology, 51 (4), pp. 2246-2253.
- Hofmann, H., Wickham, H., & Kafadar, K., 2017. Value plots: Boxplots for large data. Journal of Computational and Graphical Statistics, 26(3), 469-477.
- International Atomic Energy Agency, 2010. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. – Vienna. Technical reports series, ISSN 0074–1914; no. 472
- Janssen, G.M.C.M., P.E.V. van Walsum, I. America, J.R. Pouwels, J.C. Hunink, P.T.M. Vermeulen, A. Meshgi, G.F. Prinsen, N. Mulder, M. Visser en T. Kroon. Veranderingsrapportage LHM 4.1; Actualisatie van het lagenmodel, het topsysteem en de bodemplant relaties. Deltares rapport 11205261-000-BGS-0001, 2020
- Japenga, J., J. Bril en W. Schuurmans, 2000. Het meetnet bodemkwaliteit van de Provincie Gelderland; opzet en resultaten 1997-1999. Alterra rapport 138.

-
- Klein, J., 2011. Zware metalen in grondwater. Deltares rapport 1204148-003, Utrecht;
- Klein, J., 2012. Aanvulling op rapport 'Zware metalen in grondwater' - verwijderen uitschieters, Deltares Memo, Utrecht.
- Klein, J. en G. Jansen, 2016. Oplevering grondwaterdatabase voor het nieuwe waterkwaliteits-instrumentarium. Deltares Memo, Utrecht.
- Lamé, F.P.J., D.J. Brus, en R.H. Nieuwenhuis, 2004. Achtergrondwaarden 2000. Hoofdrapport AW2000 fase 1. TNO-rapport. NITG 04-242-A.
- Lijzen, J.P.A., J.W. Claessens, R.N.J. Comans, J. Griffioen, W.J. de Lange, J. Spijker, J.P.M. Vink, M.C. Zijp, 2011. Beoordelen grootschalige bodemtoepassingen in diepe plassen Elementen voor generieke en locatiespecifieke beoordeling RIVM Rapport 607711002/2011.
- Lijzen, J.P.A., A.J. Verschoor, M. Mesman, P.T. de Boer, L. Osté, P. Römkens, 2017. Visiedocument gebruik van biobeschikbaarheid in bodembeoordeling. Mogelijkheden voor metalen in bodem en waterbodem RIVM Briefrapport 2015-0215
- Mol, G. en J. Spijker, 2007. Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem. Geochemische methode voor het schatten van natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem t.b.v. de Risico Toolbox. Alterra rapport 1460, Alterra, Wageningen.
- Mol, G., Spijker, J.H., van Gaans, P. & Römkens, P.F.A.M., 2012. Geochemische bodematlas van Nederland. Wageningen: Wageningen Academic Publishers.
- Otte, J.G. et al., 2000. Partitierelaties voor zware metalen (Cd, Cu, Pb, Zn) voor diffuus verontreinigde Nederlandse bodems. Wageningen, Programmabureau Bodemonderzoek (Rapporten Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek; deel 30).
- Qu, J., 2021. Prediction of heavy metal solution concentration in deep soil by two Freundlich models (classic vs modified). MSc Internship Report, Wageningen Environmental Research
- Pebesma, E.J., 2004. Multivariable geostatistics in S: the gstat package. Computers & Geosciences, 30: 683-691.
- Qu, J., 2021. Prediction of heavy metal solution concentrations in soil by Freundlich models. MSc Internship Report. DOW, Wageningen University. Wageningen, the Netherlands, 86 pp.
- Renaud, L.V., L.T.C. Bonten en F.J.E. van der Bolt, 2011. Actualisatie Landelijke EmissieRegistratie 2012. Uit- en afspoeling nutriënten en zware metalen uit het landelijk gebied. Alterra-rapport 2329
- Renaud, L.V., Bonten, L.T.C., Groenendijk, P., en J.E. Groenenberg, 2015. Berekening van uit- en afspoeling van nutriënten en zware metalen ten behoeve van de EmissieRegistratie 2013. Alterra-rapport 2638.
- Rietra, R.P.J.J., D.J. Brus en F. de Vries, 2004. Bodemmeetnet Noord-Holland, Meetontwerp en 1^e meetronde. Alterra rapport 941.
- Rietra, R.P.J.J. en P.F.A.M. Römkens, 2007. Actief Bodembeheer Toemaakdekken. Alterra-rapport 1433.
- Römkens, P.F.A.M. en W. Salomons, 1995. The non-applicability of the simple K_d-approach in modelling trace metal behaviour: a field study. In: Heavy metals in the environment. Conference Proceedings, Toronto, part 2, pp. 496-499.
- Römkens, P.F.A.M., J. E. Groenenberg, J. Bril, and W. de Vries, 2004. Derivation of partition equations to calculate heavy metal speciation and solubility in bodems. ALTErrA report no. 305.
- Römkens, P.F.A.M., Rietra, R.P.J.J., 2008. Zware metalen en nutriënten in dierlijke mest in 2008. Alterra. Wageningen, Alterra-rapport 1729.
- Römkens, P.F.A.M., Rietra R.P.J.J., J. Kros, J.C. Voogd, and W. de Vries, 2018. Impact of cadmium levels in fertilisers on cadmium accumulation in soil and uptake by food crops. Wageningen, Wageningen Environmental Research, Report 2889.
- Römkens, P.F.A.M. and E. Smolders, 2018. Prediction of changes in soil cadmium contents at EU and Member State (MS) level.
- Römkens, P.F.A.M., J.E. Groenenberg, L. Osté, G. Janssen, G. Spaak, T. Brussée, en F. van der Bolt, 2019. Verbeteren emissieberekeningen zware metalen voor de Emissie Registratie. Rapportage Fase 1: Evaluatie van de mogelijkheden. Interne notitie Wageningen Environmental Research.
- Schmidt, C., J.P.M. Vink, R. Comans, L. Lamers, J. Postma, J. Lijzen, L. Osté, E. van de Grinten, S. Verbeek, 2015. Milieuhygiënisch toetsingskader voor grootschalige bodemtoepassingen in diepe plassen: Voorstel voor beoordeling van partijen grond en bagger, Ministerie van Infrastructuur en Milieu.
- Sjerps, R. et al., 2017. Grondwaterkwaliteit Nederland 2015-2016. Chemie grondwatermeetnetten en nulmeting nieuwe stoffen. Nieuwegein, KWR. Rapport 2017.024
- Stuyfzand, P.J., 1991. Sporenelementen in grondwater (deel 1). H₂O (24) nr 26.

-
- Stolk, A., 2001. Landelijk meetnet regenwatersamenstelling Meetresultaten 2000. Bilthoven, RIVM. Rapport 723101 057 / 2001.
- Veer, G. van der, 2006. Geochemical survey of the Netherlands. Atlas of major and trace metals in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors. Academisch proefschrift Universiteit Utrecht.
- Verweij, W., L. Boumans, J.W. Claessens en J.P.A. Lijzen, 2017. Achtergrondconcentraties en kwaliteitscriteria grondwater. Gegevens voor antimoon, arseen, barium, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lood, molybdeen, nikkel en zink. RIVM Briefrapport 2017-0125.
- Waskom, M.L., 2021. Seaborn: statistical data visualization. Journal of Open Source Software, 6(60), 3021.

Bijlage 1 Bodemeigenschappen in de monsters van de ATLAS

Tabel B1 Overzicht van Bodemeigenschappen in de monsters van de ATLAS.

compartment		pH	SOM	DOC	Klei ¹	Al	Al ¹	Al	Fe	Fe ¹	Fe	P-ox ¹	CaCO ₃
						XRF	Al-ox	HNO ₃	XFR	Fe-ox	HNO ₃		TGA
count:	485	480	485	480	485	485	485	481	485	485	481	485	485
		pH	%	mg/l	%	wt-%	mmol/kg	mg/kg	wt-%	mmol/kg	mg/kg	P-ox	wt-%
		caCl ₂				Al ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃				
All	min	2.9	0.2	2.4	0.7	0.3	1.5	3.0	0.0	0.8	0.3	0.8	0.0
	< det	0.0	0.0	0.0	139.0	0.0	0.0	27.0	4.0	31.0	32.0	130.0	0.0
	P5	3.4	0.4	4.1	0.7	1.4	4.8	3.0	0.1	0.8	0.3	0.8	0.1
	P50	5.2	3.2	22.6	2.0	2.9	24.1	14.0	0.5	16.9	10.2	5.2	0.3
	P95	7.2	11.8	96.8	40.0	11.8	70.0	38.0	4.9	155.2	86.0	29.7	11.2
	max	7.4	37.8	228.2	66.0	17.9	145.4	84.0	8.8	319.3	129.7	84.3	19.7
Topsoil	count	248	251	248	251	251	251	250	251	251	250	251	251
251	missing	3	0	3	0	0	0	1	0	0	1	0	0
	min	2.9	0.4	4.1	0.70	0.86	4.7	3.00	0.00	0.77	0.30	0.77	0.05
	< det	0	0	0	53	0	0.0	6	3	2	2	14	0
	P5	3.2	1.9	17	1	1.4	9.6	5.0	0.1	5.0	2.4	0.8	0.2
	P50	5.3	5.3	39	3	3.0	30.3	18.0	0.7	34.4	19.1	15.4	0.4
	P95	7.2	14.4	124	43	12.7	75.5	43.1	5.6	209.8	90.3	34.3	6.9
	max	7.4	37.8	228	66	17.9	145.4	67.0	8.8	319.3	129.7	84.3	16.1
Subsoil	count	232	234	232	234	234	234	231	234	234	231	234	234
234	missing	19	17	19	17	17	17	20	17	17	20	17	17
	min	3.45	0.24	2.4	0.70	0.33	1.5	3.00	0.00	0.77	0.30	0.77	0.02
	< det	0	0	0	86	0	0.0	21	0	29	30	116	0
	P5	4.1	0.4	4	1	1.4	3.8	3.0	0.1	0.8	0.3	0.8	0.1
	P50	5.1	0.8	8	2	2.8	16.8	11.0	0.4	6.4	2.3	1.0	0.2
	P95	7.1	4.8	29	34	10.3	56.7	29.0	4.5	92.4	60.6	10.5	14.0
	max	7.3	10.9	86	51	13.5	126.5	84.0	6.6	191.4	105.1	40.3	19.7

Aanvullende metingen verricht in 2019-2020.

Bijlage 2 Metaalgehalten in de monsters van de ATLAS

Tabel B2 Overzicht van totaal, reactief en beschikbare metaalgehalten in de monsters van de ATLAS.

		As	As	Ba	Ba	Ba	Cd	Cd	Cd	Cr	Cr	Cr
		HF	HNO ₃	XRF	HNO ₃	PW	HF	HNO ₃	PW	XRF	HNO ₃	PW
count:	485	485	481	485	481	480	485	481	480	485	481	459
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ug/l	mg/kg	mg/kg	ug/l	mg/kg	mg/kg	ug/l
All	min	0.5	0.0	48.3	0.1	0.2	0.01	0.00	0.07	6.0	0.0	0.1
	< det	0.0	2.0	0.0	0.0	94.0	0.00	1.00	8.00	1.0	2.0	53.0
	P5	0.8	0.0	135.1	1.3	0.2	0.02	0.00	0.10	11.5	0.1	0.1
	P50	3.0	0.5	219.9	5.6	40.5	0.13	0.07	0.42	25.2	0.6	0.6
	P95	18.5	6.1	399.4	58.4	322.1	0.59	0.40	5.08	90.3	2.2	2.0
	max	79.1	12.4	696.6	246.0	718.6	6.34	5.07	38.99	128.1	14.7	5.6
Topsoil	count	251	250	251	250	248	251	250	248	251	250	238
	missing	0	1	0	1	3	0	1	3	0	1	13
	min	0.71	0.02	104.19	0.09	0.18	0.02	0.00	0.07	8.81	0.02	0.10
	< det	0	0	0	0	35	0	0	3	0	0	18
	P5	1.4	0.1	131.4	1.5	0.2	0.05	0.02	0.13	13.4	0.1	0.10
	P50	4.2	0.8	220.9	9.1	46.7	0.26	0.19	1.52	28.2	0.9	0.60
	P95	21.7	7.0	486.7	118.6	406.3	0.72	0.51	7.58	96.5	2.4	2.54
	max	79.1	12.4	696.6	246.0	718.6	6.34	5.07	38.99	128.1	14.7	4.20
Subsoil	count	234	231	234	231	232	234.00	231.00	232.00	234	231	221
	missing	17	20	17	20	19	17.00	20.00	19.00	17	20	30
	min	0.47	0.02	48.35	0.09	0.18	0.01	0.00	0.07	6.01	0.02	0.10
	< det	0	0	0	0	59	0.00	0.00	5.00	0	2	35
	P5	0.7	0.0	145.4	1.1	0.2	0.02	0.00	0.09	10.6	0.1	0.10
	P50	1.8	0.2	219.5	3.5	36.0	0.05	0.01	0.14	21.7	0.3	0.60
	P95	13.6	4.4	303.9	20.4	250.7	0.18	0.10	0.93	86.2	1.8	0.90
	max	30.1	10.4	418.5	53.5	631.6	0.34	0.21	4.46	104.0	3.7	5.60

Tabel B2 Overzicht van totaal, reactief en beschikbare metaalgehalten in de monsters van de ATLAS (vervolg).

		Cu	Cu	Cu	Mo	Mo	Mo	Mo	Ni	Ni	Ni
		XRF	HNO₃	PW	XRF	HF	HNO₃	PW	XRF	HNO₃	PW
count:		485	481	480	485	485	481	480	485	481	436
		mg/kg	mg/kg	ug/l	wt-% MnO	mg/kg	ug/kg	ug/l	mg/kg	mg/kg	ug/l
All	min	0.0	0.0	1.3	0.00	0.05	2.0	0.1	0.0	0.0	1.0
	< det	49.0	2.0	2.0	1.0	1.0	85.0	7.0	100.0	1.0	97.0
	P5	0.0	0.1	1.8	0.00	0.07	2.0	0.1	0.0	0.0	1.0
	P50	4.2	1.5	2.6	0.01	0.24	9.5	1.9	2.1	0.5	4.0
	P95	30.3	13.9	16.6	0.10	1.06	58.0	12.9	34.7	5.7	24.3
	max	79.2	39.0	44.9	0.3	21.7	1159.3	59.5	63.2	13.8	74.0
Topsoil	count	251	250	248	251	251	250	248	251	250	244
	missing	0	1	3	0	0	1	3	0	1	7
	min	0.00	0.04	1.40	0.00	0.08	2.00	0.06	0.00	0.01	1.00
	< det	6	0	0	0	0	3	4	68	0	26
	P5	0.5	0.3	2.0	0.00	0.13	3.5	0.1	0.0	0.1	1.0
	P50	10.3	5.2	5.6	0.02	0.35	14.8	0.6	2.2	0.8	5.0
	P95	38.5	17.3	19.7	0.11	1.56	48.8	7.6	39.5	6.4	28.0
	max	79.2	39.0	44.9	0.25	21.69	180.5	14.7	63.2	13.8	65.0
Subsoil	count	234	231	232	234	234	231	232	234	231	192
	missing	17	20	19	17	17	20	19	17	20	59
	min	0.00	0.04	1.30	0.00	0.05	2.00	0.06	0.00	0.01	1.00
	< det	43	2	2	0	0	82	3	32	0	71
	P5	0.0	0.1	1.6	0.00	0.06	2.0	0.1	0.0	0.0	1.0
	P50	1.4	0.4	2.6	0.01	0.12	3.0	4.8	2.0	0.2	2.0
	P95	11.2	4.0	4.1	0.07	0.72	88.5	16.3	31.2	4.3	14.8
	max	21.7	12.8	17.8	0.21	2.27	1159.3	59.5	45.2	6.6	74.0

Tabel B2 *Overzicht van totaal, reactief en beschikbare metaalgehalten in de monsters van de ATLAS (vervolg).*

		Pb	Pb	Pb	Sb	Sb	Sb	Se	Se
		XRF	HNO₃	PW	HF	HNO₃	PW	HF	HNO₃
count:		485	481	480	485	481	480	485	481
missing:		0	4	5	0	4	5	0	4
		mg/kg	mg/kg	ug/l	mg/kg	ug/kg	ug/l	mg/kg	mg/kg
All	min	3.4	0.0	0.2	0.2	0.5	0.0	0.0	0.1
	< det	1.0	1.0	19.0	1.0	2.0	12.0	54.0	319.0
	P5	5.1	0.5	0.3	0.2	4.5	0.03	0.0	0.08
	P50	14.2	6.4	0.4	0.4	16.3	0.25	0.3	0.08
	P95	61.5	29.6	31.1	1.3	59.0	0.95	1.2	0.16
	max	202.9	140.6	721.9	2.7	290.0	20.06	1.9	0.34
Topsoil	count	251	250	248	251	250	248	251	250
	missing	0	1	3	0	1	3	0	1
	min	4.20	0.02	0.15	0.18	0.51	0.03	0.00	0.08
	< det	0	0	8	0	0	0	16	157
	P5	10.5	3.7	0.3	0.3	9.2	0.17	0.0	0.08
	P50	22.9	12.5	0.5	0.6	31.5	0.45	0.3	0.08
	P95	83.0	42.9	50.6	1.6	76.9	1.27	1.3	0.17
	max	202.9	140.6	721.9	2.7	290.0	20.06	1.9	0.34
Subsoil	count	234	231	232	234	231	232	234	231
	missing	17	20	19	17	20	19	17	20
	min	3.36	0.02	0.15	0.16	0.50	0.02	0.00	0.08
	< det	0	0	11	0	2	12	38	162
	P5	4.4	0.5	0.2	0.2	4.0	0.02	0.0	0.08
	P50	7.5	1.0	0.3	0.3	9.3	0.10	0.2	0.08
	P95	21.5	10.1	3.1	0.6	22.0	0.46	1.0	0.16
	max	48.6	20.2	45.8	1.0	47.0	0.85	1.6	0.19

Tabel B2 *Overzicht van totaal, reactief en beschikbare metaalgehalten in de monsters van de ATLAS (vervolg).*

		U	U	U	V	V	V	Zn	Zn	Zn
		HF	HNO ₃	PW	XRF	HNO ₃	PW	XRF	HNO ₃	PW
count:		485	481	442	485	481	480	485	481	476
missing:		0	4	43	0	4	5	0	4	9
		mg/kg	mg/kg	ug/l	mg/kg	mg/kg	ug/l	mg/kg	mg/kg	mg/l
All	min	0.2	0.0	0.0	4.6	0.0	10.5	0.0	0.0	0.0
	< det	1.0	1.0	60.0	1.0	1.0	1.0	12.0	1.0	5.0
	P5	0.3	0.0	0.01	7.2	0.1	19.0	0.9	0.2	0.001
	P50	0.7	0.1	0.05	19.0	2.8	19.0	17.9	4.2	0.015
	P95	2.5	0.4	0.32	107.0	12.2	19.0	116.8	28.5	0.311
	max	8.9	3.0	3.48	156.5	28.0	56.5	744.3	275.1	0.792
Topsoil	count	251	250	244	251	250	248	251	250	247
	missing	0	1	7	0	1	3	0	1	4
	min	0.27	0.00	0.01	4.63	0.00	10.50	0.00	0.05	0.00
	< det	0	0	19	0	0	0	3	0	0
	P5	0.4	0.02	0.01	8.1	0.3	19.0	3.1	0.9	0.001
	P50	0.9	0.14	0.06	25.9	6.0	19.0	31.9	12.3	0.089
Subsoil	P95	2.8	0.55	0.29	111.2	15.1	19.3	136.7	33.6	0.417
	max	8.9	2.95	1.66	156.5	28.0	56.5	744.3	275.1	0.792
	count	234	231	198	234	231	232	234	231	229
	missing	17	20	53	17	20	19	17	20	22
	min	0.24	0.00	0.01	5.41	0.00	12.50	0.00	0.05	0.00
	< det	0	0	41	0	0	0	9	0	4
	P5	0.3	0.01	0.01	6.9	0.1	19.0	0.4	0.2	0.000
	P50	0.6	0.03	0.04	12.9	0.5	19.0	5.1	0.8	0.004
	P95	2.2	0.31	0.38	86.7	8.6	19.0	66.1	9.1	0.044
	max	2.9	1.13	3.48	125.0	14.6	19.0	123.8	15.6	0.309

Bijlage 3 Vergelijking van modellen

Tabel B3 De beschikbare data en de fit van de modellen voor de metalen.

metaal	Brondata aanwezig		Aangepast model	Beste model	Klassiek model	Beste model
	ATLAS	SEO/RIVM	R2 bron/alle ^{1,2}	Bron/alle ^{1,2}	R2 bron/alle ^{1,2}	
Arseen		x	0.49	SEO/RIVM	0.43	SEO/RIVM
Cadmium	x	x	0.70/0.68	ATLAS, ATLAS	0.79/0.51	ATLAS, COMBI
Koper	x	x	0.73/0.70	SEO/RIVM, SEO/RIVM	0.81/0.72	SEO/RIVM, SEO/RIVM
Seleen		x	0.01	na ³	0.63	SEO/RIVM, SEO/RIVM
Antimoon	x	x	0,27/0,12	SEO/RIVM, SEO/RIVM	0.66/0.21	SEO/RIVM, ATLAS
Nikkel	x	x	0.82/0.01	SEO/RIVM, na ³	0.65/0.21	ATLAS, Combi
Chroom	x	x	0.58/0.51	SEO/RIVM, SEO/RIVM	0.77/0.56	SEO/RIVM, SEO/RIVM
Barium	x	x	0.71/0.45	SEO/RIVM, SEO/RIVM	0.67/0.61	SEO/RIVM, SEO/RIVM
Kobalt		x	0.39	SEO/RIVM	0.73	SEO/RIVM
Lood	x	x	0.92/0.92	Combi, Combi	0.55/0.29	ATLAS, SEO/RIVM
Molybdeen		x	0.21	SEO/RIVM	0.70	SEO/RIVM
Uranium	x		0.53	ATLAS	0.35	ATLAS
Vanadium		x	0.22	SEO/RIVM	0.66	SEO/RIVM
Zink	x	x	0.62/0.64	SEO/RIVM, SEO/RIVM	0.86/0.84	SEO/RIVM, SEO/RIVM

¹ de eerste waarde is de R2 van de modelfit op de brondata (lineaire waarden voor berekende concentratie), de tweede is de modelfit op alle (beschikbare) data.

² indien maar 1 brondatabase aanwezig is staat er 1 waarde.

³ niet beschikbaar, dit is het geval wanneer geen van de databases of de combi een significant model oplevert.

Bijlage 4 Coëfficiënten

Tabel B4 De voor de metalen met de verschillende data afgeleide parameters voor de beide Freundlich-partitierelaties.

Modeltype	Arseen		cadmium			Koper	
Aangepast Freundlich Model	SEO/RIVM	ATLAS	SEO/RIVM	Combi	ATLAS	SEO/RIVM	Combi
Org Stof	3,84E-04	8,61E-04	4,14E-04	8,93E-04	3,74E-02	1,93E-01	4,61E-02
Klei	ns	6,78E-05	6,11E-05	4,01E-05	1,59E-03	1,90E-03	2,69E-03
Oxiden	1,31E-02	8,66E-06	1,53E-06	4,67E-06	ns	1,40E-03	Ns
pH	0,13	0,29	0,35	0,32	0,15	0,15	0,16
DOC	-0,60	-0,16	-0,23	-0,23	-0,15	-0,68	-0,27
n	0,94	0,75	0,70	0,70	0,83	0,94	0,88
R ² bron	0,49	0,70	0,61	0,63	0,23	0,73	0,40
R ² alle data	0,49	0,68	0,57	0,63	0,17	0,70	0,40
Klassiek Freundlich Model							
Intercept	1,04	2,26	5,46	3,46	0,23	0,49	0,41
Metaal	0,65	0,62	1,19	0,91	0,23	0,80	0,36
pH	-0,05	-0,31	-0,65	-0,40	-0,02	-0,07	-0,05
Org Stof	0,30	-0,06	-0,55	-0,32	-0,19	-0,76	-0,36
Klei	-0,10	-0,13	-0,11	-0,05	0,03	0,01	0,01
Oxiden	-0,69	-0,09	0,05	-0,11	0,15	-0,27	0,06
DOC	0,51	0,16	-0,21	0,02	0,20	0,87	0,37
R ² -adj. Model (log)	0,79	0,79	0,92	0,79	0,50	0,84	0,53
se(Y)	0,30	0,28	0,27	0,34	0,21	0,21	0,25
R ² bron	0,43	0,79	0,53	0,51	0,52	0,81	0,38
R ² alle data	0,43	0,30	0,38	0,51	0,24	0,72	0,38

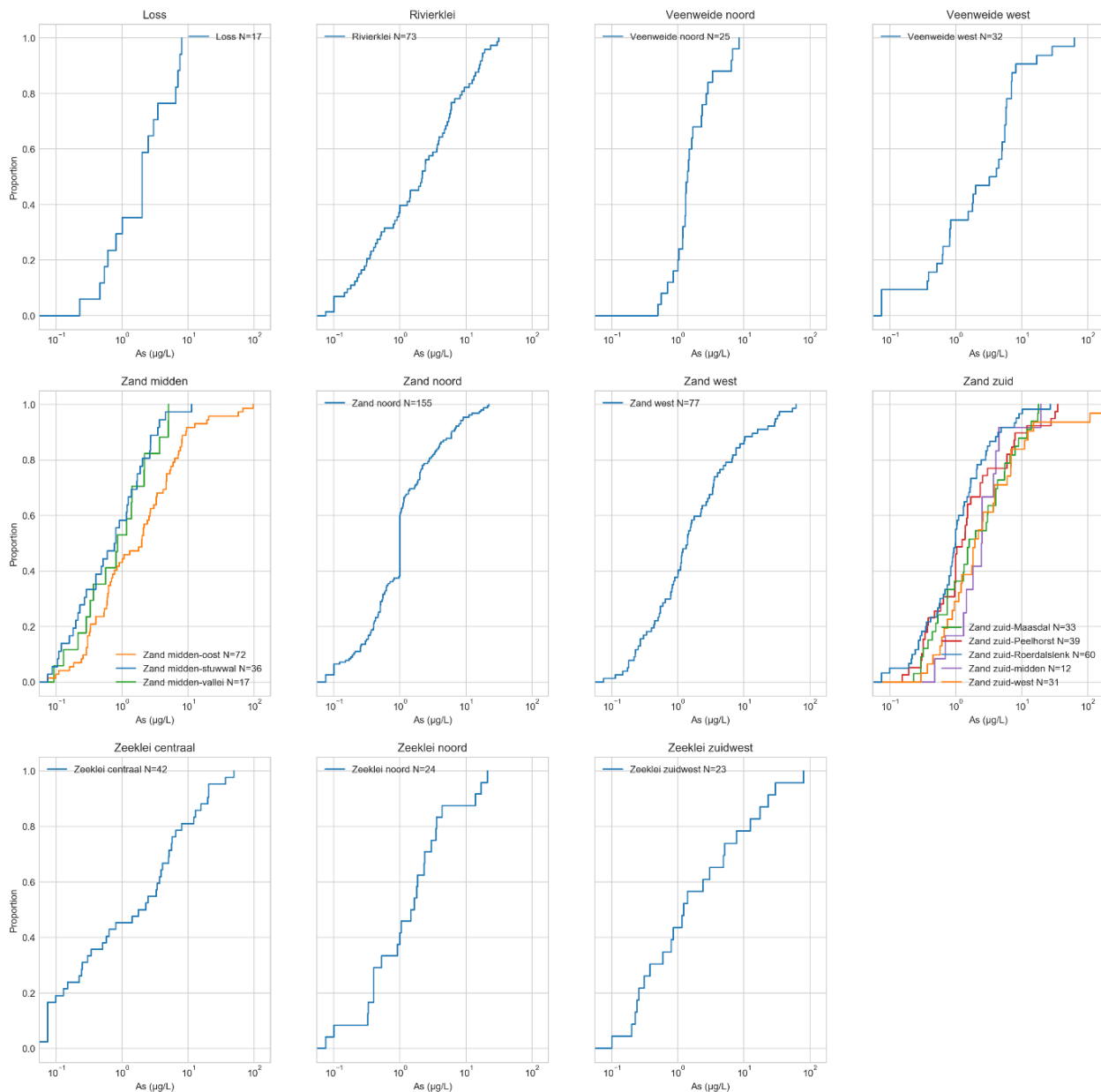
Modeltype	Seleen		Antimoon		Nikkel		
Aangepaste Freundlich Model	SEO/RIVM	ATLAS	SEO/RIVM	Combi	ATLAS	SEO/RIVM	Combi
Org Stof	1,89E-04	ns	1,05E-01	3,64E-02	3,91E-03	1,29E-03	4,43E-03
Klei	5,80E-04	8,11E-04	ns	ns	1,02E-03	3,95E-04	8,95E-04
Oxiden	1,30E-04	3,91E-03	1,23E-03	1,42E-03	ns	4,22E-05	ns
pH	0,12	0,00	-0,11	-0,02	0,30	0,29	0,28
DOC	-0,02	-0,50	-0,68	-0,53	-0,24	-0,14	-0,18
n	0,03	0,59	1,00	0,36	0,51	0,54	0,45
R ² bron	0,01	0,04	0,27	0,04	0,10	0,82	0,01
R ² alle data		0,09	0,12	0,04	0,01	0,01	
Klassiek Freundlich model							
Intercept	-1,68	-0,08	0,32	0,09	1,94	3,73	2,53
Metaal	0,09	0,58	0,21	0,46	0,49	0,90	0,60
pH	0,08	0,04	0,04	0,03	-0,31	-0,47	-0,36
Org Stof	-0,18	0,17	-0,08	0,49	-0,43	-0,63	-0,37
Klei	-0,09	-0,03	-0,02	0,09	0,10	-0,12	0,12
Oxiden	0,32	-0,28	-0,27	-0,24	-0,05	-0,01	-0,04
DOC	0,59	0,52	0,42	0,12	0,44	0,24	0,28
R ² -adj. Model (log)	0,71	0,72	0,63	0,59	0,54	0,78	0,56
se(Y)	0,19	0,26	0,18	0,35	0,30	0,29	0,35
R ² bron	0,63	0,12	0,66	0,19	0,65	0,49	0,21
R ² alle data		0,21	0,11	0,19	0,17	0,09	0,21

Aangepast Freundlich Model	Chroom			Barium			Cobalt
	ATLAS	SEO/RIVM	Combi	ATLAS	SEO/RIVM	Combi	SEO/RIVM
Org Stof	3,23E-03	5,31E-03	4,61E-02	1,20E-01	1,78E-03	4,98E-02	2,17E-04
Klei	3,20E-03	ns	2,69E-03	3,79E-02	3,22E-03	3,44E-03	4,19E-05
Oxiden	3,97E-03	3,73E-03	ns	8,93E-03	3,53E-04	3,01E-06	ns
pH	0,13	0,20	0,16	0,15	0,19	0,47	0,59
DOC	-0,19	-0,52	-0,27	-0,19	-0,09	-1,16	-0,48
n	0,10	0,61	0,88	0,20	0,70	0,44	0,65
R ² bron	0,00	0,58	0,00	0,10	0,71	0,10	0,39
R ² alle data	0,42	0,51		0,22	0,45	0,10	0,39
Klassiek Freundlich model							
Intercept	-0,24	0,76	0,34	3,58	2,12	3,72	4,47
Metaal	0,15	0,39	0,25	1,36	0,88	1,42	1,00
pH	-0,09	-0,12	-0,13	-0,59	-0,14	-0,54	-0,76
Org Stof	-0,28	0,02	-0,03	-0,62	-0,33	-0,30	-0,41
Klei	0,13	0,00	0,18	0,04	-0,38	-0,02	-0,13
Oxiden	-0,22	-0,46	-0,28	-0,28	-0,10	-0,29	0,00
DOC	0,64	0,63	0,45	0,35	0,30	-0,04	0,30
R ² -adj. Model (log)	0,27	0,72	0,36	0,43	0,73	0,44	0,91
se(Y)	0,31	0,21	0,34	0,85	0,23	0,83	0,25
R ² bron	0,39	0,77	0,49	0,35	0,67	0,41	0,73
R ² alle data	0,38	0,56	0,49	0,37	0,61	0,41	0,73

	Lood			Molybdeen	Uranium	Vanadium	Zink		
Aangepast Freundlich Model	ATLAS	SEO/RIVM	Combi	SEO/RIVM	ATLAS	SEO/RIVM	ATLAS	SEO/RIVM	Combi
Org Stof	1,48E-01	2,76E-03	5,04E-02	8,26E-07	1,48E-02	5,41E-03	6,24E-03	2,43E-03	6,18E-03
Klei	1,55E-05	ns	ns	ns	1,42E-03	8,26E-03	2,30E-03	Ns	2,29E-03
Oxiden	1,46E-03	1,78E-04	7,97E-04	6,17E-03	1,53E-04	2,24E-03	5,62E-07	1,53E-06	2,09E-06
pH	0,16	0,58	0,29	-0,13	0,19	0,16	0,39	0,45	0,37
DOC	0,11	-0,29	-0,05	-0,47	-0,31	0,04	-0,47	-0,64	-0,51
n	0,27	0,66	0,48	0,24	0,39	0,36	0,56	0,77	0,67
R ² bron	0,80	0,68	0,92	0,21	0,53	0,22	0,41	0,62	0,61
R ² alle data	0,88	0,45	0,92	na	na	na	0,56	0,64	0,61
Klassiek Freundlich Model									
Intercept	2,45	3,79	2,84	-2,63	-0,44	0,99	3,40	5,33	4,44
Metaal	0,36	1,01	0,69	0,29	0,55	1,40	0,79	1,02	1,13
pH	-0,45	-0,69	-0,50	0,58	-0,11	-0,10	-0,56	-0,70	-0,68
Org Stof	-0,17	-0,47	-0,39	1,09	-0,52	-0,55	0,03	-0,42	-0,18
Klei	0,11	-0,25	0,07	-0,29	0,15	-0,64	-0,54	-0,01	-0,28
Oxiden	-0,64	-0,78	-0,76	-0,83	-0,08	-1,01	0,06	-0,07	0,04
DOC	0,56	0,61	0,56	0,17	0,52	1,28	0,34	-0,12	-0,04
R ² -adj. Model (log)	0,66	0,85	0,70	0,55	0,42	0,74	0,83	0,90	0,82
se(Y)	0,40	0,46	0,46	0,40	0,36	0,43	0,40	0,31	0,46
R ² bron	0,55	0,41	0,27	0,70	0,35	0,66	0,57	0,86	0,82
R ² alle data	0,10	0,29	0,27	na	na	na	0,30	0,84	0,82

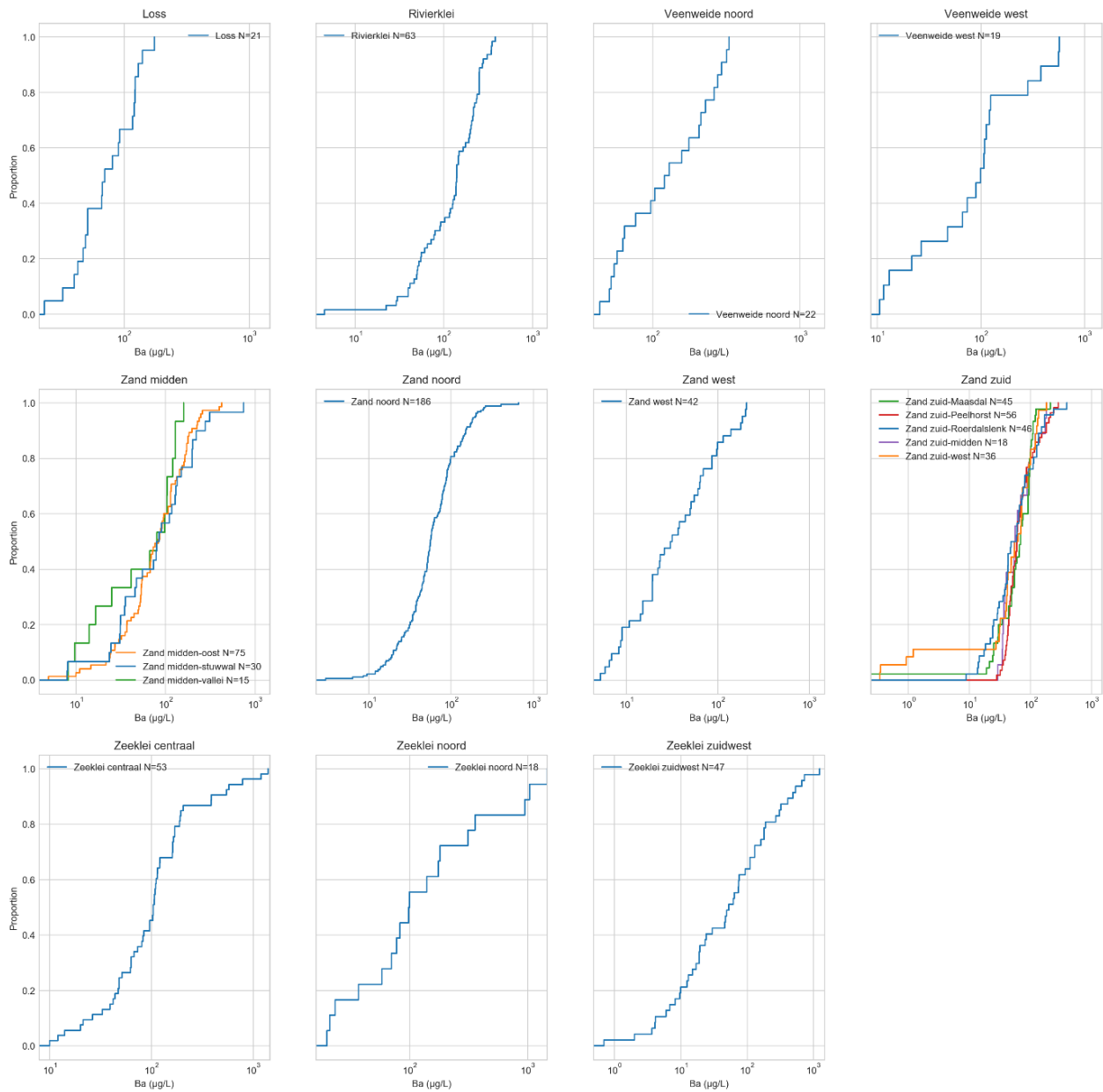
Bijlage 5 Cumulatieve frequentieverdelingen per LMMplus-regio

Arseen (As)



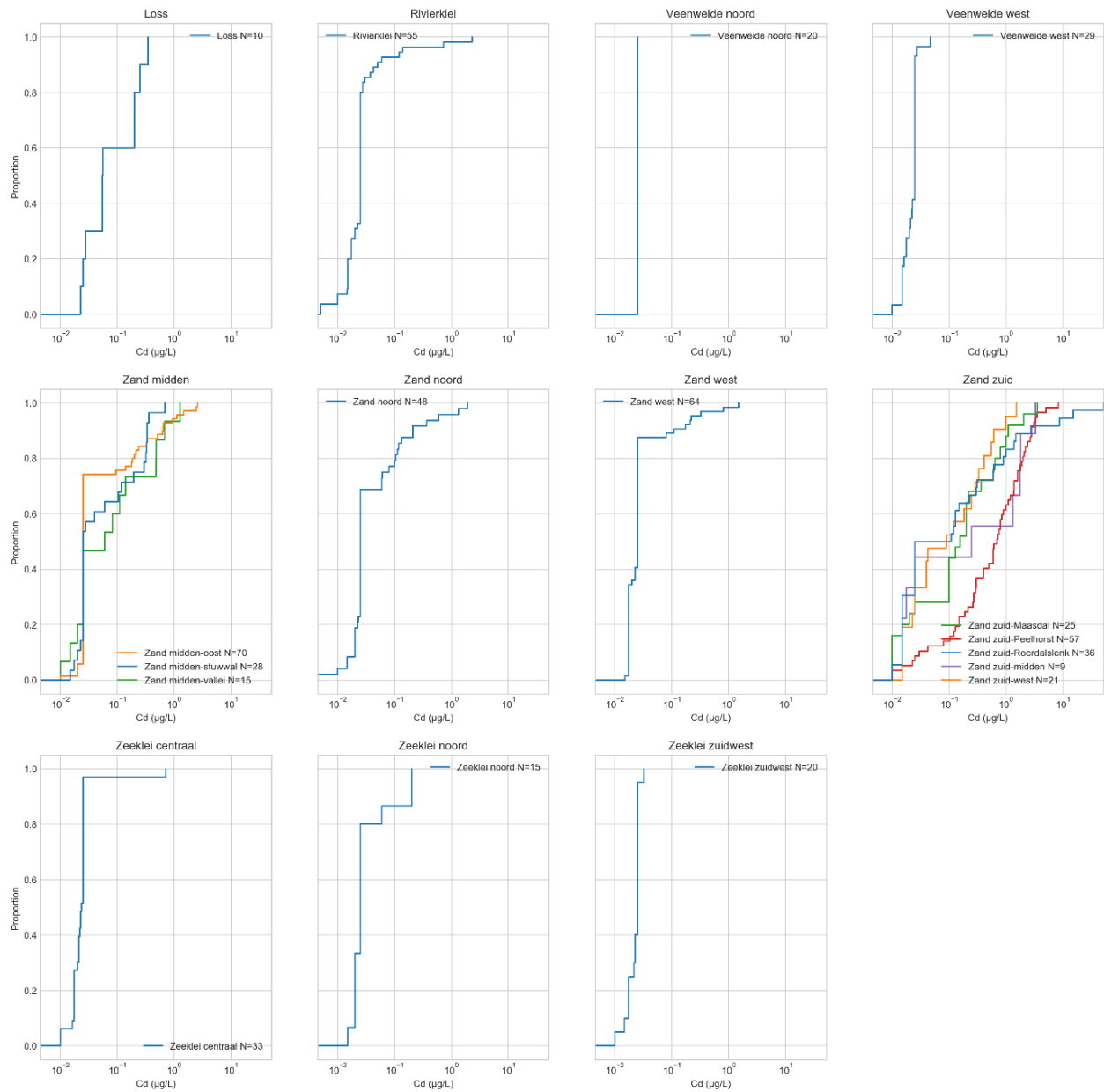
Cumulatieve frequentie verdeling voor As (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Barium (Ba)



