

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne

Bilthoven

**Rapport nr. 712300001**

**Cadmium, chroom, lood, zink en arseen  
in het freatische grondwater van de  
zandgebieden van Nederland, onder bos  
en heidevelden**

**L.J.M. Boumans en D. Fraters,  
juli, 1993**

Het onderzoek maakt deel uit van het thema "Verzuring" (projectnummer 733001) en is opgenomen in het "Meerjaren Activiteiten Programma" (MAP), van het RIVM

## VERZENDLIJST

- 1-3 Directeur van de Directie Lucht van het Directoraat-Generaal Milieubeheer van het Ministerie van VROM
- 4 Directeur-Generaal Milieubeheer - Ir. M.É.E. Enthoven
- 5 plv. Directeur-Generaal Milieubeheer - Dr.ir. B.C.J. Zoeteman
- 6 plv. Directeur-Generaal Milieubeheer - Mr. G.J.R. Wolters
- 7-28 Leden projectgroep APV
- 29 Directeur van het KIWA
- 30 Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, directie Landbouwkundig Onderzoek
- 31 Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, directie Natuur, Milieu en Faunabeheer
- 32 Directeur van het Staring Centrum
- 33 Directeur van het Centrum voor Landbouw en Milieu
- 34 Ir. F.J. Stuurman, BLB
- 35 Ir. Houdijk, KUN
- 36 Prof.dr.ir. N. van Breemen, LUW
- 37 Dr. G.P.J. Draaijers, RUU
- 38 Dr. W. Bleuten, RUU
- 39 Drs. H. Hartholt, RUU
- 40 Ir. W. Beltman, Staring Centrum
- 41 Ir. H.A.C. Denier van der Gon, LUW
- 42 Prof. Dr. W.H. van Riemsdijk, LUW
- 43 Dr. Ir. S.E.A.T.M. van der Zee, LUW
- 44 Ir. W. de Vries, Staring Centrum
- 45 Dr.ir. A. Breeuwsma, Staring Centrum
- 46 Ir. J. Kros, Staring Centrum
- 47 Ir. E.E.J.M. Leeters, Staring Centrum
- 48 Bibliotheek Staring Centrum
- 49 Ir. W. Salomons, IB
- 50 Ir. J. Bril, IB
- 51 Rijkswaterstaat, RIZA
- 52-58 Leden themagroep Milieu-effecten van de COLA
- 59 Depot van Nederlandse publicaties en Nederlandse bibliografie
- 60 Directie RIVM
- 61 Ir. N.D. van Egmond, RIVM
- 62 Prof. Dr. Ir. C. van den Akker, RIVM
- 63 Drs. L.H.M. Kohsiek, RIVM
- 64 Drs. R. van den Berg
- 65 Ir. W. van Duijvenbooden, RIVM
- 66 Drs. W.J. Willems
- 67 Dr. J.W. Erisman
- 68 Drs. T. Schouten
- 69 Dr. H.F.R. Reijnders
- 70 Dr. ir. J.J.M. v. Grinsven
- 71 Ir. G. van Drecht
- 72 Ir. C. Meinardi
- 73 Ir. G.J. Heij
- 74 Dr. ir. A.E. Boekhold
- 75 Drs. E. Pebesma
- 76 Hoofd Bureau Voorlichting en Public relations
- 77-82 Auteurs
- 83 Bureau Projecten- en rapportenregistratie
- 84-86 Bibliotheek RIVM
- 87-88 LBG/IS
- 89-100 Reserve exemplaren

## INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST .....	ii
INHOUDSOPGAVE .....	iii
LIJST VAN TABELLEN .....	v
LIJST VAN FIGUREN .....	vi
ABSTRACT .....	vii
SAMENVATTING .....	viii
<b>1 Inleiding</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Metaalconcentraties in het grondwater</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Metaalgehalten in de bodem</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3 Doel van het onderzoek</b> .....	<b>2</b>
<b>1.4 Processen die invloed hebben op de grondwaterconcentraties aan zware metalen</b> .....	<b>3</b>
1.4.1 <u>Chemie</u> .....	3
1.4.2 <u>Emissie en depositie</u> .....	4
<b>2 Gegevensverzameling en -bewerking</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1 Gegevensverzameling</b> .....	<b>7</b>
2.1.1 <u>Regionale variabelen</u> .....	7
2.1.1.1 Bodemstatistiek .....	7
2.1.1.2 Deposities .....	8
2.1.1.3 Het grondwaterstandsverloop (Grondwatertrap, GT) .....	9
2.1.2 <u>Lokale variabelen</u> .....	11
2.1.3 <u>Veld- en laboratoriumwerk</u> .....	12
<b>2.2 Gegevensbewerking</b> .....	<b>14</b>
2.2.1 <u>Onderzoek relaties</u> .....	14
2.2.2 <u>Voorspelling landelijk beeld</u> .....	15
<b>3 De grondwaterkwaliteit</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1 Gemeten overschrijdingen van toetsingswaarden</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2 Voorspelde overschrijding van toetsingswaarden</b> .....	<b>24</b>
3.2.1 <u>Cadmium</u> .....	26
3.2.2 <u>Zink</u> .....	33
<b>3.3 Relaties met regionale, lokale en chemische variabelen</b> .....	<b>37</b>
<b>4 Conclusies</b> .....	<b>44</b>
Literatuur .....	46

**LIJST VAN BIJLAGES**

1:	<b>Model voor cadmiumconcentraties</b> .....	49
2:	<b>Model voor zinkconcentraties</b> .....	50
3:	<b>Modellen met chemische variabelen</b> .....	51

**LIJST VAN TABELLEN**

1:	<i>Codes en grondwaterstanden (cm minus maaiveld) behorende bij grondwatertrappen</i> . . . . .	11
2:	<i>Oppervlak aan bos en heide in de gebieden die zijn aangegeven in de figuren 5a en 5b.</i> . . . . .	29
3:	<i>Oppervlak aan bos en heide in de gebieden die zijn aangegeven in de figuren 7a en 7b.</i> . . . . .	34
4:	<i>Lineaire samenhang tussen concentraties aan zware metalen en de regionale variabelen, de lokale variabelen en de chemische variabelen</i> . . . . .	38

## LIJST VAN FIGUREN

1:	<i>Procentuele overschrijding van de toetsingswaarden voor het grondwater (links; leidraad bodembescherming, 1990) en voor het drinkwater (rechts; drinkwaterbesluit, 1984) . . . . .</i>	20
2:	<i>Gemiddelde zware-metaalconcentraties in het ondiepe grondwater onder bos en heidevelden ten opzichte van de toetsingswaarden. . . . .</i>	22
3:	<i>Overschrijding van toetsingswaarden in het diepere grondwater (Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, . . . . .</i>	24
4:	<i>Gemiddelde cadmiumconcentratie in het ondiepe grondwater onder bos en heidevelden ten opzichte van de toetsingswaarden. . . . .</i>	26
5a:	<i>Minimale overschrijding van de toetsingswaarden door de cadmiumconcentraties . . . . .</i>	30
5b:	<i>Maximale overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane cadmiumconcentraties . . . . .</i>	31
6:	<i>Gemiddelde zinkconcentratie in het ondiepe grondwater onder bos en heidevelden ten opzichte van de toetsingswaarden. . . . .</i>	32
7a:	<i>Minimale overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane zinkconcentraties . . . . .</i>	35
7b:	<i>Maximale overschrijding van de toetsingswaarden door mediane zinkconcentraties . . . . .</i>	36
8:	<i>Cadmium-, zink- en chroomconcentraties in het ondiepe grondwater versus hun deposities en/of andere chemische parameters van het grondwater. . . . .</i>	41

**ABSTRACT**

Concentrations of chromium, lead, cadmium, zinc and arsenic in shallow groundwater under Dutch acid sandy soils with natural and semi-natural vegetation were analyzed in this study.

At 156 sites we took 10 samples per site of groundwater from within 5 m below the soil surface. All samples were analyzed for macro-elements. For each site a pooled sample was analyzed for Cd, Cr, Pb, Zn and As.

Arsenic and lead concentrations gave an incidental exceedance (5%) of Dutch target values. In general (70%), cadmium and chromium concentrations were higher than the target values. Zinc frequently (70%) exceeded even the test value requiring further research. Cadmium and zinc concentrations regularly (5 and 20% respectively) exceeded the cleanup value in the sandy soils of the southern part of The Netherlands.

Relationships were derived between on the one hand atmospheric deposition of SO<sub>x</sub>, Zn, and Cd, forest area and groundwater level, and on the other concentrations of Cd and Zn. Using these relationships, we predict zinc concentrations to exceed the cleanup value in 6500 to 31,000 hectares. Cadmium concentrations are predicted to exceed the cleanup value in 2100 to 10,000 hectares.

## SAMENVATTING

De kwaliteit van het ondiepe grondwater onder de natuurgebieden op zandgrond is mede bepalend voor de kwaliteit van het toekomstige diepe grondwater, dat wordt gewonnen voor drinkwater of dat toestroomt naar kwetsbaar oppervlaktewater.

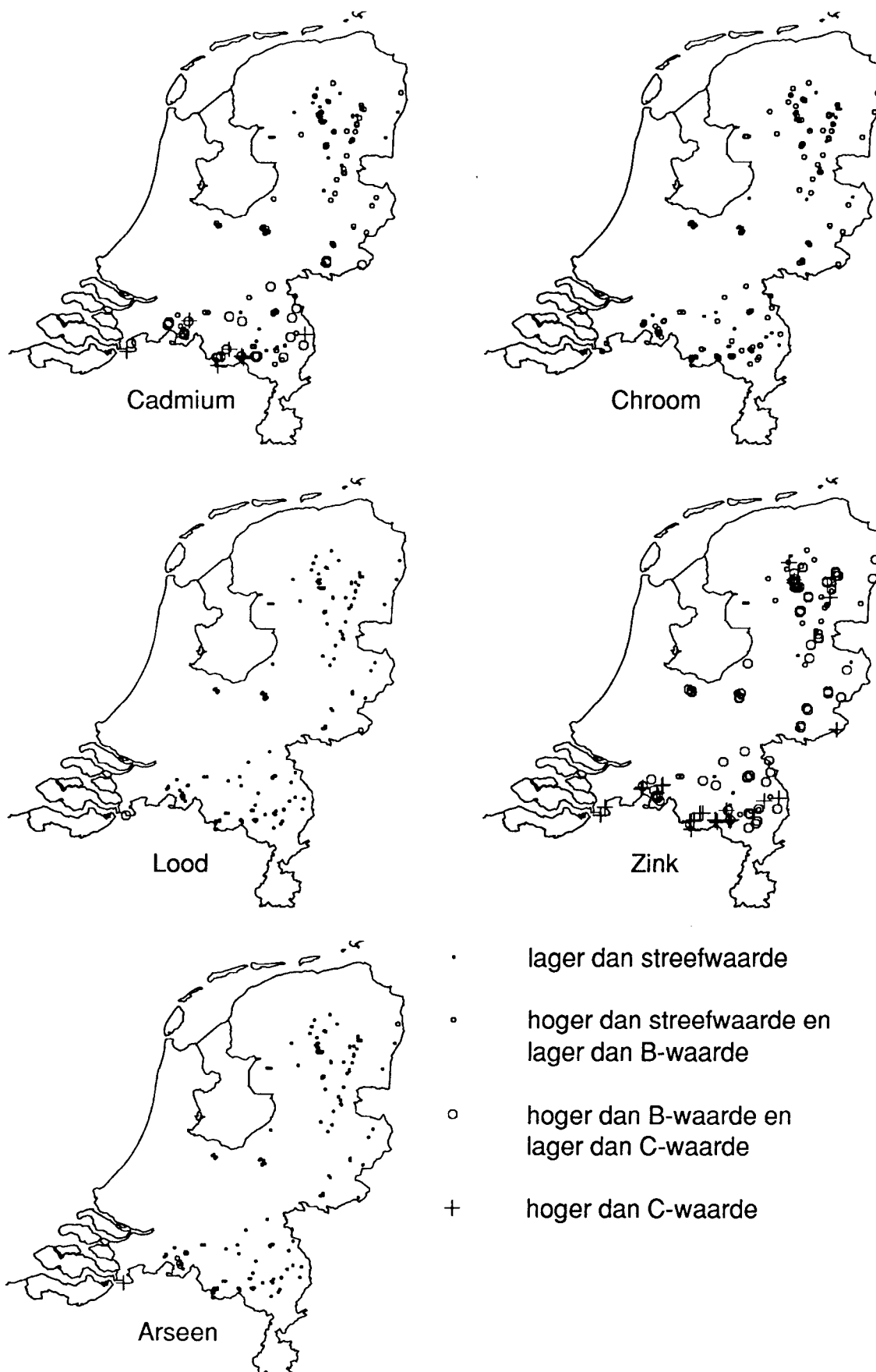
Atmosferische depositie van verzurende (stikstof- en zwavelhoudende) verbindingen en van zware metalen zal de grondwaterkwaliteit van natuurgebieden op zandgrond beïnvloeden. Tot nu toe zijn de concentraties aan zware metalen, in het ondiepe grondwater onder natuurgebieden, slechts lokaal of regionaal onderzocht. Dit onderzoek geeft een landelijk beeld.

Het bovenste grondwater, ondieper dan 5 m beneden maaiveld, onder 156 gebieden (500 x 500 m) met bos en heide op zandgrond, is eenmalig bemonsterd in de periode november 1989 tot en met april 1990. Per gebied zijn 10 grondwatermonsters genomen van de bovenste meter van het freatische grondwater. Bij elk monsterpunt (lokatie) zijn een aantal vegetatiekenmerken, de situering en de grondwaterstand (lokale variabelen) opgenomen. Per lokatie zijn de regionale depositie van zwavel-, stikstofverbindingen en zware metalen en het regionale bodemgebruik (regionale variabelen) verkregen uit GIS-gegevensbestanden.

Een deel van het genomen grondwatermonster is gefiltreerd en aangezuurd om hierin zware metalen te meten. Het resterende grondwatermonster is chemisch geanalyseerd op aluminium, nitraat, sulfaat, pH, elektrisch geleidingsvermogen, chloride, kalium, natrium, calcium en magnesium. De pH en het elektrisch geleidingsvermogen zijn zowel in het laboratorium als in het veld gemeten. In 1992 zijn de gefiltreerde en aangezuurde monsters per gebied gemengd en zijn hierin cadmium, chroom, lood, zink en arseen geanalyseerd.

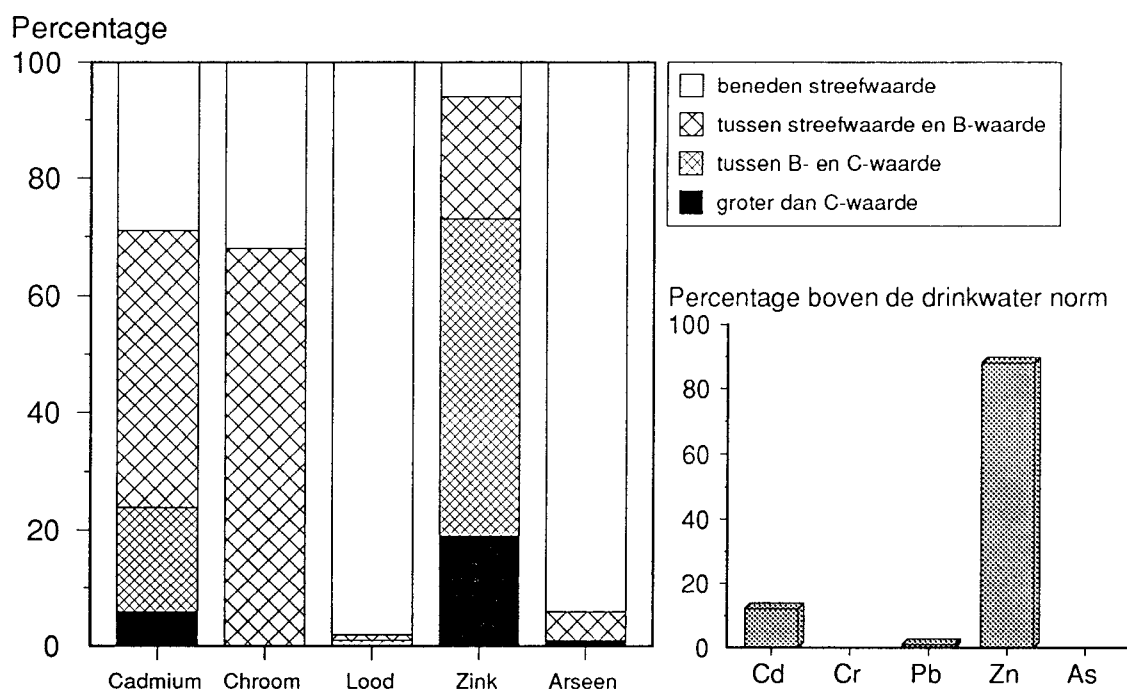
De meetresultaten zijn weergegeven in de kaartjes en de figuur op de volgende bladzijden. De meetresultaten worden beoordeeld op basis van streef-, B- en C-toetsingswaarden. Beneden de streefwaarde worden geen nadelige effecten op ecosystemen verwacht. Boven de C-toetsingswaarde wordt saneringsonderzoek noodzakelijk. Overschrijding van de B-toetsingswaarde geeft aanleiding tot nader onderzoek. (Het is mogelijk dat bij het verschijnen van dit rapport, de B-waarden geen rol meer spelen.)





*Gemiddelde zware-metaalconcentraties in het ondiepe grondwater onder bos of heide ten opzichte van de toetsingswaarden. De gemiddelde concentratie is bepaald in een mengmonster van 10 grondwatermonsters per ruit.*

De kaartjes laten zien dat overschrijding van B- en C- toetsingswaarden door cadmium vooral voorkomt in de grensstreek van Noord-Brabant met België. Overschrijding van de C- toetsingswaarde door zink komt ook vooral voor in de grensstreek. Overschrijding van de streefwaarde door chroom komt voor in het hele land. Arseen en lood overschrijden nauwelijks streefwaarden. Ook uit onderstaande figuur blijkt dat veelvuldig toetsingswaarden voor grondwater worden overschreden door zink en cadmium.



Op basis van de meetgegevens en de regionale gegevens uit GIS zijn regressiemodellen ontwikkeld om landelijk te voorspellen wat de cadmium- en zinkconcentratie is van het ondiepe grondwater onder bos en heideveld in het Nederlandse zandgebied.

De modellen zijn niet geldig voor gebieden met een grondwaterstand dieper dan 5 m minus maaiveld. In deze situatie kon niet worden bemonsterd. Het oppervlak aan natuurgebied met een grondwaterstand dieper is dan 5 m, zal enkele tientallen procenten bedragen. Hierbij kan gedacht worden aan o.a. de Veluwe en Utrechtse Heuvelrug. In deze gebieden worden voor cadmium- en zinkconcentraties gemiddelde waarden voorspeld, die echter wel de streef- en respectievelijk de B-waarde overschrijden. Aanbevolen wordt om in

de toekomst in deze situaties het bodemvocht te bemonsteren in de onverzadigde zone tussen 2,5 and 5 m beneden maaiveld.

Met de modellen zijn mediane concentraties van gebieden voorspeld en zijn de bijbehorende onder- en bovengrenzen berekend. Voorspeld wordt dat in 2100 à 10000 ha grondwater cadmiumconcentraties gevonden worden die de C-waarde overschrijden. Het oppervlak waar de C-waarde voor zink wordt overschreden bedraagt 6500 - 31000 ha.

