



ALTERRA

WAGENINGEN UR

Afleiden van Achtergrondgehalten voor zware metalen

Een vergelijking van bestaande concepten en discussiepunten

R.P.J.J. Rietra
P.F.A.M. Römken
L.T.C. Bonten

Alterra-rapport 1862, ISSN 1566-7197



Afleiden van Achtergrondgehalten voor zware metalen

Afleiden van Achtergrondgehalten voor zware metalen

Een vergelijking van bestaande concepten en discussiepunten

**R.P.J.J. Rietra
P.F.A.M. Römken
L.T.C. Bonten**

Alterra-rapport 1862

Alterra, Wageningen, 2009

REFERAAT

Rietra, R.P.J.J, P.F.A.M. Romkens & L.T.C. Bonten, 2008. *Afleiden van achtergrondwaarden voor zware metalen; Een vergelijking van bestaande concepten en discussiepunten*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1862. 40 blz.; 3 fig.; 11 tab.; 32 ref.

Momenteel bestaan er twee methoden (in Nederland) om een schatting te maken van het natuurlijk achtergrondgehalte in de boven- en ondergrond. Methode 1 is gebaseerd op totaalgehalten en berekent het natuurlijk achtergrondgehalte op basis van het totaal aluminium gehalte terwijl methode 2 is gebaseerd op Aqua Regia gehalten en het natuurlijk achtergrondgehalte berekent op basis van het lutumgehalte. Het ontbreken van een dataset met daarin zowel XRF, AR, lutum en Al gehalten maakt een 1:1 vergelijking niet mogelijk. Wel laten data uit Frankrijk zien dat vergelijkbare relaties tussen Al en metalen gevonden worden als die in Nederland. Toch verschillen de resultaten van verschillende studies en blijkt dat de bemonsteringsdiepte al aanleiding is tot verschillen in de schatting van het natuurlijk achtergrondgehalte. Schattingen gebaseerd op monsters uit de ondiepe ondergrond (tot 120 cm) leiden daarbij tot een hoger natuurlijk achtergrondgehalte dan op basis van monster uit de diepere ondergrond. Ook de relatie tussen lutum en Al is niet eenduidig wat de vertaling van een achtergrond gehalte op basis van Al naar lutum sterk beïnvloed (hoge onzekerheid). Ofschoon de relatie tussen Al en het metaalgehalte vaak net iets beter is dan die tussen lutum en metalen is de toepassing van de eerste op landelijke schaal niet mogelijk vanwege het ontbreken van data van Al. De belangrijkste conclusie is dat het noodzakelijk is een eenduidige database te maken waarin aan een set goed omschreven monsters alle relevante parameters bepaald worden.

Trefwoorden: natuurlijke achtergrondwaarden, achtergrondwaarden, zware metalen.

ISSN 1566-7197

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

© 2009 Alterra
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

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

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

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Relevantie en definities van Achtergrondgehalten	13
3 Methoden voor het bepalen van natuurlijke achtergrondgehalten	15
3.1 Methode 1 op basis van totaal Al en XRF	15
3.2 Methode 2 op basis van lutum en Aqua Regia	17
3.3 Afleiden van achtergrondgehalten in andere landen	19
3.4 Effect van bemonsteringsdiepte op het natuurlijk achtergrondgehalte	22
3.5 Toetsing van methoden voor afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten	24
4 Discussie en Conclusies	27
Literatuur	31
Bijlage 1 Definities ISO 19258 “Soil quality –Guidance on the determination of background values”	35
Bijlage 2 Aqua regia versus totaalgehalten	37
Bijlage 3 Relatie tussen Achtergrondwaarden en het begrip reactieve/inerte fractie	39

Woord vooraf

In het nieuwe normstelsel voor bodem (Besluit Bodemkwaliteit) is meer aandacht dan voorheen voor de achtergrondgehalten die in de bodem voorkomen. Daarbij geldt voor het vaststellen van de “generieke achtergrondwaarden” op dit moment de 95 percentiel uit de AW2000 database. Deze zijn bij benadering representatief voor de niet specifiek belaste bodem in Nederland.

Deze voldoen echter niet voor het vaststellen van de natuurlijke achtergrondgehalten, d.w.z. die gehalten die in een bodem voorkomen zonder menselijke invloed. Eenvoudig gesteld zou dit overeenkomen met het natuurlijk gehalte in het bodemvormende materiaal. Deze gehalten zijn van belang voor toepassingen als:

1. het vaststellen van de mate van antropogene aanrijking van metalen in de bodem;
2. het berekenen van uitspoeling uit de ondergrond voor bodemlagen waarvoor metingen ontbreken, en
3. het ontwikkelen van nieuwe methoden voor de bodemtypecorrectie in het kader van normstelling

Momenteel bestaan er twee methoden voor de berekening van de natuurlijke achtergrondgehalten. Een op basis van het aluminiumgehalte (Spijker *et al.*, 2008) en een op basis van het lutumgehalte (Bonten *et al.*, 2007). Afgezien van kleine verschillen in de statistische benadering die is toegepast, komen beide methoden er op neer dat een verband gezocht is tussen het metaalgehalte in (naar verwachting) niet door de mens beïnvloede monsters en het aluminium- dan wel lutumgehalte in datzelfde monster.

In dit rapport geven we een overzicht van de verschillen en overeenkomsten van beide methoden evenals suggesties voor verdere verbetering. Dit rapport is niet bedoeld om een van beide methoden als ‘de beste’ te benoemen, maar om op basis van verschillen en overeenkomsten weer te geven of voor bepaalde toepassingen een methode meer geschikt is dan de ander.

Samenvatting

Achtergrondwaarden voor de Nederlandse bodems zijn recentelijk afgeleid (Achtergrondwaarden: AW2000, Lamé *et al.*, 2004) en kennen een beleidsmatige toepassing in het Besluit Bodemkwaliteit. Achtergrondwaarden zijn daarbij gedefinieerd als de natuurlijke gehalten van stoffen in de bovengrond inclusief diffuse bijdragen, maar exclusief bijdragen van puntbronnen¹. Achtergrondwaarden maken het mogelijk om grond met lokale bijdragen van verontreiniging te onderscheiden van grond zonder dergelijke verontreinigingen.

Daarnaast zijn recentelijk natuurlijke achtergrondwaarden voor Nederlandse bodems, d.w.z. zonder de bijdrage van diffuse belasting, afgeleid. Kennis over natuurlijke achtergrondgehalten kan gebruikt worden bij het vaststellen van diffuse verontreiniging, normstelling, bodemtypecorrectie en afleiden van natuurlijke gehalten in grondwater. De natuurlijke achtergrondwaarden zijn op twee verschillende manieren afgeleid, op basis van: (1) totaalgehalten (XRF) in combinatie met het aluminiumgehalte (Van der Veer, 2006; Spijker en Van Vlaardingen, 2007; Mol en Spijker, 2007; Spijker *et al.*, 2008) en (2) *Aqua Regia* extraheerbare gehalten van de Nederlandse ondergrond in combinatie met textuurdata (fractie < 2 µm; Bonten *et al.*, 2008).

In dit rapport zijn beide methoden vergeleken. Door een gebrek aan bodemdata waarin in dezelfde monsters zowel totaalgehalten, *Aqua Regia* gehalten, aluminium en lutum bepaald zijn, is het op dit moment niet mogelijk om bestaande modellen voor natuurlijke achtergrondgehalten op basis van totaalgehalten te gebruiken voor normstelling (Spijker *et al.*, 2008). Een beperkte set gegevens laat zich op dit moment gebruiken om natuurlijke achtergrondgehalten op basis van *Aqua Regia* gehalten in te schatten met lutum (Bonten *et al.*, 2008). Een probleem bij het hanteren van beide methoden is dat de onzekerheid bij lage totaal Al of lutumgehalten relatief erg groot is. Een voorbehoud bij het gebruik van natuurlijke achtergrondwaarden is dat het onzeker is in welke mate biogene effecten leiden tot een toe- of afname van natuurlijke gehalten ten opzichte van geogene gehalten. Bovendien wijken de natuurlijke gehalten in de diepere ondergrond van Nederland (dieper dan 2 m) van een aantal relevante elementen (Cu, Pb, Ni, Zn) af van de ondergrond (ongeveer 1,2 m diep).

Een voorwaarde om te komen tot een eenduidige vergelijking van beide methoden of zelfs een methode die op landelijke schaal toepasbaar is, is het maken van een dataset met alle relevante metingen aan eenzelfde set grondmonsters. Daarbij zou gebruik gemaakt kunnen worden van bestaande grondmonsters (bv. AW2000).

¹ Puntbronnen: rivieren die bodem belasten, lozingen, afval;
diffuse bronnen: luchtverontreiniging, en normale agrarische activiteiten zoals bemesting.

1 Inleiding

Bij de beoordeling van de kwaliteit van de bodem staan de gehalten aan contaminanten centraal. Deze zijn voor een deel afhankelijk van de variatie in het natuurlijke, of achtergrond-, gehalte en voor een (groter) deel afhankelijk van menselijke invloed. Deze invloed leidt in de meeste gevallen tot toename van het gehalte aan contaminanten. Voorbeelden van die menselijke invloed in Nederland zijn onder meer de aanvoer via verontreinigd riviersediment (Rijn, Maas), het opbrengen van toemaak (veenweidegebied) of de uitstoot vanuit industrie en verkeer. Regionaal komen daardoor (veel) hogere gehalten voor in de bodem dan op plekken waar deze invloed niet of minder is geweest.

Om onderscheid te maken tussen schone bodems aan de ene kant en door menselijk handelen verontreinigde bodems aan de andere kant, is het noodzakelijk om de hoeveelheid metalen die van nature in de bodem aanwezig is te schatten (of meten). Van nature in de bodem aanwezige metalen zijn die metalen die bijvoorbeeld in kleimineralen opgesloten zitten. Ook in zandbodems, met een laag kleigehalte zitten van nature metalen in bepaalde mineralen als veldspaat. Afhankelijk van de herkomst van het zand (of de klei) kan het natuurlijk gehalte aan metalen daarom aanzienlijk variëren. Zo bevatten zanden afkomstig uit vulkanische gebieden van nature meer metalen dan die uit niet-vulkanische gebieden.

