

RIVM rapport 711701017/2001

**Achtergrondconcentraties van 17 sporen-metalen in het grondwater van Nederland**

B. Fraters, L.J.M. Boumans, H.P. Prins

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directoraat-Generaal Milieubeheer - Directie Bodem, Water, Landelijk gebied in het kader van project 711701, Risico's in relatie tot Bodemkwaliteit, als separate opdracht bij brief d.d. 3 juli 1998 met kenmerk DBO/98008864.



## Abstract

This report presents background concentrations of 17 trace elements in groundwater in the Netherlands. The three types of background concentrations distinguished are natural, semi-natural and regional. Natural background concentration is the concentration at locations without any human influence. Because these types of locations are not found in the Netherlands, natural background concentrations for groundwater are, as a first approach, estimated by deriving the upper confidence limit of the median trace metal concentration at locations used to determine the semi-natural background concentration. Semi-natural background concentration is the concentration at locations not influenced by point sources of pollution. The locations may be influenced by diffuse pollution occurring on a national scale. This is determined by calculating the upper confidence limit of the 90-percentile of the concentration at this type of locations. Regional background concentrations are concentrations occurring at locations with an elevated regional atmospheric deposition but without local point sources of pollution. Regional background concentrations have been derived for trace metals in groundwater found in the sands in the southern part of the Netherlands. The southern part of the Netherlands, with mainly sandy soil, has a well-known history of relatively high atmospheric trace metal deposition due to the presence of a zinc industry. In addition, this region has suffered from a high atmospheric acid deposition, mainly due to the presence of high intensive animal farming in this region (ammonia emission and deposition). The combination of a high deposition and vulnerable soils is probably the cause of the high trace-metal concentrations in groundwater. Regional background concentrations are determined by calculating the upper confidence limit of 90-percentile of the concentration at these type of locations. Data from this region have not been used to derive natural and semi-natural background concentrations in groundwater in sandy soils for beryllium, cadmium, cobalt, nickel and zinc. Natural and semi-natural background concentrations are given for each of the soil types, with different background concentrations specified for different depths in the groundwater. The three soil types distinguished are sand, clay and peat. The three levels distinguished are: upper groundwater (< 5 m below surface level), shallow groundwater (ca. 10 m) and deep groundwater (ca. 25 m).



## Voorwoord

Dit onderzoek werd verricht in opdracht het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Het betreft een separate opdracht verstrekt in juli 1998. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van project Normstelling Stoffen. Het doel van het onderzoek was in eerste instantie om informatie te verstrekken over de metaalconcentraties in de bovenste 1 à 2 meter van het grondwater in relatief onbelaste gebieden (achtergrondconcentraties). Dit met het oog op het afleiden van streefwaarden voor het bovenste grondwater.

In de loop van het project werd op verzoek van de opdrachtgever een bredere doelstelling geformuleerd. Eerst werd de doelstelling verbreed tot het afleiden van achtergrondconcentraties niet alleen voor de bovenste meter, maar ook voor het ondiepe en middeldiepe grondwater. Vervolgens werd verzocht om tevens een schets te geven van het voorkomen van metaalconcentraties in grondwater voor verschillende bodemtypen en regio's op verschillende diepte.

Dit rapport heeft mede hierdoor het karakter van een naslagwerk gekregen. Als zodanig wordt er in bijlage A van de Circulaire streefwaarden en interventiewaarden bodemsanering (VROM, 2000) ook verwezen naar dit rapport. In de Circulaire wordt gesteld dat de hierin vermelde achtergrondconcentraties als handreiking moeten worden gezien. En dat indien informatie vorhanden is over lokale achtergrondconcentraties, deze kan worden gebruikt.

Het onderzoek voor dit rapport en het schrijven ervan heeft grotendeels plaatsgevonden in de tweede helft van 1998. Pas het voorjaar 2001 bleek het mogelijk dit rapport de definitieve vorm te geven. Sinds begin 1999 zijn echter een tweetal aanvullende onderzoeken ingezet naar aanleiding van de bevindingen, die ondertussen tot resultaten hebben geleid. Daarnaast is er die sinds die tijd mogelijk nieuwe literatuur verschenen. Deze is niet systematisch bijgehouden. Integrale verwerking van deze resultaten en nieuwe literatuur in het huidige rapport was niet meer mogelijk. Voor stoffen waarvoor weinig gegevens beschikbaar waren, is wel gepoogd zoveel als mogelijk de nieuwe resultaten te verwerken.

### *Leeswijzer*

Het rapport is heeft een brede doelstelling en er wordt een groot aantal stoffen in behandeld. In principe zijn de verschillende paragrafen waarin de afzonderlijke metalen behandeld worden te lezen zonder dat alle andere paragrafen gelezen hoeven te worden. Daar waar relevant, wordt wel verwezen naar sporenmetalen die overeenkomsten vertonen in gedrag of voorkomen. Voor een goed begrip van wat de cijfers betekenen, is het noodzakelijk de hoofdstukken 1 en 2 te lezen.

Het rapport geeft de stand van kennis weer van eind 1998. Indien relevant zijn in de tekst wel kanttekeningen geplaatst op basis van recentere kennis.

Tot slot willen wij Hans Bronswijk, Trudie Crommentuijn, Dick Sijm, en Joke Wezenbeek danken voor hun kritische commentaar en suggesties op eerdere versies van dit rapport.

21 juni 2001

Dico Fraters, Leo Boumans en Herman Prins.



# Inhoud

<b>Samenvatting</b>	<b>9</b>
<b>1. Inleiding</b>	<b>11</b>
1.1 <i>Algemeen</i>	11
1.2 <i>Historische schets</i>	12
1.3 <i>Aanleiding van de studie</i>	20
1.4 <i>De streefwaarde</i>	22
1.5 <i>Factoren van invloed op concentraties van sporenmetalen in het grondwater</i>	26
1.6 <i>Doel en aanpak van de studie</i>	28
1.7 <i>Opbouw van het rapport</i>	31
<b>2. Methode en materialen</b>	<b>33</b>
2.1 <i>Gegevensbronnen</i>	33
2.1.1 Algemeen	33
2.1.2 Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit	34
2.1.3 Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid en Trendmeetnet Verzuring	36
2.1.4 Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit	39
2.1.5 Incidentele metingen	41
2.1.6 De literatuurgegevens	41
2.2 <i>Afleiden van de achtergrondconcentratie</i>	41
2.2.1 Algemeen	41
2.2.2 Afleiden AC in ondiep en middeldiep grondwater	42
2.2.3 Afleiden AC in bovenste grondwater	44
<b>3. Resultaten en discussie</b>	<b>45</b>
3.1 <i>Algemeen</i>	45
3.2 <i>Antimoon (Sb)</i>	45
3.2.1 Antimoon in grondwater	45
3.2.2 Achtergrondconcentratie antimoon in grondwater	47
3.3 <i>Arseen (As)</i>	48
3.3.1 Arseen in grondwater	48
3.3.2 Achtergrondconcentratie arseen in grondwater	53
3.4 <i>Barium (Ba)</i>	55
3.4.1 Barium in grondwater	55
3.4.2 Achtergrondconcentratie barium in grondwater	57
3.5 <i>Beryllium (Be)</i>	59
3.5.1 Beryllium in grondwater	59
3.5.2 Achtergrondconcentratie beryllium in grondwater	61
3.6 <i>Cadmium (Cd)</i>	62

3.6.1	Cadmium in grondwater	62
3.6.2	Achtergrondconcentratie cadmium in grondwater	67
3.7	<i>Chroom (Cr)</i>	68
3.7.1	Chroom in grondwater	68
3.7.2	Achtergrondconcentratie chroom in grondwater	72
3.8	<i>Kobalt (Co)</i>	74
3.8.1	Kobalt in grondwater	74
3.8.2	Achtergrondconcentratie kobalt in grondwater	76
3.9	<i>Koper (Cu)</i>	77
3.9.1	Koper in het grondwater	77
3.9.2	Achtergrondconcentratie koper in grondwater	80
3.10	<i>Kwik (Hg)</i>	81
3.10.1	Kwik in grondwater	81
3.10.2	Achtergrondconcentratie kwik in grondwater	82
3.11	<i>Lood (Pb)</i>	83
3.11.1	Lood in het grondwater	83
3.11.2	Achtergrondconcentratie lood in grondwater	87
3.12	<i>Molybdeen (Mo)</i>	88
3.12.1	Molybdeen in grondwater	88
3.12.2	Achtergrondconcentratie molybdeen in grondwater	90
3.13	<i>Nikkel (Ni)</i>	91
3.13.1	Nikkel in grondwater	91
3.13.2	Achtergrondconcentratie nikkel in grondwater	94
3.14	<i>Seleen (Se)</i>	96
3.14.1	Seleen in grondwater	96
3.14.2	Achtergrondconcentratie seleen in grondwater	98
3.15	<i>Thallium (Tl)</i>	99
3.16	<i>Tin (Sn)</i>	100
3.17	<i>Vanadium (V)</i>	101
3.17.1	Vanadium in grondwater	101
3.17.2	Achtergrondconcentratie vanadium in grondwater	103
3.18	<i>Zink (Zn)</i>	104
3.18.1	Zink in het grondwater	104
3.18.2	Achtergrondconcentratie zink in grondwater	110
<b>4.</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>113</b>
<b>Literatuur</b>		<b>11</b>
<b>Bijlage 1</b>	<b>Verzendlijst</b>	<b>125</b>
<b>Bijlage 2</b>	<b>Berekening van de 90-percentielwaarde en het betrouwbaarheidsinterval.</b>	<b>127</b>

## Samenvatting

Deze studie is verricht om voor 17 sporenmetalen de achtergrondconcentratie in het grondwater af te leiden. Hierbij zijn drie typen achtergrondconcentraties onderscheiden: natuurlijke, semi-natuurlijke en regionale achtergrondconcentraties. Hoewel in dit rapport voor alle drie de typen waarden zijn afgeleid, heeft het zwaartepunt gelegen op het afleiden van semi-natuurlijke achtergrondconcentraties. Dit zijn de achtergrondconcentraties die tot nu toe steeds gediend hebben als basis voor de streefwaarden. Het zijn de concentraties die gevonden worden in relatief onbelaste gebieden onder onverdachte locaties. Natuurlijke concentraties zijn concentraties zoals die gemeten zouden worden in gebieden die geen enkele menselijk invloed hebben ondergaan. Regionale achtergrondconcentraties zijn concentraties die gevonden worden in gebieden waar sprake meer is van een meer dan geringe menselijk invloed, zonder dat er sprake is van één specifieke puntbron. Belangrijkste uitgangspunten en aannames bij het afleiden van de semi-natuurlijke achtergrondconcentraties voor sporenmetalen in deze studie zijn:

1. Onder onverdachte locaties, c.q. relatief onbelaste locaties, zijn verstaan die locaties waarbij de sporenmetaalconcentratie wel beïnvloed kunnen zijn door menselijk handelen, maar waarbij er geen sprake is van een duidelijk aanwijsbare puntbron.
2. Er is rekening gehouden met de onzekerheid bij het bepalen van de 90-percentielwaarde op basis van meetgegevens. Gekozen is om de bovengrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentielwaarde van de meetgegevens te hanteren als achtergrondconcentratie. Op deze wijze kan men er zeker van zijn dat 90% van de onverdachte locaties een concentratie heeft lager dan de achtergrondconcentratie.

De studie heeft geleid tot de volgende bevindingen en aanbevelingen:

Het Verwaarloosbaar Risico (VR) berekent volgens de toegevoegd risicomethode, dient altijd gebaseerd te zijn op de natuurlijke achtergrondconcentraties ( $AC_{natuurlijk}$ ). De toegestane invloed van de mens is namelijk tot uitdrukking gebracht in de Verwaarloosbare Toevoeging (VT).

Als de som van de  $AC_{natuurlijk}$  en VT, vanuit beleidsstandpunt bezien, leidt tot een VR-waarde die vanuit praktisch oogpunt niet hanteerbaar is als streefwaarde, dan dient geen nieuwe VR berekend te worden door een andere type achtergrondconcentratie te gebruiken. De grotere menselijke invloed die acceptabel wordt geacht, dient o.i. tot uitdrukking te worden gebracht door de VT te vervangen door een ‘Acceptabele Toevoeging’.

Indien de semi-natuurlijke of regionale achtergrondconcentratie wordt gebruikt als basis voor de streefwaarde, dan is het onjuist om de toegevoegd risicomethode toe te passen. Er wordt dan ten onrechte de suggestie gewekt dat er een beperkte en gekwantificeerde hoeveelheid menselijke invloed in de streefwaarde is opgenomen.

Het verdient aanbeveling om na te gaan of het zinvol is onderscheid te maken tussen enerzijds de streefwaarden gedefinieerd als het (lange termijn) einddoel met betrekking tot de te realiseren milieukwaliteit in Nederland en anderzijds kwaliteitsnormen voor bodem en grondwater voor het detecteren van verontreinigingen door lokale en of puntbronnen.

Deze kwaliteitsnormen voor het detecteren van verontreinigingen door lokale en of puntbronnen kunnen gebaseerd zijn op de concentraties gevonden in de (regionale) relatief

onbelaste gebieden. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van semi-natuurlijke achtergrondconcentraties of regionale achtergrondconcentraties.

De achtergrondconcentraties voor sporenmetalen in grondwater zoals gegeven in de INS-notitie in 1997 (VROM, 1997) komen globaal overeen met de semi-natuurlijke achterconcentraties voor het middeldiepe grondwater (ca. 25 m -mv). De in de INS '97 gegeven achtergrondconcentraties zijn in het algemeen geen goede indicatie voor de semi-natuurlijke achtergrondconcentraties van sporenmetalen in het ondiepe (ca. 10 m -mv) en het bovenste grondwater (< 5 m -mv).

De concentraties van beryllium, cadmium, kobalt, nikkel en zink in het bovenste en ondiepe grondwater in de zandgebieden van zuid Nederland zijn duidelijk hoger dan in de zandgebieden van noord Nederland. Bij het afleiden van de semi-natuurlijke achtergrondconcentraties van deze metalen dienen deze de waarden buiten beschouwing te worden gelaten.

Het verdient aanbeveling om aanvullend onderzoek te doen naar de achtergrondconcentraties in m.n. het bovenste grondwater van antimoon, beryllium, kobalt, kwik, molybdeen, seleen thallium, tin en vanadium.

Voor thallium en tin zijn de huidige achtergrondconcentraties (detectiegrenzen) mogelijk een factor 10-20 te hoog.

De semi-natuurlijke achtergrondconcentraties van koper, nikkel, vanadium en zink in het bovenste grondwater verschillen slechts een factor 2-3 met de interventiewaarden en of het indicatieniveau voor een ernstige bodemverontreiniging. De semi-natuurlijke achtergrondconcentratie van barium in het ondiepe en middeldiepe grondwater onder klei en veen is hoger dan de interventiewaarde.

## 1. Inleiding

### 1.1 Algemeen

Recentelijk is gekozen om milieukwaliteitsnormen voor metalen in grondwater te baseren op een ecotoxicologische risico-evaluatiemethode. De streefwaarde is de milieukwaliteitsnorm die het niveau aangeeft waarbij sprake is van een duurzame bodem- en grondwaterkwaliteit (zie §1.4). In de nieuwe systematiek wordt de streefwaarde (SW) voor van nature voorkomende stoffen berekend door bij de achtergrondconcentratie (AC) een Verwaarloosbare Toevoeging (VT) op te tellen (zie *Tekstblok 2*). Tot op heden staat niet duidelijk beschreven of voor het berekenen van de streefwaarden voor sporenmetalen de natuurlijke achtergrondgehalten moeten worden gebruikt of gehalten zoals die heden ten dage voorkomen in gebieden met een geringe menselijke invloed via atmosferische depositie (zie *Tekstblok 1*).

#### Tekstblok 1: De achtergrondconcentratie

Het begrip achtergrondconcentratie wordt op meerdere manieren in de literatuur gebruikt. In het kader van dit rapport zijn drie typen achtergrondconcentraties van belang:

1. Natuurlijke achtergrondconcentratie, de concentratie in grondwater indien er op geen enkele manier sprake is van menselijke beïnvloeding.
2. Semi-natuurlijke achtergrondconcentratie, de huidige concentratie in grondwater onder relatief onbelaste gebieden in Nederland. De concentratie in het grondwater kan wel beïnvloed zijn door menselijk handelen, maar dan betreft het een diffuse en relatief geringe beïnvloeding en is er geen sprake van een duidelijk aanwijsbare puntbron.
3. Regionale achtergrondconcentratie, de huidige concentratie in het grondwater onder locaties binnen een regio in Nederland waarbij geen invloed is van duidelijke aanwijsbare puntbronnen, maar waarbij wel sprake kan zijn van een sterke menselijke beïnvloeding als gevolg van diffuse belasting op regionale schaal.

Het verschil in 2 en 3 zit in het schaelniveau. Bij 2 wordt gekeken naar gehalten in gebieden die op nationaal niveau bezien een geringe beïnvloeding hebben gehad. Bij 3 wordt op regionaal niveau gekeken naar gehalten in subregio's met geen duidelijke aanwijsbare puntbronnen.

Na dit algemene deel wordt in §1.2 een chronologische schets gegeven van het tot stand komen en de onderbouwing van de streefwaarden voor sporenmetalen in bodem en grondwater in de periode tot en met 1997. De periode 1997 en later wordt in de daaropvolgende paragraaf (§1.3) behandeld, omdat het verschijnen van de beleidsnotitie in dat jaar met nieuwe streefwaarden de aanleiding is voor deze studie.

In §1.4 worden de streefwaarden belicht. In §1.5 worden de factoren die van invloed zijn op de concentraties van sporenmetalen in het grondwater behandeld. Het doel en de aanpak van de studie zijn beschreven in §1.6. Tot slot is in §1.7 de opbouw van het rapport beschreven.

## 1.2 Historische schets

In de Urgentienota Milieuhygiëne uit 1972 (V&M, 1972) is normstelling aangeduid als een belangrijke taak voor de komende jaren. In de jaren erop verschijnen verschillende deelnota's. In 1976 wordt het eerste overzicht gepresenteerd in de Nota Milieuhygiënische normen 1976 (V&M, 1976). In deze nota wordt een schets gegeven van de betekenis van normen voor het milieuhygiënisch beleid, worden begrippen gedefinieerd en normen gegeven voor lucht, oppervlaktewater, geluid en straling. Normen voor bodem en grondwater komen er nog niet in voor.

Het ontwikkelen van een stelsel van milieukwaliteitsnormen voor bodem vindt zijn oorsprong in het ontwerp van de Wet bodembescherming, dat in december 1980 aan de Tweede Kamer is aangeboden, en de Interimwet bodemsanering die op 15 april 1983 inwerking is getreden.

Al eind 1978 is een aanzet gegeven voor een 'oriënterend onderzoek naar de 'natuurlijke' belasting van gronden met verontreinigde stoffen in de verschillende regio's in ons land' (Edelman, 1983); zie *Tekstblok 3*.

In het voorlopig indicatief meerjarenprogramma Bodem 1984-1988 (IMP-Bodem; VROM, 1983) wordt mede met het oog op EU-grondwaterrichtlijn (EU, 1979) een onderscheid gemaakt tussen zwarte- en grijze-lijststoffen. Op de zwarte lijst komen de stoffen die voor zover toen bekend niet essentieel zijn voor mens, plant en dier. Het betreft lood, arseen, antimoon, tin, beryllium, uranium, thallium, tellurium en zilver. Op de grijze lijst staan stoffen die een essentiële functie hebben voor plant en of dier. Zink, koper, molybdeen en kobalt hebben een essentiële functie voor beide, borium alleen voor de plant en chroom, seleen, vanadium en nikkel alleen voor dieren.

Voor de zwarte-lijststoffen geldt dat emissie verhinderd moet worden. Ten aanzien van grijze-lijststoffen wordt gesteld dat een koppeling zal worden gelegd tussen voor de bodem te definiëren kwaliteitsdoelstellingen en emissies en dat dergelijke kwaliteitsdoelstellingen nader zullen worden uitgewerkt.

Uitgangspunt van het bodembeschermingsbeleid is de multifunctionaliteit van de bodem. In dit IMP-Bodem wordt gemeld dat referentiewaardenonderzoek is uitgezet voor sporenelementen in grondwater. De resultaten van dat onderzoek zijn verschenen in 1983 (Sloot et al., 1983) ; zie *Tekstblok 3*.

Naast de Interimwet Bodemsanering verschijnt ook de Leidraad Bodemsanering in 1983. Hierin is een toetsingstabel opgenomen voor de beoordeling van de concentratieniveaus van diverse verontreinigingen in de bodem. Het betreft de A-, B- en C-waarden. De A-waarde is het refentieniveau, zie *Tabel 1*. De B- en C-waarden zijn het toetsingsniveau voor respectievelijk het nader onderzoek en het saneringsonderzoek.

In april 1986 verschijnt de Discussienotitie Bodemkwaliteit (VROM, 1986). Hierin worden getalswaarden gegeven voor voorlopige referentiewaarden voor een aantal sporenmetalen

voor een multifunctionele bodem<sup>1</sup>, zie *Tabel 1*. De voorlopige referentiewaarden zijn de waarden voor een goede bodemkwaliteit. De term wordt gebruikt om mogelijke verwarring te voorkomen met meer definitieve bodemkwaliteitseisen en streefwaarden, die op grond van basisdocumenten in het kader van effectgericht milieubeleid worden ontwikkeld. De stelling was in 1986 dat er van uitgegaan mocht worden dat een groot deel van de Nederlandse bodem niet zodanig onherstelbaar belast was dat de multifunctionaliteit reeds in het geding was. Het merendeel van het landelijk gebied (landbouwgronden en natuurterreinen) is als multifunctioneel beschouwd. De voorlopige streefwaarden voor sporenmetalen zijn om die reden gebaseerd op gehalten in bodems onder landbouw (Van Driel en Smilde, 1982) en natuur (Edelman, 1983) en gegevens over concentraties in grondwater uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, zodanig dat de voorlopige streefwaarde in vrijwel alle onderzochte terreinen niet werd overschreden. Er wordt verder gesteld dat gebiedsdifferentiatie overwogen kan worden, als van nature een bodem- of grondwaterkwaliteit voorkomt die in potentie voor minder vormen van bodemgebruik geschikt is. Voor bodem is in de notitie een streefwaarde voorgesteld welke afhankelijk is van het lutum- en organische stofgehalte (de C-factor<sup>2</sup>). Voor het diepere grondwater is explicet aangegeven dat vooral onder kleiveengebieden in het westen en noorden van het land andere concentraties verwacht mogen worden voor sommige stoffen.

In juni 1986 verschijnt het advies van de voorlopige Technische Commissie Bodembescherming met een voorstel voor aanpassing van de referentiewaarden (TCB, 1986), zie *Tabel 1*.

Voor bodem adviseert de Commissie om als referentiewaarden voor de gehalten van zware metalen en arseen uit te gaan van de bovengrens van de huidige achtergrondwaarden in natuurterreinen en landbouwgronden<sup>3</sup>. Daarnaast is geadviseerd een stofspecifieke afhankelijkheid met zowel lutum- als organische-stofgehalte vast te stellen en te gebruiken voor het berekenen van de streefwaarde voor een bepaald bodemtype.

Voor grondwater stellen zij vast dat de voorlopige referentiewaarden uit de discussienotitie niet alleen zijn gebaseerd op metingen, maar ook op berekening van de theoretische evenwichtsconcentratie bij de referentiewaarde van de bodem. Daarnaast is in tegenstelling tot bodem uitgegaan van gemiddelde meetwaarden in plaats van een waarde waarvoor geldt dat die op de meeste locaties niet wordt overschreven. De Commissie stelt dat naar analogie met de werkwijze voor het afleiden van referentiewaarden voor metalen en arseen in de vaste fase van de bodem, concentraties in het grondwater onder niet-duidelijk verontreinigde bodems primair ten grondslag dienen te liggen aan de referentiewaarden voor het grondwater.

---

<sup>1</sup> Multifunctioneel houdt volgens de notitie in dat het huidige gebruik van de bodemfuncties en daarmee samenhangende gebruiksmogelijkheden van de bodem die, afhankelijk van de bodemgesteldheid (grondsoort, bodemprofiel, type waterhuishouding), van nature aanwezig zijn, niet onomkeerbaar of onherstelbaar mag aantasten.

<sup>2</sup> De C-factor is de som van  $1,5 * \% \text{ organische stof} + 0,5 * \% \text{ klei}$ . Voor de standaard bodem bedraagt de C-factor 27. De referentiewaarde voor een andere bodem kan berekend worden door de referentiewaarde voor de standaard bodem te delen door 27 en te vermenigvuldigen met de berekende C-factor.

<sup>3</sup> De vTCB (bijlage 4) merkt op dat de voorlopige referentiewaarden uit de discussienotitie alleen berusten op de resultaten afkomstig van natuurterreinen en daarom niet representatief zijn voor de bodem in het landelijk gebied. De gegevens afkomstig van landbouwterreinen waren niet bruikbaar voor het afleiden van een relatie tussen metaalgehalte en lutum- en organische-stofgehalte. De vergelijking van de door de vTCB voorgestelde streefwaarde met de gehalten in landbouwgronden leidde tot de conclusie dat deze bruikbaar zijn om ongewoon sterke antropogene beïnvloeding te kunnen signaleren.

Voor grondwater wordt vermeld dat ‘een nadere analyse van de gegevens van het Meetnet Grondwaterkwaliteit zal kunnen uitwijzen of deze waarden bijstelling behoeven resp. naar grondsoort gedifferentieerd dienen te worden’.

De lijst van referentiewaarden in het Milieuprogramma 1988-1991, dat in 1987 verschijnt (VROM, 1987), laat zien dat het advies van de vTCB nagenoeg geheel is overgenomen, zie voor grondwater *Tabel 1*. Voor grondwater is alleen voor cadmium om niet te achterhalen redenen een lagere waarde gebruikt dan door de vTCB is geadviseerd. Voor grondwater zijn de referentiewaarden, met uitzondering van fosfaat- en ammoniumverbindingen, onafhankelijk gesteld van het bodemtype.

In februari 1991 verschijnt de notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Grondwater (MILBOWA, VROM, 1991). Met deze notitie is aldus de auteurs invulling gegeven aan de behoefte om te komen tot een verduidelijking én vermindering van het aantal begrippen dat gehanteerd wordt binnen de effectgerichte normstelling. De term referentiewaarde verdwijnt. Er komt één stelsel van streef-, richt- en grenswaarden. Ook de methode van afleiden wordt geïniformeerd en gebaseerd op het bepalen van risicogrenzen voor mens, dier en plant. Er zijn twee risiconiveaus onderscheiden: een maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) en een verwaarloosbaar risiconiveau (VR). De normen worden gebaseerd op deze risiconiveaus. De streefwaarde ligt in principe op het VR-niveau en de grens- en richtwaarde liggen op of onder het MTR-niveau. De streefwaarden geven het einddoel van het milieubeleid, ze worden niet wettelijk vastgelegd en sturen het brongerichte beleid. Het onderscheid tussen een grens- en een richtwaarde ligt in de beleidsmatige hardheid, de bedoeling van grenswaarden is dat ze niet worden overschreden, richtwaarden moeten zoveel mogelijk worden gehaald. Door voortschrijdende normstelling kan de grenswaarde uiteindelijk op het niveau van de streefwaarde komen te liggen.

Er is een risicoanalyse uitgevoerd ten behoeve van de onderbouwing van de getalsmatige invulling van de normen in de MILBOWA<sup>4</sup>. Uit deze analyse kwam voor (sporen)metalen naar voren dat het VR en in sommige gevallen ook het MTR beneden het gemeten gehalte in relatief onbelaste gebieden lag. Geconcludeerd is dat de, op basis van de toenmalige kennis, afgeleide risicogrenzen voor metalen, merendeels niet geschikt waren voor het afleiden van streefwaarden respectievelijk grenswaarden. Dit gold voor bodem en deels ook voor oppervlaktewater. Er is toen gesteld dat nader onderzoek noodzakelijk was en dat gedacht werd aan een benadering waarbij wordt uitgegaan van risico's toegevoegd aan het natuurlijk achtergrondgehalte. Een voorwaarde om hiermee in de praktijk te kunnen werken is dat het natuurlijk achtergrondgehalte bekend is. Tot slot wordt gesteld: ‘Gezien de bovengenoemde problemen zijn de streefwaarden voor zware metalen en arseen gelegd op het niveau van de huidige achtergrondgehalten in relatief onbelaste gebieden. Ook voor het grondwater is deze benadering toegepast’.

In de MILBOWA-notitie zien we dus voor het eerst een verschuiving optreden in de perceptie welk soort achtergrondgehalten nodig is. In de Discussienotitie Bodemkwaliteit werd uitgegaan van de multifunctionaliteit van de bodem, en werd het landelijk gebied (natuur en landbouw) gezien als multifunctioneel. In de MILBOWA wordt de term ‘relatief onbelaste gebieden’ geïntroduceerd en geadviseerd streefwaarden te gaan baseren op ‘natuurlijke’ achtergrondconcentraties. Voor de numerieke invulling van de streefwaarde heeft een en

<sup>4</sup> In de MILBOWA (VROM, 1991, blz. 14) wordt dit gemeld, zonder dat hiervoor een referentie wordt gegeven. Het onderzoek dat wordt bedoeld is waarschijnlijk dat van Van de Meent et al. (1990)

ander nog geen consequenties, omdat de getalswaarden van de oude referentiewaarden worden aangehouden.

Het advies van de Technische Commissie Bodembescherming over de MILBOWA verschijnt in juni 1991 (TCB, 1991). De TCB stelt dat ze zich kan vinden in het standpunt dat een ecotoxicologische evaluatie van risico's van stoffen voor het milieu een plaats dient te hebben in het opstellen van milieukwaliteitsdoelstellingen. Ze plaatst vervolgens een aantal kritische kanttekeningen en merkt op dat zij de notitie ziet als een gedeeltelijke uitwerking van het zogenoemde iteratief proces dat in principe kan leiden tot bijstelling van de milieukwaliteitsdoelstellingen voor bodem en water. De TCB beveelt aan weliswaar gebruik te maken van de ecotoxicologische risico-evaluatiemethode ten behoeve van de ontwikkeling van nieuwe normen, maar achtergrondgehalten en andere kwaliteitseisen een minstens zo'n grote rol te laten spelen.

De TCB constateert dat door de MILBOWA-benadering voor de metalen de situatie onstaat dat de streefwaarden voor oppervlaktewater niet gelijk zijn aan die voor grondwater. De laatste zijn hoger doordat ze zijn afgeleid van achtergrondgehalten (*huidige concentratie in grondwater in het landelijk gebied, terwijl voor oppervlaktewater gebruik wordt gemaakt van partitiecoëfficiënten om de streefwaarde te berekenen*). Er zijn volgens de TCB echter geen aanwijzingen dat het grondwater in Nederland ernstig verontreinigd is met metalen. De TCB concludeert dat dit veroorzaakt wordt door natuurlijke verschillen. M.b.t. de streefwaarden in oppervlaktewater beveelt ze aan om deze waarden te vergelijken met (nog te verzamelen) gegevens voor achtergrondgehalten in oppervlaktewater. Verder wordt geconstateerd dat voor streefwaarden voor metalen in grond en grondwater de achtergrondgehalten uit relatief onbelaste gebieden zijn gebruikt, waarmee in feite niets is veranderd ten opzichte van de referentiewaarde. De TCB refereert tenslotte naar een eerder advies om de referentiewaarden voor cadmium en zink in grondwater aan te passen op basis van recente informatie over de kwaliteit van het Nederlandse grondwater. Verwezen wordt naar een RIVM-rapport verschenen in 1989 (Van Duijvenbooden (ed.), 1989).

In het beleidsstandpunt over de MILBOWA (VROM, 1992) wordt gesteld dat voor bodem (inclusief grondwater) het vaststellen van zowel grens- als richtwaarden niet wenselijk wordt geacht, omdat het concept van voortschrijdende normstelling voor de kwaliteit van de bodem niet zonder meer toegepast kan worden. Aangekondigd wordt dat d.m.v. wetenschappelijk onderzoek en verdere beleidsbepaling tegemoet gekomen zal worden aan de bezwaren m.b.t. ecotoxicologische risico-evaluatiemethode, het gebrek aan relevante gegevens over toxiciteit en andere relevante parameters en de intercompartimentele afstemming.

Naar aanleiding van het TCB-advies zijn de streefwaarden voor cadmium en zink in grondwater verlaagd<sup>5</sup>, zie *Tabel 1*.

In bijlage 2 bij het beleidsstandpunt wordt gemeld dat streefwaarden voor grond en sediment, grondwater en oppervlaktewater alle zijn gelegd op het niveau in relatief onbelaste gebieden. Voor oppervlaktewater is de numerieke invulling met behulp van evenwichtscoëfficiënten omgerekend uit de streefwaarden grond / sediment.

<sup>5</sup> De uiteindelijke waarden voor cadmium van  $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$  is niet te achterhalen uit het betreffende RIVM-rapport. Voor zink staat in dat rapport  $65 \mu\text{g l}^{-1}$  opgegeven als gemiddelde. Van Duijvenbooden en Prins (1991) rapporteren wel in december 1991 90-percentielwaarden voor zoet grondwater ( $< 200 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}$ ) op basis van gegevens voor 1990 afkomstig uit zowel het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit als de Provinciale Meetnetten. De 90-percentiel voor cadmium in het bovenste filter (8-10 m) is  $0,42 \mu\text{g l}^{-1}$ . De 90-percentiel voor zink in het bovenste filter is echter  $41 \mu\text{g l}^{-1}$ . Voor de selectie putten onder zand is de 90-percentiel voor zink in het bovenste filter  $67 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor cadmium  $0,54 \mu\text{g l}^{-1}$ .

*Tabel 1: Ontwikkeling van de streefwaarden<sup>1</sup> voor het grondwater in de periode 1986-1997 voor de 8 belangrijkste sporenmetalen in  $\mu\text{g l}^{-1}$  (zie tekst voor verdere uitleg; voor huidige normen zie Tekstblok 2).*

*LB1983 = Leidraad Bodemsanering;*

*DB1986 = Discussienotitie Bodemkwaliteit;*

*vTCB1986 = advies voorlopige Technische Commissie Bodembescherming;*

*MP1987 = Milieuprogramma 1988-1991;*

*MILBOWA1991 = Notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en grondwater;*

*TCB1991 = Advies Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en grondwater;*

*bsMILBOWA = beleidsstandpunt MILBOWA;*

*INS1997 = notitie Integrale Normstelling Stoffen.*

stof	LB 1983	DB 1986	vTCB 1986 <sup>2</sup>	MP 1987	MILBOWA 1991	TCB 1991	bsMILBOWA 1992	INS 1997
arseen	20	10	10 (7) <sup>3</sup>	10	10	10	10	7,2
cadmium	1	1	2 (2,4)	1,5	1,5	ho <sup>4</sup>	0,4	0,06
chrom	20	5	1 (0,9) <sup>3</sup>	1	1	1	1	2,5
koper	20	10	15 (14)	15	15	15	15	1,3
kwik	0,2	0,2	0,05 (0,03)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01 <sup>5</sup>
lood	20	15	15 (15) <sup>3</sup>	15	15	15	15	1,7
nikkel	20	10	15 (16)	15	15	15	15	2,1
zink	50	70	150 (150)	150	150	ho <sup>4</sup>	65	24

1. In 1983 A-waarde, in de periode 1986 – 1987 werden dit referentiewaarden genoemd.

2. Tussen ( ) de 90%-waarde volgens LMG ondiep grondwater (ca. 10 m) op basis van gegevens van voor 1986

3. Betreft waarde voor diep grondwater (ca. 25 m), omdat deze hoger was dan voor het ondiepe (ca. 10 m).

4. De TCB adviseert een heroverweging op basis van recent beschikbaar gekomen gegevens uit het LMG.

5. Betreft aparte waarde voor methyl-kwik en anorganisch kwik en niet voor de som.

Na de MILBOWA is het project ‘Integrale Normstelling Stoffen’ (INS) van start gegaan, met als doel voor een groot aantal stoffen milieukwaliteitsdoelstellingen vast te stellen die gebaseerd zijn op intercompartimentaal afgestemde risicogrenzen voor water, bodem én lucht. In de adviesaanvraag door het ministerie van VROM aan de TCB over de toegevoegd risicomethode (VROM, 1996) is aangegeven dat bij de uitwerking voor metalen voor de bepaling van het MTR en VR de volgende uitgangspunten zijn gehanteerd (citaat):

1. Het natuurlijk risico, d.w.z. effecten welke optreden op het niveau van het natuurlijk achtergrondgehalte, worden als niet nadelig gewaardeerd;
2. Voor het MTR geldt dat ten gevolge van antropogene toevoeging theoretisch 5% van de resterende soorten (die geen nadelige effecten ondervinden als gevolg van de achtergrondconcentratie) negatieve effecten mag ondervinden<sup>6</sup>.
3. Het VR wordt bepaald door deze antropogene toevoeging te delen door 100 en vervolgens de natuurlijke achtergrondconcentratie toe te voegen volgens de volgende formule:  
VR = natuurlijk achtergrondgehalte + [ MTR – natuurlijk achtergrondgehalte ] / 100.

<sup>6</sup> De term MTR is hier gebruikt voor MTT (Maximale Toelaatbare Toevoeging). Uitgangspunt is dat de MTT 100% soortenbescherming biedt, echter om praktische redenen ingevuld met een 5-percentielwaarde.

Op dit moment zien we dat de stap die gezet is in de MILBOWA-notitie van *huidige gehalte* in het landelijk gebied naar *natuurlijke achtergrondgehalten* als basis voor de streefwaarden wordt geconcretiseerd.

### Tekstblok 2: Toegevoegd risicomethode en huidige streefwaarden

De toegevoegd risicomethode houdt in dat de risiconiveaus als gevolg van antropogene toevoegingen worden opgeteld bij van nature voorkomende gehalten. Mogelijke effecten op ecosystemen door van nature voorkomende metaalgehalten worden hierbij niet als nadelig gewaardeerd (VROM, 1999 en 1997).

De streefwaarde (SW) geeft het niveau aan waarbij sprake is van een duurzame bodem- en grondwaterkwaliteit (zie §1.4). De SW wordt vastgesteld door het beleid, op basis van het wetenschappelijk afgeleide Verwaarloosbare Risico (VR).

Het VR wordt berekend door bij de achtergrondconcentratie (AC) de Verwaarloosbare Toevoeging (VT) op te tellen. De VT wordt berekend door de Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT) te delen door 100. De MTT is berekend op basis van ecotoxicologische gegevens (zie Crommentuijn et al., 1997).

Op dit moment is alleen voor de streefwaarde voor het grondwater dieper van 10 m de toegevoegd risicomethode toegepast (zie §1.3). Voor het ondiepere grondwater zijn de waarde uit de MILBOWA aangehouden (VROM, 1999).

Het belang van een juiste bepaling van de achtergrondconcentratie in het grondwater voor het vaststellen van het VR, en dus van de streefwaarde, mag blijken uit *Tabel 2*. Uit deze tabel blijkt duidelijk dat de concentratie horende bij het toegevoegd risico uitermate laag is t.o.v. de achtergrondconcentratie in het diepere grondwater, waardoor het VR nagenoeg gelijk wordt aan de achtergrondconcentratie. De huidige streefwaarden voor de betreffende metalen zijn gelijk aan de VR's gegeven in de tabel (VROM, 2000).

*Tabel 2: Verwaarloosbaar Risico (VR) voor diepe grondwater (> 10 m) en de bijdrage hierin van de achtergrondconcentratie (AC) en de Verwaarloosbare Toevoeging (VT) voor 7 sporenmetalen.*  
*Ook de streefwaarden (SW) voor het ondiepe (< 10 m) grondwater zijn gegeven.*  
*VROM, 2000; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

	Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Lood	Nikkel	Zink
AC > 10 m <sup>1</sup>	7,0	0,06	2,4	1,3	1,6	2,1	24
VT	0,2	0,00	0,1	0,0	0,1	0,0	0
SW/VR > 10 m <sup>1</sup>	7,2	0,06	2,5	1,3	1,7	2,1	24
SW < 10 m <sup>1</sup>	10	0,40	1	15	15	15	65

1. < 10 m = ondieper dan 10 meter -mv (=MILBOWA-waarde)  
> 10 m = dieper dan 10 m -mv (= INS97-waarde).

De TCB adviseert in juli van 1996 (TCB, 1996) de huidige (MILBOWA) opzet van normstelling te handhaven totdat meer inzicht is verkregen. Zij acht een fundamentele discussie gewenst tussen ecologen en ecotoxicologen over de vraag in hoeverre modellen voor ecotoxicologische risico-evaluatie uitspraken kunnen doen over de relaties tussen organismen en mogelijk毒ische verbindingen (zoals metalen) die van nature voorkomen en deel uitmaken van hun normale abiotische omgeving.

Ook de TCB spreekt nu in de bijlage bij haar advies over natuurlijke achtergrondgehalten. Zij merkt op dat de methode het noodzakelijk maakt om over gegevens over de natuurlijke achtergrond te beschikken. Ze stelt dat zij de indruk krijgt dat bij toepassing van de toegevoegd risicomethode de huidige streefwaarden voor metalen (referentiewaarden bodemkwaliteit), als natuurlijke achtergrond zullen worden gehanteerd. Zij vervolgt dan (citaat):

‘.. de natuurlijke achtergrondgehalten echter beduidend lager zijn dan de huidige (MILBOWA) streefwaarden voor bodem (sediment) en het grondwater. De streefwaarden komen overeen met de 90-percentiel van de metingen in niet overmatig belaste gebieden. Niet overmatig belast wil zeggen dat in deze gebieden sprake is van een geringe antropogene beïnvloeding. Het 90-percentiel is indertijd gekozen om enige ruimte te geven aan antropogene beïnvloeding: de referentiewaarden werden immers opgesteld ter beoordeling van de bodem- en grondwaterkwaliteit. Hierbij is destijds ook door de commissie aangegeven dat de referentiewaarden een bovengrens vormden van het gebied waarin op grond van de toenmalige kennis nog geen nadelige effecten te verwachten waren. Het spreekt dus voor zich dat de 90-percentielen van gemeten gehalten in de niet overmatig belaste gebieden niet gelijk zijn aan het natuurlijke achtergrondgehalte in bodem en grondwater. De commissie stelt dan ook voor, in het geval dat de in de adviesaanvraag voorgestelde methodiek gehandhaafd blijft, dat wordt uitgegaan van meetgegevens over de werkelijke natuurlijke achtergrond of eventueel uit pragmatische overwegingen, het geometrische gemiddelde (of 50-percentiel) van gemeten gehalten in niet overmatig belaste bodem en grondwater’.