# 1 Inleiding

## 1.1 Metaalconcentraties in het grondwater

Het voorkomen van zware metalen in het bovenste grondwater is alleen lokaal of regionaal onderzocht, waardoor een landelijk beeld ontbreekt.

Het voorkomen van zware metalen wordt beoordeeld op basis van streef-, B- en C-toetsingswaarden. Beneden de streefwaarde worden geen nadelige effecten op ecosystemen verwacht. Boven de C-toetsingswaarde wordt saneringsonderzoek noodzakelijk. Overschrijding van de B-toetsingswaarde geeft aanleiding tot nader onderzoek.

Karssemeijer et al. (1991) vinden veelvuldig overschrijding van toetsingswaarden voor cadmium, koper en zink in het bovenste grondwater onder bossen, stedelijk gebied en gronden in agrarisch gebruik in Noord- en Midden-Limburg. Het grondwater onder bossen in Budel heeft een duidelijk hogere gemiddelde concentratie aan cadmium, lood en zink dan het grondwater onder andere bossen in Noord- en Midden-Limburg; cadmium: 11,8 en 3,5  $\mu\text{g/l}$ , voor lood: 17,0 en 7,8  $\mu\text{g/l}$  en voor zink: 2000 en 688  $\mu\text{g/l}$  voor respectievelijk Budel en andere bossen in Limburg.

Zinkconcentraties boven de C-waarde ( $> 800 \mu\text{g/l}$ ) in het ondiepe grondwater onder bos in de Peel zijn gerapporteerd door Boumans en Meinardi (1986) en in het Strijper Aa-gebied door Pedrolì en Van Wijk (1988).

Mulder et al. (1991) vinden in oostelijk Gelderland wel overschrijding van de B-waarde voor cadmium en zink in het grondwater (respectievelijk  $> 2,5$  en  $> 200 \mu\text{g/l}$ ), maar niet van de C-waarde.

Van Beek (1991) geeft voor 10 ondiepe puttenvelden verspreid over Nederland sporenelementconcentraties in pompputten, waarnemingsfilters en minifilters. De bovenkant van de filters is voor de meeste waarnemingen dieper dan 5 m beneden maaiveld. Drie puttenvelden liggen onder bos, één in bewoond gebied en de overige onder landbouw. In meerdere

putten overschrijden cadmiumconcentraties streef- en B-waarde. De zinkconcentraties overschrijden ook C-waarde.

Boumans en Wessels (1993) inventariseerden onderzoeken van onverdachte toekomstige bouwlocaties (Indicatieve BodemOnderzoeken, IBO's) in vijftien gemeenten in Nederland. Deze bouwlocaties waren meestal voormalige landbouwgronden. Zij berekenden 95%-betrouwbaarheidsintervallen voor de gemiddelde concentratie van cadmium, koper, lood, en zink, bevatten de streefwaarden; voor cadmium is het betrouwbaarheidsinterval 0,1 - 1,6  $\mu\text{g/l}$  en voor zink 50 - 125  $\mu\text{g/l}$ . De streefwaarde is respectievelijk 0,4  $\mu\text{g/l}$  en 65  $\mu\text{g/l}$ . Voor arseen is de streefwaarde (10  $\mu\text{g/l}$ ) gelijk aan de bovengrens van het betrouwbaarheidsinterval en voor chroom (streefwaarde 1  $\mu\text{g/l}$ ) en kwik (streefwaarde 0,05  $\mu\text{g/l}$ ) is de streefwaarde respectievelijk kleiner dan en gelijk aan de ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval.

## **1.2 Metaalgehalten in de bodem**

Depositie van zware metalen kan tot gevolg hebben dat de gehalten van deze metalen in de bodem wordt verhoogd. Bodems met verhoogde gehalten zijn potentiële bronnen van grondwaterverontreiniging. Over de verontreiniging van de bodems in zuid-Nederland met o.a. cadmium en zink door emissies van zinksmelterijen is gepubliceerd door o.a. Denne-  
man et al. (1987) en Harmsen (1977). Behalve door diffuse atmosferische depositie, zijn cadmium en zink lokaal verspreid middels gebruik van ertsafval als ophogings- en verhardingsmateriaal. Achtergrondgehalten van metalen in bodems zijn bekend, zowel voor landbouwgronden (Van Toor en Van der Vleuten, 1990; Wiersma et al., 1986; Van Driel en Smilde, 1981) als voor natuurterreinen (Edelman, 1983).

## **1.3 Doel van het onderzoek**

In diverse eerdere onderzoeken is het voorkomen van zware metalen, in het ondiepe grondwater, lokaal of regionaal onderzocht. Dit onderzoek geeft een landelijk beeld van het voorkomen. De concentraties van cadmium, zink, arseen, lood en chroom zijn onderzocht in het ondiepe grondwater onder bos en heide op zandgrond in Nederland. Het

onderzoek moet aangeven in hoeverre en waar streef- en toetsingswaarden voor grondwater worden overschreden door de onderzochte zware metalen en wat de mogelijk de oorzaak is.

## **1.4 Processen die invloed hebben op de grondwaterconcentraties aan zware metalen**

### **1.4.1 Chemie**

Op basis van chemische kennis wordt verwacht dat de concentraties in het grondwater van aluminium en zware metalen, welke als kation voorkomen, door verzuring worden verhoogd. Een voorwaarde hiervoor is dat genoeg zware metalen zwak gebonden zijn aan de bodem.

Van de onderzochte zware metalen binden chroom en lood beter aan de bodem dan cadmium en zink (Blume en Brümmer, 1991). Dit betekent dat de effecten van verzuring eerder zullen leiden tot concentratieverhoging van cadmium en zink dan van lood en chroom. Door complexering met (natuurlijke) organische stof kunnen lood en chroom wél in verhoogde concentraties voorkomen. Arseen komt als anion voor en zal juist minder mobiel worden door de verzuring (Schachtschabel et al., 1984). Verhoogde concentraties aan chroom, lood en arseen zullen naar verwachting niet worden veroorzaakt door verzuring maar door natuurlijke omstandigheden.

Atmosferische depositie is de belangrijkste bron van zware metalen voor bodems van bos en heideveld. We nemen aan dat het grootste deel van hun depositie geschiedt of is geschied in de vorm van makkelijk oplosbare verbindingen, zoals oxyden, chloriden, sulfaten en sulfiden (Cleven en Janus, 1991; Puxbaum, 1991). Na depositie zullen de metalen gebonden (geadsorbeerd) worden in de bovenste centimeters van de bodem. Door zure depositie worden ze hieruit vrijgemaakt (concurrentie om sorptieplekken met protonen en waarschijnlijk vooral aluminium, pers. med. Boekhold). De uitspoeling van zware metalen neemt toe met toenemende verzuring en een hoger gehalte geadsorbeerde metalen. We veronderstellen hierbij gelijke bodemkenmerken. Het deel van de zware metalen dat van nature in bodem voorkomt zit vooral in mineralen en is daardoor sterker aan de

bodem gebonden dan zware metalen die door atmosferische depositie in de bodem terecht komen.

Vanwege bovenstaande verwachten we effecten van verzuring op de concentraties aan zware metalen in dié gebieden waar (atmosferische) depositie van de betreffende metalen op de bodem plaatsvindt of heeft plaatsgevonden en voor dié metalen die zwak aan de bodem binden. Dit zijn cadmium en zink.

#### 1.4.2 Emissie en depositie

Atmosferische depositie is mede bepalend voor de bodem- en grondwaterkwaliteit van natuurgebieden op zandgrond. Sinds het begin van deze eeuw is de Nederlandse bodem continu belast met onder andere grote hoeveelheden stikstof- (N) en zwavelverbindingen (S). Vanaf het begin van de zeventiger jaren nam de depositie van S wat af, voornamelijk door het gebruik van aardgas in plaats van steenkool. Hierdoor wordt minder S geëmitteerd. De depositie van N daarentegen is de laatste decennia sterk gestegen door de intensivering van de landbouw en het toegenomen verkeer (Bakema, et al., 1992). Op plaatsen waar grondwater wordt gewonnen voor de bereiding van drinkwater vormt dit een bedreiging voor de toekomst. Veel winningen liggen in de zandgebieden, in een omgeving met veel bos en heide. Zandgronden hebben slechts een gering bufferend vermogen tegen de verzurende effecten van depositie van S en N, en zijn daarom kwetsbaar.

De verhoogde depositie van N en S heeft gevolgen voor het verloop van chemische processen in de bodems van bos en heide. Doordat meer N en S op de bodem komt dan de planten kunnen opnemen, kunnen  $\text{SO}_4$  en  $\text{NO}_3$  uitspoelen en treedt verzuring op. Deze verzuring heeft tot gevolg dat op arme kalkloze zandgronden aluminium en eventueel zware metalen samen met  $\text{SO}_4$  en  $\text{NO}_3$  in het grondwater terecht komen.

$\text{NH}_x$ -depositie is de grootste N-bron voor natuurgebieden op zandgrond (Bakema et al., 1992) en samen met  $\text{SO}_2$  de belangrijkste oorzaak van verzuring.

De N-emissie door de landbouw bestaat hoofdzakelijk uit ammoniak. Doordat  $\text{NH}_x$  lokaal en bij de grond wordt geëmitteerd, is de depositie het grootst in de buurt van de bron (Buijsman et al., 1984; Asman en Maas, 1986).

De depositie van S wordt bevorderd door de  $\text{NH}_x$ -depositie (van Breemen et al., 1982). Verschillen in  $\text{NH}_x$ -depositie zullen daarom belangrijke verschillen veroorzaken in de verzuring van de bodem en dus de uitspoeling van zware metalen naar het grondwater onder bos en heidevelden op kalkarme zandgrond.

Bomen vangen meer stoffen (N, S en zware metalen) in uit de atmosfeer dan heide of gras. Dit komt door het grotere bladoppervlak (Bobbink et al., 1990) en het grotere kroonvolume. Alleenstaande bomen zullen meer stoffen invangen dan de bomen in een dicht bos. De kroon van een alleenstaande boom zal beter doorstroomd worden door de atmosfeer en tevens zal die lucht meer stoffen bevatten omdat deze nog niet gefilterd is door andere bomen (Ivens et al., 1988; Houdijk, 1990). Dit houdt in dat meer stoffen in de bosrand worden gedeponereerd dan in het binnenste van het bos (Tong, 1991). Tussen bosranden zullen ook nog variaties voorkomen door verschillen in vegetatiekenmerken en situering ten opzichte van de overheersende windrichting. Vaak wordt aangenomen dat bosrandeffecten alleen in de eerste 100 meter van de rand optreden (Ivens et al., 1988).

Een belangrijk deel van het Nederlandse bos bestaat uit bosranden, omdat er veel versnipperd bos voorkomt. Alle factoren die bijdragen tot een beter contact tussen bladoppervlak en atmosfeer zullen naast verhoging van invang van stoffen ook bijdragen aan grotere verdamping. Grotere verdamping betekent een kleiner neerslagoverschot en daardoor hogere concentraties in het grondwater.

Daarom verwachten we onder bos en speciaal onder bosranden hogere concentraties aan zware metalen dan onder heide, veen en gras.

Naaldbomen verliezen hun blad niet in de winter, waardoor ze meer verdampen en meer stoffen invangen. Ook wordt in de winter meer N en S geëmitteerd, doordat meer mest



wordt uitgereden en meer energie voor verwarming nodig is. Dit leidt tot een verhoogde zuurdepositie in de winterperiode ten opzichte van de zomerperiode (Houdijk, 1990).

De grondwaterkwaliteit onder bos of heideveld op kalkloze zandgronden wordt voor een belangrijk deel bepaald door de volgende factoren:

- **Regionaal:**

- **Emissie;** oppervlak en intensiteit van bronnen in de regio
- **Depositie;** oppervlak en soort vegetatie in de regio

- **Lokaal:**

- **Emissie;** situering (afstand en richting) en intensiteit van bronnen ten opzichte van het monsternamepunt.
- **Depositie;** situering en soort van vegetatie (bos of heideveld, boomsoort, boomhoogte, kroondichtheid, vitaliteit) ten opzichte van het monsternamepunt.

De emissie-factor bepaalt de depositie die maximaal mogelijk is; de depositie-factor bepaalt de fractie van de maximale depositie die werkelijk wordt ingevangen.

Regionale emissie-depositie-factoren zijn a priori landelijk bekend. Ze zijn daarom bruikbaar om de zware metaalconcentraties landelijk te voorspellen.

Lokale emissie-depositie-factoren worden in het veld ad-hoc opgenomen en zijn niet landelijk bekend. Ze kunnen daarom niet gebruikt worden om te voorspellen. Wel kan hiermee onderzocht worden of de processen, die in deze paragraaf genoemd zijn, een rol spelen. Proceskennis is nodig om de werking van de regionale factoren te begrijpen.

Behalve emissie-depositie-factoren voor verzurende stoffen en zware metalen, kan het verleden van een gebied het voorkomen van zware metalen in het grondwater verklaren. Hierbij kan gedacht worden aan de zinkindustrie in de Kempen (Klitsie, 1988)

## 2 Gegevensverzameling en -bewerking

### 2.1 Gegevensverzameling

In paragraaf 1.2 is verschil gemaakt tussen regionale en lokale emissie-depositie-factoren. Regionaal wil zeggen dat de factoren betrekking hebben op een oppervlak. Het kleinste oppervlak (500 x 500 m) waarvan gegevens bekend zijn, wordt in het volgende een **ruit** genoemd, conform de bodemstatistiek (CBS,1987). Lokaal heeft betrekking op het monsterpunt zelf. Lokaal betekent, in de praktijk, de dichtstbijzijnde overwegende boomsoort, de gemiddelde kenmerken van de vegetatie, in enkele tientallen vierkante meters rond het monsterpunt, de afstand tot de bosrand etc.. Het monsterpunt wordt **lokatie** genoemd.

Voor de procedure die heeft geleid tot de selectie van ruiten en lokaties, wordt verwezen naar Boumans en Beltman (1991). Opgemerkt moet worden dat geen ruiten zijn geselecteerd met een grondwaterstand dieper dan 5 m minus maaiveld. Hier kan geen grondwater worden gewonnen met de gebruikte techniek. Op de Veluwe is daarom weinig bemonsterd. Toch worden ook voor deze gebieden voorspellingen gedaan. Voor situaties met grondwater dieper dan 5 m minus maaiveld wordt feitelijk voorspeld hoe het zou zijn geweest indien het grondwater wél binnen 5 m gevonden werd. In de volgende paragrafen is beschreven welke variabelen zijn gebruikt bij de interpretatie en voorspelling.

#### 2.1.1 Regionale variabelen

##### 2.1.1.1 Bodemstatistiek

De bodemstatistiek (CBS, 1987) geeft voor ruiten van 500 x 500 m in Nederland het bodemgebruik. Het bodemgebruik omvat onder andere landbouw, bos en overig natuurgebied. Deze laatste vorm van bodemgebruik is geassocieerd met de voormalige heidevelden. De ruiten worden in het vervolg als een regio beschouwd omdat oppervlakte-informatie beschikbaar is, die betrekking heeft op emissie en depositie. In ruiten met een groter landbouwoppervlak is er kans op verhoogde depositie in natuurgebieden. Naarmate het

bosoppervlak groter is, wordt meer depositie ingevangen in de ruit. Heidevelden vangen minder depositie dan bos en geven geen emissie. Het resterende oppervlak van de ruit kan gerelateerd worden aan intensievere vormen van menselijk bodemgebruik, zoals verkeerswegen en bebouwing.

De depositie in een ruit wordt beïnvloed door emissie en depositie in de omliggende ruiten. Daarom is ook het bodemgebruik van aangrenzende ruiten belangrijk. Om hiermee rekening te houden zijn de oppervlakken aan landbouw, bos en heideveld, van de ruit en de 8 aangrenzende ruiten, gesommeerd. De oppervlakken per bodemgebruik zijn vervolgens in 5 klassen verdeeld; namelijk 0-45, 45-90, 90-135, 135-180, 180-225 ha. Uit de bodemstatistiek zijn dus drie regionale variabelen berekend namelijk:

**Landbouwooppervlak;**

**Heideveldoppervlak;**

**Bosoppervlak.**

#### 2.1.1.2 Deposities

Het Laboratorium voor Luchtonderzoek van het RIVM berekent met het TREND-model deposities voor elke 5 x 5 km in Nederland (Asman en van Jaarsveld, 1989). Hierbij wordt een gemiddelde begroeiing aangenomen. De regionale deposities, die de grondwaterkwaliteit van een ruit kunnen bepalen, worden hieronder samengevat.

**NO<sub>x</sub>-depositie:** totale atmosferische NO<sub>x</sub>-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok informatie LLO voor 1985

**SO<sub>x</sub>-depositie:** totale atmosferische SO<sub>x</sub>-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok informatie LLO voor 1985

- NHx-depositie:** totale atmosferische NHx-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok informatie LLO voor 1986
- Cadmium-depositie:** totale atmosferische Cd-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok informatie LLO voor 1985
- Zink-depositie:** totale atmosferische Zn-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok, informatie LLO voor 1985
- Lood-depositie:** totale atmosferische Pb-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok, informatie LLO voor 1985
- Arseen-depositie:** totale atmosferische As-depositie in mol per ha per jaar voor 500 x 500 m ruit, gebaseerd op 5 x 5 km hok, informatie LLO voor 1985

(Voor Chrom is geen atmosferische depositie bekend.)

### 2.1.1.3 Het grondwaterstandsverloop (Grondwatertrap, GT)

Pastoors (pers. med.) heeft aan een 1:50.000 bodemlegenda grondwatertrappen gekoppeld (zie *tabel 1*). Indien in een "cel" twee grondwatertrappen voorkomen is gekozen voor de laagste trap (c.q. de hoogste grondwaterstand).

De gebruikte 1:50.000 kaart kent 3 informatiebronnen:

- een 50 x 50 m gridbestand, geaggregeerd tot 500 x 500 m gridbestand met dominante GT, Van Drecht (pers. med.)

- een vectorbestand (polygonen, afkomstig van het Staring Centrum) en met ARC-INFO verwerkt tot 500 x 500 m gridbestand (ca. 8 kaarten),
- gegevens voor Westelijk Flevoland, "handmatig" geschat (Pastoors)

*Tabel 1: Codes en grondwaterstanden (cm minus maaiveld) behorende bij grondwatertrappen*

code	trap	GHG	GLG	GHG-GLG
10	I	-5± 4	38± 7	43± 5
20	II	7± 3	66± 4	60± 3
21	II*	32± 7	67±11	36±10
30	III	17± 1	103± 3	86±10
31	III*	32± 3	102± 4	70± 3
40	IV	56± 3	104± 4	49± 3
50	V	17± 3	135± 5	118± 4
51	V*	32± 3	142± 4	110± 3
60	VI	61± 1	155± 2	94± 2
70	VII	101± 2	190± 3	90± 2
71	VII*	185± 3	281± 4	97± 3

Informatie over de GHG en GLG en hun verschil is afkomstig uit Locher en de Bakker (1990)

Als regionale variabelen voor de grondwaterstand zijn opgenomen:

- **GHG** gemiddeld hoogste grondwaterstand voor een ruit van 500 x 500 m.
- **GLG** gemiddeld laagste grondwaterstand „

Chemische processen spelen zich vooral af in de wortelzone en zijn daarom vooral gevoelig zijn voor grondwaterstanden nabij de wortelzone. Om grondwaterfluctuaties nabij de wortelzone meer gewicht te geven, in modellen, is ook de logaritme van de GLG en GHG berekend.