Om inzicht te krijgen in de hoeveelheid metalen die van nature in de bodem voorkomen, bestaan momenteel twee verschillende methoden. De eerste methode schat aan de hand van het aluminiumgehalte het gehalte aan metalen (Mol & Spijker, 2008). De tweede methode doet dit aan de hand van het kleigehalte (Bonten *et al.*, 2008). Beide methoden hanteren daarbij hetzelfde principe namelijk dat de metalen die van nature in kleimineralen of andere mineralen gebonden zitten een goede relatie vertonen met hetzij het aluminium- dan wel het kleigehalte. Het is daarbij van belang dat de data waarop een dergelijk verband gebaseerd is, afkomstig zijn van niet door menselijk handelen aangerijkte bodems. Vaak worden daarom monsters uit de ondergrond gebruikt omdat het aannemelijk is dat de gehalten in de ondergrond veel minder beïnvloed zijn door menselijke activiteiten.

In deze is het belangrijk onderscheid te maken tussen natuurlijke achtergrondgehalten zoals hier bedoeld, en de Achtergrondwaarden (AW2000) die een functie in het besluit Bodemkwaliteit hebben. De AW2000 waarden zijn als zodanig namelijk geen *natuurlijke* achtergrondgehalten, maar zijn representatief voor de gemiddelde totaalgehalten zoals die in 'niet specifiek belaste' gebieden in Nederland voorkomen. Voor vrijwel heel Nederland geldt namelijk dat de gehalten in de bovengrond van de bodem beïnvloed zijn door onder meer atmosferische depositie (vooral voor lood), het gebruik van mest (invloed op koper en zinkgehalten) en kunstmest (van belang voor cadmium). Ofschoon de locaties uit het AW2000 programma zodanig gekozen zijn dat de invloed van deze en andere factoren minimaal is, zijn de gehalten uiteraard niet gelijk aan die in het bodemvormend

materiaal. Deze laatste noemen we, in dit rapport en overeenkomstig de geldende definitie, de *natuurlijke* achtergrondgehalten. Alleen met behulp van deze natuurlijke gehalten aan metalen kunnen we namelijk schatten in welke mate de werkelijke gemeten gehalten in een bodem aangerijkt zijn door verontreiniging. Daarbij maken we dan geen onderscheid tussen diffuse verontreiniging en puntbronnen.

Doel van het rapport is om:

1. een overzicht geven van beide methoden die nu toegepast worden om een natuurlijk achtergrondgehalte te schatten;
2. de verschillen tussen methoden te bespreken in het licht van een toepassing op landelijke schaal;
3. aan te geven of een van beide methoden 'beter' is dan de ander gezien de toepassingen en beschikbaarheid van (invoer)gegevens;
4. na te gaan of elders vergelijkbare methoden voor het bepalen van (natuurlijke) achtergrondgehalten in gebruik zijn en, zo ja, hoe deze overeenkomen dan wel verschillen met de methoden die in Nederland gebruikt worden;
5. aanbevelingen te doen voor verder onderzoek om (indien gewenst) te komen tot een keuze voor een van beide methoden dan wel beide methoden te verbeteren.

2 Relevantie en definities van Achtergrondgehalten

Er wordt gesproken over twee soorten achtergrondgehalten: *natuurlijke achtergrondgehalten* en *achtergrondgehalten* (Spijker *et al.*, 2008). Dit sluit aan bij de Engelstalige definities in ISO² 19258 “Soil quality –Guidance on the determination of background values”:

1. achtergrondwaarde “Background content”: het gehalte van een stof in een bodem ten gevolge van natuurlijke geologische en bodemvormende processen *inclusief* bijdragen van diffuse bronnen.
2. natuurlijke achtergrondwaarde “Pedo-geochemical content”: gehalte van een stof ten gevolge van natuurlijke geologische en bodemvormende processen.

De term achtergrondwaarden zoals gebruikt in het Besluit Bodemkwaliteit en in ISO 19258 betreft dus de gehalten van een stof ten gevolgen van natuurlijke geologische en bodemvormende processen *inclusief* bijdragen van diffuse bronnen. Achtergrondgehalten zijn in veel landen onderzocht en kennis hieruit wordt ook in veel landen beleidsmatig gebruikt, o.a. in Duitsland (UBA, 2006) en Vlaanderen (Vlarebo, 2008).

Natuurlijke achtergrondgehalten worden al lang in de geologie gebruikt (Reiman & Garret, 2005) en recentelijk ook om de achtergrondgehalten en de beleidsmatige toepassingen daarvan beter te onderbouwen. Bij dergelijk onderzoek geeft men de voorkeur aan het gebruik van totaalgehalten (extraheerbaar met HF of via XRF) in plaats van pseudo-totaal gehalten zoals *Aqua Regia* extracties.

De kwantitatieve relaties tussen contaminanten en de minerale fase (lutum, Fe, Al etc.) leiden tot een beter begrip van de gehalten van een reeks beleidsrelevante anorganische contaminanten (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Mo, Pb, Zn) en hebben aanleiding gegeven tot het formuleren van natuurlijke achtergrondgehalten (Van der Veer, 2006). Dit begrip is relevant aangezien de achtergrondgehalten en het gebruik van een bodemtypecorrectie pragmatisch ingevuld zijn. De bezwaren hierbij zijn beschreven door Spijker *et al.* (2008): achtergrondgehalten zijn gebaseerd op locaties met een onduidelijk gedefinieerde antropogene belasting (geen lokale verontreinigingsbron), en zijn gebaseerd op één tijdsmoment en de ruimtelijke schaal (Nederland).

De beleidsmatige relevantie voor kennis van natuurlijke achtergrondgehalten is het gebruik in de zogenaamde toegevoegd-risicobenadering (Spijker *et al.*, 2008) die op dit moment gebruikt wordt bij het vaststellen van interventiewaarden voor stoffen in Nederland. Het hanteren van de toegevoegd-risicobenadering is echter voor de eerder genoemde anorganische contaminanten niet algemeen geaccepteerd. Eén van de redenen hiervoor is dat ook bij natuurlijke achtergrondgehalten risico's kunnen optreden. Voorbeelden zijn onder meer hoge thallium- en/of nikkelgehalten in

² International Organisation for Standardisation (ISO)

planten (Pavličková *et al.*, 2005, 2006), die voorkomen op onder meer bodems met hoge gehalten aan serpentijn, en in Nederland het voorkomen van hoge nikkel- en arseengehalten in grondwater. Tenslotte zijn (eco)toxicologische effecten of opname ook deels het gevolg van de bijdrage van het natuurlijk achtergrondgehalte. Het eenduidig scheiden van de bijdrage van de natuurlijke gehalten en die ten gevolge van antropogene addities lijkt vooralsnog erg moeilijk.

Andere toepassingen van natuurlijke achtergrondgehalten zijn gebaseerd op de mogelijkheid om de antropogene bijdrage van stoffen uit te sluiten (Spijker *et al.*, 2008), bijvoorbeeld om daarmee achtergrondconcentraties van stoffen in bodem- en grondwater te berekenen, en daarmee de natuurlijke achtergrondbelasting van het oppervlaktewater (Bonten *et al.*, 2008). Dit is vooral van belang in het kader van de Kaderrichtlijn Water (Bonten *et al.*, 2008).

3 Methoden voor het bepalen van natuurlijke achtergrondgehalten

3.1 Methode 1 op basis van totaal Al en XRF

De methode met totaal Al is afgeleid voor een reeks beleidsrelevante anorganische stoffen (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn³) in de Nederlandse ondergrond⁴ (Mol & Spijker, 2008). De methode is niet toegepast Co, Hg en Mo door gebrek aan data of het ontbreken van een goede relatie.

Regressiemodellen zijn opgesteld die de relatie beschrijven tussen de natuurlijke achtergrondgehalten van een stof (C_{Me}) en de aluminiumgehalten (C_{Al}) gegeven als Al_2O_3 :

$$C_{Me} = C_{Al} a + b \quad (1)$$

Waarbij a en b regressieparameters zijn (zie tabel 1). De modellen zijn gebaseerd op de data uit Van der Veer (2006). Mol en Spijker (2008) stellen een robuuste regressiemethode voor (Least Quantile of Squares, LQS) die relatief ongevoelig is voor de nadelige effecten van niet-normaal verdeelde data en uitbijters. Generieke en bodemtype-afhankelijke regressiemodellen zijn opgesteld (zand, mariene klei, fluviatiele klei, veen). Een viertal toetscriteria zijn gebruikt om te komen tot acceptatie van een regressiemodel omdat een variantie analyse bij de LQS-methode niet mogelijk is. Generieke en bodemtype-afhankelijke regressiemodellen voor As en Ba voldoen daarbij niet aan alle toetscriteria, maar over het algemeen voldoen de modellen voor Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn wel. De generieke modellen zijn echter niet geschikt over het hele bereik aan totaal Al gehalten (niet voor lage of hoge Al gehalten). In Tabel 10 zijn regressievergelijkingen gegeven op basis van dezelfde data uit Van der Veer maar nu met meer de gebruikelijke lineaire regressiemethode op basis van de kleinste kwadraten, zodat ze vergeleken kunnen worden met die van anderen (Huisman 1998, Bonten *et al.*, 2008).

Tabel 1 Generieke regressieparameters om natuurlijke achtergrondgehalten van beleidsrelevante stoffen* in Nederlandse bodems te berekenen volgens model 1. De modellen voor As en Ba voldoen niet aan de criteria voor de acceptatie van het regressiemodel (Spijker *et. al.*, 2008.). In Tabel 10 staan regressieparameters op basis van de meer gebruikelijke lineaire regressie op basis van kleinste kwadraten.