De TCB waarschuwt o.i. hier tegen dubbeltellen. Bij de nieuwe systematiek van de toegevoegd risicomethode wordt de toegestane menselijke invloed namelijk explicet gemaakt via de Verwaarloosbare Toevoeging (VT). Bij de oude referentiewaarde is de toegestane menselijke invloed implicit meegenomen door een 90-percentielwaarde te gebruiken. Als vervolgens in de nieuwe systematiek de oude referentiewaarden zouden worden gebruikt als natuurlijk achtergrondgehalte, dan wordt in de nieuwe streefwaarde tweemaal de menselijke invloed verdisconteerd.

In 1997 komt de notitie Integrale Normstelling Stoffen, Milieukwaliteitsnormen bodem, water, lucht uit (INS97, VROM, 1997). Hierin wordt gesteld dat de gepresenteerde normen gebaseerd zijn op een risico-evaluatie en zodanig zijn afgestemd dat de norm voor het ene compartiment ook aan organismen in de andere compartimenten bescherming biedt. Tevens is, indien relevant, rekening gehouden met doorvergiftiging. Bij de afleiding van de normen voor de van nature voorkomende metalen is de toegevoegd risicomethode toegepast. Gesteld wordt dat voor metalen rekening is gehouden met het natuurlijk achtergrondgehalte van deze stoffen. In de toelichting staat echter: ‘als natuurlijk achtergrondgehalte is gekozen voor de bovengrens van in relatief onbelaste gebieden aangetroffen concentraties’.

Dit wijkt af van het voornoemde TCB-advies om streefwaarden afgeleid met de toegevoegd risicomethode te baseren op het natuurlijk achtergrondgehalte. Het valt niet te achterhalen uit

de INS97 waarom het advies van de TCB uit 1996 is genegeerd. Daarnaast is het vreemd dat voor bodem (vaste fase) dezelfde waarden worden aangehouden als in de MILBOWA, maar voor grondwater geheel andere – veel lagere - getallen worden gebruikt (zie *Tabel 1*). Hierop zal in de volgende paragraaf worden teruggekomen.

In het achtergrondrapport bij de INS97 dat gaat over het afleiden van de Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT) en Verwaarloosbare Toevoeging (VT) voor metalen (zie Crommentuijn et al., 1997) is alleen gekeken naar de invloed van het achtergrondgehalte in de bodem op de MTT en de VT. Voor de waarde van de MTT of VT maakt het weinig uit of gekozen wordt voor de 90-percentiel of mediane waarde, zie *Tabel 3*.

Voor het Verwaarloosbaar Risico (en in mindere mate het niveau van het Maximaal Toelaatbaar Risico) maakt het wel uit of gekozen wordt voor de 50-percentielwaarde of de 90-percentiel, zie *Tabel 3*. En daarmee ook voor de streefwaarde. Uit de tabel blijkt dat indien de methodiek consistent wordt toegepast de streefwaarden gebaseerd op natuurlijke achtergrondgehalten (50-percentielwaarden) duidelijk lager zouden zijn. Het gebruiken van semi-natuurlijke achtergrondgehalten (90-percentielwaarden) leidt tot nagenoeg de oude MILBOWA-streefwaarden, omdat inderdaad letterlijk sprake is van een verwaarloosbare toevoeging. Alleen bij cadmium is te zien dat er dubbeltelling optreedt en de nieuwe streefwaarde iets hoger uitpakt.

We concluderen dat bij een consistent invoeren van de nieuwe Toegevoegd Risico methodiek, de streefwaarden voor metalen in de bodem verlaagd hadden moeten worden in INS97.

*Tabel 3: Invloed van keuze voor natuurlijk (50-percentiel) of semi-natuurlijk(90-percentiel) achtergrondgehalte in bodem op de MTT en het VR en MTR. Ter vergelijking is de MILBOWA-streefwaarde gegeven (VROM, 1991), die tevens de INS97-waarde is (VROM, 1997). Streefwaarde en gehalten in mg/kg.*

stof	percentiel	MTT <sup>1</sup>	AC <sup>2</sup>	MTR <sup>3</sup>	VR <sup>4</sup>	MILBOWA streefwaarde
cadmium	50	0,74	0,39	1,13	0,46	0,8
	90	0,73	0,80	1,53	0,87	
koper	50	3,7	21	24	21	36
	90	4,1	36	40	36	
lood	50	49	25	74	25	85
	90	42	85	127	85	
zink	50	14	81	95	81	140
	90	14	140	154	140	

1. MTT = maximaal toelaatbare toevoeging berekend op basis van ecotoxicologische gegevens; Gegevens hebben betrekking op beschikbaarheid van 50% en gelden voor een standaard bodem met 10% organische stof en 25% lutum (Crommentuijn et al., 1997, appendix IX).
2. AC = achtergrondconcentratie, of de mediane waarde (50-percentiel) of de 90-percentiel waarde van gemeten gehalten in bodems in diffuus belaste gebieden.
3. MTR = maximaal toelaatbaar risico; optelling van MTT en AC. Basis voor grens- of richtwaarde
4. VR = verwaarloosbaar risico; berekend door MTT te delen door 100 en de AC er bij op te tellen. Basis voor streefwaarde.

Het verschijnen van de INS97 is in feite de aanleiding voor het onderzoek waarover in dit rapport verslag van wordt gedaan. Om die reden worden de ontwikkelingen na het verschijnen van de INS97 besproken in de volgende paragraaf. Hierbij ligt de nadruk op het grondwater.

### 1.3 Aanleiding van de studie

De aanleiding voor deze studie is gelegen in het verschijnen van de eerste versie van de notitie *Integrale Normstelling Stoffen* in 1997 (INS97; VROM, 1997). In deze notitie zijn nieuwe streefwaarden voorgesteld voor o.a. sporenmetalen<sup>7</sup> in grondwater. Deze nieuwe waarden zijn over het algemeen veel lager dan de streefwaarden zoals die zijn vermeld in de notitie *Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Grondwater* (MILBOWA; VROM, 1991, 1992); zie *Tabel 1*. De INS97 was bedoeld als uitgangspunt voor de normstellingsparagraaf in de later te verschijnen en inmiddels verschenen *Circulaire Streef- en Interventiewaarden Bodemsanering* (Circulaire, VROM, 2000).

Een eerste vergelijking begin 1997 van de in de INS97 genoemde streefwaarden voor sporenmetalen met de in het bovenste grondwater gemeten concentraties van sporenmetalen in de zandgebieden (Fraters, 1997), leidde tot de conclusie dat voor deze gebieden geldt dat de gemeten concentraties in het bovenste grondwater (< 5 m diepte) niet aan de in de INS97 voorgestelde streefwaarden voldoen. En dat het bovenste grondwater in die gebieden als verontreinigd moet worden beschouwd. Voor sommige sporenmetalen bleken ook de huidige concentraties in het ondiepe grondwater (ca. 10 m diepte) hoger dan de nieuwe streefwaarde. Alleen in het middeldiepe grondwater (ca. 25 m diepte) werden de streefwaarden over het algemeen niet overschreden.

De vraag was of hier sprake is geweest van een beleidswijziging. De nieuwe methode van het onderbouwen van normen, de toegevoegd risico-benadering, gaat uit van natuurlijke achtergrondconcentraties (zie *Tekstblok 2*). Tot het uitkomen van de INS97 waren de normen steeds gebaseerd op het uitgangspunt dat concentraties in het landelijk gebied (discussienotitie bodemkwaliteit, VROM, 1986) of in relatief onbelaste gebieden (MILBOWA, VROM, 1991) voor het merendeel beneden de streefwaarden moesten liggen.

De achtergrondconcentraties voor het grondwater gebruikt in de INS97 bleken te zijn gebaseerd op gegevens uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) en de Provinciale Meetnetten Grondwaterkwaliteit (PMG's) (Van den Hoop, 1995). Van den Hoop meldt dat hij gebruik heeft gemaakt van gegevens uit 1992 (alleen voor chroom zijn gegevens uit 1991 gebruikt) en verwijst naar Van Drecht et al. (1996). Hij vermeldt niet of hij een selectie heeft gemaakt m.b.t. diepte en of de uitspraken geldig zijn voor alle bodemtype – en bodemgebruikcombinaties. Naar alle waarschijnlijkheid heeft hij gebruik gemaakt van alle metingen uit het middeldiepe grondwater (ca. 25 m diepte). De motivatie die Van den Hoop geeft om opnieuw achtergrondconcentraties af te leiden is dat de monsters van voor 1990 via een andere meetprocedure werden verkregen, welke nu als minder betrouwbaar wordt beoordeeld. De door Van den Hoop gegeven achtergrondconcentraties zijn de 90-percentielwaarden.

---

<sup>7</sup> In dit rapport wordt vanaf hier de term sporenmetalen gehanteerd, ook al worden hiermee stoffen aangeduid die formeel genomen niet tot de metalen behoren.

Het is echter onwaarschijnlijk dat Van den Hoop al heeft ingespeeld op de nieuwe methode voor het afleiden van streefwaarde. De studie van Van den Hoop is uitgevoerd voor de adviesaanvraag over de toegevoegd risicomethoden (VROM, 1996) en het daarop volgende TCB-advies (TCB, 1996). Verder hanteert Van den Hoop de tot dan toe gebruikelijk methode voor het bepalen van de achtergrondconcentratie (90-percentielwaarde van meetgegevens uit het landelijk gebied). Over de in het rapport voorgestelde achtergrondconcentraties bestond consensus binnen de onderzoeksbegeleidingsgroep INS. De redenen dat achtergrondconcentraties voor grondwater, zoals afgeleid door Van de Hoop en verschenen in de INS97, in het algemeen veel lager zijn dan de tot dan toe gehanteerde achtergrondconcentraties, zijn dat (alleen) gegevens voor het middeldiepe grondwater (ca. 25 m diepte) zijn gebruikt en dat er verschillen zijn in de gebruikte bemonsteringsmethoden (zie ook artikel van Van Duijvenboden en Prins, 1991). De 'oude' achtergrondconcentraties zijn de 90-percentielwaarden van metingen in het ondiepe grondwater (ca. 10 m diepte), tenzij de 90-percentiel voor het middeldiepe hoger was (zie §1.2). Van den Hoop is afgeweken van deze 'oude' benadering omdat de concentraties in het middeldiepe grondwater als 'natuurlijk' werden beschouwd.

De vraag die de aanleiding was van dit onderzoek, was of het wenselijk was om de INS97-streefwaarden (VROM, 1997) voor sporenmetalen voor al het grondwater ongewijzigd in de Circulaire Streef- en Interventiewaarde Bodemsanering (VROM, 2000) over te nemen. En zo nee, welke waarden dan gebruikt dienden te worden.

Om deze vraag te kunnen beantwoorden is medio 1998 op verzoek van VROM bij het RIVM onderzoek in gang gezet om gegevens over sporenmetaalconcentraties in het grondwater in relatief onbelaste gebieden te interpreteren en rapporteren. De voorlopige resultaten van dit onderzoek wezen uit dat de concentraties in het bovenste en ondiepe grondwater over het algemeen veel hoger zijn dan in het middeldiepe grondwater. Deze resultaten en een discussie hierover in de werkgroep 'Urgentiesystematiek en Interventiewaarden' zijn aanleiding geweest om in de vierde Nota Waterhuishouding (V&W, 1999) te melden dat de INS97-streefwaarden alleen gelden voor het grondwater dieper dan 10 m. Het is onduidelijk waarom de grens is gelegd bij 10 m. In de Circulaire (VROM, 2000) wordt gemeld dat deze grens arbitrair en indicatief is en dat, indien er andere informatie vorhanden is, een andere grens aannemelijk is voor de te beoordelen locatie, dat dan een andere grens genomen kan worden.

Naar aanleiding van het verschijnen van de Vierde Nota is begin 1999 een voorstel voor aanvulling op de INS97 uitgebracht (Fraters et al., 1999). Geadviseerd is bij de herziening van de INS97 te melden dat de streefwaarden voor grondwater zullen worden herzien en om voor het grondwater ondieper dan 10 m vooralsnog de 'oude' MILBOWA-waarden te hanteren als streefwaarden en niet de INS97-waarden. Dit voorstel is verwerkt in de herziene INS-notitie verschenen in 1999 (INS99, VROM, 1999). Het '10 meter'-criterium is op dat moment als gegeven beschouwd.

In de Circulaire Streef- en Interventiewaarden Bodemsanering (VROM, 2000) zijn de waarden voor de achtergrondconcentraties voor sporenmetalen uit de INS99 overgenomen (zie *Tekstblok 2*). Deze pragmatische en voor de praktijk hanteerbare oplossing heeft geleid tot een lijst van streefwaarden waarmee niet te veel werd afgeweken van de oude lijst. De onderbouwing berust echter op door elkaar gebruikte concepten en verdient geen schoonheidsprijs. In §1.4 wordt hierop verder ingegaan.

In de Circulaire is aangegeven dat meer informatie over de achtergrondconcentratie van metalen in verschillende gebieden in Nederland ten behoeve van het regionaal differentieren

van de streefwaarde te vinden is in het nog te verschijnen achtergrondrapport. Het voorliggende rapport voorziet in deze achtergrondinformatie. Hoe is omgegaan met de geschatste problematiek rond de term ‘natuurlijk’ is vermeld in §1.6.

## 1.4 De streefwaarde

### De definitie van de streefwaarde

In de MILBOWA (VROM, 1991) werd aangegeven dat streefwaarden het einddoel aangeven met betrekking tot de te realiseren milieukwaliteit in Nederland. Ze sturen hierdoor het brongerichte beleid en dienen ter motivering van wat uit milieuhygiënisch oogpunt uiteindelijk aan vermindering van de belasting van het milieu bereikt zou moeten worden.

In de INS97 (VROM, 1997) werd opgemerkt dat een streefwaarde een norm is die voor de betreffende overheden een inspanningsverplichting oplevert. Voor een streefwaarde geldt dat deze op langere termijn, zo mogelijk voor 2010, niet meer overschreden mag worden als gevolg van emissies. Een streefwaarde is daarmee bruikbaar als maatlat voor het beoordelen van de resultaten van het milieubeleid en als prioriteringsinstrument bij het emissiebeleid.

Uiteindelijk wordt in de Circulaire (VROM, 2000) gesteld dat de streefwaarde het niveau aangeeft waarbij sprake is van een duurzame bodem- en grondwaterkwaliteit. De streefwaarde geeft het niveau dat bereikt moet worden om de functionele eigenschappen die de bodem voor mens, dier en plant heeft, volledig te herstellen. Het is tevens het ijkpunt voor de milieukwaliteit op de lange termijn, uitgaande van Verwaarloosbare Risico’s voor het ecosysteem.

### De afleiding van de streefwaarde

De streefwaarde wordt sinds de MILBOWA (VROM, 1991) afgeleid op basis van eco- en humantoxicologische studies. Het concentratieniveau waarbij er sprake is van een verwaarloosbaar risico voor mens en milieu dient als uitgangspunt voor de streefwaarde. Bij het afleiden van normen voor metalen wordt bovendien rekening gehouden met het feit dat metalen van nature in het milieu voorkomen. Dit gebeurt via de toegevoegd-risicobenadering (VROM, 1997), zie *Tekstblok 2*.

### Achtergrondconcentratie in streefwaarde: natuurlijk of niet?

De streefwaarde wordt berekend door de verwaarloosbare toevoeging op te tellen bij de achtergrondconcentratie, zie *Tekstblok 2*. Al in de MILBOWA (VROM, 1991), waar de toegevoegd risicomethode wordt geopperd, staat dat de natuurlijke achtergrondconcentratie dient te worden gebruikt. Dit wordt in alle volgende notities INS97 (VROM, 1997), INS99 (VROM, 1999) en de Circulaire (VROM, 2000) herhaald.

De term ‘natuurlijk’ wekt al vanaf het prille begin verwarring. Vaak wordt de term in rapportage en beleidsnotities voorzien van ‘’ of van () om aan te geven dat het niet om werkelijke natuurlijke concentraties gaat. De verwarring wordt problematisch met het invoeren van de toegevoegd risicomethode (VROM, 1997). De suggesties van de TCB (1996) lijken genegeerd te zijn (zie §1.2). In de INS97, INS99 en Circulaire wordt niet aangegeven wat verstaan wordt onder de term natuurlijke achtergrondconcentratie. De meetgegevens en berekeningsmethoden die vervolgens gebruikt worden om natuurlijke achtergrondconcentraties te bepalen leiden er toe dat de voorkomende concentraties in diffuus

belaste gebieden de basis vormen voor de streefwaarde. Er wordt geen motivatie gegeven, waarom deze niet-natuurlijke gehalten en concentraties gebruikt worden.

Tot op heden blijft verwarring bestaan of bij het afleiden van de streefwaarde voor van nature aanwezige stoffen de natuurlijke achtergrondconcentratie is bepaald of de concentratie voorkomende in relatief onbelaste gebieden. Zelfs binnen dezelfde beleidspublicatie worden de termen ‘relatief onbelast’ en ‘natuurlijk’ door elkaar gebruikt (zie *Tekstblok 4*).

De geconstateerde ambivalentie hangt samen met de al dan niet expliciete dubbele doelstelling van de huidige streefwaarden. Enerzijds geven ze het lange termijn einddoel aan met betrekking tot de te realiseren milieukwaliteit in Nederland. Vanuit die optiek is het gerechtvaardigd te streven naar een natuurlijk niveau. De streefwaarde zou dan gebaseerd moeten worden op de natuurlijke achtergrondconcentratie. Waarbij nog wel gekeken zou kunnen worden naar de mate waarin een dergelijke waarde realiseerbaar, noodzakelijk en wenselijk is. Anderzijds wordt de streefwaarde soms opgevat als een referentieniveau om in een gebied verontreiniging door puntbronnen te kunnen onderscheiden van de ‘grauwsluier’ als gevolg van diffuse belasting. In dat geval is het gebruik van een achtergrondconcentratie op basis van gegevens afkomstig uit diffuus belaste gebieden een voor de hand liggende keuze.

### Aanbevelingen

Het Verwaarloosbaar Risico vormt de basis voor de streefwaarden (SW). De SW is gedefinieerd als het (lange termijn) einddoel met betrekking tot de te realiseren milieukwaliteit in Nederland. Het VR, berekend volgens de toegevoegd risicomethode, dient daarom altijd gebaseerd te zijn op de natuurlijke achtergrondconcentraties ( $AC_{natuurlijk}$ ). De toegestane invloed van de mens is namelijk tot uitdrukking gebracht in de Verwaarloosbare Toevoeging (VT).

Het is mogelijk dat de som van de  $AC_{natuurlijk}$  en VT, vanuit beleidsstandpunt bezien, leidt tot een VR-waarde die vanuit praktisch oogpunt niet hanteerbaar is als streefwaarde. Indien dan gekozen wordt voor een streefwaarde die hoger is dan het VR, dan betekent dit dat een grotere menselijke invloed wordt toegestaan. Dit dient o.i. tot uitdrukking te worden gebracht door de VT te vervangen door een andere waarde en niet door een andere type achtergrondconcentratie te gebruiken.

Indien toch de niet-natuurlijke achtergrondconcentratie wordt gebruikt als basis voor de streefwaarde, dan is het onjuist om de toegevoegd risicomethode toe te passen. Er wordt dan ten onrechte de suggestie gewekt dat er een beperkte en gekwantificeerde hoeveelheid menselijke invloed in de streefwaarde is opgenomen.

Het verdient aanbeveling om na te gaan of het zinvol is onderscheid te maken tussen enerzijds de streefwaarden en anderzijds kwaliteitsnormen voor bodem en grondwater voor het detecteren van verontreinigingen door lokale bronnen en of puntbronnen.

Deze kwaliteitsnormen voor het detecteren van verontreinigingen door lokale bronnen en of puntbronnen kunnen gebaseerd zijn op de concentraties gevonden in de (regionale) relatief onbelaste gebieden. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van semi-natuurlijke achtergrondconcentraties of regionale achtergrondconcentraties (zie *Tekstblok 1*).

### **Tekstblok 3: Studies naar achtergrondgehalten en /of concentraties**

In de oorspronkelijke studie die in 1982 is verricht voor het afleiden van achtergrondgehalten in bodem (Edelman, 1983), en die is uitgevoerd in met name natuurgebieden, wordt duidelijk gesteld dat: 'In verband met het voorkomen van diffuse verontreiniging kan bij monsters uit natuurgebieden niet meer van natuurlijke gehalten worden gesproken. Bij aanwezigheid van lokale verontreiniging kan evenmin van achtergrondgehalten worden gesproken. Aangezien een lokale verontreiniging niet zonder meer steeds te onderkennen is, dienen de gevonden gehalten, die als achtergrondgehalten worden gepresenteerd, met de nodige voorzichtigheid te worden gehanteerd'. Voor het onderzoek van Edelman is de bovenste 10 cm van de minerale bodem bemonsterd, en is geen poging gedaan natuurlijke gehalten te schatten op basis van gehalten voorkomend op grotere diepte.

Van der Sloot et al. (1983) zijn de eersten die voor een grote serie sporenmetalen gemeten concentraties rapporteren in het ondiepe en middeldiepe grondwater. Het betreft metingen uit 1982 in een selectie van putten uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG). Voor een beperkte selectie van sporenmetalen maar in alle LMG-putten zijn in de periode 1979-1984 analyses gegevens beschikbaar gekomen. Deze zijn o.a. gerapporteerd door Van Duijvenboden (ed., 1989) en Van Duijvenboden en Prins (1991). Alleen in dit laatste rapport worden ook 90-percentielen gegeven.

De Bruijn en Denneman (1992) stellen dat voor grondwater, evenals voor oppervlaktewater en grond, geldt dat van nature voorkomende metaalgehalten van belang zijn voor het vaststellen van streefwaarden. Vervolgens gebruiken zij meetgegevens uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG), waarbij alleen gekeken is naar zoet grondwater (< 200 mg/l chloride). Gegevens van zowel 10 als 25 m beneden maaiveld werden door hen meegenomen. In het hoofdstuk over achtergrondgehalten in bodem stellen zij dat op basis van gegevens afkomstig uit min of meer onbelaste gebieden het natuurlijk achtergrondgehalte is vastgelegd.

Van den Hoop (1995), wiens studie aan de basis heeft gelegen van de in de INS-gehanteerde achtergrondgehalten, stelt 'natuurlijke' achtergrondgehalten voor. Hij merkt wel op dat het de vraag is of natuurlijke achtergrondgehalten nog gemeten kunnen worden. Voor het afleiden van 'natuurlijke' achtergrondgehalten in bodem heeft hij gebruik gemaakt van gegevens afkomstig van de 'Edelman'-lokaties. Hier is dus geen sprake van natuurlijke gehalten, maar van huidige gehalten in 'zo min mogelijk door de mensen beïnvloede gronden in Nederland' (Edelman, 1983). Implicit is hiermee de bestaande 'grauwsluier', het vervuilingsniveau veroorzaakt door diffuse verontreiniging, als uitgangspunt genomen. Voor sediment zijn door Van den Hoop de bodemgehalten aangehouden, vanwege het ontbreken van voldoende gegevens. Voor grondwater gaat Van den Hoop uit van waarschijnlijk alle grondwatergegevens afkomstig uit het middeldiepe grondwater voor één meetjaar (1991 of 1992) en hanteert hij de 90-percentiel als achtergrondconcentratie.

## Tekstblok 4: Achtergrondconcentratie in beleidsstukken

INS99 (VROM, 1999), deel 4, blz. 15, regel 11-14: 'Voor van nature voorkomende stoffen (metalen) zijn MTR en streefwaarde gebaseerd op de som van het achtergrondgehalte in Nederland en het toxicologisch vastgesteld MTR of VR. Als achtergrondgehalte wordt de bovengrens van in relatief onbelaste gebieden gemeten concentraties gehanteerd'.

INS99 (VROM, 1999), deel 4, blz. 15, regel 27-28: 'De streefwaarde voor grond en sediment zijn gebaseerd op het meest kritische VR (grond of sediment), vermeerderd met het (natuurlijk) achtergrondgehalte'.

INS99 (VROM, 1999), deel 4, blz. 15, regel 36-39; blz. 40, regel 1-8: 'De streefwaarde grondwater zijn weergegeven als opgeloste gehalten. De in de eerdere INS-notitie (1997) geformuleerde streefwaarden voor metalen in het grondwater zijn (mede) gebaseerd op achtergrondgehalten in het diepere grondwater (> 10 m). Naar verwachting bestaan er echter verschillen tussen gehalten in diep en ondiep grondwater. Metingen in het ondiepe grondwater kunnen dus niet zonder meer worden getoetst aan deze normen voor grondwater. Voor metalen in het grondwater is daarom onderscheid gemaakt tussen streefwaarden voor ondiep (< 10 m) en diep grondwater. Voor beide geldt dat de streefwaarde de som is van het van nature aanwezige achtergrondgehalte plus de verwaarloosbare toevoeging. Voor het van nature aanwezige achtergrondgehalte wordt als handreiking in de tabellen de landelijke achtergrondconcentratie gegeven. Indien de lokale achtergrondconcentratie bekend is, kan deze worden gehanteerd in plaats van het landelijk achtergrondgehalte'.

Circulaire (VROM, 2000), Bijlage A, blz. 5, laatste alinea, blz. 6, eerste alinea: 'Voor bodem/sediment zijn de streefwaarden uit de INS getoetst op praktische bruikbaarheid binnen het project Evaluatie Hantering Streefwaarden (HANS), dat is uitgevoerd in de periode 1996-1998. Het gehanteerde uitgangspunt is dat bodems in relatief onbelaste gebieden in Nederland in overgrote meerderheid aan de streefwaarde moeten voldoen. Er is binnen HANS een streefwaardelijst en een wijze van toetsing aan de waarde vastgesteld, waarbij de kans dat de bodems in relatief onbelaste gebieden aan de streefwaarde voldoen minimaal 95% is. Waar nodig zijn de streefwaarden uit de INS aangepast op basis van de resultaten'.

Circulaire (VROM, 2000), Bijlage A, blz. 7, eerste alinea: 'In Hans is geconstateerd dat het bestand met gegevens over gehalten van stoffen in relatief onbelaste gebieden incompleet is. Derhalve wordt besloten een compleet bestand op te bouwen dat voor alle stoffen waarvoor streefwaarden zijn vastgesteld informatie over gehalten in relatief onbelaste gebieden bevat. Op basis hiervan zullen over enkele jaren de toetsingsregels worden geëvalueerd en indien nodig bijgesteld. ....'.

Circulaire (VROM, 2000), Bijlage A, blz. 7, alinea 3: 'Voor ondiep grondwater (< 10 m) zijn de MILBOWA-waarden als streefwaarden overgenomen. Deze zijn gebaseerd op achtergrondconcentraties en gelden hierbij als handreiking. Voor het diepe grondwater (< 10 m) worden de in de INS voorgesteld streefwaarde overgenomen. Dit betekent dat de streefwaarde bestaat uit de van nature aanwezige achtergrondconcentratie (AC) plus de Verwaarloosbare Toevoeging. Hierbij worden de in de INS opgenomen achtergrondconcentraties als handreiking gegeven.'

Circulaire (VROM, 2000), Bijlage A, blz. 7, alinea 4: 'In beide gevallen geldt dat de gegeven achtergrondconcentratie als handreiking moet worden gezien. Indien informatie voorhanden is over de lokale achtergrondconcentratie dan kan deze in combinatie met de Verwaarloosbare Toevoeging als streefwaarde worden gebruikt. Meer informatie over de achtergrondconcentratie van metalen in verschillende gebieden in Nederland is te vonden in RIVM-rapport nummer 711701 017'.

## 1.5 Factoren van invloed op concentraties van sporenmetalen in het grondwater

De concentraties van sporenmetalen in grondwater worden beïnvloed door de geochemische eigenschappen van de formatie waarin het grondwater zich bevindt of waar het recentelijk door heen gestroomd is. Naarmate het grondwater ondieper voorkomt kan de invloed van biologische activiteiten en menselijk handelen toenemen.

In *Tabel 4* zijn de belangrijkste mobiliserende omstandigheden gegeven voor de 17 sporenmetalen.

*Tabel 4: Sporenmetalen, hun overheersende ionvormen in grondwater en de mobiliserende omstandigheden.*

*Uit: Stuyfzand, 1991, Tl en Sn: Fergusson, 1990; Merian, 1991; Kabate-Pendias, 1992*

Sporenmetaal	Overheersende ionvorm <sup>(1)</sup>	pH	Redox-niveau <sup>(2)</sup>	Complexvormers <sup>(3)</sup>	Tegenionen lage conc.
antimoon (Sb)	$\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ , $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	> 5,5	0-4	M*	$\text{S}^{2-}$
arseen (as)	$\text{AsO}_2^-$ , $\text{AsO}_3^{3-}$	> 7	-	DOC,F	$\text{OH},\text{SO}_4,\text{K}$
barium (Ba)	$\text{Ba}^{2+}$	-	5-6	Cl, DOC	$\text{SO}_4$
beryllium (Be)	$\text{Be}^{2+}$	< 7	-	F	$\text{OH}?$
cadmium (Cd)	$\text{Cd}^{2+}$	< 5,5	0-4	Cl,DOC, $\text{SO}_4$	$\text{S}^{2-}$
chroom (Cr)	$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$	< 6, > 7 <sup>(4)</sup>	0-2?	DOC	?
cobalt (Co)	$\text{Co}^{2+}$	< 5,5	3-4	?	$\text{S}^{2-}$
koper (Cu)	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$	< 6	0-4	DOC, $\text{SO}_4,\text{Cl}$	$\text{S}^{2-}$
kwik (Hg)	$\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Hg}^0$	?	0-4?	Cl, M*	$\text{S}^{2-}$
lood (Pb)	$\text{Pb}^{2+}$	< 5,7	0-4	$\text{SO}_4,\text{Cl},\text{M}^*$	$\text{S}^{2-},\text{PO}_4?$
molybdeen (Mo)	$\text{MoO}_4^{2-}$	> 5,5	0-4	DOC	$\text{S}^{2-}$
nikkel (Ni)	$\text{Ni}^{2+}$	< 5,7	0-4	$\text{SO}_4$	$\text{S}^{2-},\text{PO}_4$
seleen (Se)	$\text{SeO}_3^{2-}$ , $\text{SeO}_4^{2-}$	> 7,5?	4	M*	$\text{S}^{2-}$
thallium (Tl)	$\text{Tl}^+$ , $\text{TlOH}^{2+}$ , $\text{Tl}(\text{OH})_2^{2+}$	< 5,5?	0-4	Cl	$\text{S}^{2-}$
tin (Sn)	$\text{Sn}^{2+}$	< 5,5?	5-6?	M*	?
vanadium (V)	$\text{V}(\text{OH})_3^0$ , $\text{VO}^{3+}$ , $\text{VO}_4^{3-}$	< 5,5	?	DOC	?
zink (Zn)	$\text{Zn}^{2+}$	< 5,5	0-4	$\text{SO}_4$	$\text{S}^{2-},\text{SiO}_2$

1 Bij pH tussen 3,5-8,5

2 0 = oxisch (zuurstof verzuurdigd), 1 = penoxisch (zuurstof reductie,  $\text{NO}_3^-$ -stabiel),  
2 = suboxisch (denitrificerend), 3 = overgangszone (redoxcline), 4 = anoxisch  $\text{SO}_4^{2-}$ -(meta) stabiel,  
5 = sulfaatreducerend, 6 = methanogeen.

3 DOC = opgelost organisch koolstof; M\* = biometylering

4 < 6 voor  $\text{Cr}^{3+}$  en > 7 voor  $\text{CrO}_4^{2-}$

Voor het ondiepe grondwater in Nederland - de bovenste 1 à 2 meter - kan gesteld worden dat puur natuurlijke situaties niet meer voorkomen, ook niet onder natuurerreinen. De belangrijkste oorzaak is verhoogde atmosferische depositie van zowel sporenmetalen als

verzurende stoffen t.o.v. van de natuurlijke depositie van deze stoffen. De verhoogde atmosferische depositie van verzurende en ver mestende stoffen is mogelijk belangrijker voor de metaalconcentraties dan die van de atmosferische metaaldeposities zelf (Reijnders en Boumans, in voorbereiding). Ook verdroging beïnvloedt mogelijk de metaalconcentraties in het bovenste grondwater door veranderingen in de aërobie. Alle zijn het gevolg van menselijke activiteiten. Op landbouwbedrijven zijn atmosferische depositieniveaus van zowel sporenmetalen als van verzurende stoffen (m.n. zwavel en stikstof) meestal lager dan bijvoorbeeld in bossen vanwege de geringere ruwheid van het oppervlak. Bij semi-natuurlijke terreinen zal als gevolg van de toenemende ruwheid van het oppervlak, de atmosferische depositie toenemen in de volgorde heidevelden - loofbossen - naaldbossen (Bobbink et al., 1990). Bij bossen is de depositie hoger aan de randen dan in het centrale deel, zeker bij uitgestrekte beboste oppervlakten zoals bijv. de Veluwe (Ivens et al., 1988). In het centrale deel van de Veluwe zal de atmosferische depositie lager zijn dan op landbouwbedrijven (Lekkerkerk et al., 1995). Op landbouwbedrijven worden met bemesting, middels kunstmest, dierlijke mest, compost en in het verleden zuiveringsslub, bedoeld of onbedoeld sporenmetalen toege diend aan de bodem (Fraters, 1991). Hierdoor is de totale toevoer aan sporenmetalen op landbouwgronden hoger dan op semi-natuurlijke locaties. Daar staat bij landbouw een afvoer van sporenmetalen met het gewas tegenover. De netto-toevoer zal desalniettemin op landbouwbedrijven in het algemeen hoger zijn dan op semi-natuurlijke locaties. De effecten van verzuring door zowel atmosferische zwavel- en stikstofdeposities als door landbouwkundig bemesting, worden op landbouwbedrijven tegen gegaan door bekalking. Gegevens van het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit wijzen uit dat op landbouwgronden sporenmetalen accumuleren in de bodem, terwijl in bossen (op zandgrond) uitspoeling plaatsvindt (Groot et al., meerdere jaren).

Naast de invloed van menselijk handelen is er ook sprake van een biologische beïnvloeding van metaalgehalten in bodem en metaalconcentraties in grondwater. Door (diepe) beworteling wordt niet alleen water maar worden ook nutriënten en (sporen)metalen door de vegetatie opgenomen. Er is dus sprake van een natuurlijke aanraking van de bovengrond door de vegetatie. Waarbij door biologische activiteit van de bodemfauna er in de bovengrond een zekere menging optreedt. In hoeverre deze aanraking van het bodemmateriaal ook invloed heeft op de concentratie in het bovenste grondwater onder natuurlijke omstandigheden is niet bekend.

Voor het diepere grondwater - tussen 5 en 30 m - zal de menselijke invloed geringer zijn. De mate van beïnvloeding is echter sterk afhankelijk van de hydrologische en geochemische omstandigheden op de locaties. Het gebruik van de meetgegevens op grotere diepte, bijv. 20-30 m, om een inschatting te maken van de natuurlijke concentraties in het bovenste grondwater is niet zonder meer juist. De vraag is in hoeverre het grondwater op een dergelijke diepte en onder de daar heersende omstandigheden representatief is voor onbeïnvloed bovenste grondwater.

## 1.6 Doel en aanpak van de studie

### Het doel van de studie

Deze studie heeft een tweeledig doel. Ten eerste heeft de studie tot doel het achterhalen van de semi-natuurlijke achtergrondconcentraties in het grondwater voor de belangrijkste sporenmetalen op verschillende diepteniveaus. Het betreft dus de concentraties in relatief onbelaste gebieden (zie *Tekstblok 1*). De belangrijkste sporenmetalen zijn arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink, alsook de nieuwere aandachtsstoffen (niet opgenomen in de studie van Van den Hoop uit 1995): antimoon, barium, beryllium, kobalt, molybdeen, seleen, thallium, tin en vanadium.

Ten tweede heeft de studie tot doel een overzicht te geven van de gemeten sporenmetaalconcentraties in het grondwater onder verschillende bodemtypen en vormen van bodemgebruik in noord en zuid Nederland op verschillende diepteniveaus. Op basis van deze overzichten kunnen de regionale achtergrondconcentraties worden bepaald.

Deze studie heeft niet tot doel gehad natuurlijke achtergrondconcentraties af te leiden. Zoals in de voorafgaande paragrafen aan de orde kwam, zijn ten behoeve van de toegevoegd risicomethode natuurlijke achtergrondconcentraties nodig. Het is wel mogelijk om via de door de TCB (1996) voorgesteld pragmatische benadering de natuurlijke achtergrondconcentraties te bepalen. De TCB stelde voor om geometrische gemiddelde concentraties (medianen) van gemeten concentraties in niet overmatig belaste bodem en grondwater te gebruiken als schatting voor de natuurlijke concentraties (zie §1.2). De medianen zijn opgenomen in de overzichten in hoofdstuk 3 en in hoofdstuk 4 is een overzichtstabel opgenomen. De TCB geeft geen onderbouwing van haar pragmatische schattingwijze voor de natuurlijke concentratie. Mogelijk is het terug te voeren op werkwijze gehanteerd voor het oppervlaktewater. Hierbij zijn als schatting voor natuurlijke achtergrondconcentraties mediane waarden gebruikt (Van den Hoop, 1995; De Bruijn en Denneman, 1992). Binnenkort verschijnt een rapport waarin wel gestreefd is natuurlijke achtergrondconcentraties af te leiden voor de zandgebieden (Meinardi et al., in voorbereiding).

### Achtergrondconcentratie in deze studie

In deze studie is de term achtergrondconcentratie gereserveerd voor de semi-natuurlijke achtergrondconcentratie. Deze is gedefinieerd als de concentratie die voorkomt in relatief onbelaste gebieden. Hiermee is dus impliciet een ‘grauwsluier’ als gevolg van (geringe) diffuse verontreiniging geaccepteerd. Hiermee volgen we de lijn die ook bij de studies van Edelman (1983) en Van den Hoop (1995) is gevolgde.

Deze benadering wijkt echter af van de lijn die bij het afleiden van de streefwaarde voor oppervlaktewater is gebruikt en verder lijkt te worden ingezet. Zoals hierboven is gemeld is de achtergrondconcentratie van sporenmetalen in oppervlaktewater gelegd op de mediaan van gemeten waarde in schone beken. Voor het oppervlaktewater is recentelijk een nieuwe methode ontwikkeld waarbij gestreefd is natuurlijke achtergrondconcentraties voor sediment en oppervlaktewater af te leiden t.b.v. de normstelling (Van den Berg en Zwolsman, 2000) die in het algemeen leidt tot nog lagere waarden.

Het begrip ‘relatief onbelaste gebieden’ is een begrip dat niet nader gedefinieerd is in de beleidsnotities. Net als Edelman gaan we in eerste instantie uit van waarnemingen afkomstig van grondwater onder natuurgebieden. Voor klei- en veengebieden wordt wel gebruik gemaakt van gegevens afkomstig van landbouwlocaties, door het ontbreken van voldoende gegevens afkomstig van natuur. Verder zijn de gegevens beperkt tot die afkomstig uit noord Nederland, vanwege de bekende hoge depositieniveaus van sporenmetalen en verzurende stoffen in zuid Nederland. De gegevens afkomstig van landbouwlocaties in noord Nederland of van natuurerreinen en landbouwlocaties uit zuid Nederland zijn alleen dan meegenomen als de concentraties in het grondwater niet duidelijk verschillen van of lager waren dan die onder natuur in noord Nederland.

Het eventueel meenemen van landbouwlocaties voor het bepalen van semi-natuurlijke achtergrondconcentraties in grondwater is o.i. verantwoord. Het feit dat landbouwgronden een hogere belasting van de bodem met sporenmetalen kennen dan natuurerreinen, wil nog niet zeggen dat er ook een hogere belasting is van het grondwater. Met name omdat landbouwgronden bekalkt worden, en hiermee de mobiliteit van vele sporenmetalen wordt verlaagd. Het spreekt vanzelf dat voor het bepalen van semi-natuurlijke achtergrondgehalten in de bodem (vaste fase), het meenemen van natuurerreinen minder vanzelfsprekend is.

Het kritisch omgaan met gegevens uit zuid Nederland is ook in lijn met de benadering van Edelman (1983). Edelman stelt dat door diffuse verontreiniging bij monsters uit natuurerreinen niet gesproken kan worden van natuurlijke gehalten, maar ook vindt hij dat bij lokale verontreinigingen door zinksmelterijen en intensief bespoten leliecultures evenmin gesproken kan worden van achtergrondgehalten in monsters van natuurerreinen.

De afgeleide semi-natuurlijke achtergrondconcentraties die in dit rapport worden gepresenteerd, kunnen gebruikt worden om te bezien of sprake is een lokale verontreiniging of een verontreiniging door een puntbron.

Voor zuid Nederland zijn aanvullend ook zogenoemde regionale achtergrondconcentraties afgeleid. Hiermee kunnen gemeten sporenmetaalconcentraties in het grondwater onder locaties in zuid Nederland die mogelijk verontreinigd zijn door puntbronnen getoetst worden.