Per ruit zijn de waarden van de lokale variabelen gemiddeld. Van sommige lokale variabelen kan geen gemiddelde per ruit worden berekend (Vegetatietype, vegetatiesoort). In dit geval wordt geteld hoe vaak bij een bepaalde variabele is bemonsterd. Bijvoorbeeld, indien in een ruit driemaal onder inlandse eik een grondwatermonster is genomen, dan krijgt de variabele "inlandse eik" voor deze ruit de waarde 3.

De gemiddelde strooissellaagdikte is berekend uit het aantal waarnemingen met hun klassemidden. Voor de klasse, "Groter dan 10 cm", is als klassemidden 15 cm aangenomen.

### 2.1.3 Veld- en laboratoriumwerk

Het veldwerk is uitgevoerd vanaf oktober 1989 tot en met de eerste helft van april 1990. Op elke lokatie is tot ongeveer 1 m beneden de grondwaterspiegel geboord met een Edelmanboor. Vervolgens is in het sediment, dat met water verzadigd is, een pvc-spleetfilter gedrukt (lang 0,5 m; diameter 1,6 cm; perforatie 5 bij 0,1 cm) met behulp van een pvc-buis (lengte afhankelijk van de grondwaterstand). Het filter is met behulp van lijm met de buis verbonden. De onderkant van de filterbuis is afgesloten met een rubberen stop. Aan de bovenkant zit een verloopstuk waarop een pvc-slang (diameter 4 mm) is bevestigd. Rondom het filter is verder een nylonkous aangebracht om te voorkomen dat het filter met zand volloopt en verstopt raakt. De pvc-slang, die door de buis loopt, is verbonden met een glazen fles (500 ml). Met een vacuümpomp (handpomp of elektrisch aangedreven) is de fles onder vacuüm gezet, waardoor het grondwater achtereenvolgens in het filter, in de pvc-slang en in de glazen fles wordt gezogen.

Om het systeem (filter, pvc-slang, fles) te spoelen, is de glazen fles eenmaal gevuld. De tweede vulling is gebruikt om direct in het veld de pH en de elektrische geleidbaarheid (EC) te bepalen en om een polyetheen fles (500 ml) te spoelen. De derde vulling van de glazen fles is overgegoten in de gespoelde polyetheen fles. Het grondwater uit deze fles is geanalyseerd.

Na de monsternamen is het filter met behulp van de holle buis uit het boorgat getrokken.

Het monster in de polyetheen flessen is binnen 24 uur gefiltreerd met een polyether-imide filterbuis (lang 10 cm; inwendige diameter 2 mm; poriëngrootte 0,2 mm). De onderkant

van de filterbuis is dichtgelijmd met twee-componenten lijm en aan de bovenkant is een pvc-slang (inwendige diameter 1 mm) aangebracht die wordt vastgehouden door een krimpkous. De pvc-slang is verbonden met een injectienaald die door een rubberen kurk steekt. De rubberen kurk sluit een glazen fles (500 ml) af. De filterbuis is in de polyetheen fles gedaan en de glazen fles is onder vacuüm gezet. Hierdoor is het grondwater uit de polyetheen fles via het filter in de glazen fles gezogen. Na bevochtiging van de filterbuis, laat deze alleen vloeistof door. Als het vloeistofpeil in de polyetheen fles zakt en de filterbuis in aanraking komt met lucht, blijft het vacuüm gehandhaafd. De eerste 100 ml van het filtraat is gebruikt om de filterbuis en de glazen fles te spoelen.

Het gefiltreerde monster is vervolgens verdeeld over twee polyetheen flessen van 100 ml, die driemaal met het monster zijn gespoeld. Het grondwater uit een fles is binnen een maand na monsternamen geanalyseerd op macro-elementen. De andere fles is aangezuurd tot pH 2 met 65% HNO<sub>3</sub> (Suprapur) en is bewaard bij een temperatuur van 4 °C. Medio 1992 zijn de monsters onderzocht op het voorkomen van cadmium, zink, lood, chroom en arseen.

De geanalyseerde macro-elementen zijn; chloride, nitraat, sulfaat, ammonium, kalium, calcium, magnesium, natrium, aluminium, opgelost organisch koolstof (DOC), elektrische conductiviteit (EC) bij 20 °C en pH. De laboratoriumanalyses zijn op dezelfde wijze uitgevoerd als voor het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit.

De filterbuis is onderzocht op sorptie-desorptie eigenschappen ten opzichte van zware metalen. Hiervoor is de filterbuis in contact gebracht met een koperoplossing (15 g/l; de streefwaarde) bij twee pH's. Koper staat bekend als een van de zware metalen die sterk sorbeert (Blume en Brümmer, 1991). Uit de sorptieproef blijkt dat koper aan het filter sorbeert bij pH 6,5. Bij pH 4,0 vond geen sorptie plaats.

De proef is herhaald bij pH = 6,5 na voorspoelen van het filter met 100 ml van de te onderzoeken oplossing. Na voorspoelen kon geen sorptie van koper aan het filter worden aangetoond.



## 2.2 Gegevensbewerking

De gegevensbewerking is in drie stappen uitgevoerd:

- 1) Een globale verkenning van de gevonden waarden;
- 2) Onderzoeken van relaties tussen de concentraties aan zware metalen en de overige variabelen;
- 3) Voorspelling van een landelijk beeld.

Omdat bij stap 2 zaken meer in detail worden behandeld zijn de resultaten van stap 3 vóór stap 2 in hoofdstuk 3 beschreven.

De globale verkenning bestaat uit het weergeven van de gemeten concentraties door histogrammen, tabellen en landelijke kaartjes.

### 2.2.1 Onderzoek relaties

Relaties tussen de concentraties aan zware metalen en de overige variabelen, zoals genoemd in eerdere paragrafen van hoofdstuk 2, worden getoetst aan verwachtingen, welke zijn gegeven in hoofdstuk 1. Indien de relaties de verwachtingen niet tegenspreken, mag de dataset gebruikt worden om landelijk voorspellingen te doen.

Relaties zijn gezocht tussen concentraties van de zware metalen enerzijds en de waarden van de afzonderlijke regionale, lokale en chemische variabelen anderzijds. Hierbij is regressie-analyse gebruikt. Voor elk van de zware metalen en elke variabele zijn 4 regressiemodellen gemaakt:

- 1) Tussen ongetransformeerde waarden;
- 2) Tussen logaritmisches getransformeerde concentraties aan zware metalen en de variabelen (uitschieters hebben een geringere invloed op de regressiecoëfficiënt na een logaritmische transformatie). Ook de overige chemische variabelen zijn logaritmisches getransformeerd;

3,4) Tevens is voor bovenstaande regressiemodellen (1 en 2) onderzocht of de regressiecoëfficiënten significant blijven indien rekening wordt gehouden met afwijkingen tussen gemeten en berekende EC.

Het is mogelijk dat vaste deeltjes in het grondwatermonster voorkomen door bemonsteringsfouten of door colloïden die van nature in het water aanwezig zijn. Hun aanwezigheid kan bepalend zijn voor relaties tussen de gemeten concentraties aan zware metalen enerzijds en mogelijk verklarende variabelen anderzijds. Om dit te onderzoeken is een (ongetoetst) regressiemodel gemaakt met de gemeten EC als afhankelijke variabele en de macro-elementen als onafhankelijken. Per ruit is het grootste verschil genoteerd tussen de gefitte EC, die met het model is berekend, en de gemeten EC. Dit verschil is meegenomen in andere regressiemodellen als een onafhankelijke variabele. Indien door toevoeging van deze variabele, de t-waarde, van een regressiecoëfficiënt van een onafhankelijke variabele, kleiner wordt dan twee, of van teken verandert, wordt geen mogelijke relatie onderkend.

Alleen als er in alle 4 modellen een significante relatie bestaat met eenzelfde teken, is dit aangegeven.

Aanvullend is de relatie tussen de gemeten concentraties aan cadmium en zink en alle overige gemeten concentraties van macro-elementen onderzocht.

### 2.2.2 Voorspelling landelijk beeld

Regressiemodellen zijn berekend met behulp van de statistische pakketten "GENSTAT" (Payne et al., 1988) en "S-PLUS" (Chambers en Hastie, 1992). Regressiemodellen, die zijn gebruikt als een voorspellingsinstrument, zijn getoetst (betrouwbaarheidsdrempel is 95%) op:

#### **- Normaliteit van de residuen;**

(Anderson-Darling test; Snedecor and Cochran, 1989, blz. 59-61)

- **Correctheid van het model;**

(Lack of Fit test; Draper and Smith, 1981, blz. 33-37)

- **Homogeniteit van de variantie.**

(Visuele controle door genormaliseerde residuen uit te zetten tegen de gefitte waarden; Draper and Smith, 1981, blz. 145-148)

Om te voldoen aan bovenstaande eisen zijn de waarden van de afhankelijke variabelen in klassen ingedeeld, zie bijlagen 1 en 2. De klassen zijn zo gekozen dat enkele klassengrenzen dezelfde waarde hebben als toetsingswaarden. Tevens zijn de klassen zo gekozen dat de verdeling van de metingen over de klassen meer een "normale" verdeling volgt. Dit wil zeggen dat de meeste metingen in de middelste klasse zitten en minder metingen in een klasse die verder van het midden is verwijderd. Hierbij is gestreefd naar symmetrie. De procedure is vergelijkbaar met "Normal Scores" (Nelson, 1983)

Regressie-modellen die voorspellen zijn met "trial and error" gemaakt, met als doel zoveel mogelijk van de waarnemingen te verklaren met een model dat zo goed mogelijk aansluit bij voorkennis. Hierbij is ook gebruik gemaakt van automatische selectieprocedures van Genstat 5, zoals beschreven in Payne et al. (1988).

Met de regressie-modellen is voorspeld wat de mediaan is van ruitgemiddelde concentraties van een willekeurig aantal ruiten met dezelfde eigenschappen. Tevens is met dezelfde regressiemodellen de fout van de voorspelling geschat. Deze is wel afhankelijk van het aantal ruiten. De geschatte voorspellingsfout voor de mediaan van een oneindig aantal dezelfde ruiten noemen we hier de **standaardfout voor de soort**. De standaardfout voor de mediaan van een beperkt aantal dezelfde ruiten neemt toe naarmate het aantal kleiner is (Draper en Smith, 1981, blz. 31). Met de standaardfout voor de soort is een betrouwbaarheidsondergrens (95%) voor de mediaan berekend. Deze ondergrens is hier soortondergrens genoemd.

Bij elke relevante ruit is de soortondergrens voor de mediaan berekend. Daarna zijn de ruiten, op basis van hun soortondergrens en streef- en toetsingswaarden, in groepen ingedeeld. Bijvoorbeeld, ruiten waarvan de soortondergrens groter is dan de streefwaarde

maar kleiner dan de B-toetsingswaarde komen in één groep terecht. Een onderscheiden groep bevat altijd een beperkt aantal verschillende ruiten. We nemen daarom aan dat:

- de (95%)ondergrens voor de mediaan van ruitgemiddelde concentraties van een groep ruiten zich bevindt in het interval van (95%)soortondergrenzen van deze groep ruiten.

Deze aanname is deels gecontroleerd door voor elke ruit in een groep opnieuw een ondergrens te berekenen, welke is gebaseerd op o.a. het beperkte aantal ruiten in de groep (Zie voor formules Draper en Smith, 1981, blz. 29 ev.). Deze ondergrenzen, gecorrigeerd voor een beperkt aantal ruiten, zijn weergegeven in de afbeeldingen 4 tot en met 9 in de bijlagen 1 en 2.

Het aantal bemonsterde ruiten is 156. Voor 5 ruiten zijn geen of geen betrouwbare grondwatertrapgegevens beschikbaar. De modellen zijn daarom gebaseerd op gegevens van 151 ruiten. Het aantal ruiten waarvoor een soortondergrens is berekend bedraagt ongeveer 29000. Deze 29000 ruiten zijn gegroepeerd op basis van hun soortondergrens en streef- en toetsingswaarden. De groepen zijn op een kaart aangegeven met verschillende kleuren. De 95%-betrouwbaarheidsondergrens voor de mediaan van de ruitgemiddelde concentraties is echter van toepassing op één groep ruiten of op één kleur in één kaart. Wil men meer gebieden onderscheiden dan daalt de overall betrouwbaarheid (Zie bijvoorbeeld Dunn and Clark, 1987, blz.306-307).

Het bovenstaande verhaal geldt ook voor de bovengrens.

Indien gebieden zijn onderscheiden dan is het bijbehorende oppervlak berekend. Dit is als volgt gedaan. Bijvoorbeeld, in het geval dat een onderscheiden groep ruiten een ondergrens heeft, voor de mediane ruitgemiddelde concentratie, die boven de C-waarde is gelegen, dan interpreteren we dit als dat minstens de helft van deze ruiten een gemiddelde concentratie heeft die hoger is dan de C-waarde en dat minstens de helft van het totale oppervlak, van al deze ruiten, een gemiddelde concentratie heeft die boven de C-waarde is

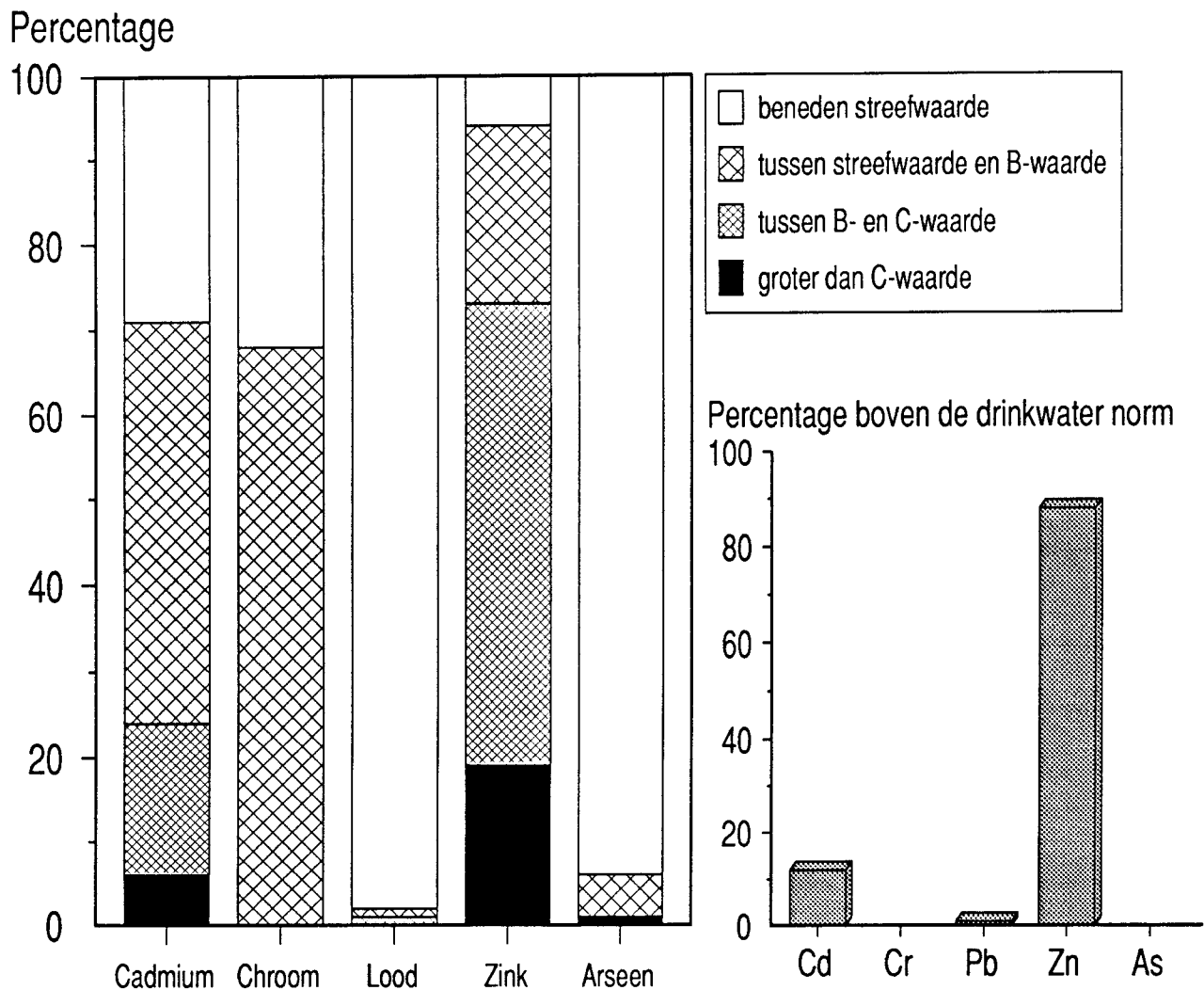
gelegen. Dit is de ondergrens voor het aantal ruiten of het bijbehorende oppervlak dat boven de C-waarde is gelegen.

Indien een gebied is onderscheiden waarvan de bovengrens boven de C-waarde is gelegen, interpreteren we dat maximaal alle ruiten of het bijbehorende oppervlak, een gemiddelde concentratie hebben die hoger is dan de C-waarde. Dit is de bovengrens van het aantal ruiten of het bijbehorende oppervlak dat boven de C-waarde is gelegen.

### 3 De grondwaterkwaliteit

#### 3.1 Gemeten overschrijdingen van toetsingswaarden

Het volgende staafdiagram geeft weer in welke mate streefwaarden-, B- en C-toetsingswaarden worden overschreden door ruitgemiddelde concentraties.



**Figuur 1:** Procentuele overschrijding van de toetsingswaarden voor het grondwater (links; leidraad bodembescherming, 1990) en voor het drinkwater (rechts; drinkwaterbesluit, 1984)

We zien in *figuur 1* dat het aantal overschrijdingen van toetsingswaarden verschilt tussen de gemeten metalen. Zink overschrijdt de verschillende toetsingswaarden het meest, gevolgd door cadmium, chroom, lood en arseen. Opvallend is het grote aantal ruiten waarvan de gemeten gemiddelde zinkconcentratie de C-waarde overschrijdt (19%) en de drinkwaternorm (88%).