	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
a	1,24	44,1	0,0138	8,19	0,968	3,49	1,72	6,33
b	-1,63	90,1	-1,63	-3,06	0,968	3,49	2,39	-11,5

* geen modellen zijn beschikbaar voor Co, Hg en Mo

³ Ook voor Be, Sb, Sn, V maar die zijn op dit moment minder relevant

⁴ In dit rapport wordt met ondergrond de laag tussen 0,50 en 2 meter beneden maaiveld bedoeld, en wordt alles beneden de 2 m –mv diepe ondergrond genoemd.

Om op dit moment de regressiemodellen voor natuurlijke achtergrondgehalten met totaal Al te gebruiken voor normstelling is het noodzakelijk een vertaalslag te maken:

1. Van totaalgehalten naar *Aqua Regia* extraheerbare gehalten (de in milieuhygiënisch onderzoek gebruikte methode). De bepaling van totaal Al via XRF of de destructie met HF zijn geen gebruikelijke methoden bij commerciële/gecertificeerde laboratoria. XRF wordt niet gebruikt omdat de totaalbepaling niet voorkomt in wettelijke bepalingen en omdat met XRF niet alle beleidsrelevante stoffen bepaald kunnen worden (Cd, Co, Hg en Se). *Aqua Regia* is in Nederland en de meeste Europese landen voor milieuhygiënisch onderzoek gekozen. Er zijn eenvoudige regressievergelijkingen op te stellen voor alle beleidsrelevante tussen totaalgehalte (HF extractie) en *Aqua Regia*, zoals in Duitsland is gebeurd (Hornburg, 2002, Bijlage 2) maar in Nederland ontbreekt een degelijke dataset.
2. Van totaal Al naar lutum. Omdat in regulier bodemonderzoek geen totaal Al wordt bepaald is een goede relatie tussen totaal Al en lutum noodzakelijk om de relaties tussen de natuurlijke achtergrondgehalten en Al uit Van der Veer (2006) toe te passen. Voor de data afkomstig uit een beperkt aantal monsters genomen in bovengrond van Nederland (Landelijk Meetnet Bodem, LMB, van RIVM, Spijker *et al.*, 2008) blijkt dat er een verband bestaat tussen het lutumgehalte (%) en het aluminium gehalte (% Al₂O₃) volgens:

$$\text{Lutum} = 3,8 \text{ Al} - 17,1 \quad (2)$$

Dat lijkt ook sterk op de relatie tussen totaal Al en lutum voor bovengrondmonsters zoals vastgesteld voor 40 locaties door Edelman (1983).

Om dit te doen zijn op dit moment nog maar zeer beperkt gegevens beschikbaar (totaal Al en lutum), die bovendien mogelijk niet optimaal geschikt zijn (alleen data beschikbaar van bovengrond). Spijker *et al.* (2008) geven aan dat het resultaat van beide vertaalslagen (XRF->AR en Al -> lutum) is dat de modellen voor natuurlijke achtergrondgehalten een overschatting geven voor de gehalten in de ondergrond van AW2000 voor Ba, Ni, Pb en Zn, terwijl de modellen voor Cr en Ba sterk afwijken. Spijker *et al.* (2008) concluderen dan ook dat door de onzekerheid in de vertaalslagen het op dit moment niet mogelijk is om de verbeterde kennis van natuurlijke achtergrondgehalten te gebruiken voor normstelling.

Relevant is dat Van der Veer (2006) de A horizon (0-20 cm -mv) heeft vergeleken met de C horizon (diepste horizon binnen 120 cm -mv) en bijvoorbeeld niet de B-horizon van podzolgronden die door natuurlijke processen aangerijkt/verarmd kunnen zijn met Al en andere stoffen. Hierdoor is nog niet duidelijk of de achtergrondgehalten hierin sterk afwijken van de achtergrondgehalten op basis van de C-horizonten.

3.2 Methode 2 op basis van lutum en Aqua Regia

De methode met lutum is afgeleid voor een beperkt aantal beleidsrelevante anorganische stoffen (Cd, Cu, Pb, Ni, Zn) in de Nederlandse ondergrond (Bonten *et al.*, 2008). De methode is niet toegepast voor andere beleidsrelevante stoffen als As, Ba, Cr, Hg en Mo.

Regressiemodellen zijn opgesteld die de relatie beschrijven tussen de natuurlijke achtergrondgehalten van een stof (C_{Me}) en lutum (C_{lutum}):

$$C_{Me} = C_{lutum} a + b \quad (3)$$

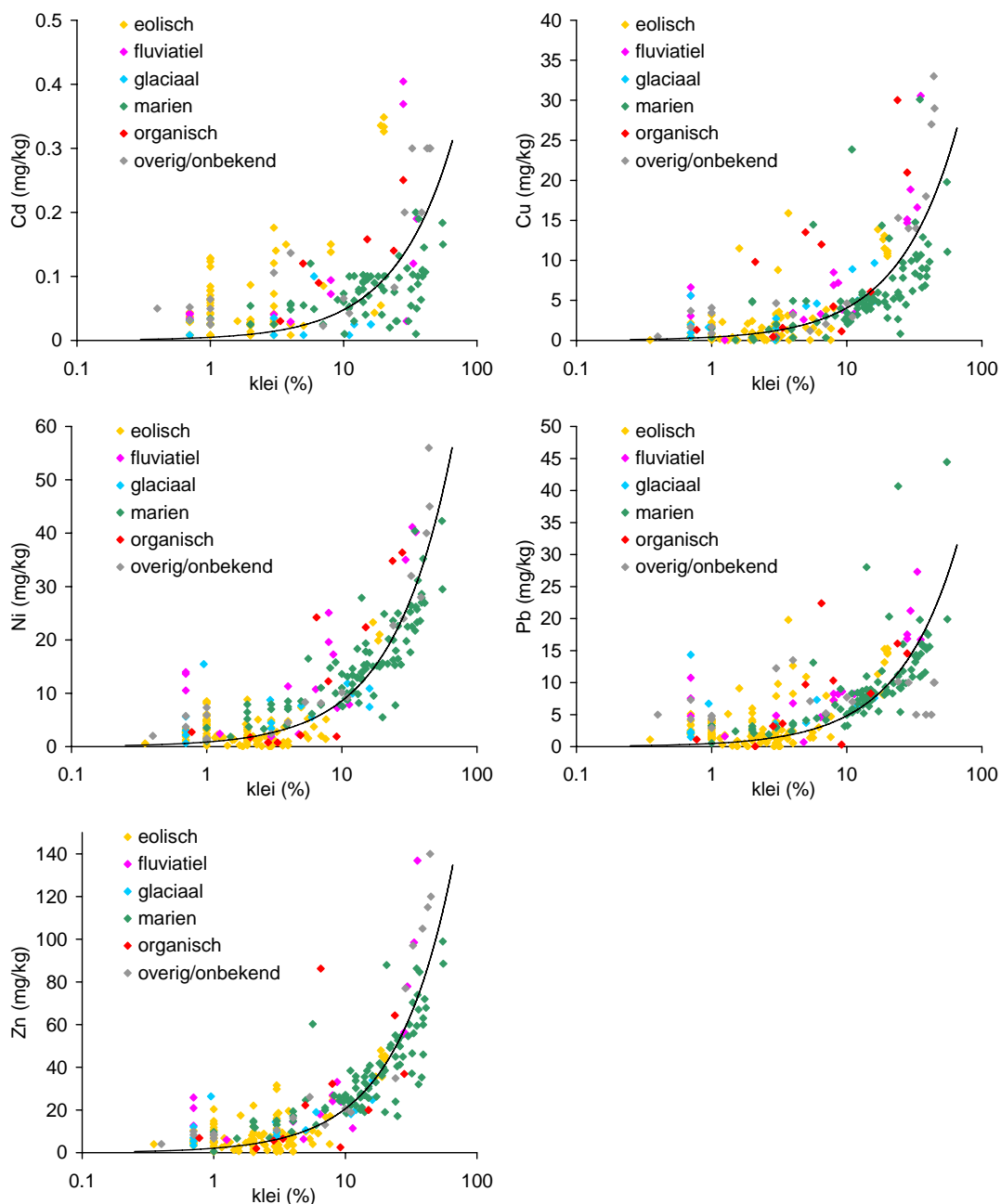
Waarbij a en b regressieparameters zijn. De modellen zijn gebaseerd op de data uit AW2000 (Lame *et al.*, 2004) en provinciale bodemmeetnetten. Alleen een relatie tussen het lutumgehalte en het zware metaalgehalte bleek significant en er kon geen significant onderscheid worden gemaakt tussen de verschillen in de geologische oorsprong (Bonten *et al.*, 2008). In onderstaande tabel zijn voor de metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn de waarden voor de parameters a en b weergegeven evenals de verklaarde variantie (R^2).

Tabel 2 Generieke regressieparameters om natuurlijke achtergrondgehalten van beleidsrelevante stoffen* in Nederlandse bodems te berekenen volgens model 2 (Bonten *et. al.*, 2008.).

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
a	0,00278	0,336	0,741	0,361	1,785
b	0,0293	0,205	1,522	1,912	3,388
R^2	0,26	0,47	0,78	0,55	0,76

* geen modellen zijn beschikbaar voor As, Ba, Co, Hg en Mo

De lage waarde voor R^2 voor cadmium komt doordat een groot aantal metingen in de buurt van de detectiegrens ligt, waardoor de onzekerheid in de gemeten cadmiumgehalten relatief groot is. In onderstaande figuren zijn de meetpunten en de bijbehorende regressielijnen weergegeven. Tevens is per meetpunt de geologische karakteristiek weergegeven.