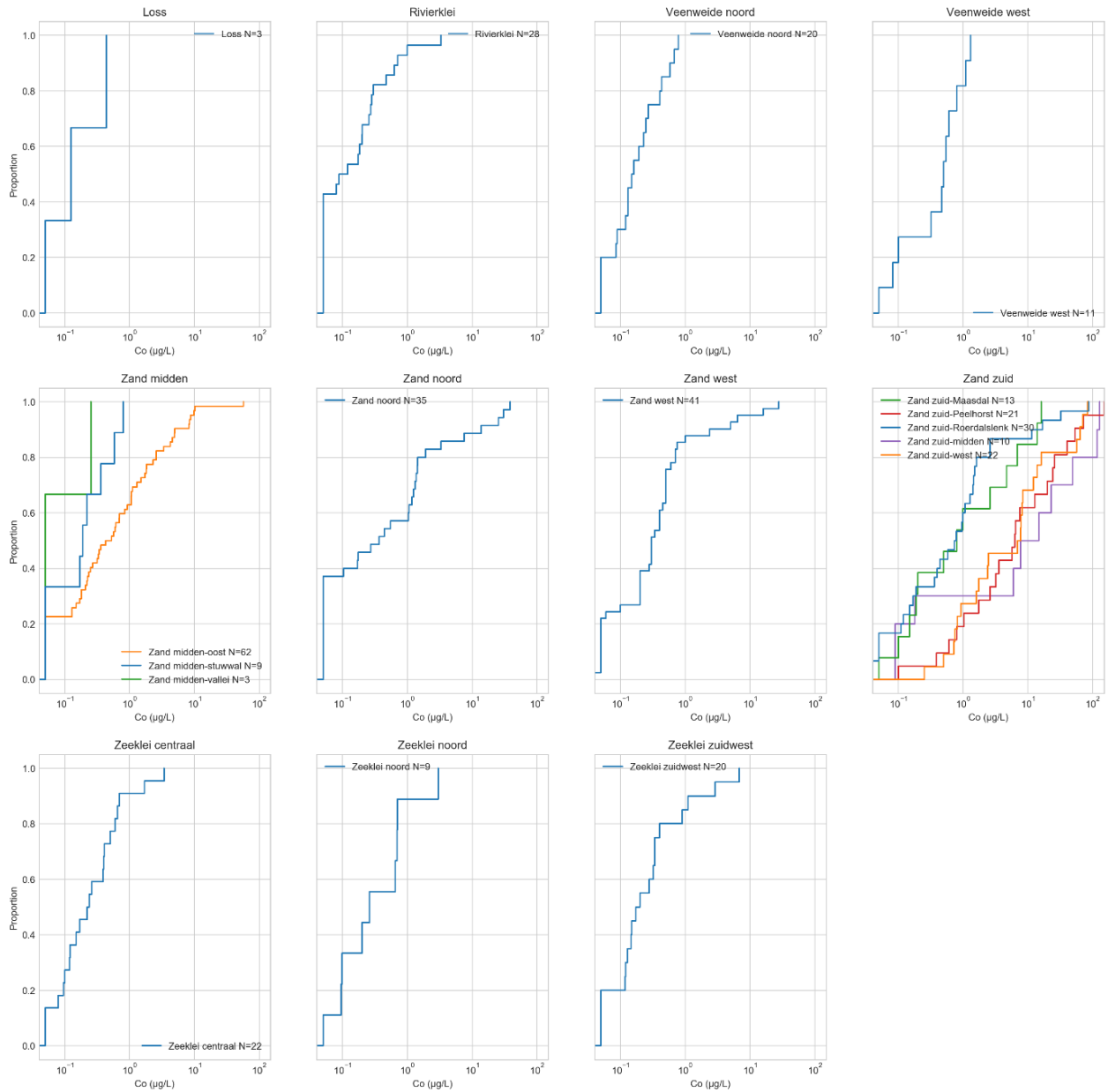
Cumulatieve frequentie verdeling voor Ba (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Cadmium (Cd)



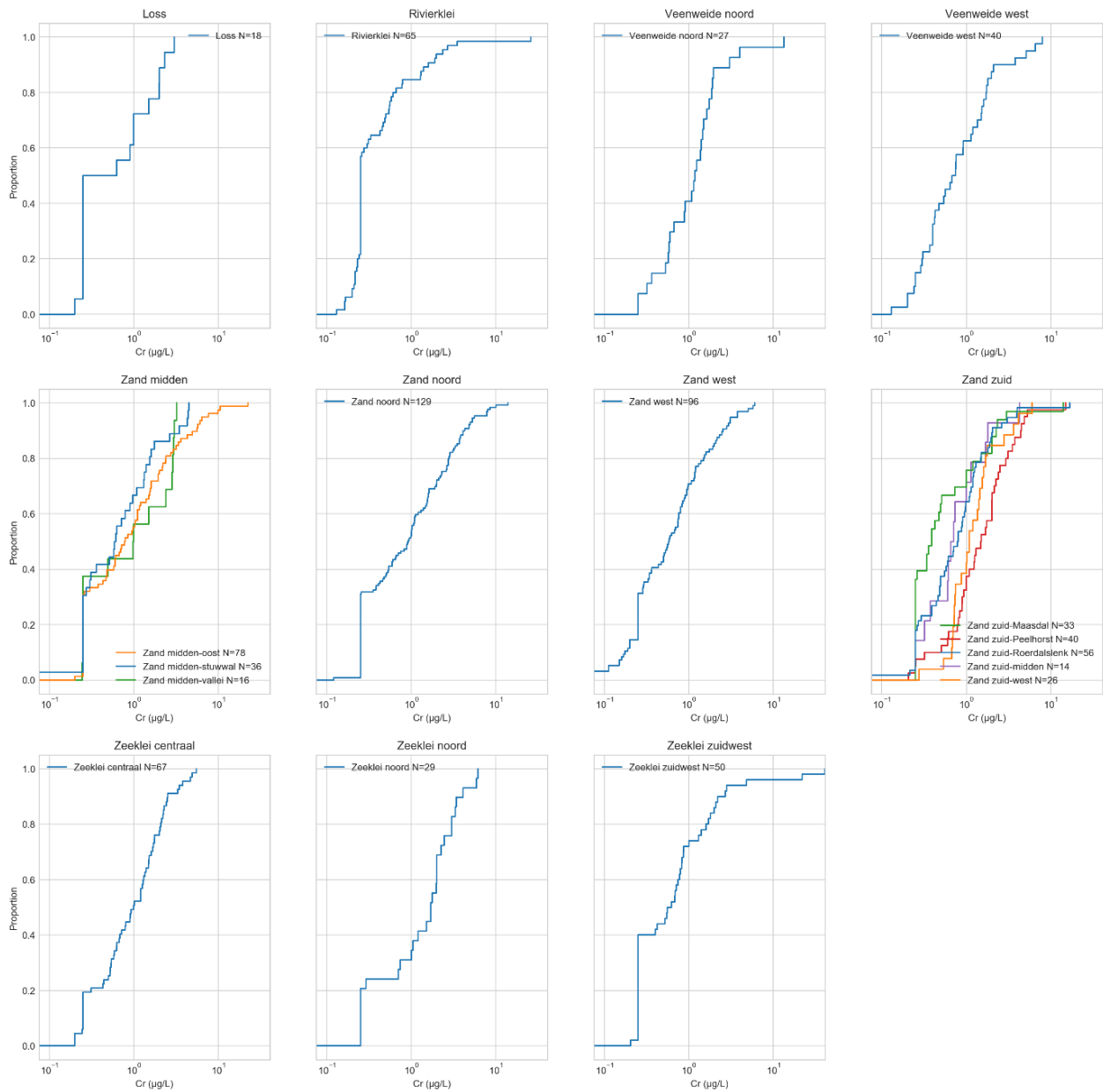
Cumulatieve frequentie verdeling voor Cd (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Kobalt (Co)



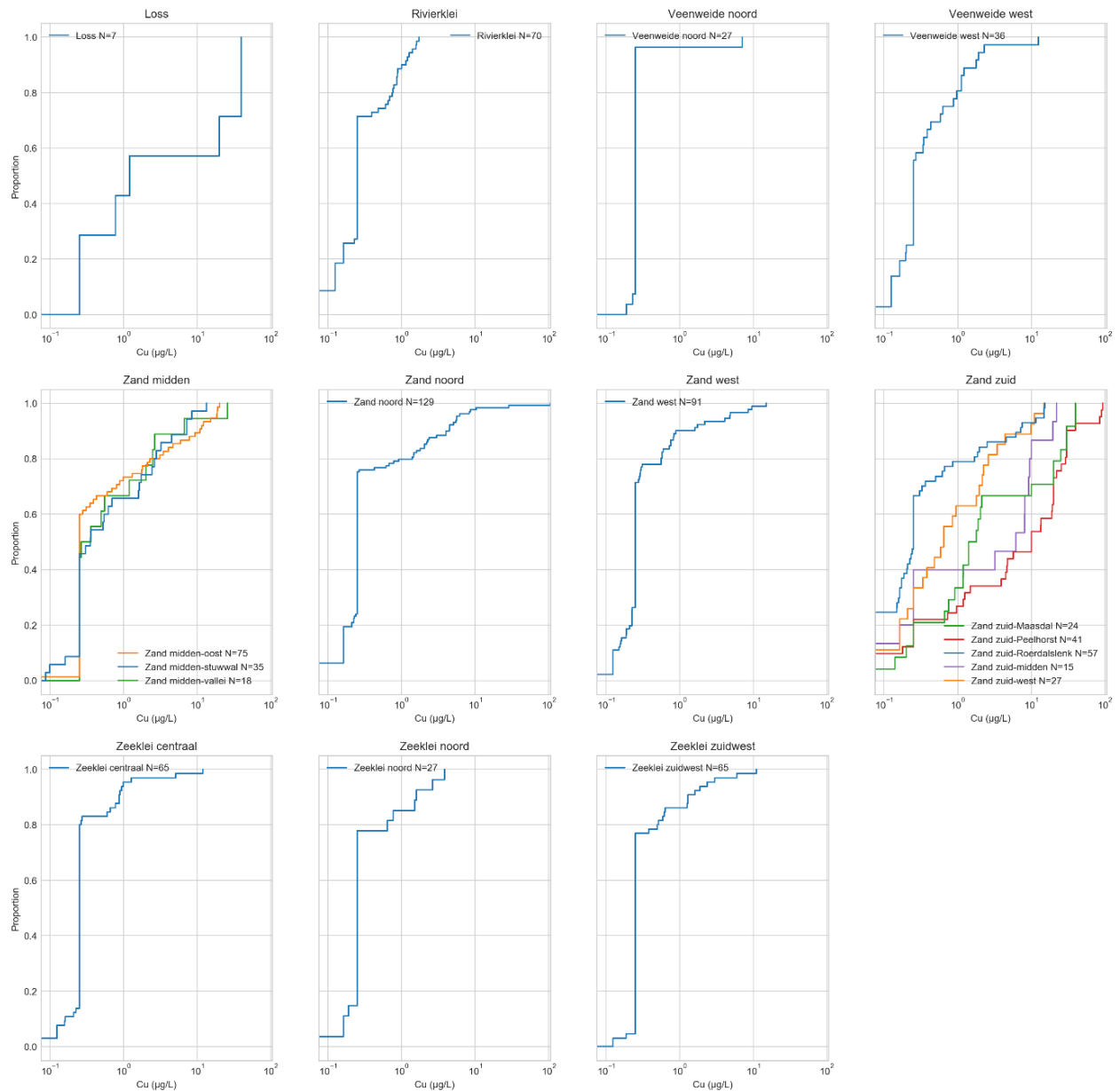
Cumulatieve frequentie verdeling voor Co (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Chroom (Cr)



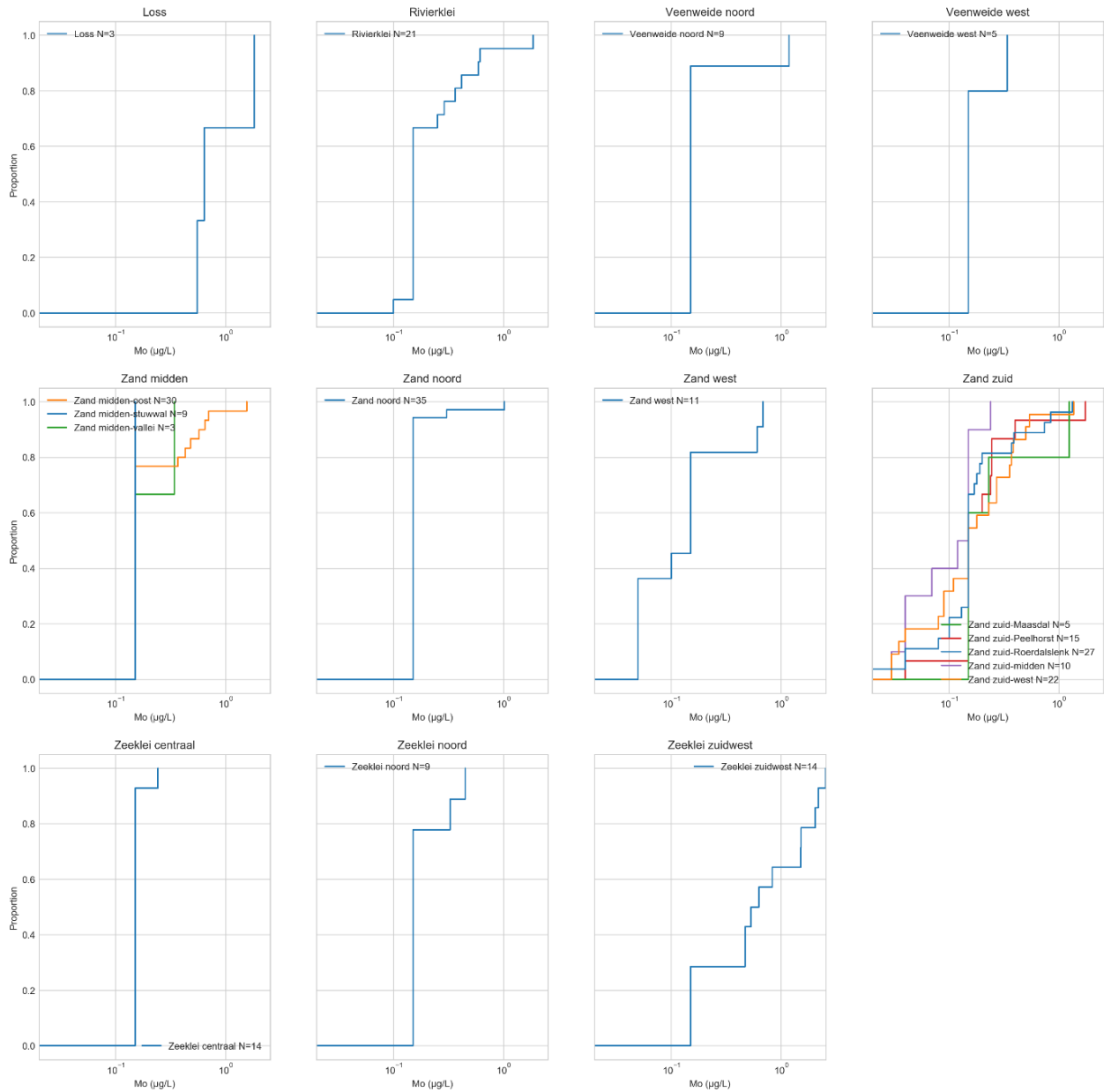
Cumulatieve frequentie verdeling voor Cr (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Koper (Cu)



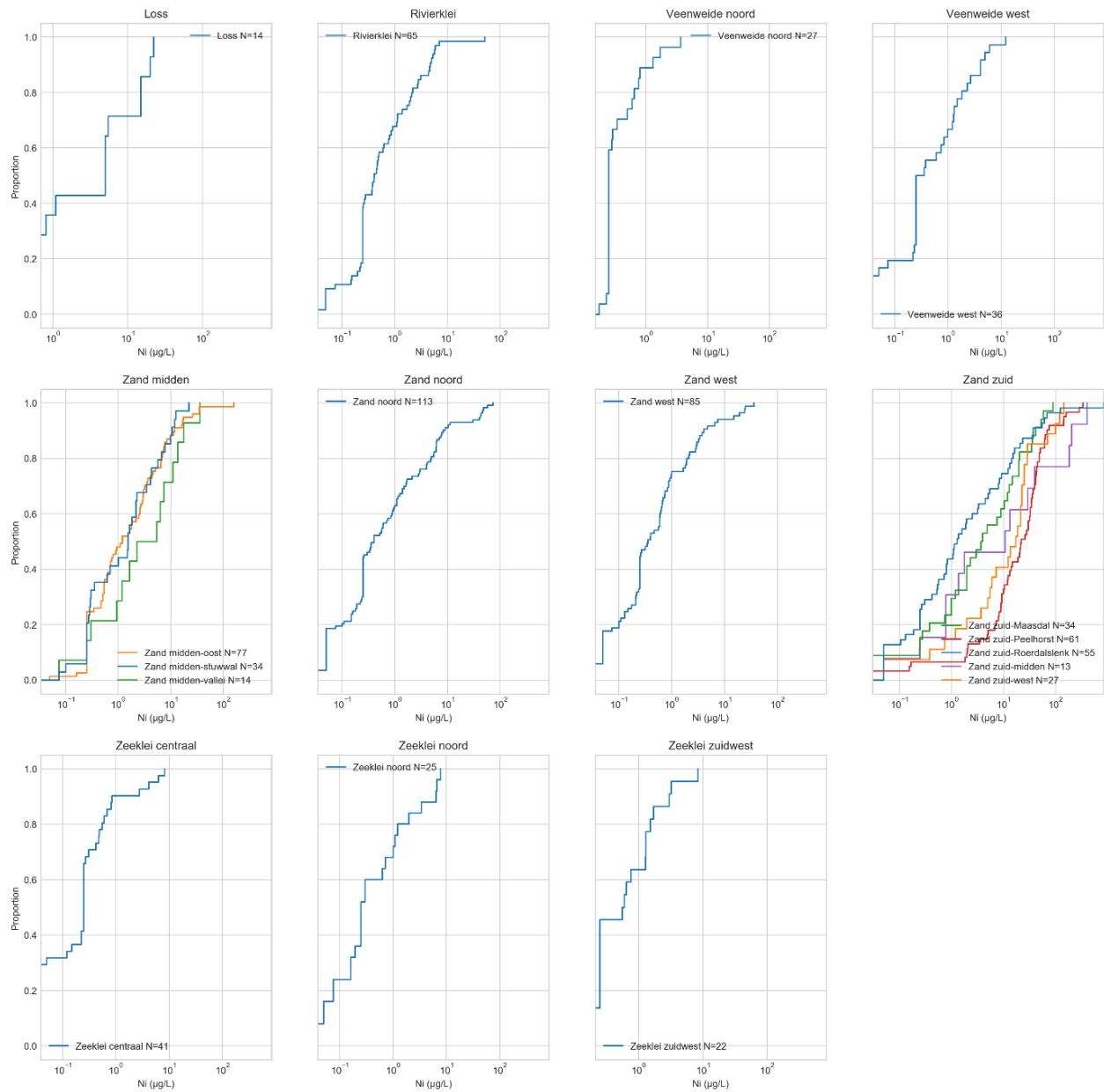
Cumulatieve frequentie verdeling voor Cu (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Molybdeen (Mo)



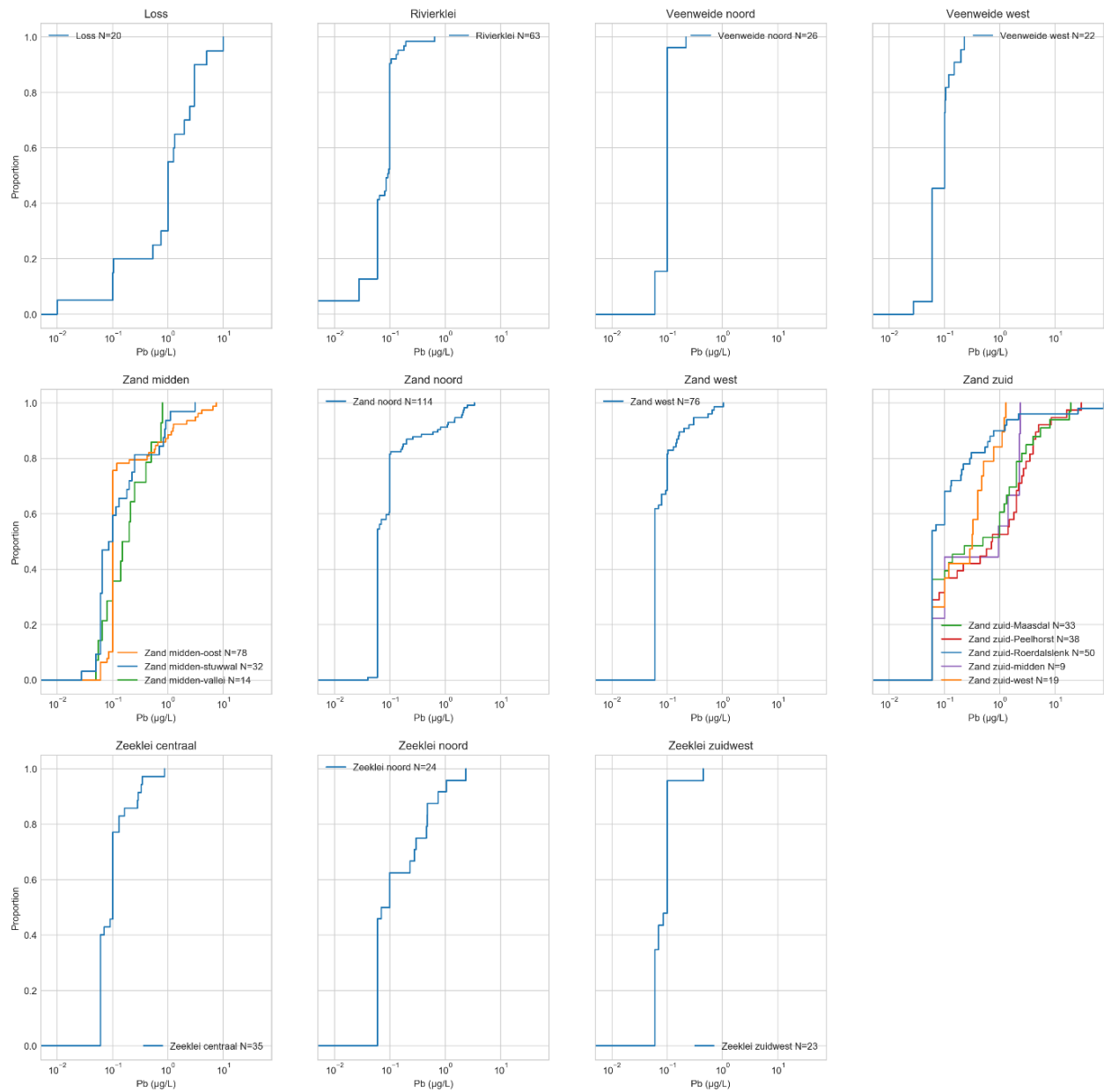
Cumulatieve frequentie verdeling voor Mo (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Nikkel (Ni)



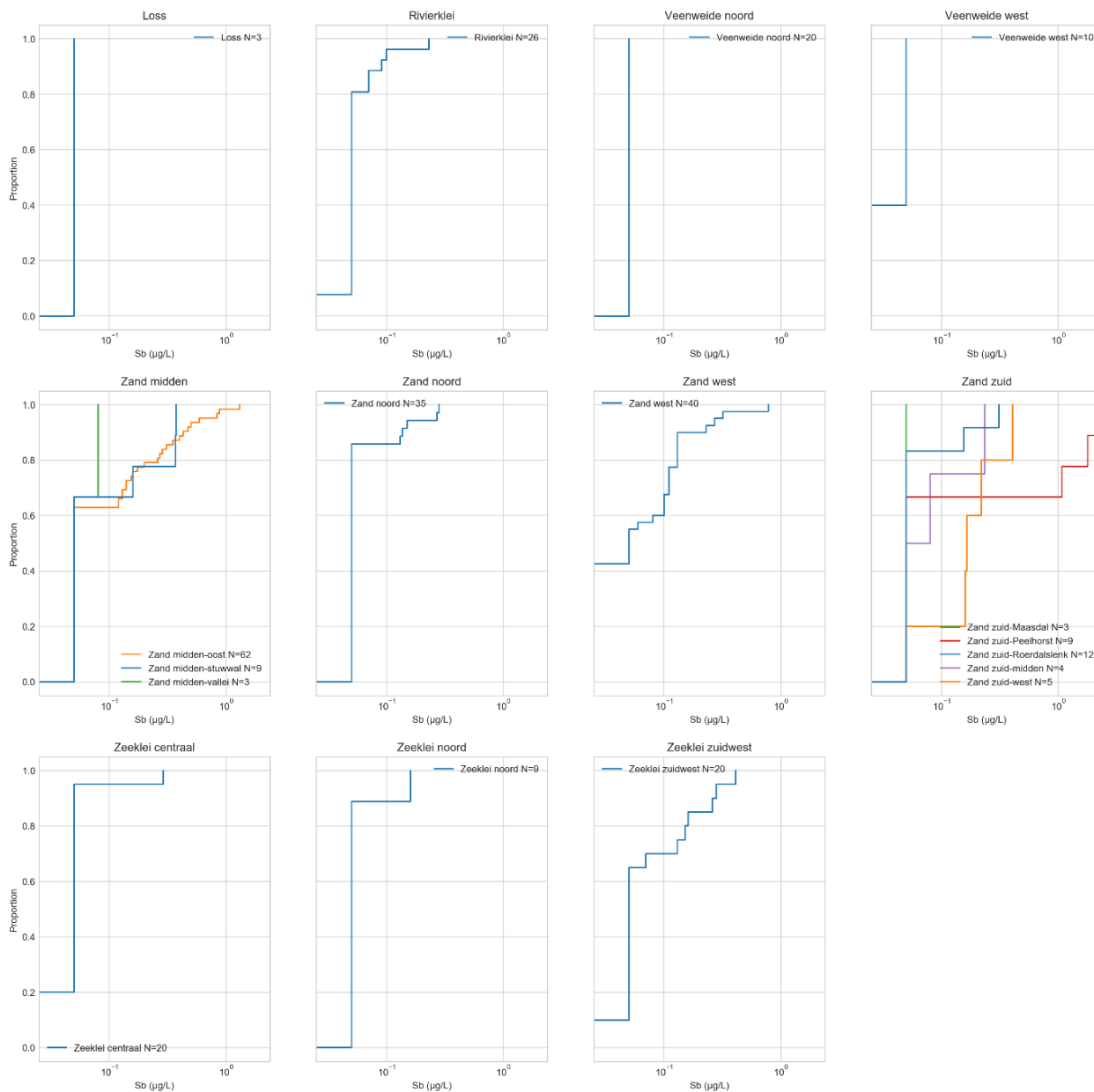
Cumulatieve frequentie verdeling voor Ni (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Lood (Pb)



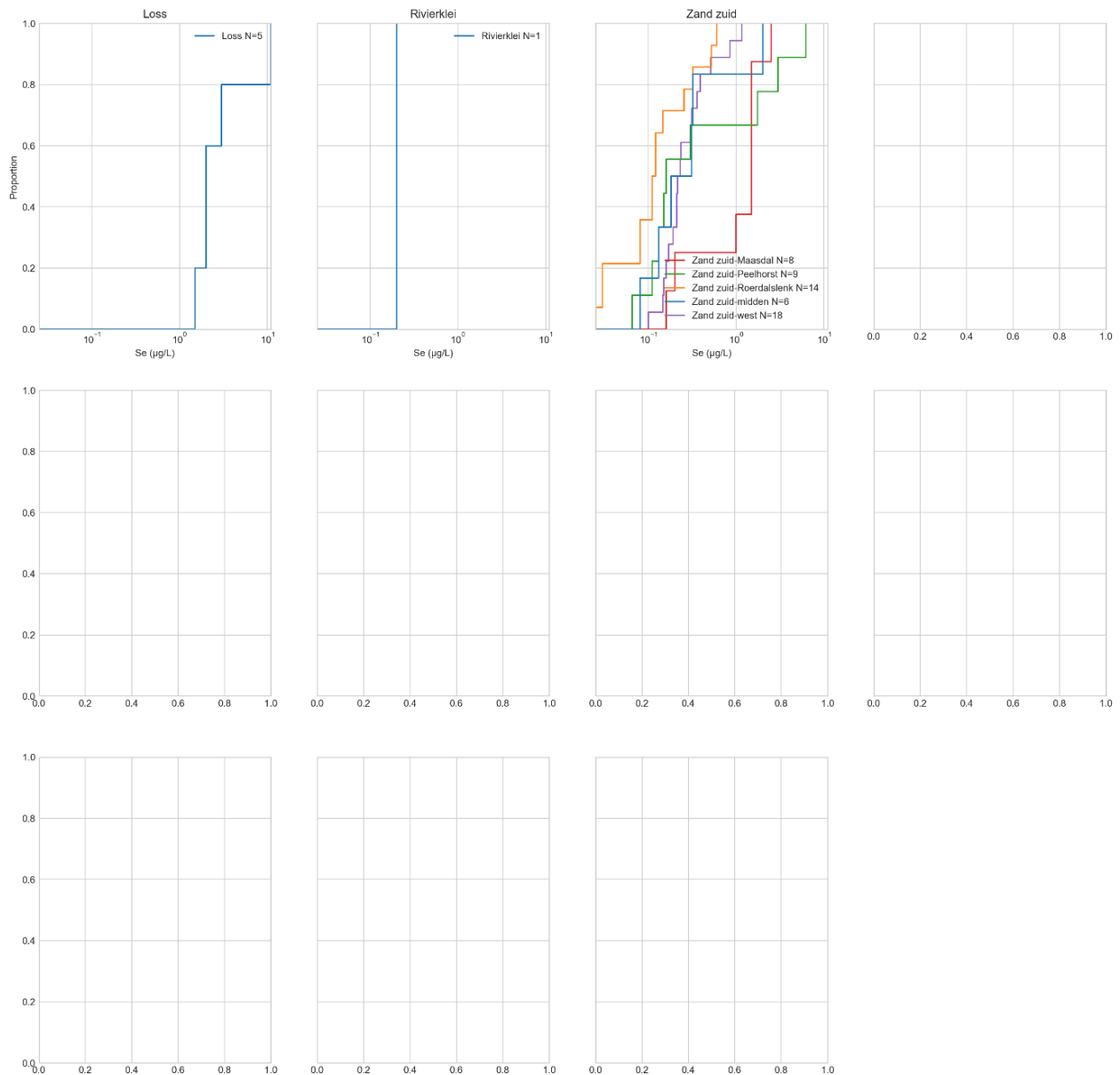
Cumulatieve frequentie verdeling voor Pb (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Antimoon (Sb)



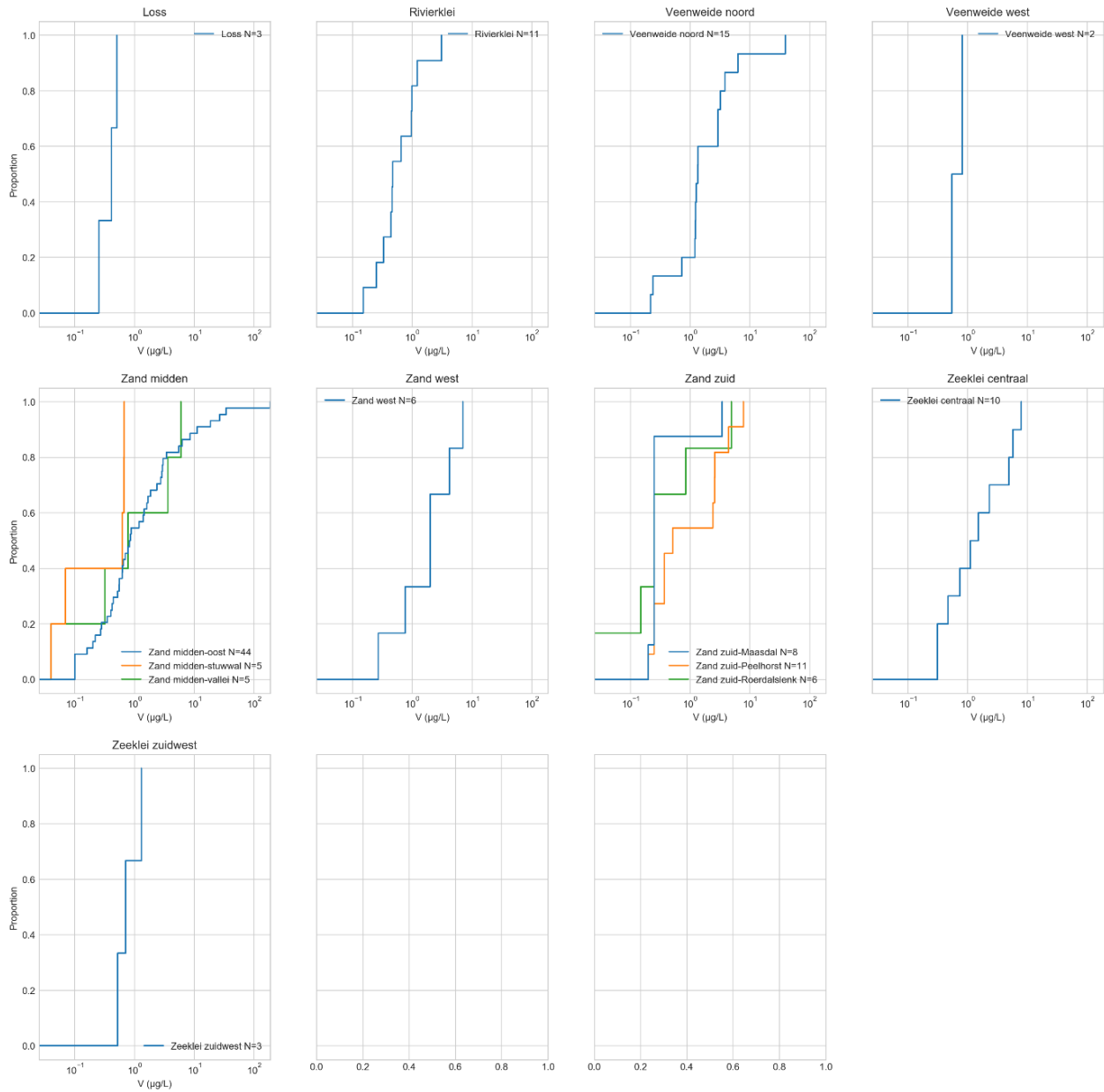
Cumulatieve frequentie verdeling voor Sb (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Seleen (Se)



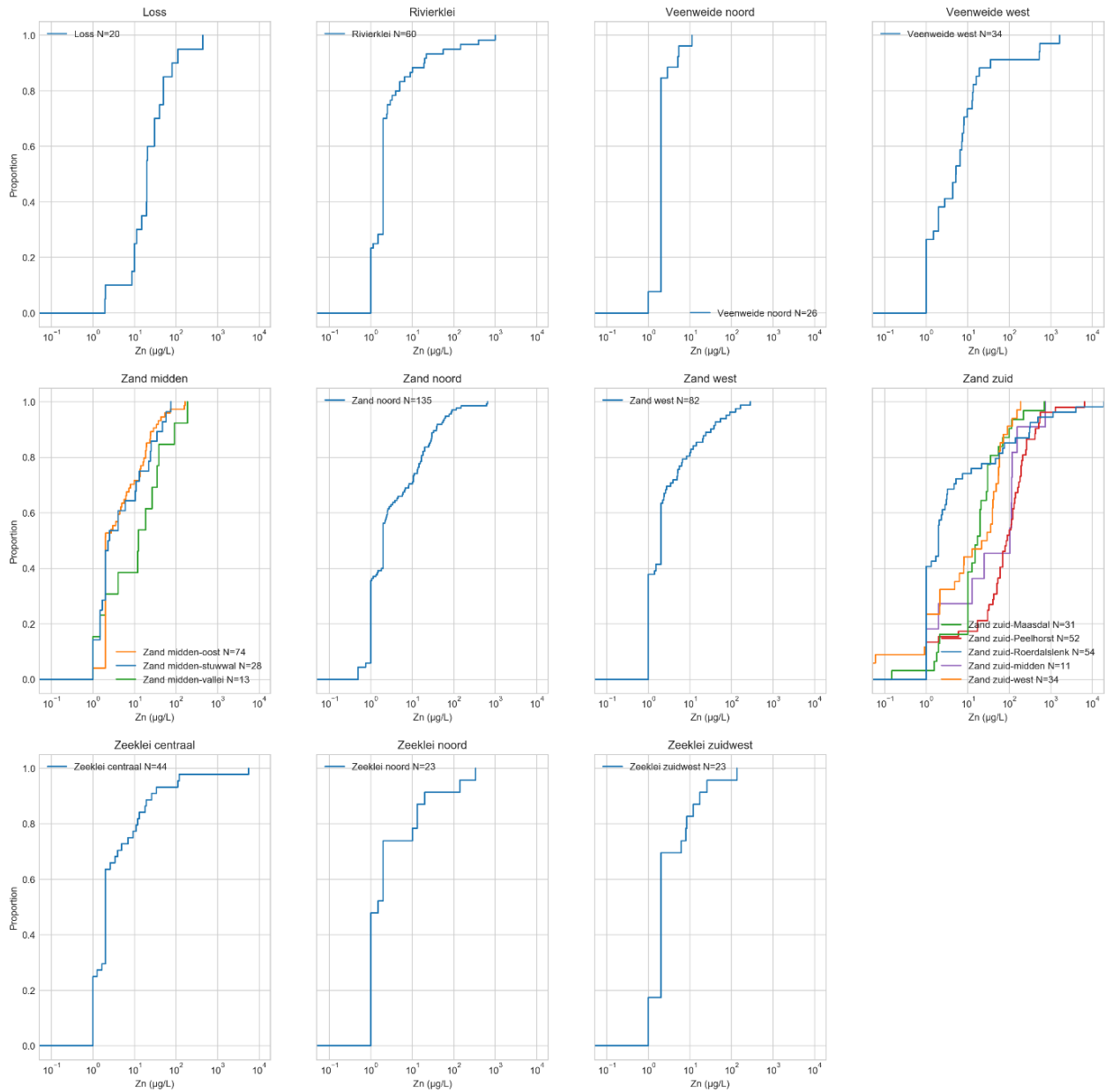
Cumulative frequentie verdeling voor Se (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Vanadium (V)



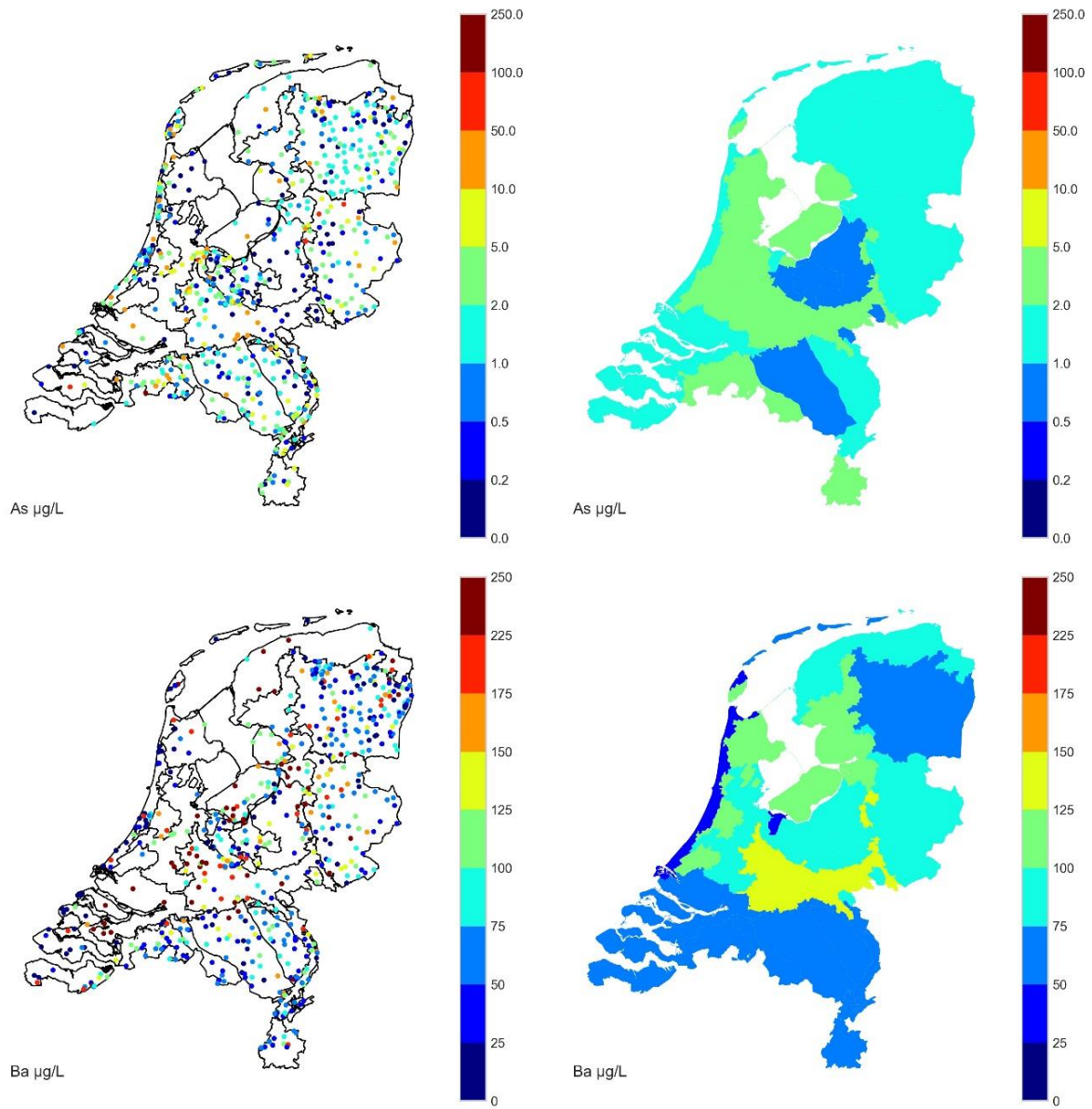
Cumulatieve frequentie verdeling voor V (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