De hier afgeleide achtergrondconcentraties zijn geen natuurlijke achtergrondconcentraties en kunnen ook niet als zodanig gebruikt worden. Ze mogen dus niet gebruikt worden voor het bepalen van de streefwaarde met behulp van de toegevoegd risicomethode. Als schatting voor de natuurlijke achtergrondconcentraties zijn de mediane concentraties vermeld.

#### Specificeren van onzekerheden in het bepalen van de achtergrondconcentratie

De waarde voor de achtergrondconcentratie die gebruikt wordt voor het bepalen van de streefwaarde is meestal de 90-percentielwaarde (De Bruijn en Denneman, 1992). Dit geeft een soort maximaal te verwachten achtergrondconcentratie weer in relatief onbelaste gebieden (Van den Hoop, 1995). Alleen in de circulaire (VROM, 2000) lijkt voor bodem en sediment voor de beoordeling van locaties een hoger percentage gebruikt te worden van 95% (zie *Tekstblok 4*, 4de alinea). Dit hogere percentage is gekozen omdat bij het toetsen van meerdere stoffen de kans op de toevallige overschrijding van de streefwaarde door één stof groter wordt (Bronswijk, mondelinge mededeling).

In deze studie gaan we er vanuit dat de achtergrondconcentratie die concentratie is waarvoor geldt dat minstens 90% van de locaties in relatief onbelaste gebieden, een gemiddelde concentratie heeft die lager is dan deze concentratie.

Een nieuw aspect in het afleiden van de achtergrondconcentratie in deze studie ten opzichte van eerdere studies is dat er expliciet rekening wordt gehouden met onzekerheid als gevolg van beperkingen in de beschikbaarheid van gegevens. Omdat er over het algemeen slechts een beperkt aantal meetgegevens beschikbaar is voor het afleiden van de achtergrondconcentratie, is er sprake van een onzekerheid in deze afgeleide waarde (de 90-percentiel). Doordat er verschillen zijn in de beschikbaarheid van gegevens tussen sporenmetalen, zijn er ook verschillen in de onzekerheid van de 90-percentielwaarde. Deze onzekerheid kunnen we kwantificeren. Door nu de 90%-bovengrens voor de 90-percentielwaarde als achtergrondconcentratie te hanteren, weten we vrijwel zeker dat 90% van alle locaties in relatief onbelaste gebieden in Nederland een concentratie heeft die lager is dan de op deze wijze afgeleide achtergrondconcentratie.

#### Onderscheiden bodemtype, bodemgebruikvormen en diepten van het grondwater

De onderscheiden bodemtypen zijn zeeklei, rivierklei, (laag) veen en zand. Bij bodemgebruik is onderscheid gemaakt tussen landbouw en natuur. De onderscheiden diepteniveaus van het grondwater zijn:

1. Bovenste grondwater, de bovenste meter van het grondwater voorkomend binnen 5 meter beneden maaiveld (m -mv);
2. Ondiepe grondwater, het grondwater tussen 5 en 15 m -mv (ca. 10 m -mv);
3. Middeldiepe grondwater, het grondwater tussen 15 en 30 m -mv (ca. 25 m -mv).

In de studie is nagegaan in hoeverre het zinvol is aparte achtergrondconcentraties af te leiden voor de verschillende bodemtypen en diepteniveaus. Hierbij is gekeken in hoeverre de waarnemingen uit noord of zuid Nederland en afkomstig van landbouw of natuur als relatief onbelast kunnen worden beschouwd.

#### Uitsluiten van gegevens in analyse

Bij de analyses van de gegevens uit het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn de waarnemingen van het bodemgebruik 'overig', waaronder de categorieën stedelijke en slib, op voorhand niet meegenomen in de analyse. Reden hiervoor is dat deze waarnemingen o.i. verdacht zijn. Voor het bovenste grondwater zijn voor deze categorieën geen gegevens beschikbaar. Ook voor de waarnemingen uit het rivierkleigebied geldt dat deze als verdacht beschouwd zijn. Dit omdat door oeverinfiltratie mogelijk vreemd water wordt bemonsterd in het meetnet. Wel is met een aanvullende analyse bekeken in hoeverre de waarnemingen onder rivierklei afwijken van die onder de andere bodemtypen.

#### Meeteenheid

Bij de interpretatie van de resultaten in hoofdstuk 3 is verder het volgende van belang. Voor het bovenste grondwater beschikken we alleen over locatiegemiddelde concentraties. Dit zijn gemiddelde waarden van 16 – 48 boringen over een dieptetraject van 1 meter op een landbouwbedrijf, bosopstand, of natuurerrein (bos en of heideveld in een 500 bij 500 m hok). Het betreft in het algemeen per locatie een gemiddelde voor één jaar. De resultaten voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn wel 'punt' waarnemingen. Het dieptetraject per waarneming is 2 meter. Er is in deze studie vooraf gekozen vooraf uitschieters per put te

elimineren door voor elke putfiltercombinatie, dus voor zowel het ondiepe als middeldiepe grondwater, de mediane concentratie te nemen uit de periode 1990-1996, zie voor meer detail hoofdstuk 2.

## 1.7 Opbouw van het rapport

De aanpak van het onderzoek en de gebruikte informatiebronnen staan beschreven in hoofdstuk 2. In hoofdstuk 3 zijn per sporenmetaal de resultaten van de analyses besproken en conclusies getrokken m.b.t. de achtergrondconcentratie in het grondwater. Voor zover er voldoende gegevens zijn, is daarbij de volgorde aangehouden. Eerst zijn de gemeten concentraties gepresenteerd en is aangegeven of er verschillen zijn in sporenmetaalconcentraties in grondwater tussen bodemtypen en bodemgebruik. Hierbij zijn eerst de resultaten voor het bovenste grondwater gepresenteerd en daarna die voor het ondiepe en middeldiepe grondwater. Daarna is bediscussieerd welke waarnemingen als onverdacht kunnen worden beschouwd en in hoeverre volstaan kan worden met één achtergrondconcentratie voor al het grondwater. Elke paragraaf wordt beëindigd met conclusies en een overzicht van de achtergrondconcentraties. Tot slot zijn in hoofdstuk 4 de algemene conclusies gegeven, alsook overzichten van de in deze studie afgeleiden natuurlijke, semi-natuurlijke en regionale achtergrondconcentraties voor de onderzochte sporenmetalen.



## 2. Methode en materialen

### 2.1 Gegevensbronnen

#### 2.1.1 Algemeen

Voor deze studie is zoveel als mogelijk gebruik gemaakt van RIVM-meetnetgegevens. Daarnaast is de literatuur gebruikt om deze meetgegevens en de interpretatie te verifiëren.

Er zijn drie groepen van sporenmetalen te onderscheiden naar de mate van de beschikbaarheid van gegevens uit de reguliere RIVM-meetnetten:

1. Veel gemeten sporenmetalen, dit zijn: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn.
2. De sporadisch gemeten sporenmetalen, dit zijn: Be, Co, Hg, Mo, Sb, Se en V.
3. De niet-landelijk gemeten sporenmetalen, dit zijn: Sn en Tl.

Voor het afleiden van de achtergrondconcentraties voor de verschillende groepen van sporenmetalen kon daarom niet voor elke groep dezelfde systematiek worden gebruikt. Hierop zal in de volgende paragraaf worden teruggekomen.

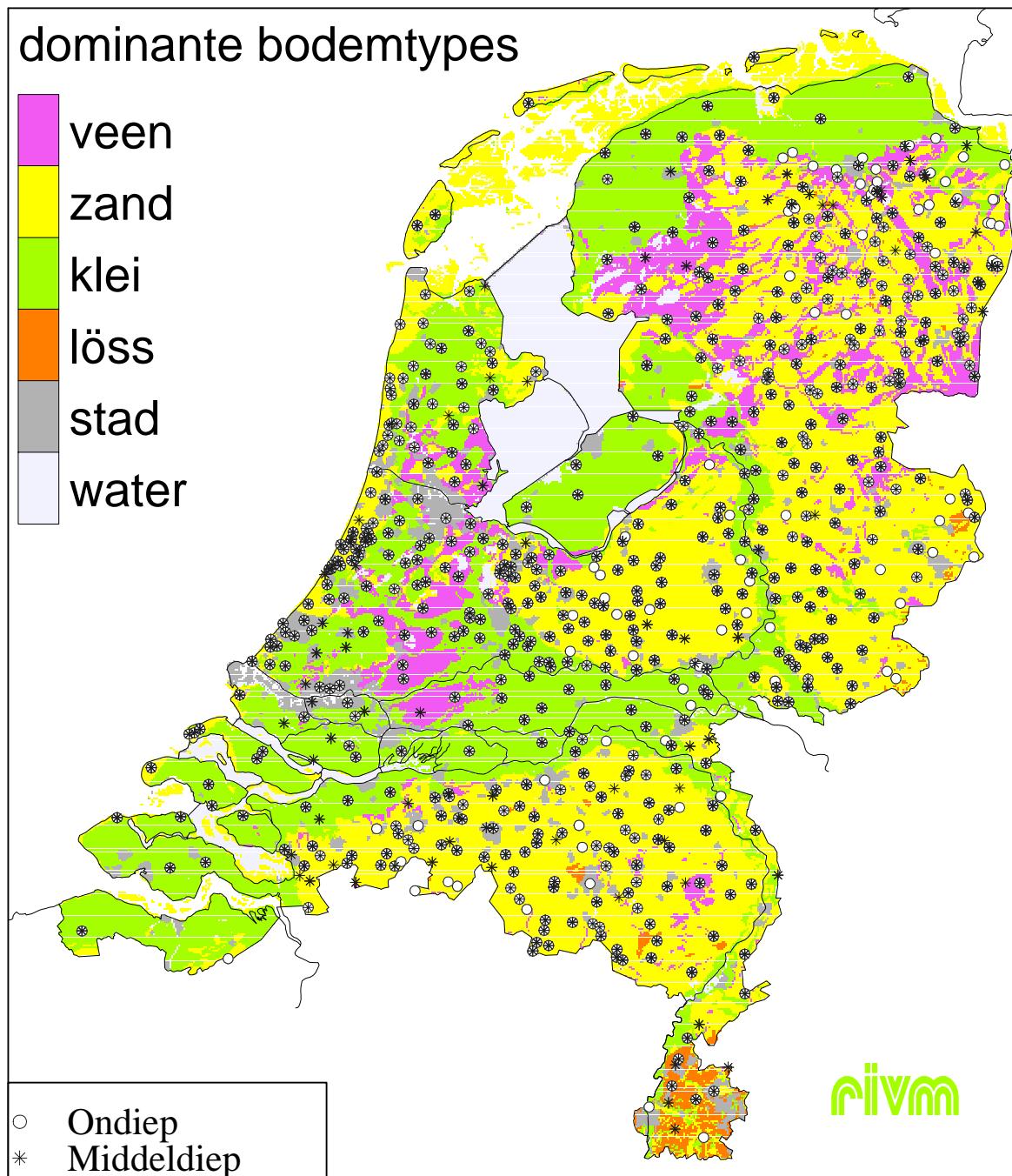
De reguliere RIVM-meetnetten zijn:

1. Het Landelijk Grondwatermeetnet (LMG), operationeel sinds 1981 (zie §2.1.2). Vanaf 1984 worden sporenmetalen gemeten.
2. Het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM), operationeel sinds 1992 (zie §2.1.3). In 1993 zijn voor het eerst sporenmetalen gemeten. Vanaf 1997 zijn sporenmetalen standaard in analysepakket.
3. Het Trendmeetnet Verzuring (TMZ), eerste rond in 1989/1990 en vanaf de tweede ronde in 2000/2001 jaarlijks (zie §2.1.3).
4. Het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (LMB), operationeel sinds 1993 (zie §2.1.4). Alleen in eerste ronde 1993-1997 is grondwater bemonsterd.

Naast de reguliere meetnetten zijn er ook incidentele metingen. Hierop wordt in §2.1.5 ingegaan. Tot slot worden een aantal belangrijke bronnen uit de literatuur kort besproken, zie §2.1.6.

## 2.1.2 Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Het LMG monitort de kwaliteit van het grondwater in Nederland dieper dan 5 m beneden maaiveld (-mv). Er zijn circa 370 locaties waar het grondwater jaarlijks bemonsterd wordt (Van Duijvenbooden, 1987; Van Duijvenbooden et al., 1985); zie *Figuur 1*.



*Figuur 1:* LMG-putten bemonsterd in de periode 1990-1996, locaties waar filter 1 (ondiep, ca. 10 m) en filter 3 (middeldiep, ca. 25 m) bemonsterd zijn, zijn apart aangegeven

Op elke locatie wordt op 1-3 dieptes grondwater bemonsterd. In dit rapport is onderscheid gemaakt tussen het ondiepe grondwater en het middeldiepe grondwater. Het ondiepe grondwater is grondwater dat voorkomt tussen 5 en 15 m -mv (filter 1). Het middeldiepe grondwater is het grondwater dat voorkomt op een diepte groter dan 15 m -mv (filters 3). De filterlengte is 2,0 m. De gemiddelde diepte van plaatsing van de eerste filters ca.10 m -mv (8-10 -mv). De gemiddelde diepte van de derde filter is ca. 25 m (23-25 m -mv). Het tweede filter is een reserve filter en bevindt zich in principe tussen 12 en 14 m -mv (Van Duijvenbooden, 1987).

Sinds 1981 is het meetnet compleet en sinds 1984 worden de grondwatermonsters geanalyseerd op de sporenmetalen: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn. Vanaf 1990 wordt bemonsterd met een andere standaardprocedure. De grondwatermonster worden gefiltreerd over een 0,45 µm filter, aangezuurd met HNO<sub>3</sub> supra-pur en koel en donker bewaard tot analyse. Voor dit onderzoek zijn de gegevens gebruikt van de periode 1990-1996. In *Tabel 5* zijn de detectiegrenzen gegeven.

*Tabel 5: Detectiegrenzen in LMG-onderzoek 1990-1996; concentraties in µg l<sup>-1</sup>.*

Stof	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Laagste	0,07	0,69	0,01	0,26	0,63	0,59	0,02	6,54
Hoogste	0,15	2,75	0,11	0,70	0,70	0,88	2,1	6,54

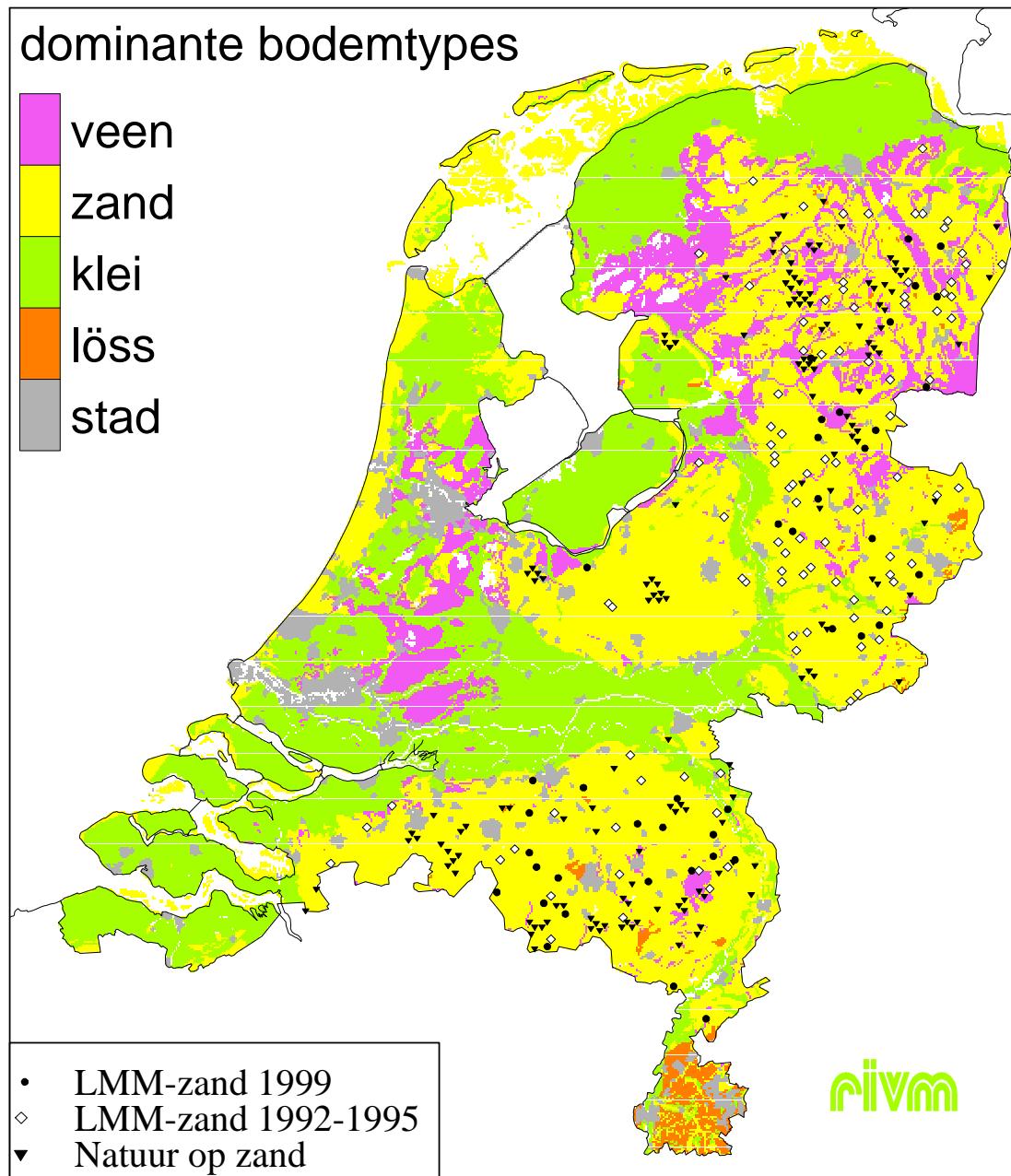
In 1982 en 1996 zijn incidenteel metingen uitgevoerd. In 1982 is door ECN éénmalig de concentratie bepaald van o.a. de sporenmetalen Co, Hg, Mo, Sb, Se en V. Hiervoor zijn 72 grondwatermonsters geanalyseerd. De monsters zijn behandeld conform de LMG-monsters vanaf 1990 (Van der Sloot et al., 1983). In 1996 zijn 75 grondwatermonster geanalyseerd op Be en Se (Absil en Bronswijk, 1998). Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het onderzoek m.b.t. de interventiewaarde. Om deze reden zijn relatief hoge detectiegrenzen geaccepteerd.

*Tabel 6: Detectiegrenzen in LMG 1996 onderzoek en ECN-onderzoek 1982; concentraties in µg l<sup>-1</sup>.*

Stof	Be	Co	Hg	Mo	Sb	Se	V
LMG/ECN 1982	n.v.t.	< 0,008	< 0,002	< 0,11	< 0,02	< 0,005	<0,07
LMG 1996	<0,2	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 2	n.v.t.

### 2.1.3 Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid en Trendmeetnet Verzuring

Het LMM heeft tot doel de effecten van het (mest)beleid van de overheid om de kwaliteit van het bovenste grondwater in beeld te brengen (Fraters et al., 1997). Het LMM besteedt vooral aandacht aan de nutriënten stikstof en fosfaat.



Figuur 2: Locaties op zand bemonsterd in de periode 1989/’90 (natuur; Trendmeetnet Verzuring) en 1992-1995 en 1999 (landbouw; Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid).

In de zandgebieden zijn in de periode 1992-1995 zo'n 100 landbouwbedrijven jaarlijks bezocht (zie *Figuur 2*). Hierbij is steeds de bovenste meter van het grondwater bemonsterd. Sinds 1997 worden jaarlijks 40-60 bedrijven bezocht. De grondwatermonsters uit 1993 en 1995 zijn ook op sporenmetalen geanalyseerd. De aandacht ging vooral uit naar de landbouwgerelateerde metalen Cd, Cu en Zn. Sinds 1997 wordt standaard ook op Cr, en Ni geanalyseerd.

Per bedrijf zijn 48 punten bemonsterd. Alleen in 1995 zijn 16 putten per bedrijf gemaakt. Per punt wordt met een Edelmanboor een gat geboord tot ca. 0,8 m beneden de grondwaterspiegel. Hierin wordt een monsterlans ingebracht met een filter met een lengte van 0,50 m. Het water wordt met een slangenzpomp opgepompt. Eerst wordt minimaal 0,5 liter doorgespoeld. Als het monster genomen wordt, wordt dit direct in het veld gefiltreerd over een 0,45  $\mu\text{m}$  filter, aangezuurd met  $\text{HNO}_3$  supra-pur en koel en donker bewaard tot analyse.

In 1999 is aanvullend onderzoek gedaan naar elementafgifte en ~sorptie van bemonsteringsmaterialen en de houdbaarheid van geconserveerde monsters (Van der Velde-Koerts, 2000). Belangrijkste resultaat van het onderzoek was dat als de membraanfilters niet vooraf worden doorgespoeld, de aantoonbaarheidsgrens -als gevolg van afgifte- hoger is dan op basis van analyseaantoonbaarheidsgrens wordt verondersteld. Het probleem doet zich vooral voor als veel filters verwisselend moeten worden (4 per 100 ml). Dus als het opgepompte grondwater veel fijn (leimig) materiaal bevat. Onze inschatting is dat voor het afleiden van achtergrondconcentraties, waarbij we vooral kijken naar de hogere concentraties, de consequenties gering zijn. Nader onderzoek moet dit uitwijzen.

In de kleigebieden zijn in de periode 1992-1995 zo'n 20 landbouwbedrijven één- of meermalig bezocht. Hierbij is steeds het drainwater bemonsterd. In die periode zijn geen metaalanalyses uitgevoerd. Sinds 1997 wordt een groep van circa 30 en sinds 1998/'99 een groep van circa 60 landbouwbedrijven bezocht. De metaalgegevens waren echter nog niet beschikbaar voor dit onderzoek.

Tot nu is éénmalig, in 1989, een meting uitgevoerd naar de kwaliteit van het bovenste grondwater onder bos- en heidevelden in het kader van het Trendmeetnet Verzuring (TMV; Boumans en Beltman, 1991). Hiervoor zijn 156 locaties met bos en heidevelden bezocht en bemonsterd. De grondwatermonsters zijn ook geanalyseerd op de sporenmetalen As, Cd, Cr, Pb en Zn (Boumans en Fraters, 1993).

*Tabel 7: Detectiegrenzen in LMM-onderzoek 1989/'90 (bos en heidevelden) en 1993 en 1995 (landbouwbedrijven); concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Stof	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
TMV 1989/'90	0,11	0,02	0,52	n.a.	n.a.	0,04	6,5
LMM 1993	n.a.	0,05	n.a.	0,5	n.a.	n.a.	6,5
LMM 1995	n.a.	0,20	1,0	5,0	5,0	n.a.	6,5

In 1999 is éénmalig onderzoek gedaan naar sporenmetalen die vrijwel niet of niet eerder zijn gemeten in de bovenste meter van het grondwater, te weten antimoon, beryllium, kobalt,

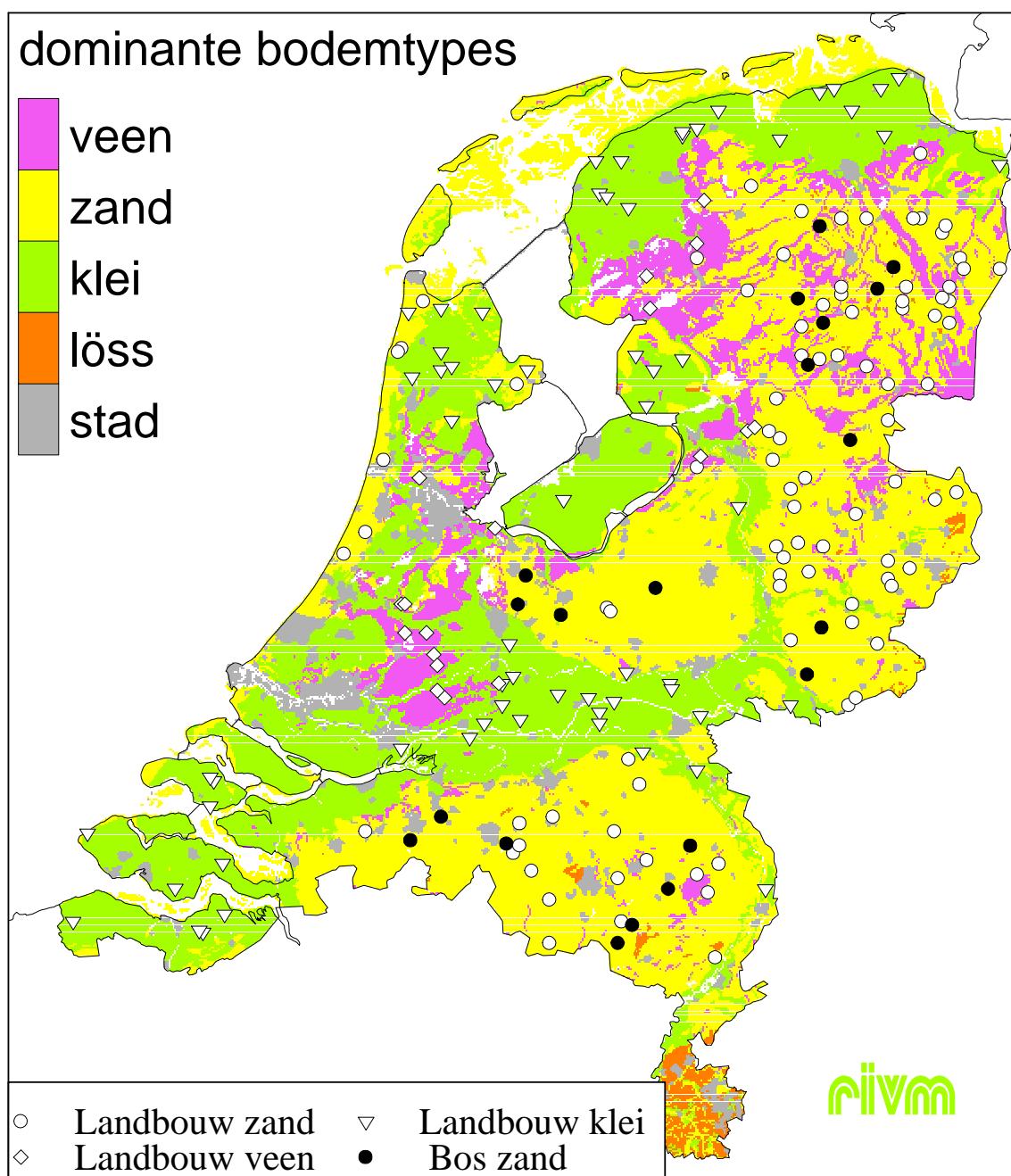
molybdeen, seleen, thallium, tin (semi-kwantitatief) en vanadium. Daarnaast zijn borium (semi-kwantitatief) en tellurium gemeten, maar die vallen buiten het kader van deze rapportage. Dit onderzoek is uitgevoerd op 63 landbouwbedrijven, waarvan 60 gelegen in de zandgebieden en 3 in de kleigebieden. De bemonsteringsmethoden waren de standaard methoden voor LMM (zand) en LMB (klei; zie §2.1.4). Wel is vooraf de monstervoorbehandeling onderzocht op contaminatie, adsorptie en houdbaarheid. Contaminatie en adsorptie waren verwaarloosbaar. Mogelijk traden verliezen op bij bewaren voor Mo, Se en of Sn van 0-50% (De Boer, 1999).

*Tabel 8: Detectiegrenzen in LMM-onderzoek 1999 (landbouwbedrijven); concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Stof	Be	Co	Mo	Sb	Se	Sn	Tl	V
Detectiegrens	0,2	0,3	0,4	0,2	1,5	0,1	0,2	0,3

## 2.1.4 Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit

Het LMB monitort de kwaliteit van de bodem. Daartoe zijn in de periode 1993-1997 10 combinaties van bedrijfstype - bodemtype bezocht van elk circa 20 landbouwbedrijven en boslocaties (Groot et al, 2000, 1998, 1997, 1996). Hierbij is zowel de bodem als de bovenste meter van het grondwater bemonsterd. In totaal zijn circa 170 landbouwbedrijven en 20 boslocaties bezocht (zie *Figuur 3*). Elk bedrijf of boslocatie is in de periode 1993-1997 één keer bezocht. Nog niet alle gegevens zijn gepubliceerd.



*Figuur 3: Locaties van het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (LMB) bemonsterd in de periode 1993-1997.*

Bij zandgronden is de bemonstering uitgevoerd conform de methode beschreven bij het LMM.

Bij de bemonstering van kleigronden zijn per bedrijf 16 putten gemaakt en bemonsterd. Bij elk bemonsteringpunt is met een Edelmanboor een gat geboord tot ca. 0,8 m beneden de grondwaterspiegel. Hierin is een monsterlans geplaatst met een filter met een lengte van 0,50 m. De lans is omstort met filtergrind tot 0,50 m boven het filter. Hierop zijn bentonietzwelkleikorrels gestort (ca. 0,25 m) en is het boorgat verder opgevuld met grondkluiten. Na het plaatsen van de lansen zijn de lansen schoongepompt. Na een week heeft de bemonstering plaatsgevonden. Het water is met een slangpomp opgepompt. Hierbij is eerst minimaal een halve liter water afgepompt voor bemonsteren. Het monster is direct in het veld gefiltreerd over een 0,45 µm filter, aangezuurd met HNO<sub>3</sub> supra-pur en koel en donker bewaard tot analyse. In het lab zijn per bedrijf de 16 individuele monsters willekeurig opgemengd tot 4 mengmonsters. Deze mengmonsters zijn geanalyseerd.

Bij de bemonstering van veengronden zijn per bedrijf 16 putten gemaakt en bemonsterd. Bij elk bemonsteringpunt is met een Edelmanboor of speciale veenboor een gat geboord tot aan de grondwaterspiegel en indien mogelijk verder. In het gat is een filterbuis geplaatst, zodanig dat de bovenkant van het filter op de diepte van de grondwaterspiegel zit. Onderaan de filterbuis zit een punt, zodat de buis het veen ingedrukt kan worden. De filterbuis heeft een filter met een lengte van 1,0 m. Onder dit filterstuk zit een voorraadvat met een lengte van 0,50 m. De filterbuis is ingebracht met behulp van een buitenbuis, om verstopping van het filter te verkomen. Na plaatsing is de buitenbuis verwijderd. De grond rondom de buis is aangedrukt, zodat geen water van boven het gat kan instromen. Na het plaatsen van de buizen zijn deze schoongepompt. Na 1 à 2 dagen heeft de bemonstering plaatsgevonden. Het water is met een filterlans en slangpomp opgepompt. Het monster is direct in het veld gefiltreerd over een 0,45 µm filter, aangezuurd met HNO<sub>3</sub> supra-pur en koel en donker bewaard tot analyse. In het lab zijn per bedrijf de 16 individuele monsters willekeurig opgemengd tot 4 mengmonsters. Deze mengmonsters zijn geanalyseerd.

De grondwatermonsters zijn geanalyseerd op de sporenmetalen: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn.

Op een beperkt aantal locaties (40 landbouwbedrijven op klei en 11 boslocaties) zijn in 1996 de grondwatermonsters geanalyseerd op Be en Se.

Tabel 9: *Detectiegrenzen in LMB-onderzoek 1993-1997; concentraties in µg l<sup>-1</sup>.*

Stof	As	Ba	Be	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn
Laagste dg	0,15	-	0,01	0,045	0,70	0,70	0,70	0,21	2	6,50
Hoogste dg	-	-	-	0,060	0,73	-	-	-	-	6,54

## 2.1.5 Incidentele metingen

In 1996 is een herhaling uitgevoerd van de bemonstering van het water van de Veluwse sprenzen (Meinardi, 1999; Meinardi et al., 1999). Dit was eerder gebeurd in 1986 (Meinardi, 1994). Het doel van dit Sprengen-onderzoek is het achterhalen van de kwaliteit van het middeldiepe grondwater onder de Veluwe. De monsters genomen in 1997 zijn ook geanalyseerd op 50 sporenmetaal, waaronder: As, Ba, Be, Cd, Cu, Cr, Co, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn en Zn (Meinardi, 1999). De concentraties van de sporenmetalen Hg, Tl en V zijn niet bepaald.

Meinardi geeft in zijn rapport 'basiswaarden'. Dit zijn de concentraties in het grondwater die verwacht mogen worden zonder invloed van recente atmosferische depositie, locale vervuiling of het in oplossing gaan van mineralen uit de bodem als gevolg van een verlaging van de zuurgraad (pH-waarde minder dan 6). In veel gevallen zijn de basiswaarden gelijk aan de mediane waarden van de concentraties in de monsters van het spregwater met een pH > 6.

## 2.1.6 De literatuurgegevens

De belangrijkste bron van gegevens over concentraties van de sporenmetalen Be, Tl en V in het Nederlandse grondwater is de studie van Stuyfzand (1991, 1992). Ook voor de andere minder frequent gemeten sporenmetalen Co, Hg, Mo, Sb, Se en Sn levert deze studie aanvullende informatie.

Voor controle doeleinde zijn eerdere overzichtpublicaties gebruikt. Dit betreft de studies van Van den Hoop uit 1995, van De Bruijn en Denneman uit 1992, en Van Beek en Stuyfzand uit 1991.

## 2.2 Afleiden van de achtergrondconcentratie

### 2.2.1 Algemeen

In §2.1 is aangegeven dat m.b.t. de mate van beschikbaarheid van de gegevens drie groepen van sporenmetalen onderscheiden zijn. De systematiek die gebruikt is voor het afleiden van de achtergrondconcentratie, is complexer en / of gedetailleerder voor de groep van sporenmetalen waarvoor veel gegevens beschikbaar zijn, dan voor de groep waarvoor nauwelijks gegevens beschikbaar zijn. Hierop zal in de volgende paragraaf in meer detail worden ingegaan.

Bij het afleiden van de achtergrondconcentratie is eerst nagegaan welke locaties als relatief onbelast konden worden gekenmerkt.

Bij de analyses van de gegevens uit het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn de waarnemingen van het bodemgebruik 'overig', waaronder de categorieën stedelijk en slijp, op voorhand niet meegenomen in de analyse, omdat deze waarnemingen o.i. verdacht zijn. Voor het bovenste grondwater zijn voor deze categorieën geen gegevens beschikbaar.

Ook de waarnemingen uit het rivierkleigebied zijn als verdacht beschouwd. Dit omdat door oeverinfiltratie mogelijk vreemd water wordt bemonsterd in het meetnet. Wel is met een aanvullende analyse bekeken in hoeverre de waarnemingen onder rivierklei afwijken van die onder de andere bodemtypen.

Daarnaast speelt een rol dat de landbouwlocaties, door de aanvoer van metalen, niet op voorhand als onverdacht kunnen worden beschouwd. Om die reden is er gekeken of er verschillen zijn in de sporenmetaalconcentraties in grondwater onder landbouw en onder natuur.

Verder is bekend dat in het zuiden van Nederland sprake is en is geweest van verhoogde atmosferische deposities, zowel m.b.t. verzurende en ver mestende stoffen als m.b.t. verhoogde atmosferische metaaldeposities. Dit laatste als gevolg van de (historische) metaalemissies door de zinkindustrie die daar gevestigd is (Pedroli en Van Wijk, 1988; Harmsen, 1977). Daarom is ook gekeken naar verschillen in concentraties van sporenmetalen tussen noord en zuid Nederland.

Het onderzoek naar de mogelijke verschillen tussen landbouw en natuur kon alleen worden uitgevoerd voor de zandgronden, want het areaal natuur op klei- en veengronden is te klein. Hierdoor is ook het aantal waarnemingen te gering om uitspraken te kunnen doen over verschillen tussen landbouw en natuur. De afweging of het verantwoord is om gegevens afkomstig van landbouwlocaties mee te nemen, is dus geheel gebaseerd op waarneming van de zandgronden.

Het onderscheid tussen noord en zuid Nederland is gemaakt op basis van het Amersfoortse coördinatensysteem. Waarnemingen beneden de (horizontale) 450-lijn zijn tot het zuiden gerekend. Dit komt ongeveer overeen met de waarnemingen in en beneden het gebied van de grote rivieren.

## 2.2.2 Afleiden AC in ondiep en middeldiep grondwater

Voor het afleiden van de achtergrondconcentratie van de sporenmetalen in ondiep (ca. 10 m -mv) en middeldiep (ca. 25 m -mv) grondwater zijn de volgende stappen genomen. Allereerst is een basisbestand gemaakt. Vervolgens is de invloed van een aantal bekende factoren onderzocht. Dit zijn bodemgebruik, regio, bodemtype en diepteniveau van bemonsteren. Op basis van deze analyse is per sporenmetaal een overzicht gemaakt van voorkomende concentraties per factor, voorzover er duidelijk verschillen waren in concentraties tussen de factoren. Daarna is gekeken in hoeverre de op deze wijze gegenereerde overzichten overeenkomen met eerdere gepubliceerde gegevens en consistent zijn met overzichten voor andere sporenmetalen. Tot slot is de achtergrondconcentratie gegeven, voorzover relevant per bodemtype en diepteniveau van bemonsteren.

Bovenstaande geldt voor die sporenmetalen waarvoor veel meetgegevens beschikbaar zijn, dit zijn arseen, barium, cadmium, chroom, koper, nikkel, lood en zink. Voor de sporenmetalen antimoon, beryllium, kobalt, kwik, molybdeen, tin, seleen, thallium en vanadium zijn slechts een beperkte hoeveelheid waarnemingen beschikbaar en hiervoor is daarom een iets afwijkende systematiek gehanteerd. Hierop wordt bij de besprekking van de systematiek teruggekomen.

De eerste en tweede stap, respectievelijk het maken van het basisbestand en de analyse, zijn hieronder in meer detail beschreven.

De eerste stap, het maken van het basisbestand, bestond uit het uitfilteren van uitschieters per LMG-filter door het berekenen van de mediane concentratie per LMG-filter. Een filter is een bemonsteringpunt dat gekenmerkt wordt door zowel de ligging binnen Nederland (de put) als door het diepteniveau. Per put zijn er 1-3 filters aanwezig. Voor het onderzoek zijn de

gegevens vanaf 1990 tot en met 1996 gebruikt (zie §2.1.2). De filter-mediane waarden zijn gebruikt voor de verdere analyses. Voor de sporenmetalen antimoon, beryllium, kobalt, kwik, molybdeen, tin, seleen, thallium en vanadium geldt dat slechts voor één meetjaar gegevens beschikbaar zijn. Hierdoor is het uitfilteren van uitschieters niet mogelijk.

De tweede stap, de analyse van de invloed van de factoren bodemgebruik (landbouw en natuur), regio (noord en zuid), bodemtype (zand, zeeklei, rivierklei en veen) en diepte van het grondwater (ondiep en middeldiep), is op twee manieren uitgevoerd:

1. Vergelijking van de 90-percentielwaarden tussen paren van combinaties van bodemgebruik, regio, bodemtype en diepteniveau van bemonsteren
2. Vergelijking van de mate van overschrijding van de generieke 90-percentielwaarde per combinatie van bodemgebruik, regio, bodemtype en diepteniveau van bemonsteren.

#### Ad. 1: Vergelijking van de individuele 90-percentielwaarden per combinatie paar

De vergelijking van de 90-percentielwaarden van de afzonderlijke combinaties is als volgt uitgevoerd. Eerst is voor elke combinatie van bodemgebruik, regio, bodemtype en diepteniveau van bemonsteren de 90-percentielwaarde berekend en het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentielwaarde geschat. De methode die hiervoor gebruikt is, staat beschreven in *Bijlage 2*. Vervolgens is gekeken of het verschil in 90-percentielwaarde tussen twee combinaties significant is. Indien er geen overlap is in de 90%-betrouwbaarheidintervallen van de 90-percentielwaarden van de twee beschouwde combinaties, is het verschil zeer duidelijk genoemd. Als er wel overlap is van de 90%-betrouwbaarheidsintervallen, maar beide 90-percentielwaarden buiten het 90%-betrouwbaarheidsinterval vallen van de ander, dan is het verschil als duidelijk betiteld. In de andere gevallen, geen of één van de 90-percentielwaarden ligt buiten het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentielwaarde van de ander, dan is gesteld dat er respectievelijk geen of geen duidelijke verschillen zijn tussen 90-percentielwaarden.

#### Ad. 2: Vergelijking van de mate van overschrijding van de generieke 90-percentielwaarde

Eerst is de 90-percentielwaarde berekend voor alle beschikbare mediane (filter-)waarnemingen. Vervolgens is per combinatie (bodemgebruik, bodemtype, regio en diepteniveau van bemonsteren) het aantal waarnemingen bepaald dat een concentratie heeft hoger dan deze generieke 90-percentielwaarde. Tot slot is een model gefit m.b.t. de genoemde factoren bodemgebruik, bodemtype, regio en diepteniveau van bemonsteren en is nagegaan of deze factoren een significante bijdrage leveren aan de verklaring van de overschrijding van de generieke 90-percentielwaarde.

Voor de sporenmetalen antimoon, beryllium, kobalt, kwik, molybdeen, tin, seleen, thallium en vanadium zijn zoals gemeld slechts een beperkt aantal waarnemingen beschikbaar. Van de in totaal ca. 75 filter-waarnemingen zijn er van 48 het bodemgebruik en bodemtype bekend. Vanwege deze beperking is eerst de regressie-analyse uitgevoerd, zoals hierboven bij de tweede methode is beschreven. Afhankelijk van de uitkomst van deze analyse is al dan niet een vervolg stap uitgevoerd. Indien de regressie-analyse geen aanleiding gaf tot het maken van onderscheid tussen bodemtype, bodemgebruik, filterdiepte en / of regio dan is alleen de algemene 90-percentielwaarde en het betrouwbaarheidsinterval hiervan berekend. Indien de regressie-analyse aanleiding gaf tot het onderscheiden van bepaalde combinaties, dan is voor elk van de relevante combinaties de 90-percentielwaarde en het betrouwbaarheidsinterval berekend.