Figuur 1 Gehaltes van cadmium, koper, nikkel, lood en zink in de bodem versus lutumgehalte. Kleuren geven verschil in geologische oorsprong weer. De doorgetrokken lijn is de lineaire fit (volgens verg. 3; Bonten et al., 2008).

Er zijn relatief veel monsters uit zeeleigebieden in de gebruikte dataset die daardoor de regressiemodellen sterk bepalen. De gehalten van de meeste metalen in mariene gronden lijken gemiddeld lager dan de gehalten in gronden met een fluviatiele en organische oorsprong. Door het geringe aantal monsters van deze laatste twee grondsoorten is het echter niet mogelijk om voor deze grondsoorten een afzonderlijke regressie uit te voeren. Dit betekent dat voor deze grondsoorten de geschatte gehalten van zware metalen te laag kunnen zijn.

In Tabel 3 staat een samenvatting van de belangrijkste karakteristieken van beide methoden

Tabel 3. Karakteristieken van beide methoden waarmee natuurlijke achtergrondgehalten zijn berekend (van de metalen worden de 10, 50 en de 90 percentielwaarden gegeven)

Methode	Totaal Al	Lutum
Referentie:	Spijker <i>et al.</i> (2008)	Bonten <i>et al.</i> (2008)
Model:	Model 1	Model 2
Bepalingsmethode metalen:	Röntgenfluorescentie (XRF) of destructie met mix van HClO ₄ , HNO ₃ en HF	Aqua Regia (AR)
Diepte van monsternamen	≈120 cm - mv	50-300 cm, 40% van data 50-100 cm - mv
Type Regressie:	lineaire regressie op basis van Least Quantile of Squares (LQS)	lineaire regressie op basis van kleinste som van absolute verschillen
Datasets	Van der Veer (2006)	- AW2000 (Lame <i>et al.</i> , 2004) Landelijke steekproef Kaarteenheden (LSK) -data van twee prov. meetnetten uit DINO database -Alterra-SEO dataset -database Landelijke Steekproef bodem Kartering.
Aantal monsters	358 percentielwaarden	308 percentielwaarden
	10 50 90	10 50 90
Cd	0,02 0,07 0,28	< det gr 0,06 0,34
Cu	< det gr 2,1 16	0,35 3,8 18
Ni	< det gr 3,8 36	< det gr 4,2 23
Pb	5,2 8,9 25	1,4 7,2 29
Zn	1,3 11 80	3,7 18 72

3.3 Afleiden van achtergrondgehalten in andere landen

In een studie naar de natuurlijke achtergrondgehalten in Noord Frankrijk (departement *Nord* en *Pas de Calais*) zijn wel alle parameters bepaald: lutum en aluminium en de beleidsrelevante elementen (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn) (Sterckerman *et al.*, 2006). Deze regio bevat veelal kalkrijke bodems en löss en de bodems zijn vaak ontwikkeld in formaties ouder dan die uit het Holoceen en verschillen daarmee van de meeste bodems in Nederland (geen podzolizatie of veranderingen o.i.v. redox variaties zoals vaak in Nederland voorkomt).

Tabel 4 Correlatiecoëfficiënten (*r*) tussen lutum, organische C, Al en Fe met beleidsrelevante stoffen voor diepe bodem horizont (± 100 cm - mv) in Nord-Pas de Calais (Sterckerman *et al.*, 2006)(*n*=487)(*r* > 0,70 zijn vet weergegeven).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
Lutum	0,63	0,40	0,70	0,72	0,73	0,41	0,61	0,77	0,59	0,79
Org. C	0,13	0,23	0,00	-0,08	0,08	0,29	0,33	0,04	0,02	0,09
Al	0,64	0,40	0,75	0,88	0,75	0,35	0,45	0,81	0,90	0,86
Fe	0,80	0,40	0,82	0,90	0,82	0,46	0,70	0,88	0,84	0,90

Hoog zijn de correlatiecoëfficiënten van Cu, Co, Cr, Ni, Pb en Zn met Fe en Al (*r* > 0,7), en die van Co, Cr, Cu, Ni en Zn met lutum (Tabel 4). Weinig correlatie is er

voor Cd en Hg met Al, Fe of lutum. As en Mo zijn gecorreleerd met Fe. In een selectie (Tabel 5) van meer recent ontwikkelde bodems in mariene sedimenten in hetzelfde gebied (Sterckeman *et al.*, 2004) zijn hogere correlaties te zien tussen Cd en Mo met lutum, Al en Fe.

Tabel 5 Correlatiecoëfficiënten (*r*) tussen lutum, organische C, Al en Fe met beleidsrelevante stoffen voor diepe bodemhorizonten (± 100 cm - mv) in relatief jonge sedimenten in departement Nord (Sterckeman *et al.*, 2004) ($n=38$) ($r > 0,70$ zijn vet weergegeven).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
Lutum	0,50	0,82	0,91	0,93	0,86	0,32	0,56	0,94	0,88	0,96
Org. C	0,53	0,56	0,58	0,58	0,46	0,23	0,55	0,58	0,49	0,56
Al	0,63	0,75	0,97	0,97	0,87	0,35	0,78	0,97	0,88	0,96
Fe	0,66	0,78	0,96	0,96	0,89	0,37	0,72	0,97	0,90	0,98

In een selectie van lössbodems (Tabel 6) zijn hoge correlaties te zien tussen Al en lutum met Cr, Ni en Zn. Geen correlatie is er tussen Al en lutum met Cd en Hg.

Tabel 6 Correlatiecoëfficiënten (*r*) tussen lutum, organische koolstof, Al en Fe met beleidsrelevante stoffen voor diepe bodemhorizonten (± 100 cm - mv) in lössbodems in Nord-Pas de Calais (Sterckeman *et al.*, 2006b). ($n=98$) ($r > 0,70$ zijn vet weergegeven).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
lutum	0,46	-0,12	0,58	0,84	0,59	0,01	0,47	0,68	0,62	0,71
org. C	0,06	0,54	0,21	-0,11	-0,11	0,40	0,18	-0,10	0,33	0,19
Al	0,58	-0,05	0,63	0,76	0,73	0,01	0,60	0,71	0,70	0,79
Fe	0,60	-0,15	0,68	0,86	0,72	0,02	0,60	0,75	0,67	0,76

Uit de studies van Sterckeman *et al.* (2004, 2006ab) blijkt dat een aantal beleidsrelevante stoffen wel (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), en een aantal niet altijd (As, Cd, Mo, Hg) gecorreleerd zijn met lutum, Al, en Fe. De correlatie met Fe is daarbij vaak het hoogste terwijl die met lutum juist het minst vaak hoog scoort. Verder blijkt dat in monsters uit de ondergrond met hoge organische stofgehalten de gehalten aan Hg en Mo aangerijkt zijn.

De correlaties tussen Al en gehalten van andere stoffen bij Sterckeman *et al.* (2004, 2006ab) lijken op Van der Veer (2006). De opgestelde relaties verschillen echter van vorm. Sterckeman *et al.* (2004, 2006ab) geeft voor alle stoffen ratio's met Al, en voor een beperkt aantal stoffen regressievergelijkingen (zie onderstaande tabel). Van der Veer (2006) geeft relaties zoals gegeven in paragraaf 3.1. Hierdoor is een directe vergelijking tussen de regressievergelijkingen maar voor enkele stoffen direct mogelijk (zie onderstaande tabel). De relaties en de gevonden parameterwaarden lijken sterk echter op elkaar.

Tabel 7. Regressievergelijkingen Al en enkele stoffen voor ondergrond in Nederland en Noord Frankrijk: ¹(Tabel 5.6 Van der Veer 2006), ²(Tabel 5, Sterckeman *et al.*, 2006b).

Pb (mg kg ⁻¹) = 0,38 Al (g kg ⁻¹) + 2,7	R ² = 0,48 ¹
Pb (mg kg ⁻¹) = 0,327 Al (g kg ⁻¹) + 2,044	R ² = 0,62 ²
Sn (mg kg ⁻¹) = 0,045 Al (g kg ⁻¹) - 0,11	R ² = 0,48 ¹
Sn (mg kg ⁻¹) = 0,042 Al (g kg ⁻¹) - 0,093	R ² = 0,62 ²
Cu (mg kg ⁻¹) = 0,31 Al (g kg ⁻¹) - 2,9	R ² = 0,48 ¹
Cu (mg kg ⁻¹) = 0,321 Al (g kg ⁻¹) - 2,518	R ² = 0,62 ²

Om Noord-Frankrijk en Nederland ook voor andere stoffen te vergelijken kan de [element/Al] verhouding gebruikt worden. In Tabel 8 is te zien dat de mediane verhouding van veel stoffen in de Nederlandse ondergrond weinig afwijkt van die uit de ondergrond in Noord-Frankrijk. Enkele opvallende verschillen tussen Nederland en Noord-Frankrijk zijn er uiteraard wel, zo is de [element/Al] verhouding voor Hg en Se veel hoger in Nederland terwijl die voor Cu en Ni juist lager is.

Tabel 8. Mediane [element/Al] verhoudingen voor de ondergrond in Noord Frankrijk (Fr; uit Sterckeman *et al.*, 2006a) en Nederland (NL, Van der Veer, 2006) (element in mg kg⁻¹ en Al in g kg⁻¹). Verschillen in verhoudingen groter dan factor 3 zijn vet weergegeven.