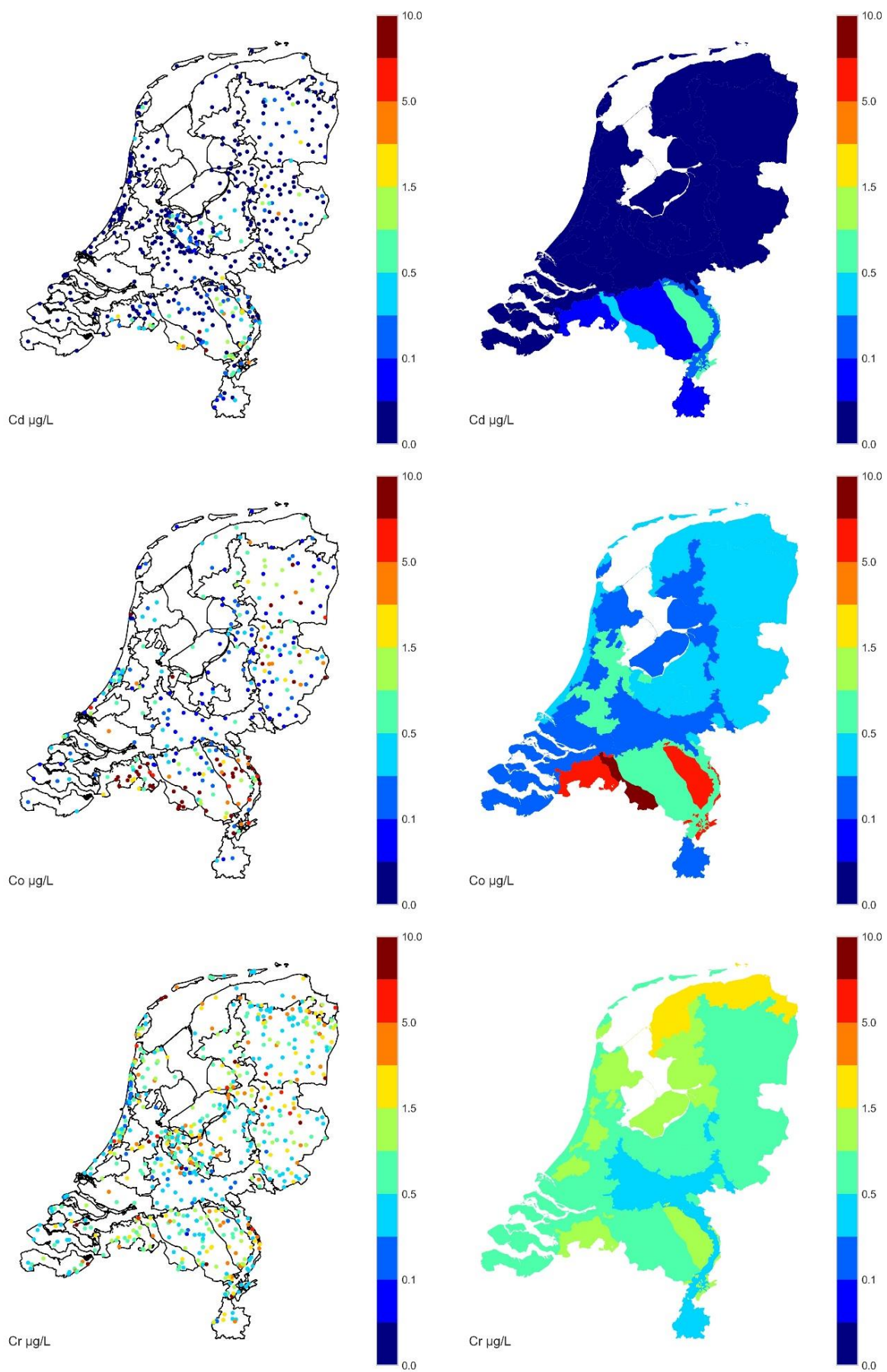
Zink (Zn)

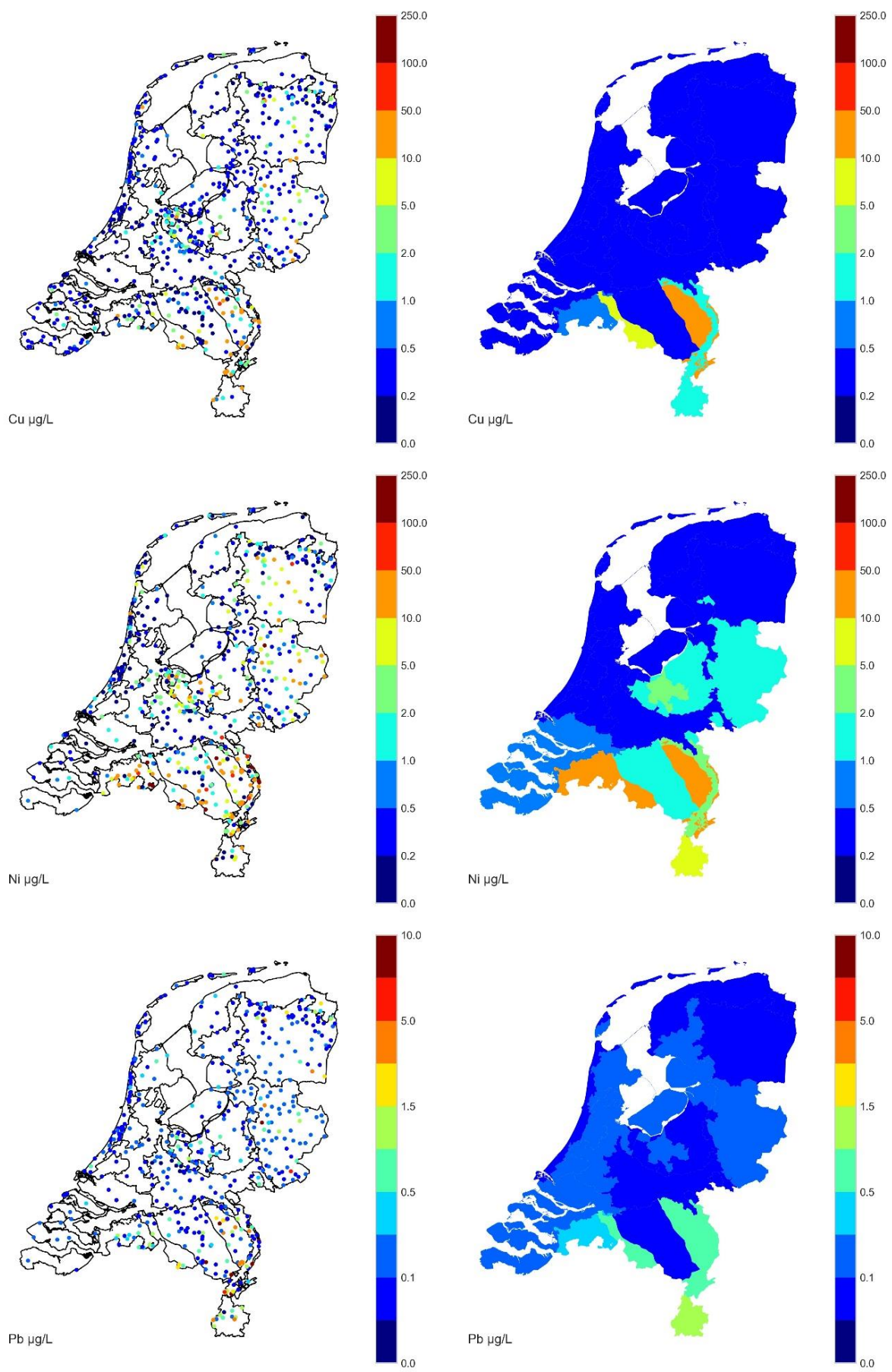


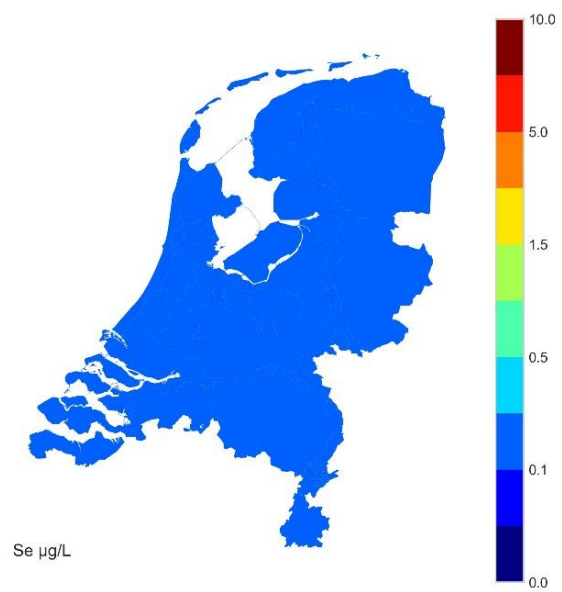
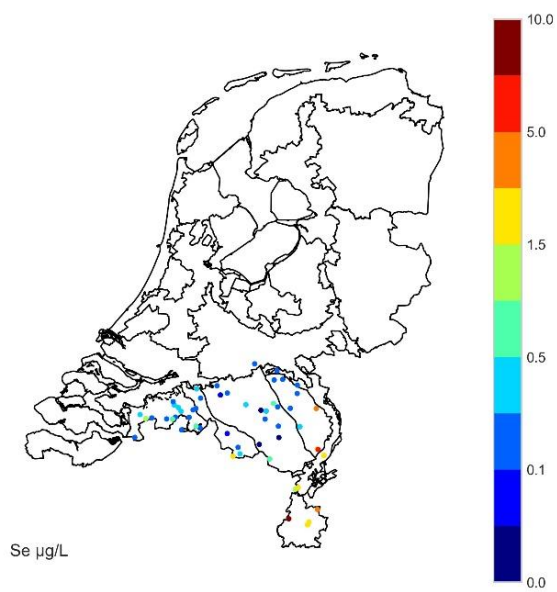
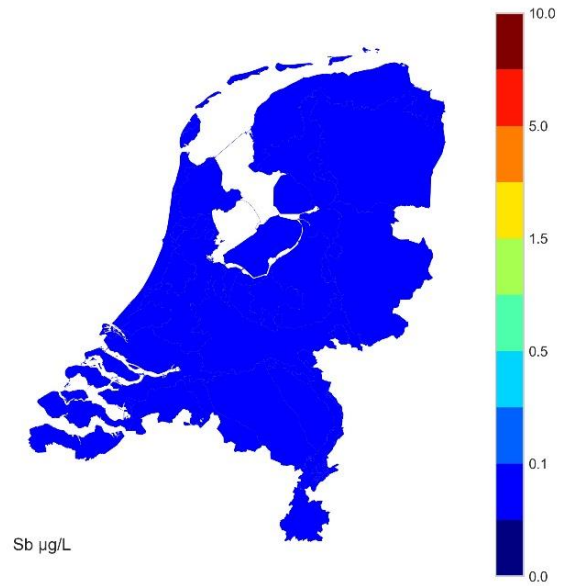
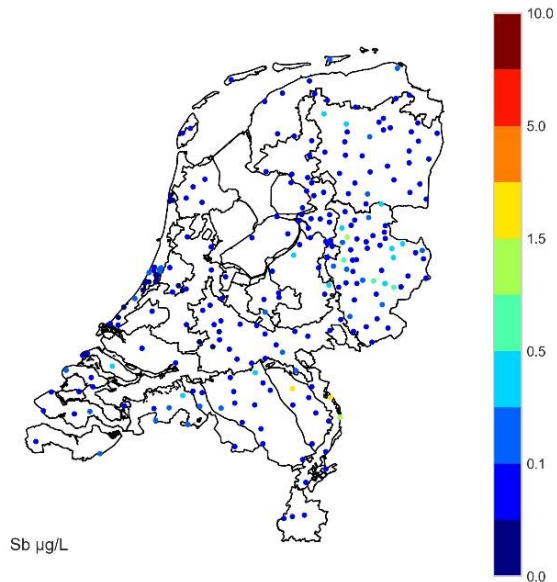
Cumulatieve frequentie verdeling voor Zn (< 10.0 m beneden GLG), per LMM-regio, uitgesplitst naar LMM-plusregio.

Bijlage 6 Grondwaterkwaliteitskaarten

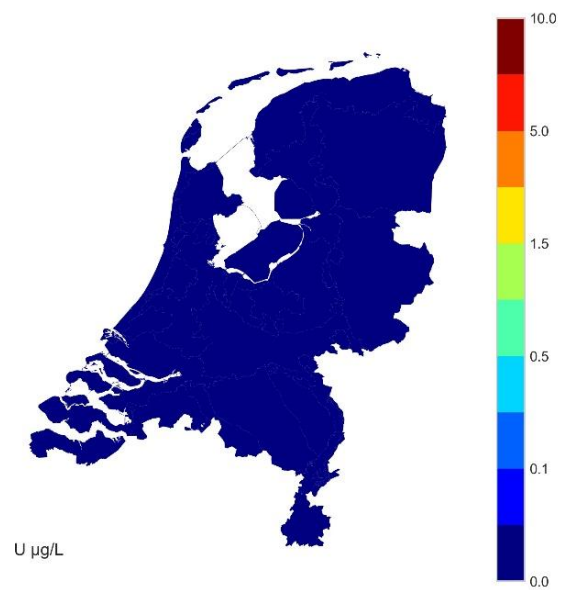


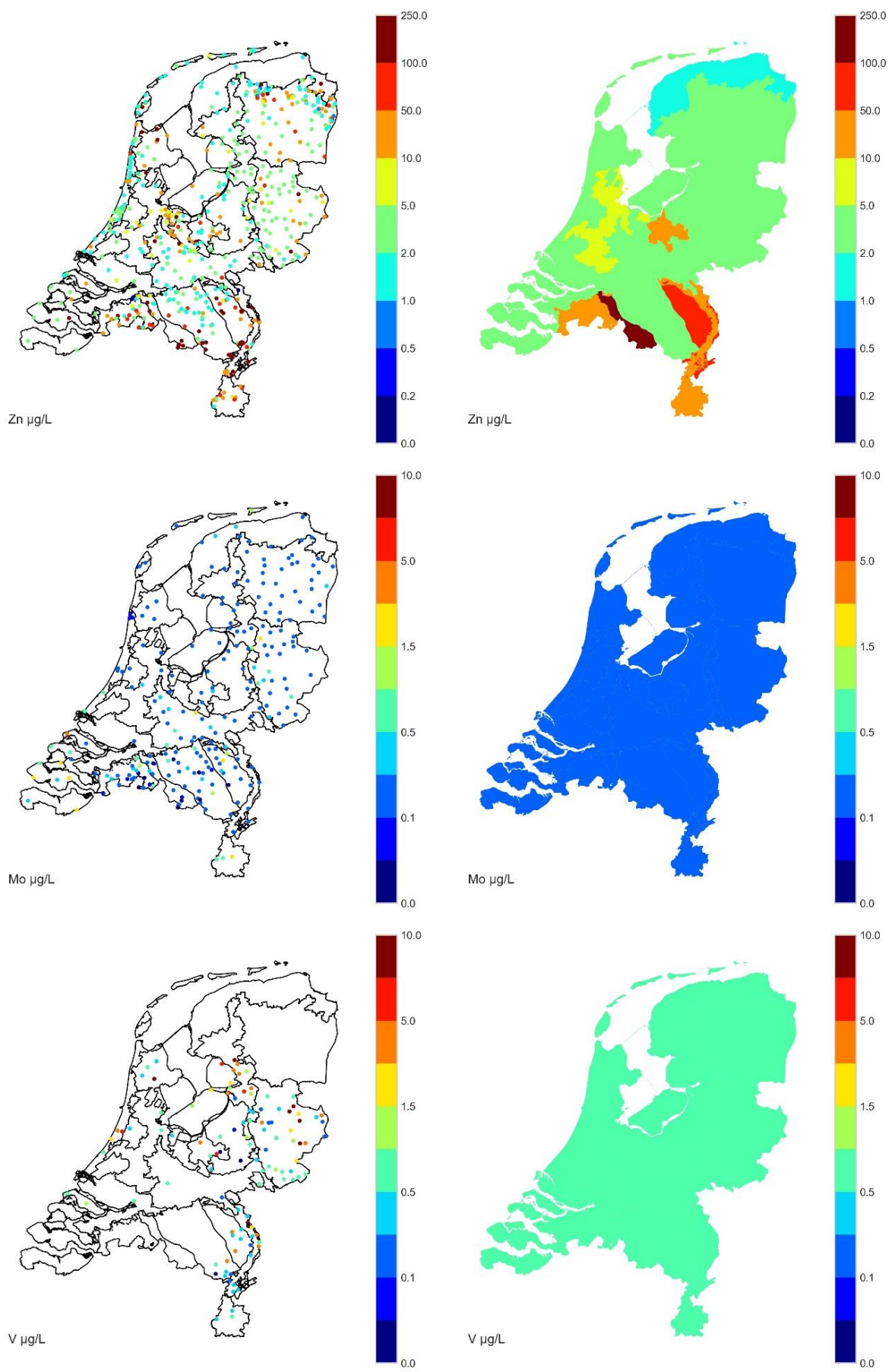






Geen metingen in datasets

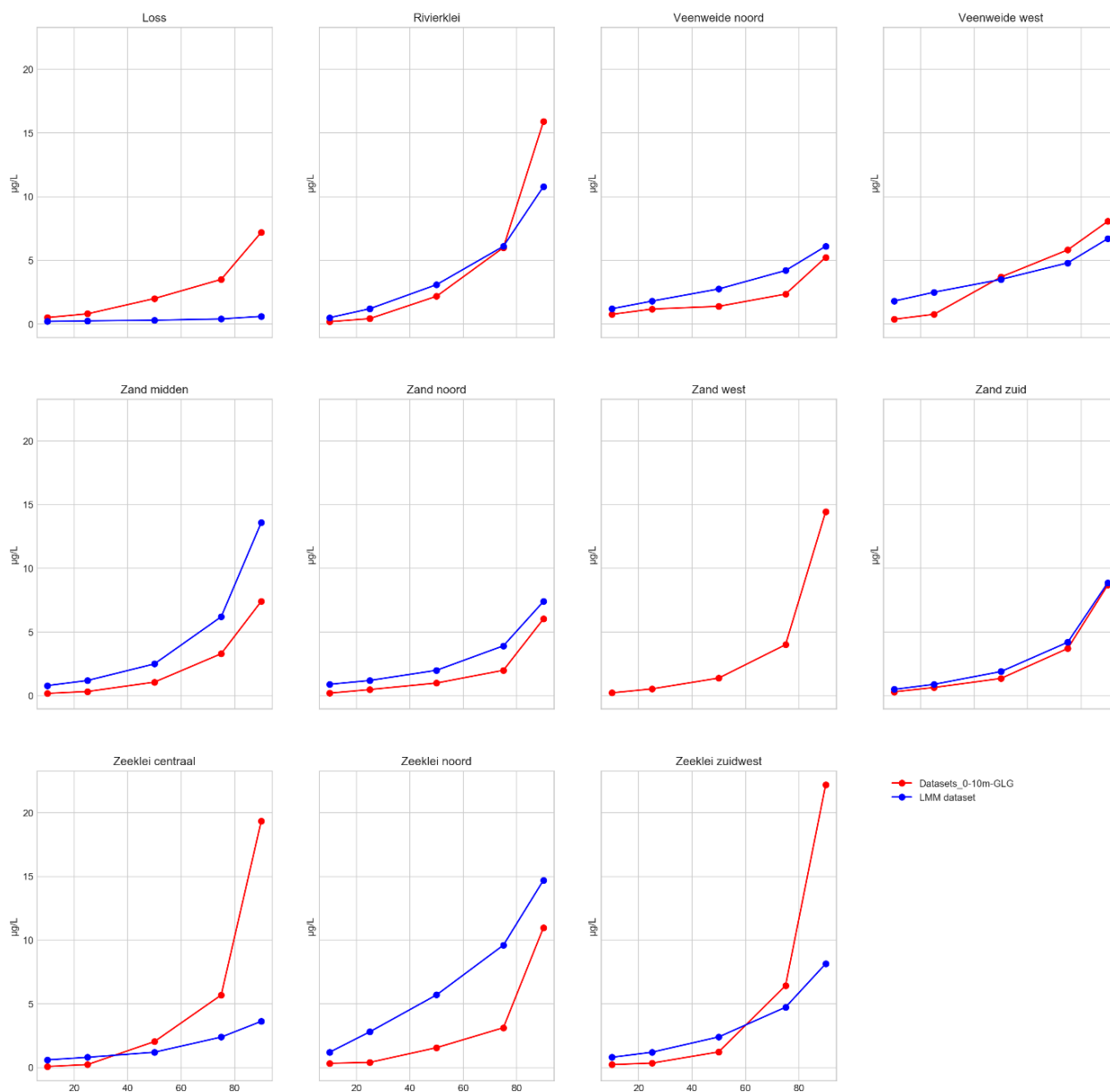




Bijlage 7 Validatie Grondwaterkwaliteitskaarten met LMM-data

Arseen

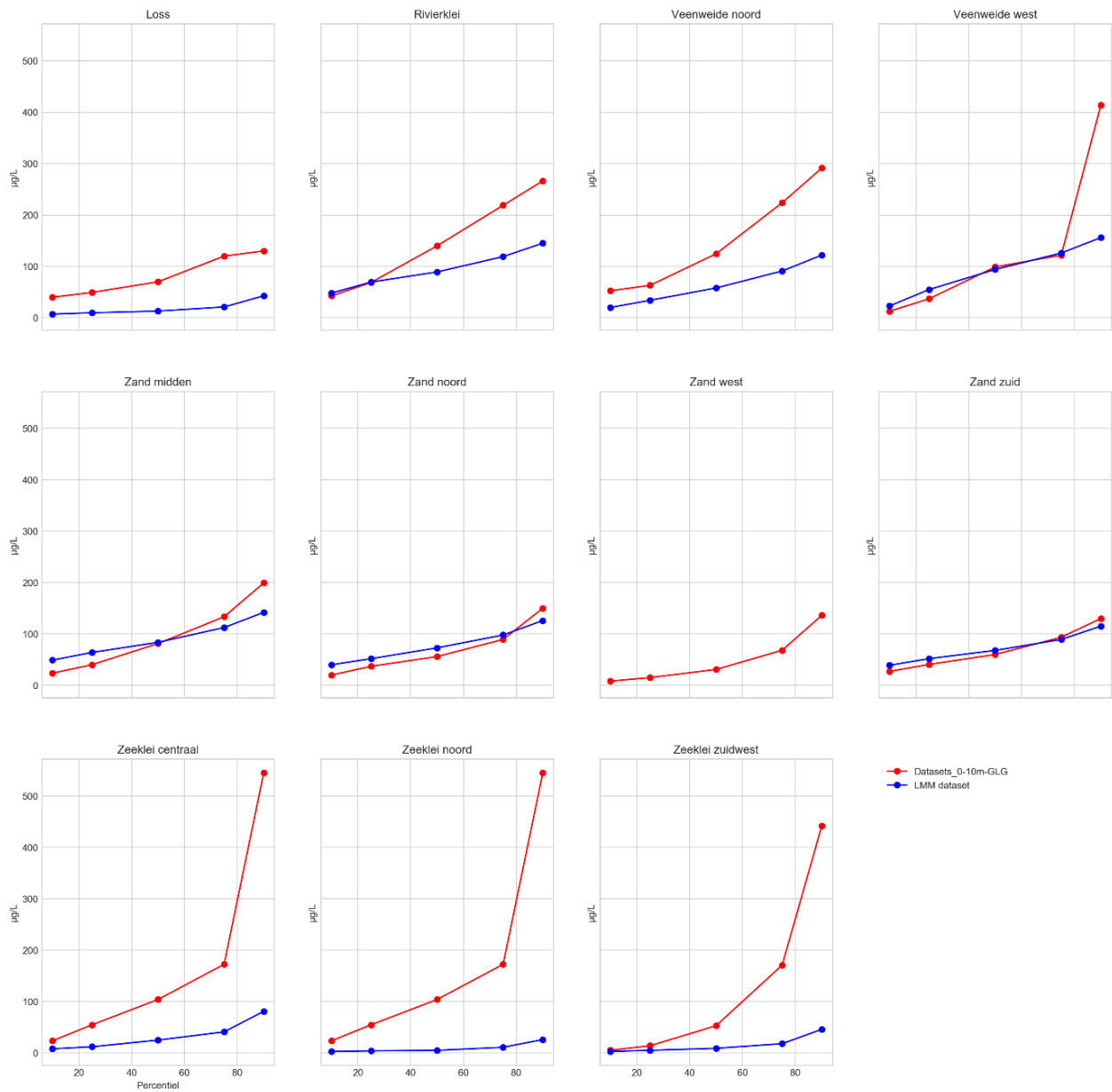
As



Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor As per LMMplus-regio.

Barium

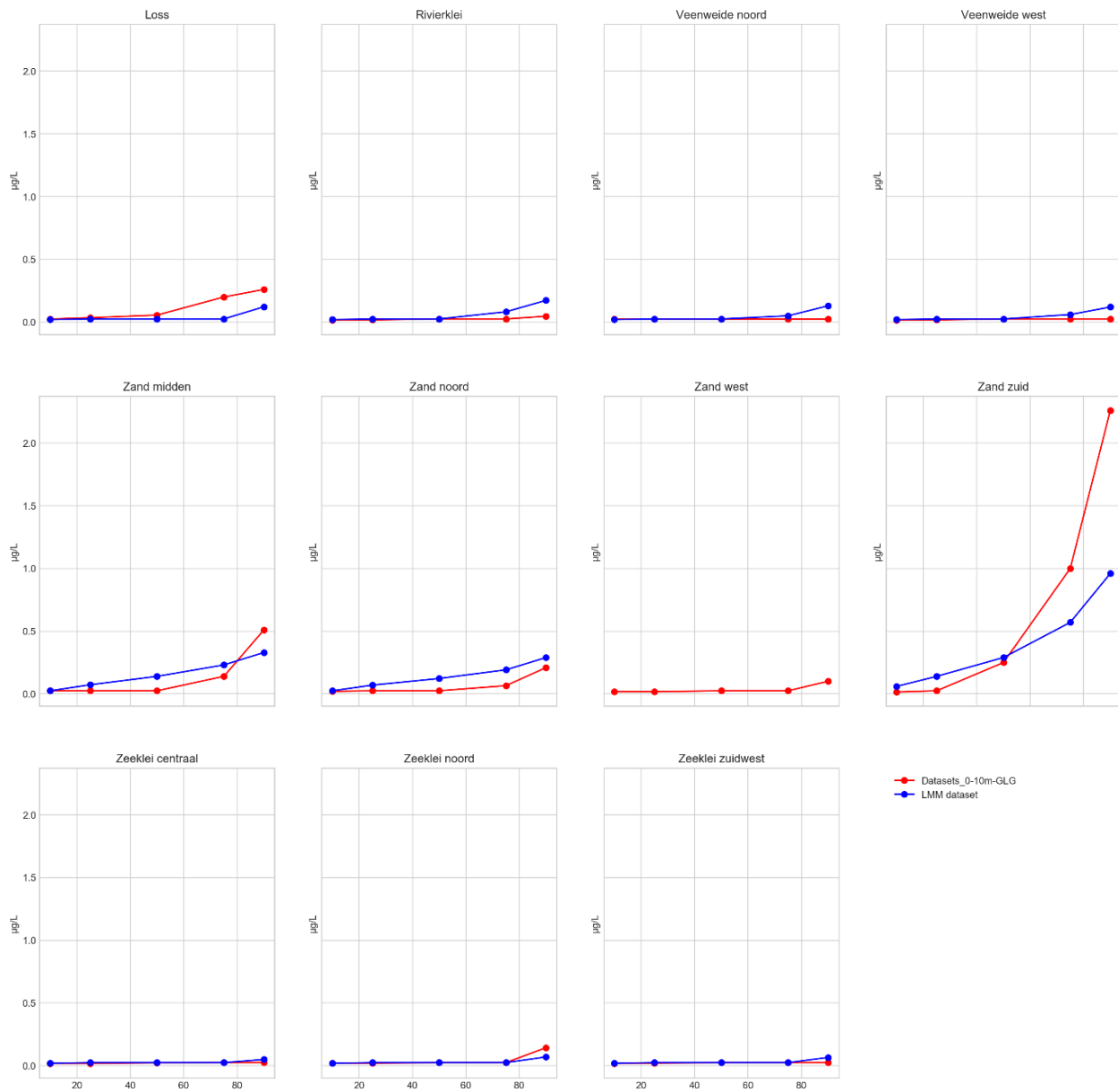
Ba



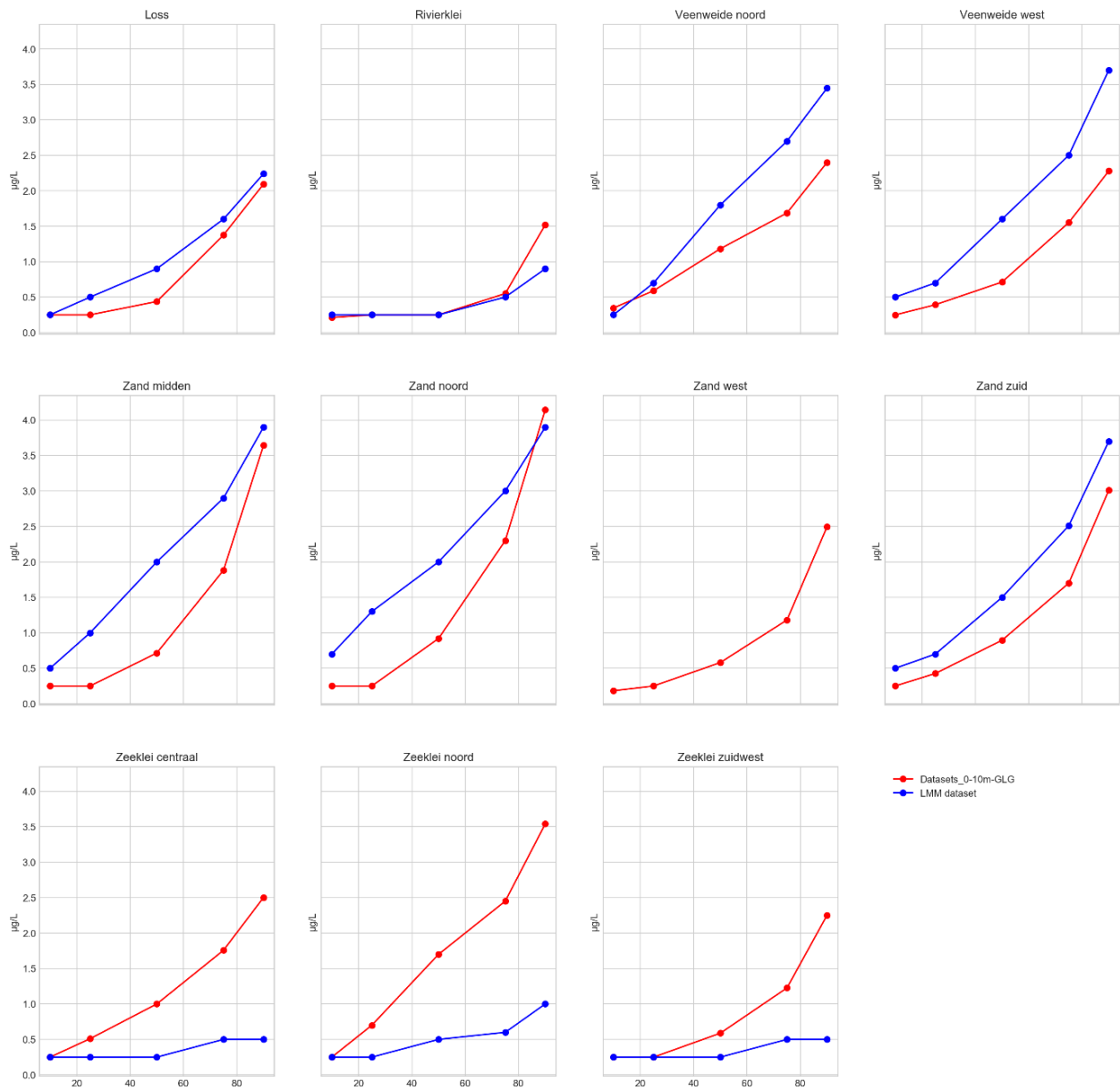
Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Ba per LMMplus-regio.

Cadmium

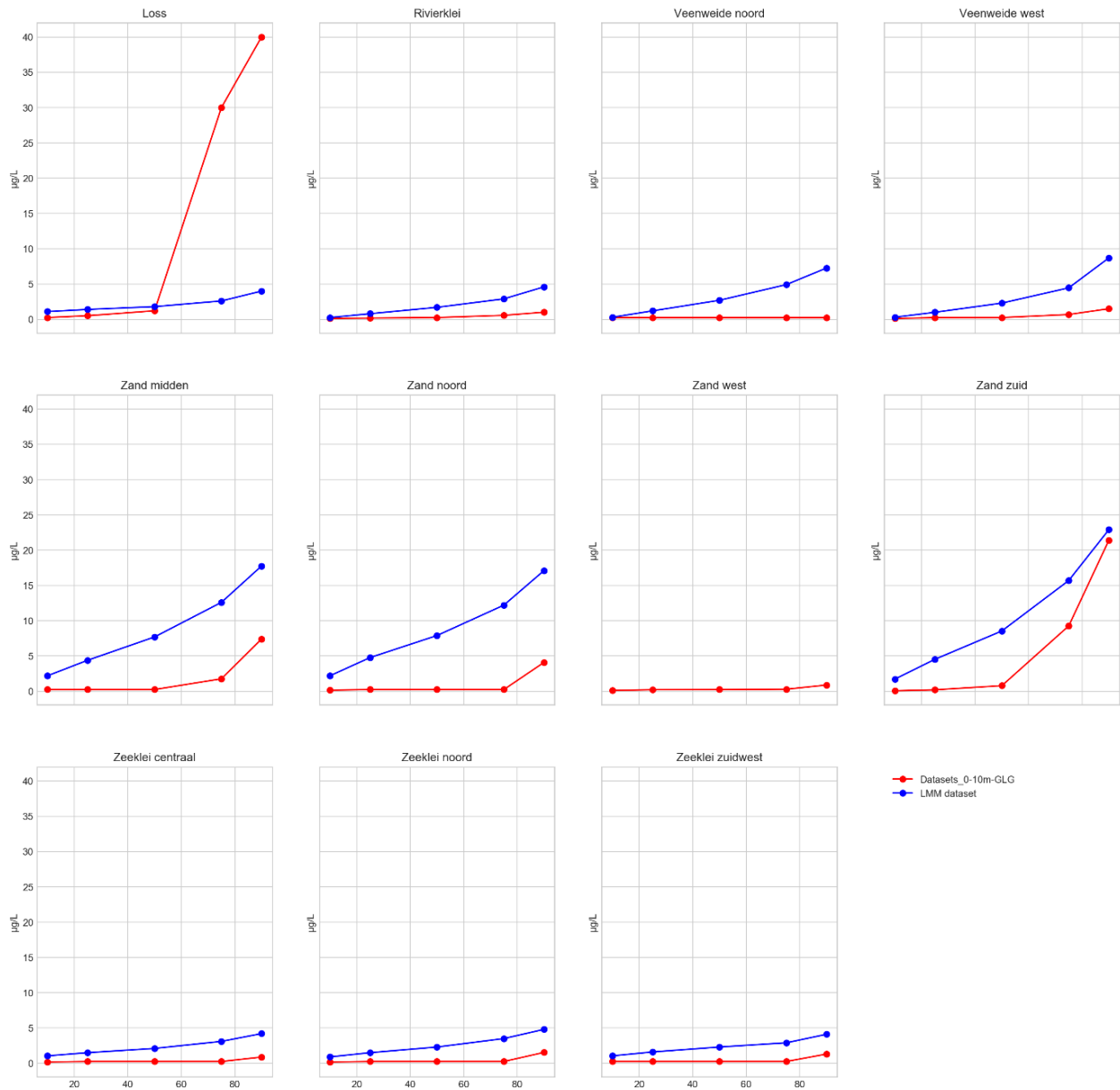
Cd



Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Cd per LMMplus-regio.



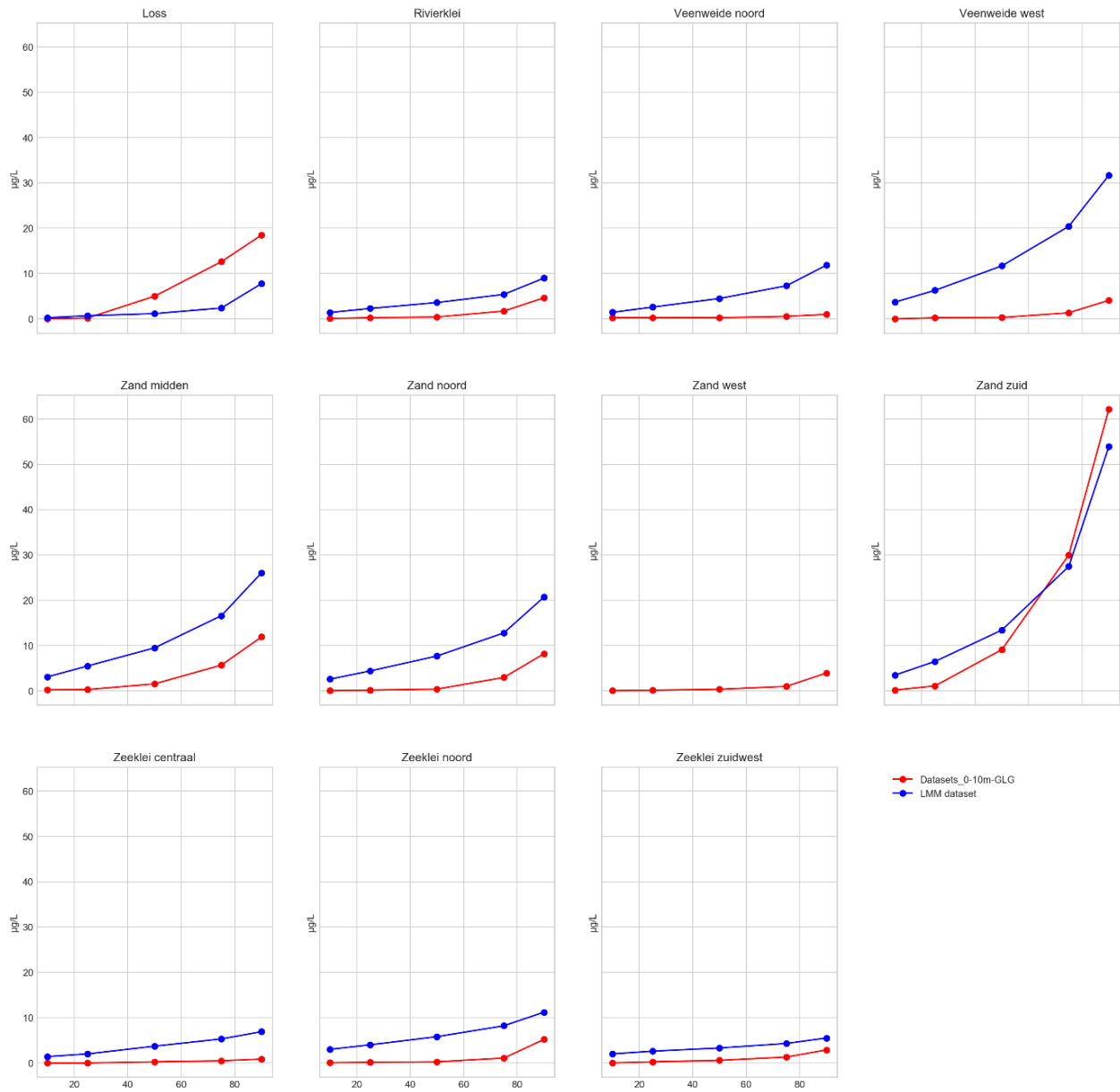
Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Cr per LMMplus-regio.



Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Cu per LMMplus-regio.

Nikkel

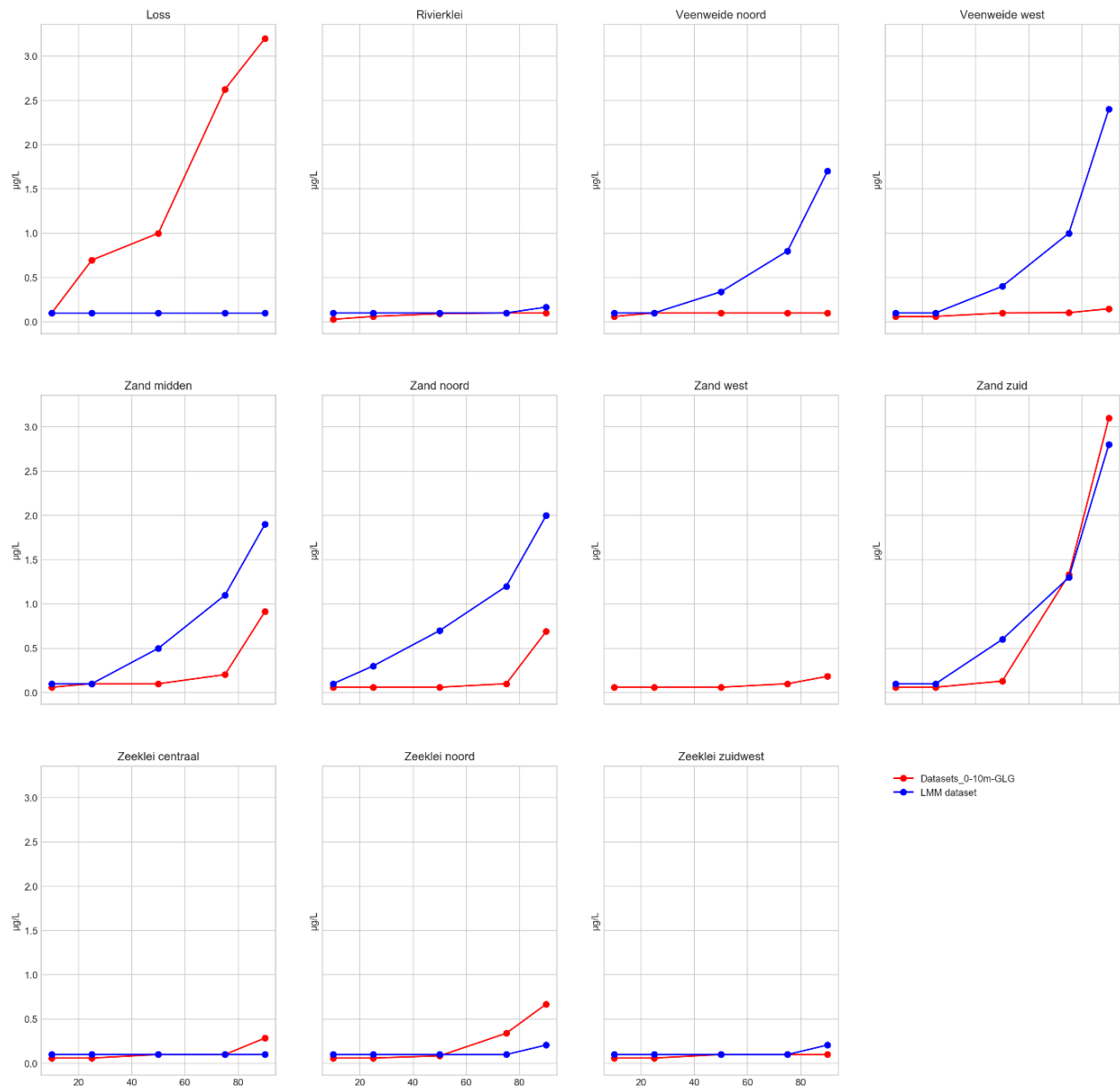
Ni



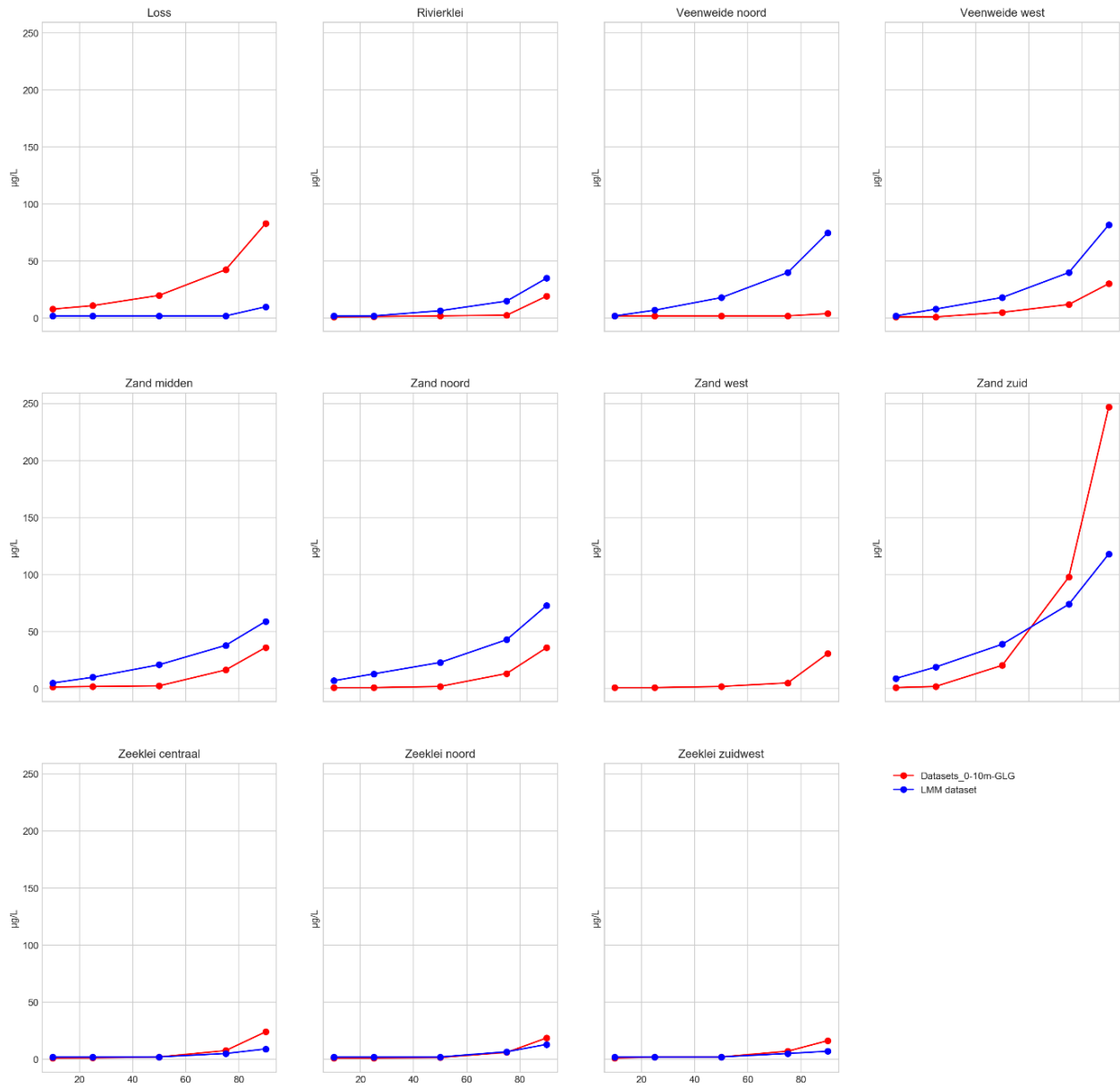
Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Ni per LMMplus-regio.