### 2.2.3 Afleiden AC in bovenste grondwater

Het afleiden van de achtergrondconcentratie van de sporenmetalen in het bovenste grondwater kan niet op dezelfde wijze gebeuren als voor het ondiepe en middeldiepe grondwater, dit komt doordat er geen landsdekkend meetnet is voor het bovenste grondwater dat met eenzelfde intensiteit en frequentie bemonsterd wordt als voor het diepere grondwater (zie § 2.1).

Per gegevensset is een 90-percentielwaarde met betrouwbaarheidsinterval geschat, conform *Bijlage 2*. Hierbij is zoveel mogelijk gekeken naar verschillen tussen bodemgebruik, bodemtype en regio. Hierbij is gekeken in hoeverre grondwater onder landbouw en het grondwater in zuid Nederland als relatief onbelast beschouwd mogen worden.

Daarna zijn de gegevens vergeleken met eerder gepubliceerde gegevens en is tenslotte op basis van deze gegevens een achtergrondconcentratie afgeleid, voorzover relevant per bodemtype.

## 3. Resultaten en discussie

### 3.1 Algemeen

In dit hoofdstuk zijn per sporenmetaal de resultaten van de analyses besproken en conclusies getrokken m.b.t. de achtergrondconcentratie in het grondwater. Voor zover er voldoende gegevens zijn, is daarbij de volgorde aangehouden. Eerst zijn de gemeten concentraties gepresenteerd en is aangegeven of er verschillen zijn in sporenmetaalconcentraties in grondwater tussen bodemtypen en bodemgebruik. Hierbij zijn eerst de resultaten voor het bovenste grondwater gepresenteerd en daarna die voor het ondiepe en middeldiepe grondwater. Daarna is bediscussieerd welke waarnemingen als onverdacht kunnen worden beschouwd en in hoeverre volstaan kan worden met één achtergrondconcentratie voor al het grondwater. Elke paragraaf wordt beëindigd met conclusies en een overzicht van de achtergrondconcentraties.

De term achtergrondconcentratie wordt gebruikt voor de semi-natuurlijke achtergrondconcentratie (zie Tekstblok 1).

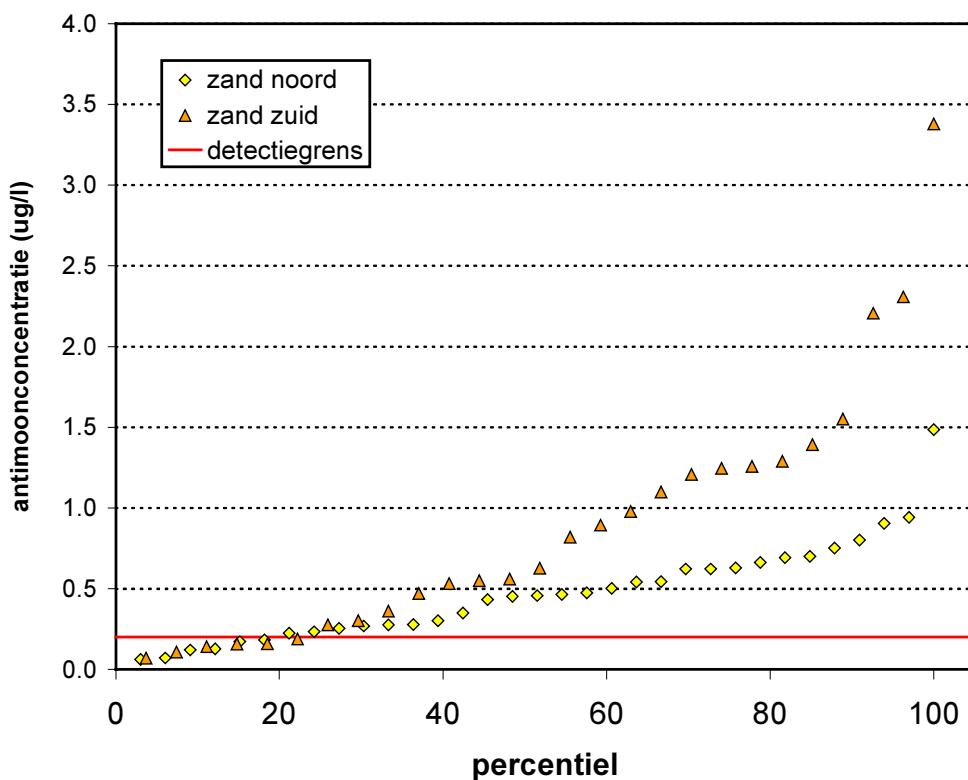
### 3.2 Antimoon (Sb)

#### 3.2.1 Antimoon in grondwater

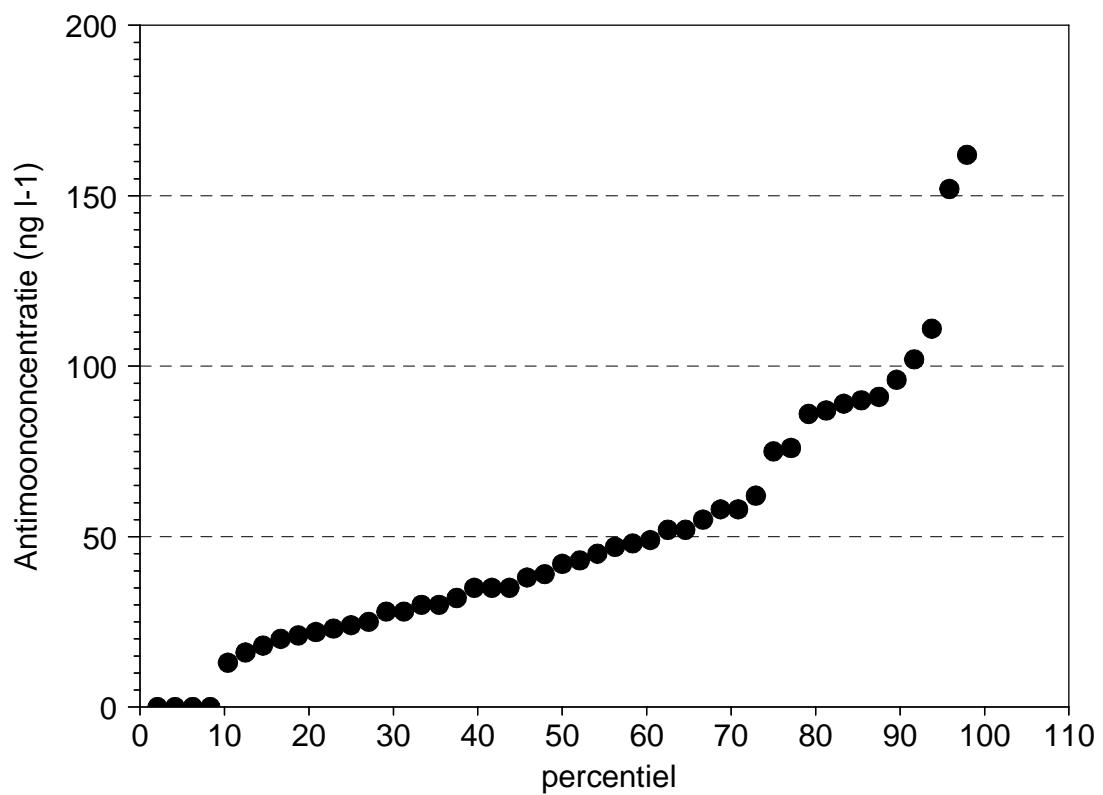
Voor antimoon zijn voor het bovenste grondwater alleen gegevens beschikbaar vanuit het verkennend onderzoek op 60 landbouwbedrijven uit het LMM in de zandgebieden en 3 in de kleigebieden bemonsterd in 1999, zie *Figuur 4* en *Tabel 10*.

De antimoonconcentratie in het bovenste grondwater onder landbouw op zand in noord Nederland is duidelijk lager dan in zuid Nederland. De waarneming op drie bedrijven in de kleigebieden waren alle beneden de detectiegrens waarde van  $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ .

Voor het ondiepe en middeldiepe grondwater is een set gegevens beschikbaar van een éénmalig analyse uit 1982 van grondwatermonsters uit LMG-putten waarvoor voor 48 monsters het bodemtype en bodemgebruik bekend zijn. De analyse van deze gegevens gaf geen indicatie voor het maken van onderscheid tussen bodemtype en of bodemgebruik, regio of filterdiepte. In *Figuur 5* zijn alle waarnemingen uitgezet. In *Tabel 10* zijn de karakteristieken gegeven.



Figuur 4: Antimoen in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven in de zandgebieden in 1999, weergegeven voor noord en zuid Nederland.



Figuur 5: Antimoen in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1982). Één waarneming met een concentratie  $>200 \text{ ng l}^{-1}$  is niet weergegeven.

Omdat er geen reden is onderscheid te maken op basis van bodemtype of bodemgebruik is alleen de 90-percentielwaarde en het betrouwbaarheidsinterval bepaald van alle waarnemingen gezamenlijk. De berekende 90-percentielwaarde is  $0,096 \mu\text{g l}^{-1}$ , zie *Tabel 10*. Deze waarde wijkt iets af van de door De Bruijn en Denneman (1992) berekende 90-percentielwaarde van  $0,091 \mu\text{g l}^{-1}$ .

*Tabel 10: Antimoon in het grondwater concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte	Regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg <sup>3</sup>
Bovenste	Zand + Klei (63)	1,3 (1,1-2,2)	0,47 (0,35-0,62)	20
Bovenste	Zand-noord (33)	0,75 (0,69-1,5) <sup>4</sup>	0,45 (0,28-0,54)	17
Bovenste	Zand-zuid (27)	1,6 (1,3-3,4) <sup>4</sup>	0,56 (0,36-1,2)	15
Ondiep en middeldiep	Alle (48)	0,096 (0,089-0,162)	0,042 ( 0,032-0,052 )	8

1 Tussen ( ) respectievelijk aantal bedrijven en put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Detectiegrens bovenste grondwater =  $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$  die voor het ondiepe en middeldiepe  $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ .

4 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2

### 3.2.2 Achtergrondconcentratie antimoon in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,001 - 0,1 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $0,028-1,4 \mu\text{g l}^{-1}$ . Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor antimoon  $0,10 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 11* zijn de trajecten van antimoonconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 11: Antimoon in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
0,005-0,052	0,005-0,052	< 0,50	< 1,0	< 0,001-0,022	< 0,50	< 1,0-1,4	

Meinardi (1999) geeft voor antimoon in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,02 \pm 0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Hij vindt geen relatie met pH. Van Beek (1991) berekent een gemiddelde antimoonconcentratie van  $2,5 \mu\text{g l}^{-1}$  in het grondwater onder bos op basis van atmosferische antimoondepositie ( $1,9 \text{ g ha}^{-1}$ ), invang (factor 2) en grondwateraanvulling ( $150 \text{ mm jaar}^{-1}$ ).

De gevonden antimoonconcentraties in het bovenste grondwater onder landbouw op zand zijn van hetzelfde niveau als gerapporteerd door Stuyfzand voor landbouw - maïs (zie *Tabel 11*). De concentraties zijn echter veel hoger dan de range die Meinardi geeft.

Door gebrek aan gegevens is het onmogelijk om na te gaan of er een invloed is van landbouw op de antimoonconcentratie, en of er grote verschillen zijn tussen bodemtypen. De beperkte gegevens voor de kleibedrijven lijken een aanwijzing dat de antimoonconcentraties in het bovenste grondwater onder klei- en mogelijk veengronden lager zullen zijn dan onder zandgronden.

Antimoon in grondwater vertoont enerzijds eenzelfde beeld als beryllium (§3.5), cadmium (§3.6), kobalt (§3.8), nikkel (§3.13) en zink (§3.18), hogere concentraties in zuid Nederland dan in noord Nederland en (mogelijk) een lagere concentratie bij kleigronden dan bij zandgronden. Anderzijds zijn verschillen tussen noord en zuid Nederland ook bij arseen (§3.3) en in mindere mate bij molybdeen (§3.12) waargenomen. Bij arseen en molybdeen zijn de concentraties onder klei- en veen niet lager dan onder zand.

Onze conclusie is dat voor antimoon in de bovenste meter van het grondwater niet dezelfde achtergrondconcentratie kan worden gehanteerd als voor het grondwater op grotere diepte (zie *Tabel 10*). Op basis van de overeenkomst in chemie met arseen, molybdeen, seleen en vanadium, zie §1.5, wordt voorgesteld om net als bij deze metalen alle waarnemingen in beschouwing te nemen. Er zijn vooralsnog onvoldoende redenen om voor het bovenste grondwater in de klei- en veengebieden een andere achtergrondconcentratie aan te houden dan voor het grondwater onder zand.

*Tabel 12 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor antimoon in grondwater in Nederland. Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
alle	2,2	0,16	0,16

1 Bovengrens van 90p-waarde

De achtergrondconcentratie voor antimoon voor het bovenste grondwater van  $2,2 \mu\text{g l}^{-1}$  en die voor het ondiepe en middeldiepe grondwater van  $0,16 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn hoger dan de in de INS voorgestelde waarde van  $0,09 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit hangt samen met het feit dat nu explicet rekening wordt gehouden met diepteniveau van meten en de onzekerheid in de berekende 90-percentielwaarde. De hier gegeven achtergrondconcentraties zijn duidelijk lager dan de interventiewaarde van  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000).

### 3.3 Arseen (As)

#### 3.3.1 Arseen in grondwater

**3.3.1.1 Arseen in het bovenste grondwater**

In *Figuur 6* zijn de arseenconcentraties in het bovenste grondwater onder bos en heidevelden uitgezet voor noord en zuid Nederland (1989/’90). De arseenconcentratie in zuid Nederland is hoger dan in noord Nederland. Ook de 90-percentielwaarden voor zuid Nederland zijn duidelijke hoger dan voor noord Nederland (zie *Tabel 13*).

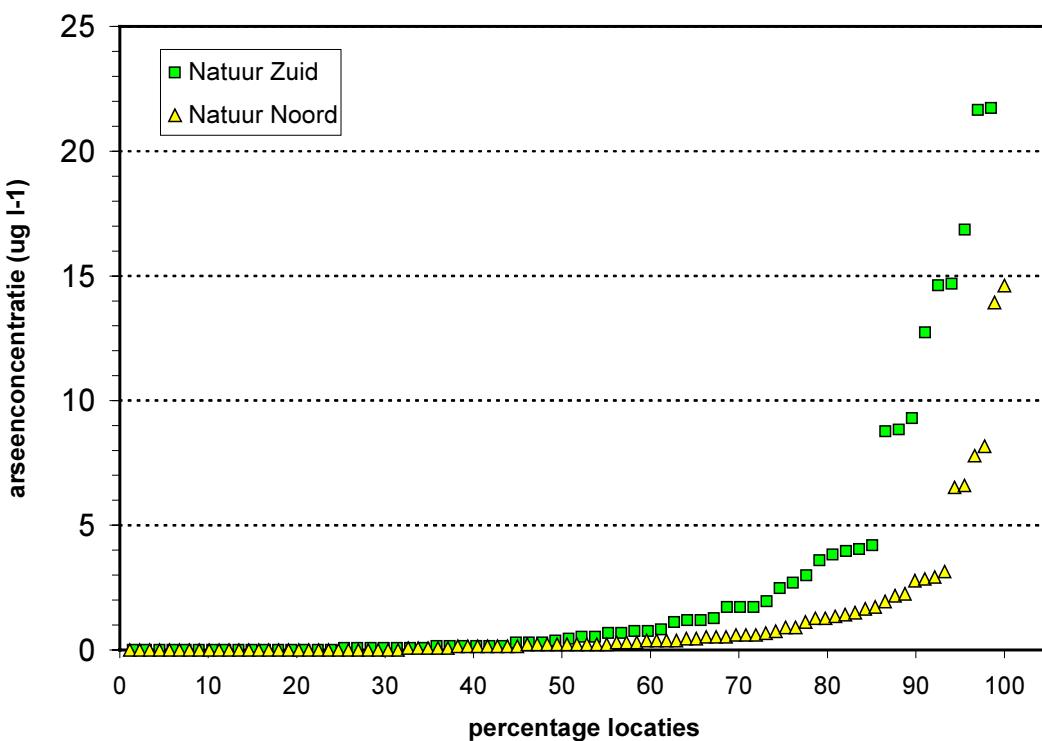
*Tabel 13: Arseen in het bovenste grondwater onder natuur op zand.  
Bemonstering 1989/'90 ; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	%<0,11 $\mu\text{g l}^{-1}$
Nederland (156)	4,2 (3,0-9,3)	0,22 (0,14-0,46)	36
Zuid (67)	9,3 (4,0-22)	0,37 (0,15-0,82)	34
Noord (89)	2,8 (1,6-6,5)	0,22 (0,15-0,37)	37

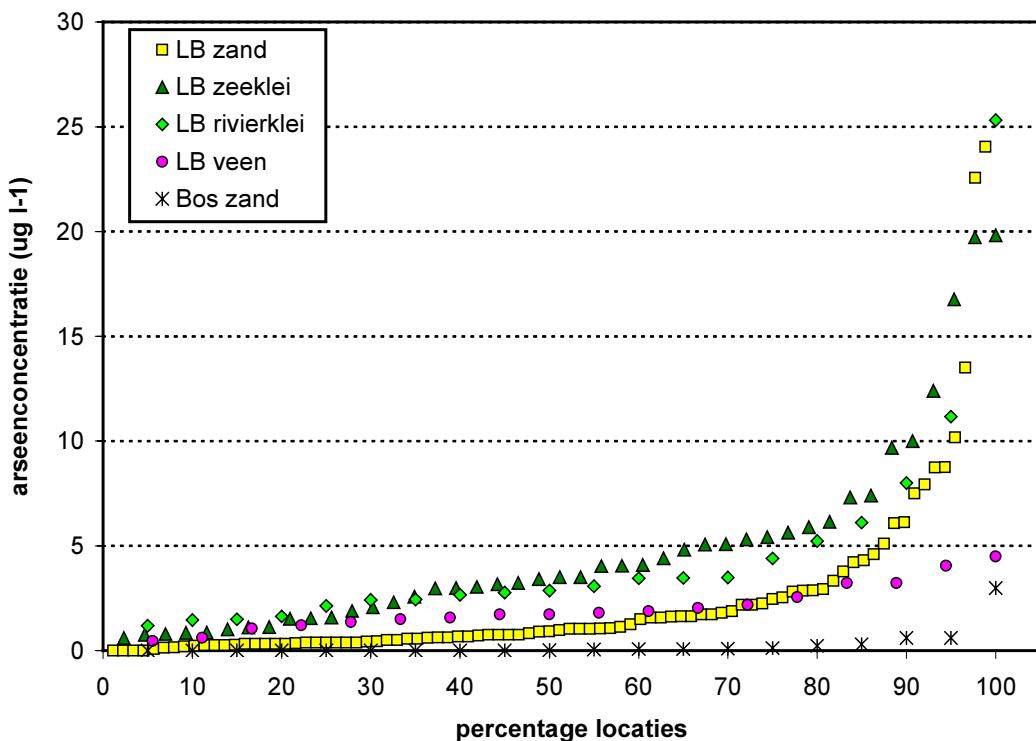
1 Tussen ( ) het aantal locaties.

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

De arseenconcentratie in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven bemonsterd in de periode 1993-1997 is duidelijk hoger dan die onder boslocaties bemonsterd in dezelfde periode (zie *Figuur 7*). Vergelijken we de arseenconcentraties onder landbouw op zand (*Tabel 14*) met die onder natuur op zand uit 1989/'90 (*Tabel 13*), dan zijn deze niet duidelijk hoger. De arseenconcentraties onder bos op zand uit het LMB-onderzoek zijn laag, ook vergeleken met eerder onderzoek onder natuur (zie *Tabel 13*).



*Figuur 6: Arseen in bovenste grondwater onder bos en heidevelden op zand voor noord en zuid Nederland (1989/'90). Één waarneming uit zuid Nederland met een concentratie >25  $\mu\text{g l}^{-1}$  is niet weergegeven.*



*Figuur 7: Arseen in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997).*

De arseenconcentraties onder landbouwbedrijven op veen en zand zijn lager dan die onder zee- en rivierklei. Alleen landbouw op veen heeft een duidelijk lagere 90-percentielwaarde dan de overige (zie *Tabel 14*).

*Tabel 14: Arseen in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos op zand. LMB 1993-1997; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	%<0,15 $\mu\text{g l}^{-1}$
Alle (189)	7,3 (5,4-10)	1,6 (1,2-1,9)	9
LB Alle (169)	7,5 (5,9-10)	1,7 (1,6-2,3)	5
LB zand (88)	6,1 (4,2-14)	0,92 (0,67-1,5)	10
LB zeeklei (43)	9,7 (6,1-20)	3,4 (3,0-4,8)	1
LB rivierklei (20)	6,1 (5,2-25) <sup>3</sup>	2,9 (2,4-4,4)	1
LB veen (18)	3,2 (2,6-4,5) <sup>3</sup>	1,7 (1,5-2,2)	0
Bos zand (20)	0,30 (0,22-3,0) <sup>3</sup>	<0,15 (<0,15)	75

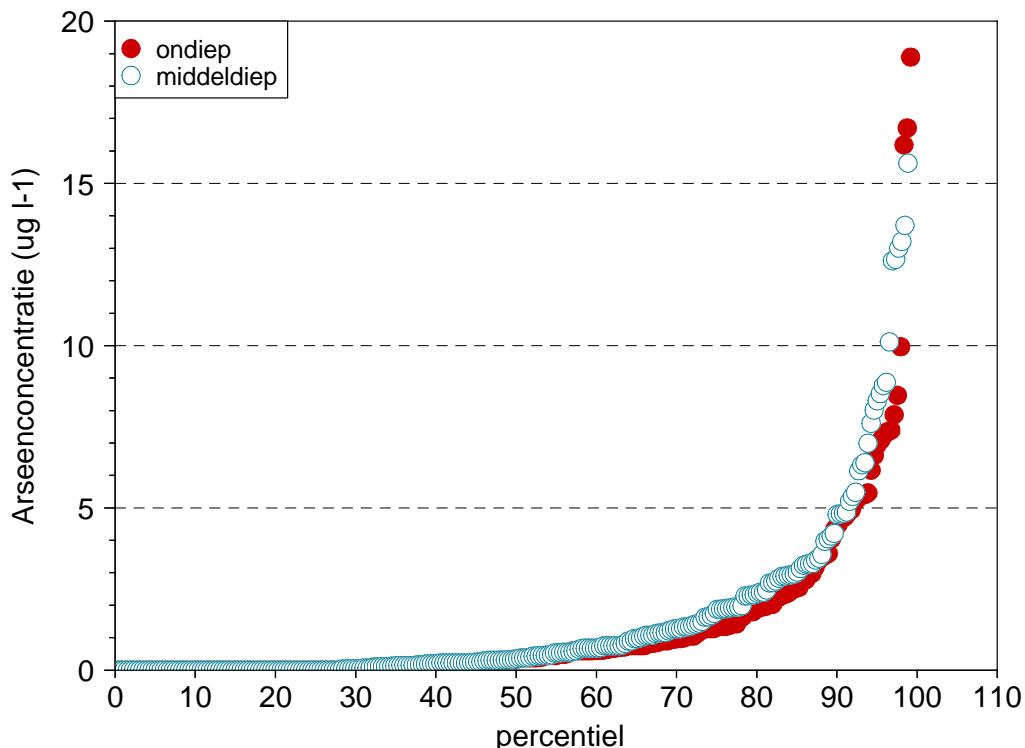
1 Tussen ( ) aantal locaties.

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

### 3.3.1.2 Arseen in het ondiepe en middeldiepe grondwater

In *Figuur 8* zijn de arseenconcentraties voor het ondiepe en middeldiepe grondwater uitgezet. Uit de figuur wordt duidelijk dat er geen verschillen zijn in de concentratie tussen het ondiepe en middeldiepe grondwater.



*Figuur 8: Arseen in ondiep en middeldiepgrondwater (LMG 1990-1996). Vijf waarnemingen met een concentratie > 20  $\mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

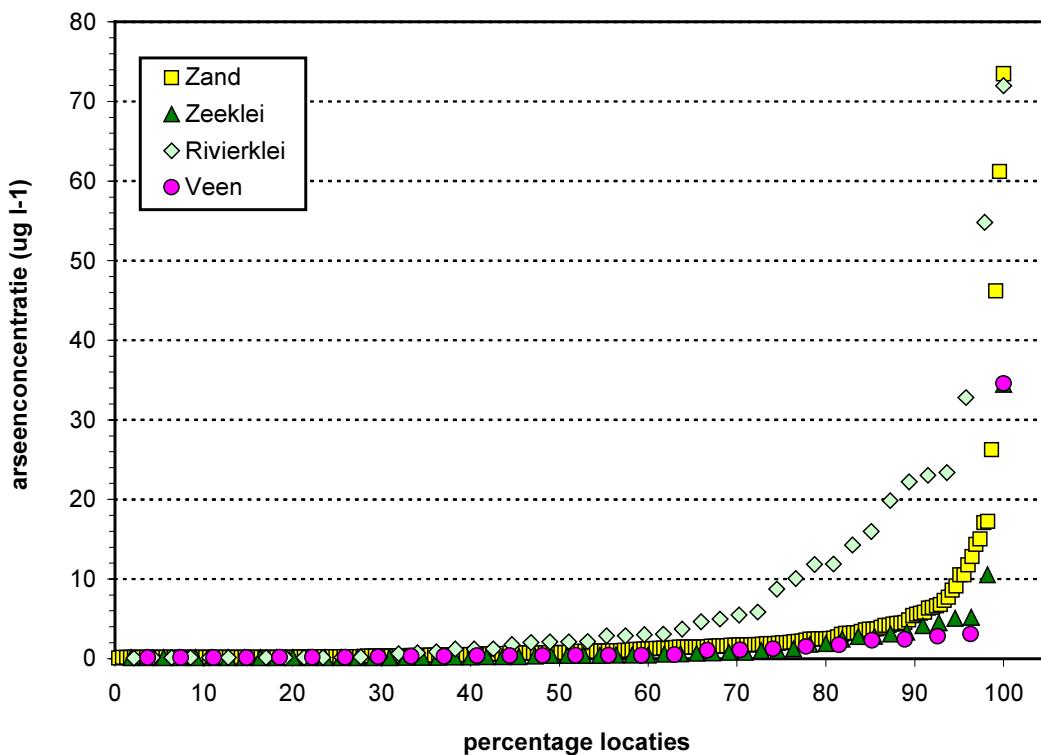
In *Tabel 15* zijn de karakteristieken weergegeven van resultaten van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.

*Tabel 15: Vergelijking van arseenconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	0/29	2,0 (1,0-3,6)	9/74	4,9 (2,0-8,5)	5/55	3,5 (1,4-7,3)
	Zuid	0/19	2,5 (1,3-4,3)	7/48	5,2 (2,0-35)	3/19	4,7 (1,9-6,6)
M. diep	Noord	2/29	3,3 (2,7-5,2)	7/75	4,1 (2,0-13)	5/61	3,0 (1,9-5,5)
	Zuid	2/20	2,4 (1,9-13)	8/46	8,3 (3,0-13)	3/30	3,3 (2,9-13)

1 Aantal putten in de betreffende groep dat een arseenconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten / totaal aantal putten in de groep

2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval < 90%.



*Figuur 9: Arseen in ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996) per bodemtype.*

Er is geen duidelijke samenhang tussen de factoren bodemgebruik, bodemtype, regio en diepte van het grondwater enerzijds en de arseenconcentratie anderzijds. Ook de 90-percentielwaarden van de arseenconcentraties zijn niet duidelijke verschillend.

Uitzondering: in het ondiepe grondwater onder landbouw op zand is de 90-percentielwaarde voor de arseenconcentratie duidelijk hoger dan die onder natuur op zand. In het middeldiepe grondwater zijn deze verschillen niet duidelijk. Verder worden onder rivierklei hogere concentraties gemeten dan onder zeeklei en veen (zie *Figuur 9*).

De verschillen tussen de arseenconcentraties onder landbouw en natuur op zand zijn o.i. terug te voeren op natuurlijke oorzaken. Natuur komt grotendeels voor op de drogere gronden in Nederland, terwijl de landbouw voor het merendeel op nattere gronden wordt bedreven. In *Tabel 16* blijkt dit ook voor de LMG-putten te gelden. Op nattere gronden kan sprake zijn van aanvoer van arseen met anaëroob kwelwater.

*Tabel 16: Verdeling (% van aantal) van LMG-putten over natte, neutrale en droge gronden<sup>1</sup> per bodemgebruik voor zandgronden.*

Bodemgebruik	Bodemnatheid		
	Natte gronden	Neutrale gronden	Droge gronden
landbouw	31	50	19
natuur	8	34	57

1 natte gronden zijn de Gt's I t/m III\*; neutrale gronden de Gt's IV t/m VI en droge gronden de Gt's VII en VIII

In *Tabel 17* zijn de 50- en 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in het ondiepe en middeldiepe grondwater opgenomen, alsook het percentage waarnemingen lager dan de detectiegrens.

*Tabel 17: Arseen in het grondwater beneden 5 m –mv; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype <sup>1</sup>	90-percentiel	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,15 $\mu\text{g l}^{-1}$
alle (505)	4,5 (3,5-5,4)	0,36 (0,27-0,45)	28

1 Tussen ( ) het aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.3.2 Achtergrondconcentratie arseen in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,1 - 6 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $0,1 - 80 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan andere factoren dan chloride of pH. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor arseen  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 18* zijn de trajecten van arseenconcentratie in grondwater volgens Stuyfzand vermeld voor de door hem onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 18: Arseen in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
0,1-55	0,1-22	0,1-6	0,1-80	<1,5-230	<1-45	<1-53	

Meinardi (1999) geeft voor arseen in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $1 \pm 1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Bij een hogere pH worden hogere arseenconcentraties gevonden.

De arseenconcentraties uit de vorige paragrafen liggen ruim binnen het traject gerapporteerde door Stuyfzand. Zo'n 20-30 procent van de locaties heeft echter een hogere concentratie dan de bovengrens van het traject gegeven door Meinardi voor natuurlijke concentraties.

Voor het bovenste grondwater lijkt het ons zinvol onderscheid te maken in de achtergrondconcentratie voor arseen tussen zand en klei enerzijds en veen anderzijds. Voor

het ondiepe en middeldiepe grondwater is er geen reden om onderscheid te maken tussen bodemtype of diepte van bemonsteren van het grondwater voor het afleiden van de achtergrondconcentratie.

Waarnemingen afkomstig van landbouwlocaties kunnen o.i. gebruikt worden; hogere arseenconcentratie bij landbouw op zand in vergelijking met natuur op zand kan verklaard worden met verschillen in hydrologische omstandigheden.

Ook lijkt er geen reden om waarnemingen uit zuid Nederland buiten beschouwing te laten, ondanks de hogere arseenconcentraties in het zuiden. Op basis van chemische kennis worden juist lagere concentraties verwacht bij pH-daling door verzuring. Ook zijn geen bronnen bekend die zouden hebben geleid tot een hoger atmosferische arseendepositie in zuid Nederland t.o.v. noord Nederland.

Ook bij antimoon (§3.1) en in mindere mate bij molybdeen (§3.12) zijn verschillen tussen noord en zuid Nederland waargenomen. De sporenmetalen beryllium (§3.5), cadmium (§3.6), kobalt (§3.8), nikkel (§3.13) en zink (§3.18) hebben eveneens hogere concentraties in zuid Nederland dan in noord Nederland, de chemie van deze stoffen is echter anders (zie §1.5) en bij deze stoffen is het wel aannemelijk dat er sprake is van hogere concentraties in het zuiden als gevolg van menselijke invloeden (zie cadmium, §3.6).

Onze conclusie is dat voor de bovenste meter van het grondwater onder zand- en kleigronden eenzelfde achtergrondconcentratie kan worden gehanteerd. Voor veengronden zou o.i. een lagere achtergrondconcentratie gehanteerd moeten worden. Hiervoor kan dezelfde achtergrondconcentratie als voor het ondiepe en middeldiepe grondwater worden aangehouden.

*Tabel 19 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor arseen in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
zand en klei	10	5,4	5,4
veen	5,4	5,4	5,4

1 Bovengrens van 90p-waarde

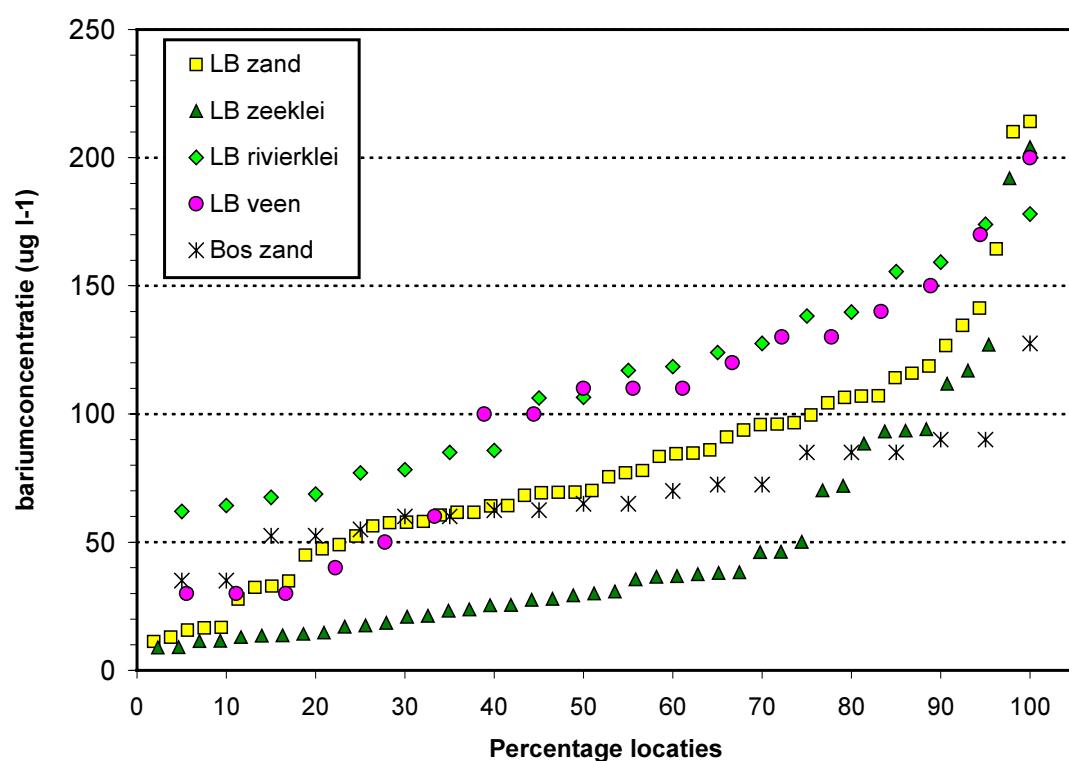
De waarde van  $5,4 \mu\text{g l}^{-1}$  voor het ondiepe en middeldiepe grondwater is iets lager dan de eerder door Van den Hoop gerapporteerde waarde van  $7,0 \mu\text{g l}^{-1}$ , de waarde van  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  is iets hoger (zie inleiding voor opmerkingen). De hier gegeven achtergrondconcentraties zijn duidelijk lager dan de interventiewaarde van  $60 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000).

## 3.4 Barium (Ba)

### 3.4.1 Barium in grondwater

#### 3.4.1.1 Barium in het bovenste grondwater

De gegevens voor de bariumconcentratie in het bovenste grondwater zijn beperkt tot de 154 LMB-locaties, waarvan 20 bos op zand en de overige landbouwbedrijven op zand, klei en veen. In *Figuur 10* is te zien dat de bariumconcentraties onder landbouwbedrijven in het veen- en rivierkleigebied hoger zijn dan die in het zandgebied. In het zeekleigebied lijken de concentraties duidelijk het laagst. In *Tabel 20* zijn de karakteristieken gegeven van de bariumconcentraties.



*Figuur 10: Barium in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997).*

Uit de tabel blijkt dat bariumconcentraties in het zeekleigebied significant lager zijn dan in het veen- en rivierkleigebied. De verschillen tussen landbouw en bos op zand zijn niet significant. De mediane bariumconcentraties onder landbouw op zeeklei zijn significant lager dan bij alle andere combinaties.

*Tabel 20: Barium in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos. LMB 1993-1997; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$*

Bodemgebruik / ~type <sup>(1)</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	%<dg
Alle	(154)	135 (127-159)	69 (63-77)	0
LB Alle	(134)	140 (128-170)	69 (62-84)	0
LB zand	(53)	119 (107-210)	69 (64-85)	0
LB zeeklei	(43)	94 (89-204)	29 (24-38)	0
LB rivierklei	(20)	156 (140-178) <sup>3</sup>	107 (78-138)	0
LB veen	(18)	150 (130-200) <sup>3</sup>	110 (60-130)	0
Bos op zand	(20)	85 (85-128) <sup>3</sup>	65 (60-85)	0

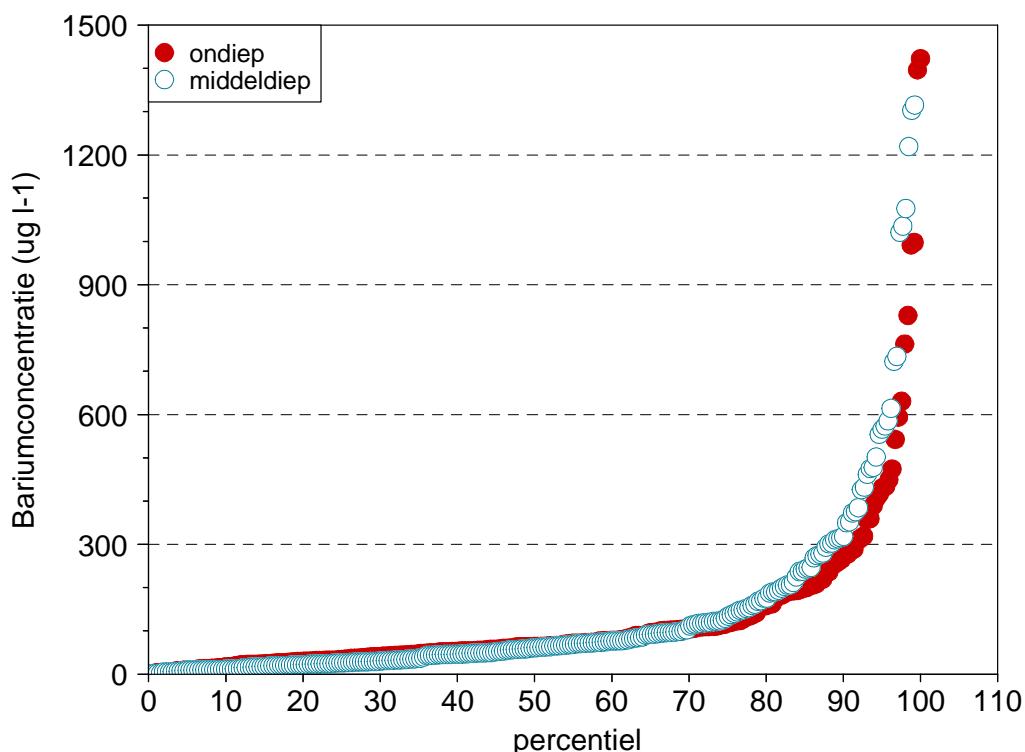
1 Tussen ( ) aantal locaties

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

### **3.4.1.2 Barium in ondiepe en middeldiepe grondwater**

De bariumconcentratie in het ondiepe en middeldiepe grondwater is soms veel hoger dan gemeten in het bovenste grondwater. In *Figuur 11* zijn de bariumconcentraties voor het ondiepe en middeldiepe grondwater uitgezet. Uit de figuur blijkt dat er geen duidelijke verschillen zijn in de concentratie tussen het ondiepe en middeldiepe grondwater.



*Figuur 11: Barium in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Twee waarnemingen met een concentratie  $> 1500 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

In *Tabel 21* zijn de resultaten weergegeven van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.

*Tabel 21: Vergelijking van bariumconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	1/29	102 (75-542)	3/74	200 (157-359)	10/55	631 (388-1396)
	Zuid	0/19	66 (60-97)	0/48	109 (96-192)	6/19	417 (318-594)
M. diep	Noord	0/29	77 (62-143)	3/75	125 (101-384)	16/61	573 (501-1219)
	Zuid	0/20	43 (34-117)	0/46	94 (89-168)	11/30	462 (372-1822)

- 1 Aantal putten in de betreffende groep dat een bariumconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep.  
 2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval < 90%.

Onder zandgronden is er een duidelijk lagere bariumconcentratie in grondwater dan onder klei- en veengronden, zowel voor het middeldiepe als het ondiepe grondwater. Verder is er (in zuid Nederland) onder landbouw op zand in het ondiepe grondwater een duidelijk hogere bariumconcentratie dan onder natuur op zand. In het zuiden zijn de bariumconcentraties in het ondiepe grondwater duidelijk lager dan in het noorden. Er is geen duidelijk verschil in bariumconcentratie tussen ondiep en middeldiep grondwater. In *Tabel 22* zijn de 50- en 90-percentielwaarden van alle waarnemingen in het ondiepe en middeldiepe grondwater opgenomen, alsook het percentage waarnemingen lager dan de detectiegrens. Tot slot, er zijn geen duidelijke verschillen in bariumconcentratie tussen zeeklei, rivierklei en veen.

*Tabel 22: Barium in het grondwater dieper dan 5 m -mv; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte	Bodemtype <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
> 5 m	Alle (505)	303 (265-373)	63 (57-68)	0
> 5 m	Zand (340)	122 (110-158)	46 (43-52)	0
> 5 m	Klei en Veen (165)	585 (475-992)	158 (122-192)	0

- 1 Tussen ( ) het aantal put-filtercombinaties  
 2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.4.2 Achtergrondconcentratie barium in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 5 - 610 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $1 - 2500 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan hoge chloridenconcentraties. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor barium  $120 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 23* zijn de trajecten van bariumconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 23: Barium in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
1-2500	1-101	<5-80	10-79	40-365	30-140	18-470	

Meinardi (1999) geeft voor barium in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $15 \pm 10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Hij vindt lagere bariumconcentraties bij hogere pH's.