	As	Cd	Cr	Cu ⁵	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	V	Zn
Fr	0,2	0,0027	1,35	0,27	0,0006	0,011	0,58	0,39	0,0037	0,039	1,60	1,16
NL	0,16	0,0031	1,19	0,09	0,0043	0,0093	0,18	0,41	0,014	0,030	0,77	0,50

Uit het bovenstaande kan geconcludeerd worden dat de gehalten van een aantal beleidsrelevante stoffen gecorreleerd zijn met Fe, Al en met lutum. De correlatie met Fe is soms iets beter dan Al, de correlaties van metalen met Al en Fe zijn meestal iets beter dan die van metalen met lutum. De correlatie van Al, Fe of lutum met Cd, Mo, Hg is zwak of afwezig in Noord-Frankrijk. Uit de vergelijking van de data uit Frankrijk en die uit Nederland blijkt dat niet alleen de parameters van de regressievergelijkingen van Sterckeman *et al.* (2006ab) en Van der Veer (2006) voor enkele stoffen (Pb, Sn, Cu) op elkaar lijken, maar ook de mediaan van de verhouding tussen verschillende element en Al overeenkomen. Dit suggereert dat ondanks verschillen in moedermateriaal de natuurlijke gehalten toch redelijk goed te schatten zijn met vergelijkbare methoden en parameters.

Toepassingen van het achtergrondgehalte in normstelling in andere landen

In meerdere landen worden achtergrondgehalten gebruikt (o.a. Australië, Canada, New Zeeland, Verenigde Staten, Finland). In een beperkt aantal landen zijn achtergrondgehalten zelfs in wetgeving opgenomen en wordt het gebruikt in toetsingsregels om “schone” van “niet-schone” bodems te onderscheiden. Ook in Vlaanderen worden normen voor verschillende bodemtypes via een bodemtype-correctie bepaald (voor As, Cd, Cu, Zn). In Duitsland worden achtergrondgehalten voor de bovengrond en voor ondergrond per bodemtype gehanteerd (UBA, 2006). Relevant is dat in Duitsland regressievergelijkingen zijn opgesteld om de omrekening van *Aqua Regia* naar totaalgehalten⁶ of omgekeerd mogelijk te maken (Hornberg, 2002). In Frankrijk zijn zogenaamde referentiegehalten in ontwikkeling (Mathieu *et al.*, 2008) waarbij soms ook de ondergrond gebruikt wordt als referentie (Sterckeman *et al.*, 2006; Sammartino *et al.*, 2007).

Een opvallend verschil met de achtergrondgehalten zoals afgeleid in Nederland (en Frankrijk) en die in andere landen is dat de methode voor natuurlijke

⁵ De helling van de regressievergelijking tussen Al en Cu, en de mediane verhouding tussen Cu en Al lijken niet op elkaar: er zijn veel monsters met zeer lage Cu/Al verhoudingen.

⁶ De Aqua Regia extractie geeft benadering 60% of meer van het totaal in het geval van Pb, Cr en 80% of meer bij Cd, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, Zn.

achtergrondgehalten op basis van lutum of totaal Al in regionale studies weinig gebruikt worden (Sterckeman et al., 2006). Wel onderscheidt men in de meeste landen achtergrondgehalten per bodemtype en soms per bodemdiepte.

De vraag is dan ook gerechtvaardigd of in andere landen dergelijke relaties met Al of lutum minder duidelijk zijn of afwezig. Data uit de Europese dataset Foregs (Salminen *et al.*, 2005) en de Amerikaanse dataset van USGS (Burt *et al.*, 2003) laat inderdaad geen, of slechts zwakke verbanden zien tussen gehalten aan zware metalen en totaal Al of lutum in de ondergrond. Het is waarschijnlijk zo dat in deze databases de verschillen tussen de bodems (en moedermateriaal) te groot zijn.

Dit suggereert daarmee wel dat dergelijke verbanden zoals afgeleid voor Nederland en Frankrijk een beperkte regionale geldigheid hebben, hetgeen ook al werd bevestigd door de verschillen in de Al:metaal ratio's binnen Nederland.

Een verdere illustratie van de storende invloed van bodemvorming op de bepaling van achtergrondgehalten is de constatering dat B-horizonten in podzolgronden in Noord-Europa door natuurlijke processen over het algemeen verrijkt zijn met Al en Fe, maar juist relatief verarmd zijn aan sommige metalen (Donisa *et al.*, 2005). Het hanteren van Al om de natuurlijke achtergrondwaarde te schatten leidt in die gevallen tot een overschatting van het achtergrondgehalte en dientengevolge het onderschatten van de mate van antropogene aanrijking.

3.4 Effect van bemonsteringsdiepte op het natuurlijk achtergrondgehalte

Besproken worden de overeenkomsten en verschillen tussen natuurlijke achtergrondgehalten van de ondergrond en van de diepe ondergrond van Nederland.

Diepere ondergrond

Op dit moment zijn nog maar sporadisch gegevens beschikbaar met een volledige karakterisering (totaal Al en lutum), die bovendien mogelijk niet optimaal geschikt zijn omdat deze monsters deels afkomstig zijn uit de bovengrond. Niet alleen is in de bovengrond het aandeel van de antropogene verontreiniging groter, ook blijkt dat de relatie tussen textuur en aluminium in de bovengrond afwijkt van die in de ondergrond. Zo vindt men voor de ondergrond van zuid-Nederland de volgende relatie tussen lutum (%) en aluminiumgehalte (%Al₂O₃) (Heerdink & Griffioen, 2007):

$$\text{Lutum} = 1,89 \text{ Al} - 8 \quad (4)$$

Die relatie wijkt af van de relatie voor de bovengrondmonsters (vergelijking 2). Dit geeft aan dat dergelijke relaties voor de diepere ondergrond (> 2 m - mv) afwijken van die afgeleid voor de bodem. Dit laatste blijkt ook uit data van de diepere ondergrond van Noord-Brabant en Limburg die afwijken van data afkomstig uit de rest van Nederland (Van der Veer, 2006).

De diepere ondergrond (> 2 m -mv) van Noord Brabant en Limburg wijkt deels af van de ondergrond van zandgronden ($\approx 1,2$ m - mv) zoals bepaald door Van der Veer (2006). In onderstaande tabel staan de mediane gehalten van verschillende formaties in de Nederlandse diepe ondergrond in vergelijking met de ondergrond.

Tabel 9 Mediane gehalten van Al (%) en beleidsrelevante stoffen ($mg\ kg^{-1}$) voor diepe ondergrond per formatie in Noord-Brabant en Limburg (Heerdink & Griffioen, 2007) ten opzichte van ondergrond Nederlandse zandgronden (Van der Veer, 2006). Cd, Co, Hg, Mo zijn niet gegeven. Opvallende afwijkingen van de ondergrond van Nederlandse zandgronden (factor 5 kleiner of groter) zijn grijs (Heerdink & Griffioen, 2007)

	Al %	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ondergrond	1,3	1,3	201	18	0,83	1,3	6,8	3,9
Formatie van Boxtel	1,3	1,5	160	29	2	4,5	59	10
Formatie van Oosterhout	2,0	14	169	72	2,7	8,4	9,9	41
Formatie van Sterksel	1,6	3,5	253	19	3,3	3	76	9,2
Formatie van Stramproy	1,7	1,5	160	47	0,75	5,7	64	12
Formatie van Waalre	3,5	5,7	270	62	6,2	7,7	200	20

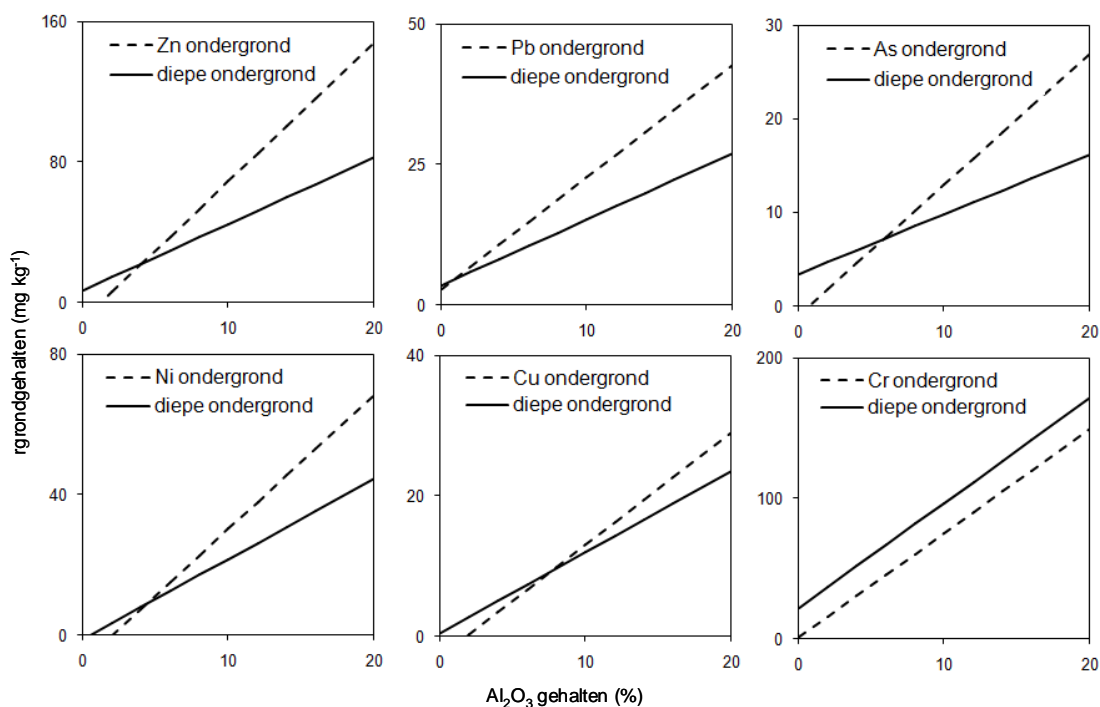
Er zijn ook regressievergelijkingen afgeleid tussen Al en de gehalten aan zware metalen voor de diepere ondergrond (Huisman *et al.*, 1997) (zie Tabel 10). De regressievergelijkingen zijn niet goed voor As, matig voor Co en Cu, en redelijk tot goed voor Ba, Cr, Ni, Pb en Zn. De onzekerheid in de relaties (ϵ : standard error) lijkt op het oog voor de diepere ondergrond veel groter dan voor relaties voor de ondergrond (ϵ is niet gegeven door Huisman *et al.*, 1997; R^2 in Tabel 10).