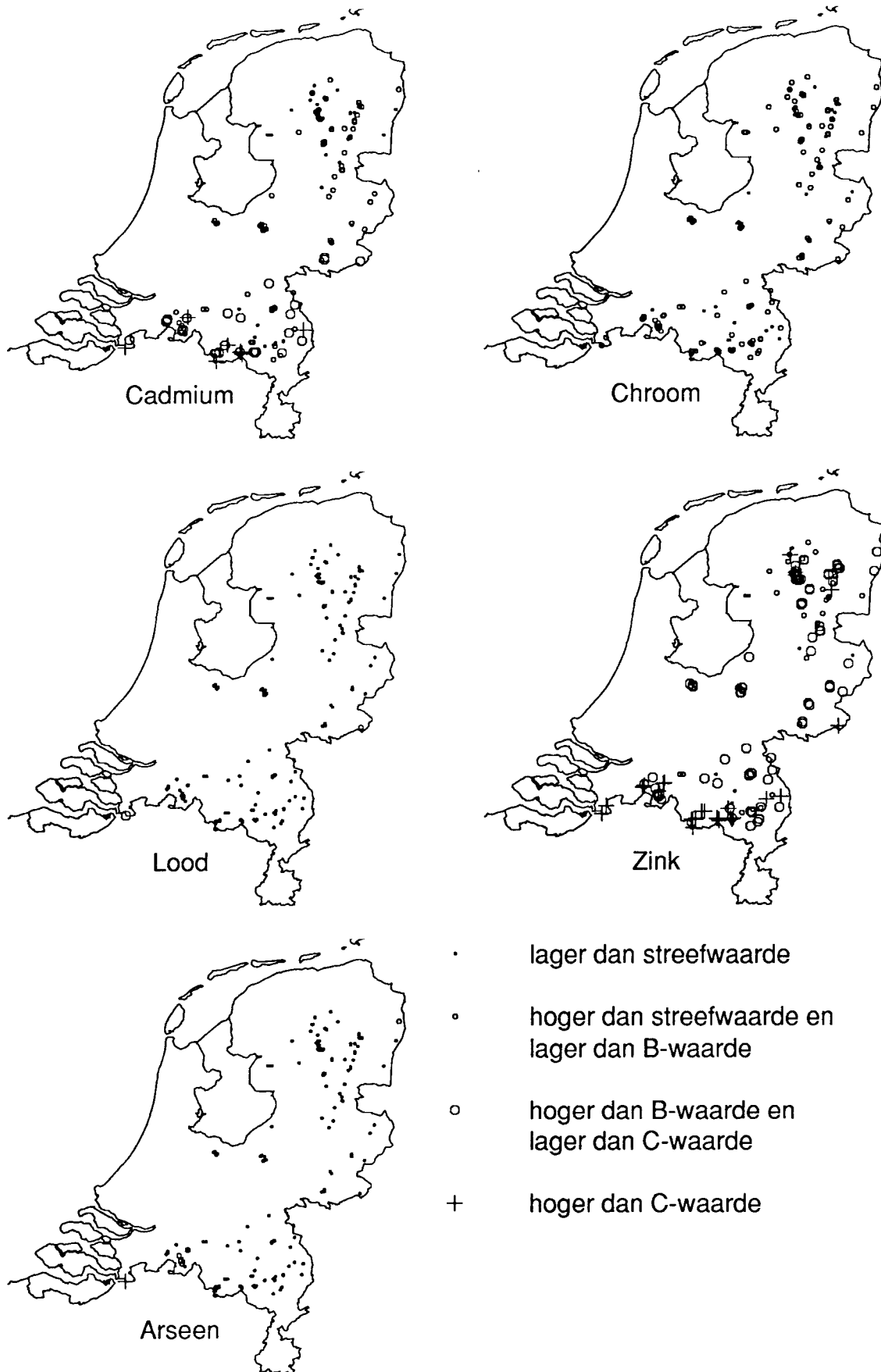
*Figuur 2* geeft aan wáár in Nederland overschrijdingen voorkomen van referentie- en overige toetsingswaarden. Per metaal komt het volgende beeld naar voren;

**Cadmium** Concentraties lager dan de streefwaarde (0,4 µg/l) komen vooral voor in het noorden en in de Centrale Slenk van Noord-Brabant. Overschrijdingen van de streefwaarde, lager dan de B-waarde, komen voor in het gehele land. Overschrijdingen van de B-waarde (2,5 µg/l), lager dan de C-waarde, zijn te vinden in Brabant, Noord-Limburg en de Achterhoek. Overschrijdingen van de C-waarde (10 µg/l) worden voornamelijk gevonden in de grensstreek van Noord-Brabant met België.

**Chroom** Concentraties hoger en lager dan de streefwaarde (1 µg/l) komen verspreid voor in Nederland. Concentraties hoger dan de B-waarde (50 µg/l) zijn niet waargenomen.

**Lood** Er zijn bijna geen overschrijdingen van de streefwaarde (15 µg/l). Concentraties hoger dan de B-waarde (50 µg/l) zijn niet waargenomen.

**Zink** Concentraties hoger dan de C-waarde (800 µg/l) komen vooral voor in de grensstreek van Noord-Brabant en België en incidenteel in noord-oost Nederland (Fries-Drents plateau). Overschrijdingen van de B-waarde (200 µg/l) worden verspreid in het gehele land gevonden. De hoge concentraties in de Kempen worden verwacht. Van der Schuit (1988) maakt ook melding van overschrijding van de C-waarde in het noord-oosten van Nederland. Pedrolì en van Wijk (1988) melden overschrijding van de C-waarde in het Strijper Aa gebied in Zuid-Nederland.



**Figuur 2:** Gemiddelde zware-metaalconcentraties in het ondiepe grondwater onder bos en heidevelden ten opzichte van de toetsingswaarden. De gemiddelde concentratie is bepaald aan een mengmonster van 10 grondwatermonsters per ruit.



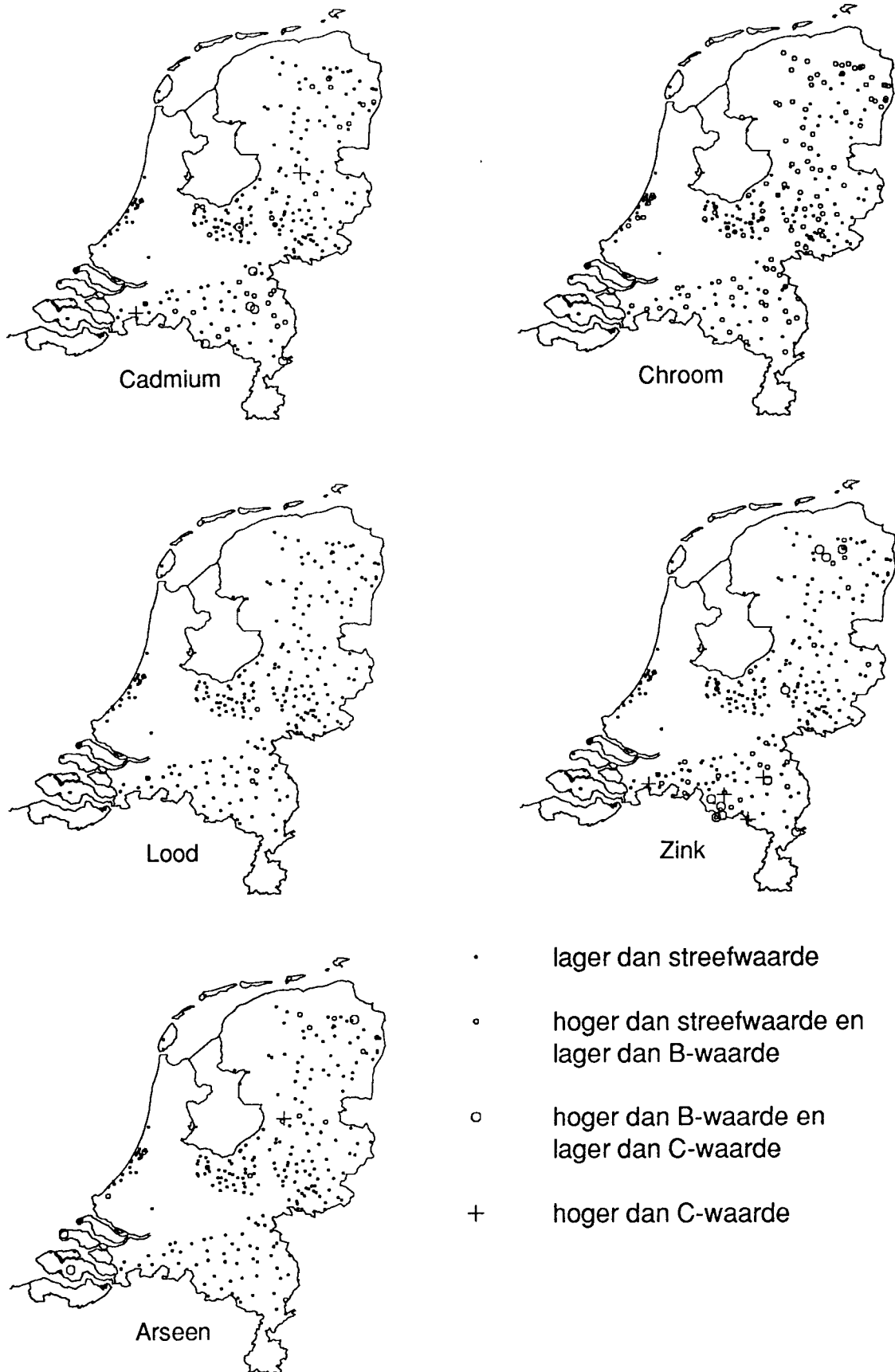
**Arseen** Er zijn enkele overschrijdingen van de streefwaarde (10 µg/l) in de grensstreek van Noord-Brabant met België, en enkele in noord-oost Nederland. Éénmaal wordt de C-waarde (100 µg/l) overschreden.

Gelet op de hoge concentraties aan cadmium en zink in het ondiepe grondwater is het interessant om te onderzoeken of deze stoffen mobiel zijn en zich naar het diepere grondwater verplaatsen.

*Figuur 3* geeft overschrijding van toetsingswaarden, welke gevonden zijn met het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Gebieden met in beide figuren normoverschrijding zijn:

- Ten oosten van de Centrale Slenk en het grensgebied van Noord-Brabant met België, door cadmium en zink.
- Noord-oost Nederland door zink.

Behalve dat er een ruimtelijke relatie is, die indiceert dat hoge concentraties doordringen tot grotere diepten, kunnen we ook uit sorptie-experimenten (Boekhold, 1992) afleiden dat het theoretisch mogelijk is dat deze hoge concentraties zich met het neerslagverschot naar de diepte verplaatsen.



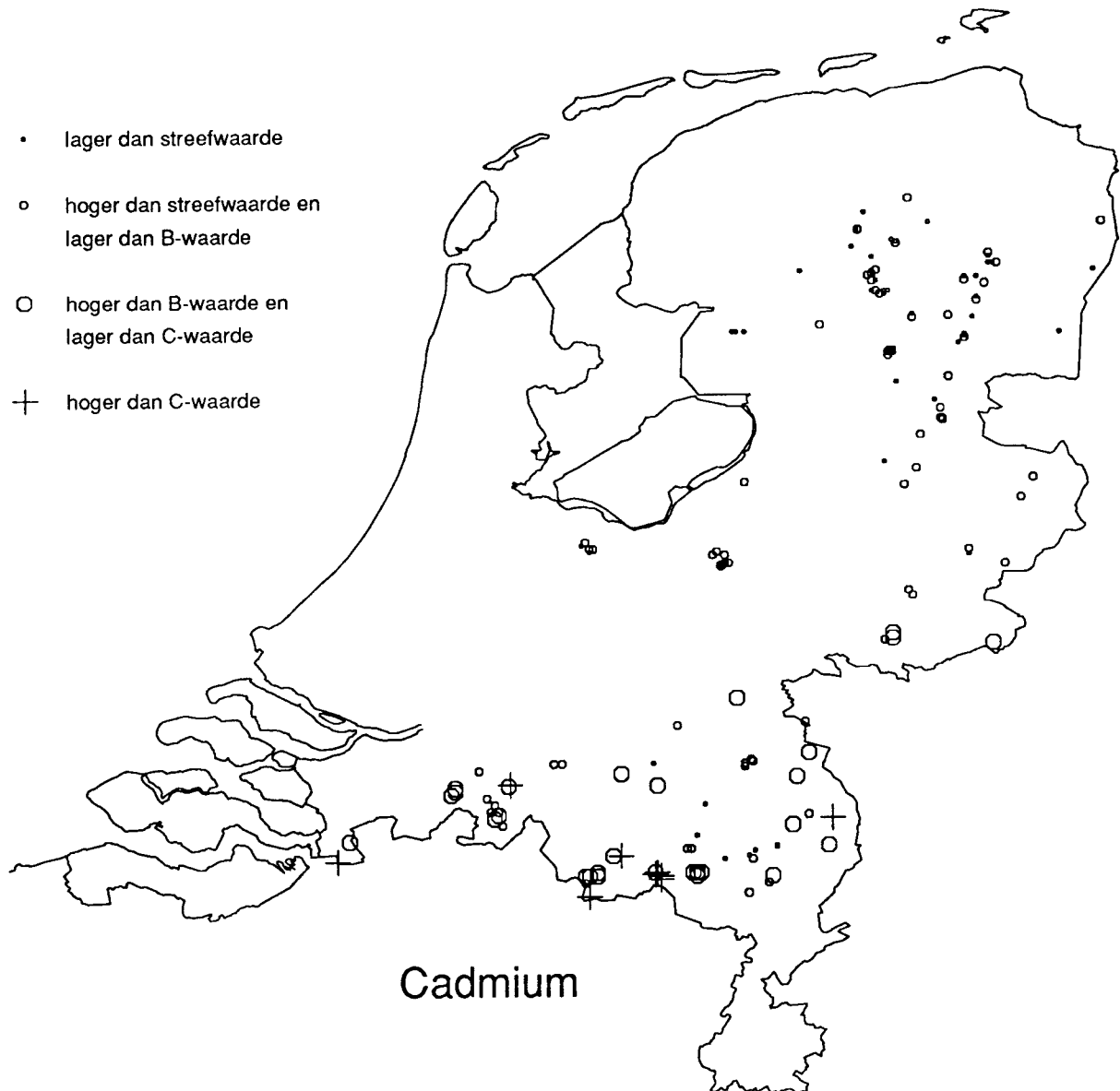
**Figuur 3:** Overschrijding van toetsingswaarden in het diepere grondwater (Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, planjaar 1991, 5-15 m, -maaiveld, zandgronden met zoet grondwater)

### 3.2 Voorspelde overschrijding van toetsingswaarden

In deze paragraaf worden voor cadmium en zink statistische modellen gegeven, die voorspellingen doen t.a.v. de concentraties in het ondiepe grondwater onder alle bos- en heidelokaties op zandgrond. Bij de ontwikkeling van deze modellen zijn de regionale variabelen (zie *tabel 2*) gebruikt als mogelijke verklarende variabelen met inachtneming van de proceskennis. De modellen zijn gebaseerd op de gemeten concentraties, zie §2.1.3, en geven een landelijk beeld van de concentraties in het bovenste grondwater.

Cadmium en zink zijn gekozen omdat de gemeten cadmium- en zinkconcentraties in het ondiepe grondwater veelvuldig de C-toetsingswaarden verschrijden. Overschrijdingen van streefwaarden door cadmium en zink worden in het gehele zandgebied aangetroffen. Overschrijding van de C-waarde vindt voornamelijk plaats in Zuid-Nederland. De arseen-, loodconcentraties komen zelden boven de streefwaarden uit. De gemeten chroomconcentraties overschrijden veelvuldig de streefwaarden, maar er zijn geen waarnemingen die de B-waarde overschrijden. Bovendien zijn voor chroom geen atmosferische-depositiegegevens beschikbaar, zodat geen model gemaakt kan worden.

Om de cadmium- en zinkconcentraties van het bovenste grondwater, landelijk te voorspellen, kunnen we alleen gebruik maken van verklarende variabelen die ook landelijk bekend zijn. Dit zijn de regionale variabelen van paragraaf 2.1.1. In paragraaf 3.3 zijn ook andere variabelen genoemd die gerelateerd zijn aan het voorkomen van cadmium en zink (corticane den, inlandse eik, grondwaterstand). Ook de geschiedenis, geologie en geomorfologie kan van invloed zijn op de concentraties aan zink en cadmium. Naarmate deze variabelen de concentraties meer beïnvloeden zullen de regionale variabelen minder kunnen verklaren.



**Figuur 4:** Gemiddelde cadmiumconcentratie in het ondiepe grondwater onder bos en heidevelden ten opzichte van de toetsingswaarden. De gemiddelde cadmiumconcentratie is bepaald aan een mengmonster van 10 grondwatermonsters per ruit

### 3.2.1 Cadmium

Figuur 4 is een uitvergroting van de cadmiumkaart in figuur 2 en geeft aan waar in Nederland normoverschrijding door cadmium is gevonden. In deze paragraaf wordt voorspeld in welke gebieden van Nederland normoverschrijding plaatsvindt. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van regressiemodellen.

Het model voor cadmium is gegenereerd met de regionale variabelen, zoals genoemd in hoofdstuk 2. De waargenomen cadmiumconcentraties zijn geklassificeerd (bijlage 1). Voor deze geklassificeerde cadmiumconcentraties kunnen regressiemodellen gemaakt worden met een homogene residue-spreiding in tegenstelling tot modellen voor ongeclassificeerde cadmiumconcentraties. Het model bevat als verklarende variabelen:

- de SO<sub>x</sub>-depositie;
- de gemiddeld laagste grondwaterstand (GLG);
- het bosoppervlak (ruit plus omliggende ruiten);
- de interactie cadmiumdepositie x bosoppervlak.

In het model leidt een verhoogde SO<sub>x</sub>-depositie tot een verhoogde cadmiumconcentratie, dit is volgens verwachting.

Het model voorspelt dat naarmate de grondwaterstand dieper is (dieper betekent grotere waarde van de GLG), de cadmiumconcentratie hoger zal zijn. De verklaring hiervoor is dat bij ondiepe grondwaterstanden de bovengrond meer organische stof bevat en hieraan cadmium kan sorberen. Ook gaan ondiepe grondwaterstanden samen met hogere pH's waardoor cadmium ook beter sorbeert (zie volgende paragraaf 3.3).

Het bosoppervlak heeft, volgens het model, op twee manieren invloed op de cadmiumconcentratie in het ondiepe grondwater. Enerzijds neemt de cadmiumconcentratie af met het bosoppervlak, anderzijds wordt de cadmiumconcentratie evenredig verhoogd met het rekenkundig produkt van bosoppervlak met cadmiumdepositie (interactie-effect). Interactie tussen twee verklarende variabelen wil zeggen dat de hoogte of de waarden van de ene verklarende variabele invloed heeft op de grootte van het effect van de andere verklarende

variabele op de te verklaren variabele. Zo is het effect van het bosoppervlak op de cadmiumdepositie afhankelijk van de grootte van deze depositie. Het resultaat is dat bij lage deposities een toename van het bosoppervlak verlagend werkt op de cadmiumconcentratie en bij hoge cadmiumdeposities een toename van het bosoppervlak verhogend werkt op de ruitgemiddelde cadmiumconcentratie.

De cadmiumconcentraties die in het grondwater gemeten zijn, zijn hoger dan maximaal mogelijk is. De maximaal mogelijke cadmiumconcentraties zijn berekend met de huidige depositie en het neerslagoverschot (zie paragraaf 3.3). Het model is daarom alleen acceptabel indien we veronderstellen dat de tegenwoordige depositie en de depositie uit het verleden, die groter is geweest, ruimtelijk met elkaar samenhangen. De ruimtelijke verschillen in de tegenwoordige depositie komen overeen met de ruimtelijke verschillen in de bodemgehalten aan geadsorbeerd cadmium.

De cadmiumuitspoeling neemt toe met het bodemgehalte aan geadsorbeerd cadmium (paragraaf 1.4.1) en met verzuring. Om het interactie-effect, tussen cadmiumdepositie en bosoppervlak in het statistische model te begrijpen worden twee extreme situaties beschreven.

1- Indien de cadmiumdepositie laag is of is geweest, bevat de bosbodem buiten de bosrand nauwelijks geadsorbeerd cadmium, zodat buiten de bosrand nauwelijks uitspoeling plaatsvindt. Cadmiumdepositie en uitspoeling vindt plaats in de bosrand. Naarmate er minder bos in een ruit aanwezig is, is er meer bosrand en vinden we een hogere ruitgemiddelde cadmiumconcentratie onder het bos.

2- Indien de cadmiumdepositie in het verleden hoog is geweest, bevat de bodem in het gehele bos geadsorbeerd cadmium. De bosrand bevat het hoogste gehalte aan geadsorbeerd cadmium maar heeft minder last van verzuring. Uitspoeling door verzuring komt vooral voor buiten de bosrand. Naarmate er meer bos in een ruit aanwezig is, is er minder bosrand en is de ruitgemiddelde cadmiumconcentratie onder bos hoger.