De in deze studie gerapporteerde bariumconcentraties liggen in het traject gerapporteerde door Stuyfzand. De concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater. De hogere waarden in het diepere grondwater bij klei- en veengronden hangt samen met mariene invloed.

Onze conclusie is dat de waarnemingen afkomstig van zowel landbouw- als natuurlocaties en uit zowel noord als zuid Nederland kunnen worden gebruikt.

Er is geen reden om voor het bovenste grondwater onderscheid te maken in een achtergrondconcentratie voor barium tussen zand, klei en veen.

De bariumconcentratie in het bovenste grondwater onder klei en veen is duidelijk lager dan in het diepere grondwater onder deze bodemtypen. We stellen dan ook voor om voor het bovenste grondwater een andere achtergrondconcentratie te gebruiken dan voor het diepere grondwater onder klei en veen.

Voor barium adviseren we voor het ondiepe en middeldiepe grondwater onderscheid te maken tussen een achtergrondconcentratie onder zand enerzijds en onder klei en veen anderzijds. Er is o.i. geen reden om onderscheid te maken tussen ondiep en middeldiep grondwater.

In *Tabel 24* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor barium per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 24 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor barium in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$*

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
zand	160	160	160
klei en veen	160	990	990

1 Bovengrens van 90p-waarde

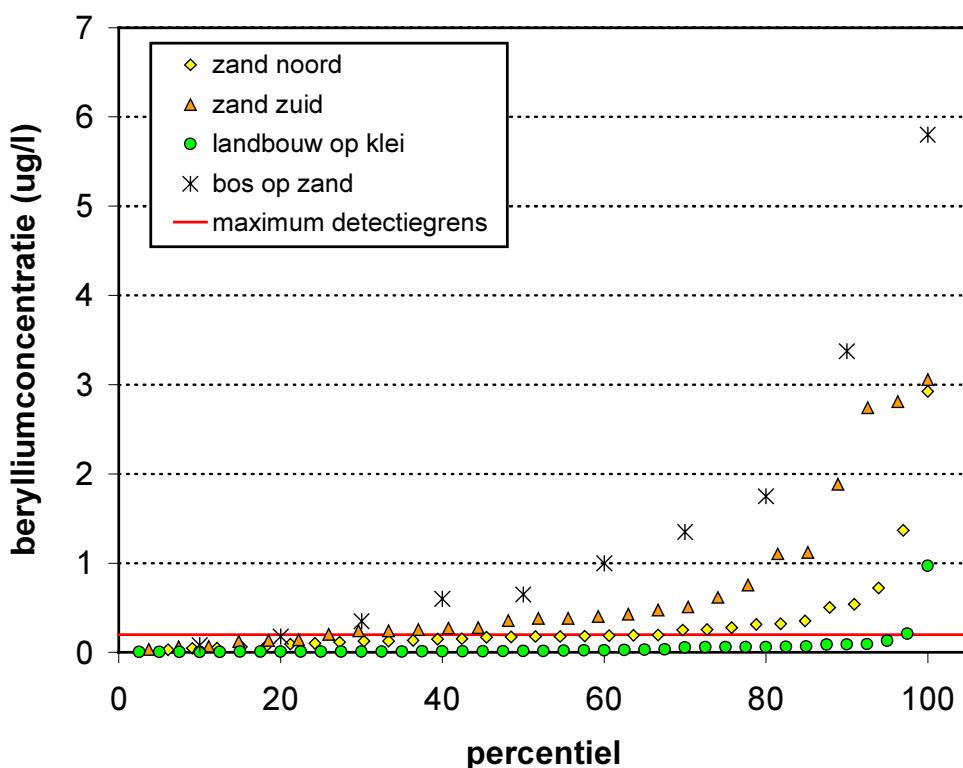
De achtergrondconcentratie van  $160 \mu\text{g l}^{-1}$  is hoger dan het natuurlijk referentieniveau van  $120 \mu\text{g l}^{-1}$  genoemd door Stuyfzand, maar lager dan de voor de INS afgeleide waarde van  $200 \mu\text{g l}^{-1}$ . De waarde voor het diepere grondwater onder klei- en veen van  $990 \mu\text{g l}^{-1}$  is niet alleen hoger dan die in de INS, maar is ook hoger dan de interventiewaarde van  $625 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000).

## 3.5 Beryllium (Be)

### 3.5.1 Beryllium in grondwater

#### 3.5.1.1 Beryllium in het bovenste grondwater

Voor beryllium in het bovenste grondwater zijn gegevens beschikbaar van een éénmalige meting in 1996 op 40 landbouwbedrijven in de kleigebieden en 11 boslocaties in de zandgebieden en een meting in 1999 op 60 landbouwbedrijven in de zandgebieden en 3 in de kleigebieden. In *Figuur 12* zijn de locatiegemiddelde berylliumconcentratie uitgezet. De concentraties onder zandgronden zijn duidelijk hoger dan onder kleigronden. De berylliumconcentraties in noord Nederland zijn lager dan in zuid Nederland. De concentraties in het bovenste grondwater onder bos zijn hoger dan onder landbouw. In *Tabel 25* zijn de karakteristieken gegeven. Hieruit blijkt dat de berylliumconcentratie in grondwater onder zeeklei hoger is dan onder rivierklei.



*Figuur 12: Beryllium in het bovenste grondwater onder landbouw op klei en op zand en bos op zand (LMB en TMV 1996, LMM-zand 1999).*

*Tabel 25: Beryllium in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos. LMB en TMV, 1996 en LMM, 1999; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,01 $\mu\text{g l}^{-1}$
Alle (113)	1,0 (0,62-2,7)	<0,2 (<0,2) <sup>4</sup>	* <sup>4</sup>
zand – zuid (30)	2,7 (1,1-5,8) <sup>3</sup>	0,38 (0,27-0,60)	* <sup>4</sup>
zand – noord (40)	0,72 (0,54-2,9)	<0,2 (<0,2-0,26)	* <sup>4</sup>
LB klei (40)	0,09 (0,07-0,10)	0,02 (0,01-0,03)	31
LB zeeklei (20)	0,09 (0,09-0,10) <sup>3</sup>	0,06 (0,03-0,09)	11
LB rivierklei (20)	0,01 (0,01-0,03) <sup>3</sup>	< 0,01 (<0,01-0,01)	51
LB zand (60)	1,1 (0,62-2,9)	0,24 (<0,2-0,28) <sup>4</sup>	46 <sup>4</sup>
LB zand noord (33)	0,5 (0,32-2,9)	<0,2 (<0,2)	58 <sup>4</sup>
LB zand zuid (27)	1,9 (1,1-3,1)	0,36 (0,24-0,51)	31 <sup>4</sup>
Bos op zand (10)	1,8 (1,4-5,8) <sup>3</sup>	0,65 (0,18-3,4)	0

1 Tussen ( ) aantal bedrijven of locaties

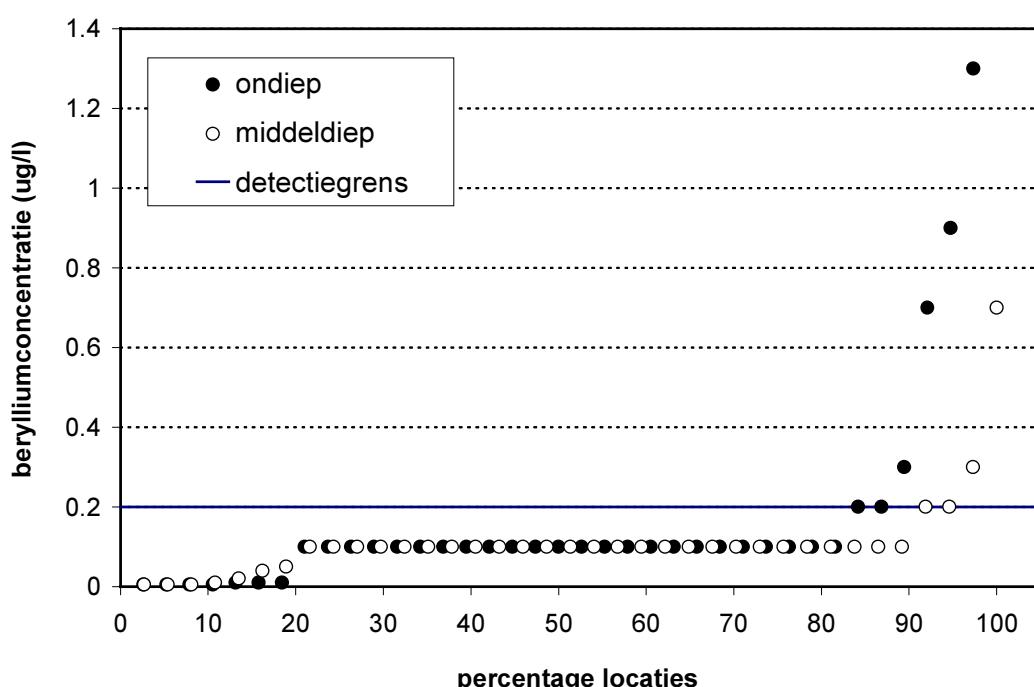
2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

4 % < 0,2  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; in 1999-onderzoek was de detectiegrens hoger.

### 3.5.1.2 Beryllium in het ondiepe en middeldiepe grondwater

De berylliumconcentraties in het ondiepe en middeldiepe grondwater, afkomstig van de eenmalig analyse in 1996 van 75 monsters uit LMG-putten, zijn voor het merendeel lager dan de (hoogste) detectiegrens van  $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Figuur 13* zijn de meetwaarden uitgezet. In het ondiepe grondwater komen iets hogere waarden voor dan in het middeldiepe grondwater. Maar de 90-percentielwaarden zijn niet duidelijk verschillend. De 90-percentielwaarde van alle gemeten berylliumconcentraties in het grondwater dieper dan 5 m –mv is  $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $< 0,2 - 0,9 \mu\text{g l}^{-1}$ ).



*Figuur 13: Beryllium in ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1996).*

### 3.5.2 Achtergrondconcentratie beryllium in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,05 - 3,5 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan lage pH's. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor beryllium  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 23* zijn de trajecten van berylliumconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 26: Beryllium in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*  
*Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling				
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs
<0,01-1	<0,01-1	<0,05-0,64	<0,05	<0,03	<0,05	0,08-3,5

Meinardi (1999) geeft voor beryllium in Veluwsgrondwater een natuurlijke concentratie van  $0,2 \pm 0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Het traject van  $0 - 0,4 \mu\text{g l}^{-1}$  vertoont veel overeenkomst met de minimum en maximum gemeten concentraties gegeven door Stuyfzand voor grondwater onder kalkarme bodems. Meinardi vindt eveneens hogere berylliumconcentratie bij lagere pH's.

De Bruijn en Denneman (1992) stellen bij het afleiden van een achtergrondconcentratie voor beryllium in grondwater dat de bovenlimiet van  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  gegeven door Stuyfzand (1992) veroorzaakt wordt door watermonsters met een zodanig lage pH dat van een natuurlijke situatie niet meer gesproken kan worden. En dat  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$  een meer realistische waarde is. Deze waarde wordt door Stuyfzand zelf voorgesteld als natuurlijk referentieniveau.

De vraag is of gezien de in dit rapport gehanteerde definities van achtergrondconcentratie we deze conclusie moeten overnemen. Wij stellen voor bij het afleiden van de achtergrondconcentratie wel rekening te houden met het gegeven dat als gevolg van verzuring er sprake is van hogere metaalconcentraties in het grondwater. In zuid Nederland is echter sprake van een combinatie van factoren, zie cadmium §3.6.2, waardoor de waarnemingen voor het bovenste en eventueel ondiepe grondwater uit zuid Nederland buiten beschouwing worden gelaten bij het afleiden van een achtergrondconcentratie. Dit is behalve bij cadmium ook gedaan bij kobalt, nikkel en zink. Voor beryllium in het bovenste grondwater onder zand geldt dat de concentraties in zuid Nederland hoger zijn dan in noord Nederland (zie *Figuur 12* en *Tabel 25*). Het aantal waarnemingen is echter beperkt.

Het ontbreekt aan voldoende gegevens om onderscheid te kunnen maken op basis van diepte van bemonsteren van het grondwater, bodemtype of bodemgebruik, met uitzondering van het bovenste grondwater onder zand.

In *Tabel 27* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor beryllium per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 27 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor beryllium in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$*

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
zand	2,9 <sup>2</sup>	0,9	0,9
klei en veen	0,9	0,9	0,9

1 Bovengrens van 90p-waarde

2 Waarnemingen uit zuid Nederland zijn niet meegenomen.

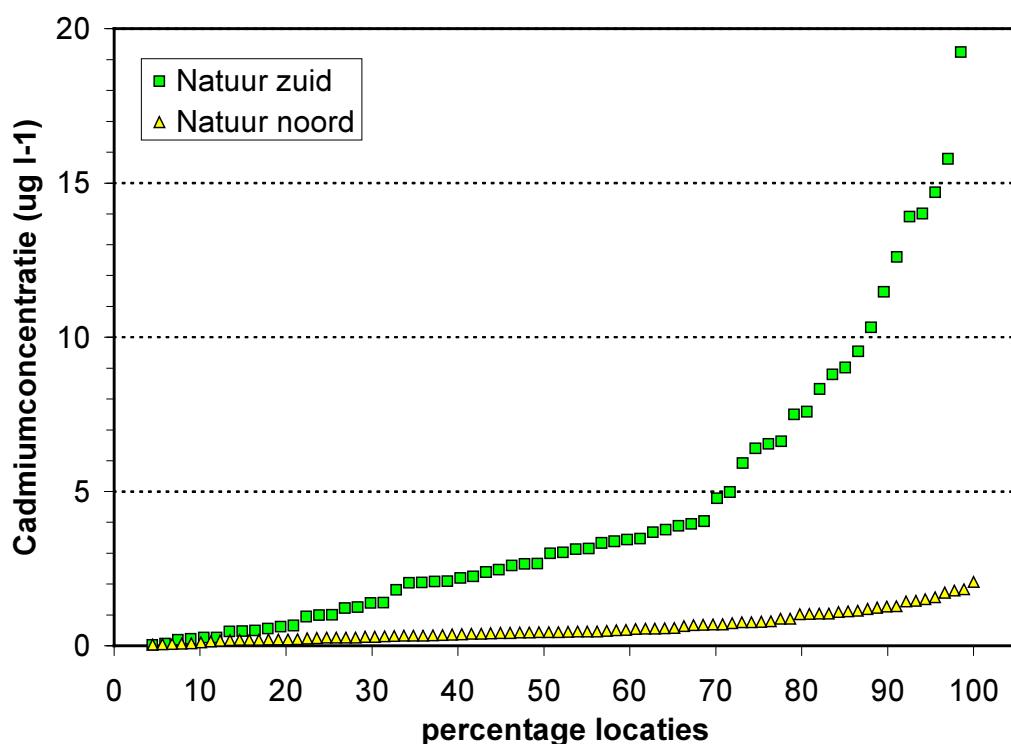
De achtergrondconcentraties voor beryllium van  $0,9 \mu\text{g l}^{-1}$  en  $3 \mu\text{g l}^{-1}$ , zijn hoger dan de  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$  welke in de INS is aangehouden als achtergrondconcentratie. De waarden zijn duidelijk lager dan de interventiewaarde van  $15 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000)

## 3.6 Cadmium (Cd)

### 3.6.1 Cadmium in grondwater

#### 3.6.1.1 Cadmium in het bovenste grondwater

De cadmiumconcentratie in de bovenste meter van het grondwater onder natuur op zand, voor de 156 locaties bemonsterd in 1989/'90, zijn weergegeven in *Figuur 14*. Hierbij zijn de cadmiumconcentraties in zuid Nederland duidelijk hoger dan in noord Nederland. In *Tabel 28* is een overzicht van de resultaten van dit onderzoek gegeven.



*Figuur 14: Cadmium in bovenste grondwater onder natuur op zand voor noord en zuid Nederland (1989/'90).*

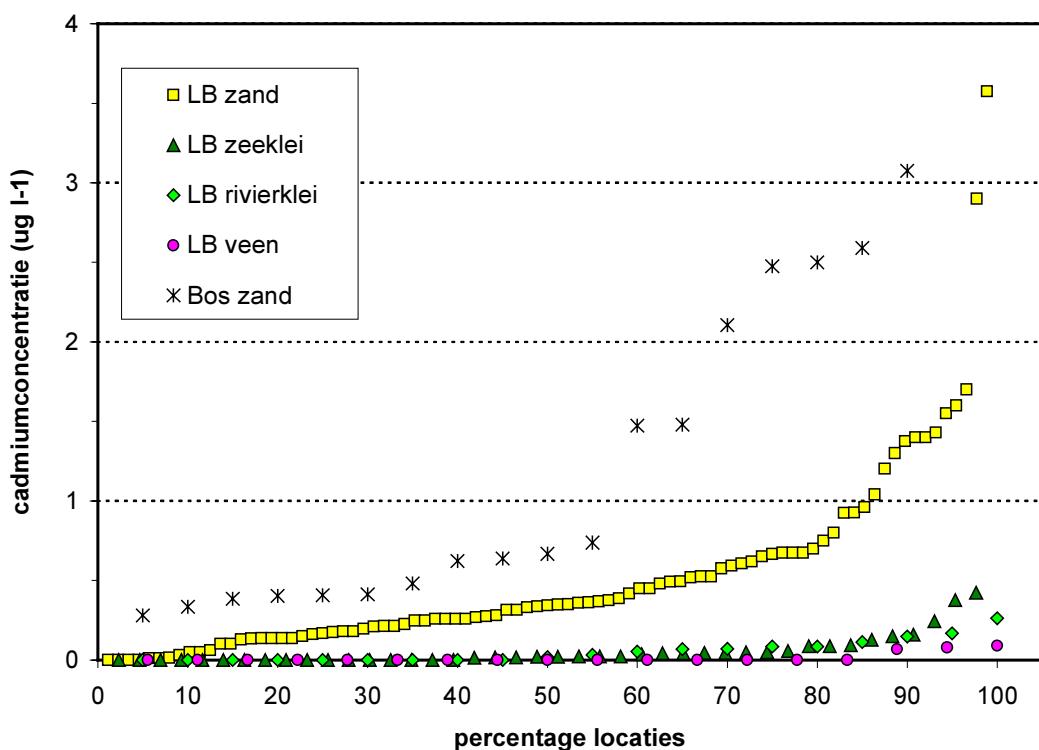
*Tabel 28: Cadmium in het bovenste grondwater onder natuur op zand.  
Bemonstering 1989/'90; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Regio <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	%< 0,02 $\mu\text{g l}^{-1}$
Natuur zand	(156)	6,5 (4,0-9,5)	0,73 (0,55-1,0)	3,2
Zuid	(67)	11 (8,8-16)	2,7 (2,2-3,5)	3,0
Noord	(89)	1,3 (1,1-1,6)	0,44 (0,39-0,52)	3,4

1 Tussen ( ) aantal locaties

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

De cadmiumconcentraties onder 20 boslocaties op zand bemonsterd in 1994 variëren van < 0,34 tot 23  $\mu\text{g l}^{-1}$ , zie *Figuur 15* en *Tabel 29*. De resultaten komen globaal overeen met die in het onderzoek uit 1989 (*Tabel 28*). In *Figuur 15* is te zien dat de cadmiumconcentratie onder bos op zand hoger is dan onder landbouw op zand. De concentraties onder de andere bodemtypen zijn duidelijk lager. In *Tabel 29* is een overzicht gegeven van de karakteristieken van de cadmiumconcentraties in de bovenste meter van het grondwater.



*Figuur 15: Cadmium in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997). Drie bos- en één landbouwlocatie op zand met een concentratie > 4  $\mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

*Tabel 29: Cadmium in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos LMB 1993-1997; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	%<0,06 $\mu\text{g l}^{-1}$ <sup>(4)</sup>
Alle	(188)	1,30 (0,75-1,60)	0,15 (0,10-0,22)	37
klei en veen	(80)	0,11 (0,09-0,24)	<0,06 (<0,06)	-
zand noord	(74)	0,74 (0,65-1,60)	0,34 ((0,28-0,39)	-
zand zuid	(19)	3,6 (2,5-23) <sup>3</sup>	1,4 (0,93-11)	-
LB alle	(168)	0,75 (0,65-1,30)	0,11 (0,07-0,16)	41
LB zand	(88)	1,38 (0,93-1,70)	0,34 (0,26-0,45)	9
LB zand zuid	(12)	1,55 (1,43-3,58) <sup>3</sup>	1,20 (0,68-1,55)	-
LB zand noord	(61)	0,65 (0,53-1,40)	0,28 (0,26-0,36)	-
LB zeeklei	(42)	0,13 (0,09-0,42)	<0,06 (<0,06)	68
LB rivierklei	(20)	0,11 (0,09-0,26) <sup>3</sup>	<0,06 (<0,06-0,09)	64
LB veen	(18)	0,07 (<0,06-0,09) <sup>3</sup>	<0,06 (<0,06)	83
Bos zand	(20)	2,59 (2,50-23) <sup>3</sup>	0,67 (0,41-2,48)	0
Bos zand zuid	(7)	11 (3,08-23) <sup>3</sup>	2,48 (0,40-23)	0
Bos zand noord	(13)	1,47 (0,74-2,59) <sup>3</sup>	0,48 (0,41-0,74)	0

1 Tussen ( ) aantal locaties.

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

4 Waarde van hoogste detectiegrens.

De cadmiumconcentratie in het bovenste grondwater onder zand is duidelijk hoger dan onder klei- en veen. De cadmiumconcentratie onder zand in zuid Nederland is duidelijk hoger dan in noord Nederland. De concentraties onder bos op zand zijn duidelijk hoger dan onder landbouw op zand. Er is geen verschil in de cadmiumconcentratie in het bovenste grondwater onder landbouw op zeeklei, rivierklei en veen.

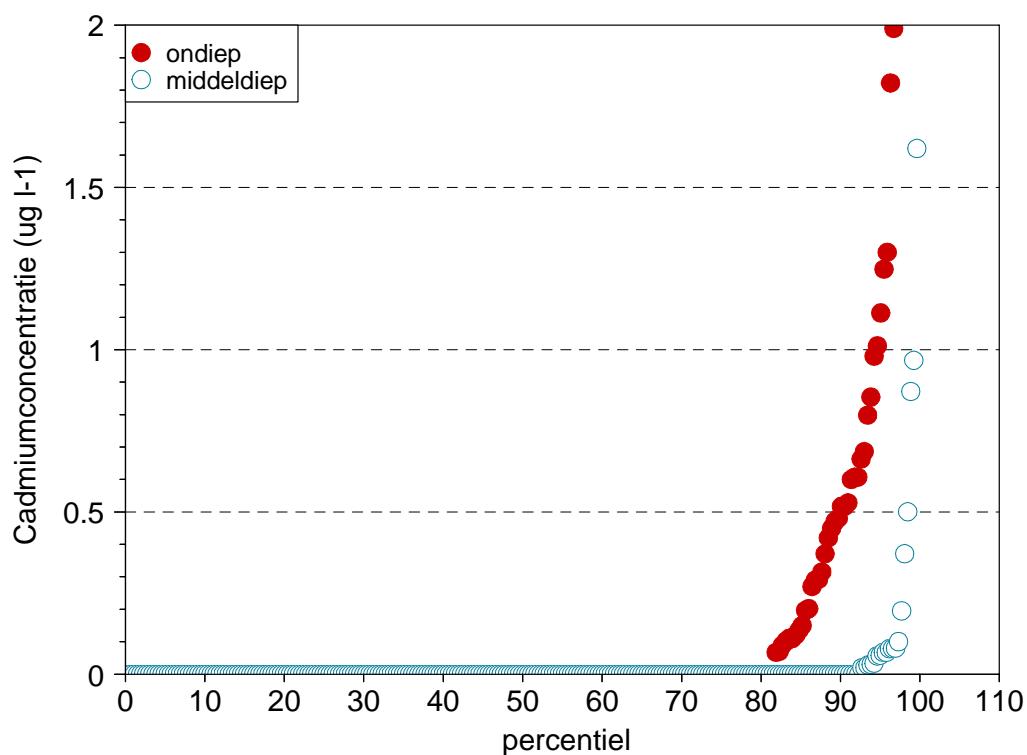
Op 43 landbouwbedrijven (zowel akkerbouw als veehouderij) die in het zandgebied zijn gelegen en zijn bemonsterd in 1997 (LMM-zand, niet-gepubliceerd) werden bedrijfsgemiddelde cadmiumconcentraties gemeten variërend van < 0,05 tot 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

De cadmiumconcentratie in het bovenste grondwater vertoont een daling van de concentratie in de bovenste meter van het grondwater na natte jaren met stijgende grondwaterspiegels (nog niet gepubliceerd onderzoek), net als de nitraat-, kalium- en ammoniumconcentratie (Fraters et al., 1997). In 1993 was de gemiddelde cadmiumconcentratie onder 94 bedrijven in het zandgebied 0,58  $\mu\text{g l}^{-1}$ . De gemeten daling in 1995 bedroeg  $0,19 \pm 0,08 \mu\text{g l}^{-1}$ . De 90 percentielwaarde nam af van circa 1,2 tot 0,75  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Zink vertoont ook een dergelijke daling, in tegenstelling tot koper (§3.9) en chroom (§3.7) die geen verandering van de concentratie te zien gaven. Het verdient daarom aanbeveling om langjarige reeksen op te bouwen voor metaalconcentraties in het bovenste grondwater, net als voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.

### 3.6.1.2 Cadmium in ondiepe en middeldiepe grondwater

Het merendeel (> 80%) van de cadmiumconcentraties in het ondiepe en middeldiepe grondwater is lager dan de detectiegrens. De cadmiumconcentratie in het ondiepe grondwater is desalniettemin duidelijk hoger dan in het middeldiepe grondwater; op basis van de 20% hoogste waarnemingen (zie *Figuur 16*).

In *Tabel 30* zijn de resultaten van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe (ca. 10 m -mv) en middeldiepe (ca. 25 m -mv) grondwater weergegeven.



*Figuur 16: Cadmium in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Vier waarnemingen uit het ondiepe en één uit het middeldiepe grondwater met een concentratie > 4 µg l⁻¹ zijn niet weergegeven.*

*Tabel 30: Vergelijking van cadmiumconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	7/29	0,36 (0,09-8,3)	11/74	0,29 (<dg-0,85)	1/54	<dg (<dg-0,07)
	Zuid	10/19	6,8 (1,0-12,2)	14/48	1,8 (0,60-3,6)	0/19	<dg (<dg)
M. diep	Noord	2/29	0,07 (<dg-0,97)	4/75	<dg (<dg-0,37)	0/61	<dg (<dg)
	Zuid	1/20	<dg (<dg-1,6)	1/48	<dg (<dg-5,6)	0/30	<dg (<dg-0,08)

- 1 Aantal putten in de betreffende groep dat een cadmiumconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep  
 2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval < 90%.

Er zijn geen duidelijke verschillen tussen landbouw en natuur op zand m.b.t. de cadmiumconcentratie in zowel het ondiepe als het middeldiepe grondwater. In het ondiepe grondwater is de cadmiumconcentratie voor landbouw op zand in het zuiden duidelijk hoger dan in het noorden. Onder natuur op zand is de cadmiumconcentratie in het zuiden wel hoger dan in het noorden, maar niet duidelijk. Voor klei en veen en het middeldiepe grondwater is er geen verschil tussen noord en zuid Nederland. Vergelijken we de cadmiumconcentratie in ondiep en middeldiep grondwater dan is alleen bij natuur op zand in zuid Nederland de concentratie duidelijk hoger in het ondiepe grondwater dan in het diepe. Bij landbouw op zand in zuid Nederland en natuur op zand in noord Nederland is de concentratie wel hoger in het ondiepe grondwater dan in het middeldiepe, maar niet duidelijk. Voor het ondiepe grondwater geldt dat de cadmiumconcentratie onder zand duidelijk hoger is dan onder klei en veen. Voor het middeldiepe grondwater is dit niet het geval. Er zijn verder geen duidelijke verschillen in cadmiumconcentratie tussen zeeklei, rivierklei en veen.

*Tabel 31: Cadmium in het grondwater dieper dan 5 m -mv; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte	Bodemtype / regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p)	% < dg
Diep	Alle (260)	<dg (<dg-0,05)	< dg	92
Ondiep	Alle (157) <sup>3</sup>	0,15 (0,04-0,47)	< dg	82
Ondiep	Zand noord (103)	0,36 (0,10-0,70)	<dg	80
Ondiep	Zand zuid (63)	2,3 (0,71-6,8)	< dg	64
Ondiep	Klei en Veen (73)	<dg (<dg-0,11)	< dg (<dg)	90

- 1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties.  
 2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.  
 3 Waarnemingen zuid Nederland zijn niet gebruikt voor bepaling van de concentraties

### 3.6.2 Achtergrondconcentratie cadmium in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,1 - 6,4 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,1 - 0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan lage pH's. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor cadmium  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 32* zijn de trajecten van cadmiumconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 32: Cadmium in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*  
*Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling				
Alle	Zoet	via de lucht		Via de Rijn		Landbouw
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs
<0,1	<0,1	0,1 – 1,2	<0,1 – 0,2	<0,2	<0,1 – 0,45	<0,1 – 6,4

Meinardi (1999) geeft voor cadmium in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,1 \pm 0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Hij vindt net als Stuyfzand hoger cadmiumconcentraties bij lagere pH's.

De hier gerapporteerde cadmiumconcentraties liggen over het algemeen in de zelfde range als die gerapporterd door Stuyfzand, maar liggen veel hoger dan het natuurlijk niveau gerapporteerd door Meinardi. Veel hoger cadmiumconcentraties dan door Stuyfzand genoemd worden, zijn gevonden in het bovenste grondwater onder natuur op zand in zuid Nederland

Onze conclusie is dat voor cadmium in grondwater niet voor elke bodemtype en diepte van bemonsteren van het grondwater dezelfde achtergrondconcentratie kan worden gehanteerd.

Voor het afleiden van de achtergrondconcentratie zijn o.i. de waarnemingen in ondiep grondwater en de bovenste meter van het grondwater onder zand uit het zuiden van het land ongeschikt, vanwege de grote invloed van menselijk handelen op de cadmiumconcentratie. Voor zowel landbouw als natuur in zuid Nederland zijn de cadmiumconcentraties in het bovenste en ondiepe grondwater onder zand beïnvloed door menselijke handelen. Reijnders en Boumans (in voorbereiding, onderzoek voor ondiep en middeldiep grondwater) schrijven dit vooral toe aan de invloed van verdroging, verusting en verzuring en niet zozeer aan de hoge (historische) atmosferische depositieniveaus van cadmium. Voor het middeldiepe grondwater is het, gezien het ontbreken van verschillen in gemeten concentraties, niet nodig onderscheid te maken tussen noord en zuid Nederland.

Er is geen bezwaar tegen het gebruik van waarnemingen afkomstig van landbouwbedrijven. De cadmiumconcentraties in grondwater onder landbouwbedrijven zijn in het algemeen zelfs lager dan onder natuur.

Voor cadmium is het o.i. wenselijk een aparte achtergrondconcentratie af te leiden voor het bovenste, ondiepe en het middeldiepe grondwater. Voor klei en veen is alleen een onderscheid nodig tussen bovenste grondwater enerzijds en het diepere grondwater anderzijds. Dat bij klei en veen het effect van menselijk invloed niet meer in het ondiepe grondwater wordt teruggevonden, kan veroorzaakt worden door (1) het grotere

cadmiumbindendvermogen van klei- en veengronden en (2) de gemiddelde ondiepere grondwaterstanden in klei- en veengronden ten opzichte van zandgronden. Hierdoor is de afstand tussen de bovenste meter van het grondwater en het ondiepe grondwater op ca. 10 m bij klei- en veengronden groter dan bij zandgronden.

Voor het bovenste en ondiepe grondwater is het wenselijk onderscheid te maken tussen zand enerzijds en klei en veen anderzijds. Voor het middeldiepe grondwater hoeft geen onderscheid gemaakt te worden tussen bodemtypen.

In *Tabel 33* zijn de achtergrondconcentraties voor cadmium in afhankelijkheid van diepte en bodemtype opgenomen.

*Tabel 33 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor cadmium in grondwater in Nederland. Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
zand	1,6 <sup>2</sup>	0,70 <sup>2</sup>	0,05
klei en veen	0,24	0,05	0,05

1 Bovengrens van 90p-waarde

2 Waarnemingen uit zuid Nederland zijn niet meegenomen.

De achtergrondconcentratie van cadmium in het bovenste (alle bodemtypen) en ondiepe grondwater onder zand zijn duidelijk hoger dan de in de INS genoemde waarde van  $0,06 \mu\text{g l}^{-1}$ . De achtergrondconcentraties voor de overige combinaties van bodemtype en diepteniveau zijn nagenoeg gelijk aan de INS-waarde. De interventiewaarde van  $6 \mu\text{g l}^{-1}$  is duidelijk hoger dan de hier gegeven achtergrondconcentraties.

## 3.7 Chroom (Cr)

### 3.7.1 Chroom in grondwater

#### 3.7.1.1 Chroom in het bovenste grondwater

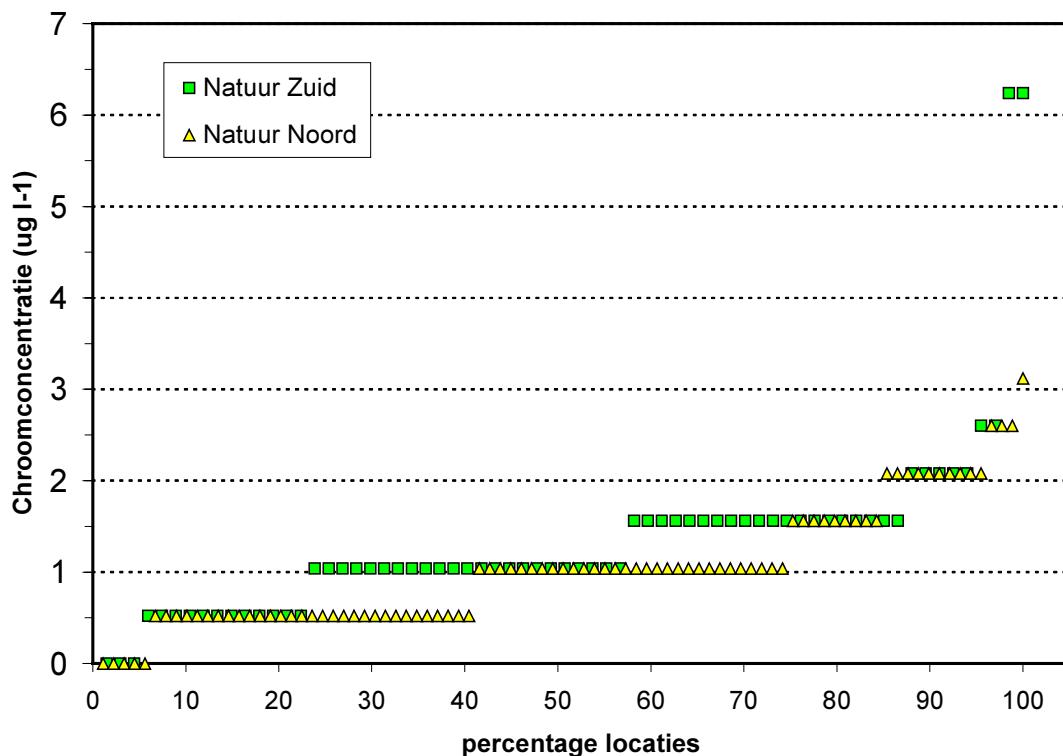
In *Figuur 17* zijn de locatiegemiddelde chroomconcentraties uitgezet voor natuur op zand. De 90-percentielwaarde voor de 156 bos- en heideveldlocaties bemonsterd in 1989 is  $2,1 \mu\text{g l}^{-1}$  (zie *Tabel 34*). Er zijn geen duidelijke verschillen in de chroomconcentratie tussen noord Nederland en zuid Nederland.

*Tabel 34: Chroom in het bovenste grondwater onder natuur op zand. Bemonstering 1989/’90; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,52 $\mu\text{g l}^{-1}$
Nederland (156)	2,1 (1,8-2,3)	1,0 (1,0-1,6)	5,1
Zuid (67)	2,1 (1,6-2,6)	1,0 (1,0-1,6)	4,5
Noord (89)	2,1 (1,6-2,6)	1,0 (-)	5,6

1 Tussen ( ) aantal locaties

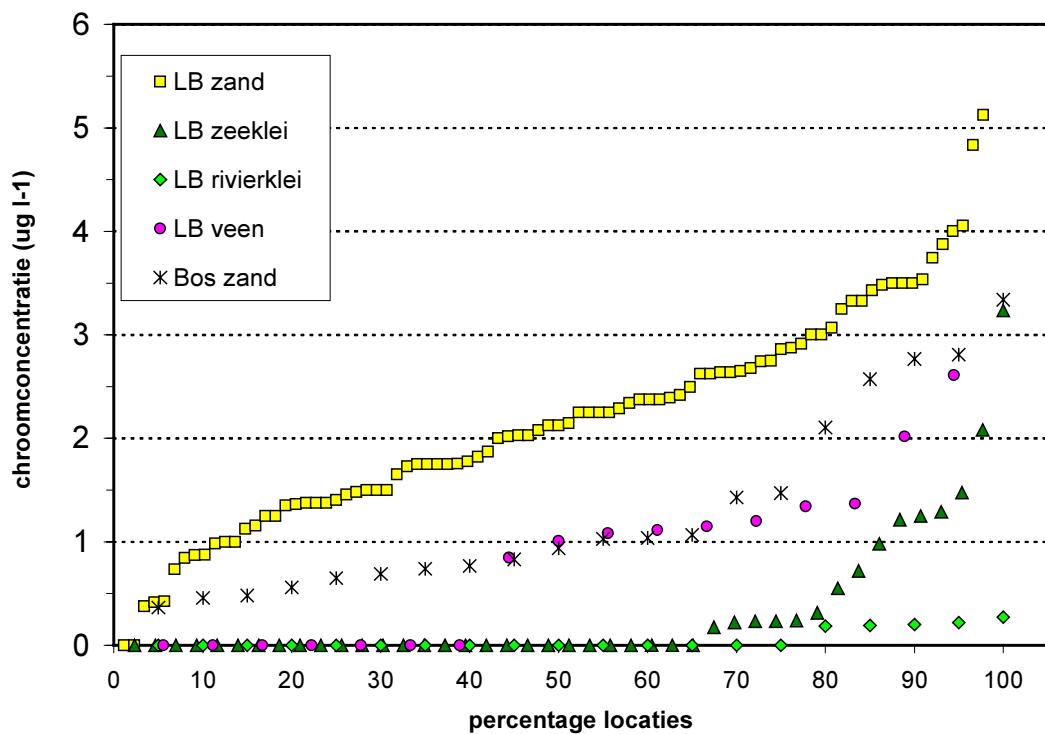
2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.



Figuur 17: Chroom in het bovenste grondwater onder natuur op zand voor noord en zuid Nederland (bemonstering 1989/’90).

In *Figuur 18* zijn de chroomconcentraties uitgezet per bodemtype voor landbouwbedrijven en boslocaties. De chroomconcentratie in het bovenste grondwater onder zand is duidelijk hoger dan onder klei en veen. In *Tabel 35* zijn de karakteristieken gegeven. De 90-percentielwaarde voor alle waarnemingen is  $3,3 \mu\text{g l}^{-1}$ .

De LMB-waarnemingen geven, net als die voor natuur op zand, geen aanleiding te veronderstellen dat er verschillen zijn in chroomconcentraties in de bovenste meter van het grondwater tussen noord en zuid Nederland.



Figuur 18: Chroom in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997). Twee locaties landbouw op zand en één op veen met een concentratie  $> 4 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.

Tabel 35: Chroom in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos. LMB 1993-1997; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% $< 0,73 \mu\text{g l}^{-1}$ <sup>(4)</sup>
Alle (188)	3,2 (2,8-3,5)	1,1 (0,9-1,4)	44
LB Alle (169)	3,3 (2,9-3,5)	1,2 (1,0-1,4)	46
LB zand (88)	3,5 (3,5-4,8)	2,1 (1,8-2,4)	7
LB zeeklei (43)	1,2 (0,6-3,2)	<0,7 (<0,7)	89
LB rivierklei (20)	0,2 (0,2-0,3) <sup>3</sup>	<0,7 (<0,7)	94
LB veen (18)	2,0 (1,3-9,4) <sup>3</sup>	1,0 (<0,7-1,2)	39
Bos zand (20)	2,6 (2,1-3,3) <sup>3</sup>	0,94 (0,7-1,5)	25

1 Tussen ( ) aantal locaties.

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is  $< 90\%$ ; zie ook noot 2.