De regressievergelijkingen voor de ondergrond en de diepere ondergrond laten een goede (Ba, Cr) tot redelijke goede overeenkomst zien (zie Figuur 2) voor de meeste stoffen al zijn de verschillen bij hoge Al_2O_3 relatief groot voor As, Ni, Pb, Zn. De verschillen suggereren 1,5 tot 2 keer zo hoge achtergrondgehalten in de ondergrond ($\pm 1,2$ m -mv) t.o.v. de diepere ondergrond (>2 m - mv) voor As, Ni, Pb en Zn op basis van Al. Dit suggereert dat de ondergrond zoals bemonsterd door Van der Veer (2006) voor deze stoffen geen goede maat is voor de natuurlijke achtergrondgehalten en er nog steeds sprake is van een antropogene beïnvloeding in de monsters uit de ondergrond ($\pm 1,2$ m -mv).

Tabel 10 Regressieparameters voor natuurlijke achtergrondgehalten van beleidsrelevante stoffen* in Nederlandse ondergrond (Van der Veer, 2006) en diepere ondergrond (Huisman *et al.*, 1997) volgens model 1 (Al_2O_3).

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ondergrond (Van der Veer, 2006) betreft boringen met gemiddeld diepte van 1,2 m - mv (n= 358)									
a	1,4	18	0,016	-	7,4	1,6	3,8	2,0	7,9
b	-0,98	150	0,02	-	1,2	-2,9	-7,7	2,7	-10
R^2	0,60	0,64	0,33	-	0,9	0,70	0,94	0,48	0,63
Diepere ondergrond (Huisman <i>et al.</i> , 1997) betreft boringen van 0,5 m tot 10 m - mv (n = 265 à 789), exclusief 31 monsters met glauconiet, ijzeroxiden, organische stof of mogelijke antropogene invloeden									
a	0,64	20	-	0,59	7,51	1,15	2,29	1,17	3,78
b	3,43	97,9	-	4,49	21,7	0,54	-1,23	3,53	6,84
R^2	0,11	0,82	-	0,39	0,78	0,56	0,72	0,81	0,62

* geen modellen zijn beschikbaar voor Hg en Mo



Figuur 2 Relatie tussen achtergrondgehalten (mg kg^{-1}) en Al_2O_3 gehalten (%) voor ondergrond (Van der Veer, 2006) en diepere ondergrond (Huisman et al., 1997) op basis van regressievergelijkingen uit Tabel 10.

3.5 Toetsing van methoden voor afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten

De hypothese dat de samenstelling van de ondergrond een model is voor de natuurlijke achtergrondgehalten van de bovengrond vormt het uitgangspunt voor het afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten. Dit impliceert dat de effecten van natuurlijke bodemvormende processen op de gehalten van dergelijke stoffen gering zijn, vooral bij relatief jonge bodems zoals merendeels in Nederland (Van der Veer, 2006). Een van de processen die optreden bij bodemvorming is de accumulatie en mineralisatie van organische stof. De aanrijking met organische stof in de bovengrond van bodems en in sedimenten (in polders) en daarmee samenhangende vastlegging van stoffen die deelnemen aan natuurlijke processen leiden tot grote verschillen in gedrag van stoffen in de boven – en ondergrond. De opname van stoffen in planten uit de bodem en afgifte na afbraak van organisch materiaal bovenin de bodem, gebeurt continu in de natuur. Dit veroorzaakt een continue cyclus van nutriënten. De cyclus van stoffen wordt beïnvloed door hun binding aan organische stof (bijvoorbeeld van Cu en Zn). Dit natuurlijke proces maakt het moeilijk om onderscheid te maken tussen antropogene effecten en natuurlijke biogene effecten, zeker in niet verontreinigde gronden met alleen diffuse belasting.

De invloed van biogene processen heeft mogelijk een storende invloed op het toepassen van de zgn “enrichment values” (EF^7). Deze impliceert namelijk dat de

⁷ $\text{EF} = [c / \text{Al}]_{\text{bovengrond}} / [c / \text{Al}]_{\text{ondergrond}}$, waarbij EF enrichment-factor, c het gehalte van een stof.

verschillen in de metaal/Al ratio tussen boven- en ondergrond een maat is voor de antropogene aanrijking. Er zijn echter ook aanwijzingen dat het gebruik van de EF factor niet leidt tot een juist inzicht in de mate van antropogene aanrijking omdat antropogene aanrijking slecht te onderscheiden is van biogene aanrijking in de bovengrond (Reiman & Garret, 2005; Nowack *et al.*, 2001; Schulín *et al.*, 2007). Reiman & Garret (2005) waarschuwen ervoor dat geconstateerde “aanrijkingen” in de bovengrond van Noord-Europa (Bi, C, Cd, Mn, P, Pb, S, Sb, Se, Zn) ten opzichte van de ondergrond ten minste gedeeltelijke natuurlijk zijn. Reiman & Caritat (2004) stellen dat het gebruik van de ondergrond of “enrichment factors” grote fouten kan opleveren, omdat de biologische processen soms belangrijker zijn dan de geologische ondergrond om bepaalde stofgehalten te begrijpen. Voor zeeleibodems geeft Van der Veer (2006) aan dat organische stofrijke bodems leiden tot een natuurlijke aanrijking van As, Cd, Cu, Hg, Mo, Se. Hetzelfde is eerder aannemelijk gemaakt voor monsters uit de diepere ondergrond (Huisman, 1998). Het onbekende biogene effect in de bovengrond maakt het vaststellen van natuurlijke achtergrondgehalten van bodems - op basis van de ondergrond- moeilijker.

Het toetsen van de hypothese dat een deel van het totaalgehalte van natuurlijke oorsprong is terwijl een aanvullend deel een antropogene oorsprong kent is deels mogelijk door massabalansen op te stellen op basis van bekende antropogene verontreinigingen. Dit is mogelijk door (i) analyses van veen met van nature lage gehalten (bijv. Sonke *et al.*, 2002), (ii) analyse van isotopen die duidelijk gekoppeld zijn aan antropogene verontreinigingen (^{210}Pb , ^{137}Cs), en (iii) het monitoren van aan- en afvoer van stoffen. Dat laatste kan op basis van nationale balansen (Van der Veer, 2006) maar ook op specifieke locaties met langdurige veldproeven (Blake & Goulding, 2002; Marcinkonis, 2008; Hejcman *et al.*, 2009) waar de aanvoer en afvoer goed bekend is. Zo heeft Sterckeman *et al.* (2008b) aannemelijk gemaakt dat de mate van Pb aanrijking berekend met behulp van natuurlijke achtergrondgehalten vergelijkbare getallen geeft als die berekend via isotopenanalyse.

Een andere manier om te toetsen of achtergrondgehalten in gronden via relaties met Al of lutum te berekenen zijn, is door de vastlegging van stoffen in mineralen in de A-horizont te vergelijken met de vastlegging in de C-horizont. Een belangrijk deel van de zware metalen zoals Zn, Cu maar ook Al is gebonden aan de organische stof in de bovengrond⁸. Dit is bij benadering te meten via (sequentiële) extracties. De ‘resterende’ gehalten aan zware metalen in de minerale fase moeten dan gerelateerd zijn aan bijvoorbeeld het gehalte lutum, en die relatie is voor boven- en ondergrond identiek (Andersen *et al.*, 2002).

⁸ Bijvoorbeeld: een A-horizont en C-horizont met dezelfde metaalgehalten, waarbij de A-horizont organische stof bevat, en minder aluminium of klei dan de C-horizont. Dit kan geïnterpreteerd worden als “enrichment” van het metaal in de A-horizont. Echter fractionering laat vaak zien dat het “van organische stof extraheerbaar” metaalgehalte in A-horizont veel hoger is dan in C-horizont, en dat “niet-extraheerbaar” metaalgehalten (lees: metaal in mineralen) lager of gelijk is in de A-horizont i.v.t. de C-horizont. De “enrichment” is dan niet eenvoudig antropogeen maar kan ook natuurlijk zijn.

4 Discussie en Conclusies

In dit rapport behandelen we twee methoden voor het berekenen van de natuurlijke achtergrondgehalten. Hieronder vatten we de voor- en nadelen van beide methoden samen met het oog op drie beleidsrelevante toepassingen:

1. Voor het inschatten van de natuurlijke achtergrondgehalten
2. Voor het mogelijk verbeteren van de bodemtypecorrectie
3. Voor toepassing in het kader van biobeschikbaarheid en het berekenen van het toegevoegd risico.

Voordelen van de methode gebaseerd op totaal Al en XRF metingen:

- 1 Totaal Al kan bepaald worden in hetzelfde monster en via dezelfde analysemethode als de beleidsrelevante stoffen. Dit bevordert de nauwkeurigheid en is eenvoudig.
- 2 De relaties die in Nederland gevonden zijn tussen Al en metaalgehalten komen redelijk tot goed overeen met die uit Frankrijk hetgeen suggereert dat er een meer dan toevallige relatie bestaat.