Lood

Pb



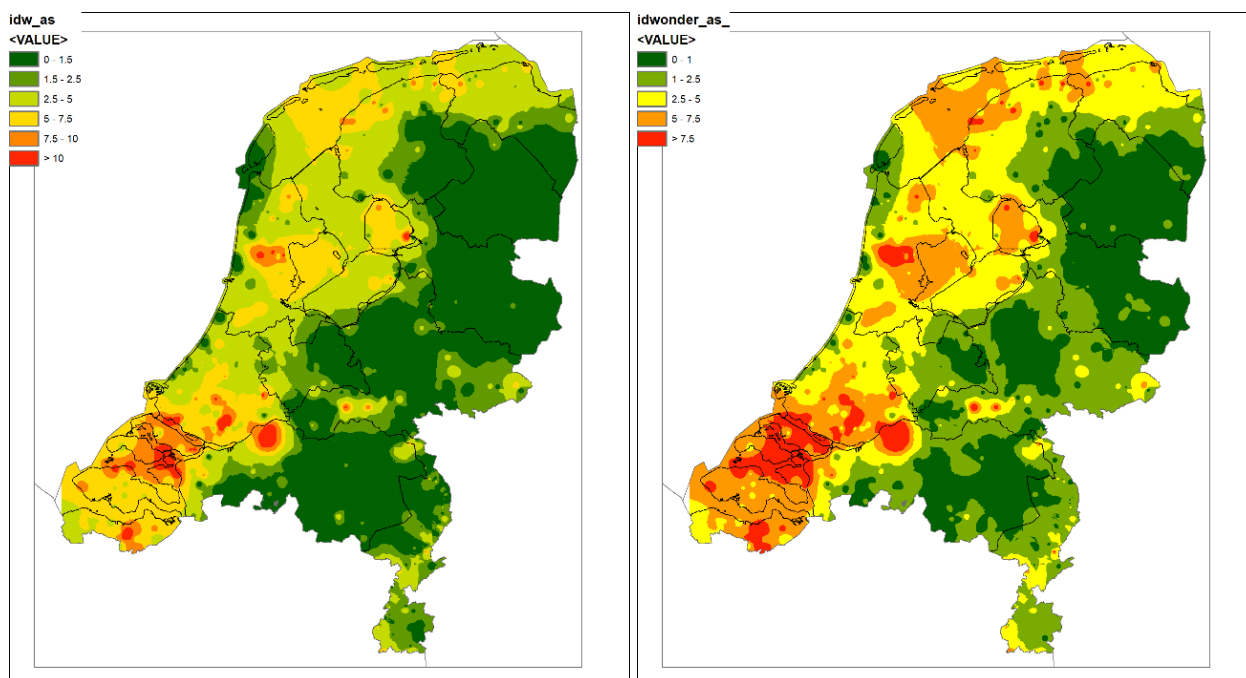
Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Pb per LMMplus-regio.



Percentielen van de in de grondwaterkwaliteitsdatabase opgenomen metingen in het bovenste grondwater (rood) en van de LMM metingen (blauw) voor Zn per LMMplus-regio.

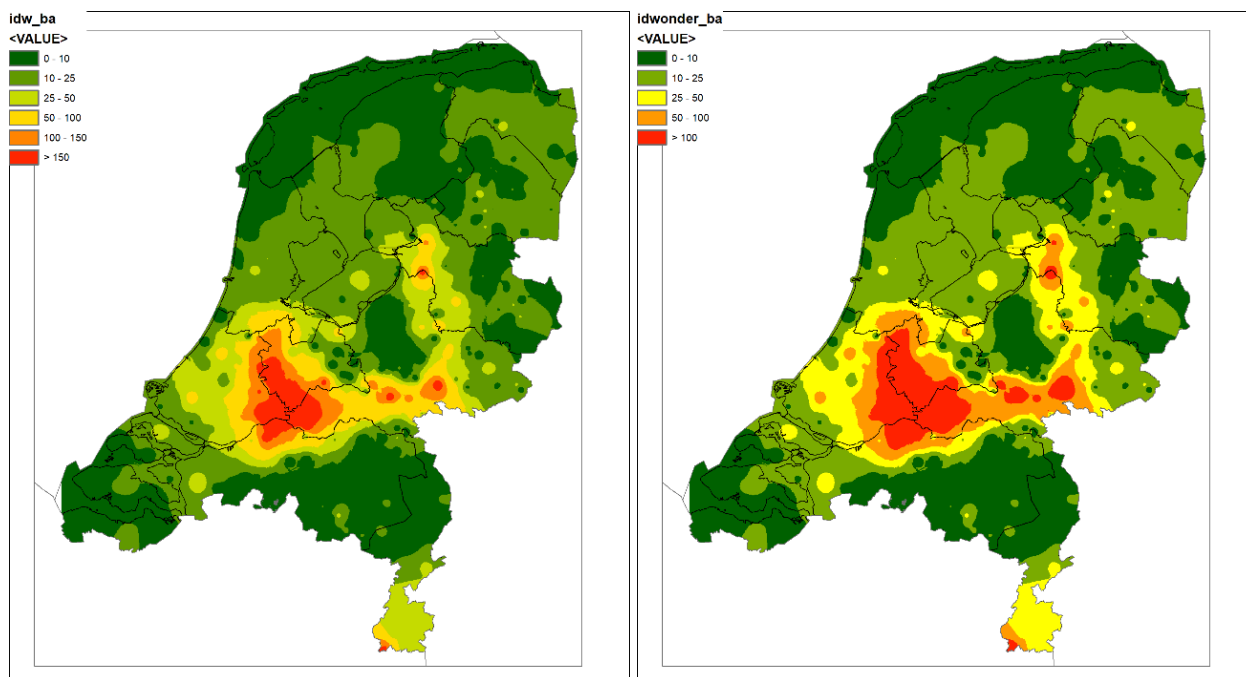
Bijlage 8 Landelijke beelden van de Metaalgehalten Bodem

Arseen (as)



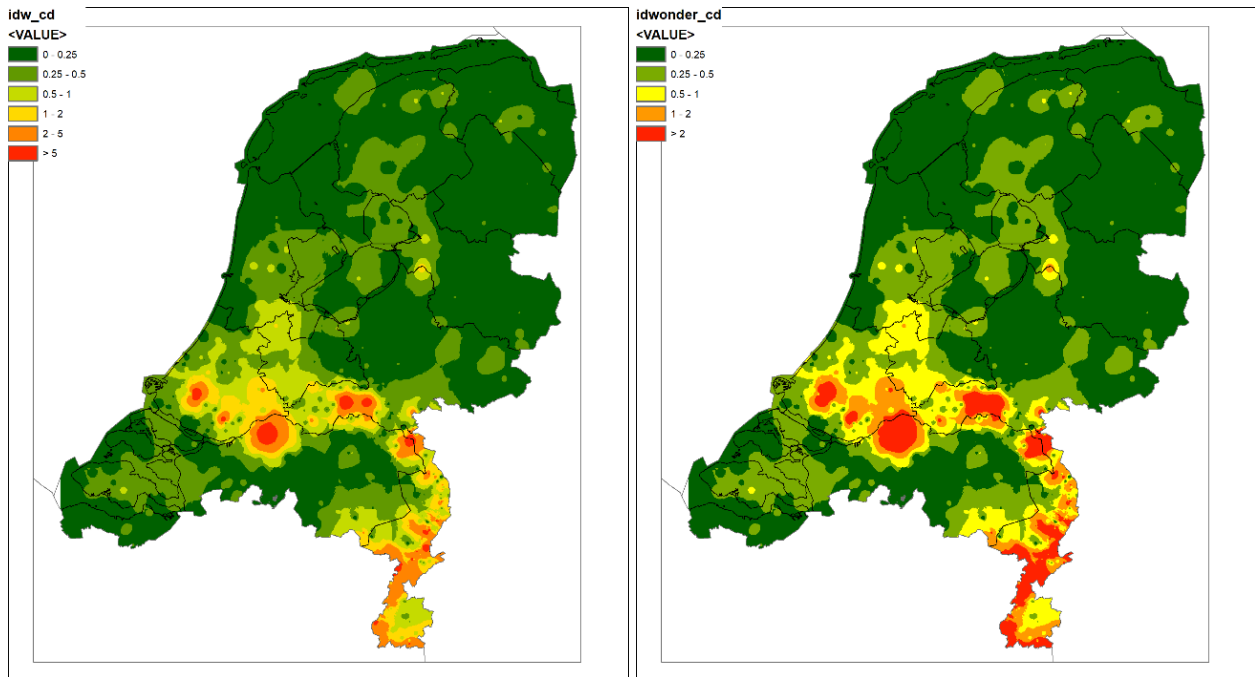
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Barium (Ba)



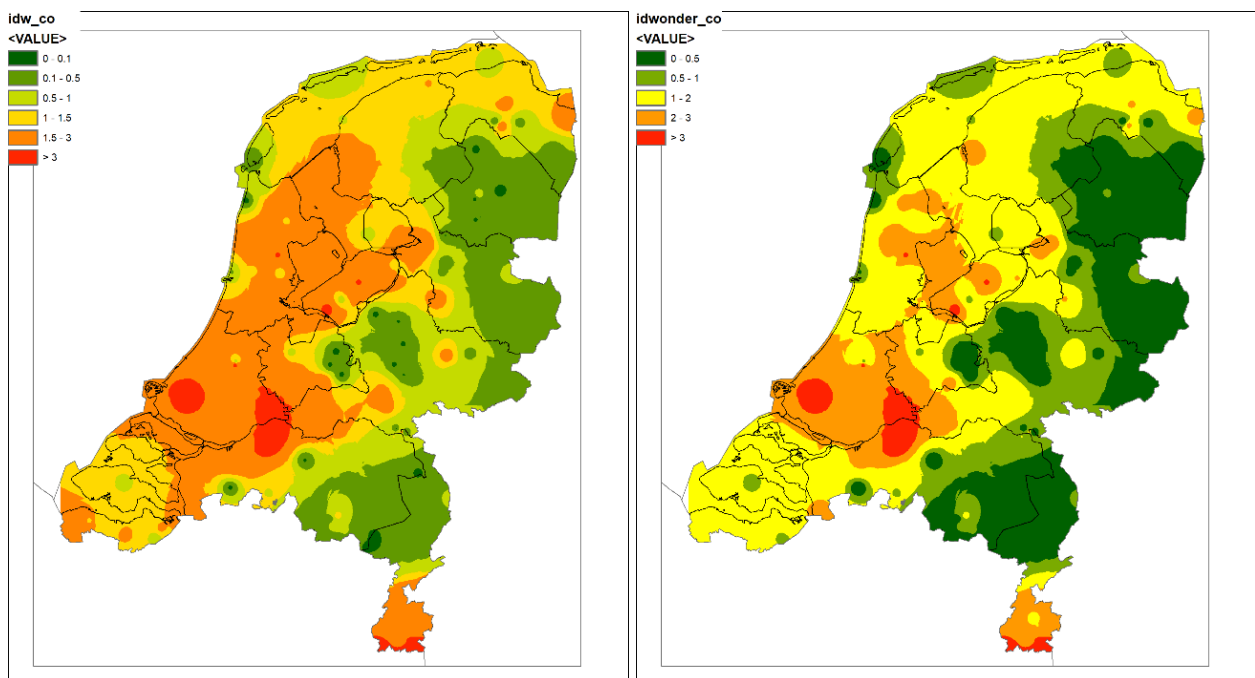
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Cadmium (Cd)



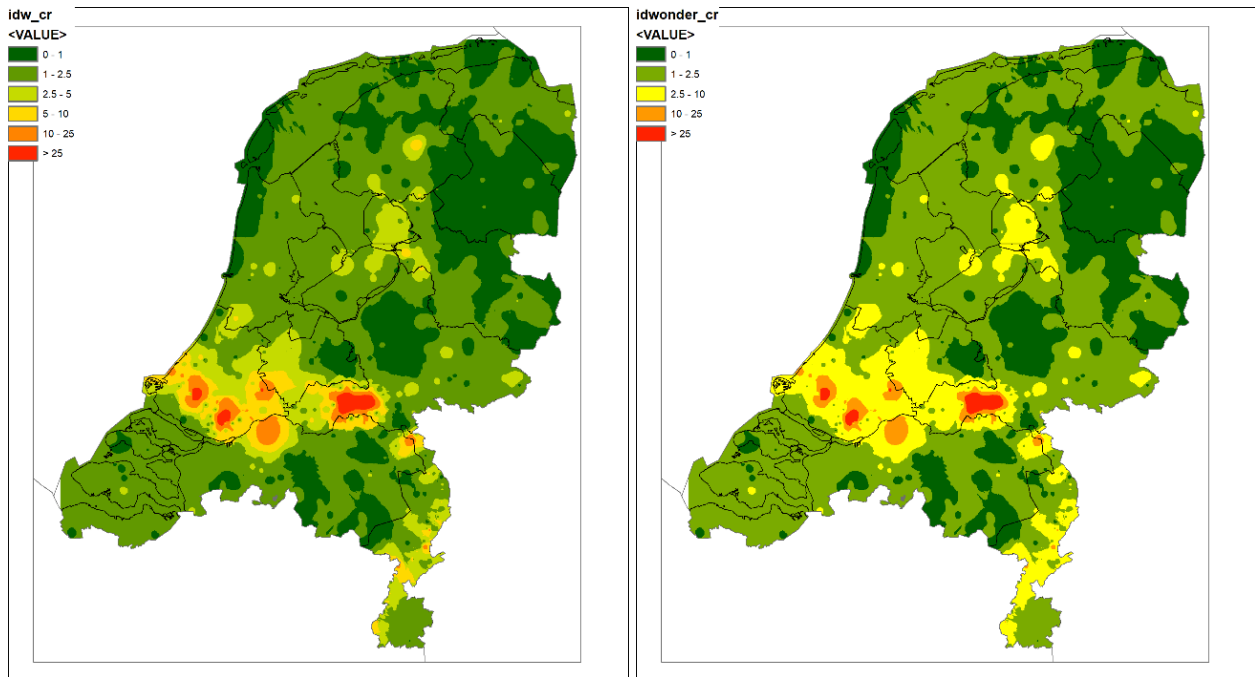
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Kobalt (Co)



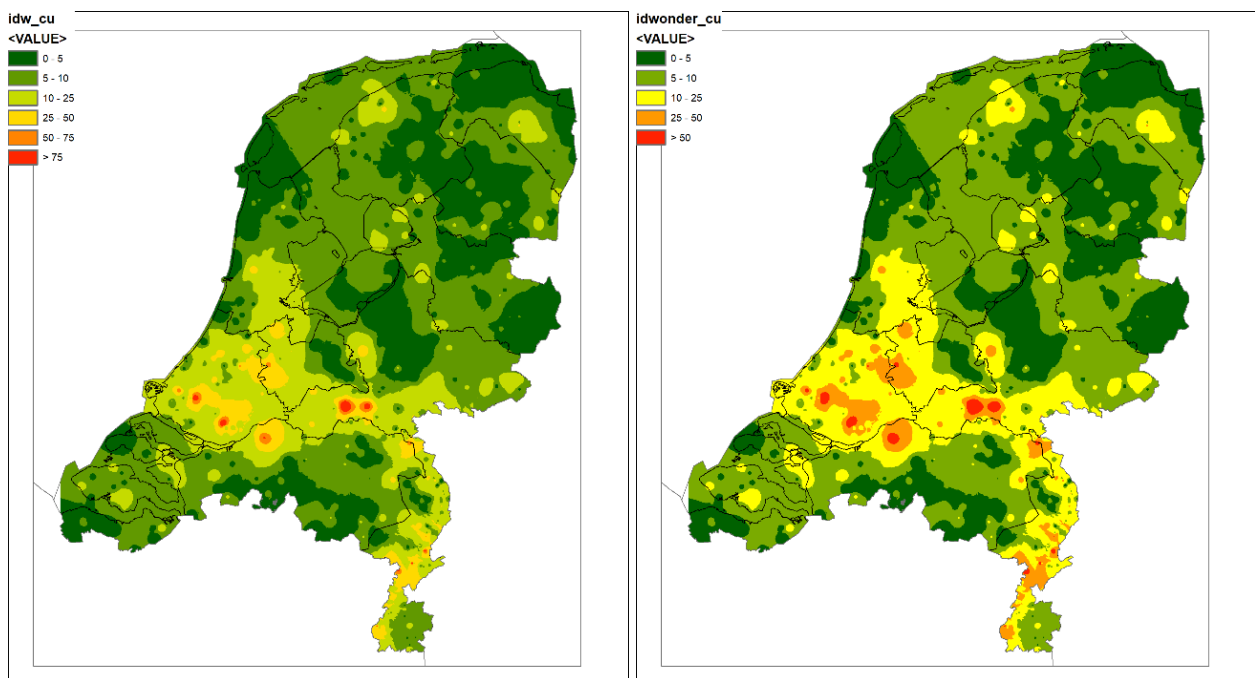
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Chroom (Cr)



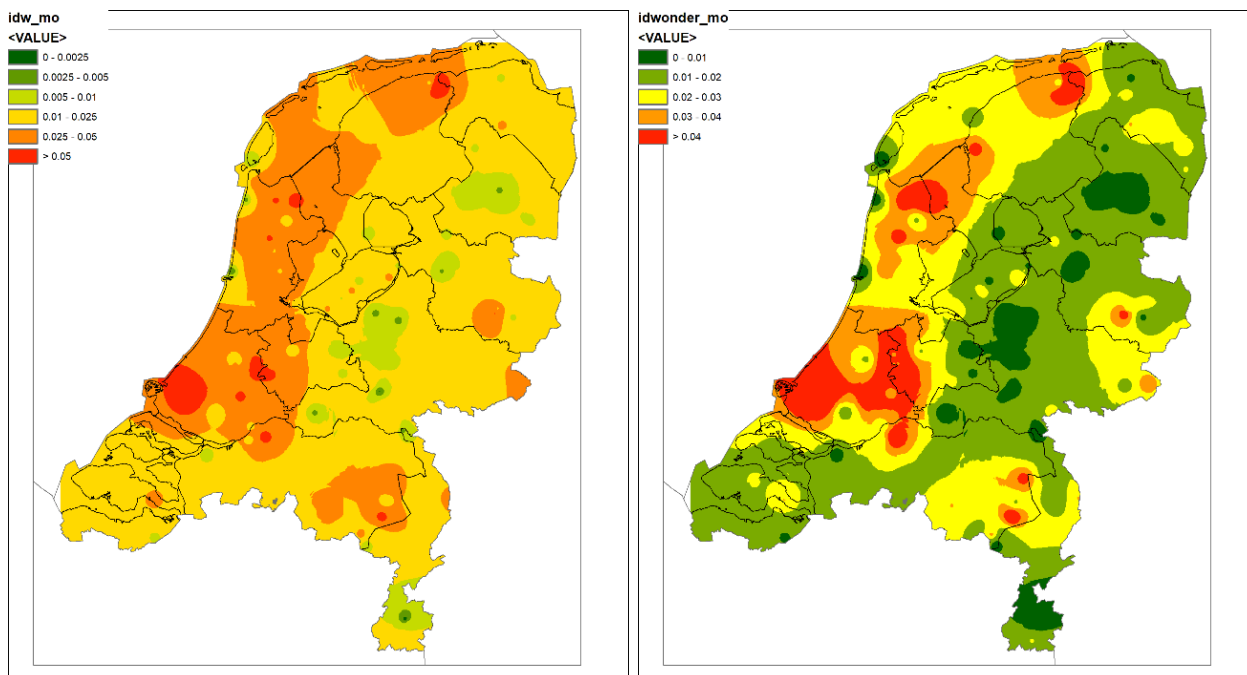
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Koper (Cu)



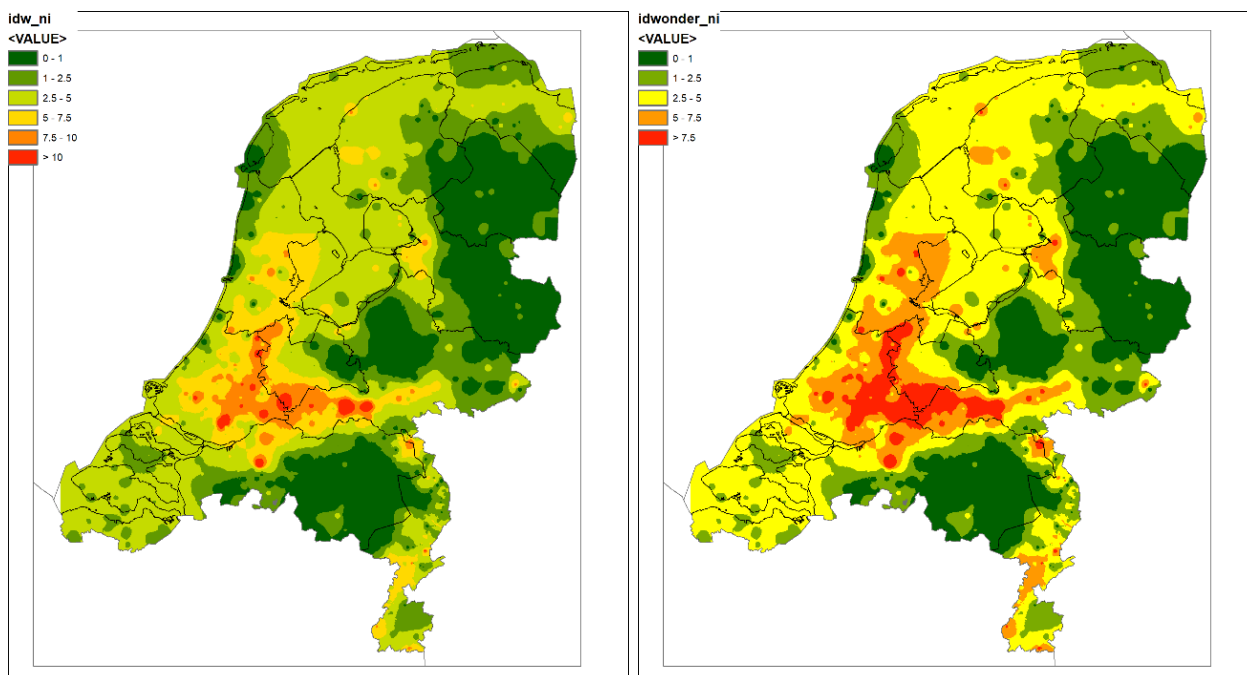
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Molybdeen (Mo)



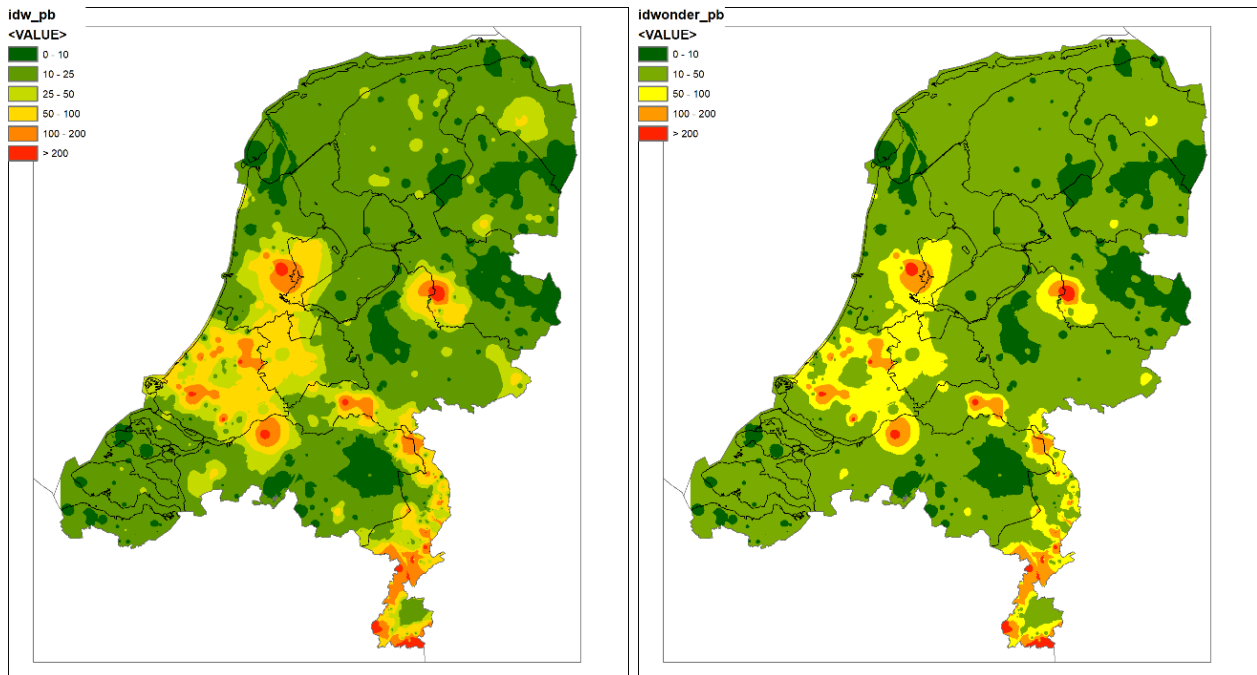
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Nikkel (Ni)



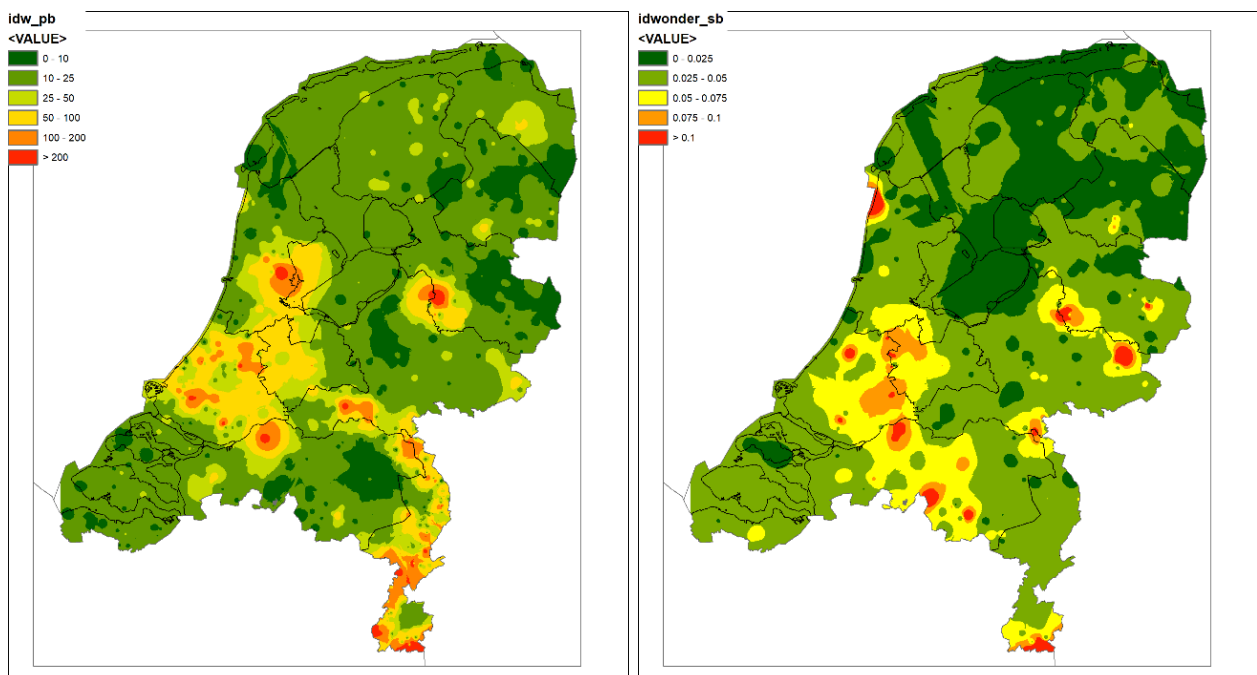
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Lood (Pb)



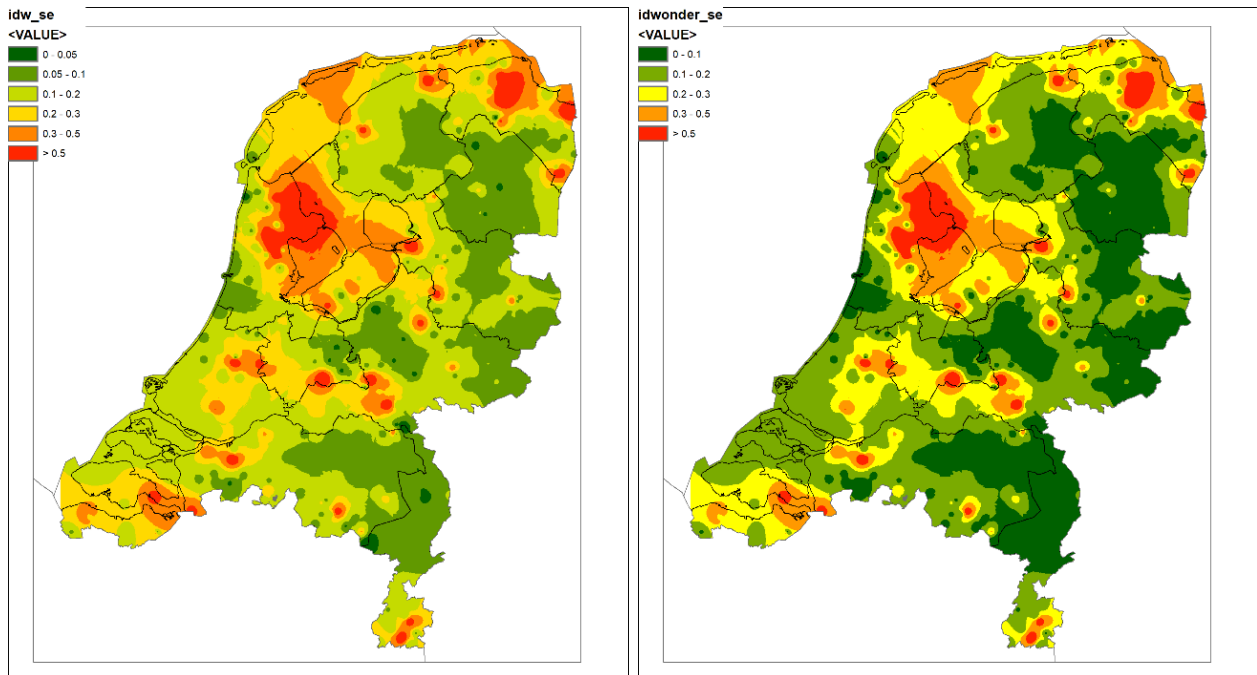
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Antimoon (Sb)



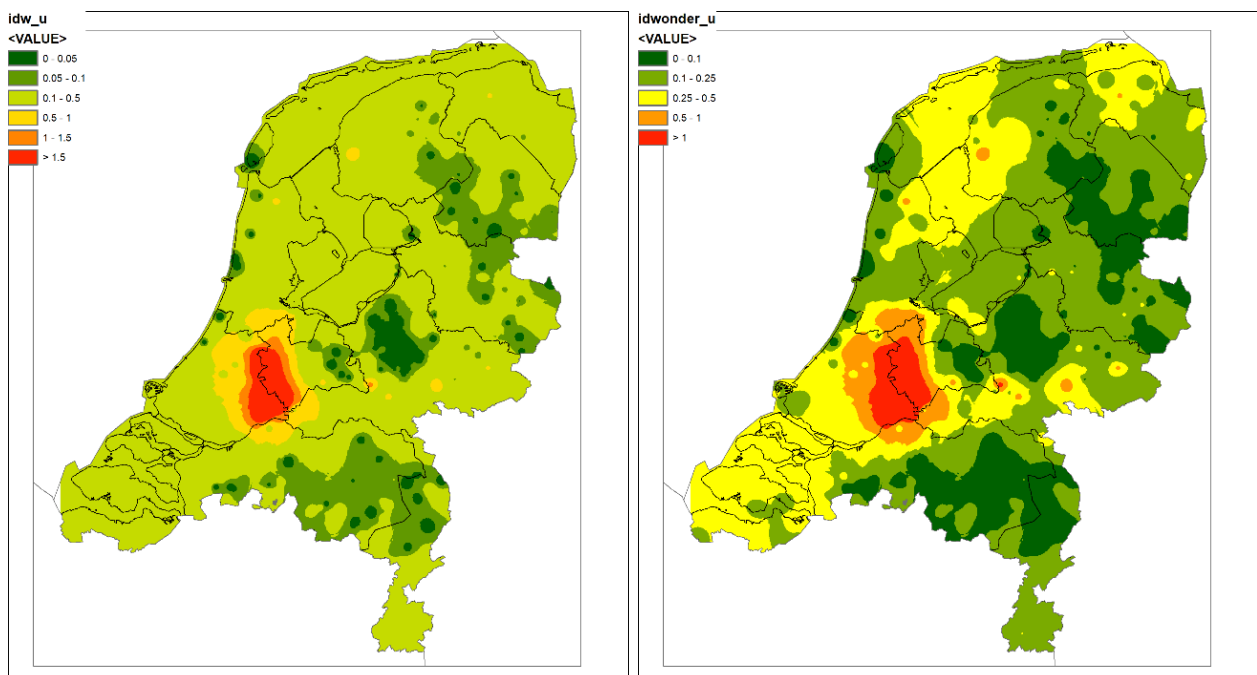
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Seleen (Se)



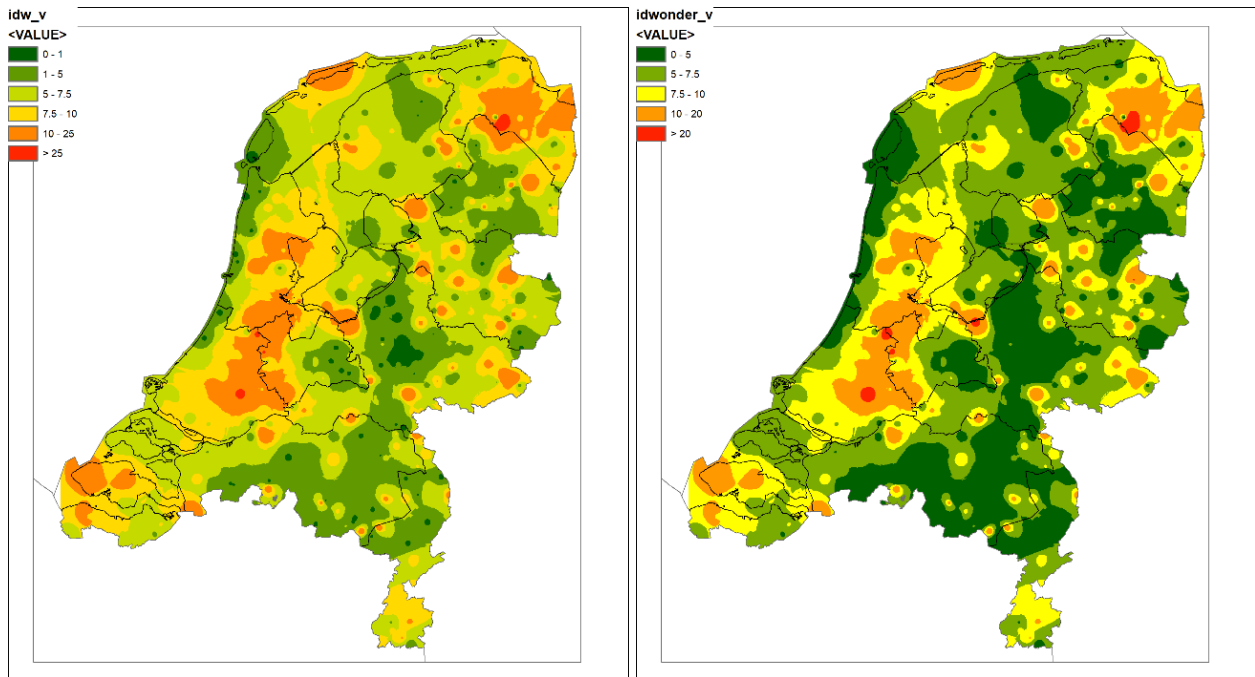
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Uranium (U)



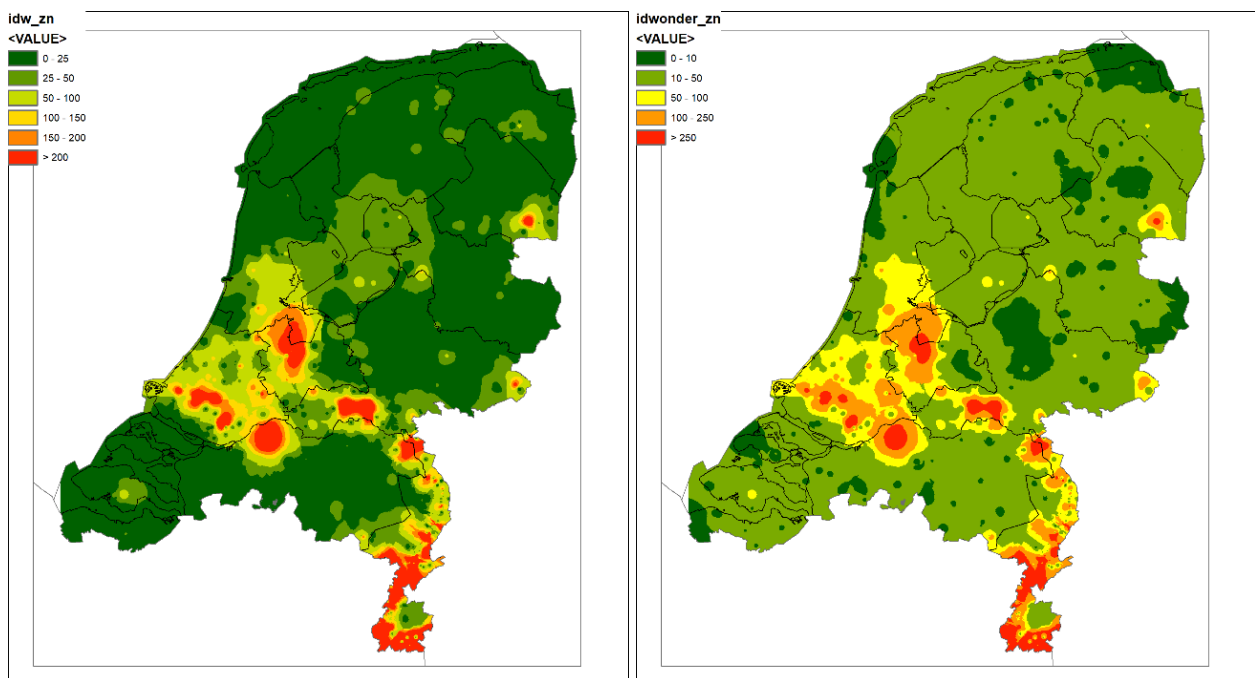
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Vanadium (V)