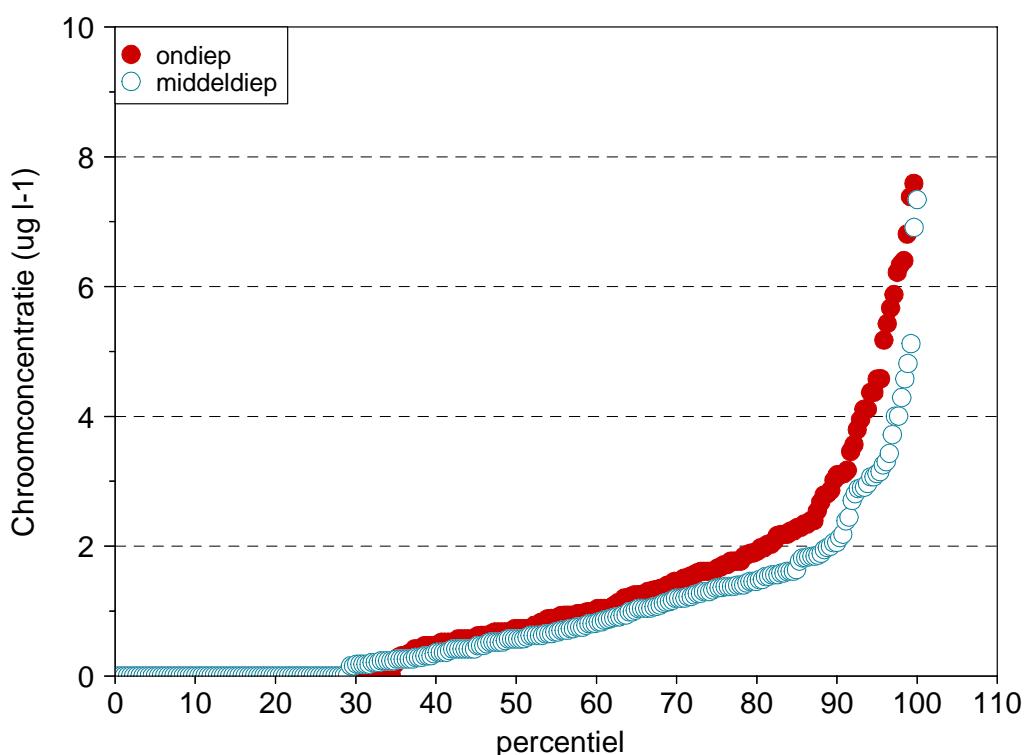
4 Waarde van hoogste detectiegrens

De chroomconcentratie onder de 20 boslocaties bemonsterd in 1994 is hoger dan die onder bos- en heidevelden bemonsterd in 1989/’90. De chroomconcentratie onder natuur op zand is duidelijk lager dan onder landbouw op zand. Dit is o.i. toe te schrijven aan de hogere concentraties opgeloste organische stof (DOC) in het grondwater onder landbouw. DOC is een belangrijke complexvormer voor chroom (Stuyfzand, 1991, zie ook §1.5). DOC-concentraties zijn hoger bij de meestal organische-stofrijkere natte gronden dan bij organische-stofarmere droge gronden. In §3.3.1.2 hebben we laten zien dat landbouwgronden over het algemeen op nattere gronden voorkomen dan natuur. Dit verklaart de hogere chroomconcentraties bij landbouw op zand vergeleken met natuur op zand. Het areaal-gewogengemiddelde van de bovengrenzen van de 90-percentielwaarden van deze twee is  $3,2 \mu\text{g l}^{-1}$ .

De chroomconcentratie onder landbouw op zandgrond is duidelijk hoger dan onder veengronden. De concentratie onder veengronden is hoger dan onder kleigronden.

### 3.7.1.2 Chroom in het ondiepe en middeldiepe grondwater

De chroomconcentraties in het ondiepe grondwater lijken iets hoger dan in het middeldiepe grondwater (zie *Figuur 19*). De 90-percentielwaarden van de chroomconcentraties voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn echter niet duidelijk verschillend (zie *Tabel 36*).



*Figuur 19:* Chroom in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Één waarneming uit het ondiepe grondwater met een concentratie  $> 10 \mu\text{g l}^{-1}$  is niet weergegeven.

In *Tabel 36* zijn de resultaten weergegeven van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.

*Tabel 36: Vergelijking van chroomconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	3/29	2,3 (1,5-6,4)	11/74	3,1 (2,4-5,4)	7/54	2,7 (2,2-5,2)
	Zuid	1/18	1,6 (1,3-17)	4/47	2,4 (1,8-4,4)	3/19	5,7 (1,2-7,4)
M. diep	Noord	2/29	1,9 (1,5-3,7)	9/75	2,9 (2,1-4,0)	3/61	1,6 (1,5-2,9)
	Zuid	2/20	1,4 (0,94-6,9)	4/44	2,0 (1,6-7,3)	1/30	1,5 (1,4-1,6)

- 1 Aantal putten in de betreffende groep dat een chroomconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep  
 2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval < 90%.

De resultaten geven geen aanleiding om enige relatie te veronderstellen tussen enerzijds bodemgebruik en bodemtype, diepteniveau van meten en regio en anderzijds chroomconcentratie in het grondwater. In *Tabel 37* zijn de karakteristieken van de concentratie opgenomen. Ook rivierklei is niet duidelijk afwijkend van de andere bodemtypen.

*Tabel 37: Chroom in het ondiepe en middeldiepe grondwater; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Aantal <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
500	2,8 (2,4-3,1)	0,73 (0,65-0,85)	24

- 1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).  
 2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.7.2 Achtergrondconcentratie chroom in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $0,2 - 7,2 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,3 - 2 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan lage pH's. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor chroom  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 38* zijn de trajecten van chroomconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 38: Chroom, in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling				
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs
< 1	< 1	0,2-1,6	<0,2-2,2	<0,1-1	<0,1-2,2	0,1-2,6

Meinardi (1999) geeft voor chroom in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,6 \pm 0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt geen invloed van pH op de chroomconcentratie.

De in deze studie gerapporteerde chroomconcentraties liggen in het algemeen iets boven het traject gerapporteerde door Stuyfzand. De concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater.

Onze conclusie is dat voor chroom volstaan kan worden met één achtergrondconcentratie voor al het grondwater. Hoewel in het bovenste grondwater duidelijke verschillen voorkomen tussen zand enerzijds en klei en veen anderzijds, zijn deze verschillen dermate gering dat het niet zinvol lijkt meerdere waarden te hanteren. Voor het afleiden is gebruik gemaakt van alle waarnemingen (landbouw-natuur, noord-zuid).

In *Tabel 39* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor chroom per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 39 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor chroom in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
alle	3,2	3,2	3,2

1 Bovengrens van 90p-waarde

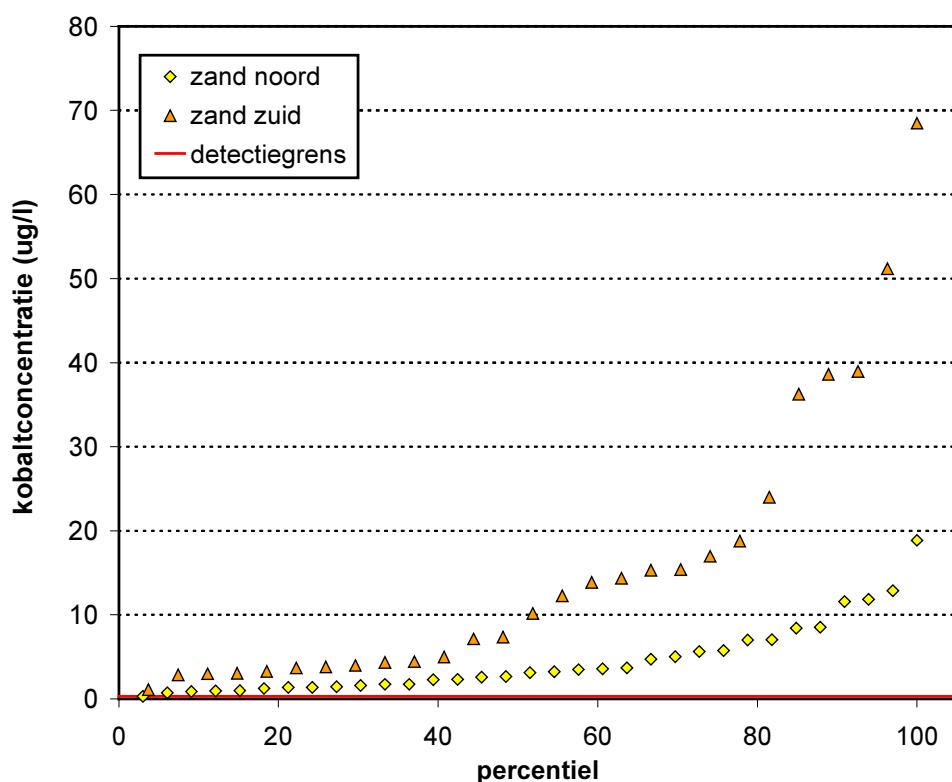
De achtergrondconcentratie van chroom in het grondwater van  $3,2 \mu\text{g l}^{-1}$  is hoger dan de bestaande (MILBOWA) streefwaarde van  $1,0 \mu\text{g l}^{-1}$  (tevens natuurlijk referentieniveau volgens Stuyfzand) en de in de INS genoemde achtergrondconcentratie van  $2,4 \mu\text{g l}^{-1}$ . De achtergrondconcentratie is duidelijk lager dan de interventiewaarde van  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000).

## 3.8 Kobalt (Co)

### 3.8.1 Kobalt in grondwater

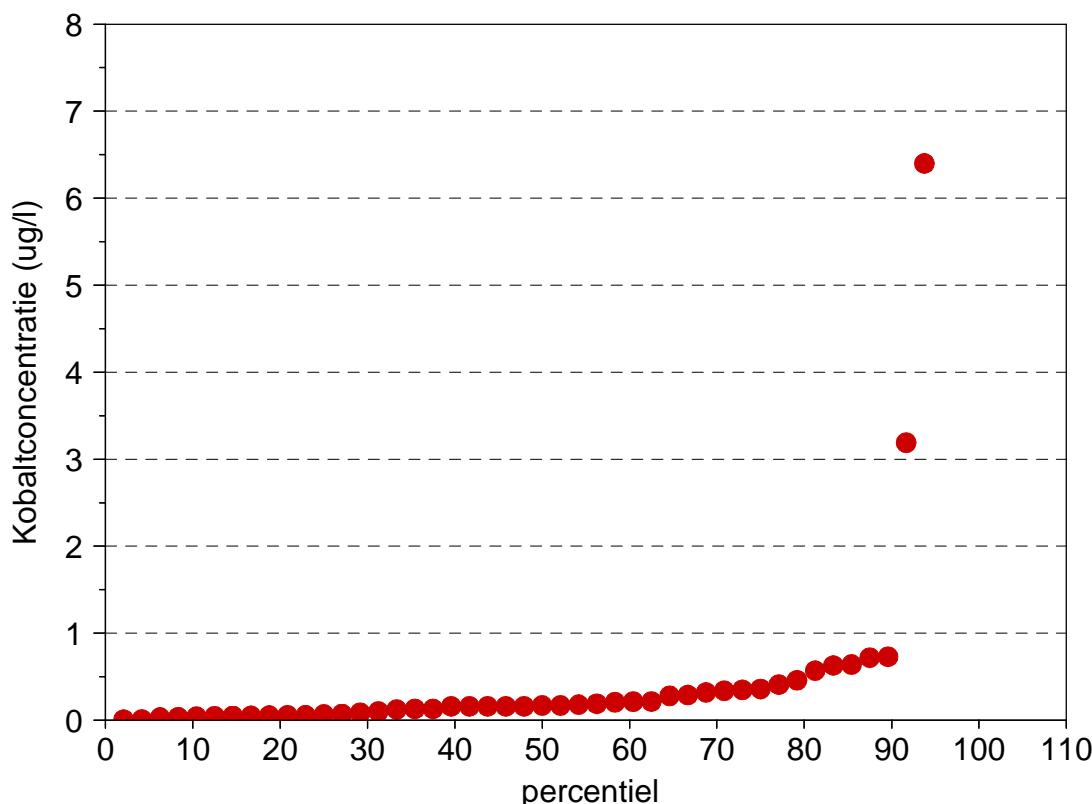
Voor kobalt zijn voor het bovenste grondwater alleen gegevens beschikbaar vanuit het verkennend onderzoek op 60 landbouwbedrijven uit het LMM in de zandgebieden en 3 in de kleigebieden bemonsterd in 1999, *Figuur 20* en *Tabel 40*.

De kobaltconcentratie in het bovenste grondwater onder landbouw op zand is in zuid Nederland duidelijk hoger dan in noord Nederland. Voor landbouw op klei zijn slechts waarnemingen op drie landbouwbedrijven beschikbaar. De kobaltconcentraties liggen onder of net boven de detectiegrens van  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ .



*Figuur 20:* Kobalt in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven in de zandgebieden in 1999.

Voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn slechts gegevens beschikbaar van een éénmalig analyse in 1982 van grondwatermonsters uit LMG-putten waar voor 48 monsters het bodemtype en bodemgebruik bekend zijn. In *Figuur 21* zijn de kobaltconcentraties uitgezet. Gezien het geringe aantal waarnemingen kon slechts een beperkte analyse worden uitgevoerd. Hieruit bleek dat in het zuiden duidelijk hogere kobaltconcentraties worden gevonden dan in het noorden. De karakteristieken voor noord en zuid Nederland zijn gegeven in *Tabel 40*. De 90-percentielwaarden van de kobaltconcentratie in het grondwater is duidelijk verschillend tussen noord en zuid Nederland.



*Figuur 21: Kobalt in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1982). Vier waarnemingen met een concentratie  $> 8 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

De berekende 90-percentielwaarde voor het bovenste grondwater is  $19 \mu\text{g l}^{-1}$ . Die voor het ondiepe en middeldiepe grondwater is duidelijk lager,  $0,73 \mu\text{g l}^{-1}$ , zie *Tabel 40*. Deze laatste waarde wijkt iets af van de door De Bruijn en Denneman (1992) berekende 90-percentielwaarde van  $0,63 \mu\text{g l}^{-1}$ .

*Tabel 40: Kobalt in het grondwater; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte	Bodem / regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg <sup>3</sup>
Bovenste	zand en klei (63)	19 (15-39)	3,8 (3,2-5,8)	7
Bovenste	zand noord (33)	8,5 (7,0-19) <sup>4</sup>	2,7 (1,7-4,7)	2
Bovenste	zand zuid (27)	39 (24-68) <sup>4</sup>	7,3 (4,3-15)	0
Ondiep en diep	alle (48)	0,73 (0,63-11)	0,17 (0,13-0,28)	0
Ondiep en diep	zand-zuid (20)	6,4 (3,2-19,3) <sup>4</sup>	0,29 (0,06-0,72)	0
Ondiep en diep	overig (28)	0,35 (0,28-0,73) <sup>4</sup>	0,16 (0,13-0,19)	0

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Voor bovenste grondwater  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ , voor diepere grondwater  $0,008 \mu\text{g l}^{-1}$ .

4 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is  $< 90\%$ ; zie ook noot 2.

### 3.8.2 Achtergrondconcentratie kobalt in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH. Voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $0,2 - 310 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,1 - 10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor kobalt  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 41* staan trajecten van kobaltconcentraties gegevens voor verschillende door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 41: Kobalt in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
<0,1-7	<0,1-0,2	0,5-16	<0,1-3,6	0,03-1,8	<0,1-2,0	<1-310	

Meinardi (1999) geeft voor kobalt in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,5 \pm 0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt lagere kobaltconcentraties bij hogere pH's.

De hier gerapporteerde kobaltconcentraties liggen over het algemeen in dezelfde range als die gerapporteerde door Stuyfzand, maar liggen veel hoger dan het natuurlijk niveau gerapporteerde door Meinardi.

Onze conclusie is dat voor de bovenste meter van het grondwater onder zandgronden niet dezelfde achtergrondconcentratie kan worden gehanteerd als voor het diepere grondwater. De waarneming uit het zuiden zijn o.i. verdacht en moeten daarom niet meegenomen worden bij het afleiden van de achtergrondconcentratie voor het bovenste grondwater (zie §3.6.2), net als bij beryllium, cadmium, nikkel en zink. Op basis van de waarnemingen lijkt ook het diepere grondwater beïnvloed door menselijk handelen, en is het daarom wenselijk dat waarnemingen uit zuid Nederland niet worden meegenomen.

De beperkte hoeveelheid gegevens voor kobalt in het bovenste grondwater onder kleigronden lijken een aanwijzing dat, net als bij de eerder genoemde spoorelementen, de concentraties onder klei- en veengronden in het bovenste grondwater niet afwijken van die in het ondiepe grondwater.

In *Tabel 42* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor kobalt per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 42 Achtergrondconcentraties<sup>1,2</sup> voor kobalt in grondwater in Nederland.*  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
zand	19	0,7	0,7
klei en veen	0,7	0,7	0,7

1 Bovengrens van 90p-waarde

2 Gegevens zuid Nederland niet meegenomen

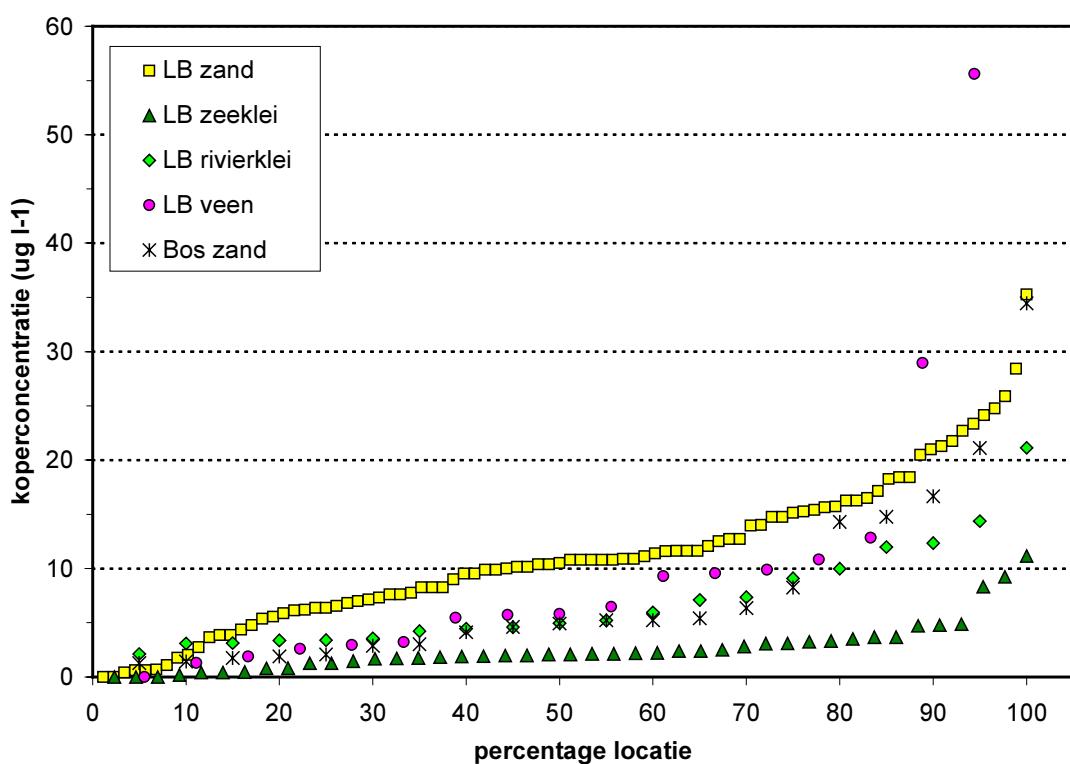
De achtergrondconcentratie van  $19 \mu\text{g l}^{-1}$  voor het bovenste grondwater onder zand is hoger dan de eerder in de INS genoemde algemene waarde van  $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$ . De achtergrondconcentratie van  $0,7 \mu\text{g l}^{-1}$  voor de overige bodemtypen en diepteniveaus is iets hoger. Dit hangt o.m. samen met het feit dat nu expliciet rekening wordt gehouden met de onzekerheid in de berekende 90-percentielwaarde. In interventiewaarde van  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  is duidelijk hoger dan de hier gegeven achtergrondconcentraties.

## 3.9 Koper (Cu)

### 3.9.1 Koper in het grondwater

#### 3.9.1.1 Koper in het bovenste grondwater

In *Figuur 22* zijn de koperconcentraties in het bovenste grondwater uitgezet per bodemtype. De koperconcentraties in bovenste grondwater onder zand zijn over het algemeen hoger dan onder veen en rivierklei. Die onder zeebeklei zijn het laagst.



*Figuur 22: Koper in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997). Één waarneming landbouw op veen >  $60 \mu\text{g l}^{-1}$  is niet weergegeven.*

Er zijn geen duidelijke verschillen in koperconcentraties in de bovenste meter van het grondwater tussen noord en zuid Nederland. De 90-percentielwaarde voor alle waarnemingen is  $18 \mu\text{g l}^{-1}$ . De koperconcentratie bij zand- en veengronden is duidelijk hoger dan bij kleigronden.

*Tabel 43: Koper in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos LMB 1993-1997; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,7 $\mu\text{g l}^{-1}$
Alle (189)	18 (16-21)	6,2 (5,2-7,2)	9
LB Alle (169)	18 (15-22)	6,5 (5,5-8,3)	10
LB zand (88)	21 (17-25)	11 (10-12)	2
LB zeeklei (43)	4,7 (3,5-11)	2,1 (1,8-2,4)	19
LB rivierklei (20)	12 (10-21) <sup>3</sup>	5,0 (3,6-9,1)	0
LB veen (18)	29 (11-90) <sup>3</sup>	5,8 (3,2-9,9)	6
Bos zand (20)	15 (14-34) <sup>3</sup>	4,9 (2,9-8,3)	0

1 Tussen ( ) aantal locaties

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

De koperconcentraties (90-percentielwaarde) onder de 20 boslocaties op zand zijn niet duidelijk lager dan die onder landbouw op zand. Het verschil in de mediane concentraties is o.i. toe te schrijven aan de hogere concentraties opgeloste organische stof (DOC) in het grondwater onder landbouw; zie ook chroom in §3.7.1.1. De 90-percentielwaarde voor alle zandlocaties is  $21 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $18\text{-}25 \mu\text{g l}^{-1}$ ); de verhouding tussen het aantal boslocaties - landbouwlocaties komt redelijk overeen met de verhouding van de arealen.

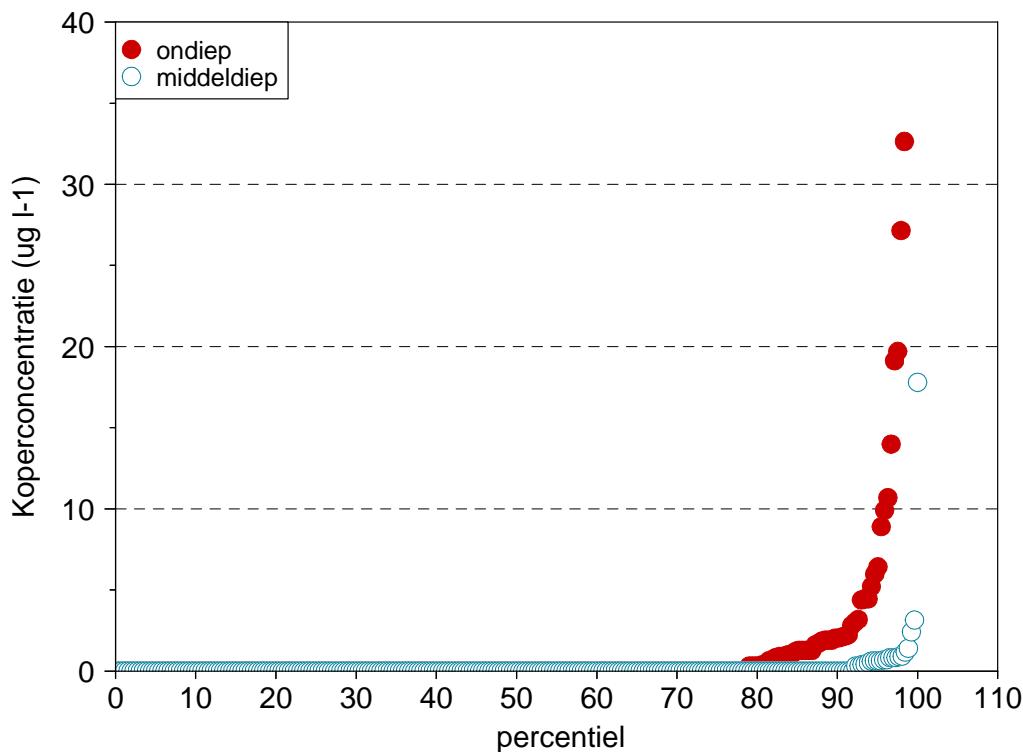
De koperconcentratie onder landbouw op zand en veen is duidelijk hoger dan onder zeeklei.

Uit nog niet gepubliceerd onderzoek blijkt dat er geen neerslageffecten zijn waargenomen op de koperconcentratie in de bovenste meter van het grondwater onder landbouwbedrijven op zand; dit in tegenstelling tot cadmium (zie §3.6.1.1). De 90-percentielwaarde van de koperconcentratie in dit onderzoek was na zowel een droge periode in 1993 als na een natte periode in 1995 circa  $18 \mu\text{g l}^{-1}$ .

De koperconcentratie op 43 landbouwbedrijven in het zandgebied, bemonsterd in 1997, varieerde van < 1 tot  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ , met een 90-percentiel van  $14 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $13\text{-}30 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

### **3.9.1.2 Koper in het ondiepe en middeldiepe grondwater**

De koperconcentraties in het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn voor meer dan zeventig procent lager dan de detectiegrens. De koperconcentratie in het ondiepe grondwater is desalniettemin duidelijk hoger dan in het middeldiepe grondwater, op basis van de 25% hoogste waarnemingen (zie *Figuur 23*).



*Figuur 23: Koper in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Vier waarnemingen uit het ondiepe grondwater met een concentratie  $> 4 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

In Tabel 44 zijn de resultaten weergegeven van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.

*Tabel 44: Vergelijking van koperconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	4/29	0,89 (<dg-27)	14/74	2,3 (1,2-9,9)	1/54	<dg (<dg)
	Zuid	9/19	14 (8,9-73)	15/48	4,4 (1,9-42)	0/19	<dg (<dg)
M. diep	Noord	0/29	<dg (<dg)	4/75	0,40 (<dg-1,2)	1/61	<dg (<dg-0,70)
	Zuid	1/20	<dg (<dg-18)	0/45	<dg (<dg-0,64)	1/30	<dg (<dg-3,15)

- 1 Aantal putten in de betreffende groep dat een koperconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep  
 2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval  $< 90\%$ .

De koperconcentratie in het ondiepe grondwater onder zand is duidelijk hoger dan in het middeldiepe grondwater en tevens duidelijk hoger dan in het ondiepe en middeldiepe grondwater onder klei en veen. Er zijn geen duidelijke verschillen tussen zeeklei, rivierklei en veen. Er zijn verder geen duidelijke verschillen tussen landbouw en natuur en noord en zuid.

In *Tabel 45* zijn de 50- en 90-percentielwaarde en de gemiddelde waarde / fractie lager dan de detectiegrens opgenomen.

*Tabel 45: Koper in het ondiepe en middeldiepe grondwater; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte / Bodemtype <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
ondiep zand (170)	3,2 (2,0-9,9)	< dg	72
diep alle (260)	<dg (<dg)	< dg	92

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.9.2 Achtergrondconcentratie koper in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarde voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,1 - 90 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,1 - 27 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan andere omstandigheden dan pH en chloride. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor koper  $5 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 46* zijn de trajecten van koperconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 46: Koper in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
<0,1-3,2	<0,1-<1	0,1-22	0,8-27	<0,6-10	<0,1-5	<10-90	

Meinardi (1999) geeft voor koper in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $1,5 \pm 1,5 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt geen relatie tussen pH en de koperconcentratie.

De in deze studie gerapporteerde koperconcentratie liggen binnen het traject gerapporteerde door Stuyfzand. De concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater.

Onze conclusie is dat voor koper aparte achtergrondconcentraties afgeleid moeten worden voor het bovenste, ondiepe en middeldiepe grondwater onder zand. Het is zinvol onderscheid te maken in achtergrondconcentraties tussen bodemtypen voor het bovenste en ondiepe grondwater. Voor het afleiden kan gebruik gemaakt worden van alle waarnemingen (landbouw-natuur, noord-zuid). De achtergrondconcentraties van koper in het grondwater zijn gegeven in *Tabel 47*.

*Tabel 47 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor koper in grondwater in Nederland  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
zand	25	9,9	< 0,63
klei	12	< 0,63	< 0,63
veen	25	< 0,63	< 0,63

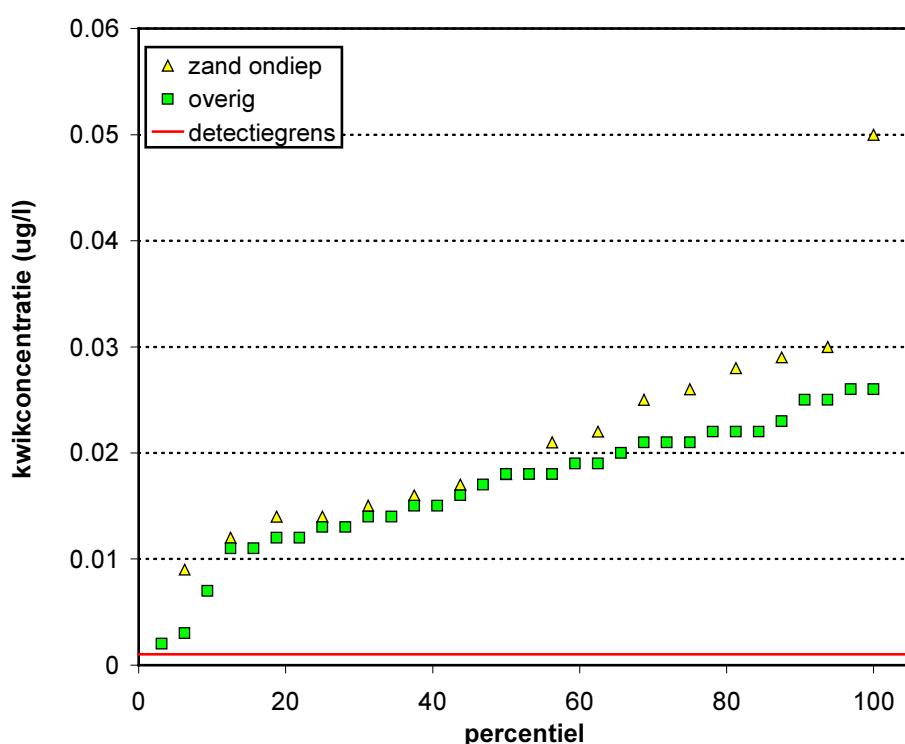
1 Bovengrens van 90p-waarde

De achtergrondconcentratie is voor het bovenste grondwater onder zand en veen hoger en voor de overige combinaties van bodemtype en diepteniveau van bemonsteren lager dan de bestaande streefwaarden van  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . De in de INS genoemde achtergrondconcentratie van  $1,3 \mu\text{g l}^{-1}$  lijkt voor het ondiepe grondwater onder klei en veen en voor middeldiepe grondwater voor alle bodemtype aan de hoge kant. Voor het ondiepe grondwater onder zand en zeker voor het bovenste grondwater lijkt deze waarde veel te laag. Het verschil met de interventiewaarde van  $75 \mu\text{g l}^{-1}$  is voor het bovenste grondwater onder zand en veen beperkt tot een factor 3.

## 3.10 Kwik (Hg)

### 3.10.1 Kwik in grondwater

Voor kwik zijn geen gegevens beschikbaar voor het bovenste grondwater. Voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn slechts gegevens beschikbaar van een éénmalig analyse in 1982 van 48 grondwatermonsters uit LMG-putten waarvoor het bodemtype en bodemgebruik bekend zijn, zie *Figuur 24*.



*Figuur 24: Kwik in het ondiepe grondwater onder zand en overig grondwater (LMG 1982).*

Uit de analyse bleek dat in het ondiepe grondwater onder zand duidelijk hogere kwikconcentraties worden gevonden dan in het overige grondwater. Om deze reden zijn apart ook de 90-percentielwaarden bepaald voor ondiep grondwater onder zand en overig grondwater. De berekende 90-percentielwaarde voor heel Nederland is  $0,026 \mu\text{g l}^{-1}$ , zie *Tabel 40*.

*Tabel 48: Kwik in het grondwater beneden 3 m –mv; concentraties in  $\text{ng l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
alle (48)	26 (25 - 30)	18 (15 – 21)	0
zand-ondiep (16)	29 (26 - 50) <sup>3</sup>	18 (15 – 20)	0
overig (32)	23 (22 - 26) <sup>3</sup>	18 (14 – 21)	0

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

### 3.10.2 Achtergrondconcentratie kwik in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH. Voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,03 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,05 - 0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan andere omstandigheden dan pH en chloride. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor kwik  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 49* staan trajecten van kwikconcentraties gegevens voor verschillende door Stuyfzand onderscheiden water/vervuilingstypen.

*Tabel 49: Kwik in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
<0,05	<0,05	<0,2	<0,1	<0,1	<0,05-0,18	<0,2	

De in deze studie gerapporteerde kwikconcentraties liggen in het traject gerapporteerde door Stuyfzand. Voor kwik zijn geen gegevens beschikbaar om aan te geven welk deel methylkwik is en welk deel metallisch.

Onze conclusie is dat, gezien het gebrek aan gegevens, vooralsnog voor de bovenste meter van het grondwater dezelfde achtergrondconcentratie kan worden gehanteerd als voor het diepere grondwater. Verder lijkt het (nog) niet zinvol om een aparte achtergrondconcentratie voor ondiepe grondwater onder zand te hanteren. Voorgesteld wordt de waarde voor ondiep grondwater onder zand van  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$  te gebruiken als algemene achtergrondconcentratie. De waarde komt overeen met de door Stuyfzand voorgestelde waarde voor het natuurlijk referentieniveau. Indien dit relevant gevonden wordt, zou voor middeldiep grondwater en voor ondiep grondwater onder klei en veen een achtergrondconcentratie van  $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$  kunnen worden gebruikt.

In *Tabel 50* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor kwik per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 50 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor kwik in grondwater in Nederland. Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
alle	0,05	0,05	0,05

1 Bovengrens van 90p-waarde

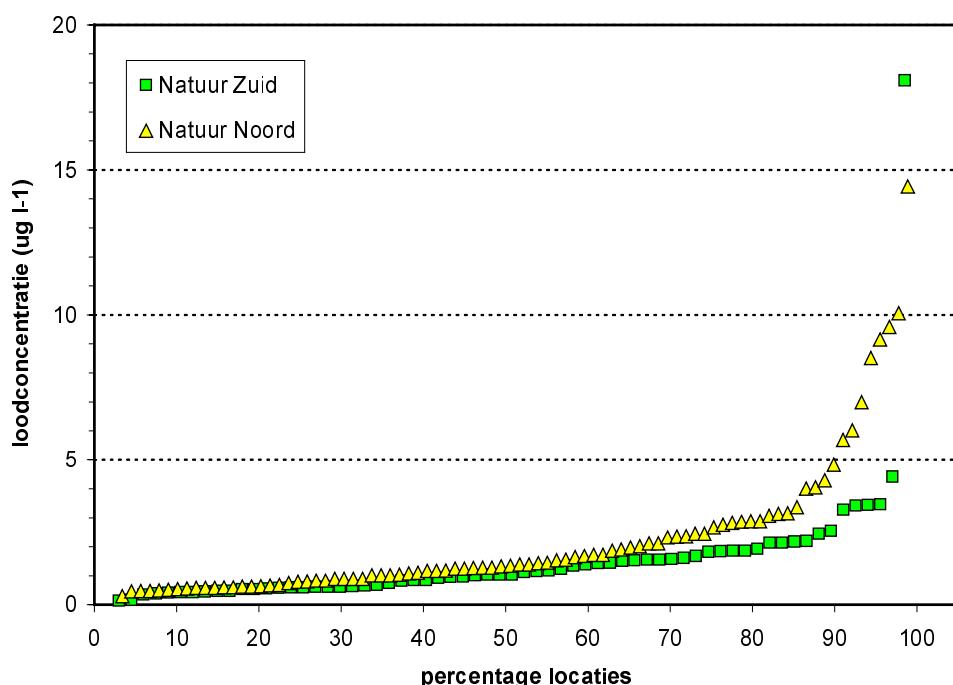
De achtergrondconcentratie van kwik van  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$  is hoger dan de eerder in de INS genoemde streefwaarde van  $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$  voor zowel metallisch als methylkwik. In de INS is geen achtergrondconcentratie gegeven alleen een risicoconcentratie. De interventiewaarde voor kwik van  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$  is een factor 6 hoger dan de achtergrondconcentratie.

## 3.11 Lood (Pb)

### 3.11.1 Lood in het grondwater

#### 3.11.1.1 Lood in het bovenste grondwater

De loodconcentraties in de bovenste meter van het grondwater onder natuur op zand voor 156 locaties, bemonsterd in 1989/'90, zijn weergegeven in *Figuur 25*.



*Figuur 25: Lood in bovenste grondwater onder natuur op zand voor noord en zuid Nederland (1989/'90). Één waarneming uit zuid en één uit noord Nederland met een concentratie  $> 20 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

De loodconcentratie in noord Nederland is hoger dan in zuid Nederland. Echter ook in zuid Nederland komen uitschieters voor. De 90-percentielwaarde voor noord Nederland is duidelijk hoger dan voor zuid Nederland. De oorzaak van dit verschil is onbekend. De 90-percentielwaarde voor de 156 bos- en heideveldlocaties bemonsterd in 1989/’90 is  $3,5 \mu\text{g l}^{-1}$  (zie *Tabel 51*).

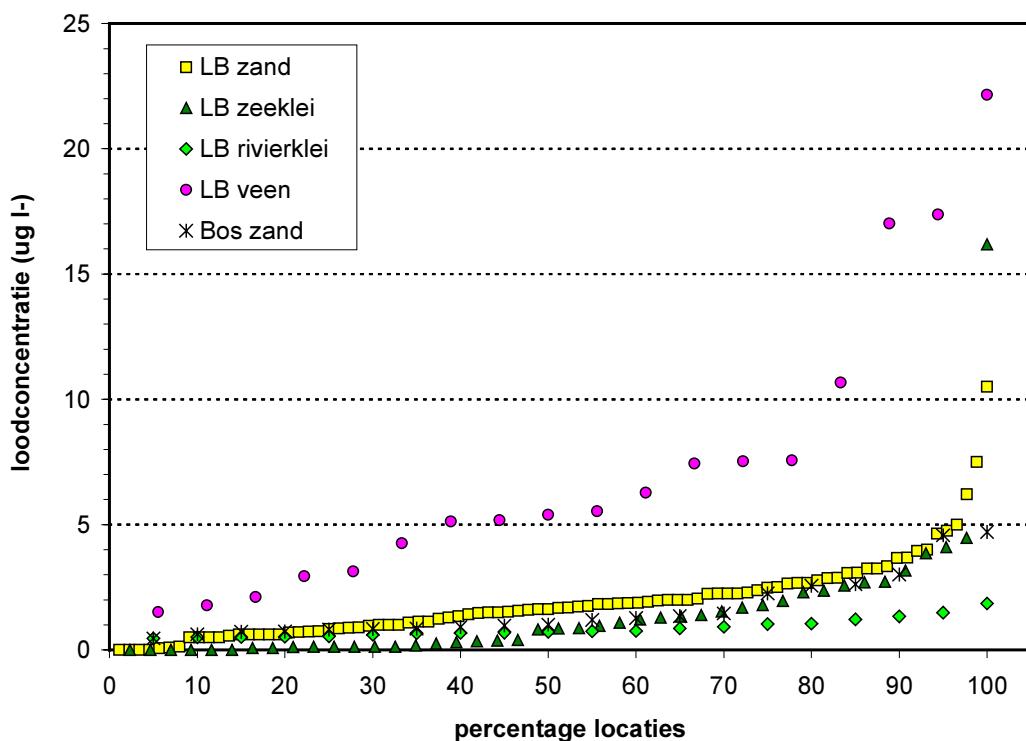
*Tabel 51: Lood in het bovenste grondwater onder natuur op zand  
Bemonstering 1989/’90; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Regio <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,04 $\mu\text{g l}^{-1}$
alle	(156)	3,5 (3,1-6,0)	1,2 (1,1-1,4)	1,9
zuid	(67)	2,6 (2,1-4,4)	1,0 (0,9-1,4)	4,5
noord	(89)	4,8 (3,2-9,1)	1,3 (1,2-1,7)	0

1 Tussen ( ) aantal locaties

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

In *Figuur 26* zijn de waarnemingen gegeven van lood in het bovenste grondwater onder landbouw per bodemtype uit de periode 1993-1997. Ook zijn de metingen onder bos op zand uit deze periode ingetekend. De loodconcentratie in het bovenste grondwater onder veengronden is duidelijk hoger dan onder klei- en zandgronden. De loodconcentraties onder rivierklei zijn duidelijk lager dan onder zeeklei en zand. De 90-percentielwaarde voor alle waarnemingen is  $4,8 \mu\text{g l}^{-1}$  (zie *Tabel 52*). Er zijn geen duidelijke verschillen in loodconcentraties in de bovenste meter van het grondwater tussen noord en zuid Nederland.