Nadelen van de methode gebaseerd op totaal Al en XRF metingen:

1. Het afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten gebaseerd op totaal Al is in de praktijk niet mogelijk door het ontbreken van deze meting in standaard milieuhygiënisch onderzoek. Dit zou in de toekomst uiteraard wel standaard onderdeel kunnen worden van dergelijk bodemonderzoek;
2. Er zijn onvoldoende gegevens beschikbaar over het aluminiumgehalte in de bodem, waardoor het gebruik in landsdekkende berekeningen nog niet mogelijk is.
3. Om de relatie tussen totaal Al en de beleidsrelevante stoffen in de praktijk te gebruiken, zijn twee vertaalslagen nodig: die van totaal Al naar lutum, en die van *Aqua Regia* pseudo-totaalgehalten naar totaalgehalten. Deze vertaalslagen kunnen op dit moment niet goed gedaan worden vanwege het geringe aantal grondmonsters waarin beide metingen zijn uitgevoerd (Spijker *et al.*, 2008). Bovendien leiden dergelijke aanvullende statistische omrekeningen tot een toename van de fout in de schatting.
4. De relatie tussen Al en metalen varieert binnen Nederland en wijkt af voor bepaalde afzettingen (o.a. Brabant en Limburg)

Voordelen van de methode gebaseerd op lutum en Aqua Regia:

1. Lutum is bekend in alle grondmonsters die geanalyseerd zijn voor locatie specifiek milieuhygiënisch bodemonderzoek.
2. Er zijn bovendien landsdekkende kaarten beschikbaar van het lutumgehalte in de bodem waardoor een schatting van het natuurlijk achtergrondgehalte op landelijke schaal mogelijk is.

Nadelen van de methode gebaseerd op lutum en Aqua Regia:

1. De detectiegrens van lutum is meestal 1% waardoor in veel zandgronden geen of een onnauwkeurige lutummeting bekend is.
2. Lutum geeft iets minder goede verbanden dan Fe of Al met de gehalten van stoffen. Het wordt vanuit geochemische hoek minder gebruikt om verbanden te leggen met de gehalten van stoffen.

Nadelen die voor beide methoden gelden

1. De bijdrage van organische stof aan de vastlegging van metalen is niet meegenomen. Het effect van biologische processen op de verdeling tussen het natuurlijke en antropogene aandeel is daarom nog niet kwantificeerbaar.
2. De lineaire relaties geven een relatief grote onzekerheid voor de zware metaalgehalten bij lage Al gehalten en lage lutumgehalten. Bijvoorbeeld bij 10% totaal Al bedraagt het berekende natuurlijke achtergrondgehalte voor lood 20 mg kg^{-1} met een onzekerheid van 10 mg kg^{-1} . Bij 1% totaal Al is de natuurlijke achtergrond ongeveer 2 mg kg^{-1} maar is de onzekerheid nog steeds 10 mg kg^{-1} .
3. In veel gevallen speelt de bemonsterde horizont een grote rol bij het uiteindelijke verband dat gevonden kan worden. De nu beschikbare data zijn deels afkomstig uit verschillende horizonten hetgeen nu al resulteert in een aanzienlijke onzekerheid in de relatie.

Daarnaast is de discussie relevant in hoeverre natuurlijke achtergrondgehalten te gebruiken zijn naast of in combinatie, of zelfs in plaats van achtergrondgehalten. Dit is belangrijk voor de bodemtypecorrectie en voor de risicobenadering van stoffen (Spijker *et al.*, 2008). Voor het berekenen van (natuurlijke) achtergrondwaarden zou een andere bodemtypecorrectie mogelijk zijn op basis van alleen totaal Al of lutum. Voor risico's, en voor de berekening van interventiewaarden zal vastlegging van contaminanten aan organische stof meegenomen moeten worden.

Achtergrondgehalten worden, zoals eerder gezegd, in meerdere landen gebruikt. De methoden verschillen weliswaar van elkaar, maar het doel is vaak hetzelfde, namelijk het hebben van een maat om eenvoudig lokale verontreinigingen te onderscheiden van niet door puntbronnen beïnvloede locaties. Natuurlijke achtergrondgehalten voegen daar weer iets aan toe omdat ze de mate van diffuse verontreiniging zichtbaar maken. Enig voorbehoud bij het hanteren van natuurlijke achtergrondgehalten is dat natuurlijke achtergrondgehalten van de ondiepe ondergrond ($\pm 1,20 \text{ m} - \text{mv}$) afwijken van de diepere ondergrond ($> 2 \text{ m} - \text{mv}$) en dat bovengrond ($0-0,5 \text{ m}$) door biogene processen kan afwijken.

Suggesties voor verbetering van beide methoden

- De methode met lutum kan mogelijk verbeterd worden door meer data te verzamelen⁹ en bodemtype afhankelijk te maken. Ook zou in het Aqua Regia extract Al bepaald kunnen worden.

⁹ Bijvoorbeeld er zijn bodemkwaliteitsgegevens die additioneel voor bodemkwaliteitskaarten zijn verzameld op onverdachte locaties en mogelijk ook voor ondergrond.

- De methode om met totaal Al de achtergrondgehalten te berekenen vereist een vertaling naar *Aqua Regia* extraheerbare totaalgehalten. Dit is mogelijk met een dataset van totaalgehalten, *Aqua Regia* extracties, in combinatie met metingen van lutum in dezelfde grondmonsters.
- De lineaire relaties hebben het probleem dat de onzekerheid bij hoge of lage Al gehalte even groot is. Dat resulteert bij lage gehalten in grote onzekerheden in de schatting van de natuurlijke achtergrondgehalten.

Het concept van natuurlijke achtergrondgehalten dient onderbouwd te worden door het te toetsen. Dit geldt voor het gebruik van de ondergrond als een model voor de bovengrond (mogelijk kunnen ze verbeterd worden door effecten van bodemvormende processen en biota mee te nemen). Dit geldt ook voor het gebruik van natuurlijke achtergrondgehalten bij de risico-evaluatie waarbij bepaalde stoffen die van nature voorkomen wellicht meer of minder beschikbaar zijn dan antropogene toevoegingen van diezelfde stof.

Cruciaal voor bovenstaande verbeteringen is het hebben van een dataset van de Nederlandse boven – en ondergrond met totaalgehalten, gehalten op basis van *Aqua Regia* extractie en zwakkere extracten die aangeven hoe stoffen gebonden zijn in de grond. Een dergelijke dataset ontbreekt nu.

Literatuur

Andersen, M.K., K. Raulund-Rasmussen, H.C.B. Hansen & B.W. Strobel (2002). *Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark*. European Journal of Soil Science 53, 491-502.

Blake, L., & K.W.T. Goulding (2002) *Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK*. Plant and Soil 240, 235–251.

Bonten, L.T.C., B. van der Grift, J.Klein (2008). *Achtergrondbelasting van het oppervlaktewater met zware metalen tgv uitspoeling uit de bodem*. Alterra-rapport 1636, Wageningen.

Burt, R., Wilson, M. A., Mays, M. D., & Lee, C. W. (2003). *Major and trace elements of selected pedons in the USA*. Journal of Environmental Quality, 32, 2109–2121.

Donisa, C., E. Steines, T.E. Sjøbakk (2005) *Nitric-acid soluble fractions of 21 elements in Norwegian podzols: factors affecting regional differences in vertical distribution*. Applied Geochemistry 20, 1258-1267.

Edelman, Th. (1983) *Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland*. 's Gravenhage, Staatsuitgeverij Rapportnr BO-34.

International Organisation for Standardisation (ISO) (2005) *Soil quality: Guidance on the determination of background values*. ISO 19258: 2005. International Organisation for Standardisation

Heerdink, R. & J. Griffioen (2007) *De associatie van sporenelementen met hoofdcomponenten in sedimentafzettingen in de ondergrond van Noord-Brabant en het noorden van Limburg*. TNO Bouw en Ondergrond, rapportnr. 2007-U-R1013/A, Utrecht.

Hejcman, M., J. Szakova, J. Schellberg, P. Srek, P., Tlustos (2009) *The Rengen Grassland Experiment: soil contamination by trace elements after 65 years of Ca, N, P and K fertiliser application* Nutr. Cycl. Agroecosyst. 83, 39-50.

Hornburg, V. (2002) *Vergleich von Methoden zur bestimmung der Gesamtgehalte von Haupt- und Spurenelementen in Boden*. Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen – Landesbetrieb. <http://www.gd.nrw.de>. Krefeld, Deutschland.

Huisman, D. J., F. J. H. Vermeulen, J. Baker, A. Veldkamp, S. B. Kroonenberg and G. Th. Klaver (1997) *A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands*. Journal of Geochemical Exploration 59 (3) 163-174.

- Huisman, D.J. (1998) *Geochemical Characterization of subsurface sediments in the Netherlands*. PhD Thesis Landbouwwuniversiteit Wageningen.
- Marcikonis, S. (2008) *Assessing trace element accumulation and depletion in agricultural soils in Lithuania*. Acta Agriculturae Scandinavica Section B, Soil and Plant Science 58: 114-123
- Mathieu A., D. Baize D, C. Raoul C , C. Daniau (2008) *Regional guidelines for trace metal concentrations in soils: Their use in health risk assessments*. Environnement Risques & Sante 7 (2) 112-122.
- Mol, G. & J. Spijker (2008) *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, Wageningen.
- Mol, G., H. Passier, G. Klaver, P.F.A.M. Römkens (2007) *Het topsysteem van de ondergrond: een reactievat. Deelrapport 1. De geochemische en analytische aspecten van het karakteriseren van de ondergrond: uitwerking van een geochemisch analysepakket*. TNO Rapportnr 2007-U-R0323A, Utrecht.
- Nowack, B, J.M. Obrecht, M. Schluep, R. Schulin, W. Hansman, V. Köppel (2001) *Elevated lead and zinc contents in remote alpine soils of the Swiss National Park*. Journal of Environmental Quality 30, 919-926.
- Pavličková, J., J. Zbiral, M. Smatanová, P. Habarta, Houserová, P., V. Kubán (2006) *Uptake of thallium from naturally-contaminated soils into vegetables*. Food Additives and Contaminants 23(5): 484–491.
- Römkens, P.F.A.M., H.Y. Guo, C.L. Chu, T.S. Liu, C.F. Chiang, G.F. Koopmans (2009) *Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning*. Journal Soils & Sediments. In print.
- Reiman, C. & P. de Caritat (2005) *Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors*. Science of the Total Environment 337 (2005) 91– 107.
- Reiman, C & R.G. Garret (2005) *Geochemical background –concept and reality*. Science of the Total Environment 350, 12-27.
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., et al. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – background information, methodology and maps*. <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/index.php>.
- Sammartino, I., A. Amorossi, M. Guermandi, N. Marchi (2007) *The pedo-geochemical map of Parma alluvial plain: contribution of soil studies to geochemical mapping*. GeoActa 6, 11-12.