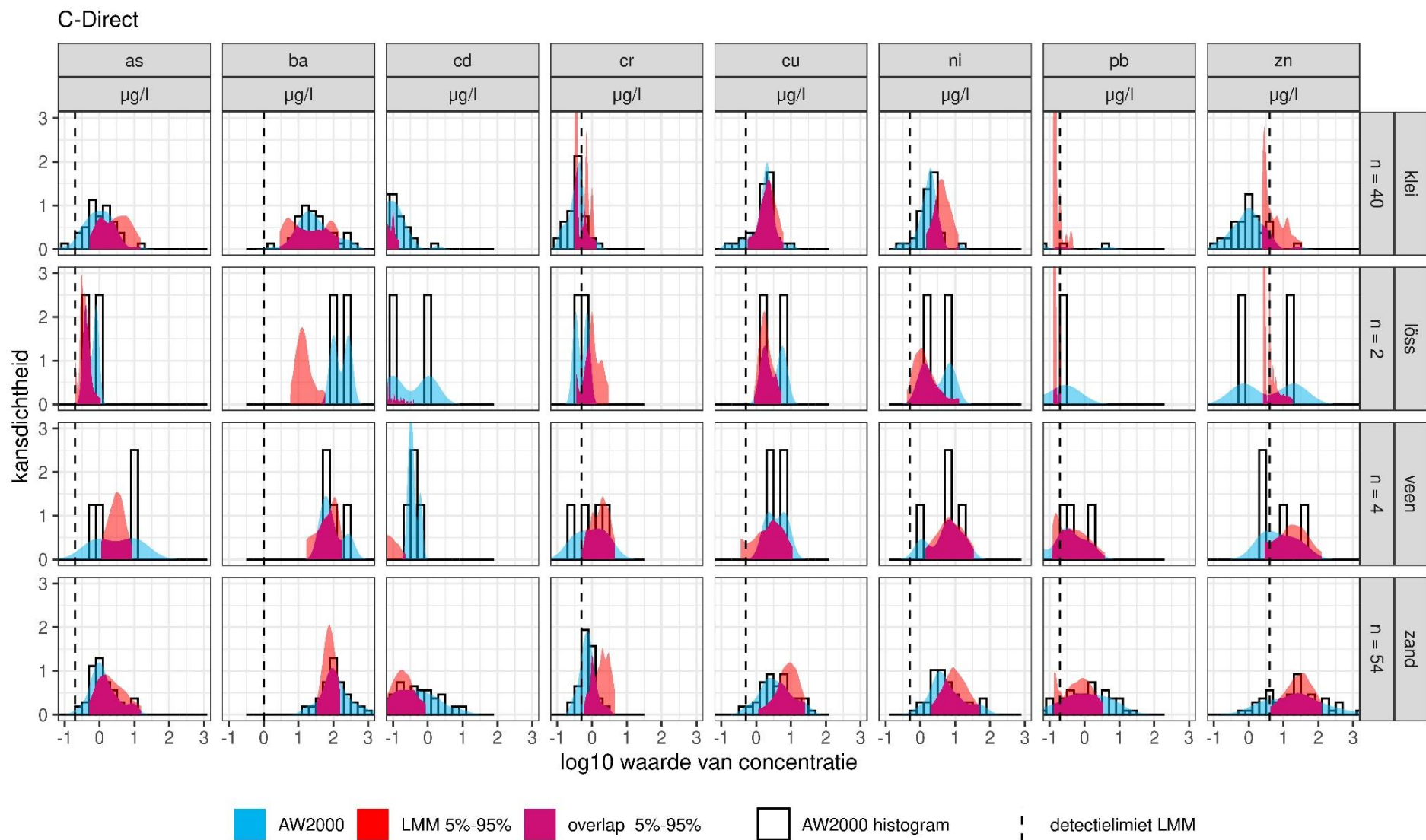
Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Zink (Zn)

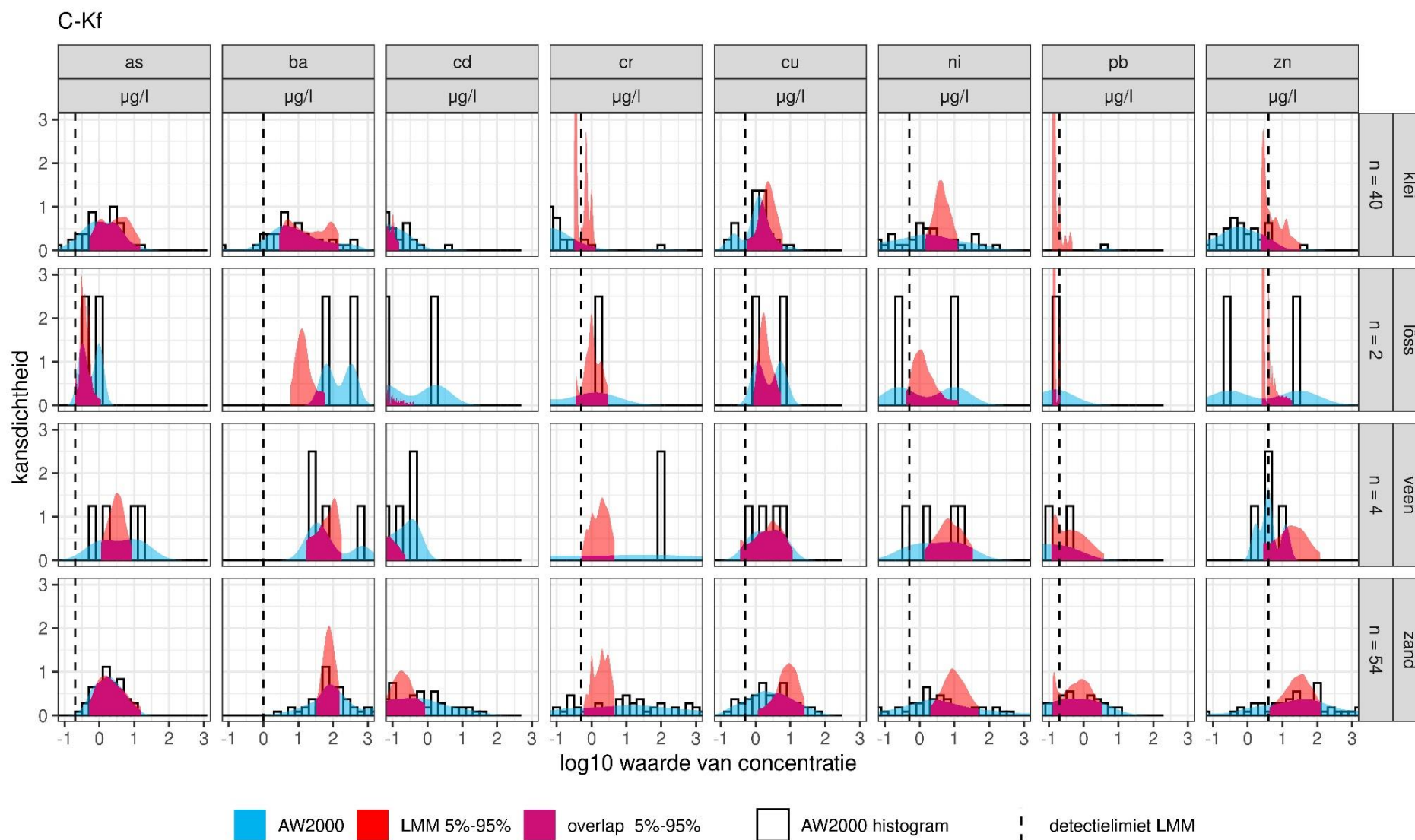


Links metaalgehalten 0-20 cm-mv, rechts metaalgehalten 80-120 cm-mv.

Bijlage 9 Validatie LMM-regio's



Figuur B9 Concentratieverdelingen in het bovenste grondwater voor de hoofgrondsoortregio's berekend met het aangepaste Freundlich model landelijk (blauw), gemeten in het LMM (lichtrood) waarbij de overlap tussen de beide verdelingen purper kleurt. De histogrammen geven de concentratieverdeling van AW2000 en de gestippelde verticale lijn is de rapportagelimiet.

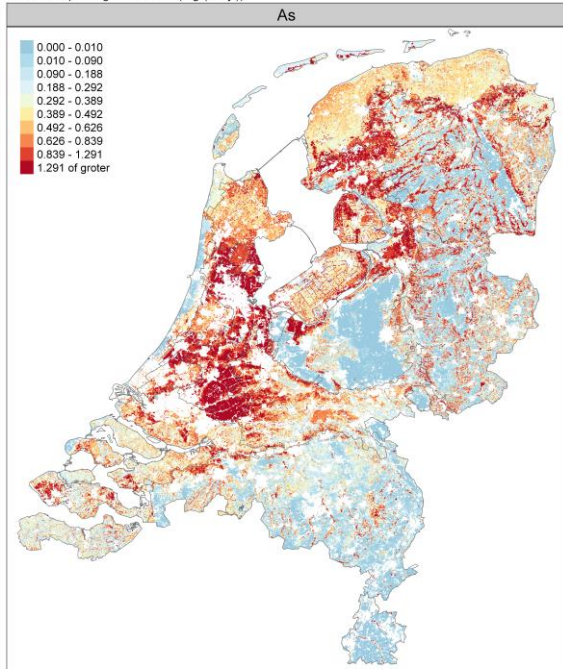


Figuur B9 Concentratieverdelingen in het bovenste grondwater voor de hoofgrondsoortregio's berekend met het klassieke Freundlich model landelijk (blauw), gemeten in het LMM (lichtrood) waarbij de overlap tussen de beide verdelingen purper kleurt. De histogrammen geven de concentratieverdeling van AW2000 en de gestippelde verticale lijn is de rapportagelimit.

Bijlage 10 Totale vracht en jaargemiddelde concentraties

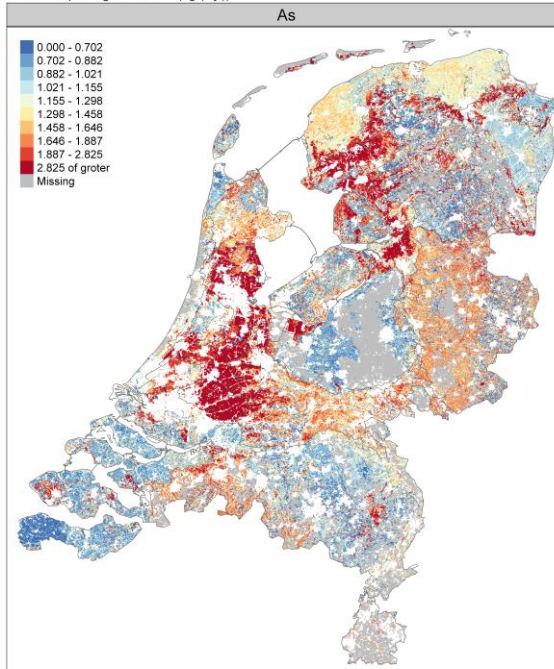
Arseen

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



Totale Jaarlijkse Vrucht (mg/m²)

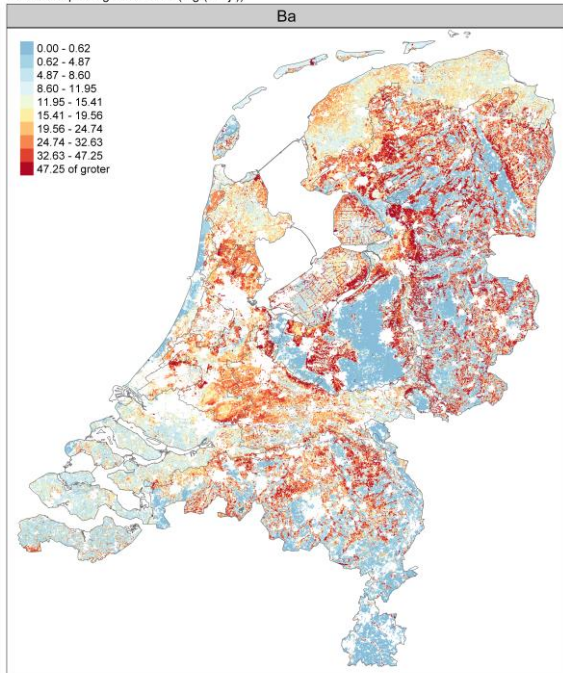
Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))



Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

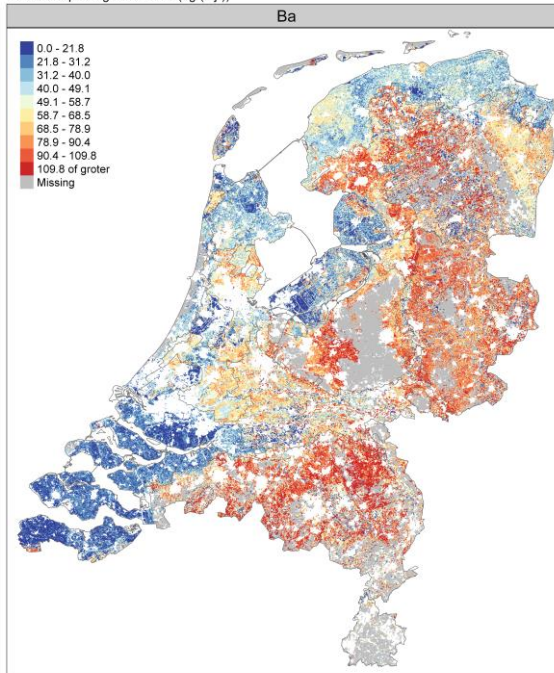
Barium

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



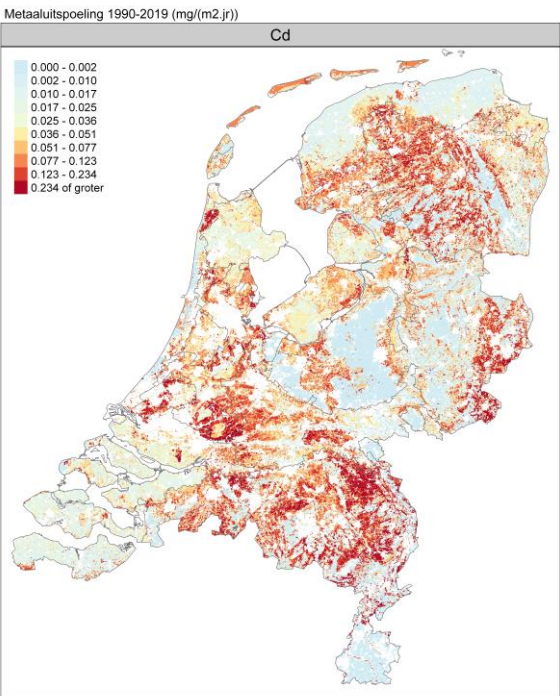
Totale Jaarlijkse Vrucht (mg/m²)

Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))

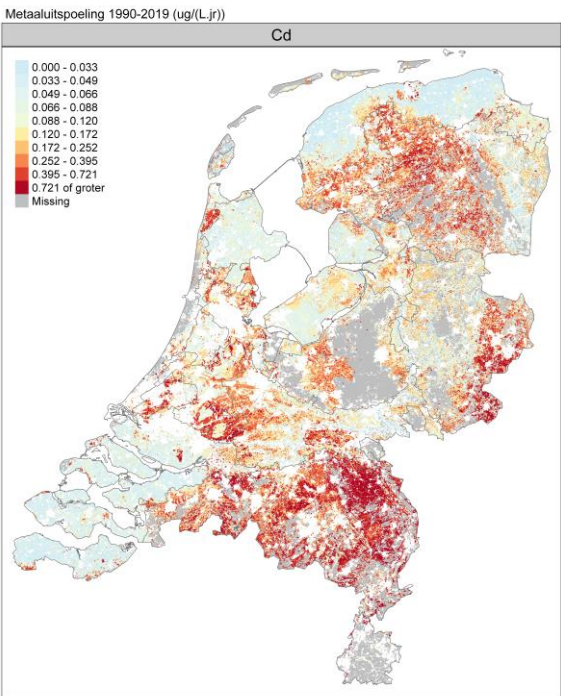


Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

Cadmium

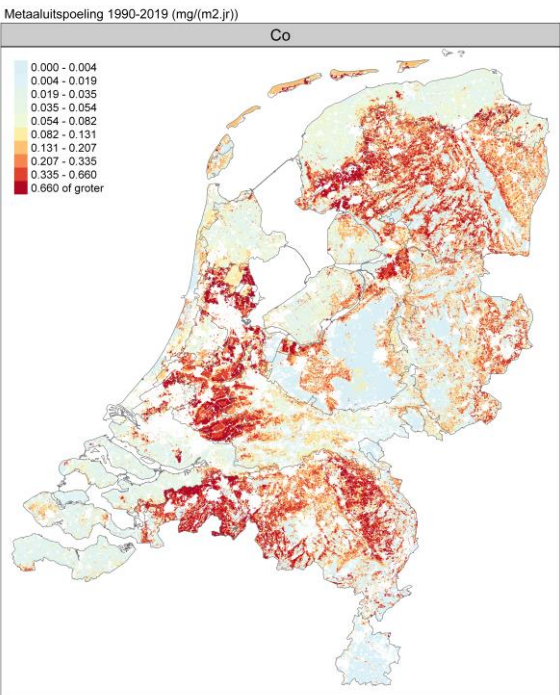


Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

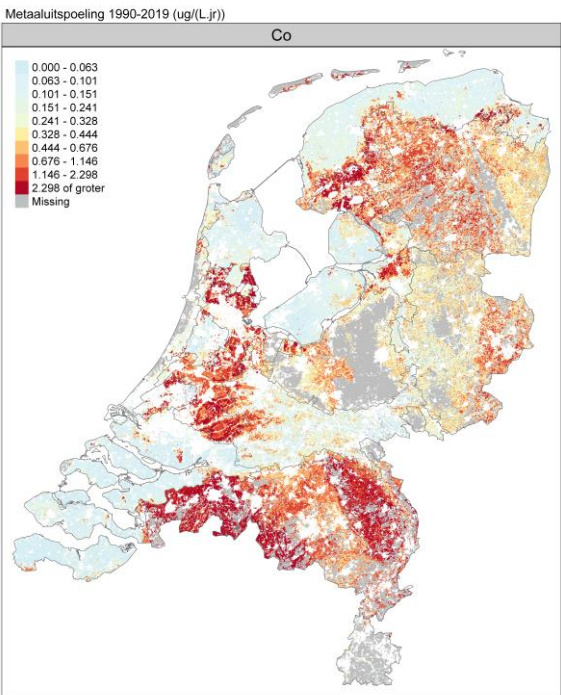


Jaargemiddelde concentratie (µg/L)

Kobalt



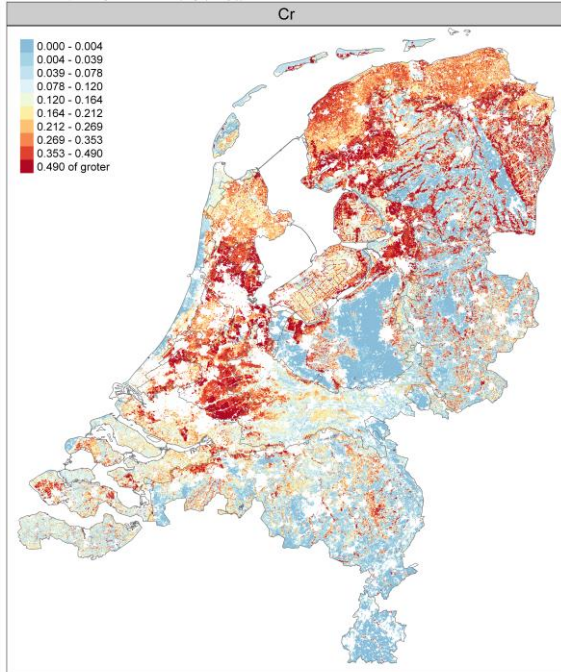
Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)



Jaargemiddelde concentratie (µg/L)

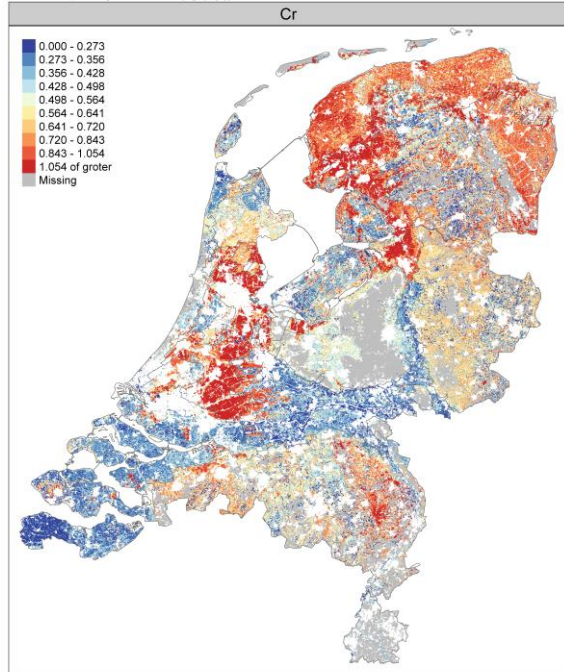
Chroom

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

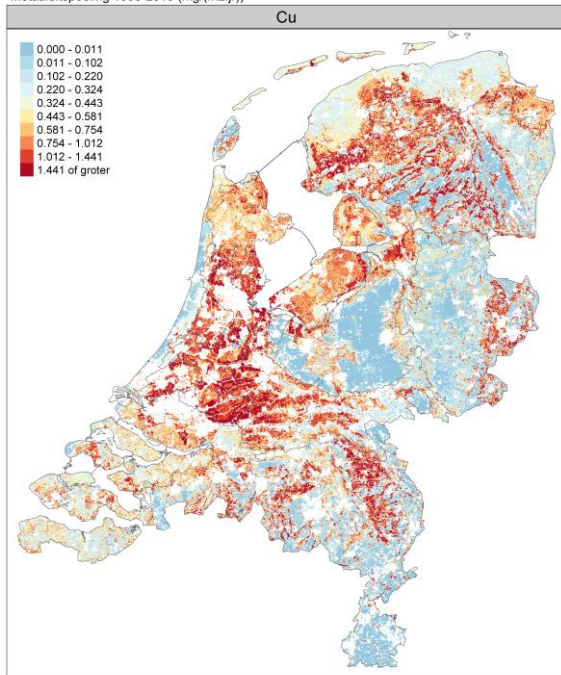
Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))



Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

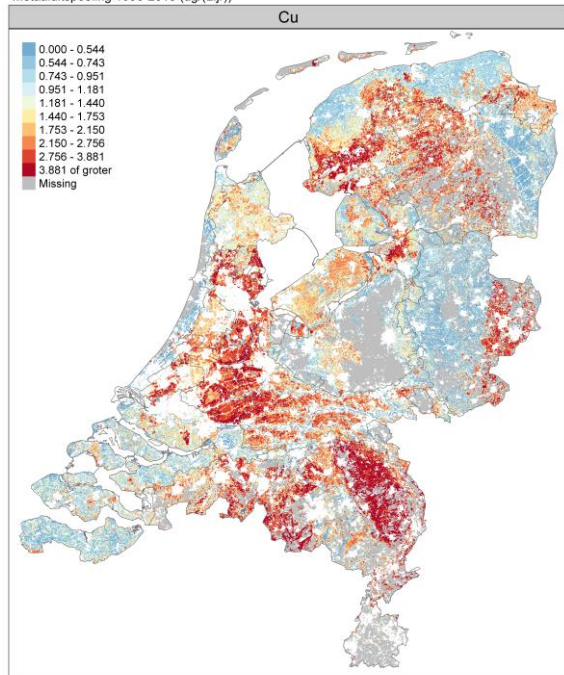
Koper

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

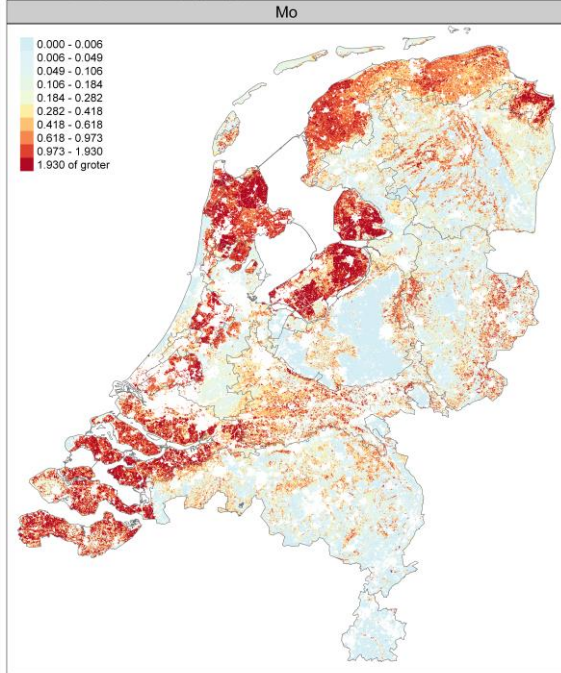
Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))



Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

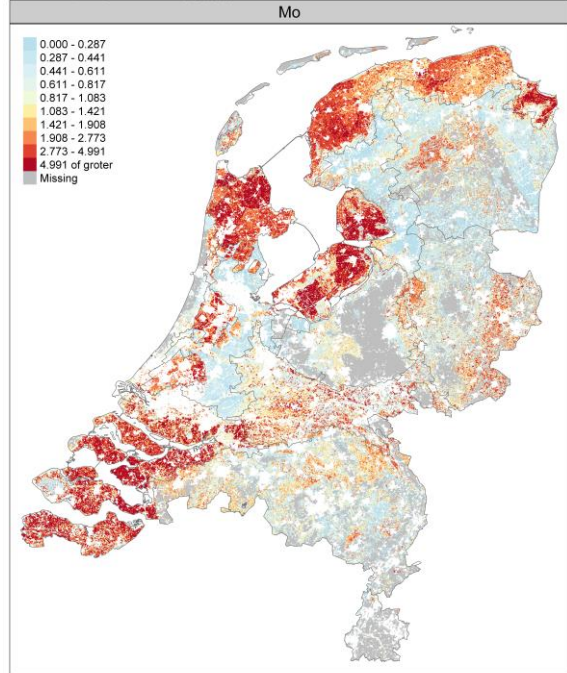
Molybdeen

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

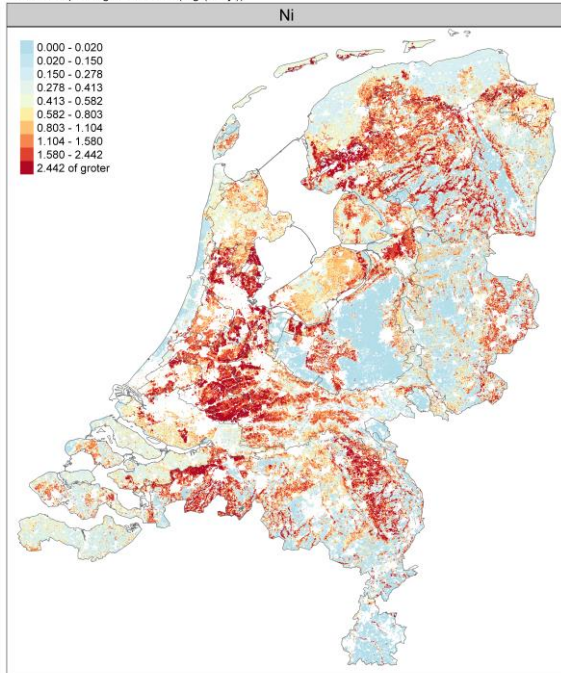
Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))



Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

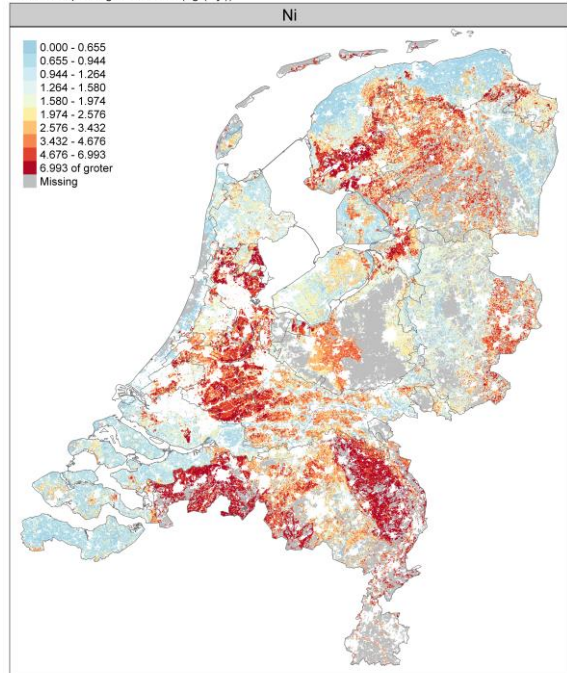
Nikkel

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

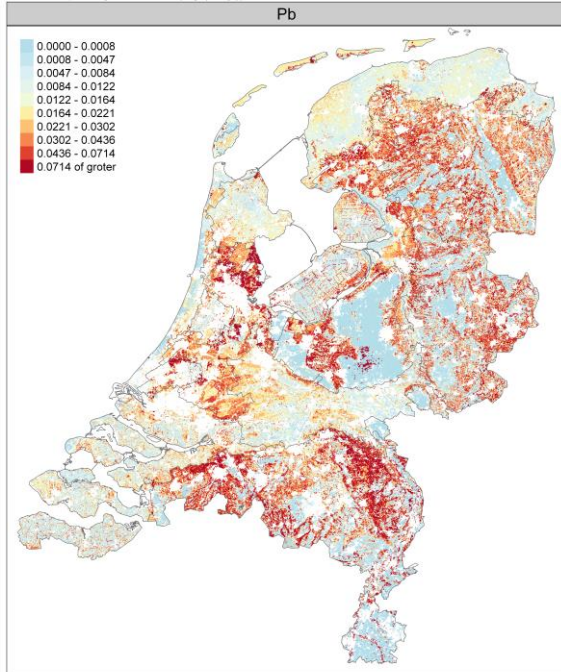
Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))



Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

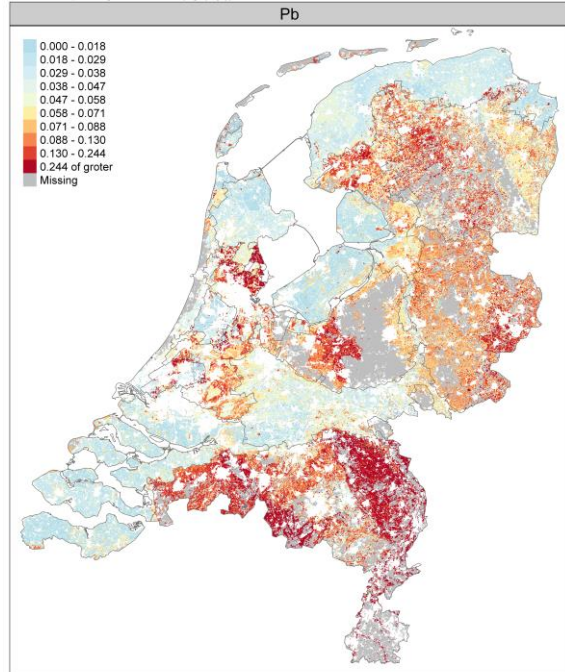
Lood

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

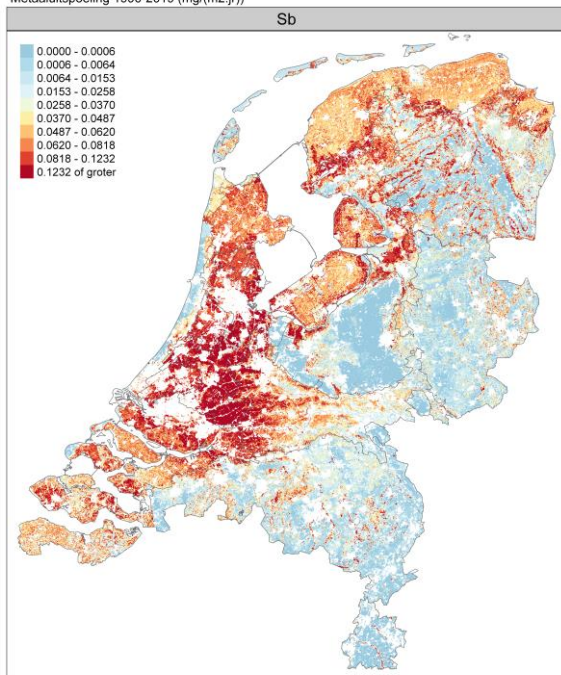
Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))



Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

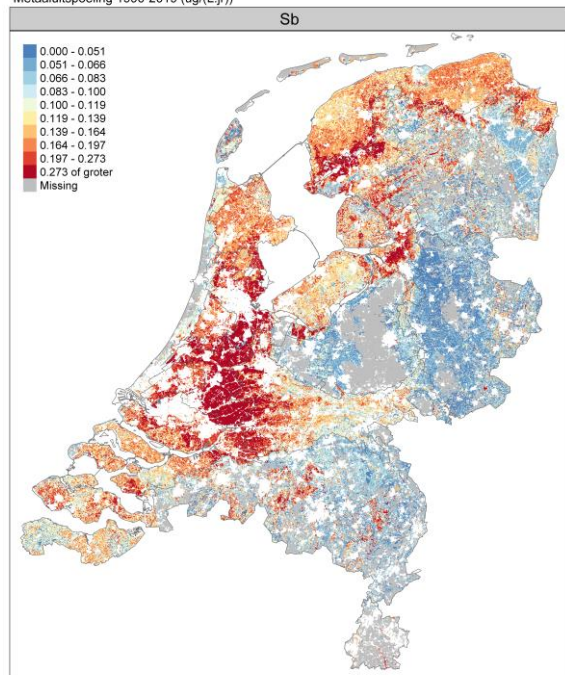
Antimoon

Metaaluitspoeling 1990-2019 (mg/(m².jr))



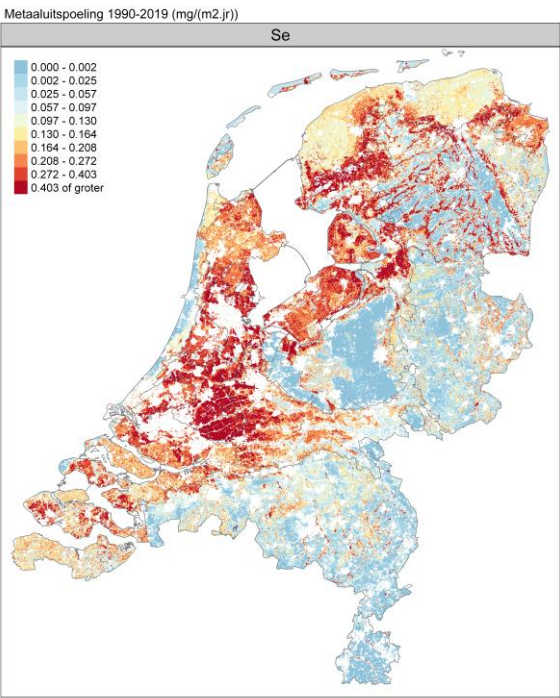
Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

Metaaluitspoeling 1990-2019 (ug/(L.jr))

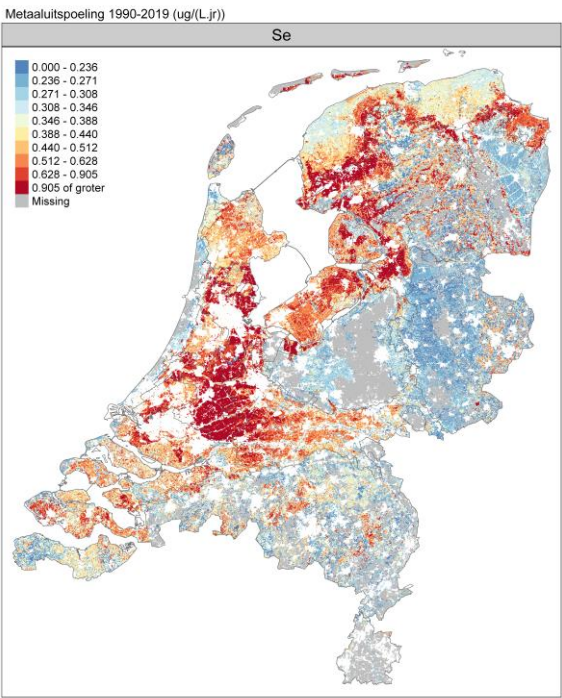


Jaargemiddelde concentratie (ug/L)

Seleen

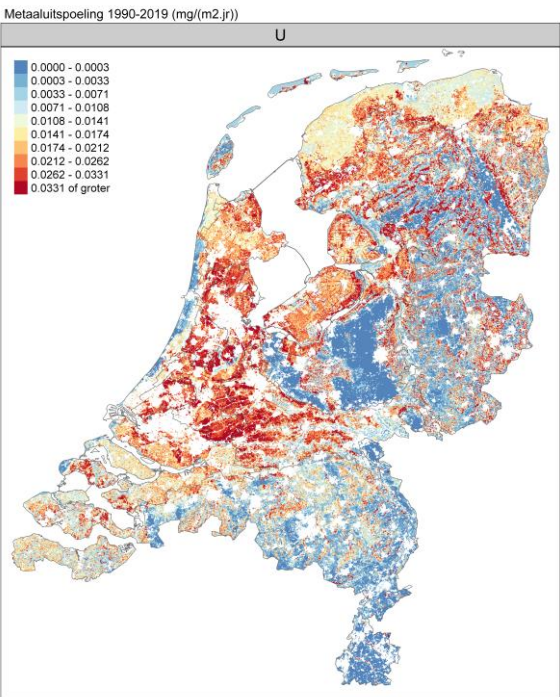


Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

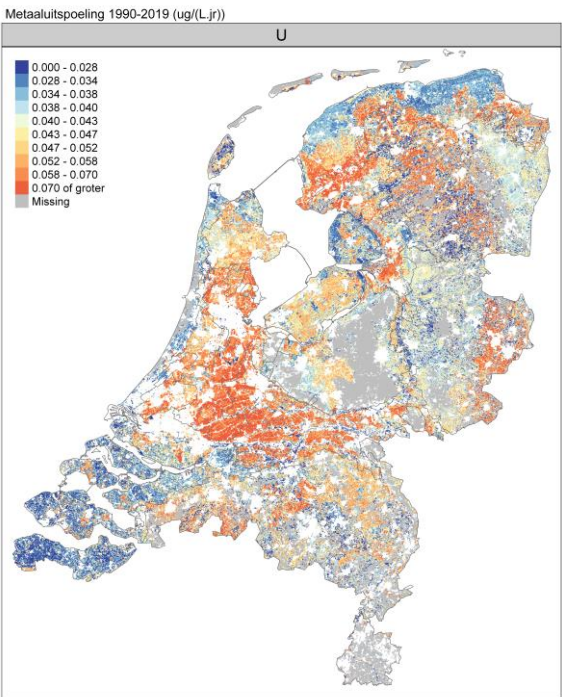


Jaargemiddelde concentratie (µg/L)

Uranium

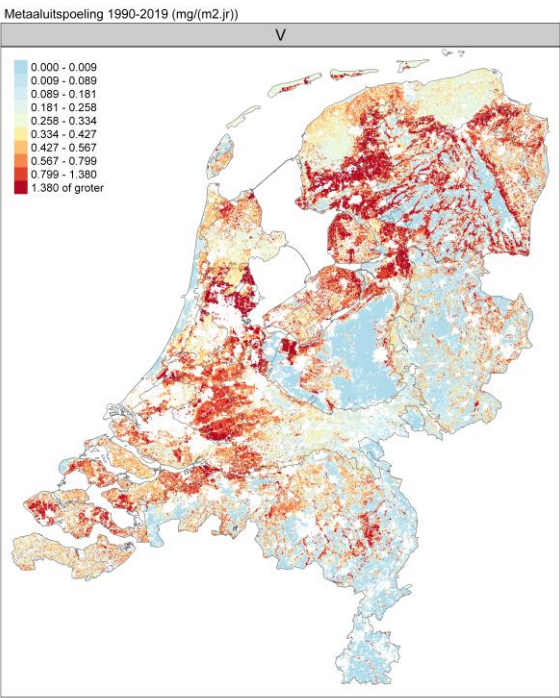


Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

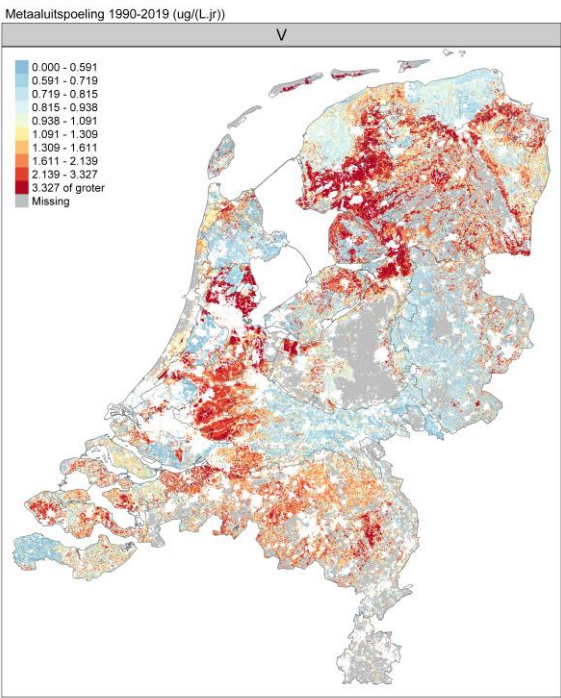


Jaargemiddelde concentratie (µg/L)

Vanadium

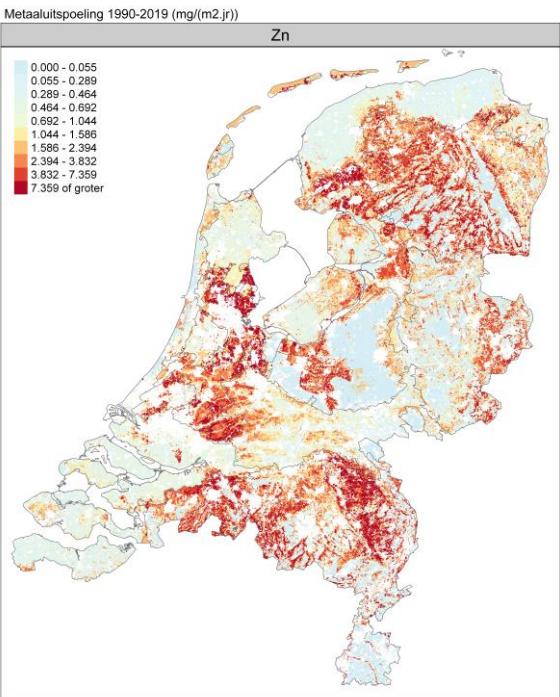


Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

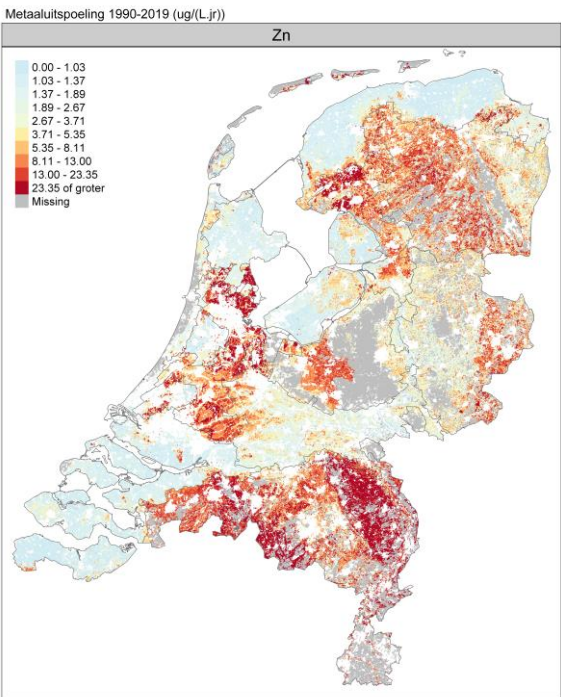


Jaargemiddelde concentratie (µg/L)