*Figuur 26: Lood in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997).*

*Tabel 52: Lood in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos op zand. LMB 1993-1997; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,21 $\mu\text{g l}^{-1}$
Alle	(189)	4,6 (3,9-6,2)	1,4 (1,1-1,6)	12
LB Alle	(168)	4,8 (3,9-6,3)	1,5 (1,2-1,7)	14
LB zand	(88)	3,7 (3,1-5,0)	1,6 (1,4-1,9)	8
LB zeeklei	(43)	2,7 (2,0-16)	0,8 (0,3-1,3)	30
LB rivierklei	(20)	1,2 (1,1-1,9)	0,7 (0,6-1,1)	1
LB veen	(18)	17 (7,6-22)	5,4 (4,3-7,5)	0
Bos zand	(20)	2,6 (2,6-4,7)	1,0 (0,8-2,3)	0

1 Tussen ( ) aantal locaties.

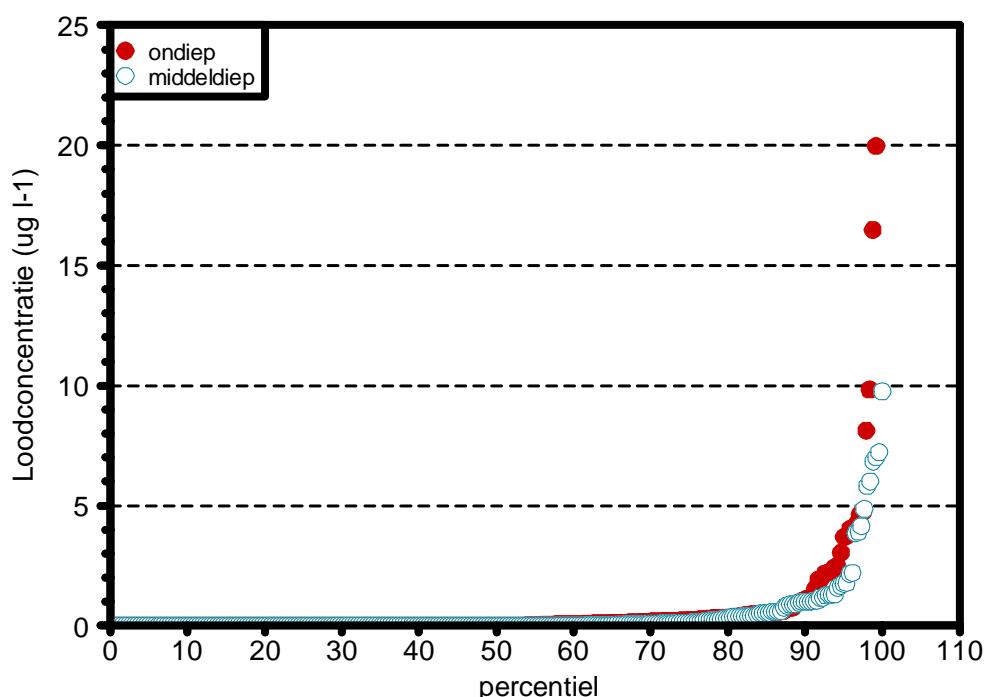
2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

De loodconcentraties onder 20 boslocaties op zand zijn niet duidelijk afwijkend van die onder landbouw op zand.

De loodconcentratie in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven in Nederland (*Tabel 52*) wijkt niet af van die onder natuur op zand (*Tabel 51*). De bovengrenzen van de 90-percentielwaarden zijn nagenoeg gelijk;  $6,3 \mu\text{g l}^{-1}$  voor landbouw en  $6,0 \mu\text{g l}^{-1}$  voor natuur. Het areaal-gewogengemiddelde van deze twee is  $6,2 \mu\text{g l}^{-1}$ .

### **3.11.1.2 Lood in het ondiepe en middeldiepe grondwater.**

De loodconcentraties in het ondiepe en het middeldiepe grondwater verschillen weinig (zie *Figuur 27*). Bijna 60% van de waarnemingen heeft een concentratie lager dan de detectiegrens.



*Figuur 27: Lood in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Twee waarnemingen uit het ondiepe grondwater met een concentratie >  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

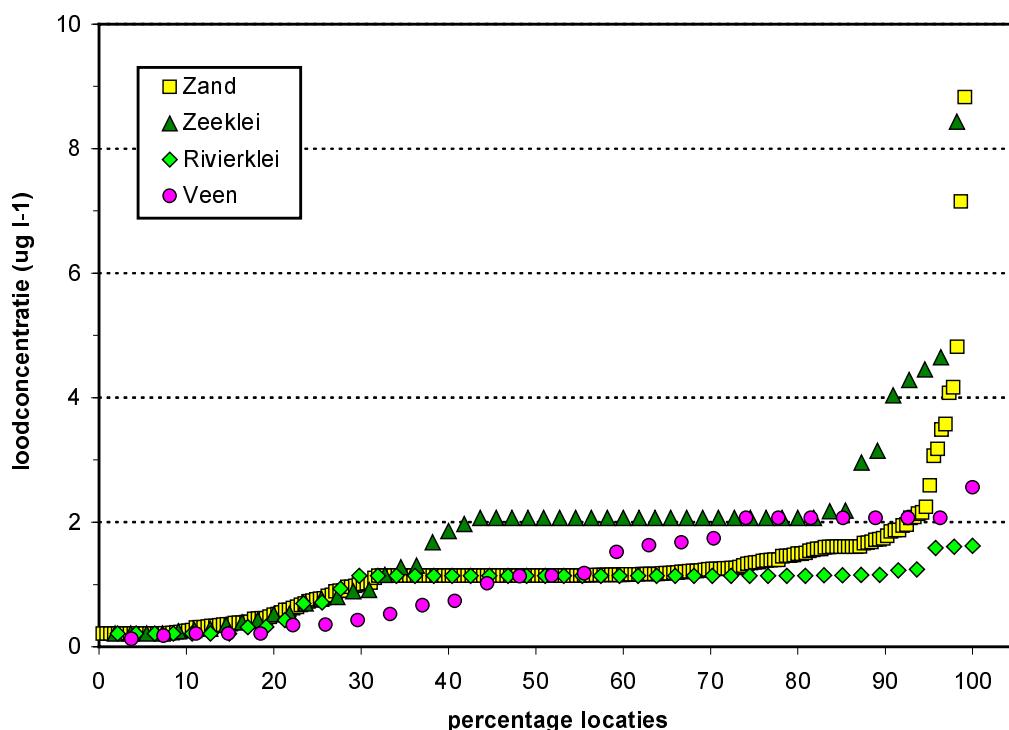
In *Tabel 53* zijn de resultaten weergegeven van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.

*Tabel 53: Vergelijking van loodconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	2/29	0,29 (0,19-8,1)	3/74	0,35 (0,30-1,1)	9/53	2,0 (0,93-4,7)
	Zuid	4/19	2,2 (0,70-52)	6/48	2,2 (0,50-16)	2/18	0,75 (0,48-20)
M. diep	Noord	1/29	0,38 (0,05-1,3)	3/75	0,22 (0,13-2,2)	10/60	1,3 (0,99-7,0)
	Zuid	3/20	0,89 (0,76-3,9)	2/45	0,12 (0,05-1,6)	5/30	1,0 (0,98-9,8)

- 1 Aantal putten in de betreffende groep dat een loodconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep  
 2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval < 90%.

Er zijn geen duidelijke verschillen in loodconcentraties tussen landbouw en natuur op zand. De loodconcentratie in het ondiepe grondwater onder zand in zuid Nederland is hoger dan in noord Nederland. Alleen voor landbouw is dit verschil significant. De loodconcentratie onder landbouw op zand in zuid Nederland is duidelijk hoger in het ondiepe dan in middeldiepe grondwater.



*Figuur 28: Lood in het ondiepe en middeldiepe grondwater per bodemtype (LMG 1990-1996). Vier waarnemingen onder zand en één onder zeeklei met een concentratie > 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

Onder zeeklei en zand komen duidelijk hogere loodconcentraties voor dan onder veen en rivierklei, bij beschouwing van alle waarnemingen (zie *Figuur 28*).

*Tabel 54: Lood in het grondwater beneden 5 m -mv; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Aantal <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
500	1,0 (0,76-1,3)	< dg (<dg)	57

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.11.2 Achtergrondconcentratie lood in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 0,5 - 12 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,5 - 15 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren aan andere omstandigheden dan pH en chloride. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor lood  $2,5 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 55* zijn de trajecten van loodconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 55: Lood in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*

*Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
<0,5-2,4	<0,5-2,4	0,3-4	<0,5-9	1-3	<1-5	0,6-4,9	

Meinardi (1999) geeft voor lood in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,1 \pm 0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt lagere loodconcentraties bij toenemende pH's.

De in deze studie gerapporteerde loodconcentraties liggen in het algemeen binnen het traject gerapporteerde door Stuyfzand, met uitzondering van lood in het bovenste grondwater onder veen. De concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater.

Onze conclusie is dat het zinvol is voor lood verschillende achtergrondconcentraties af te leiden voor het bovenste en het diepere grondwater. Voor zowel het bovenste als het diepere grondwater kan volstaan worden met één achtergrondconcentratie voor alle bodemtypen. Voor het afleiden kan o.i. gebruik gemaakt worden van alle waarnemingen (natuur-landbouw, noord-zuid). De hoge loodconcentraties in het bovenste grondwater onder veengronden verdient nadere studie.

In *Tabel 56* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor lood per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 56 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor lood in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
alle	6,2	1,3	1,3

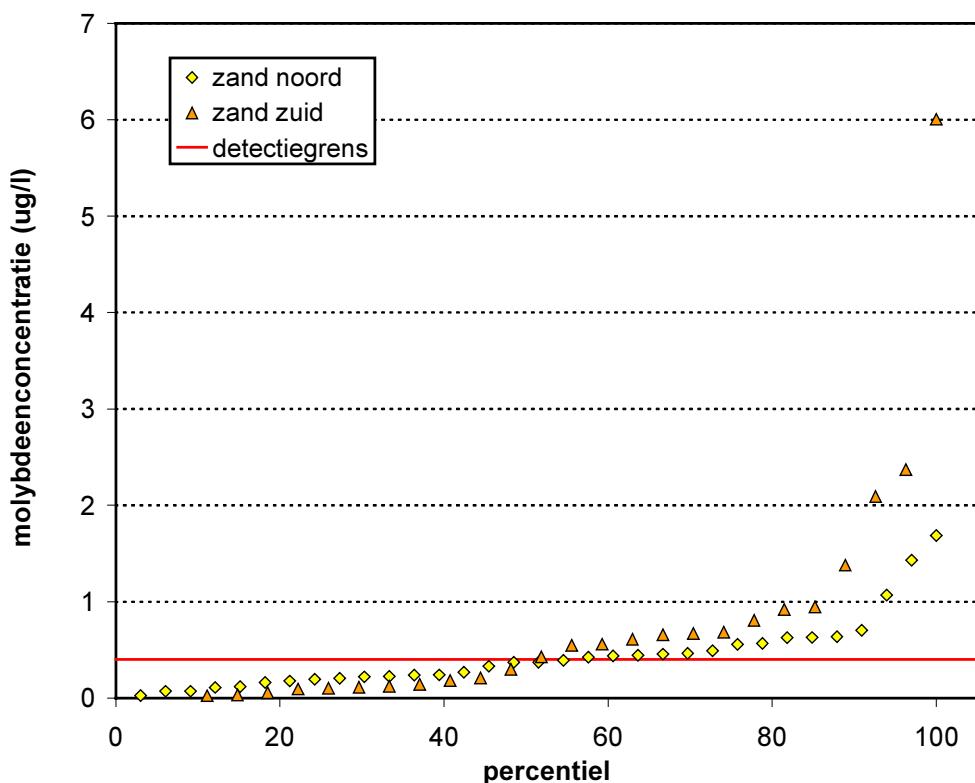
1 Bovengrens van 90p-waarde

De achtergrondconcentratie van lood in het bovenste grondwater van  $6,2 \mu\text{g l}^{-1}$  is lager dan de huidige streefwaarde van  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . Die voor het diepere grondwater van  $1,3 \mu\text{g l}^{-1}$  is iets lager dan de in de INS genoemde algemene achtergrondconcentratie van  $1,6 \mu\text{g l}^{-1}$ . Beide zijn ze duidelijk lager dan de interventiewaarde van  $75 \mu\text{g l}^{-1}$ .

## 3.12 Molybdeen (Mo)

### 3.12.1 Molybdeen in grondwater

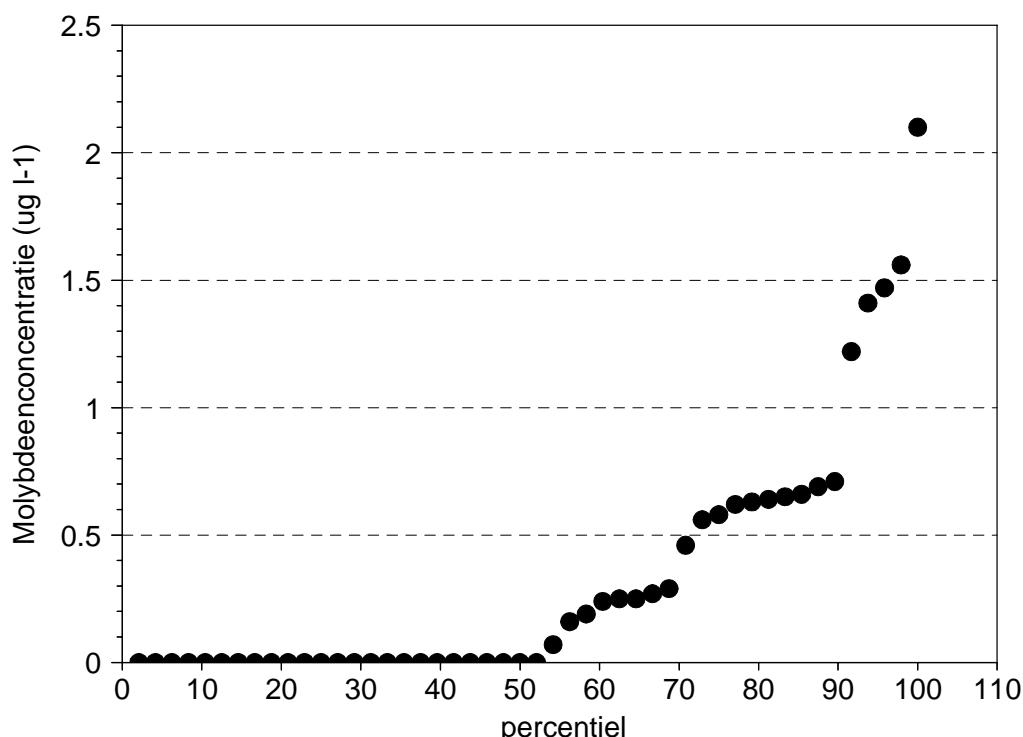
Voor molybdeen zijn voor het bovenste grondwater alleen gegevens beschikbaar vanuit het verkennend onderzoek op 60 landbouwbedrijven uit het LMM in de zandgebieden en 3 in de kleigebieden bemonsterd in 1999. In *Figuur 29* en *Tabel 57* zijn de waarnemingen voor het zand uitgesplitst naar noord en zuid Nederland.



*Figuur 29: Molybdeen in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven in de zandgebieden in 1999.*

Er zijn geen duidelijke verschillen tussen de molybdeenconcentratie in het bovenste grondwater onder zand in noord en zuid Nederland. Voor landbouw op klei zijn slechts waarnemingen op drie landbouwbedrijven beschikbaar. De molybdeenconcentraties liggen onder of net boven de detectiegrens van  $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ .

Voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn slechts gegevens beschikbaar van een éénmalig analyse in 1982 van 48 grondwatermonsters uit LMG-putten waarvoor het bodemtype en bodemgebruik bekend zijn (zie *Figuur 30*). De analyse van deze gegevens gaf geen reden om onderscheid te maken m.b.t. regio of diepteniveau van bemonsteren.



*Figuur 30: Molybdeen in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1982).*

De berekende 90-percentielwaarde voor het ondiepe en middeldiepe grondwater is  $0,71 \mu\text{g l}^{-1}$ , zie *Tabel 57*. Deze waarde wijkt iets af van de door De Bruijn en Denneman (1992) berekende 90-percentielwaarde van  $0,69 \mu\text{g l}^{-1}$ .

*Tabel 57: Molybdeen in het grondwater; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte / Bodemtype / Regio <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg <sup>3</sup>
Bovenste, zand en klei	(63)	0,95 (0,70-2,1)	<0,40 (<0,40-0,46)	60
Bovenste, zand noord	(33)	0,64 (0,63-1,7) <sup>4</sup>	<0,40 (<0,40-0,46)	60
Bovenste, zand zuid	(27)	1,4 (0,92-6,0) <sup>4</sup>	<0,40 (<0,40-0,67)	57
Ondiep en diep, Nederland	(48)	0,71 (0,65-1,6)	<0,11 (<0,11 – 0,25)	52

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Detectiegrens voor bovenste grondwater is  $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ , voor diepere grondwater  $0,11 \mu\text{g l}^{-1}$ .

4 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

### 3.12.2 Achtergrondconcentratie molybdeen in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH. Voor de lage pH-wateren (pH < 6,2): 0,1-1,6  $\mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren (pH  $\geq$  6,2): < 0,1 - 6,2  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Hoge molybdeenconcentraties gaan vaak samen met hoge chloridenconcentraties. Als natuurlijk referentieniveau geeft Stuyfzand (1992) voor molybdeen dan ook een range, welke afhankelijk is van de chloridenconcentratie:

$$\text{Mo}_{\text{referentie}} = 0,5 + 0,00049 * \text{Cl} \quad (\mu\text{g l}^{-1});$$

waarbij de chloridenconcentratie (Cl) in mg  $\text{l}^{-1}$  moet worden ingevoerd.

In *Tabel 58* staan trajecten van molybdeenconcentraties gegevens voor verschillende door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 58: Molybdeen in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*  
*Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
< 0,1 - 6,2	< 0,1 - 0,3	< 0,1	< 1	< 0,2 - 1,8	< 0,1 - 2,2	< 1	

Meinardi (1999) geeft voor molybdeen in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,04 \pm 0,04 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt hogere molybdeenconcentraties bij hogere pH's.

De in deze studie gerapporteerde molybdeenconcentraties liggen in het algemeen binnen het traject gerapporteerde door Stuyfzand. De concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater.

Onze conclusie is dat gezien het gebrek aan waarnemingen in de klei- en veengebieden vooralsnog geen verschillende achtergrondconcentraties kunnen worden afgeleid voor de verschillende diepteniveaus.

Er zijn aanwijzingen dat in de zandgebieden de molybdeenconcentratie in het bovenste grondwater iets hoger is dan in het ondiepe en middeldiepe grondwater. De verschillen in concentratie tussen bovenste en diepere grondwater zijn zodanig klein, dat één achtergrondconcentratie voor molybdeen voor alle diepteniveaus kan worden aangehouden, zie *Tabel 59*.

De waarnemingen geven geen aanleiding om onderscheid te maken tussen noord en zuid Nederland.

*Tabel 59 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor molybdeen in grondwater in Nederland. Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
alle	1,6	1,6	1,6

1 Bovengrens van 90p-waarde

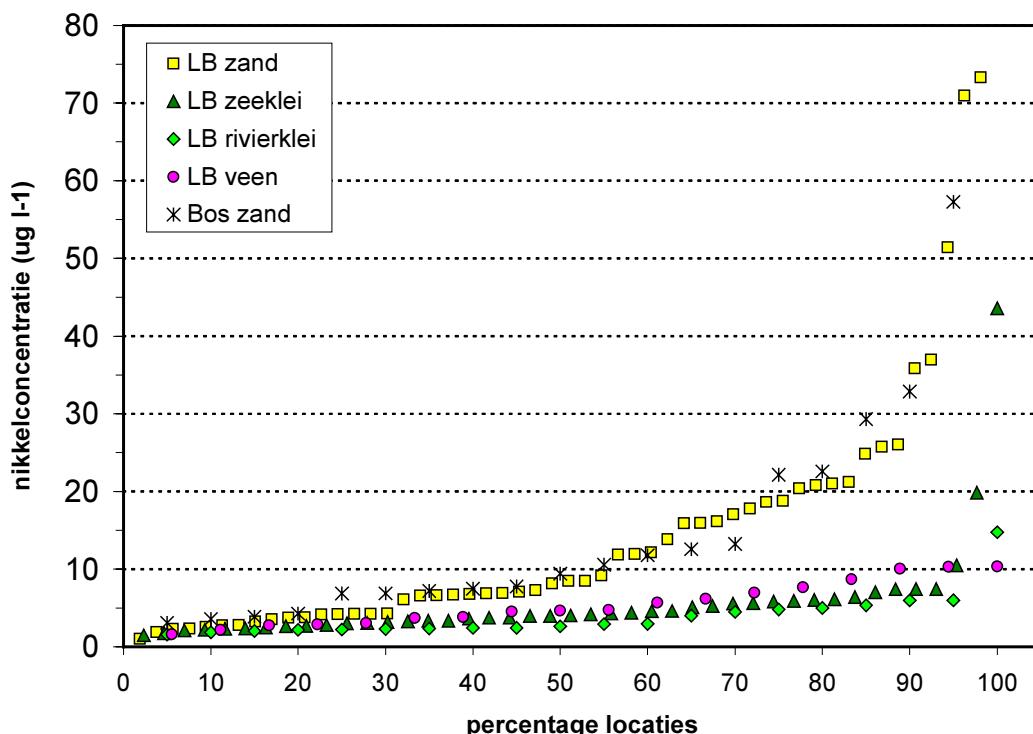
De achtergrondconcentratie van  $1,6 \mu\text{g l}^{-1}$  is hoger dan de eerder in de INS genoemde waarde van  $0,7 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit hangt ondermeer samen met het feit dat nu expliciet rekening wordt gehouden met de onzekerheid in de berekende 90-percentielwaarde en ook gegevens voor het bovenste grondwater zijn gebruikt. De waarde is lager dan de huidige streefwaarde voor grondwater ondieper dan 10 m, alsook veel lager dan de interventiewaarde van  $300 \mu\text{g l}^{-1}$ .

### 3.13 Nikkel (Ni)

#### 3.13.1 Nikkel in grondwater

##### 3.13.1.1 Nikkel in het bovenste grondwater

De nikkelconcentraties in het bovenste grondwater onder landbouw op zand en bos op zand zijn niet duidelijk verschillend (zie *Figuur 31*). De nikkelconcentratie in grondwater onder zand is duidelijk hoger dan onder zeekelei, rivierklei en veen. De 90-percentielwaarde voor alle waarnemingen is  $21 \mu\text{g l}^{-1}$ .



*Figuur 31: Nikkel in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997). Één bos- en één landbouwlocatie op zand met een concentratie  $> 80 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

De karakteristieken van nikkelconcentratie in het bovenste grondwater per bodemtype – bodemgebruik zijn gegeven in *Tabel 60*.

*Tabel 60: Nikkel in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos op zand. LMB 1993-1997; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 0,7 $\mu\text{g l}^{-1}$
Alle	(154)	21 (19-33)	5,6 (4,5-6,4)	1
klei en veen	(88)	7,4 (7,0-10)	4,0 (3,4-4,6)	-
zand noord	(48)	23 (21-29)	7,8 (6,9-12)	-
zand zuid	(17)	73 (57-260) <sup>3</sup>	20 (12-57)	-
LB Alle	(134)	20 (16-26)	4,7 (4,2-6,0)	1
LB zand	(53)	25 (21-106)	8,5 (6,9-16)	4
LB zee klei	(43)	7,4 (6,1-44)	4,0 (3,4-5,1)	1
LB rivier klei	(20)	5,4 (5,0-15) <sup>3</sup>	2,6 (2,3-4,8)	0
LB veen	(18)	10 (7,7-10) <sup>3</sup>	4,6 (3,7-7,0)	0
Bos zand	(20)	29 (23-260) <sup>3</sup>	9,4 (6,9-22)	0
Bos zand noord	(13)	13 (11-29) <sup>3</sup>	7,2 (4,3-11)	0
Bos zand zuid	(7)	57 (33-260) <sup>3</sup>	13 (6,9-260)	0

1 Tussen ( ) aantal locaties.

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

De nikkelconcentraties in het bovenste grondwater onder klei en veen zijn duidelijk lager dan onder zand. Er zijn geen duidelijke verschillen in concentraties tussen zee klei, rivier klei en veen.

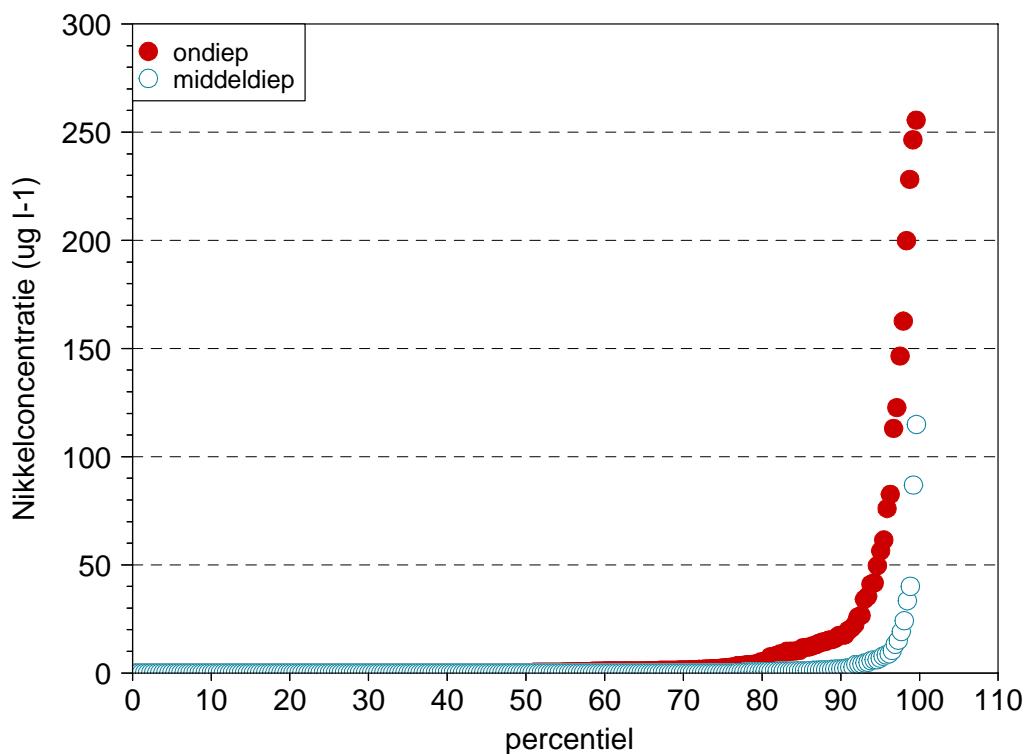
Het bodemgebruik (landbouw versus bos) lijkt geen duidelijke invloed te hebben op de nikkelconcentratie in het bovenste grondwater, dit in tegenstelling tot bij cadmium en zink waar de concentraties onder bos en natuur in het algemeen hoger zijn dan onder landbouw.

De nikkelconcentraties in het grondwater onder zand in het zuiden van Nederland zijn duidelijk hoger dan in het noorden, net als bij beryllium, cadmium, kobalt en zink.

### **3.13.1.2 Nikkel in het ondiepe en middeldiepe grondwater.**

De nikkelconcentraties in het ondiepe grondwater zijn duidelijk hoger dan in het middeldiepe grondwater (zie *Figuur 32*). Ca. 60% van de waarnemingen in het ondiepe grondwater heeft een concentratie beneden de detectiegrens, voor het middeldiepe grondwater is dit percentage ca. 80%.

In *Tabel 61* zijn de resultaten weergegeven van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 tot en met 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.



*Figuur 32: Nickel in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Één waarneming uit het ondiepe en één uit het middeldiepe grondwater met een concentratie  $> 300 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

*Tabel 61: Vergelijking van nikkelconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	5/29	12 (3,5-256)	13/74	10 (9,1-27)	0/54	1,1 (0,91-2,4)
	Zuid	11/19	163 (76-404)	14/48	41 (20-228)	0/19	0,40 (0,30-1,1)
M. diep	Noord	2/29	7,8 (4,7-15)	4/75	4,2 (1,4-19)	0/61	0,76 (0,35-1,2)
	Zuid	1/20	0,82 (0,59-24)	3/45	2,1 (1,5-945)	0/30	<dg (<dg -1,8)

1 Aantal putten in de betreffende groep dat een nikkelconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep

2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval  $< 90\%$ .

In het ondiepe grondwater in het zuid Nederland is de nikkelconcentratie hoger dan in het noorden. Alleen voor landbouw is het verschil in de 90-percentielwaarde duidelijk.

In het ondiepe grondwater komen hogere concentraties voor dan in het middeldiepe grondwater. Alleen voor natuur op zand in zuid Nederland is dit verschil tussen het ondiepe en het middeldiepe grondwater duidelijk in de 90-percentielwaarde.

De nikkelconcentratie in het grondwater onder klei en veen is duidelijk lager dan onder zand. Ook de 90-percentielwaarden verschillen duidelijk.

Er zijn geen duidelijke verschillen in nikkelconcentraties tussen landbouw en natuur op zand. Er zijn geen duidelijke verschillen in nikkelconcentratie tussen zeeklei, rivierklei en veen.

In *Tabel 62* zijn de karakteristieken gegeven van de nikkelconcentraties voor de combinaties van regio, bodemtype, bodemgebruik en diepteniveau van bemonsteren die duidelijk verschillend zijn.

*Tabel 62: Nikkel in het grondwater beneden 5 m -mv; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype/ Diepte / Regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
zand ondiep zuid (67)	113 (41-229)	1,0 (0,65-2,4)	39
zand ondiep noord (103)	12 (9,9-21)	0,70 (<dg-1,3)	41
zand middeldiep (169)	4,9 (2,0-8,8)	< dg (<dg)	72
klei en veen ondiep (73)	1,1 (0,80-2,1)	< dg (<dg)	71
klei en veen middeldiep (91)	0,41 (<dg-0,94)	< dg (<dg)	86

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.13.2 Achtergrondconcentratie nikkel in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $0,5 - 980 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,3 - 10 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren lage pH's. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor nikkel  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 63* zijn de trajecten van nikkelconcentraties in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 63: Nikkel in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*

*Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
< 0,1 - 5,8	< 0,1 - 5,8	3,5 - 27	< 5	3 - 8,1	< 1 - 6	< 1 - 980	

Meinardi (1999) geeft voor cadmium in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $2 \pm 1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt lagere nikkelconcentraties bij hogere pH's.

De in deze studie gerapporteerde nikkelconcentraties liggen binnen het traject gerapporteerd door Stuyfzand. Wel zijn onder bos op zand hogere concentraties gevonden dan Stuyfzand aangeeft voor kalkarme gronden die via de lucht vervuiling ontvangen. De concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater.

Onze conclusie is dat voor nikkel verschillende achtergrondconcentraties afgeleid moeten worden voor de verschillende diepteniveaus van bemonsteren. Daarnaast verdient het aanbeveling om onderscheid te maken tussen de zandgebieden enerzijds en klei- en veengebieden anderzijds. Voor het afleiden van de achtergrondconcentratie kan o.i. gebruik gemaakt worden van alle waarnemingen (natuur en landbouw), met uitzondering van de waarnemingen van grondwater onder zand uit zuid Nederland, net als bij beryllium, cadmium, kobalt en zink (zie §3.6.2).

De afgeleide achtergrondconcentraties van nikkel in het grondwater zijn gegeven in *Tabel 64*.

*Tabel 64: Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor nikkel in grondwater in Nederland  
Concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m -mv	ca. 10 m -mv	ca. 25 m -mv
zand	29 <sup>2</sup>	21 <sup>2</sup>	8,8
klei en veen	10	2,1	0,94

1 Bovengrens 90-percentielwaarde

2 Gegevens zuid Nederland niet meegenomen

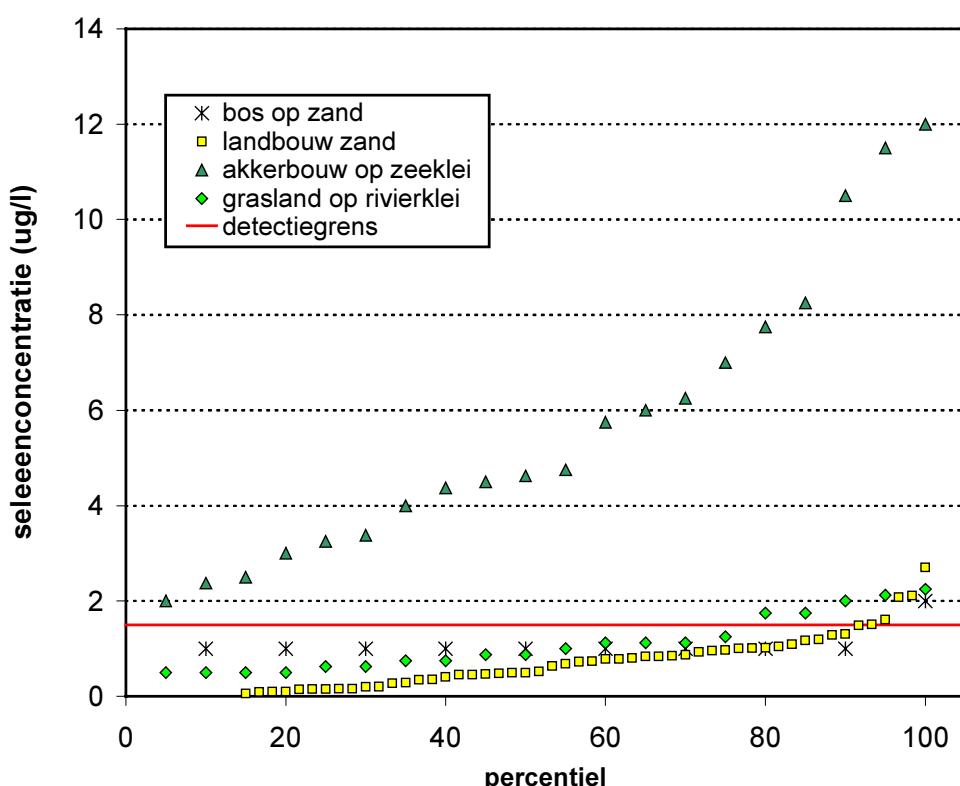
De achtergrondconcentratie in het bovenste en ondiepe grondwater onder zand is hoger dan de bestaande streefwaarde van  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . Het verschil met de interventiewaarde van  $75 \mu\text{g l}^{-1}$  is een factor 2,5-3,5. De achtergrondconcentraties, m.u.v. die voor het ondiepe en middeldiepe grondwater onder klei en veen, zijn hoger dan de in de INS genoemde algemene achtergrondconcentratie van  $2,1 \mu\text{g l}^{-1}$ .

## 3.14 Selen (Se)

### 3.14.1 Selen in grondwater

#### 3.14.1.1 Selen in het bovenste grondwater

Voor selen in het bovenste grondwater zijn beperkt gegevens beschikbaar. Het betreft een éénmalig meting in 1996 op 40 landbouwbedrijven in de kleigebieden en 11 boslocaties in de zandgebieden en in 1999 op 60 landbouwbedrijven in de zandgebieden en 3 in de kleigebieden. In *Figuur 33* zijn de locatiegemiddelde selenconcentraties uitgezet.



Figuur 33: Selen in het bovenste grondwater onder landbouw op klei en bos op zand (LMB & TMV, 1996).

De concentraties in het bovenste grondwater onder zand zijn duidelijk lager dan onder zeeklei. Er zijn onvoldoende waarnemingen boven de detectiegrens om in de zandgebieden onderscheid te kunnen maken tussen noord en zuid Nederland. In *Tabel 65* zijn de karakteristieken gegeven. Hieruit blijkt dat de selenconcentratie in grondwater onder zeeklei hoger is dan onder rivierklei.

*Tabel 65: Selen in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos.  
LMB 1993-1997; concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$*

Bodemgebruik / ~type <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50 p) <sup>2</sup>	% < 1,5 $\mu\text{g l}^{-1}$
LB klei (40)	7,0 (6,0-12) <sup>3</sup>	2,0 (1,0-3,3)	34
LB zeeklei (20)	8,3 (7,8-12) <sup>3</sup>	4,5 (3,3-7,0)	8
LB rivierklei (20)	1,8 (1,3-2,3) <sup>3</sup>	< 1 (<1)	60
LB zand (60)	< 1,5 (<1,5-2,1)	<1,5 (<1,5)	91
Bos op zand (10)	< 1 (<1)	< 1 (<1)	100

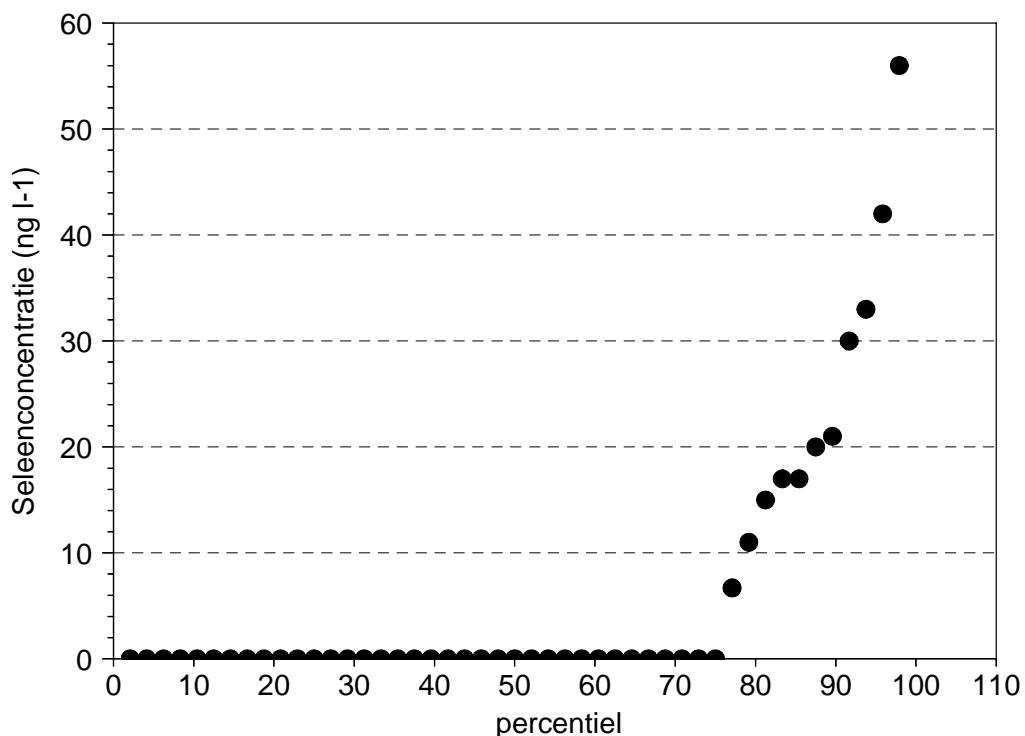
1 Tussen ( ) aantal bedrijven of locaties.

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

### **3.14.1.2 Selen in het ondiepe en middeldiepe grondwater**

Voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn de gegevens beschikbaar van twee analyses van grondwatermonsters uit LMG-putten waarvoor het bodemtype en bodemgebruik bekend zijn. De eerste analyse is uit 1982 (48 grondwatermonsters), deze meetgegevens zijn uitgezet in *Figuur 34*. De tweede uit analyse is uit 1996 (69 grondwatermonsters).



*Figuur 34: Selen in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1982). Één waarneming een concentratie > 60 ng l⁻¹ is niet weergegeven.*

In 1996 had bijna 90% van de waarnemingen een concentratie lager dan de (te hoge) detectiegrens van  $2 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoogst gemeten concentratie in het ondiepe grondwater was  $6 \mu\text{g l}^{-1}$ . In het middeldiepe grondwater  $25 \mu\text{g l}^{-1}$ . Het merendeel (77%) van de concentraties in 1982 was ook lager dan de detectiegrens van  $0,005 \mu\text{g l}^{-1}$ . De analyse van de gegevens gaf geen reden om enig onderscheid te maken m.b.t. regio of diepteniveau van bemonsteren.

De berekende 90-percentielwaarde voor heel Nederland is  $21 \text{ ng l}^{-1}$ , zie *Tabel 66*. Deze waarde wijkt iets af van de door De Bruijn en Denneman (1992) berekende 90-percentielwaarde van  $24 \text{ ng l}^{-1}$ .

*Tabel 66: Selen in het grondwater beneden 5 m -mv; concentratie in  $\text{ng l}^{-1}$ .*

Regio <sup>1</sup>	90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
alle (48)	21 (17-56)	<dg (<dg)	75

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

### 3.14.2 Achtergrondconcentratie selen in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH. Voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $0,2\text{-}310 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,1\text{-}0,10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Hoge seleenconcentraties hangen samen met andere parameters dan lage pH of hoge chloridenconcentratie. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor selen  $0,200 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 67* staan trajecten van seleenconcentraties gegevens voor verschillende door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 67: Selen in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

natuurlijke variatie			Grondwater met antropogene vervuiling				
Alle	Zoet		Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw
			Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs
<0,200	<0,200		<0,200	0,010- 0,200	<0,050- 0,100	<0,011- 0,120	<0,500

Meinardi (1999) geeft voor selen in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $0,3 \pm 0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt lagere seleenconcentraties bij hogere pH's.

De in deze studie gerapporteerde seleenconcentraties in het diepere grondwater liggen binnen het traject gerapporteerde door Stuyfzand en Meinardi. In het bovenste grondwater, met name dat onder akkerbouw op zeeklei, worden duidelijk hogere concentraties aangetroffen.

Onze conclusie is dat voor de bovenste meter van het grondwater niet dezelfde achtergrondconcentratie kan worden gehanteerd als voor het grondwater op een grotere diepte. Hoge concentraties in het bovenste grondwater lijken vooral onder zeeklei voor te komen. Door het ontbreken van gegevens voor de veengebieden, is het niet mogelijk hierover uitspraken te doen. Voorgesteld wordt voor veengronden eenzelfde achtergrondconcentratie aan te houden als voor zeekleigronden. Voor het bovenste grondwater onder zand- en rivierkleigronden wordt een lagere waarde geadviseerd.