Bijlage 1 geeft de technische details van het model. In de *figuren 5a en 5b* zijn respectievelijk intervallen voor de ondergrens (95%) en de bovengrens (95%) gegeven voor overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane cadmiumconcentraties. De figuren doen geen uitspraak op het niveau van een ruit (500 x 500 m), maar over de verzameling van ruiten met een zelfde kleur (zie §2.2.2). Het rode vlak in *figuur 5a* geeft de minimale omvang (en ligging) van het gebied dat een mediane cadmiumconcentratie heeft hoger dan de C-waarde. In *figuur 5b* geeft het rode vlak de maximale omvang (en ligging) aan van het dit gebied. Volgens verwachting behoort een deel van de Kempen tot een gebied, waarvan minstens de helft van het oppervlak de C-toetsingswaarde overschrijdt.

Model berekeningen voor gebieden met diepe grondwaterstanden (stuwwallen, de Veluwe) zijn ook weergegeven. Hier zijn echter geen grondwatermonsters genomen. Voorspellingen voor deze gebieden hebben daarom een hypothetisch karakter.

De *figuren 5a en 5b* geven de ligging aan van het gebied met bijbehorende minimale en maximale waarden voor de mediane cadmiumconcentratie onder bos en heide. Bij deze gebieden kan ook het oppervlak aan bos en heide worden berekend (paragraaf 2.2). Dit is weergegeven in *tabel 2*.

Tabel 2: *Oppervlak aan bos en heide in de gebieden die zijn aangegeven in de figuren 5a en 5b.*

*Oppervlak aan bos en heide (ha) per cadmiumconcentratieklasse, op basis van streef- en toetsingswaarden. Het oppervlak aan bos en heide is gegeven voor de ondergrens en bovengrens voor de mediaan van ruitgemiddelde cadmiumconcentratie, respectievelijk figuur 5a en 5b.*

	Cadmiumconcentratieklassen			
	< S	>S - <B	>B - <C	> C
<b>Ondergrens</b>	10.000	256.000	15.000	4.200
<b>Bovengrens</b>	2.200	250.000	27.000	10.000

S = streefwaarde. B = toetsingswaarde ten behoeve van (nader) onderzoek

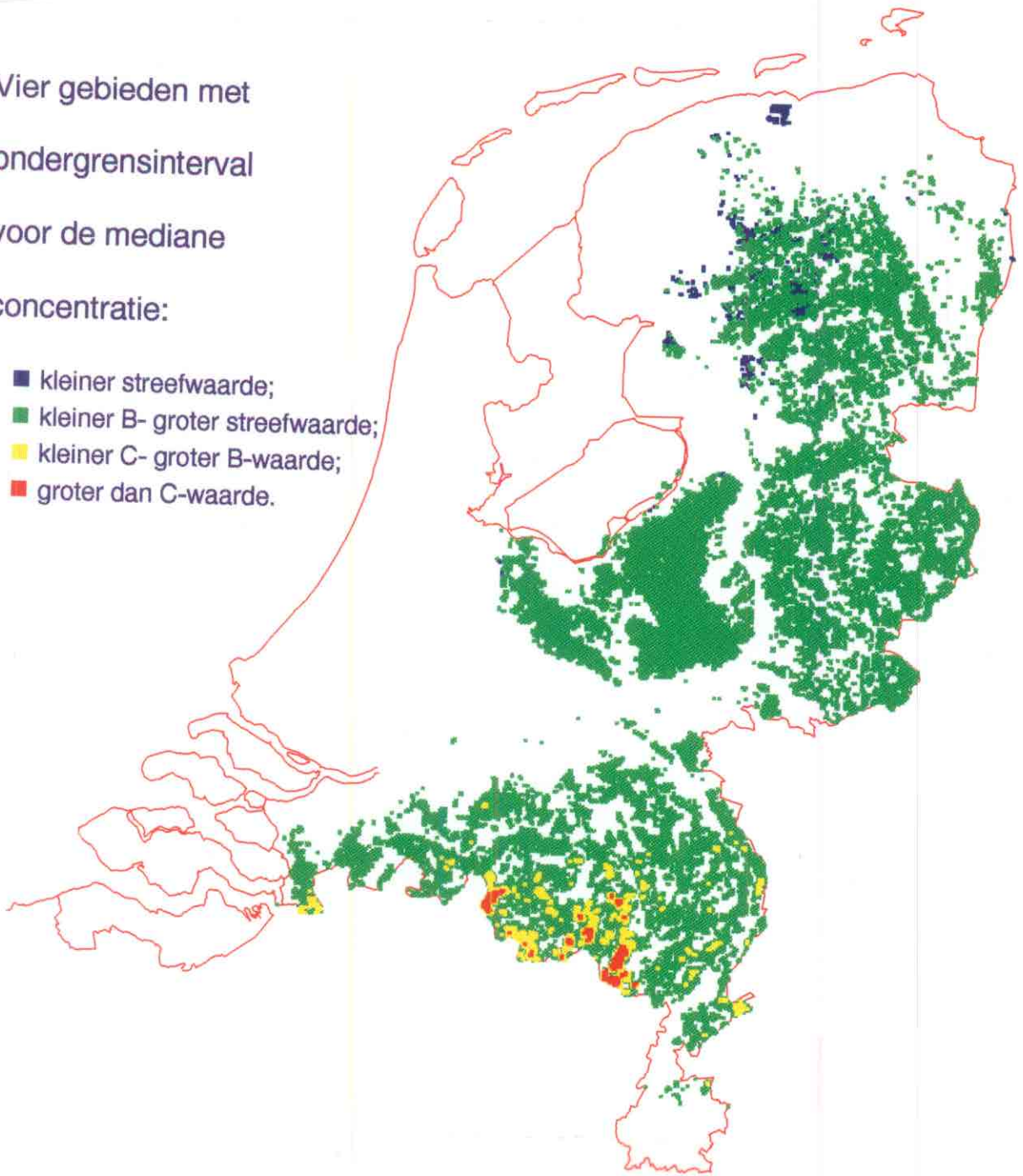
C = toetsingswaarde ten behoeve van sanering(onderzoek).

Volgens bovenstaande tabel heeft 4.200 ha een minimale waarde voor de mediane cadmiumconcentratie die hoger is dan de C-waarde. Dit betekent dat minimaal in 2.100 ha grondwaterconcentraties gevonden worden die de C-waarde overschrijden. Tevens heeft 10.000 ha een maximale waarde voor de mediane concentratie die boven de C-waarde is gelegen. We interpreteren dat het grondwater van 2.100 à 10.000 hectares bos en heide de C-waarde voor cadmium overschrijdt.



Vier gebieden met  
 ondergrensinterval  
 voor de mediane  
 concentratie:

- kleiner streefwaarde;
- kleiner B- groter streefwaarde;
- kleiner C- groter B-waarde;
- groter dan C-waarde.

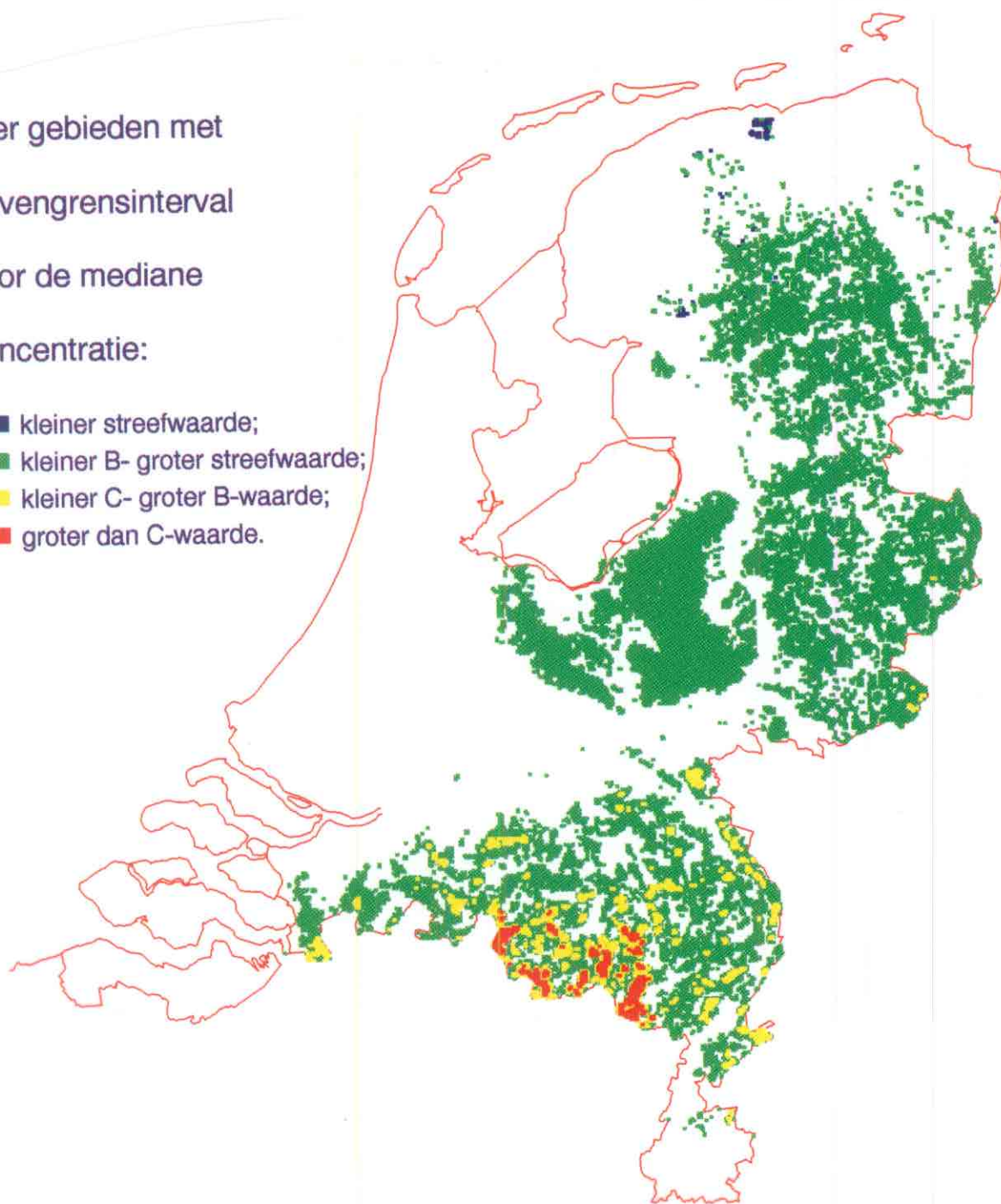


*Figuur 5a: Minimale overschrijding van de toetsingswaarden door de cadmiumconcentraties*

*Deze kaart geeft de vier gebieden met hun ondergrensinterval voor de overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane cadmiumconcentratie in het grondwater onder bos en heideveld op zandgrond. De maximale omvang van het gebied met een mediane Cd-concentratie, die lager is dan de streefwaarde, is blauw gekleurd en is in de drie noordelijke noordelijke provincies gelegen. De minimale omvang van het gebied met een mediane concentratie die hoger is dan de C-waarde is rood gekleurd en is gelegen in het zuid-oostelijk deel van de provincie Noord-Brabant.*

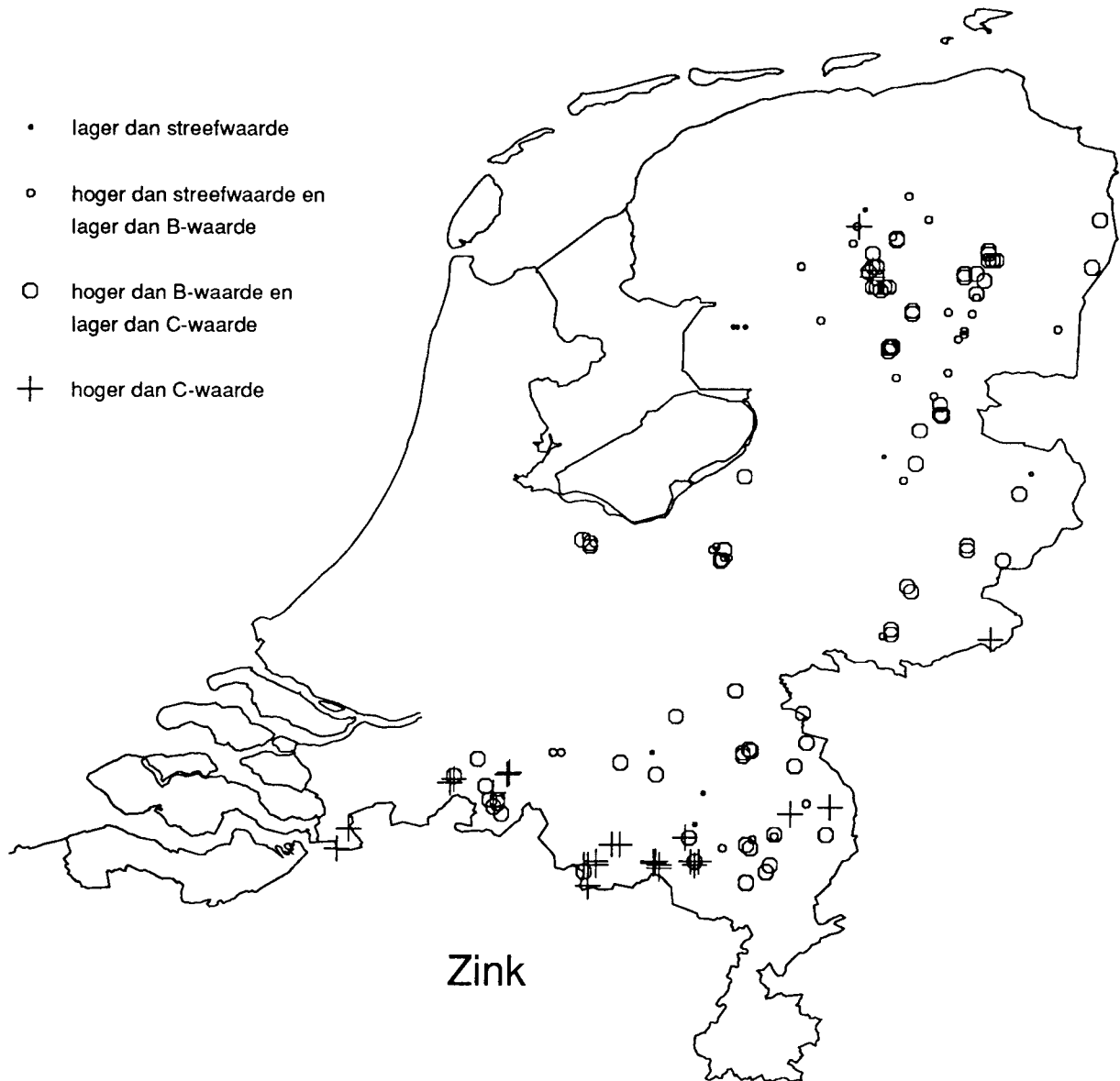
Vier gebieden met  
bovengrensiinterval  
voor de mediane  
concentratie:

- kleiner streefwaarde;
- kleiner B- groter streefwaarde;
- kleiner C- groter B-waarde;
- groter dan C-waarde.



*Figuur 5b: Maximale overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane cadmiumconcentraties.*

*Deze kaart geeft de vier gebieden met het bovengrensiinterval voor de overschrijding van de toetsingswaarden voor de mediane concentratie in het grondwater onder bos en heideveld op zandgrond. De minimale omvang van het gebied met een mediane cadmiumconcentratie die lager is dan de streefwaarde, is blauw gekleurd en is gelegen in de noordelijke provincies. De maximale omvang van het gebied met een mediane concentratie die hoger is dan de C-waarde, is rood gekleurd en is gelegen in het zuid-oostelijk deel van de provincie Noord-Brabant.*



**Figuur 6:** Gemiddelde zinkconcentratie in het ondiepe grondwater onder bos en heidevelden ten opzichte van de toetsingswaarden. De gemiddelde zinkconcentratie is bepaald aan een mengmonster van 10 grondwatermonsters per ruit.

### 3.2.2 Zink

Figuur 6 geeft aan waar in Nederland **gemeten** ruitgemiddelde zinkconcentraties normen overschrijden. Gebaseerd op deze waarnemingen en de regionale variabelen, zoals genoemd in hoofdstuk 2, is een regressiemodel gemaakt waarmee gebieden voorspeld zijn waarin de normen overschreden zijn. Om statistisch acceptabele modellen te maken zijn de zinkconcentraties in klassen onderverdeeld (bijlage 2). Het model bevat als verklarende variabelen:

- de interactie-term Zinkdepositie x SO<sub>x</sub>depositie x Bosoppervlak,
- De logaritme van de gemiddeld laagste grondwaterstand.

Dit model lijkt op het model voor cadmium, zowel SO<sub>x</sub>-depositie, bosoppervlak en GLG komen als verklarende variabelen in het model voor. Ook de depositie van het metaal zelf komt in het model terug.

Zoals aangegeven in §3.2.1 geeft een interactie-term aan dat het effect van de ene variabele afhankelijk is van de grootte van de andere variabele. Hier zijn drie variabelen waarvan de werking afhankelijk is van het niveau van twee anderen.

Het model voldoet aan verwachtingen welke in de inleiding zijn genoemd.

Ook nu valt een groot deel van de Kempen in een gebied met veel overschrijdingen van de C-waarde. In tegenstelling tot cadmium, kunnen geen gebieden worden onderscheiden waarvan de mediane concentratie lager is dan de streefwaarde. Het grootste onderscheidbare gebied heeft een mediane concentratie die hoger is dan de B-waarde.

Figuur 7a en 7b onderscheiden gebieden op basis van streef- en toetsingswaarden.

De bijbehorende oppervlakten van de onderscheiden gebieden worden weergegeven door tabel 3.