Zink



Totale Jaarlijkse Vracht (mg/m²)

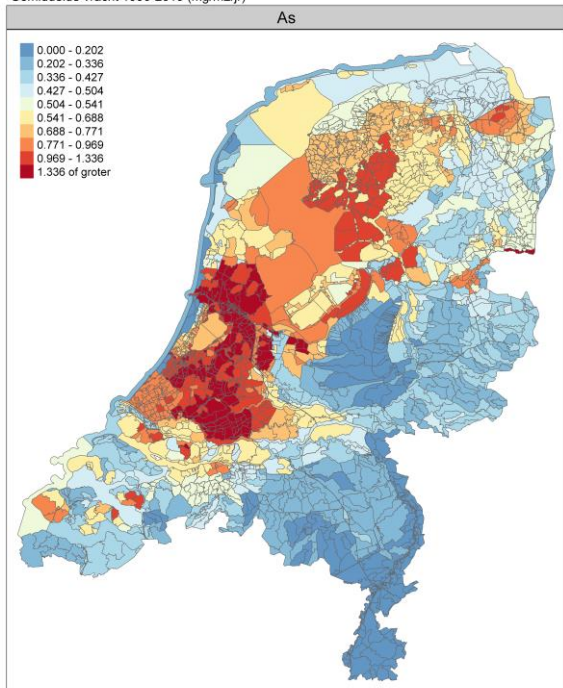


Jaargemiddelde concentratie (µg/L)

Bijlage 11 Opgeschaalde emissie naar afwateringseenheid – Totaal, Landbouw en Natuur

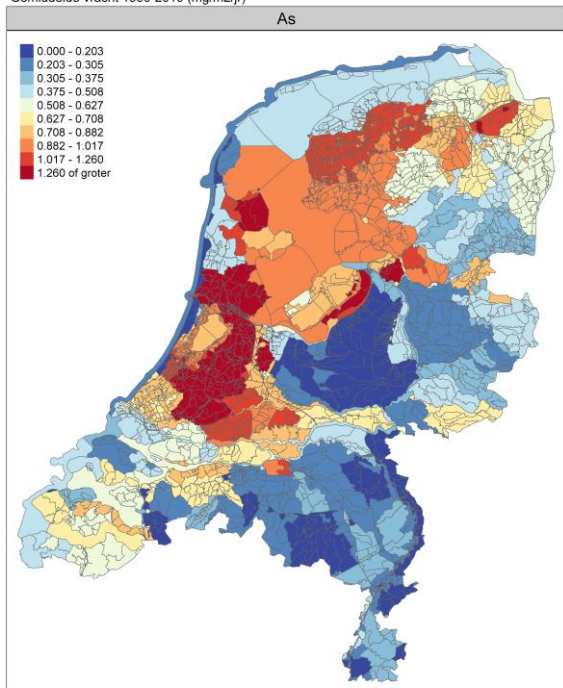
Arseen

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m2/jr)



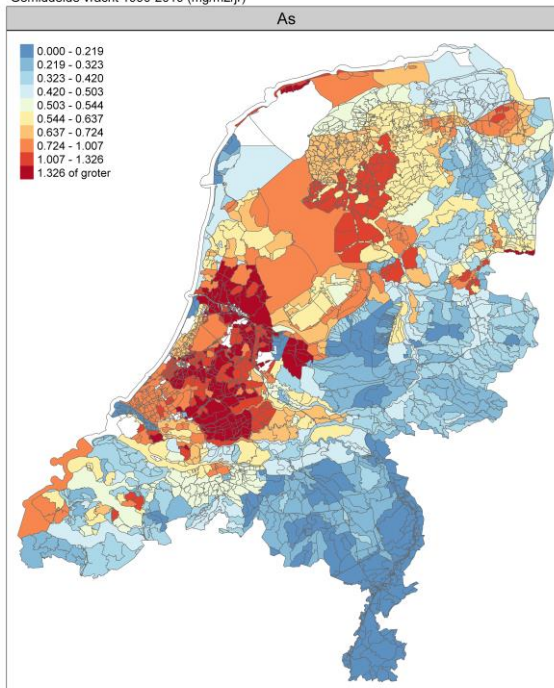
Totale emissie

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m2/jr)



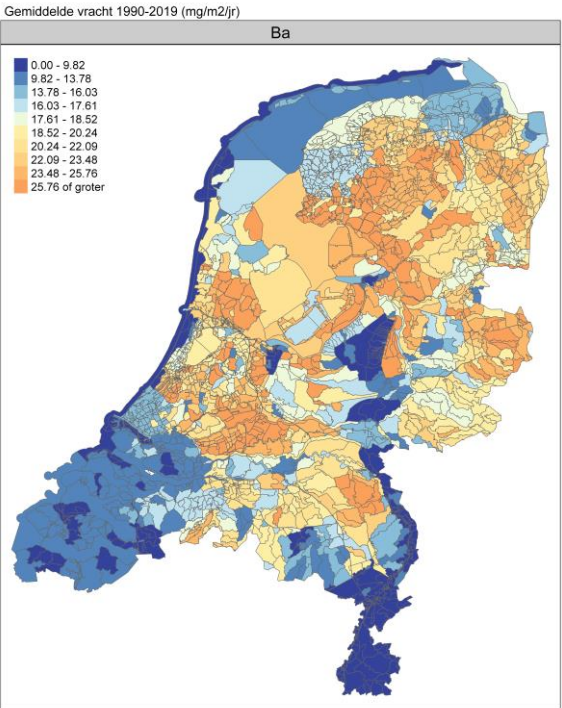
Emissie uit natuur

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m2/jr)

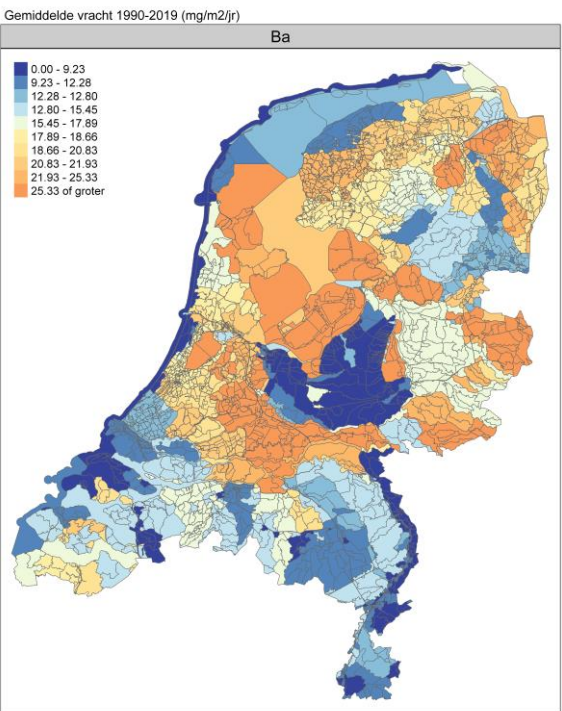


Emissie uit landbouw

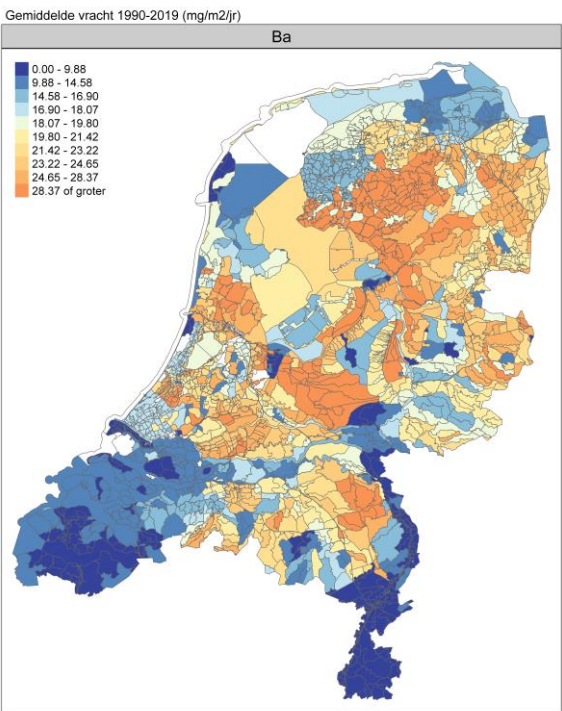
Barium



Totale Emissie

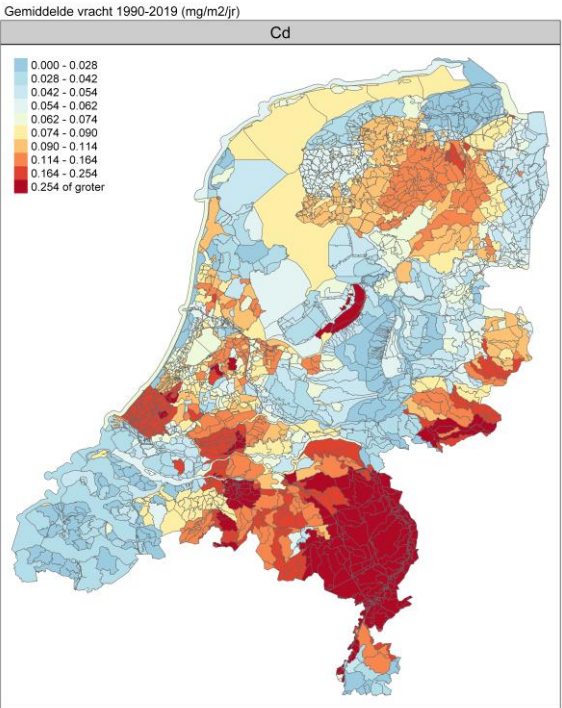


Emissie uit natuur

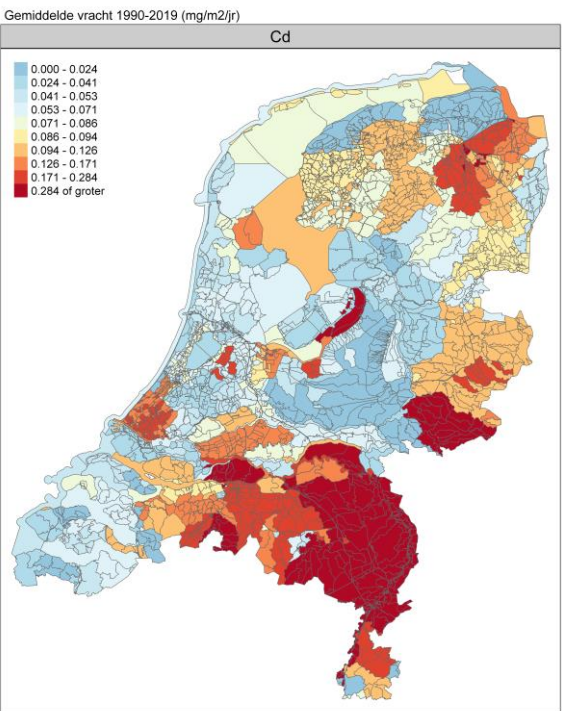


Emissie uit landbouw

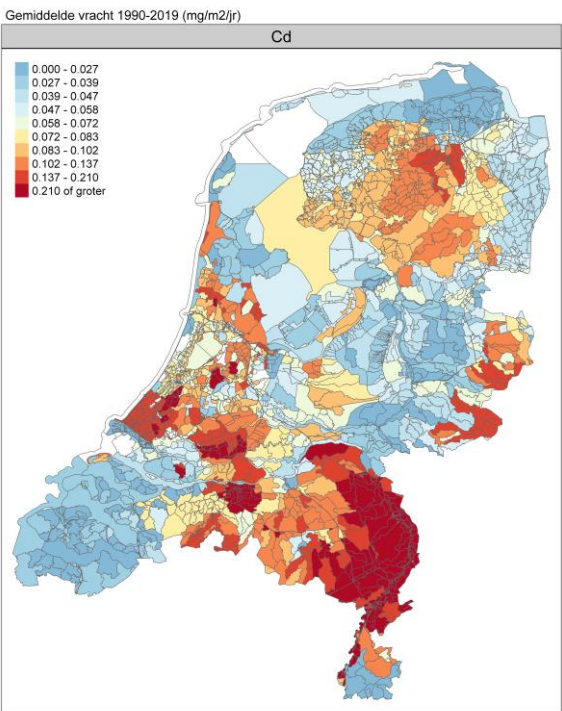
Cadmium



Totale Emissie

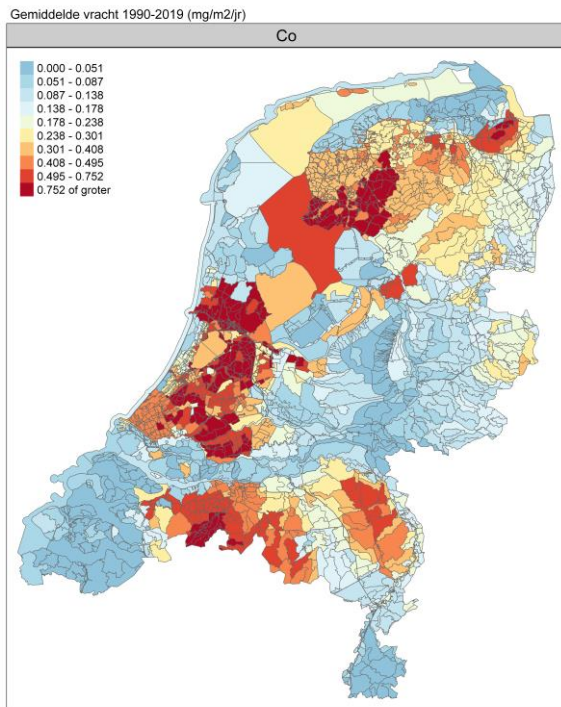


Emissie uit natuur

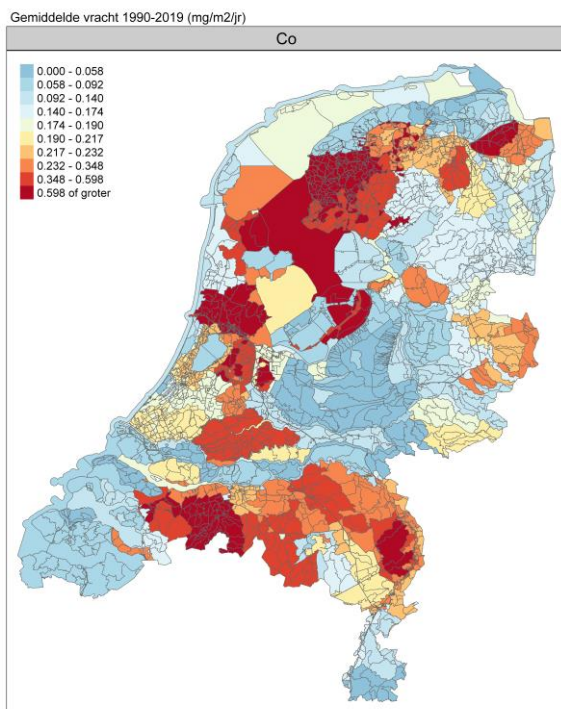


Emissie uit landbouw

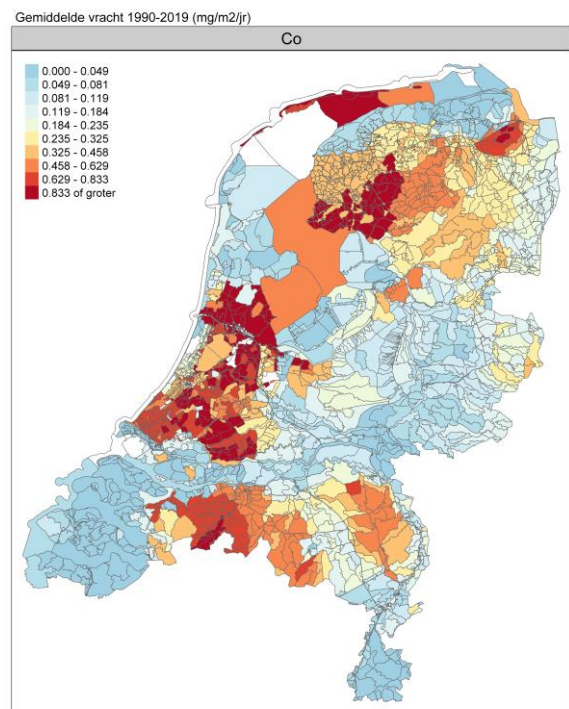
Kobalt



Totale Emissie

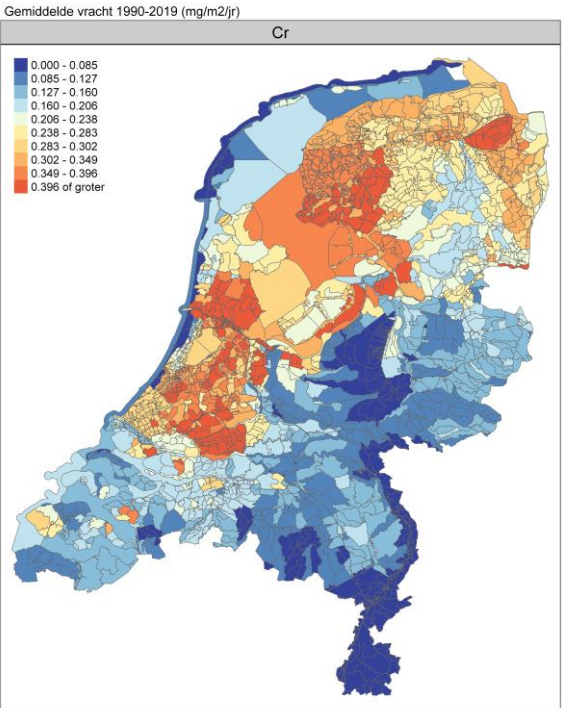


Emissie uit natuur

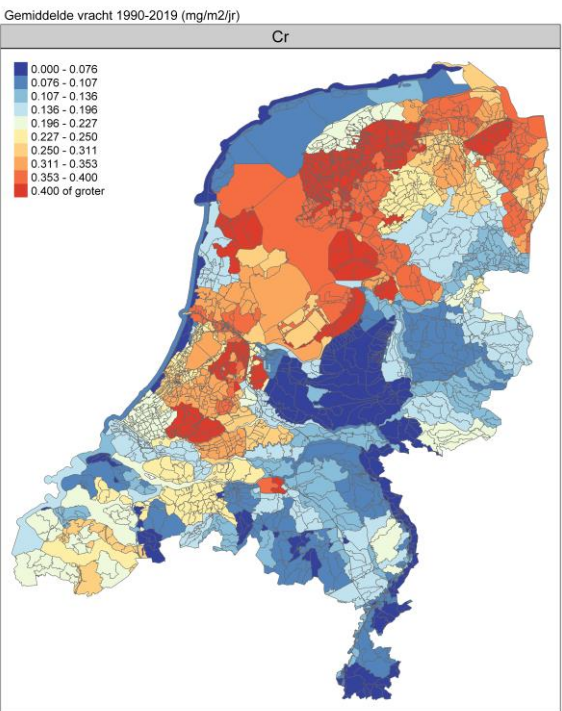


Emissie uit landbouw

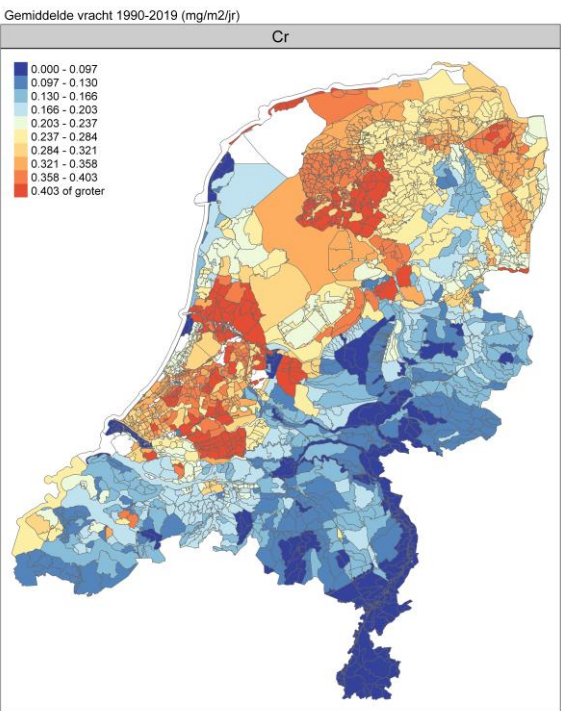
Chroom



Totale Emissie



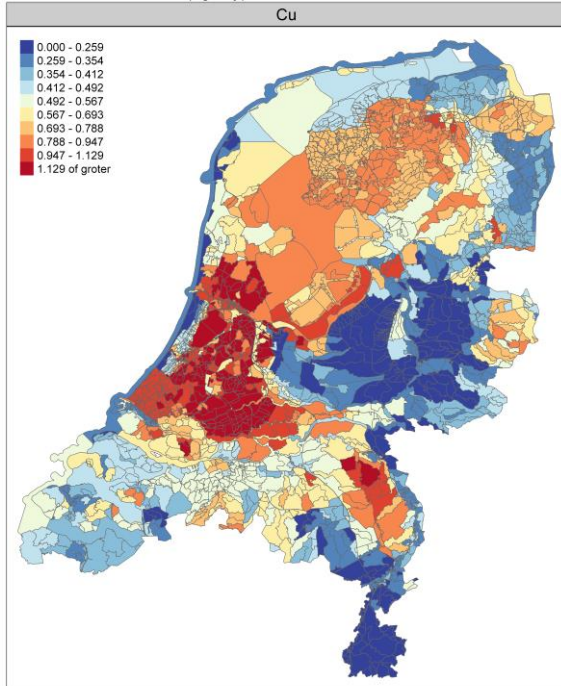
Emissie uit natuur



Emissie uit landbouw

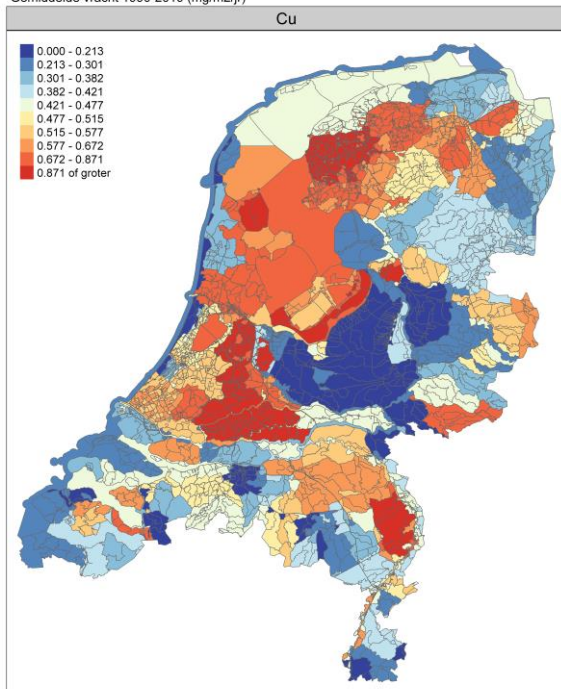
Koper

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



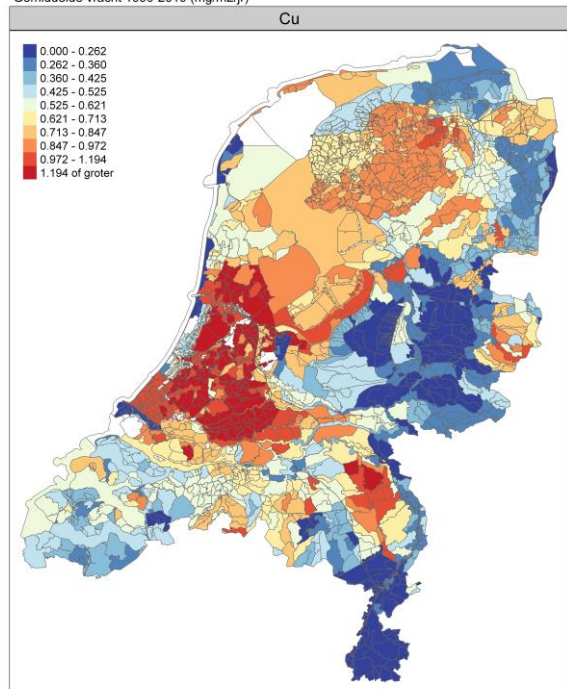
Totale Emissie

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



Emissie uit natuur

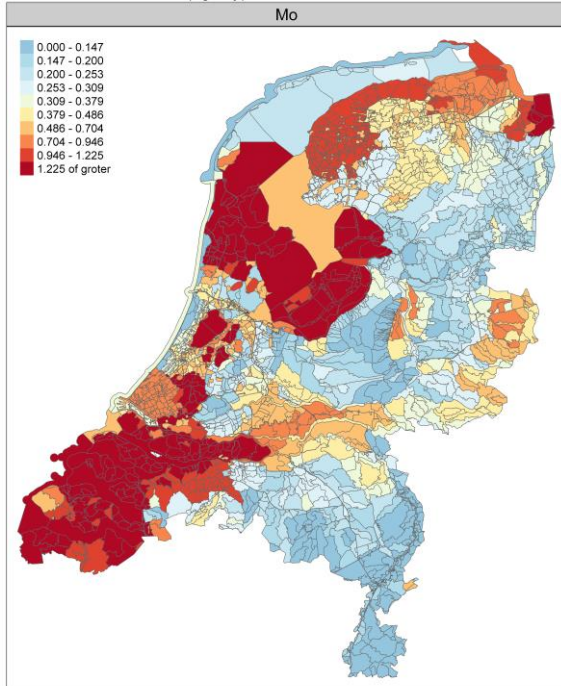
Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



Emissie uit landbouw

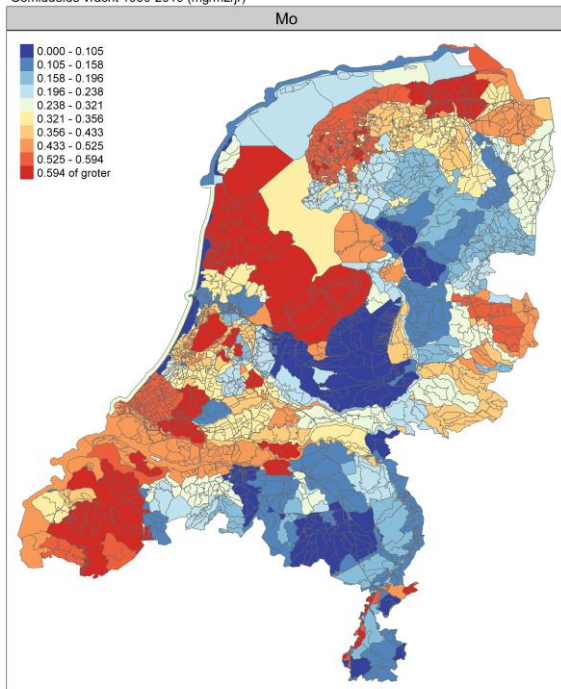
Molybdeen

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



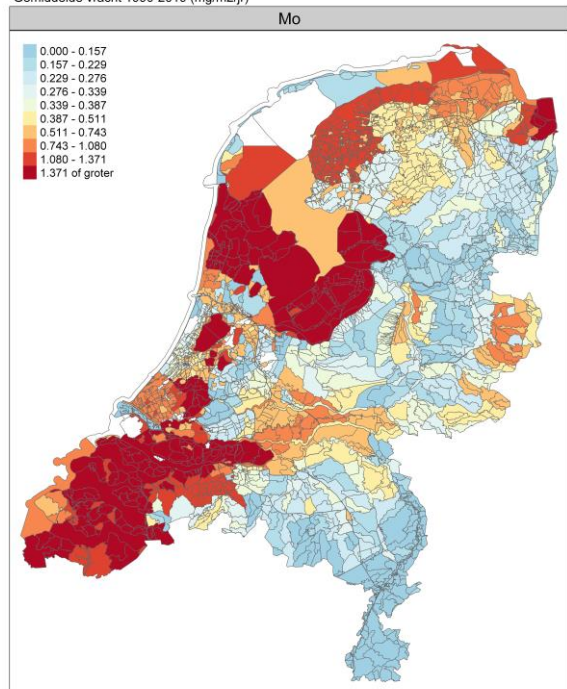
Totale Emissie

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



Emissie uit natuur

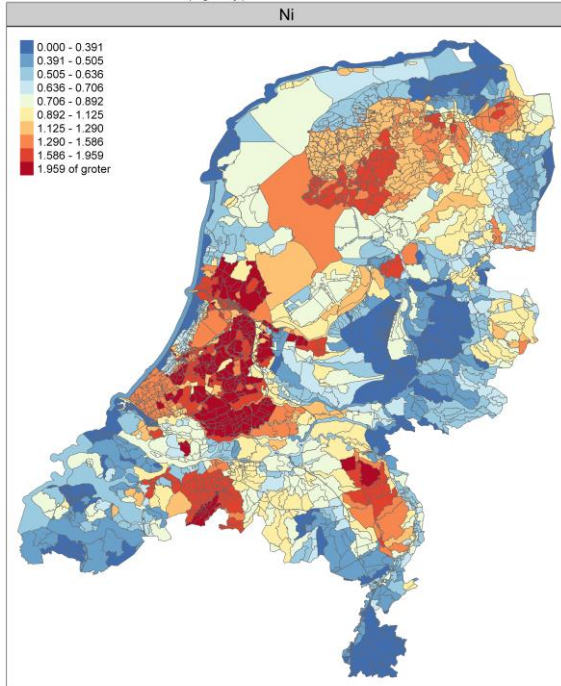
Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



Emissie uit landbouw

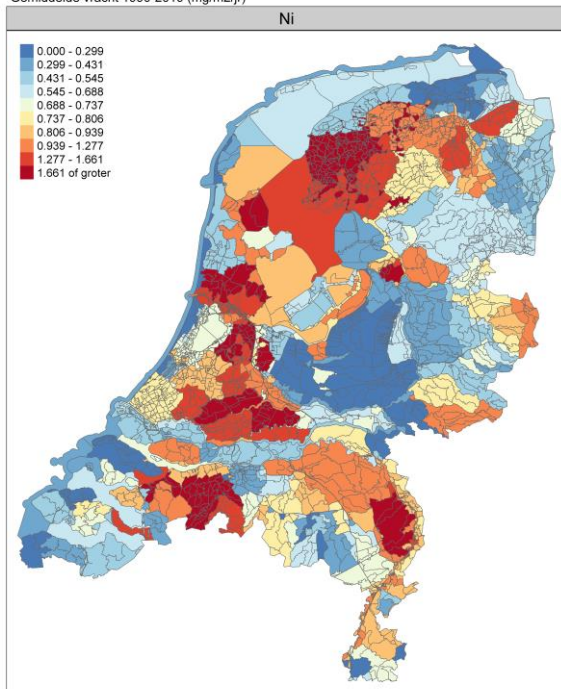
Nikkel

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



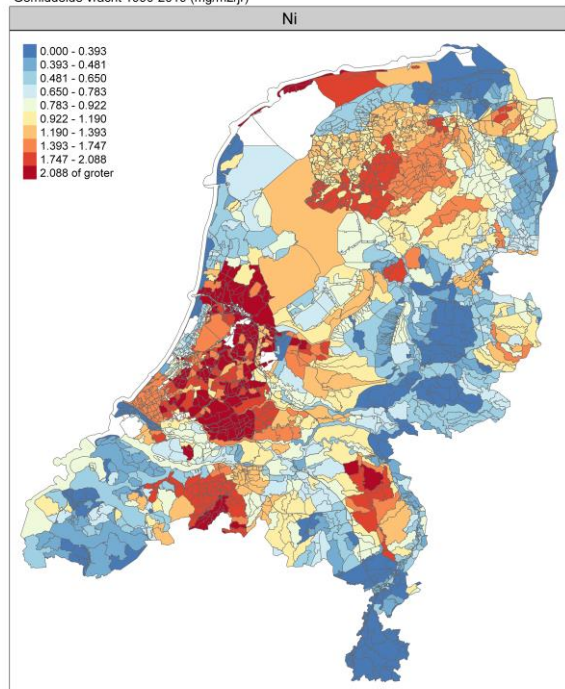
Totale Emissie

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)



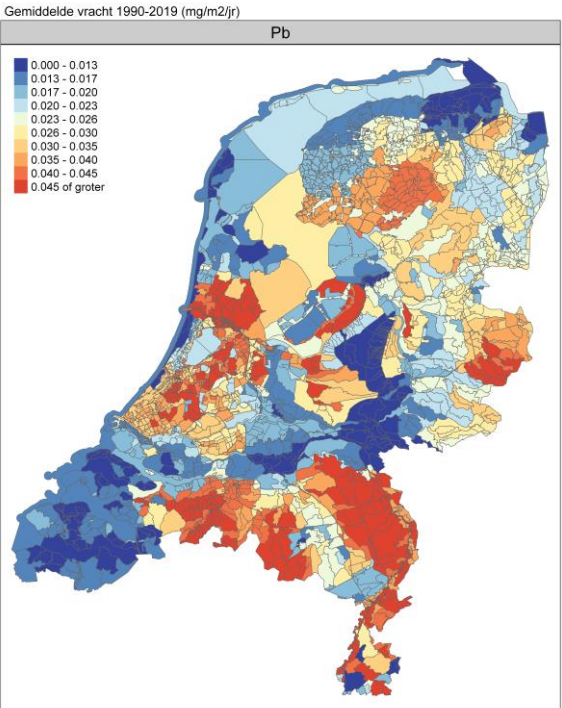
Emissie uit natuur

Gemiddelde vracht 1990-2019 (mg/m²/jr)