- Schulin, R.F. Curchod, M. Mondeshkla, A. Daskalova, A. Keller (2007) *Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria)*. *Geoderma* 140, 52-61.
- Spijker, J. & Vlaardingen (2006) *Implicaties van voorgestelde bodemnormgehalten uit "achtergrondwaarden 2000" in relatie tot risico's* RIVM rapport, Bilthoven.
- Spijker, J., P.L.A. Vlaardingen & G. Mol (2008) *Achtergrondgehalten en relatie met bodemtype in de Nederlandse bodem*. RIVM rapport 711701074/2008, Bilthoven.
- Sterckeman, T., F. Douay, D. Baize, H. Fourrier, N. Proix, C Schwartz (2004) *Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France*. *Applied Geochemistry* 19, 89-103.
- Sterckeman, T., F. Douay, D. Baize, H. Fourrier, N. Proix, C Schwartz & J. Carignan (2006) *Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France*. *European Journal of Soil Science*, 57, 392-410
- Sterckeman, T., F. Douay, D. Baize, H. Fourrier, N. Proix, C Schwartz (2006) *Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France*. *Geoderma* 136, 912-929.
- UmweltBundeAmt (2006) <http://www.umweltbundesamt-umwelt-deutschland.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2376>
- Ad-hoc-Arbeitsgruppe boden (2005) *Leitfaden zum Umrechnungsprogramm "Methodenvergleich Gesamtgehalte Haupt- und Spurenelemente"* <http://www.bgr.bund.de/>
- Van der Veer G. (2006) *Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material: assesment of natural and antropogenic enrichment factors*. PhD-thesis Utrecht University, Nederlandse Geografische studies 347, Utrecht.
- Zhao, F.J.,S.P. McGrath & G. Merington (2007) *Estimates of ambiient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment* *Environmental Pollution* 148, 221-229.

Bijlage 1 Definities ISO 19258 “Soil quality –Guidance on the determination of background values”

Background content

Content of a substance in a soil resulting from both natural geological and pedological processes and including diffuse source inputs

Gehalte van een stof in een bodem ten gevolge van natuurlijke geologische en pedologische processen inclusief bijdragen van diffuse bronnen.

Background value

Statistical characteristic of background content,

bijvoorbeeld gemiddelde, median of percentielwaarde van een frequentieverdeling.

Pedo-geochemical content

Content of a substance in a soil resulting from natural geological and pedological processes, excluding addition of human origin.

Gehalte van een stof in een bodem ten gevolge van natuurlijke geologische en pedologische processen exclusief toevoegingen van menselijke oorsprong.

Pedo-geochemical background value

Statistical characteristic of pedo-geochemical content

Bijlage 2 Aqua regia versus totaalgehalten

De regressievergelijkingen tussen *Aqua Regia* en totaalgehalten zijn vooralsnog op een beperkt aantal grondmonsters (bovengrond) vastgesteld. Dit leidt mogelijk tot een overschatting van de berekende *Aqua regia* gehalten (Spijker *et al.*, 2008). De onderstaande Duitse regressievergelijkingen bevestigen dit beeld voor een aantal zware metalen.

Spijker *et al* 2008 postuleert dat eventueel slechte relaties verkregen worden doordat de Nederlandse dataset voorlopige alleen bovengrondmonsters bevat en een antropogene bijdrage heeft aan stoffen. De extraheerbaarheid van stoffen in *Aqua Regia* zou hoger kunnen zijn als ze veroorzaakt zijn door verontreiniging t.o.v natuurlijke gehalten aan stoffen. De Duitse dataset voor Noordrijn-Westfalen (Hornburg, 2002) bevat bovengrond en ondergrondmonsters en wijst maar bij enkele elementen op dergelijke verschillen en geen effect van bodemtype.

Regressieparameters a en b in de relatie: $C_{Me\ AR} (Aqua\ Regia) = a C_{Me\ Tot} + b$

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Spijker <i>et al</i> , 2008					
<i>a</i>	1,12	0,98	0,92	1,17	0,96
<i>b</i>	-0,1	0,67	0,7	-7,08	14,6
Ad-hoc-Arbeitsgruppe boden, 2005					
<i>a</i>	0,74827	0,95858	0,90095	0,99022	0,8586
<i>b</i>	-0,00976	-0,89096	-0,53833	-3,95028	-0,29025
Voorspelling in Aqua Regia bij					
totaal van:	1	25	25	25	100
Spijker <i>et al</i> , 2008	1,02	25	24	22	111
Ad-hoc-Arbeitsgruppe boden, 2005	0,74	23	22	21	86

* Ad-hoc-Arbeitsgruppe boden (2005).

Bijlage 3 Relatie tussen Achtergrondwaarden en het begrip reactieve/inerte fractie

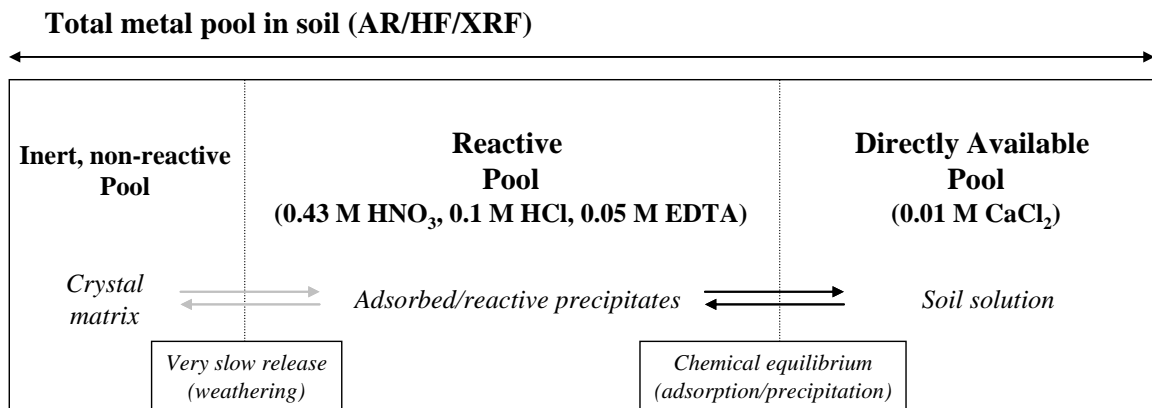
Een aspect dat mogelijk verwarring kan veroorzaken bij de beoordeling van de methoden en resultaten is het onderscheid in 'totaal', 'reactief' en 'inert'. Wanneer er sprake is van een totaalgehalte dan is dat, in principe, de som van het reactieve en inerte deel. De definitie reactief en inert zijn afkomstig uit de risicobeoordelingswereld en hebben betrekking op de (geo)chemische reactiviteit van stoffen. Reactief noemen we dan die fractie die nu of op termijn deel kan nemen aan de (bio)chemische processen in de bodem. Let wel, dit is niet hetzelfde als de biologische beschikbaarheid! Deze laatste is die fractie die door organismen opgenomen kan worden (een van de vele definities overigens). Vaak is de biologische beschikbaarheid slechts een fractie van de totale reactieve fractie en zit het merendeel van de reactieve fractie in vaste vorm, gebonden aan kleimineralen en organische stof.

De reactieve fractie is te meten middels een zwak zure extractie zoals onder andere de 0,43 M HNO₃ extractie. Het verschil tussen deze reactieve fractie en het totaal noemt men de 'inerte' fractie wat wil zeggen dat de metalen in deze fractie nu en op langere termijn (decade) niet beschikbaar zijn en niet deel uit maken van de geochemische processen in de bodem. Voorbeelden van dergelijke inerte fracties zijn de metalen die in kristalroosters van kleimineralen 'ingebakken' zitten.

Bij het bepalen van de natuurlijke achtergrondgehalten is het overigens niet automatisch zo dat het natuurlijke achtergrondgehalte gelijk is aan de inerte fractie. Ook in de ondergrond van de bodem, waar wellicht het gehalte inderdaad natuurlijk is, zal een deel van de metalen aanwezig zijn in het bodemvocht. Anders is onder meer de uitspoeling van uit de bodem naar het grondwater niet te verklaren. Daarmee is de reactieve fractie in het natuurlijk achtergrondgehalte wellicht erg klein, maar niet gelijk aan nul.

In figuur B3.1 staat een schematische weergave van hoe het gehalte aan metalen in de bodem is opgebouwd uit een inert, reactief en beschikbaar deel (uit: Römken *et al.*, 2009). In veel bodems met hoge totaalgehalten als gevolg van verontreiniging is het aandeel van de reactieve fractie hoog (onder andere Cd in de Kempen, Pb in het veenweidegebied).

Voor het natuurlijk achtergrondgehalte geldt in veel gevallen dat het aandeel van de reactieve fractie juist klein is omdat de beschikbare metalen vaak zijn uitgespoeld. Toch is deze niet nul omdat dat (per definitie) zou betekenen dat er in dat geval geen metalen in het bodemvocht of grondwater aanwezig kunnen zijn hetgeen in bijna alle gevallen niet zo is.



Figuur B3.1 Schematische weergave van de samenstelling van de totale metalen voorraad in de bodem. De verdeling tussen 'inerte', 'reactieve' en 'beschikbare' fractie is daarbij niet in verhouding. In veel gevallen bedraagt de direct beschikbare fractie (CaCl₂) minder dan een paar procent van het totaal. Ook kan de verdeling tussen inert en reactief sterk verschillen tussen metalen. Zo is de reactieve fractie voor Cd en Pb (gemeten met 0,43 N HNO₃) tussen 60 en 80% van het totaal terwijl voor Ni en Cr dit minder dan 20% bedraagt (Römkens et al., 2009).