Tabel 3: *Oppervlak aan bos en heide in de gebieden die zijn aangegeven in de figuren 7a en 7b.*

*Oppervlak aan bos en heide (ha) per zinkconcentratieklasse, op basis van streef- en toetsingswaarden. Het oppervlak aan bos en heide is gegeven voor de ondergrens en bovengrens voor de mediaan van ruitgemiddelde zinkconcentratie, respectievelijk figuur 7a en 7b.*

	<b>Zinkconcentratieklassen</b>			
	<b>&lt; S</b>	<b>S&lt; - &lt;B</b>	<b>B&lt; - &lt;C</b>	<b>&gt; C</b>
<b>Ondergrens</b>	0	33.000	242.000	13.000
<b>Bovengrens</b>	0	3.700	255.000	31.000

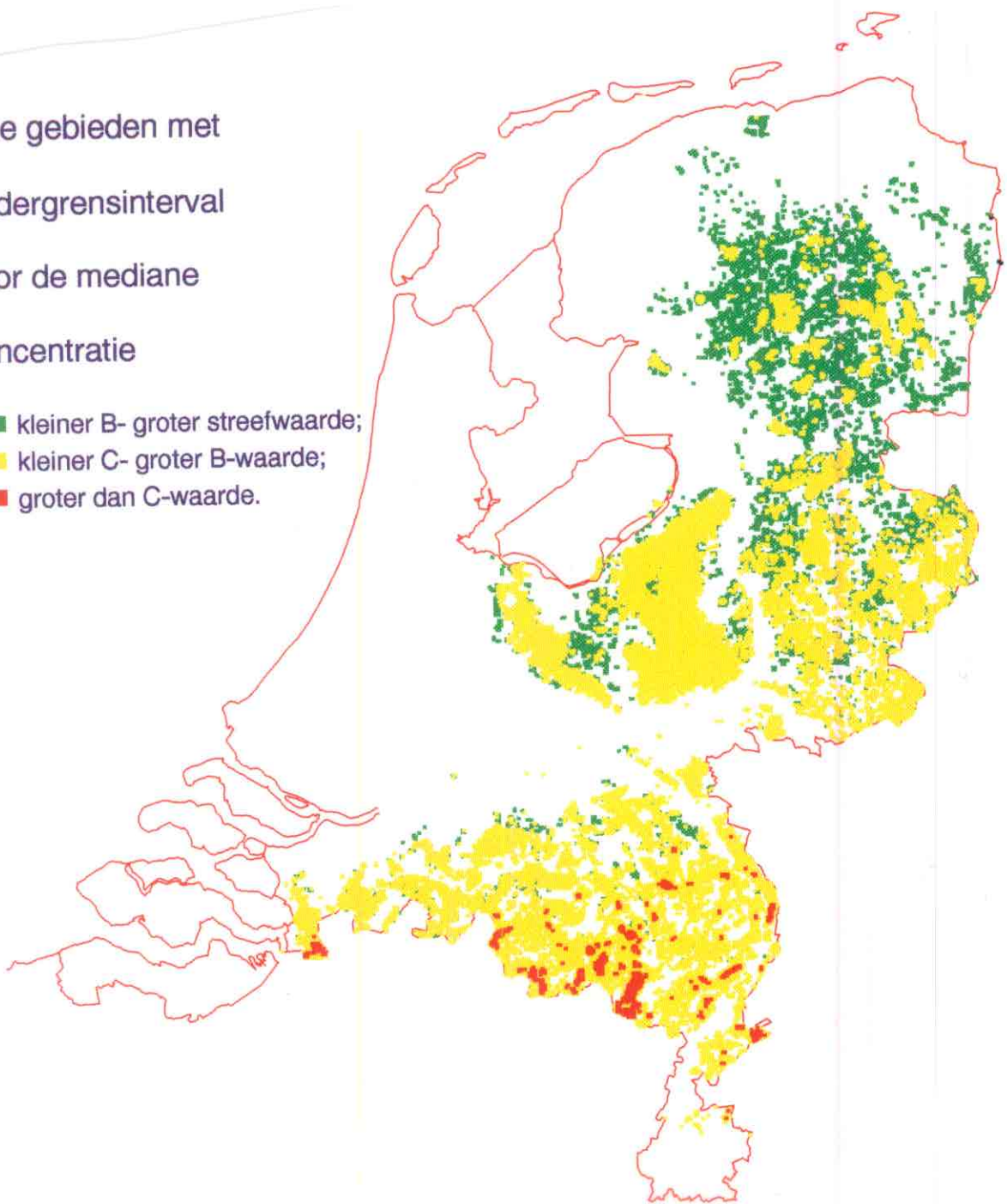
S = streefwaarde. B = toetsingswaarde ten behoeve van (nader) onderzoek

C = toetsingswaarde ten behoeve van sanering(onderzoek).

Volgens bovenstaande tabel 3 heeft 13.000 ha een minimale waarde voor de mediane zinkconcentratie die hoger is dan de C-waarde. Dit betekent dat minimaal in 6.5000 ha grondwaterconcentraties gevonden worden die de C-waarde overschrijden. Tevens heeft 31.000 ha een maximale waarde voor de mediane concentratie die boven de C-waarde is gelegen. We interpreteren dat het grondwater van 6.500 à 31.000 hectares bos en heide C-waarde voor zink overschrijdt.

Drie gebieden met  
 ondergrensinterval  
 voor de mediane  
 concentratie

- kleiner B- groter streefwaarde;
- kleiner C- groter B-waarde;
- groter dan C-waarde.

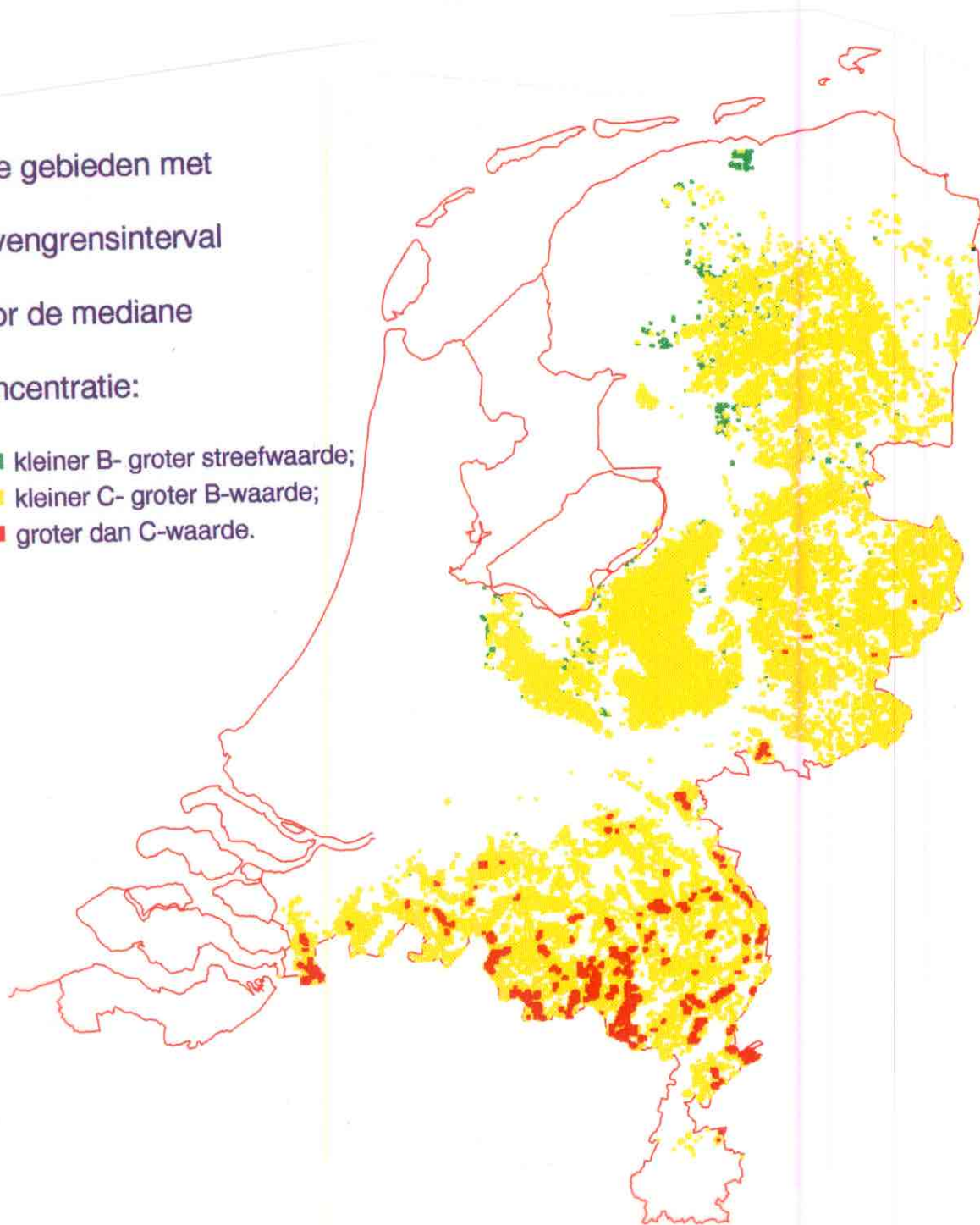


**Figuur 7a:** Minimale overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane zinkconcentraties

Deze kaart geeft de drie gebieden met het ondergrensinterval voor de overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane zinkconcentratie in het grondwater onder bos en heideveld op zandgrond. De maximale omvang van het gebied met een mediane zinkconcentratie die lager is dan de B-waarde is groen gekleurd en is vooral gelegen in de drie noordelijke provincies. De minimale omvang van het gebied met een mediane concentratie die hoger is dan de C-waarde is rood gekleurd en is gelegen in het zuid-oostelijk deel van de provincie Noord-Brabant.

Drie gebieden met  
bovengrensinterval  
voor de mediane  
concentratie:

- kleiner B- groter streefwaarde;
- kleiner C- groter B-waarde;
- groter dan C-waarde.



**Figuur 7b:** Maximale overschrijding van de toetsingswaarden door mediane zinkconcentraties

Deze kaart geeft de drie gebieden met het bovengrensinterval voor de overschrijding van de toetsingswaarden door de mediane zinkconcentratie in het grondwater onder bos en heideveld op zandgrond. De minimale omvang van het gebied met een mediane zinkconcentratie die lager is dan de B-waarde, is groen gekleurd en is gelegen in het uiterste noord-westen. De maximale omvang van het gebied met een mediane concentratie die hoger is dan de C-waarde is rood gekleurd en is gelegen in het zuid-oostelijk deel van de provincie Noord-Brabant.

### 3.3 Relaties met regionale, lokale en chemische variabelen

Er zijn drie soorten variabelen genoemd die het voorkomen van zware metalen in het grondwater kunnen verklaren:

- 1) de regionale variabelen die op voorhand bekend waren;
- 2) de lokale variabelen, die bij de bemonstering zijn opgenomen;
- 3) de chemische variabelen, die naderhand in het laboratorium zijn bepaald.

*Tabel 4* geeft aan tussen welke metaalconcentraties en variabelen relaties zijn gevonden (Zie voor berekening relaties paragraaf 2.2. Indien we tussen veel variabelen relaties berekenen, is de kans groot dat relaties toevallig significant zijn. *Tabel 4* wordt dan ook alleen gebruikt om te onderzoeken of relaties tussen gemeten variabelen afwijken van vooronderstellingen, die zijn gemaakt op basis van proceskennis (zie inleiding). We beperken ons tot de metingen en doen geen algemene uitspraken. Indien relaties tegengesteld zijn aan de verwachtingen, dan is dit een aanleiding om ad hoc nieuwe hypotheses op te stellen.



**Tabel 4:** Lineaire samenhang tussen concentraties aan zware metalen en de regionale variabelen, de lokale variabelen en de chemische variabelen (+ = positieve samenhang; - = negatieve samenhang; . = geen samenhang)

	<u>Cd</u>	<u>As</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>	<u>Cr</u>
<u>REGIONAAL</u>					
Landbouw	.	.	.	-	+
Natuur	.	.	.	.	.
Bos	.	.	.	+	.
Nhx-depositie	.	.	.	.	.
SOx-depositie	+	+	+	+	+
NOx-depositie	+	.	.	.	.
As-depositie	+	.	.	+	.
Zn-depositie	+	.	.	+	.
Pb-depositie	+	.	.	+	.
Cd-depositie	+	.	.	+	.
GHG	+	.	+	+	.
GLG	+	.	+	+	.
<u>LOKAAL</u>					
Boomhoogte	+	.	.	.	+
Kroonbedekking	+	.	.	.	.
Ondergroei	.	.	.	-	.
Grondwaterstand	.	.	.	+	-
Strooisellaagdikte	.	.	.	.	+
Randafstand	.	.	.	.	.
<u>Vegetatie</u>					
loofbos	-	.	.	-	.
naaldbos	+	.	.	+	.
gemengd	.	.	.	.	+
heide	.	.	.	.	.
overig	.	.	.	.	.
<u>Richting bosrand</u>					
noord	.	.	.	.	.
noord-oost	.	.	.	.	.
noord-west	.	.	.	.	.
oost	.	.	.	.	.
west	.	.	.	.	.
zuid	.	.	.	.	.
zuid-oost	.	.	.	.	.
zuid-west	.	.	.	.	.
afstand > 100 m	.	.	.	.	-
<u>Bodemgebruik-bosrand</u>					
akkerland	.	.	.	.	.
bebouwing	.	.	.	.	.
grasland	.	.	.	.	+
heide	.	.	.	.	.
kapvlakte	.	.	.	.	.
maïs	.	.	.	.	.
overig	.	.	.	.	-
<u>Boomsoort</u>					
Corsicaanse-den	+	+	+	.	.
Douglas-spar	.	.	.	.	.
Inlandse-eik	.	.	.	-	.
Fijnspar	.	.	.	.	.
Grove-den	+	.	.	.	.
Larix	.	.	.	.	.
<u>CHEMISCH</u>					
Nitraat	+	.	.	.	.
Sulfaat	.	.	.	.	+
Ammonium	.	.	.	-	.
Chloride	.	.	.	-	.
EC	.	.	.	.	+
Calcium	.	.	.	.	.
Magnesium	.	.	.	.	.
Natrium	.	.	.	-	.
Kalium	.	.	.	.	.
DOC	-	.	.	-	+
Aluminium	+	.	+	+	+
pH	-	.	-	-	-

Uit *tabel 4* blijkt dat:

## REGIONALE VARIABELEN

- De concentraties van cadmium en zink in het ondiepe grondwater correleren positief met respectievelijk de **Cd-depositie** en **Zn-depositie** (zie ook *figuur 8*) en ook met de SO<sub>x</sub>-depositie. Dit is volgens verwachting. De cadmium- en zinkconcentraties die in het grondwater gemeten zijn, zijn echter hoger dan maximaal mogelijk (*figuur 8*). De maximaal mogelijke concentratie kan berekend worden door de jaarlijkse atmosferische depositie te delen door het neerslagoverschot (150 mm). Hogere concentraties in het grondwater, dan maximaal mogelijk, worden gevonden bij alle waarden van de zinkdepositie en vooral bij hoge waarden van de cadmiumdepositie. De grondwaterconcentraties aan cadmium en zink zijn ook onderling positief gerelateerd (*figuur 8*). De concentraties van arseen en lood, in het grondwater, correleren niet met hun deposities. Ook dit is volgens verwachting. De positieve relatie tussen de concentraties van chroom, arseen en lood in het grondwater en de **SO<sub>x</sub>-depositie** werd niet expliciet verwacht. Een positieve relatie ontbreekt tussen de concentraties van cadmium en zink in het grondwater en de **NH<sub>x</sub>-depositie**, waarvan ook een verzurende werking wordt verwacht. Ook is de negatieve relatie tussen zink en **Landbouw** opmerkelijk. Aan het einde van deze paragraaf wordt hierop teruggekomen.

Een aantal (zes van de negen) overschrijdingen van de streefwaarde van arseen komen voor ten zuiden van Breda (zie *figuur 2*), in een omgeving met de hoogste arseendepositie (Van Jaarsveld et al., 1992). Toch wordt geen positieve significante relatie berekend. Een uitschieter van de arseenconcentratie in de buurt van Zeeland, met lage arseendepositie, is hiervoor verantwoordelijk.

Hoge waarden voor **GHG** en **GLG** (diepe grondwaterstanden) hebben een concentratieverhogende werking op cadmium, lood en zink. Alleen in geval van zink wordt deze relatie bevestigd door een relatie met de waargenomen **grondwaterstand**.

## LOKALE VARIABELEN

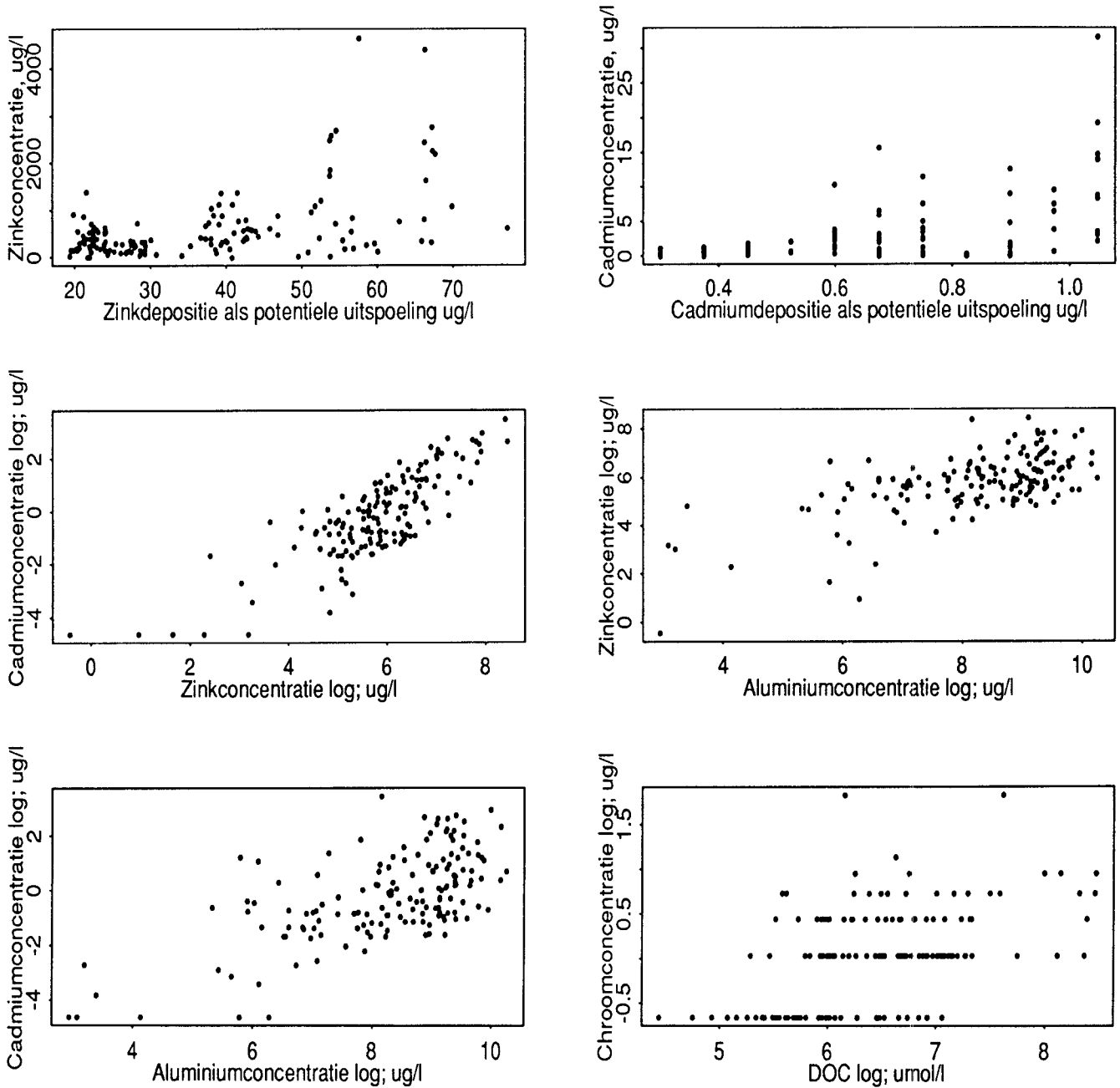
- **Boomhoogte, kroonbedekking en de aanwezigheid van naaldbos (Corsicaanse en Grove Den)** zijn positief gerelateerd aan de concentraties aan cadmium. Deze variabelen hebben grotere depositie en indamping tot gevolg en werken daarom volgens verwachting verhogend op de cadmiumconcentraties.

Omdat cadmium vooral in Zuid-Nederland verhoogd voorkomt, moet worden onderzocht of de relaties binnen en buiten het gebied dezelfde zijn. In het verleden heeft in dit gebied veel cadmiumdepositie plaatsgevonden door de zinkindustrie.

- De aanwezigheid van **Corsicaanse den** en **SOx-depositie** is positief gerelateerd aan de aanwezigheid van arseen. Dit werd niet verwacht. Verwacht wordt dat arseen door natuurlijke oorzaken voorkomt in grondwater met anaërobe kenmerken (positieve relaties met de pH, ammonium en DOC). Uit *figuur 1* kan worden opgemerkt dat arseen, evenals cadmium vooral in één gebied voorkomt. De kans is nu groter dat de relatie toevallig is.