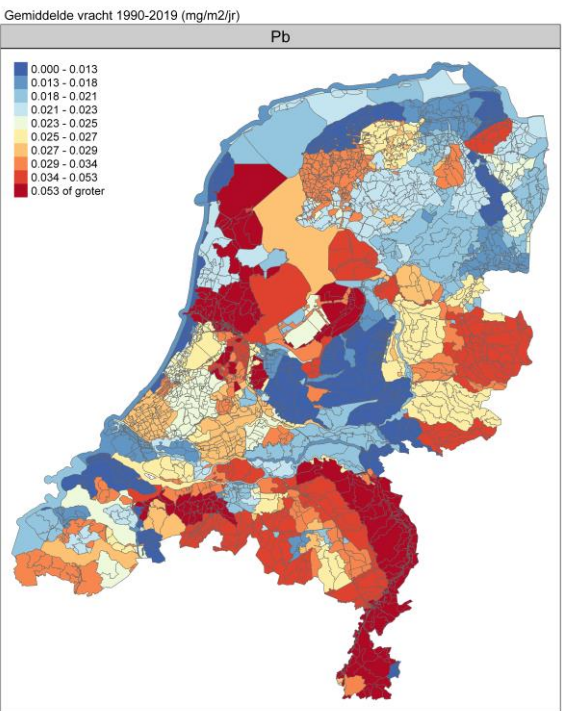


Emissie uit landbouw

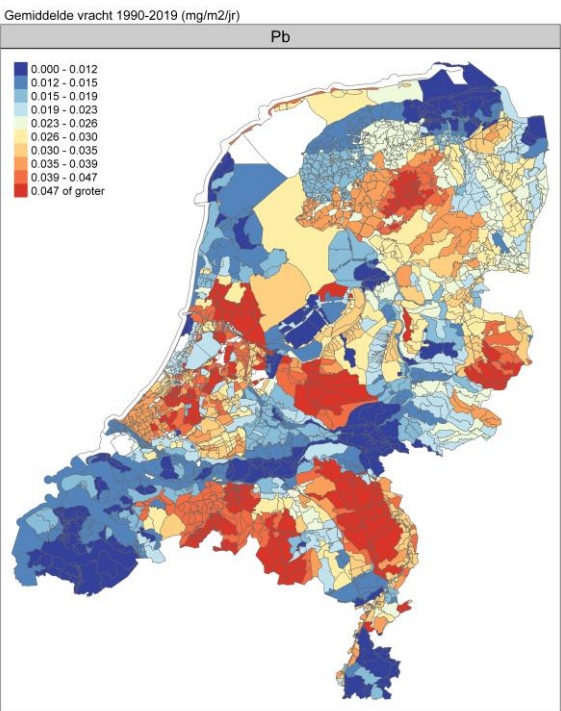
Lood



Totale Emissie

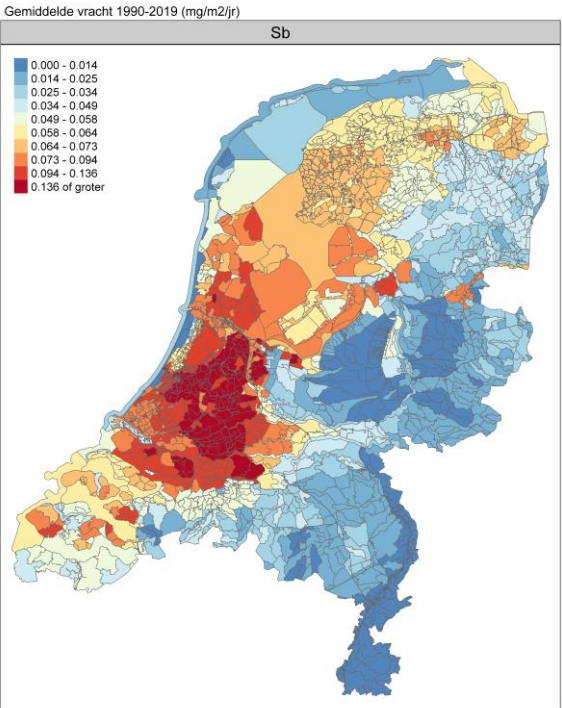


Emissie uit natuur

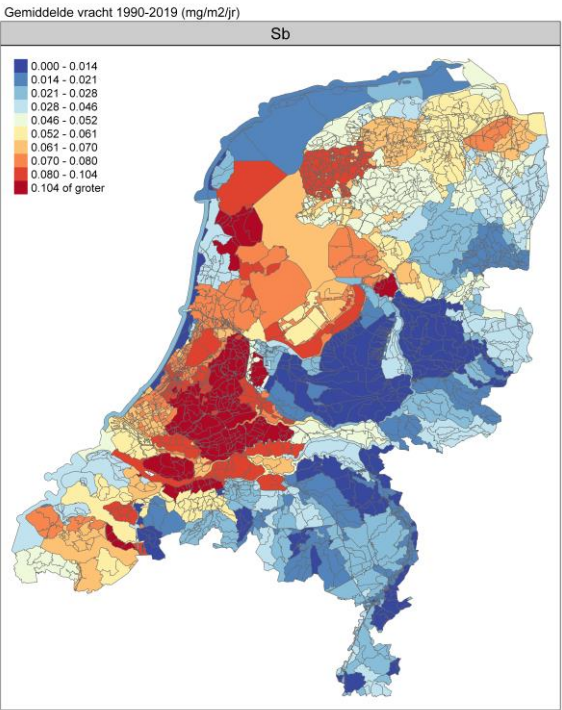


Emissie uit landbouw

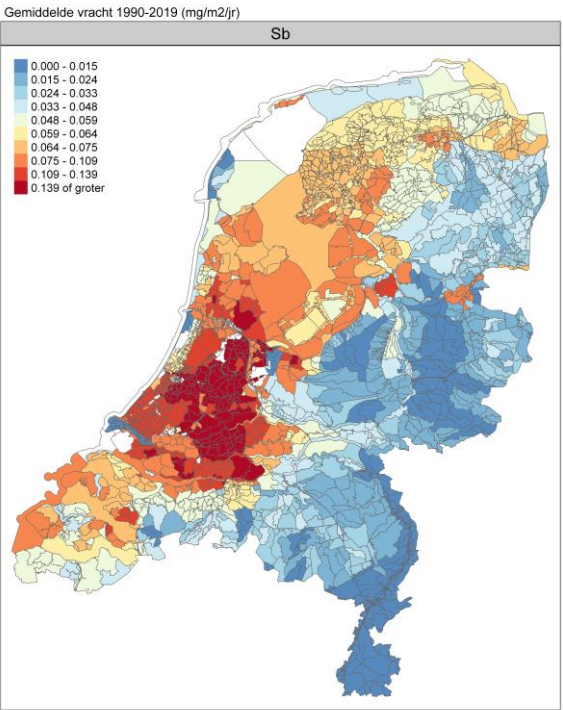
Antimoon



Totale Emissie

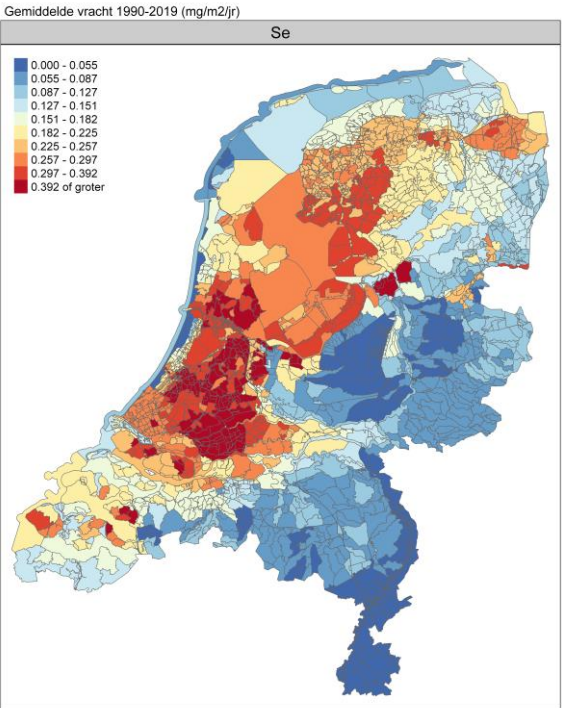


Emissie uit natuur

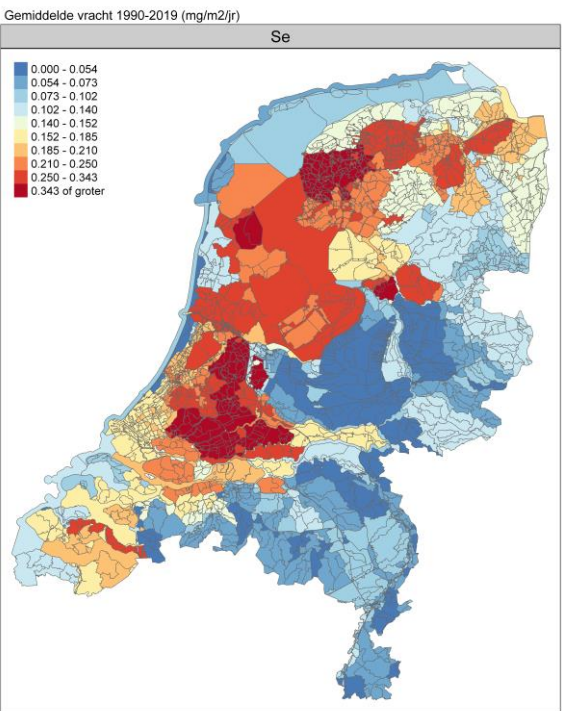


Emissie uit landbouw

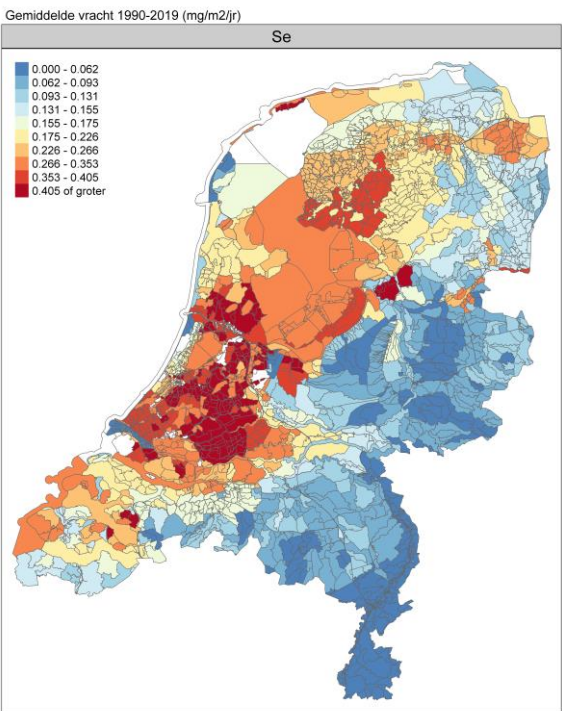
Seleen



Totale Emissie

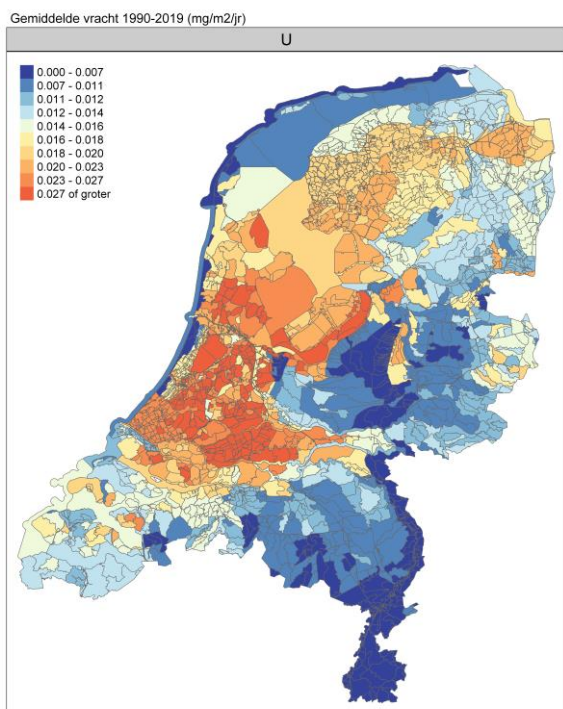


Emissie uit natuur

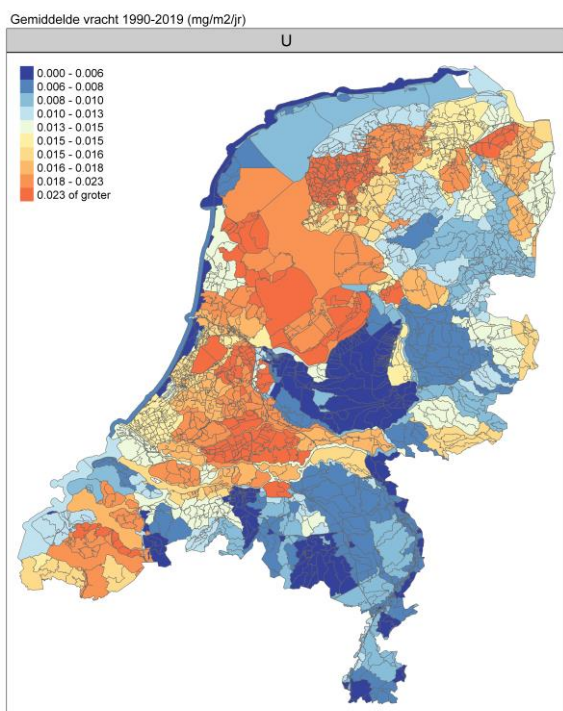


Emissie uit landbouw

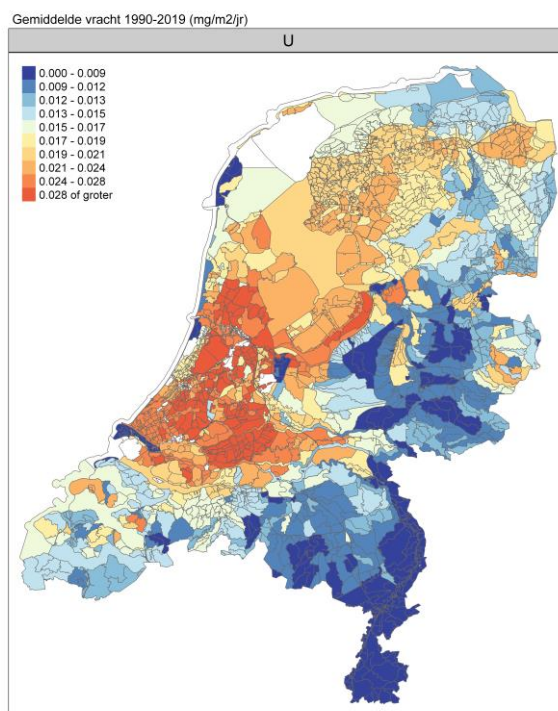
Uranium



Totale Emissie

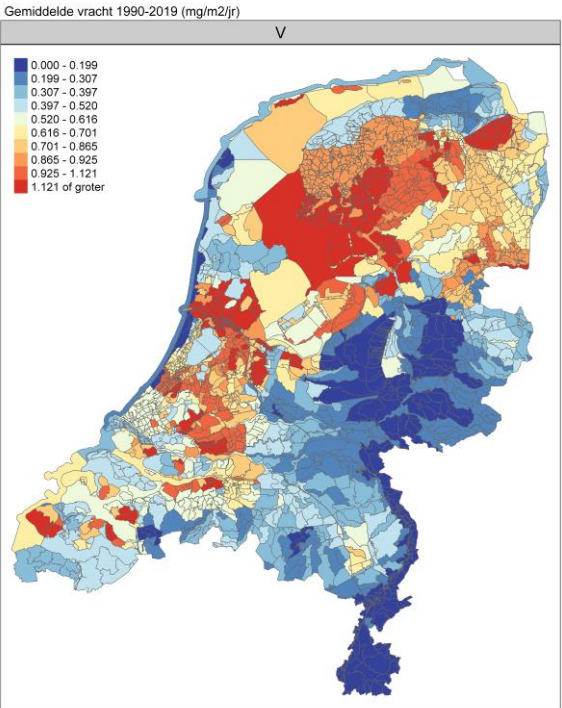


Emissie uit natuur

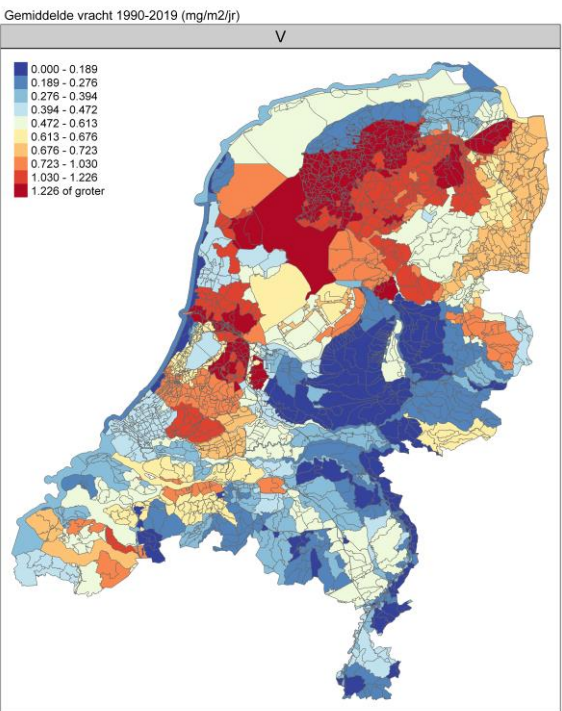


Emissie uit landbouw

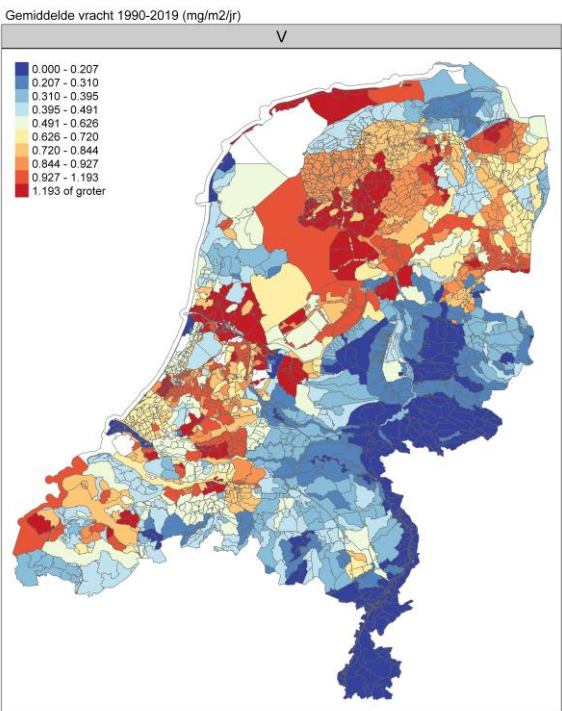
Vanadium



Totale Emissie

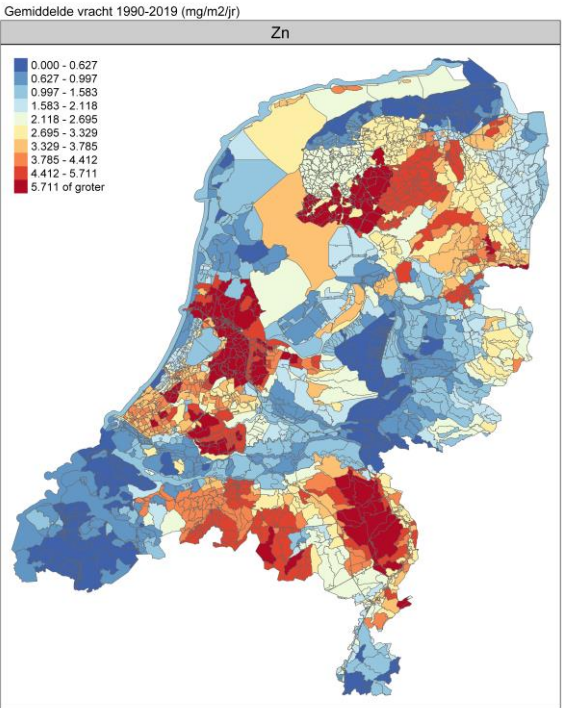


Emissie uit natuur

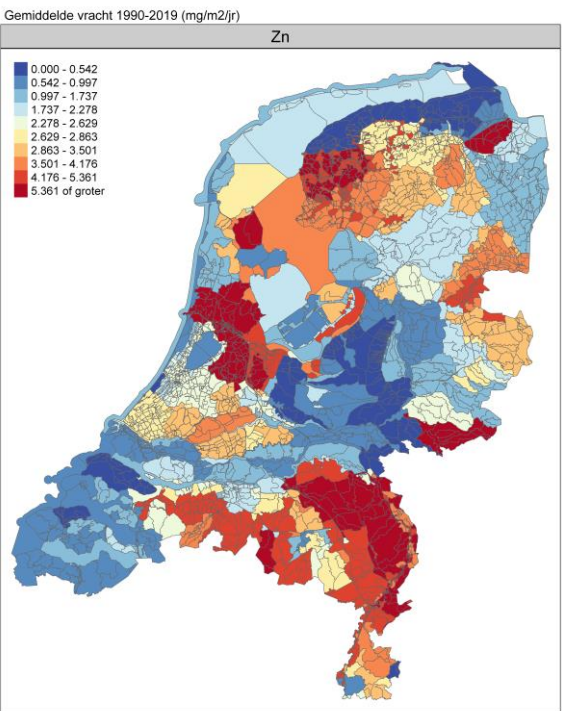


Emissie uit landbouw

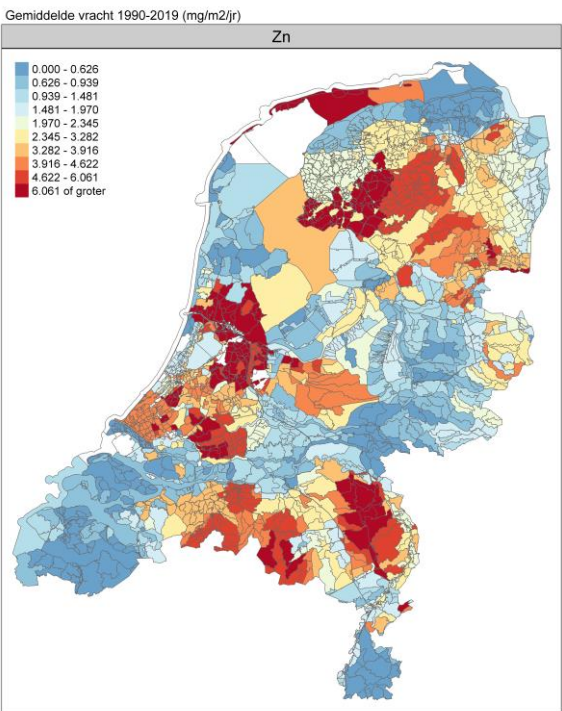
Zink



Totale Emissie



Emissie uit natuur

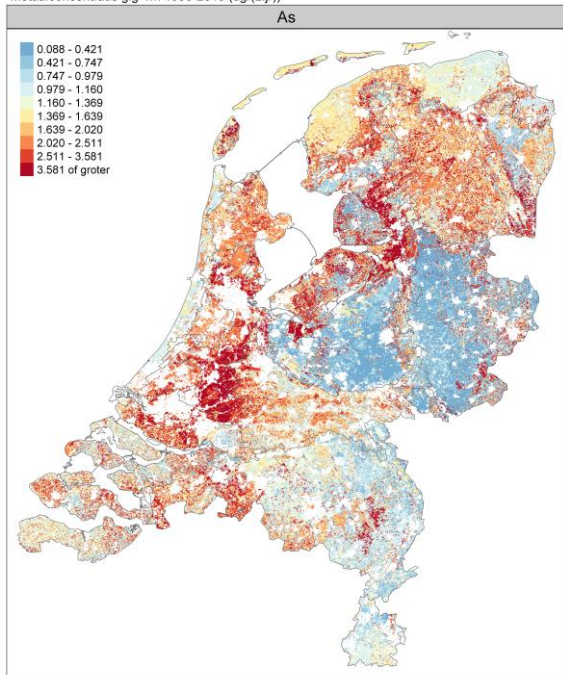


Emissie uit landbouw

Bijlage 12 Concentraties in poriewater op GLG-1m en in de onderscheiden Grondwatereenheden

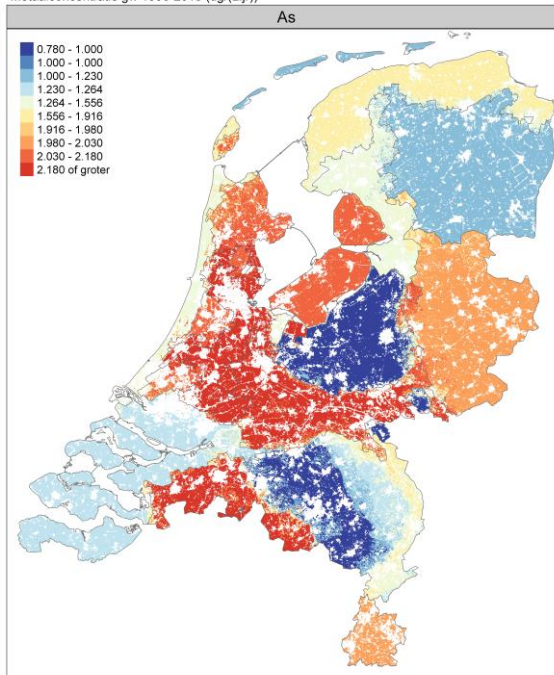
Arseen

Metaalconcentratie glg-1m 1990-2019 (ug/(L.jr))



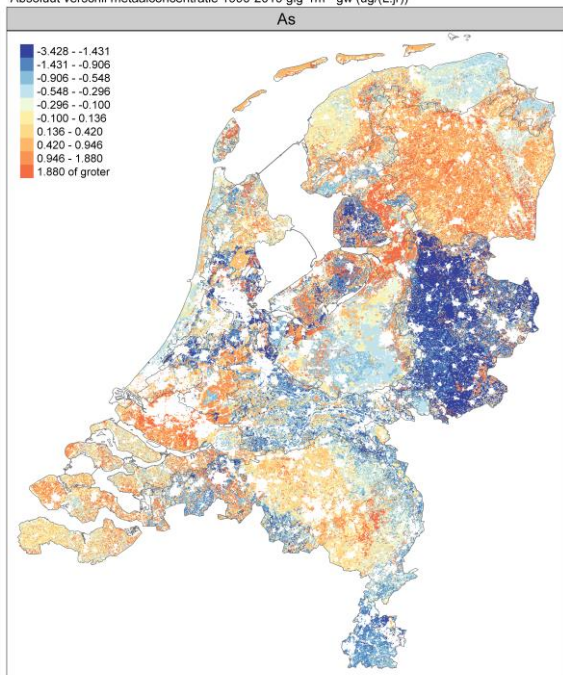
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)

Metaalconcentratie gw 1990-2019 (ug/(L.jr))



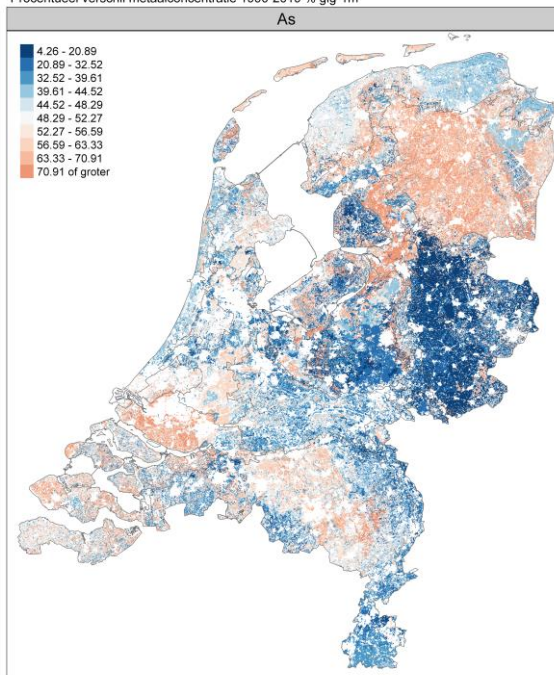
Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

Absoluut verschil metaalconcentratie 1990-2019 glg-1m - gw (ug/(L.jr))



Verschilkaart absoluut

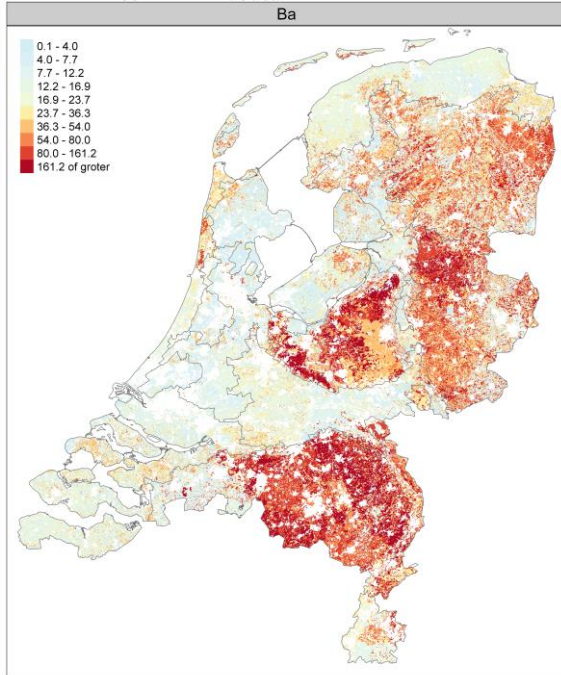
Procentueel verschil metaalconcentratie 1990-2019 % glg-1m



Verschilkaart relatief

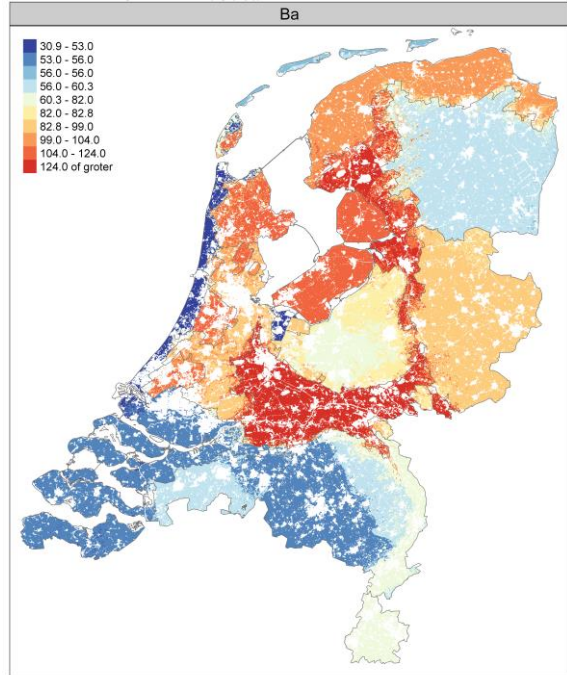
Barium

Metaalconcentratie glg-1m 1990-2019 (ug/(L.jr))



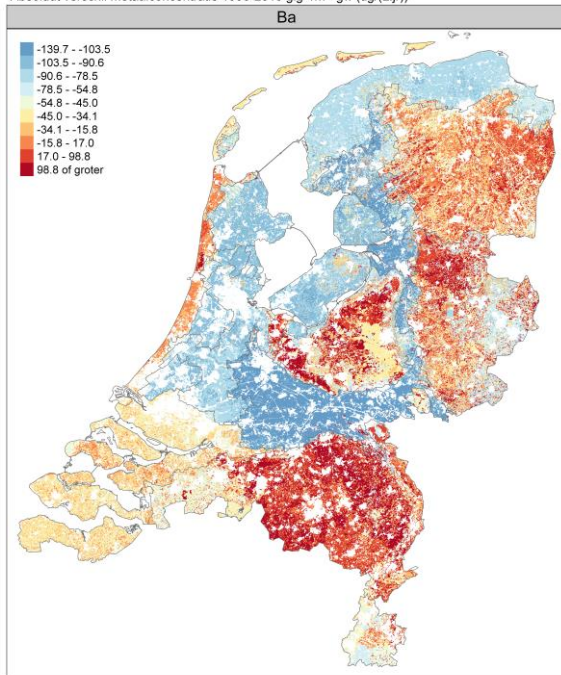
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)

Metaalconcentratie gw 1990-2019 (ug/(L.jr))



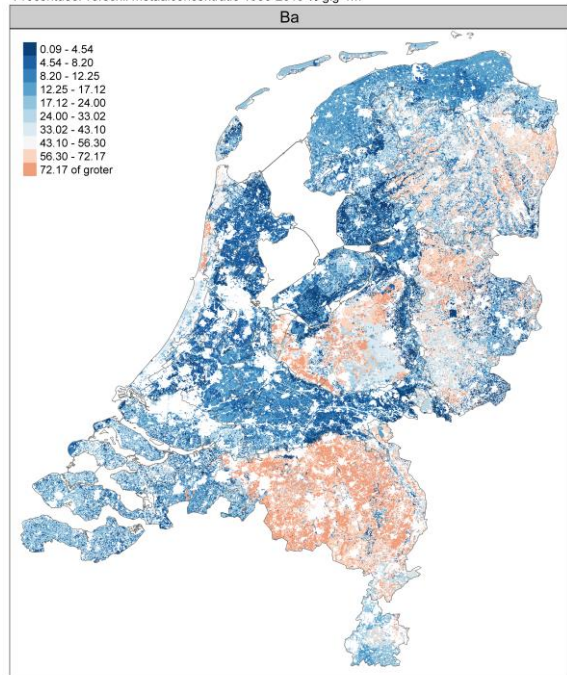
Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

Absoluut verschil metaalconcentratie 1990-2019 glg-1m - gw (ug/(L.jr))



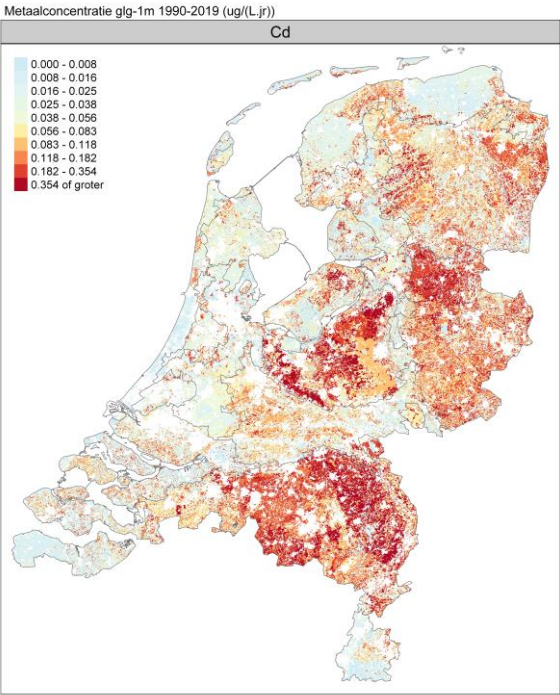
Verschilkaart absoluut

Procentueel verschil metaalconcentratie 1990-2019 % glg-1m

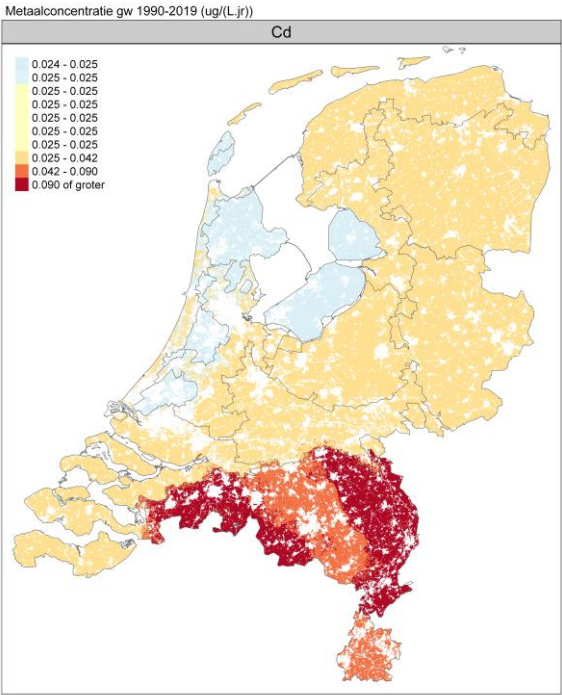


Verschilkaart relatief

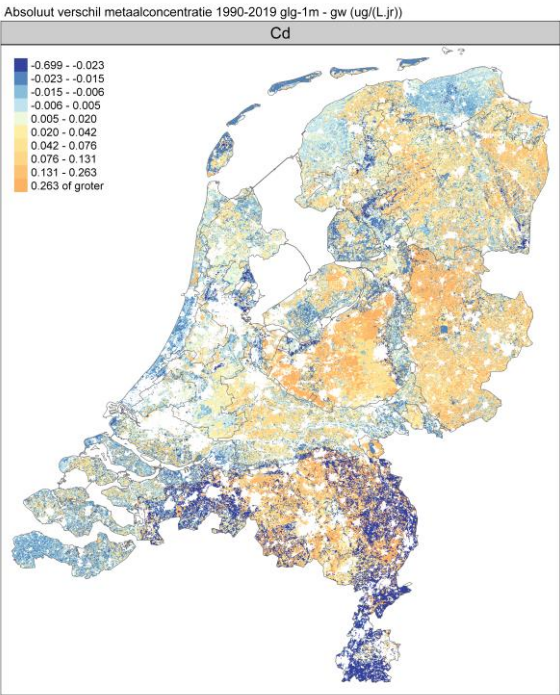
Cadmium



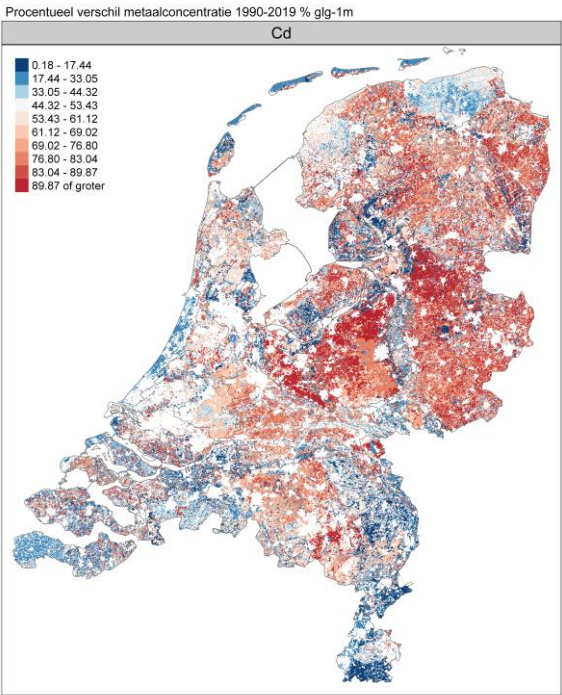
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in µg/L)



Grondwaterconcentratie (µg/L)

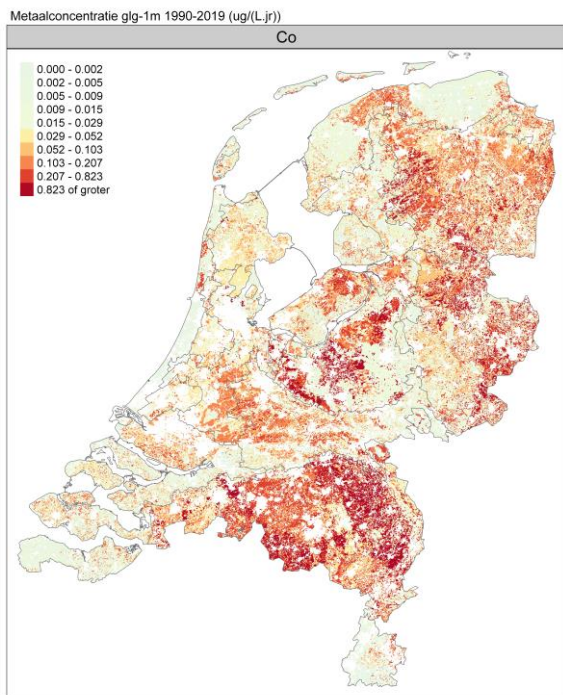


Verschilkaart absoluut

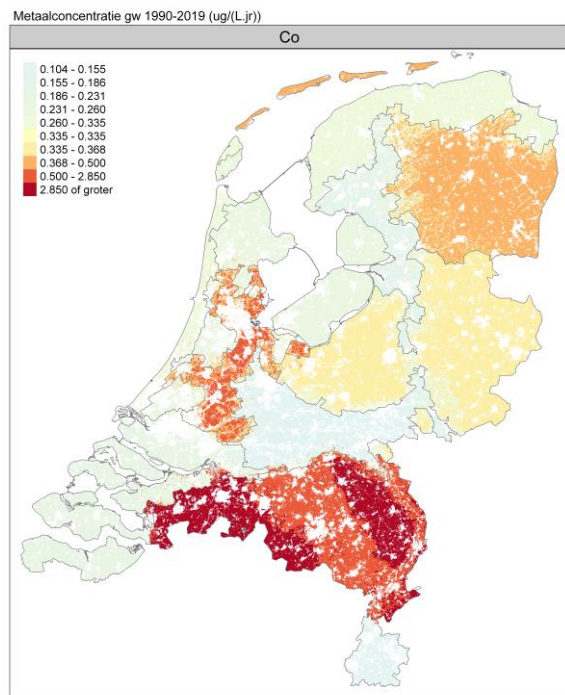


Verschilkaart relatief

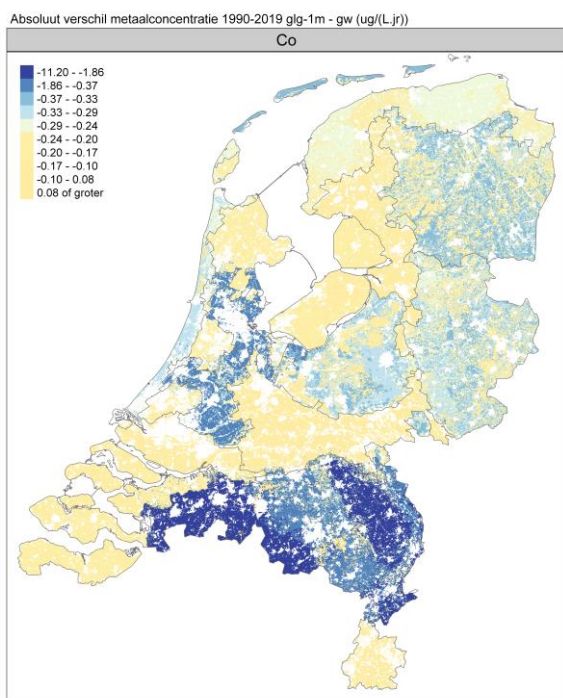
Kobalt



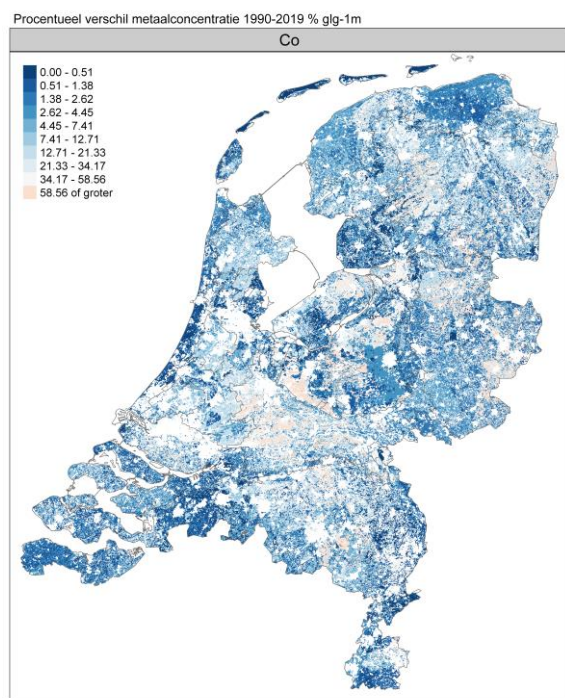
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)



Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

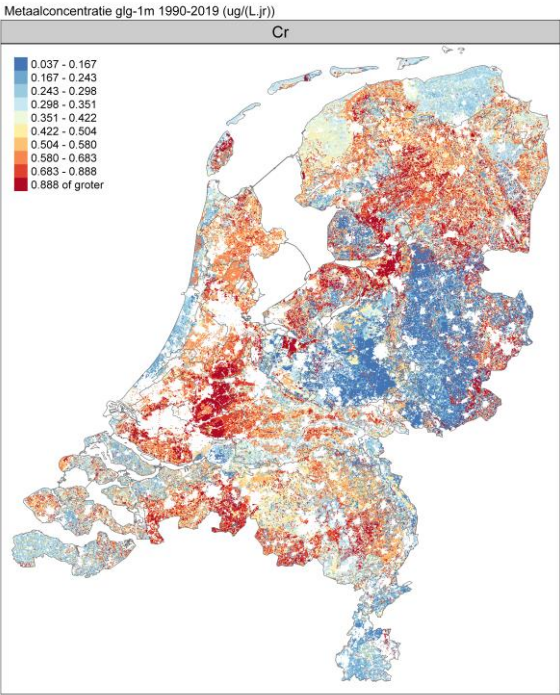


Verschilkaart absoluut

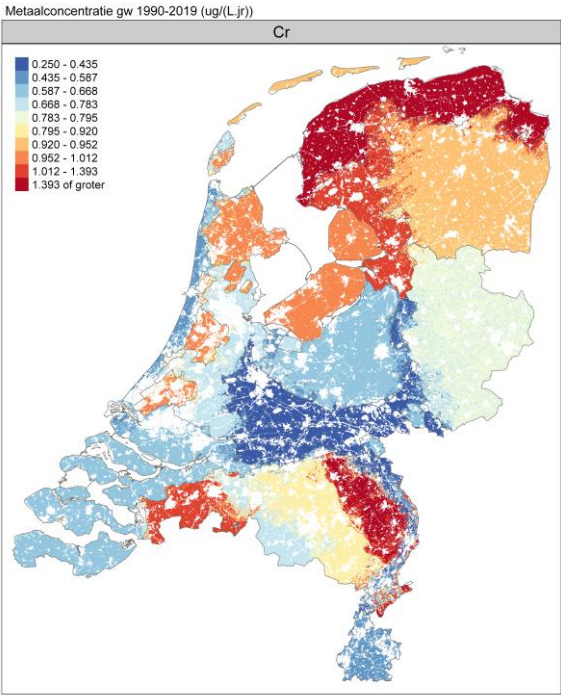


Verschilkaart relatief

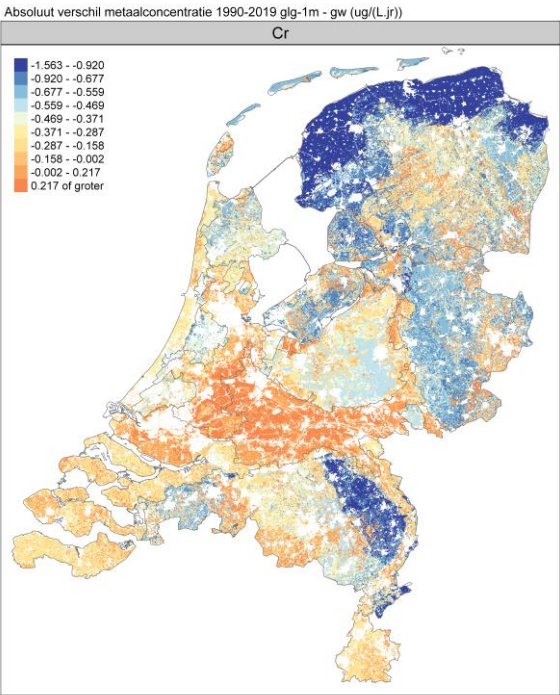
Chroom



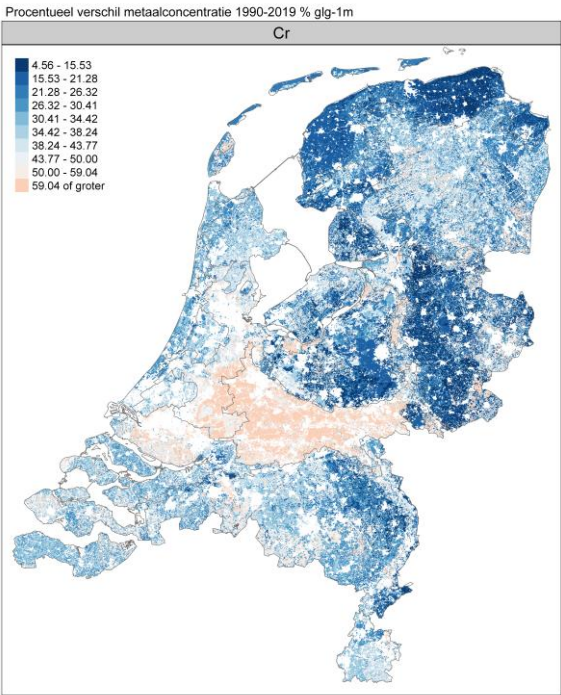
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in µg/L)



Grondwaterconcentratie (µg/L)

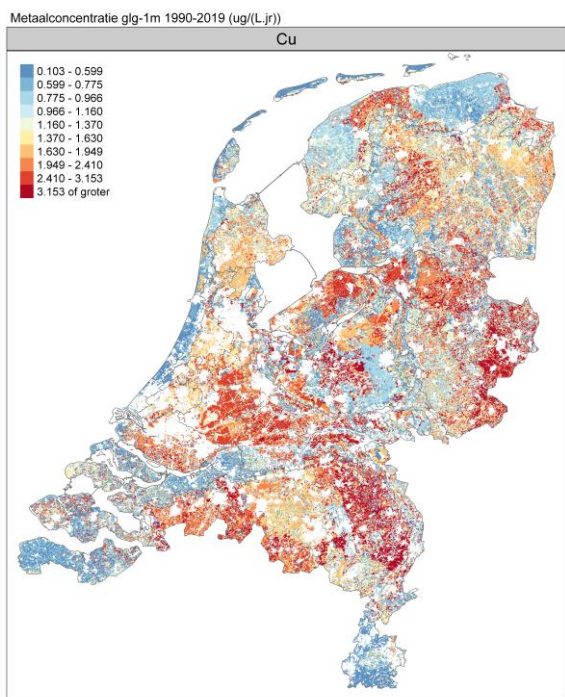


Verschilkaart absoluut

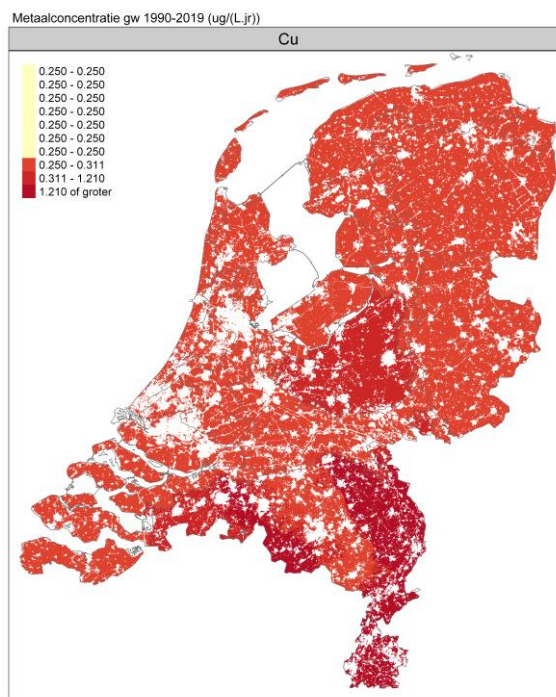


Verschilkaart relatief

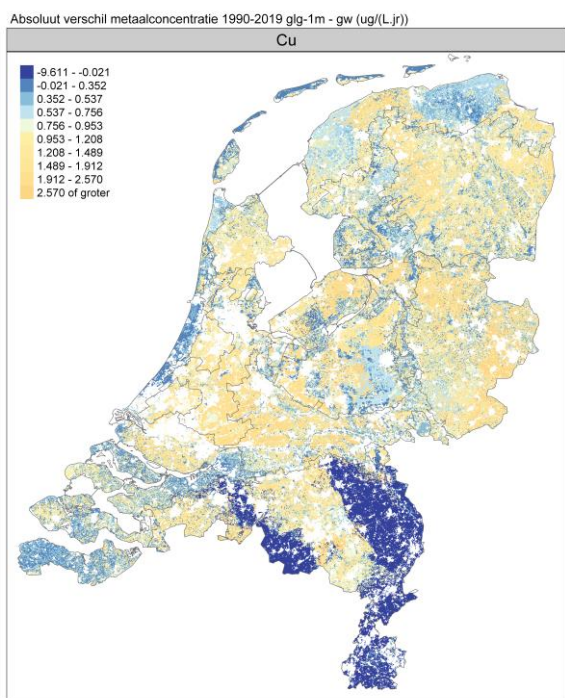
Koper



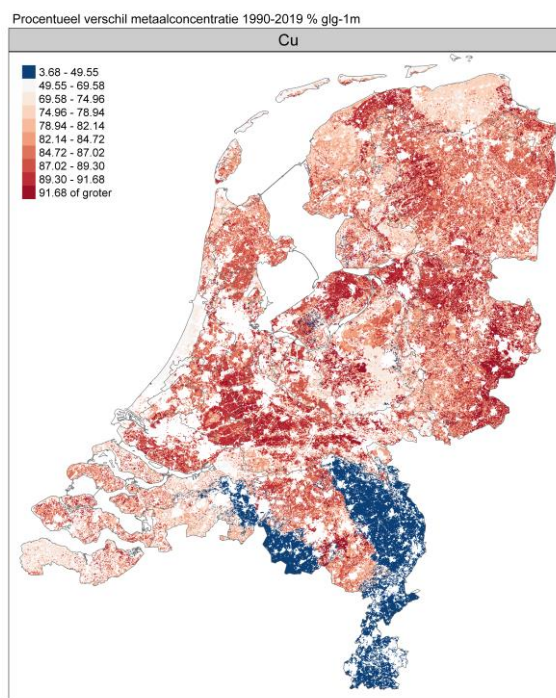
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)



Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

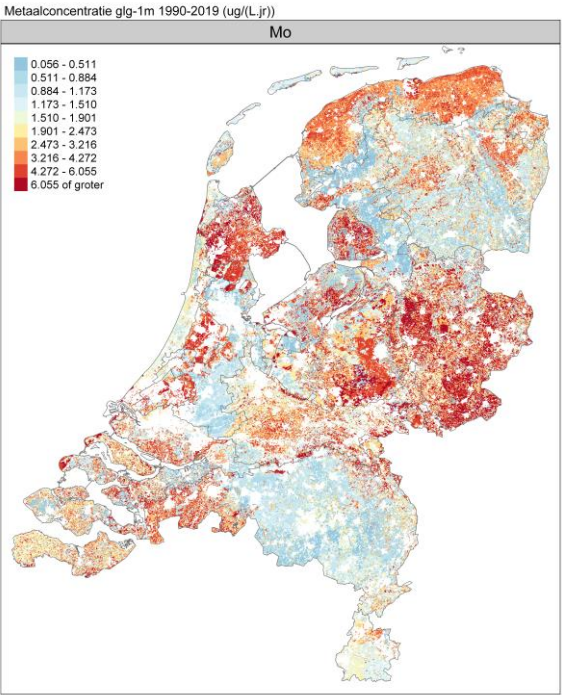


Verschilkaart absoluut

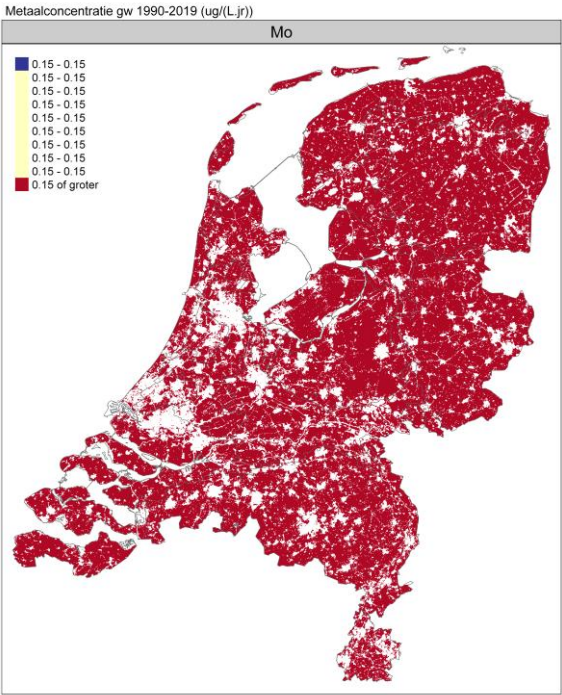


Verschilkaart relatief

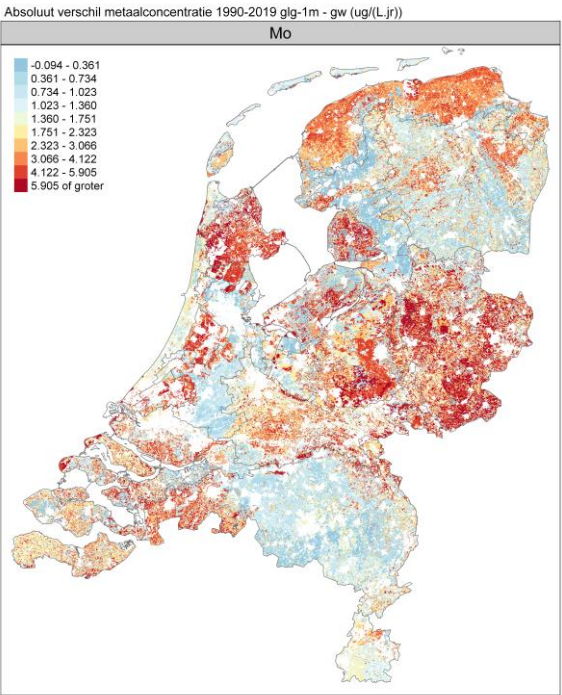
Molybdeen



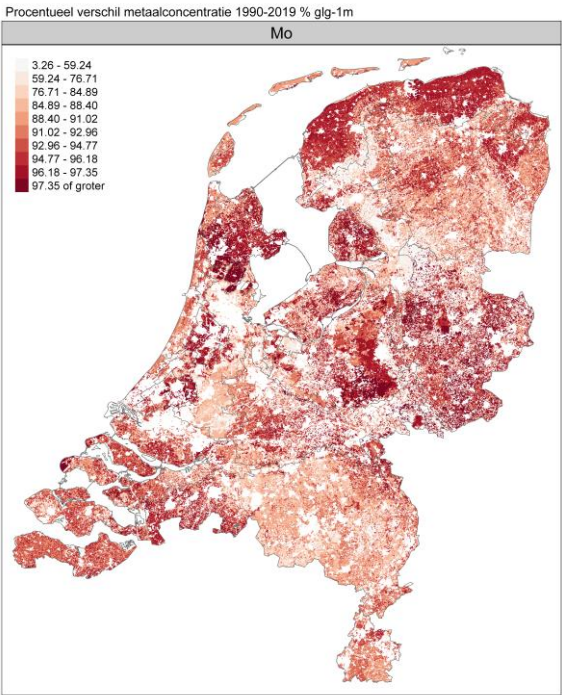
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in µg/L)



Grondwaterconcentratie (µg/L)



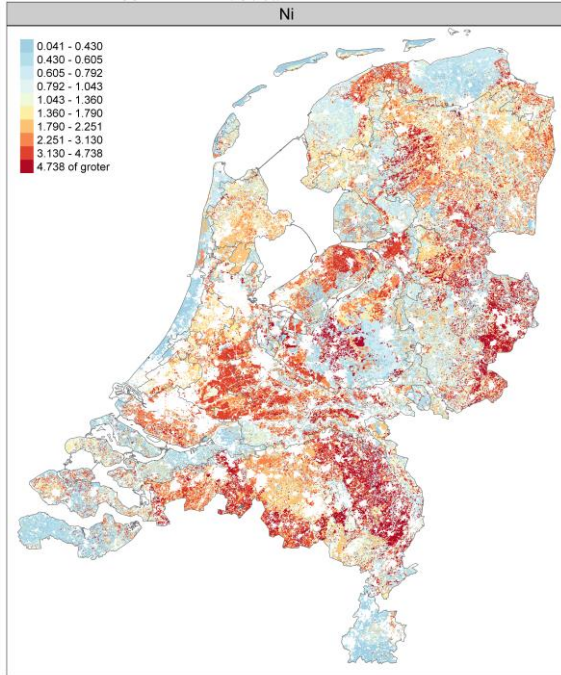
Verschilkaart absoluut



Verschilkaart relatief

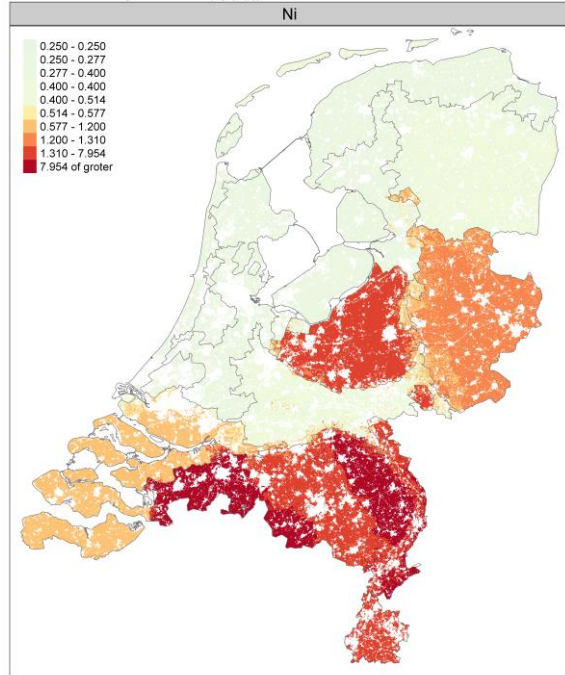
Nikkel

Metaalconcentratie glg-1m 1990-2019 (ug/(L.jr))



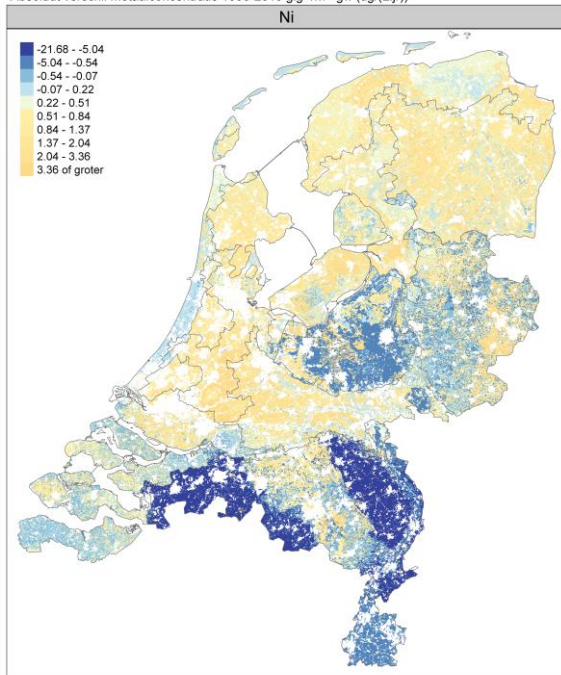
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)

Metaalconcentratie gw 1990-2019 (ug/(L.jr))



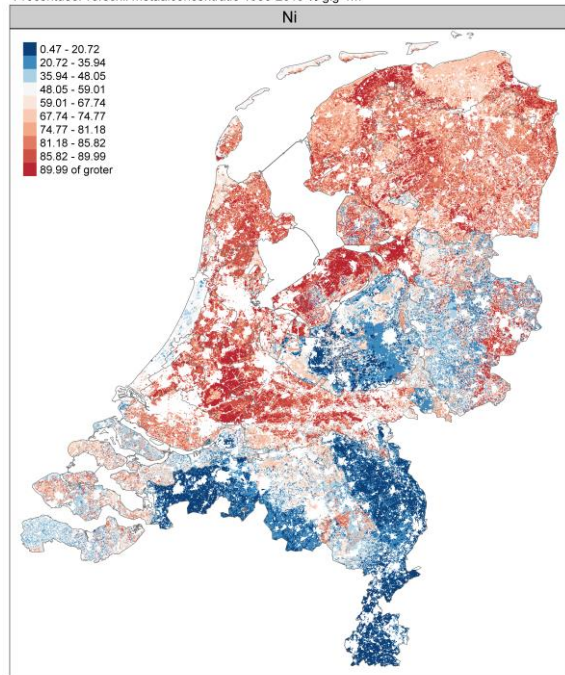
Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

Absoluut verschil metaalconcentratie 1990-2019 glg-1m - gw (ug/(L.jr))



Verschilkaart absoluut

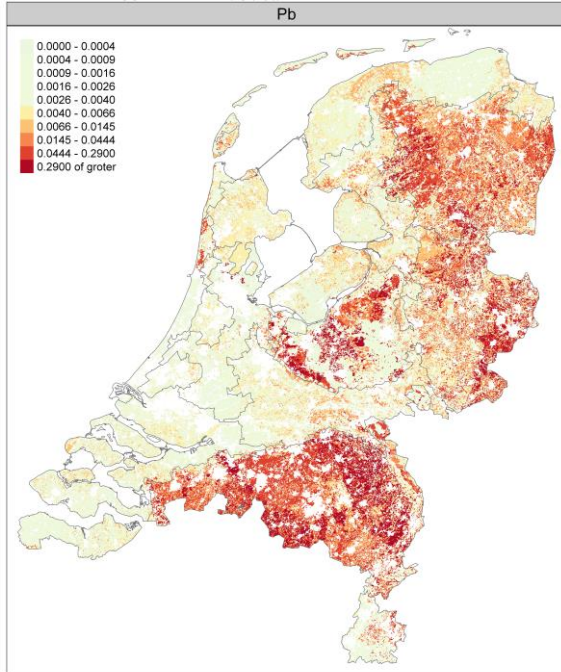
Procentueel verschil metaalconcentratie 1990-2019 % glg-1m



Verschilkaart relatief

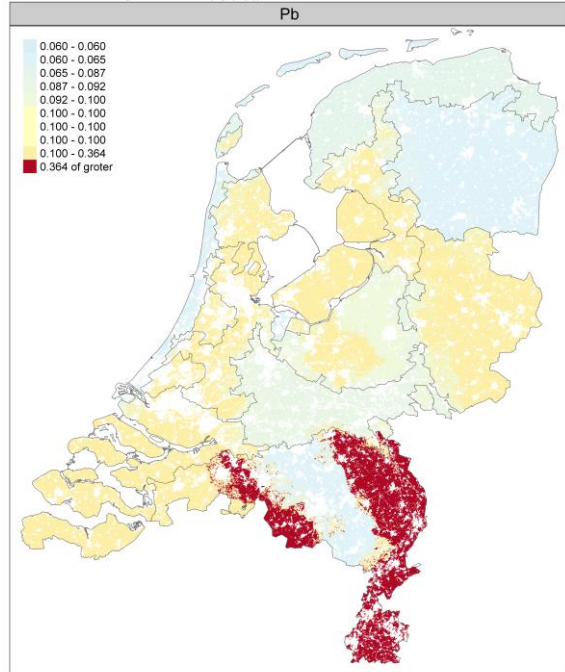
Lood

Metaalconcentratie glg-1m 1990-2019 (ug/(L.jr))



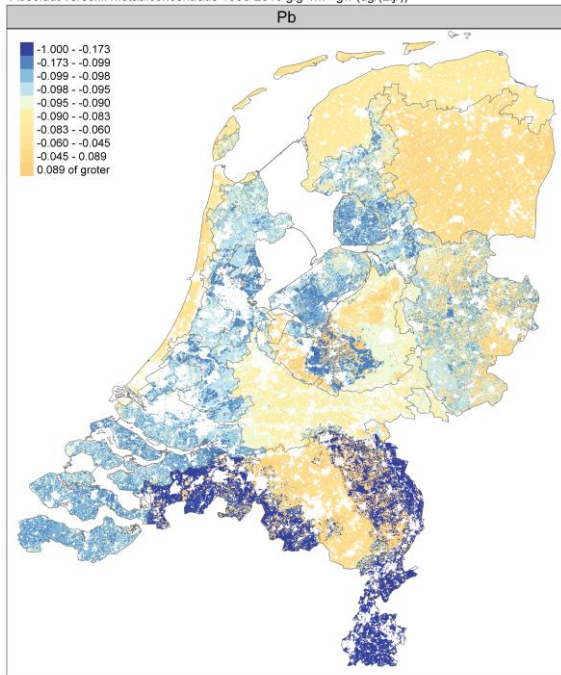
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)

Metaalconcentratie gw 1990-2019 (ug/(L.jr))



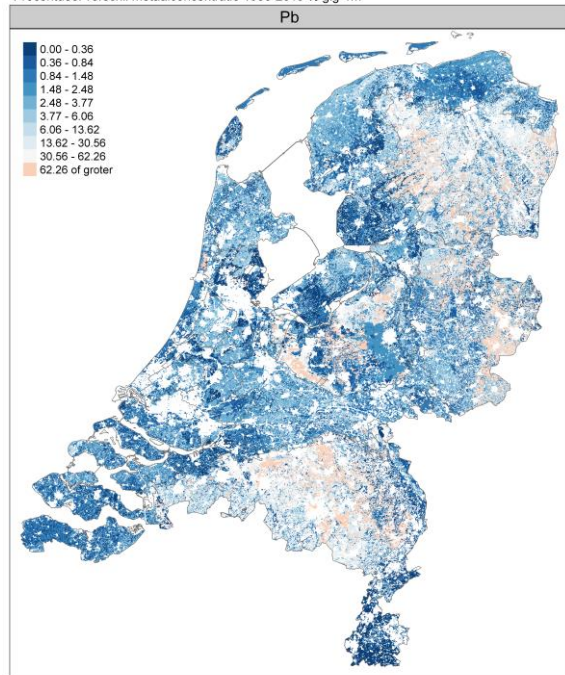
Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

Absoluut verschil metaalconcentratie 1990-2019 glg-1m - gw (ug/(L.jr))



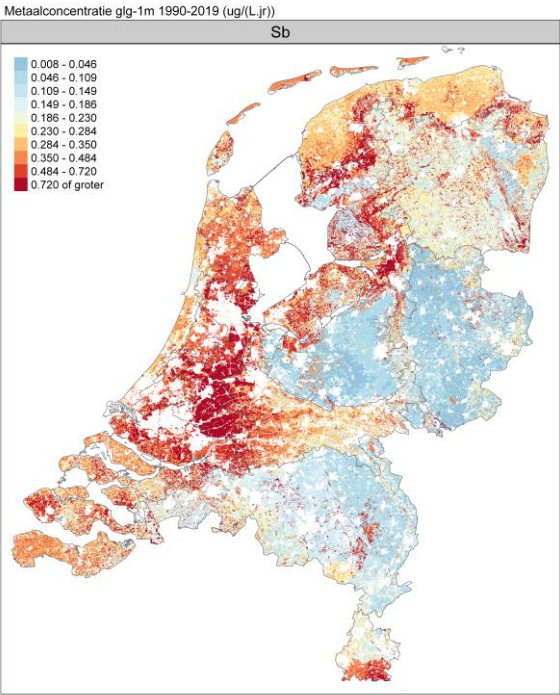
Verschilkaart absoluut

Procentueel verschil metaalconcentratie 1990-2019 % glg-1m

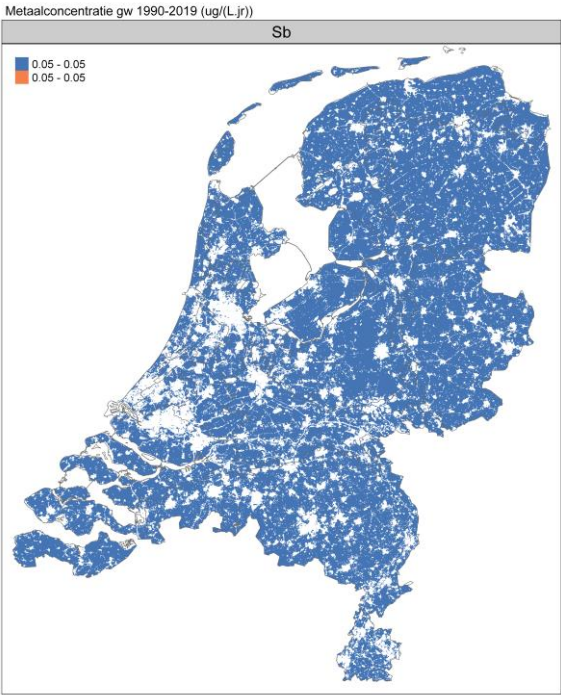


Verschilkaart relatief

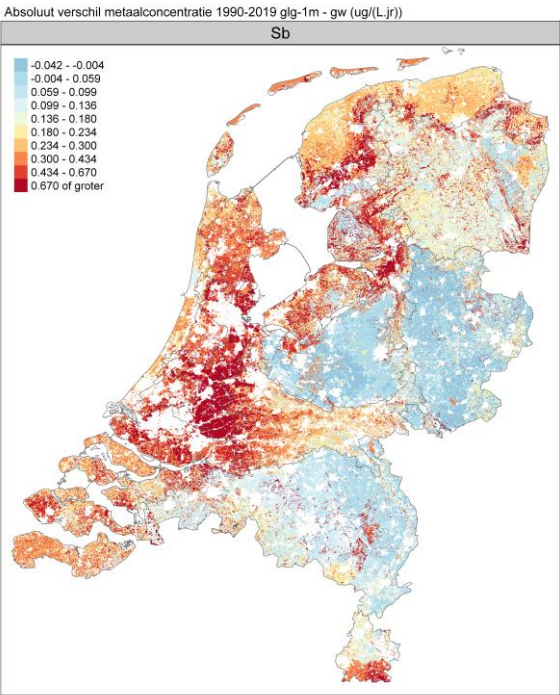
Antimoon



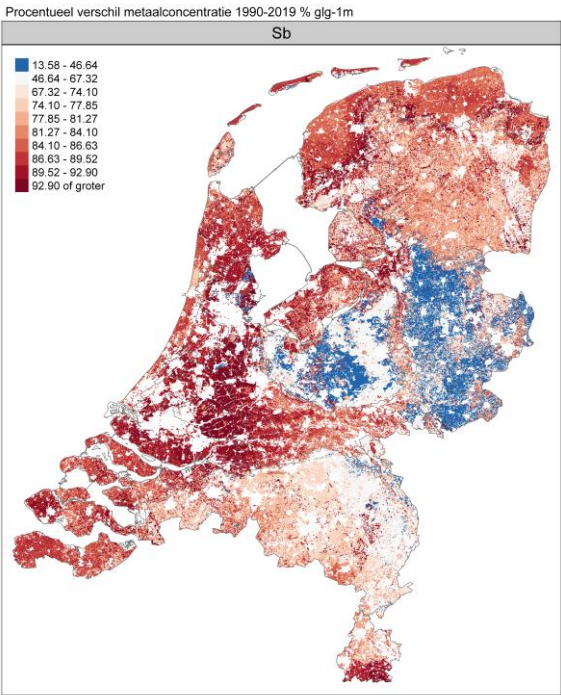
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in µg/L)



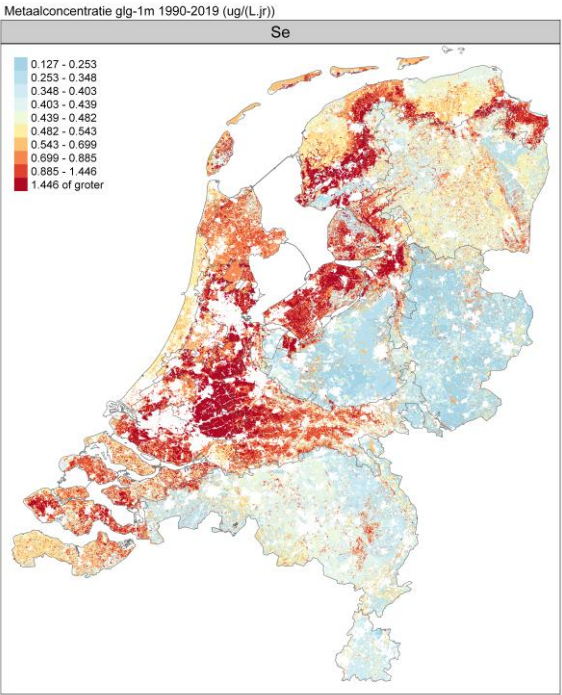
Grondwaterconcentratie (µg/L)



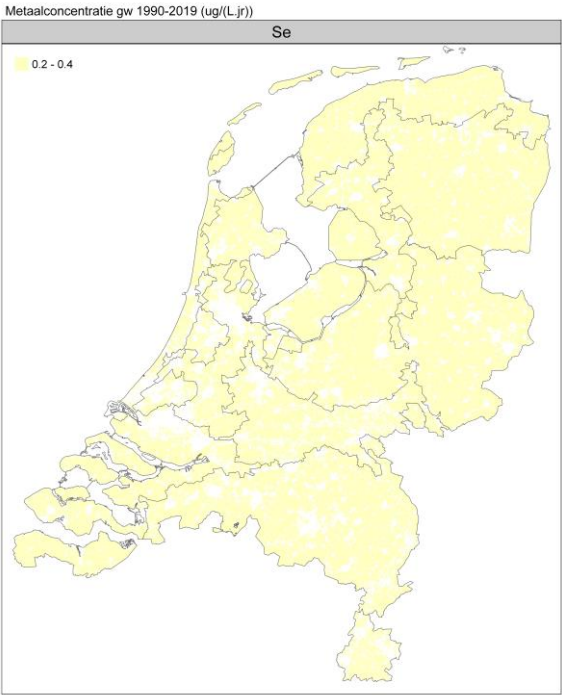
Verschilkaart absoluut



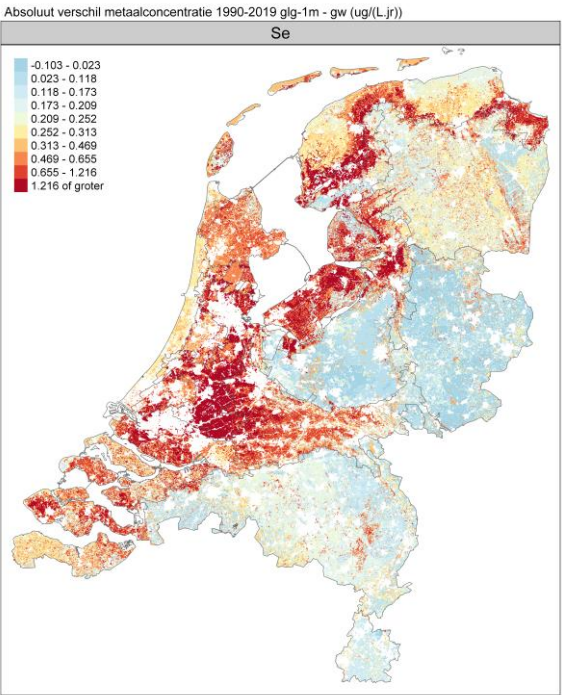
Verschilkaart relatief



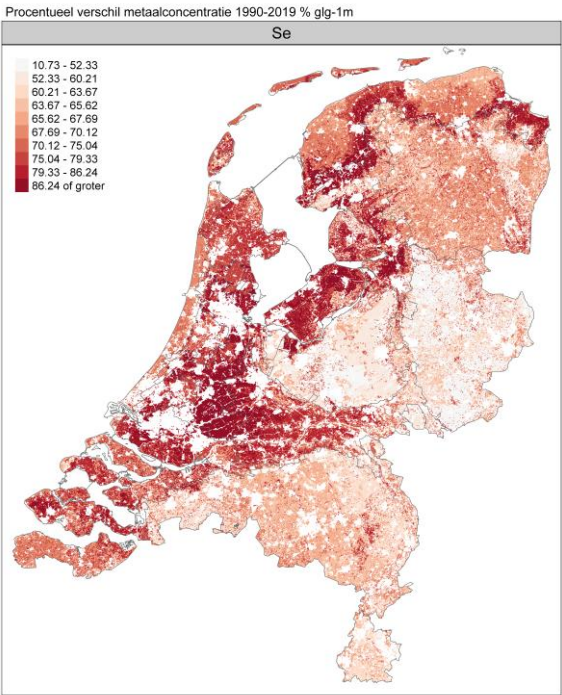
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in µg/L)



Grondwaterconcentratie (µg/L)

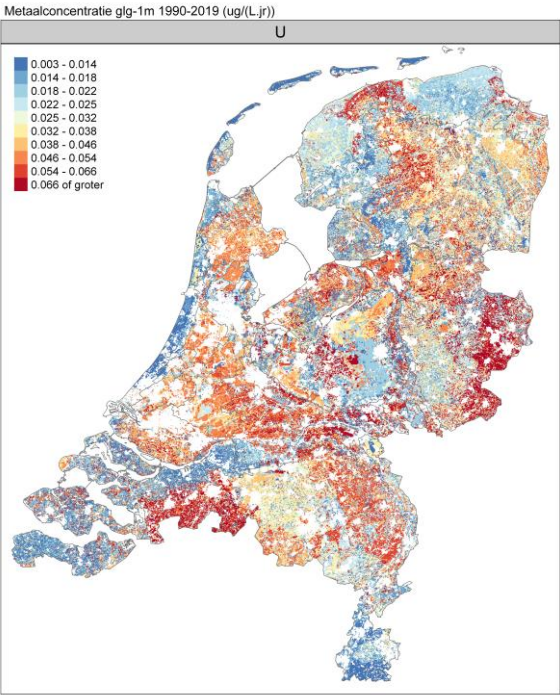


Verschilkaart absoluut



Verschilkaart relatief

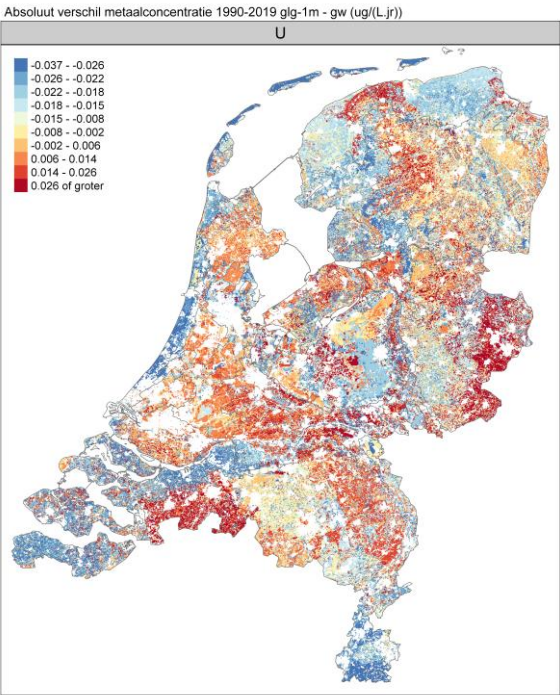
Uranium



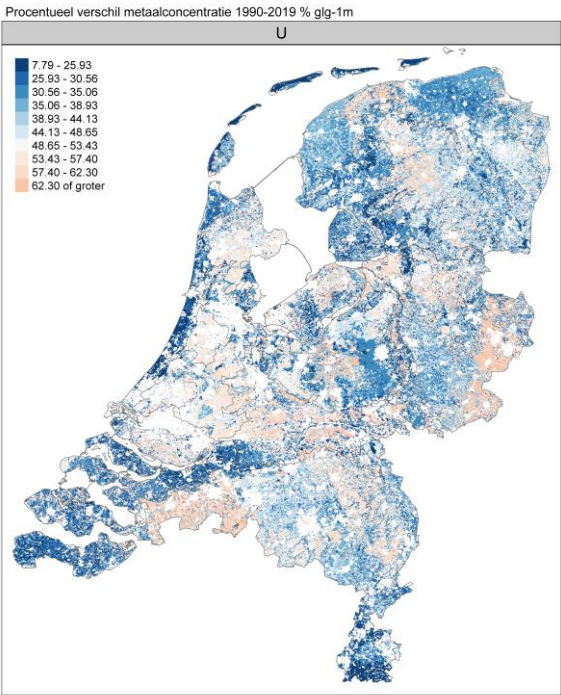
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in µg/L)



Grondwaterconcentratie (µg/L)

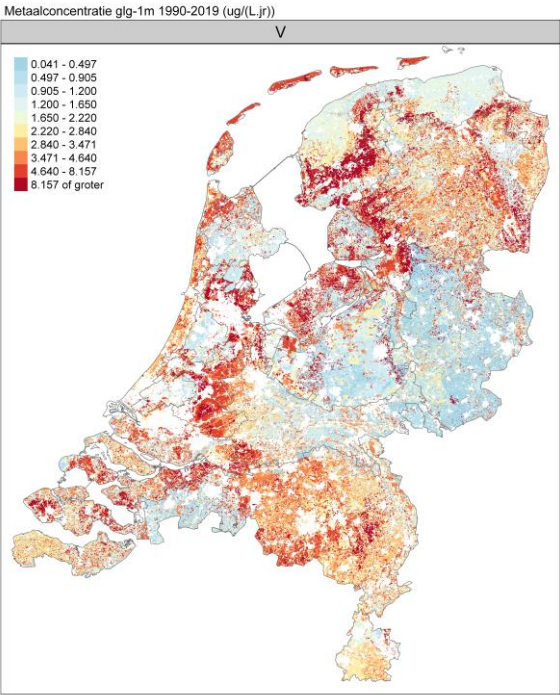


Verschilkaart absoluut

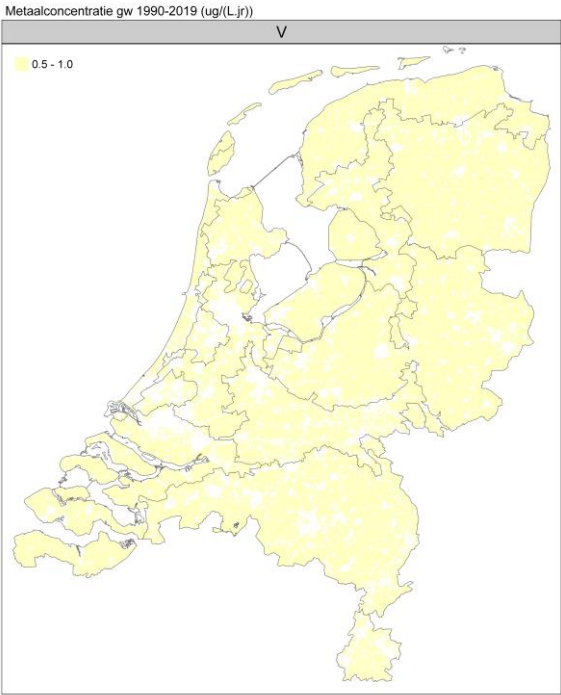


Verschilkaart relatief

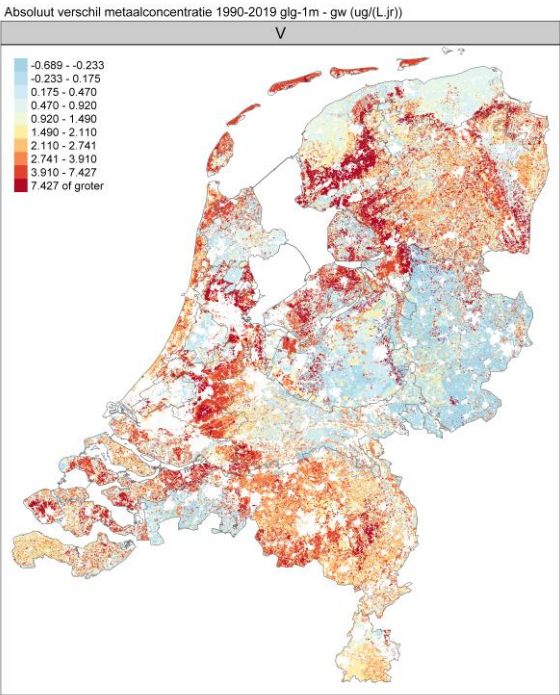
Vanadium



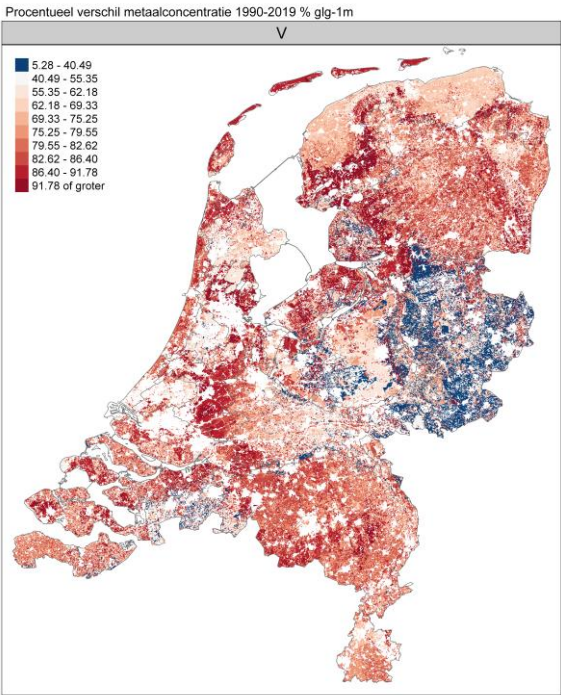
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)



Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)

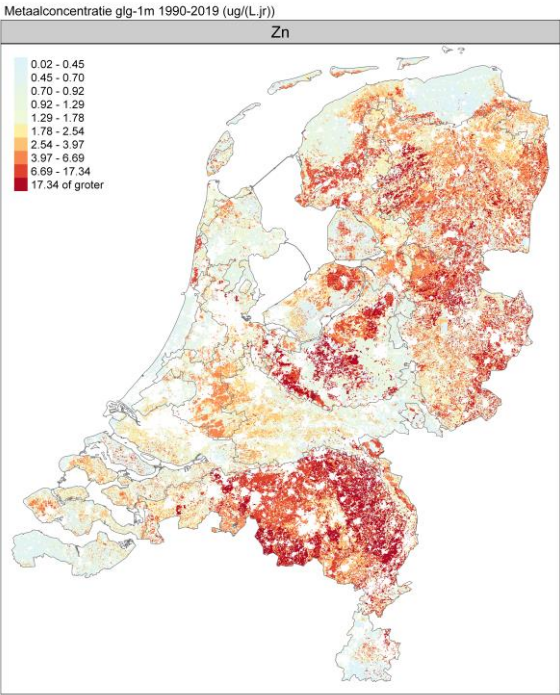


Verschilkaart absoluut

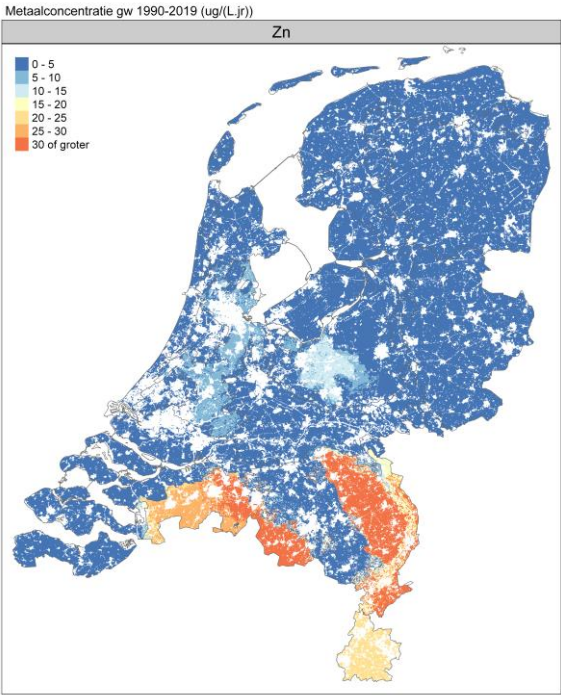


Verschilkaart relatief

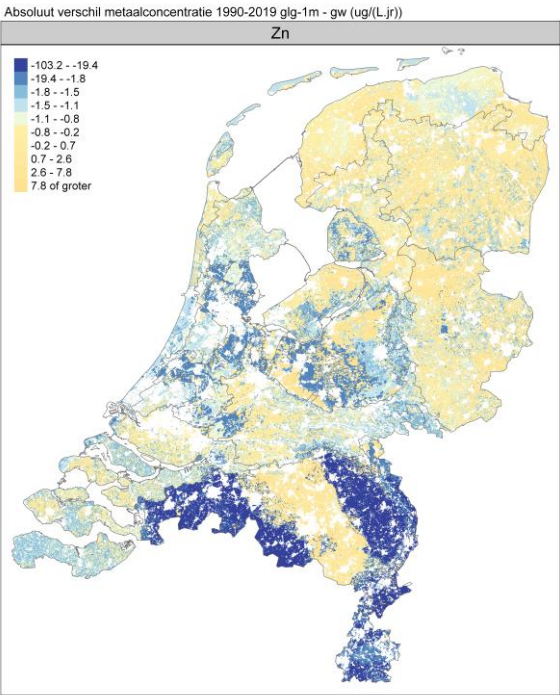
Zink



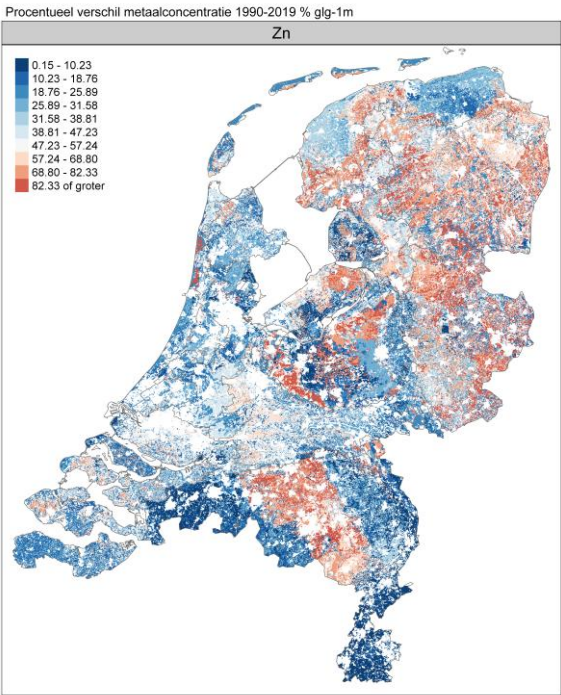
Concentratie op GLG-1 (modelberekend in $\mu\text{g/L}$)



Grondwaterconcentratie ($\mu\text{g/L}$)



Verschilkaart absoluut



Verschilkaart relatief

Wageningen Environmental Research
Postbus 47
6700 AA Wageningen
T 0317 48 07 00
wur.nl/environmental-research

Wageningen Environmental Research
Rapport 3139
ISSN 1566-7197



De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.800 medewerkers (6.000 fte) en 12.900 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Environmental Research
Postbus 47
6700 AB Wageningen
T 0317 48 07 00
wur.nl/environmental-research

Rapport 3139
ISSN 1566-7197

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.800 medewerkers (6.000 fte) en 12.900 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