## CHEMISCHE VARIABELEN

- De **Aluminiumconcentratie** is volgens de verwachting gerelateerd aan de concentraties van cadmium en zink (*figuur 8*) in het grondwater. Dit geldt ook voor de **pH**. De arseenconcentratie is niet met de pH en de aluminiumconcentratie gerelateerd, maar ook dat werd verwacht. Arseen komt als anion voor terwijl de overigen als kation voorkomen. De relatie van pH met lood en chroom werd ook niet direct verwacht, maar is ook niet opzienbarend. Wel opvallend is dat de **sulfaatconcentratie** niet gerelateerd is met de concentraties aan cadmium en zink, terwijl er toch een (verwachte) relatie is met de SOx-depositie. Hierop wordt aan het eind van de paragraaf teruggekomen.



**Figuur 8:** Cadmium-, zink- en chroomconcentraties in het ondiepe grondwater versus hun deposities en/of andere chemische parameters van het grondwater.

De aanwezigheid van **Landbouw** correleert negatief met zink en positief met chroom. In een vorig rapport over deze dataset (Boumans en Van Grinsven, 1992) is vermeld dat grondwater van een natuurgebied, dat grenst aan een landbouwgebied, meestal een hogere pH heeft. Als oorzaken zijn genoemd:

- het voorkomen van ondiepere grondwaterstanden in bospercelen nabij landbouwgronden (Hierdoor is er meer denitrificatie met als gevolg een stijging van de pH);
- het overwaaien van stof met basische eigenschappen.

Ondiep grondwater heeft, behalve een hogere pH van het grondwater, ook een hoger organisch-stofgehalte van de bodem tot gevolg. Dit alles veroorzaakt een sterkere binding van zink aan de bodem zodat minder zink in het grondwater zit.

Bovenstaande wordt bevestigd door positieve relatie tussen zink met de diepte van de **grondwaterstand** en de negatieve relatie met **ammonium en DOC**. Deze laatste twee variabelen zijn kenmerkend voor het voorkomen van organische stof. **Chloride en natrium** zijn ook kenmerkend voor menselijke beïnvloeding, hier de landbouw, indien geen mariene invloeden aanwezig zijn en zijn ook negatief gerelateerd aan zink. In de buurt van landbouwpercelen is tijdens het veldonderzoek meer **loofbos en ondergroei** aangetroffen waardoor de relaties met zink verklaard kunnen worden. Voor cadmium vinden we deze relaties niet. Hierbij moet bedacht worden dat de cadmiumconcentraties vooral in Zuid-Nederland verhoogd zijn zodat de effecten niet in Noord-Nederland gevonden kunnen worden.

Chroom is een zwaar metaal dat goed bindt aan organische stof (Blume en Brümmer, 1991). Indien veel opgeloste organische stof (**DOC**) in het grondwater voorkomt, dan kan daardoor de chroomconcentratie verhoogd worden. Ondiepere **grondwaterstanden** en grotere **strooissellaagdiktes** zijn positief gerelateerd met **DOC** en daardoor ook met chroom.

In eerdere rapporten is vermeld dat in de buurt van **Landbouw** meer **sulfaat** in het grondwater zit. Mogelijke oorzaken zijn co-depositie van SO<sub>x</sub> met NH<sub>x</sub> (Van Breemen et

al.; 1982) en inwaaien van stof dat sulfaat bevat. Grondwater in de buurt van landbouwpercelen heeft, zoals gezegd, ook vaak een hogere pH. Omdat verhoging van de sulfaatconcentratie zowel geassocieerd kan worden met een pH-verhoging (door landbouw) als met een pH-verlaging (SO<sub>x</sub>-depositie), vinden we niet de verwachte positieve relaties tussen sulfaat en de zware metalen, cadmium en zink.

Om de chemische processen, die in deze paragraaf genoemd zijn, meer in detail te onderzoeken is aanvullend een model gemaakt waarmee de concentraties aan cadmium en zink verklaard worden door de ruitgemiddelden van de macro-parameters (Zie bijlage 3).

Volgens dit model werken Aluminium en Calcium verhogend op de cadmium- en zinkconcentratie. De pH en DOC werken verlagend. Met "werken verhogend" wordt bedoeld dat bijvoorbeeld verhoging van de calciumconcentratie, bij gelijkblijvende concentraties aan aluminium, DOC en pH, gepaard gaat met verhoging van de zink- en cadmiumconcentratie. Dit is volgens de verwachting. Aluminium, calcium, cadmium en zink sorberen voor een deel aan dezelfde plekken van de vaste fase van de bodem. Naarmate meer aluminium en of calcium aanwezig is, bij gelijke DOC en pH, is meer cadmium en zink uit de vaste fase van de bodem verdrongen. Hierdoor is er meer cadmium en zink in de oplossing (Het calciumeffect wordt beschreven in Boekhold, 1992; blz. 25-27).

DOC verhoogt de oplosbaarheid van metalen die alleen maar oplosbaar zijn door complexvorming met opgeloste organische stof (Bijvoorbeeld chroom). Indien metalen zonder organische complexvormers in het grondwater kunnen voorkomen wordt hun concentratie verlaagd indien meer organische stof in de vaste bodem voorkomt, omdat meer bindingsplekken beschikbaar zijn. Meer DOC wijst op meer organische stof in de vaste fase van de bodem. Dit verklaart de verlagende werking van DOC op de cadmiumconcentratie (Zie Inleiding).

## 4 Conclusies

De grondwaterconcentraties van chroom, cadmium en zink onder bos en heidveld op de zandgronden van Nederland, overschrijden in de regel de streefwaarden. De zinkconcentraties zijn in het algemeen zelfs hoger dan de B-waarde. Overschrijding van C-waarden door cadmium en zink in Zuid-Nederland is ook algemeen.

In minimaal 2100 hectare bos en heide overschrijden de cadmiumconcentraties van het grondwater de C-waarde.

In minimaal 6500 hectare bos en heide overschrijden de zinkconcentraties van het grondwater de C-waarde.

De uitspoeling van cadmium en vooral van zink is groter dan verwacht wordt op basis van de depositie alleen. De uitspoeling wordt veroorzaakt door verontreiniging in het verleden en door verzuring.

De overschrijding van de streefwaarde door chroom heeft een natuurlijke oorzaak.

Arseen en lood overschrijden slechts incidenteel toetsingswaarden.

**Aanbevelingen**

Er zijn geen gegevens bekend over het voorkomen van zware metalen beneden de wortelzone in geval de grondwaterstand lager is dan 5 m -mv. Voorspellingen voor deze gebieden zijn daarom onbetrouwbaar. Aanbevolen wordt om in de toekomst in deze gevallen bodemvochtmonsters te nemen (bijvoorbeeld van 2-4 m -mv) en deze te analyseren op zware metalen.

Vermoedelijk overschrijdt ook koper de streefwaarde. In komende onderzoeken dient dit metaal ook onderzocht te worden.



## Literatuur

- Asman, W.A.H. en J.F.M. Maas** (1986), Schatting van de depositie van ammoniak en ammonium in Nederland t.b.v. het beleid in het kader van de hinderwet. Instituut voor Meteorologie en Oceanografie, RUU - Utrecht, rapport R-86-8
- Asman, W.A.H. en J.A. van Jaarsveld** (1989), A variable-resolution statistical transport model applied for ammonia and ammonium. RIVM report nr. 228471007, RIVM - Bilthoven.
- Bakema, A.H., K.F. de Boer, J.W. Erisman, et al.** (1992), Verzuring. In: Nationale Milieuverkenning 2 1990-2010, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM), blz. 184-213, Samson H.D. Tjeenk Willing - Alphen a.d. Rijn.
- Boekhold, A.E.** (1992), Field scale behaviour of cadmium in soil. Proefschrift LUW - Wageningen.
- Blume, H.P. and G. Brümmer** (1991), Predictions of heavy metal behaviour in soil by means of simple field tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 22:164-174.
- Bobbink, R., G. Heil en M. Scheffers** (1990), Atmosferische depositie van NO<sub>x</sub> in bermvegetaties langs autosnelwegen. RWS - Delft en Vakgroep Botanische Oecologie en Evolutiebiologie, RUU - Utrecht.
- Boumans, L.J.M. en C.R. Meinardi** (1986), Hoge zinkgehalten in het ondiepe grondwater van een natuurgebied in de Peel. *H2O* 19(12):263-265
- Boumans, L.J.M. en W.H.J. Beltman** (1991), Kwaliteit van het bovenste freatische grondwater in de zandgebieden van Nederland, onder bos en heidevelden. RIVM rapport nr. 724901001, RIVM - Bilthoven.
- Boumans, L.J.M. en F.W. Wessels** (1993), De kwaliteit van bodem en grondwater, gebaseerd op resultaten van indicatieve bodemonderzoeken. RIVM rapport nr. 724801002, RIVM - Bilthoven.
- Boumans, L.J.M. en J.J.M. v. Grinsven** (1992) Aluminiumconcentraties in het freatische grondwater in de zandgebieden van Nederland, onder bos en heideveld. RIVM rapport nr. 724901002
- Buijsman, E., H. Maas, W. Asman** (1984), Een gedetailleerde ammoniakemissiekaart van Nederland, RU, rapport V-84-20
- Cambers, J.M. and T.J. Hastie** (1992), Statistical models in S. Wadsworth & Brooks - Pacific Grove, California.
- CBS (Centraal Bureau voor de Statistiek)** (1987), Bodemstatistiek 1985. CBS - Voorburg.
- Cleven, R.F.M.J. en J.A. Janus** (1991), concept Basisdocument zink. RIVM - Bilthoven.
- Denneman, W.D., H.J.P. Eijsackers, J.H. Faber en W.C. Ma** (1987), Zware metalen in de Kempen; Ecologische aspecten. *Landschap* 4(3):172-195
- Draper N., H. Smith** (1981), Applied regression analysis, second edition. John Wiley & sons - New York.
- Dunn O.J., V.A. Clark** (1987), Applied statistics: Analysis of variance and regression, second edition. John Wiley & sons - New York.
- Edelman, Th.** (1983), Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland. Reeks Bodembescherming nr. 34. SDU - Den Haag.

- Harmen, K.** (1977), Behaviour of heavy metals in soils. Agricultural Research Report 866, PUDOC - Wageningen.
- Houdijk, A.L.F.M.** (1990), Effecten van zwavel- en stikstofdepositie op bos- en heidevegetaties. Eindrapport project 64.10.22.00 Ministerie van V.R.O.M., Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Ivens, W.P.M.F., G.P.J. Draayers, M.M. Bos en W. Bleuten** (1988), Dutch forest as air pollutant sinks in agricultural areas. A case study in the central part of the Netherlands on the spatial and temporal variability of atmospheric deposition to forests. Dutch Priority Programme on Acidification. RIVM report nr. 37-09. RIVM - Bilthoven.
- Karssemeijer, P.L., P.G.M. Kaasenbrood en M.C. Rang** (1991), Sporelementen in het ondiepe grondwater: depositie of verzuring? *H2O* (1991) 24(12):323-329
- Klitsie, C.G.M.** (1988), PHLO-course 'Soil protection and soil pollution, Ministry of agriculture and fisheries.
- Locher en de Bakker** (1990), Bodemkunde van Nederland, deel 1: algemene bodemkunde tweede druk, blz. 174, Malberg - Den Bosch.
- Mulder, J., C.G.E.M. van Beek en H.A.L. Dierx** (1991), Effecten van atmosferische depositie op de chemische samenstelling van grondwater onder bos. *H2O* 24(17):490-493.
- Nelson, L.S.** (1983), Expected normal scores, a useful transformation, *J. of Qual. Techn.* 15(3):144-146
- Payne, R.W., P.W. Lane, A.E. Ainsley et al.** (1988), Genstat 5, Reference manual. Clarendon press - Oxford.
- Pedroli, B. en A.J. van Wijk** (1988), Strijper Aa-gebied rijp voor bodemsanering door hoge zinkgehalten in het grondwater? *H2O* 21(10):270-273.
- Puxbaum, H.** (1991), Metal compounds in the atmosphere. In: Metals and their compounds in the environment, Ed. E. Merican, VCH - Weinheim.
- Schachtschabel, P., H.P. Blume, K.H. Hartge und U. Schwertmann** (1984), Lehrbuch der Bodenkunde, Enke Verlag Stuttgart
- Snedecor, G.W. and W.G. Cochran** (1989), Statistical Methods, eighth edition. Iowa State University Press - Ames.
- Tong, S.T.Y.** (1991), The retention of copper and lead particulate matter in plant foliage and forest soil. *Environmental International* 17:31-37.
- Van Beek, C.G.E.M.** (1991), Sporelementen in ondiep grondwater. In: Sporelementen in grondwater, eds. Van Beek, C.G.E.M. en P.J. Stuyfzand, KIWA mededeling nr. 118, KIWA - Nieuwegein
- Van Breemen, N., P.a. Burrough, E.J. Veldhorst, et al.** (1982), Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. *Nature* 22:548-550.
- Van der Schuit, N.B.E.** (1988), Variabiliteit van zware metalen in ondiep grondwater. TNO-DGV Rapport, nr. OS 88-31, TNO - Delft.
- Van Driel, W. and K.W. Smilde** (1981), Heavy metal contents of Dutch arable soils. *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft* 38:305-315.
- Van Jaarsveld, J.A., F.A.A.M. de Leeuw en R. Thomas** (1992), Zware metalen. In: Nationale Milieuverkenning 2 1990-2010, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM), blz. 221-234, Samson H.D. Tjeenk Willing - Alphen a.d. Rijn.
- Van Toor, C.H. en C.W.J.M. van der Vleuten** (1990), Rapport van het onderzoek naar de gehalte aan cadmium, koper, lood en zink in de Nederlandse landbouwgronden. Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasanalyse - Oosterbeek.

**Wiersma, D., B.J. van Goor, N.G. van der Veen** (1986), Cadmium, lead, mercury, and arsenic concentrations in crops and corresponding soils in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.* 34:1067-1074.

**Bijlage 1: Model voor cadmiumconcentraties**

**Geklassificeerde cadmiumconcentraties (Afhankelijke variabele):**

Klasse midden	Concentratie
1	< 0,2 µg/l
2	0,2-0,4 (Streefwaarde)
3	0,4-0,6
4	0,6 - 0,8
5	0,8-1
6	1-1,5
7	1,5 - 2,5 (B-waarde)
8	2,5 - 5
9	5 - 10 (C-waarde)
10	> 10 µg/l

**Onafhankelijken variabelen en hun t-waarden:**

	t-waarden
SOx.depositie	4.5
interactie (Cd-depositie * Bosoppervlak)	8.3
Gemiddeld Laagste Grondwaterstand	3.1
Bosoppervlak	-5.8

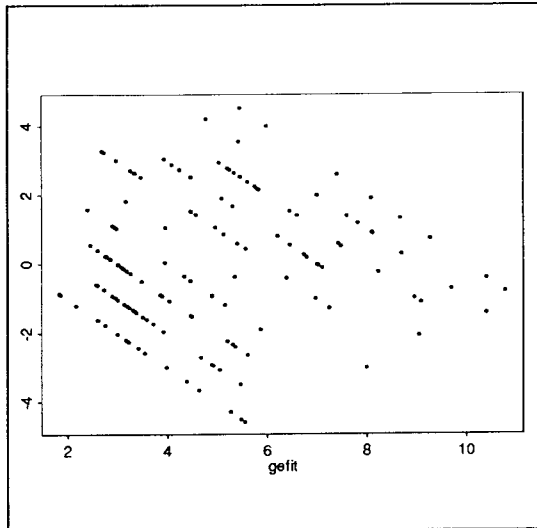
(interactie betekent dat een nieuwe variabele wordt berekend met het rekenkundig product van Cd.depositie maal Bosoppervlak)

**Multiple correlatiecoëfficiënt: 0.8841**

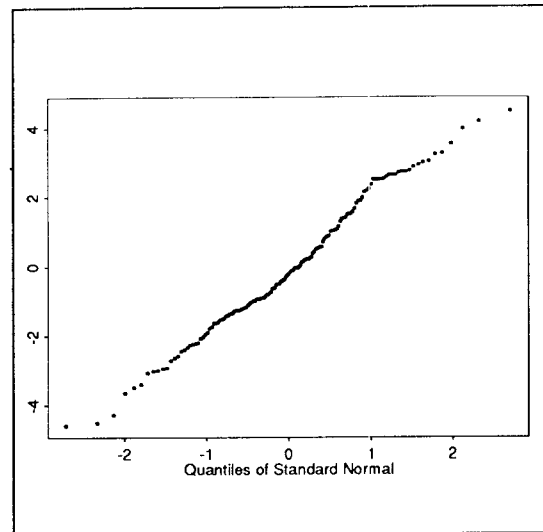
**Lack of FIT  $F_{70,75}=0.9393915$**

**Anderson-Darling= 0,4195;**

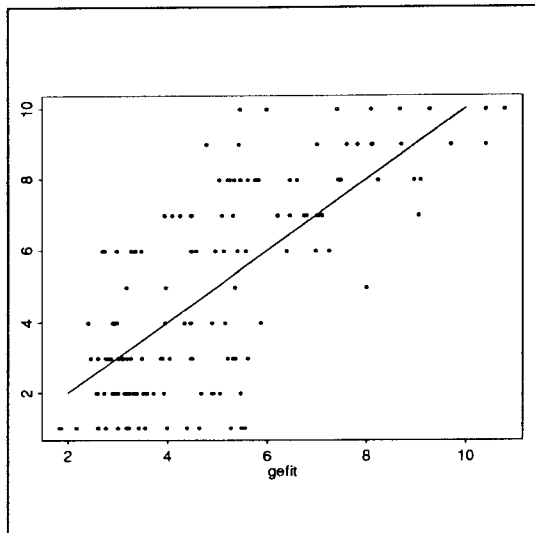
(Pr(1.028) is kleiner dan 1%; Pr(0,7177) is kleiner dan 5%)



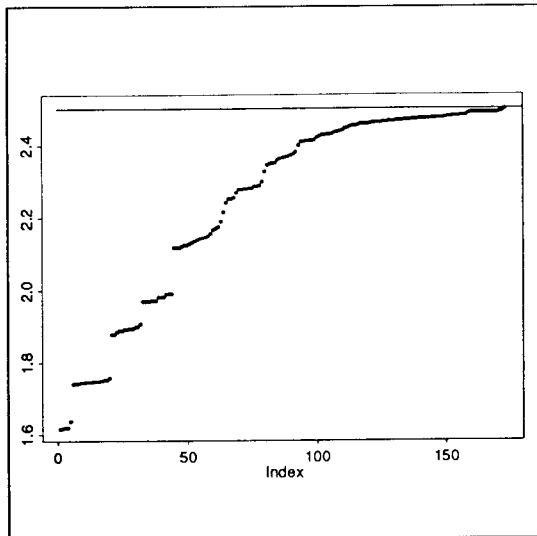
**Afbeelding 1** Residuen versus berekende waarden  
 Y-as: berekende waarden minus geklassificeerde gemeten cadmiumconcentraties  
 X-as: berekende waarden



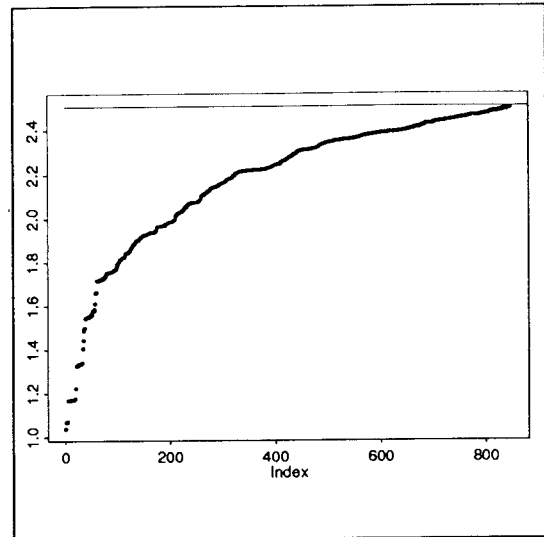
**Afbeelding 2** Residuen versus normale verdeling  
 Y-as: Berekende waarden minus geklassificeerde gemeten concentraties, gesorteerd op grootte  
 X-as: Quantielwaarden van de standaardnormale verdeling



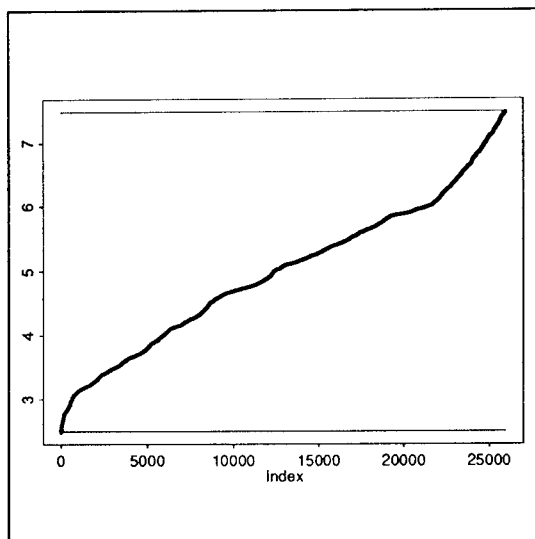
**Afbeelding 3** Gemeten versus berekende waarden  
 Y-as: Geklassificeerde gemeten concentraties  
 X-as: Berekende waarden



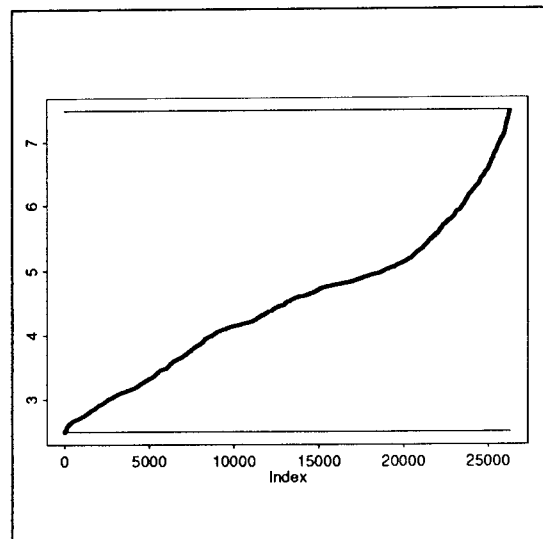
**Afbeelding 4** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen, kleiner dan streefwaarde  
 Y-as: bovengrenzen die kleiner zijn dan de streefwaarde, gesorteerd op grootte  
 X-as: rangnummer



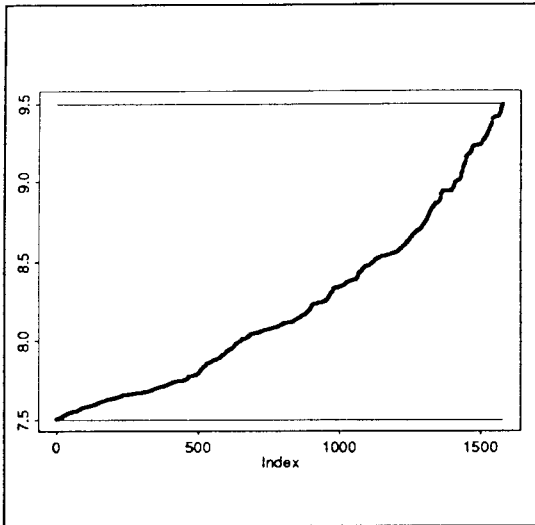
**Afbeelding 5** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, kleiner dan de streefwaarde  
 Y-as: Ondergrenzen, gesorteerd op grootte  
 X-as: Rangnummer



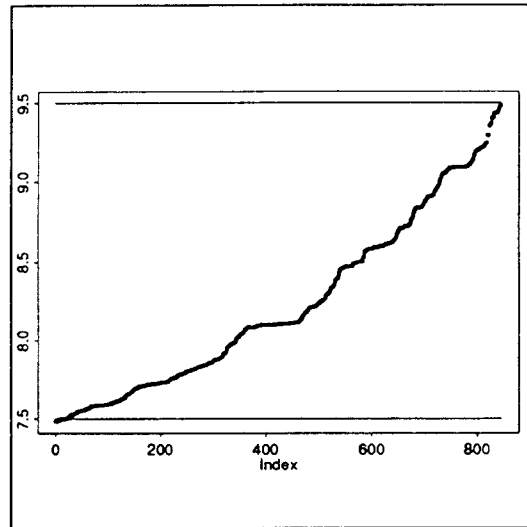
**Afbeelding 6** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen kleiner dan B- en groter dan de streefwaarde  
 Y-as: Bovengrenzen  
 X-as: Rangnummer



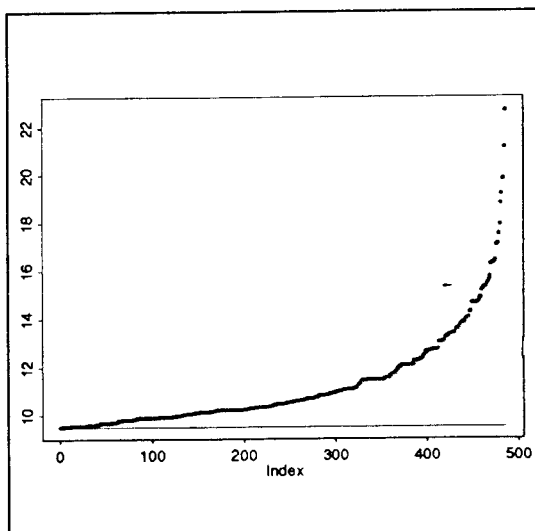
**Afbeelding 7** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, kleiner dan B- en groter dan de streefwaarde  
 Y-as: Ondergrenzen  
 X-as: Rangnummer



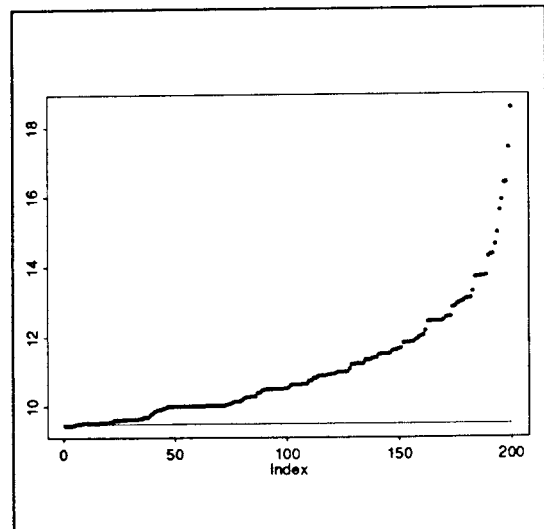
**Afbeelding 8** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen, kleiner C- groter dan B-waarde  
Y-as: Bovengrenzen  
X-as: Rangnummer



**Afbeelding 9** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, kleiner C- groter dan B-waarde  
Y-as: Ondergrenzen  
X-as: Rangnummer



**Afbeelding 10** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen, groter dan de C-waarde  
Y-as: Bovengrenzen  
X-as: Rangnummer



**Afbeelding 11** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, groter dan de C-waarde  
Y-as: Ondergrenzen  
X-as: Rangnummer



**Bijlage 2: Model voor zinkconcentraties**

**Geklassificeerde zinkconcentraties (afhankelijke variabele):**

Klasse	Grenzen
1	$\leq 65 \mu\text{g/l}$ (Streefwaarde=1,5)
2	65 - 200 (B-waarde = 2,5)
3	200 - 400
4	400 - 800 (C-waarde = 4,5)
5	800 - 1600
6	1600 - 3200

**Onafhankelijken variabelen en t-waarden:**

onafhankelijke	t-waarde
interactie (Zn-depositie * SO <sub>x</sub> -depositie * Bosoppervlak)	8.9
logaritmisch getransformeerde laagste grondwaterstand	17

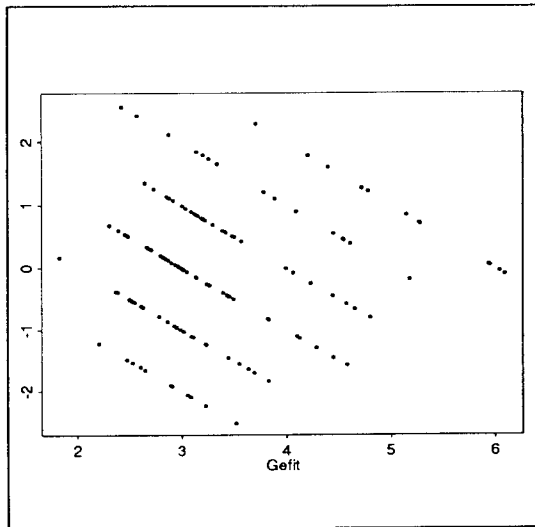
interactie betekent dat een nieuwe variabele wordt gemaakt met het rekenkundig product van de drie variabelen

**Multiple correlatiecoëfficiënt:** 0.916

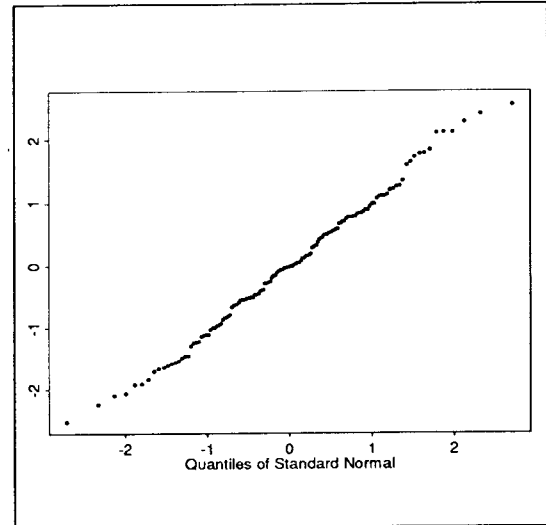
**Lack of fit:**  $F_{46,102} = 1.044855$

**Anderson-Darling:** 0,2170

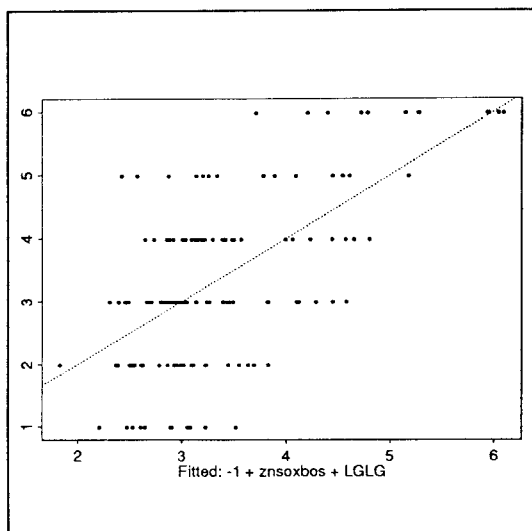
(Pr(1,028) is kleiner dan 1%; Pr(0,747) is kleiner dan 5%)



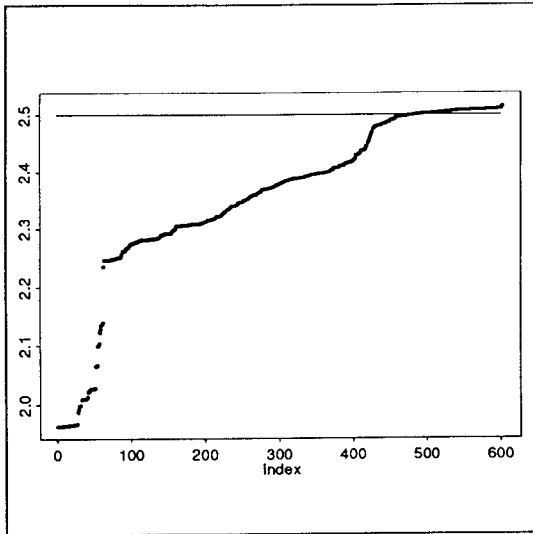
**Afbeelding 2** Residuen versus berekende waarden  
 Y-as: Berekende waarden minus geklassificeerde gemeten zinkconcentraties  
 X-as: Berekende waarden



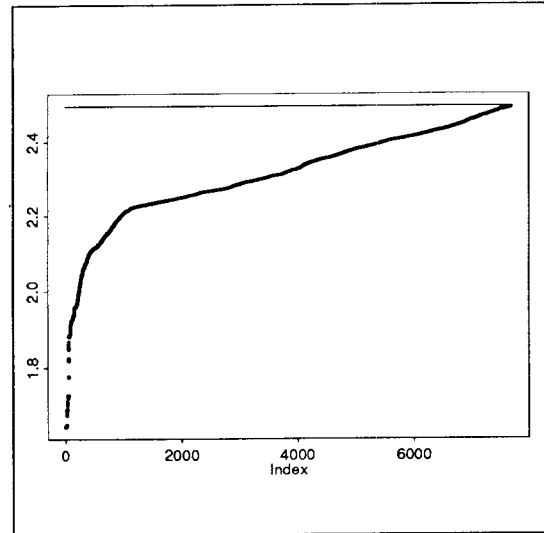
**Afbeelding 1** Residuen versus normale verdeling  
 Y-as: Berekende waarden minus geklassificeerde gemeten zinkconcentraties, gesorteerd op grootte  
 X-as: Quantielwaarden van de standaardnormale verdeling



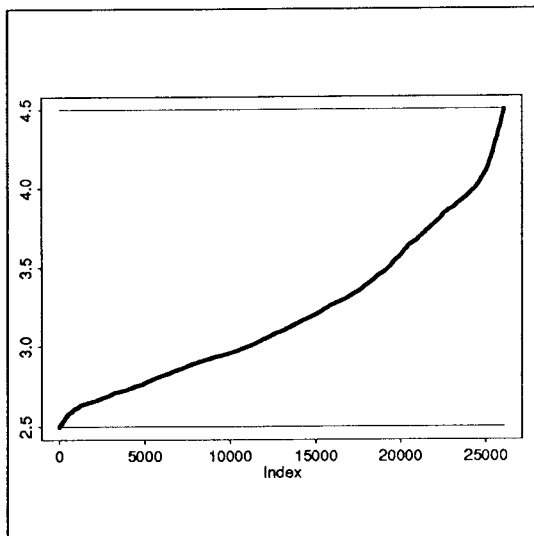
**Afbeelding 3** Gemeten versus berekende waarden  
 Y-as: Geklassificeerde gemeten concentraties  
 X-as: Berekende waarden



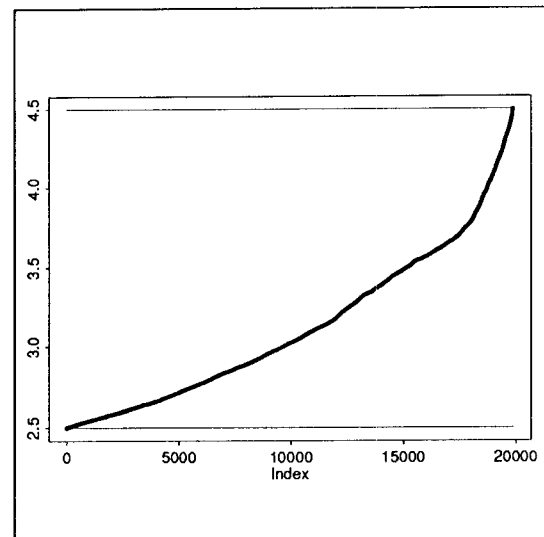
**Afbeelding 5** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen, kleiner dan B- en groter dan de streefwaarde  
Y-as: Bovengrenzen  
X-as: Rangnummer



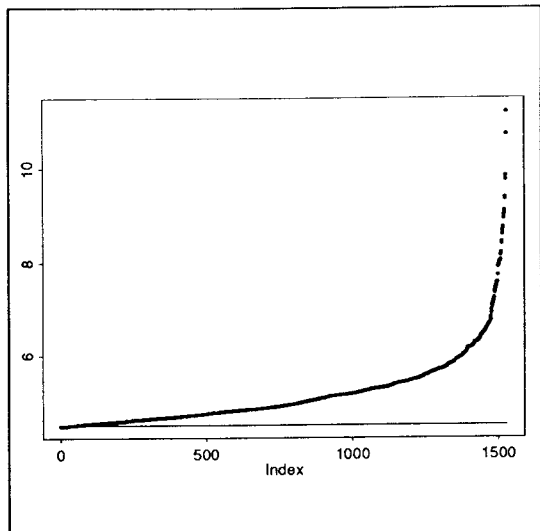
**Afbeelding 4** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, kleiner dan B- en groter dan de streefwaarde  
Y-as: Ondergrenzen  
X-as: Rangnummer



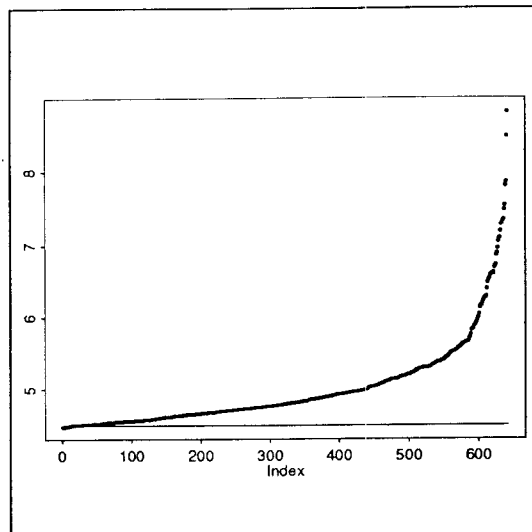
**Afbeelding 7** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen, kleiner dan de C- en groter dan de B-waarde  
Y-as: Bovengrenzen  
X-as: Rangnummer



**Afbeelding 6** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, kleiner dan C- en groter dan B-waarde  
Y-as: Ondergrenzen  
X-as: Bovengrenzen



**Afbeelding 9** Gesorteerde gecorrigeerde bovengrenzen, groter dan de C-waarde  
 Y-as: Bovengrenzen  
 X-as: Rangnummer



**Afbeelding 8** Gesorteerde gecorrigeerde ondergrenzen, groter dan de C-waarde  
 Y-as: Ondergrenzen  
 X-as: Rangnummer

### Bijlage 3: Modellen met chemische variabelen

#### CADMIUM:

**MODEL:**  $\log(\text{Cadmium}) = \log(\text{Aluminium}) + \log(\text{Calcium}) + \text{pH} + \text{DOC}$

#### **T-waarden onafhankelijk:**

Intercept	-2.8
$\log(\text{Aluminium})$	8.3
$\log(\text{Calcium})$	8.5
pH	-4.0
DOC	-7.3

**Multiple correlatiecoefficient:** 0.6494

#### ZINK

**MODEL:**  $\log(\text{zink}) = \log(\text{Aluminium}) + \log(\text{Calcium}) + \text{pH} + \text{DOC}$

#### **T-waarden onafhankelijk**

Intercept	8.0
$\log(\text{Aluminium})$	4.5
$\log(\text{Calcium})$	4.2
pH	-5.6
DOC	-6.8

**Multiple correlatiecoefficient:** 0.6019