In *Tabel 68* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor selen per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 68 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor seleen in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

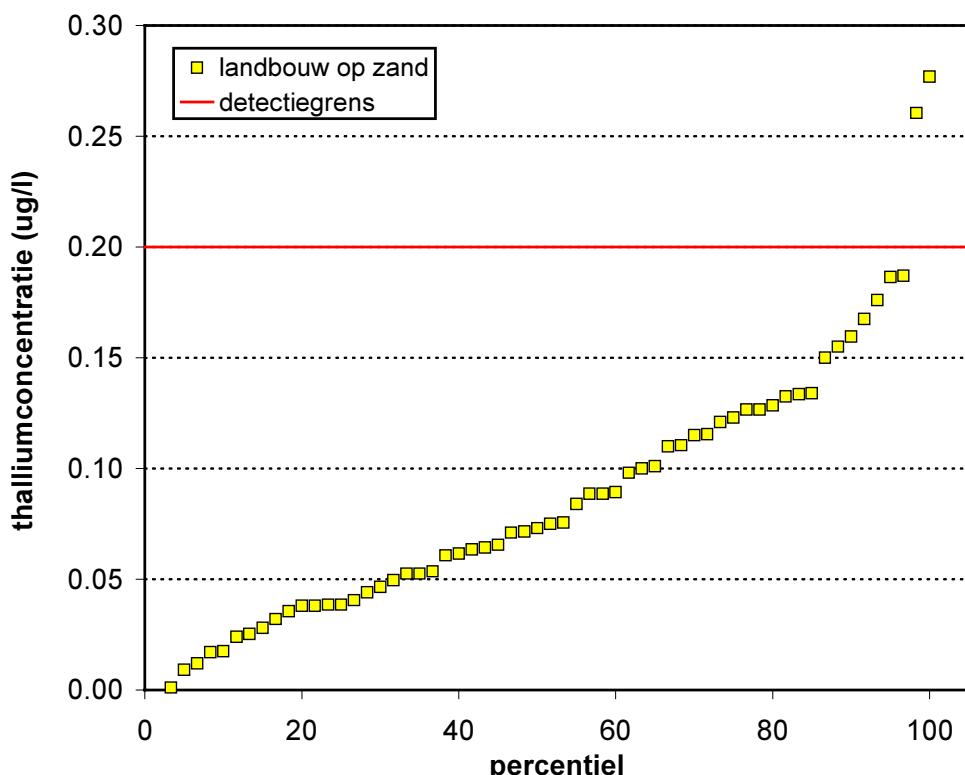
Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
zeeklei en veen	12	0,06	0,06
zand en rivierklei	2	0,06	0,06

1 Bovengrens van 90p-waarde

De achtergrondconcentratie van seleen voor het bovenste grondwater is veel hoger dan de eerder in de INS genoemde waarde van  $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ . Ook die voor het diepere grondwater van  $0,06 \mu\text{g l}^{-1}$  is hoger dan de INS-waarde. Dit hangt ondermeer samen met het feit dat nu expliciet rekening wordt gehouden met de onzekerheid in de berekende 90-percentielwaarde. Alle achtergrondconcentraties zijn veel lager dan het indicatieniveau voor een ernstige verontreiniging van  $160 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000).

### 3.15 Thallium (Tl)

Voor thallium zijn voor het bovenste grondwater alleen gegevens beschikbaar uit het verkennend onderzoek op 63 landbouwbedrijven uit het LMM bemonsterd in 1999. Van de 60 bedrijven op zand had 93% een thalliumconcentratie lager dan de detectiegrens van  $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$  (zie *Figuur 35*). De waarnemingen van de drie kleibedrijven waren alle lager dan deze detectiegrens.



*Figuur 35: Thallium in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven in de zandgebieden in 1999.*

Stuyfzand (1991) rapporteert dat in grondwater in Nederland de concentratie lager is dan  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  (de detectielimiet), voor zowel gronden met een  $\text{pH} < 6,2$  als een  $\text{pH} > 6,2$ .

De waarde  $< 2 \mu\text{g l}^{-1}$  is in de INS-notitie gegeven als de achtergrondconcentratie. Dit was eerder voorgesteld door De Bruijn en Denneman (1992).

Onze conclusie is dat de achtergrondconcentratie van thallium voor het bovenste grondwater onder zand met een factor 10 omlaag kan. Aanvullend onderzoek in het bovenste grondwater in de klei- en veengebieden en in het ondiepe en middeldiepe grondwater in het algemeen is nodig om na te gaan of dit voor al het grondwater geldt. Tot die tijd is het o.i. beter de huidige waarde voor al het grondwater te handhaven.

*Tabel 69 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor thallium in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
alle	< 2	< 2	< 2

1 Bovengrens van 90p-waarde

### 3.16 Tin (Sn)

Voor tin zijn voor het bovenste grondwater alleen gegevens beschikbaar uit het verkennend onderzoek op 63 landbouwbedrijven uit het LMM bemonsterd in 1999. Van de 60 bedrijven op zand had 98% een tinconcentratie lager dan de detectiegrens van  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . De waarnemingen van de drie kleibedrijven waren alle lager dan deze detectiegrens.

Meinardi (1999) rapporteert een achtergrondconcentratie van ca.  $0,005 \mu\text{g l}^{-1}$  voor Veluws diep grondwater. Hij vindt hogere tinconcentraties bij hogere pH's.

Stuyfzand (1991) rapporteert dat in grondwater in Nederland de concentratie lager of gelijk aan dan  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  (de detectielimiet) voor gronden met een  $\text{pH} \geq 6,2$  en lager dan  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  voor gronden met een  $\text{pH} < 6,2$ . Hij stelt een natuurlijk referentieniveau voor van  $2 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 70* is het overzicht gegeven van tinconcentraties in verschillende type grondwater (Stuyfzand, 1992)

*Tabel 70: Tin in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
< 2	< 2	< 0,5	< 2	< 2	< 2	< 2	< 1

De waarde  $< 2 \mu\text{g l}^{-1}$  is in de INS-notitie gegeven als de achtergrondconcentratie (VROM, 1997). Dit was eerder voorgesteld door De Bruijn en Denneman (1992). Gegevens van Meinardi (1999) en de resultaten van het onderzoek op landbouwbedrijven in 1999 geven aan

dat de achtergrondconcentratie voor tin een factor 10 tot 20 lager kan zijn in zowel het bovenste als het middeldiepe grondwater in de zandgebieden. Gegevens voor de klei- en veengebieden ontbreken. Net als bij thallium lijkt het daarom raadzaam eerst aanvullend onderzoek te doen alvorens de huidige waarde te wijzigen.

*Tabel 71 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor tin in grondwater in Nederland.  
Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
alle	< 2	< 2	< 2
1 Bovengrens van 90p-waarde			

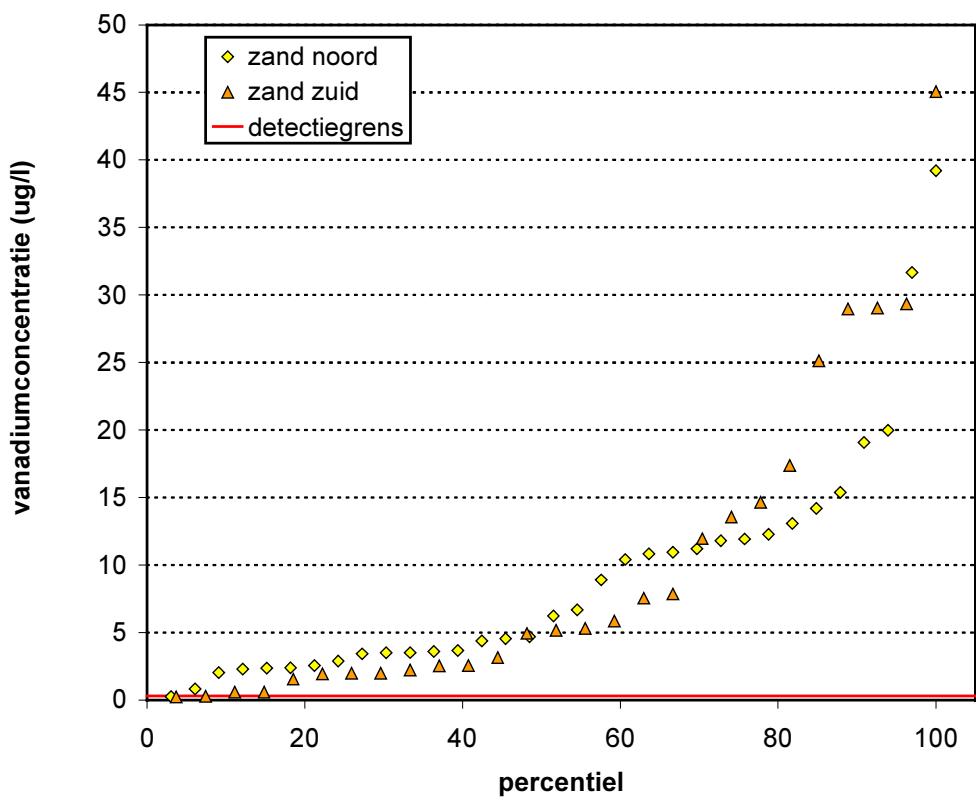
## 3.17 Vanadium (V)

### 3.17.1 Vanadium in grondwater

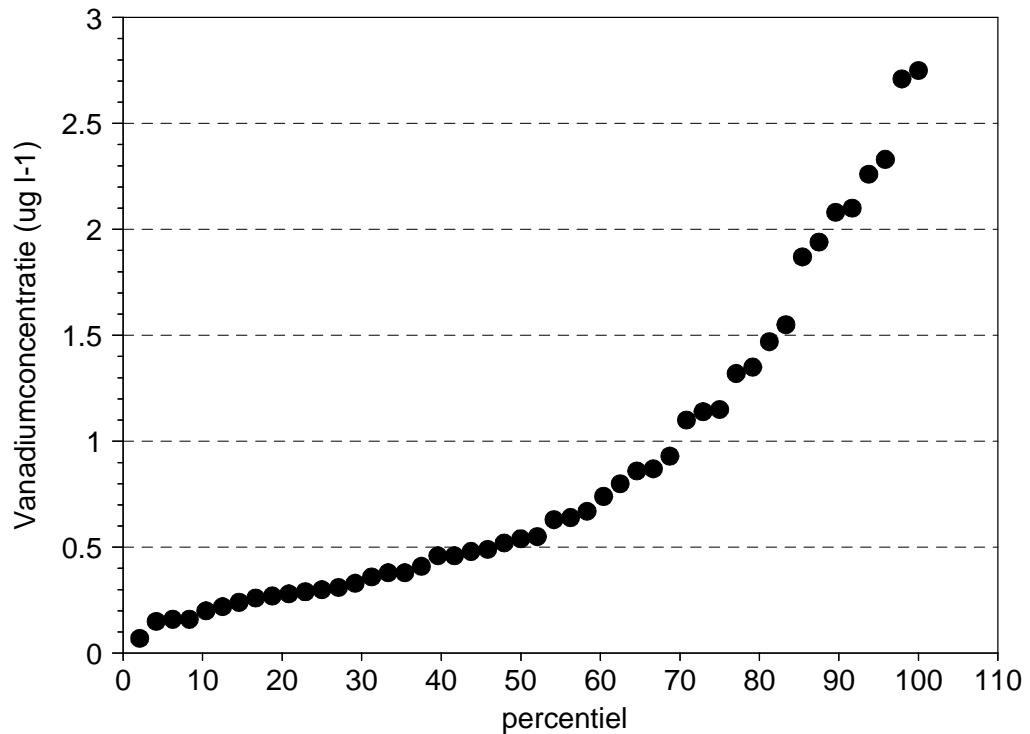
Voor vanadium zijn voor het bovenste grondwater alleen gegevens beschikbaar uit het verkennend onderzoek op 63 landbouwbedrijven uit het LMM bemonsterd in 1999. Van de 60 bedrijven op zand had 5% een vanadiumconcentratie lager dan de detectiegrens van  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$  (zie *Figuur 36*). De waarneming van de drie kleibedrijven waren alle hoger dan deze detectiegrens ( $0,5$ - $1,1 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

In *Tabel 72* zijn de karakteristieken gegeven. Zowel uit de figuur als de tabel blijkt dat er geen duidelijke verschillen zijn tussen noord en zuid Nederland, voor wat betreft de vanadiumconcentratie in het bovenste grondwater in de zandgebieden. De drie waarnemingen in de kleigebieden zijn alle lager dan de mediane waarde voor de vanadiumconcentratie in de zandgebieden.

Voor het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn gegevens beschikbaar van een éénmalig analyse in 1982 van grondwatermonsters uit LMG-putten waarvoor van 48 monsters het bodemtype en bodemgebruik bekend zijn (zie *Figuur 37*).



Figuur 36: Vanadium in het bovenste grondwater onder landbouwbedrijven in de zandgebieden in 1999.



Figuur 37: Vanadium in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1982).

Uit de analyse van deze gegevens voor het diepere grondwater blijkt dat in het grondwater onder klei en veen duidelijk hogere vanadiumconcentraties worden gevonden dan in het grondwater onder zand. Om deze reden zijn apart ook de 90-percentielwaarden bepaald voor grondwater onder klei en veen enerzijds en onder zand anderzijds, zie *Tabel 72*.

De berekende 90-percentielwaarde voor het bovenste grondwater is  $20 \mu\text{g l}^{-1}$ , die voor het ondiepe en middeldiepe grondwater is een factor 10 lager, namelijk  $2,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Deze laatste waarde is hoger dan de 90-percentielwaarde gegeven door De Bruijn en Denneman (1992) van  $1,2 \mu\text{g l}^{-1}$ . De 90-percentielwaarden voor de vanadiumconcentratie in het diepere grondwater onder klei en veen en het grondwater onder zand zijn duidelijk verschillend.

*Tabel 72: Vanadium in het grondwater concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Diepte / Bodemtype / Regio <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < dg
Bovenste, zand en klei	(63)	20 (15-32)	4,7 (3,5-7,9)	5
zand	(60)	20 (15-39)	5,2 (3,6-8,9)	-
zand noord	(33)	15 (13-39) <sup>3</sup>	4,7 (3,6-11)	3
zand zuid	(27)	29 (17-45) <sup>3</sup>	4,9 (2,2-12)	7
Ondiep en middeldiep	(48)	2,1 (1,5-2,7)	0,54 (0,41-0,86)	25
klei en veen	(20)	2,3 (2,1-2,8) <sup>3</sup>	1,1 (0,41-2,1)	45
zand	(28)	1,1 (0,80-1,9) <sup>3</sup>	0,46 (0,36-0,55)	11

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

### 3.17.2 Achtergrondconcentratie vanadium in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH. Voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $0,15-12 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 0,1 - 15 \mu\text{g l}^{-1}$ . Als natuurlijk referentieniveau voor vanadium geeft Stuyfzand (1992)  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 73* staan trajecten van vanadiumconcentraties gegeven voor verschillende door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 73: Vanadium in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.  
Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
0,1 - 15	0,1 - 12	0,7 - 7,4	0,1 - 1,8	0,2 - 4,5	<0,1 - 2	<1 - 12	

Onze conclusie is dat voor de bovenste meter van het grondwater onder zand verschillende achtergrondconcentraties moeten worden afgeleid voor het bovenste en het diepere grondwater. Er zijn geen aanwijzingen dat onderscheid tussen ondiep en middeldiep grondwater nodig is. Voor het grondwater onder klei en veen zijn er nog geen aanwijzingen dat uitsplitsing naar diepteniveau van bemonsteren nodig is.

De waarnemingen uit zowel zuid als noord Nederland kunnen o.i. gebruikt worden bij het afleiden van de achtergrondconcentraties.

Het lijkt zinvol om een aparte achtergrondconcentratie voor grondwater onder klei en veen enerzijds en het grondwater onder zand anderzijds te hanteren.

In *Tabel 74* zijn de achtergrondconcentraties gegeven voor vanadium per diepteniveau en uitgesplitst naar bodemtype.

*Tabel 74 Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor vanadium in grondwater in Nederland. Concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
zand	39	2,8	2,8
klei en veen	1,9	1,9	1,9

1 Bovengrens van 90p-waarde

De voorgestelde waarde voor de achtergrondconcentraties voor het bovenste grondwater onder zand van  $39 \mu\text{g l}^{-1}$  is hoger, en die voor het diepere grondwater van  $2,8 \mu\text{g l}^{-1}$  is lager dan de door Stuyfzand (1992) voorgesteld waarde van  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ . Stuyfzand maakt geen onderscheid tussen bovenste en diepere grondwater en geeft geen 90-percentielwaarden.

De voorgestelde achtergrondconcentraties voor vanadium, ook die voor grondwater onder klei en veen, zijn hoger dan de eerder in de INS genoemde achtergrondconcentratie van  $1,2 \mu\text{g l}^{-1}$ . De achtergrondconcentratie voor het bovenste grondwater onder zand is minder dan een factor 2 kleiner dan het indicatief niveau voor een ernstige verontreiniging.

## 3.18 Zink (Zn)

### 3.18.1 Zink in het grondwater

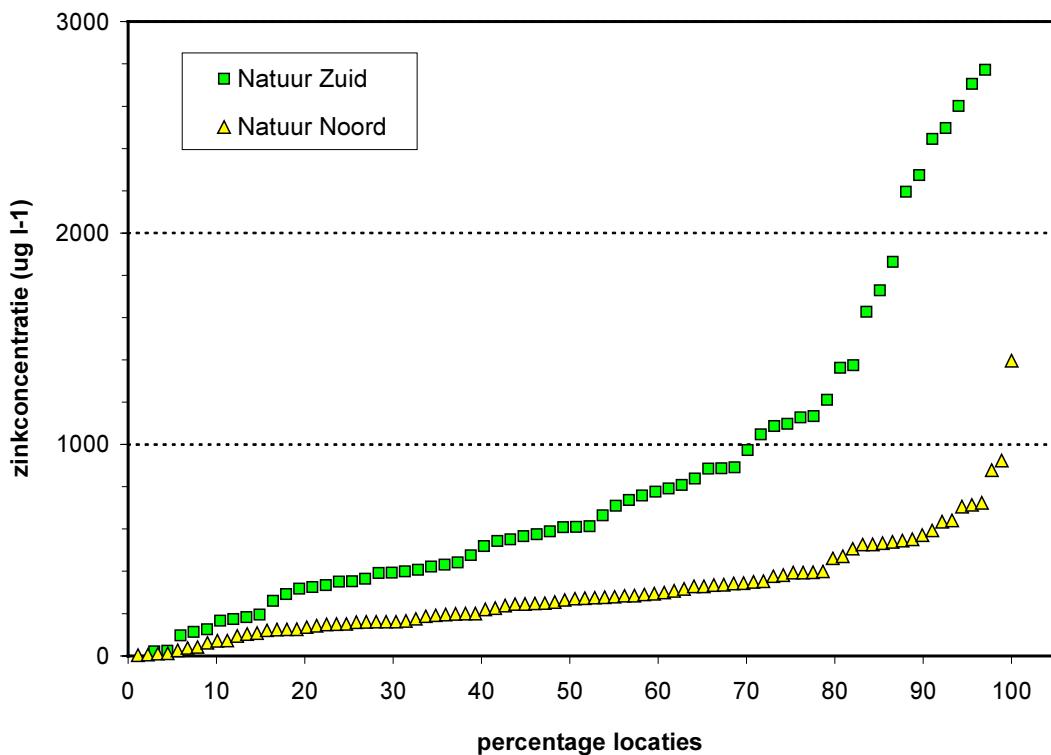
#### 3.18.1.1 Zink in het bovenste grondwater

De zinkconcentratie in het bovenste grondwater onder natuur op zand is weergegeven in *Figuur 38*. De karakteristieken zijn vermeld in *Tabel 75*. De 90-percentielwaarde voor de 156 bos- en heideveldlocaties bemonsterd in 1989/'90 is  $1134 \mu\text{g l}^{-1}$ . De zinkconcentratie in noord Nederland is lager dan in zuid Nederland. Zowel de 90-percentielwaarden als de medianen zijn duidelijk verschillend.

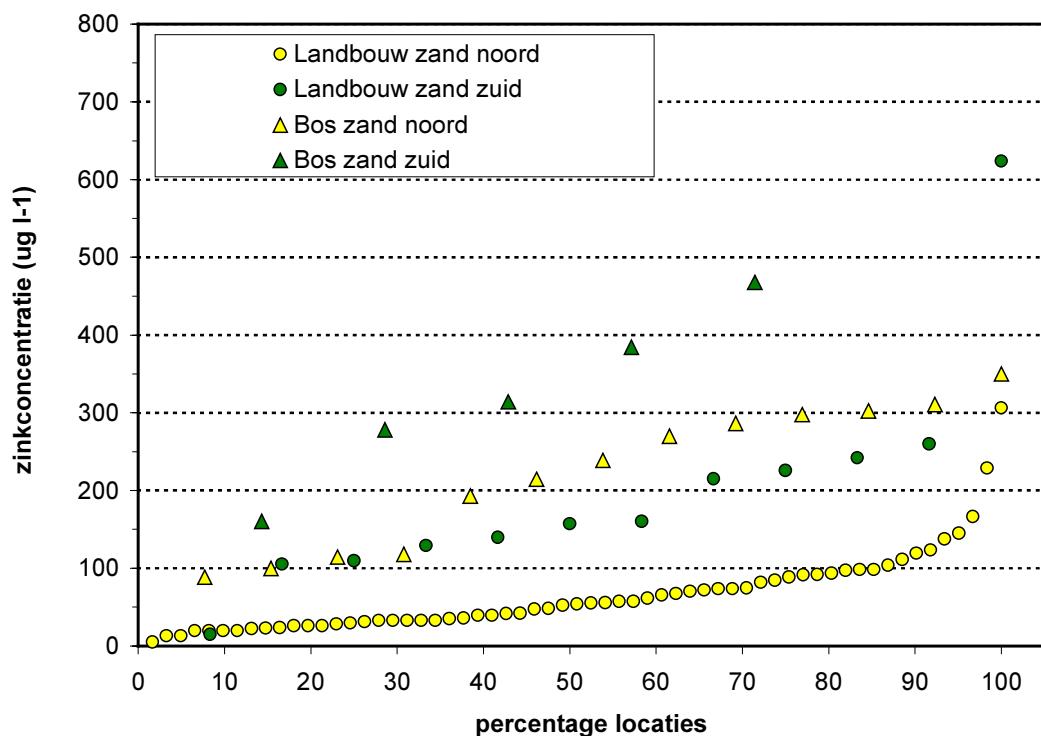
*Tabel 75: Zink in het bovenste grondwater onder natuur op zand. Bemonstering 1989/'90 ; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Regio <sup>1</sup>		90-percentiel	Mediaan (50p)	%<6,5 $\mu\text{g l}^{-1}$
alle	(156)	1134 (924-1863)	350 (316-395)	1,9
zuid	(67)	2273 (1627-2772)	607 (518-790)	1,5
noord	(89)	571 (527-714)	264 (226-294)	2,2

1 Aantal locaties in regio tussen haakjes.



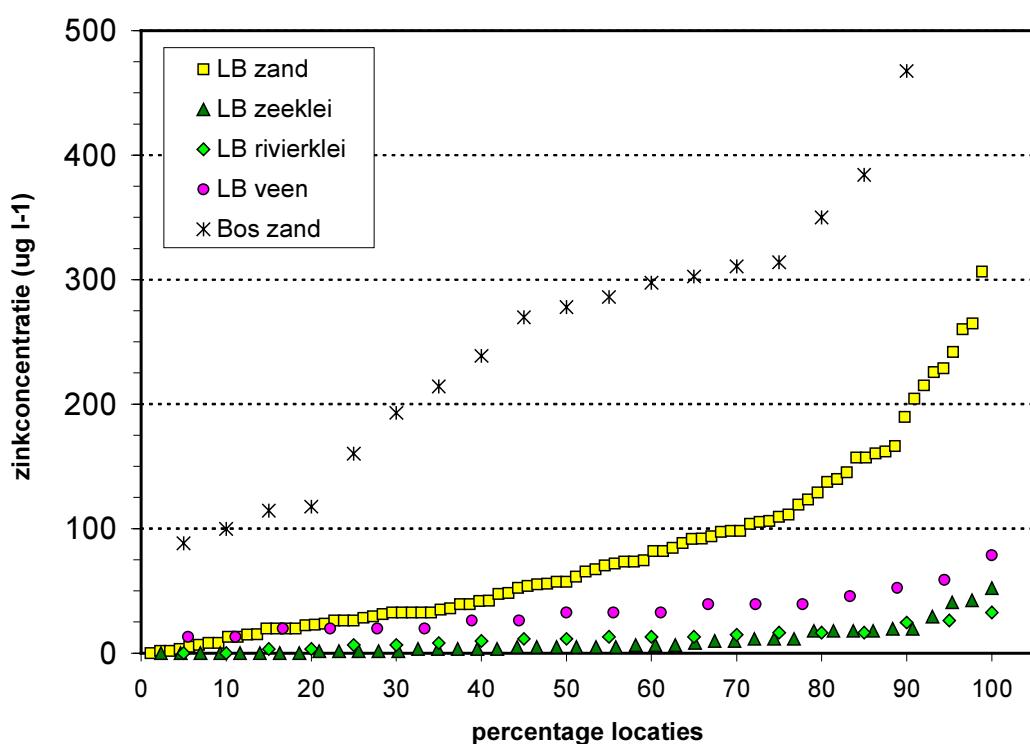
Figuur 38: Zink in bovenste grondwater onder natuur op zand voor noord en zuid Nederland (1989/’90). Twee waarnemingen uit zuid Nederland met een concentratie  $> 3000 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.



Figuur 39: Zink in het bovenste grondwater onder landbouw en bos op zand (LMB 1993-1997). Twee boslocaties in het zuiden met een concentratie  $> 800 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.

Het verschil in zinkconcentratie in het bovenste grondwater tussen noord en zuid Nederland wordt bevestigd door de waarnemingen uit het onderzoek uit 1993-1997. Zowel bij landbouw op zand als bij bos op zand zijn er verschillen tussen noord en zuid Nederland (zie *Figuur 39* en *Tabel 76*).

De zinkconcentratie onder 20 boslocaties op zand is duidelijk hoger dan die onder landbouw op zand, zowel in zuid als in noord Nederland. Dit wordt ook duidelijk uit *Figuur 40*. In deze figuur zijn ook de waarnemingen voor zink in grondwater onder landbouw op de overige bodemtypen weergegeven.



*Figuur 40: Zink in het bovenste grondwater per bodemgebruik en bodemtype (LMB 1993-1997). Twee boslocaties op zand met een concentratie  $> 500 \mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

De 90-percentielwaarde voor alle waarnemingen onder landbouw is  $138 \mu\text{g l}^{-1}$ . De zinkconcentratie in het bovenste grondwater onder zandgronden is duidelijk hoger dan onder klei- en veengronden (zie *Figuur 40*). Er is geen verschil in zinkconcentratie tussen zeeklei en rivierklei. De zinkconcentraties onder veen zijn duidelijk hoger dan onder klei. Ook de 90-percentielwaarde is duidelijk hoger.

*Tabel 76: Zink in het bovenste grondwater onder landbouw (LB) en bos op zand. LMB 1993-1997; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemgebruik / ~type / regio <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	%<6,54 $\mu\text{g l}^{-1}$ <sup>(4)</sup>
Alle	(189)	226 (162-286)	33 (26-39)	26
klei en veen	(81)	39 (33-52)	11 (6,5-15)	-
zand noord	(74)	229 (145-306)	65 (52-85)	-
zand zuid	(19)	624 (384-2462) <sup>3</sup>	215 (157-313)	-
LB Alle	(169)	138 (105-166)	26 (20-33)	30
LB zand	(88)	190 (157-260)	57 (42-82)	11
LB zand zuid	(12)	242 (226-624) <sup>3</sup>	157 (110-242)	-
LB zand noord	(61)	111 (98-166)	52 (39-67)	-
LB zeeklei	(43)	20 (18-52)	<6,5 (<6,5-8,2)	64
LB rivierklei	(43)	16 (16-33)	11 (6,5-16)	30
LB veen	(18)	52 (39-78) <sup>3</sup>	33 (20-39)	0
Bos zand	(20)	384 (350-2462) <sup>3</sup>	278 (192-314)	0
Bos zand noord	(13)	302 (298-350) <sup>3</sup>	214 (118-298)	-
Bos zand zuid	(7)	1437 (468-2462) <sup>3</sup>	313 (160-2462)	-

1 Tussen ( ) aantal locaties

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

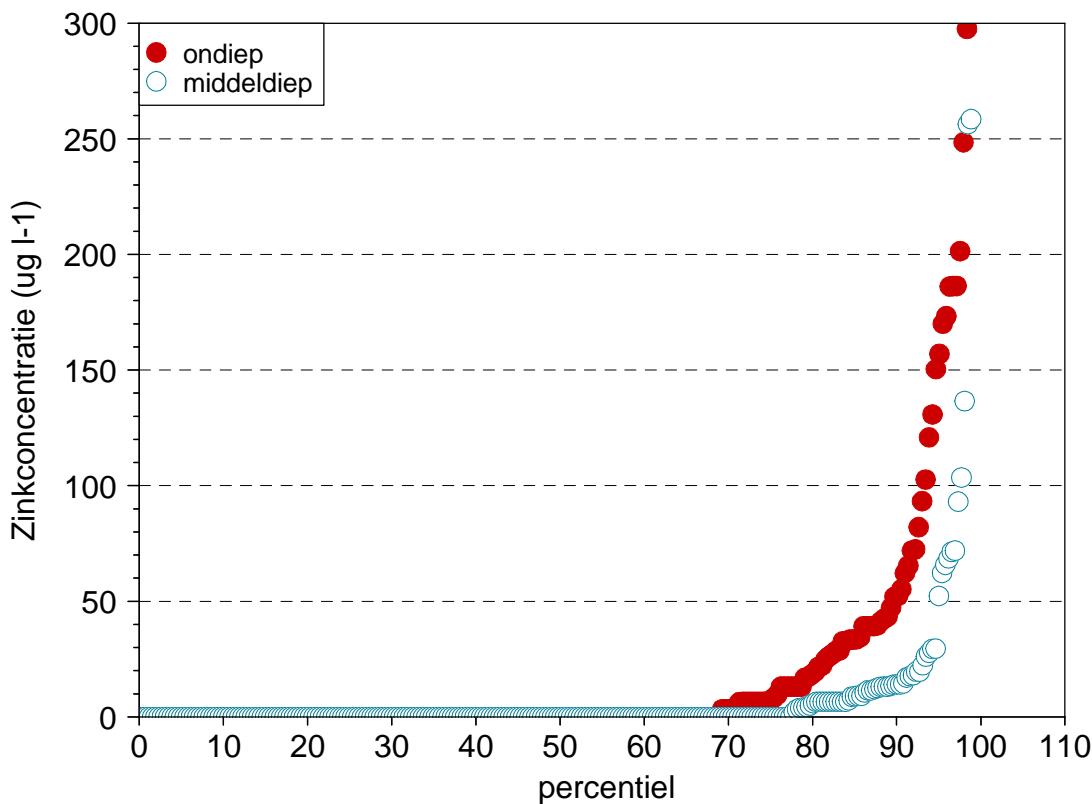
3 Bovengrens is hoogste meting, d.w.z. betrouwbaarheidsinterval is < 90%; zie ook noot 2.

4 Waarde van hoogste detectiegrens

### **3.18.1.2 Zink in het ondiepe en middeldiepe grondwater.**

In *Figuur 41* zijn de zinkconcentraties voor het ondiepe en middeldiepe grondwater uitgezet. De concentraties in het ondiepe grondwater zijn hoger dan in het middeldiepe grondwater, maar ook in het ondiepe grondwater heeft bijna 70% van de waarnemingen een concentratie lager dan de detectiegrens.

In *Tabel 77* zijn de resultaten weergegeven van de twee analyses van de LMG-gegevens van 1990 t/m 1996 voor het ondiepe en middeldiepe grondwater.



Figuur 41: Zink in het ondiepe en middeldiepe grondwater (LMG 1990-1996). Één waarneming uit het ondiepe grondwater met een concentratie  $> 300 \mu\text{g l}^{-1}$  is niet weergegeven.

Tabel 77: Vergelijking van zinkconcentraties in ondiep en middeldiep grondwater in noord en zuid Nederland per combinatie van bodemtype en bodemgebruik. LMG 1990-1996; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

		Natuur op Zand		Landbouw op Zand		Klei en Veen	
		>G90p <sup>1</sup>	90p <sup>2</sup>	>G90p	90p	>G90p	90p
Ondiep	Noord	3/29	33 (<dg-186)	7/74	29 (13-82)	5/55	18 (13-55)
	Zuid	10/19	492 (173-617)	11/48	131 (41-297)	1/19	8,4 (6-33)
M. diep	Noord	0/29	13 <dg-27)	5/75	14 (7-71)	3/61	13 (8-62)
	Zuid	1/20	6,5 (<dg-256)	5/46	6,6 (<dg-921)	0/30	12 (6-22)

1 Aantal putten in de betreffende groep dat een zinkconcentratie heeft hoger dan de generieke 90-percentielwaarde van alle LMG-putten en totaal aantal putten in de groep

2 De 90-percentielwaarde van alle waarnemingen in de groep, tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van deze waarde. Bij minder dan ca. 40 waarnemingen is meestal de hoogste waarde gegeven, d.w.z. dat het betrouwbaarheidsinterval  $< 90\%$ .

Voor zand geldt dat in het zuiden de zinkconcentratie in het ondiepe grondwater duidelijk hoger is dan in het noorden. Verder is in het ondiepe grondwater de concentratie is duidelijk hoger dan in het middeldiepe grondwater. De zinkconcentratie in het ondiepe grondwater onder natuur is hoger dan onder landbouw. In het middeldiepe grondwater zijn geen duidelijke verschillen in zinkconcentratie tussen landbouw en natuur.

Er zijn geen duidelijke verschillen in zinkconcentraties in het ondiepe en middeldiepe grondwater tussen bodemtype, noch tussen klei en veen enerzijds en zand (noord) anderzijds, noch onderling tussen zeeklei, rivierklei en veen. In *Tabel 78* zijn de karakteristieken gegeven voor de belangrijkste te onderscheiden combinaties van bodemtype, regio en diepteniveau van bemonsteren.

*Tabel 78: Zink in het grondwater beneden 5 m -mv; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

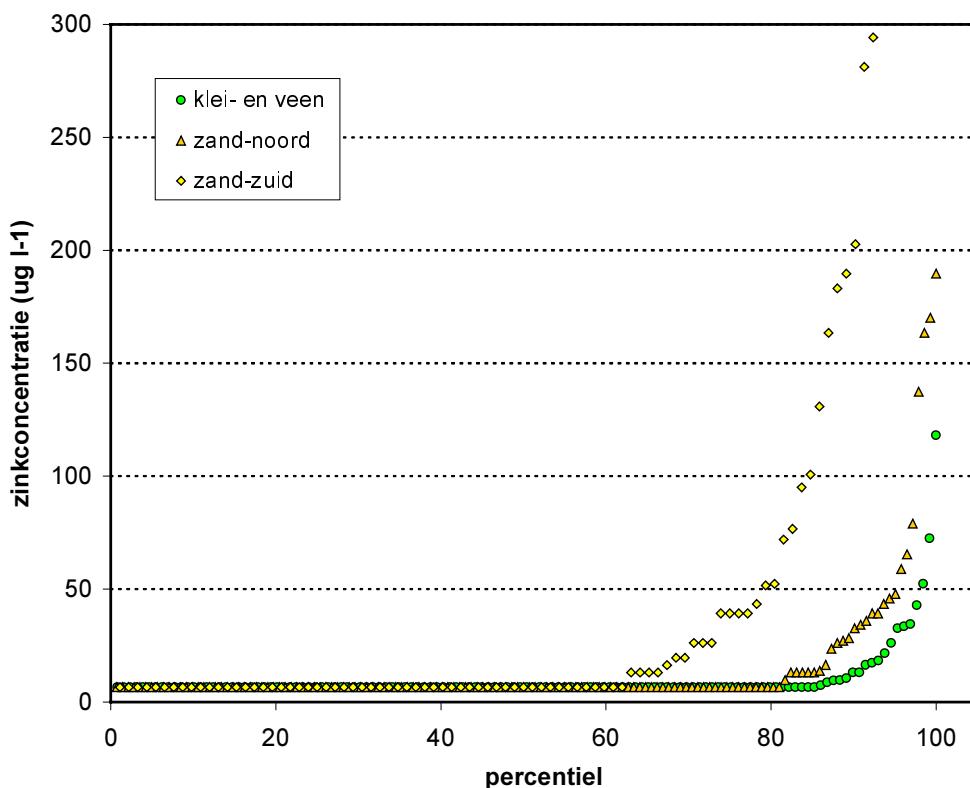
bodem / regio / diepte <sup>1</sup>		90-percentiel <sup>2</sup>	Mediaan (50p) <sup>2</sup>	% < 6,5 $\mu\text{g l}^{-1}$
zand zuid ondiep	(67)	183 (120-563)	<dg (<dg - 20)	54
zand noord ondiep	(103)	34 (17-85)	<dg (<dg)	78
klei en veen ondiep	(74)	13 (8,4-46)	<dg (<dg)	70
ondiep	(244) <sup>3</sup>	33 (16-43)	< dg (<dg)	69
middel diep	(261)	14 (11-26)	< dg (<dg)	78

1 Tussen ( ) aantal put-filtercombinaties (filter is dieptetraject waarop grondwater bemonsterd wordt).

2 Tussen ( ) het 90%-betrouwbaarheidsinterval van de gegeven waarde.

3 Exclusief waarnemingen zand zuid.

In *Figuur 42* zijn de waarnemingen voor het ondiepe grondwater uitgezet.



*Figuur 42: Zink in het ondiepe grondwater onder zand in noord en zuid Nederland en onder klei en veen (LMG 1990-1996). Zeven waarnemingen uit het ondiepe grondwater onder zand in zuid Nederland met een concentratie > 300  $\mu\text{g l}^{-1}$  zijn niet weergegeven.*

### 3.18.2 Achtergrondconcentratie zink in grondwater

Stuyfzand (1991) geeft aparte minimum en maximum waarden voor grondwater met lage en hoge pH; voor de lage pH-wateren ( $\text{pH} < 6,2$ ):  $< 2 - 830 \mu\text{g l}^{-1}$  en voor hoge pH-wateren ( $\text{pH} \geq 6,2$ ):  $< 2 - 530 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hoge concentraties zijn te relateren lage pH's. Als natuurlijk referentieniveau noemt Stuyfzand (1992) voor zink  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ . In *Tabel 79* zijn de trajecten van zinkconcentratie in grondwater vermeld voor de door Stuyfzand onderscheiden water- en vervuilingstypen.

*Tabel 79: Zink in verschillende grondwatertypen en verontreinigingshistorie.*  
*Uit: Stuyfzand, 1992; concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Natuurlijke variatie		Grondwater met antropogene vervuiling					
Alle	Zoet	Via de lucht		Via de Rijn		Landbouw	
		Kalkarm	Kalkrijk	Oever	Duinen	Maïs	
< 2 - 47	< 2 - 47	4 - 101	< 2 - 530	< 10 - 37	3 - 40	< 10 - 830	

Meinardi (1999) geeft voor zink in Veluws grondwater een natuurlijke concentratie van  $10 \pm 10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dit zijn volgens de auteur concentraties die voorkomen in grondwater zonder enige menselijke invloed. Meinardi vindt lagere zinkconcentraties bij hogere pH's.

De in deze studie gerapporteerde zinkconcentraties liggen over het algemeen binnen het traject gerapporteerd door Stuyfzand. Wel zijn onder bos op zand hogere concentraties gevonden dan Stuyfzand aangeeft voor kalkarme gronden die via de lucht vervuiling ontvangen en ook hoger dan Stuyfzand aangeeft voor grondwater onder landbouw. De gevonden concentraties zijn duidelijk hoger dan die Meinardi geeft voor Veluws grondwater.

Onze conclusie is dat voor zink verschillende achtergrondconcentraties moeten worden afgeleid voor de verschillende diepteniveaus van bemonsteren van het grondwater.

Voor het middeldiepe grondwater kan volstaan worden met één achtergrondconcentratie voor heel Nederland. Voor het bovenste en ondiepe grondwater dient o.i. onderscheid gemaakt te worden tussen het zand enerzijds en klei en veen anderzijds.

Voor het afleiden van de achtergrondconcentratie voor het middeldiepe grondwater kan volgens ons gebruik gemaakt worden van alle waarnemingen (natuur-landbouw, noord-zuid). Voor het afleiden van de achtergrondconcentraties voor het bovenste en ondiepe grondwater dienen de waarnemingen uit het zuiden buiten beschouwing te worden gelaten, om dezelfde redenen als bij beryllium, cadmium, kobalt en nikkel. Een toelichting is gegeven in §3.6.2.

In *Tabel 80* zijn de afgeleide achtergrondconcentraties per bodemtype en diepteniveau weergegeven.

*Tabel 80: Achtergrondconcentraties<sup>1</sup> voor zink in grondwater in Nederland  
Concentratie in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .*

Bodemtype / Diepte	< 5 m –mv	ca. 10 m –mv	ca. 25 m –mv
zand	306 <sup>2</sup>	85 <sup>2</sup>	26
klei en veen	52	46	26

1 Bovengrens 90-percentielwaarde  
2 Gegevens zuid Nederland niet meegenomen

De hier afgeleide achtergrondconcentraties zijn hoger dan de in de INS genoemde algemene achtergrondconcentratie van  $24 \mu\text{g l}^{-1}$ . De hier voorgestelde achtergrondconcentraties voor het bovenste grondwater en ondiepe grondwater onder zand zijn hoger dan de huidige streefwaarde van  $65 \mu\text{g l}^{-1}$ . De achtergrondconcentratie voor het bovenste grondwater onder zand is ca. een factor 2,5 lager dan de interventiewaarde van  $800 \mu\text{g l}^{-1}$  (VROM, 2000)



## 4. Conclusies en aanbevelingen

Het Verwaarloosbaar Risico (VR) vormt de basis voor de streefwaarden (SW). De SW is gedefinieerd als het (lange termijn) einddoel met betrekking tot de te realiseren milieukwaliteit in Nederland. Het VR, berekend volgens de toegevoegd risicomethode, dient altijd gebaseerd te zijn op de natuurlijke achtergrondconcentraties ( $AC_{natuurlijk}$ ). De toegestane invloed van de mens is namelijk tot uitdrukking gebracht in de Verwaarloosbare Toevoeging (VT).

Het is mogelijk dat de som van de  $AC_{natuurlijk}$  en VT, vanuit beleidsstandpunt bezien, leidt tot een VR-waarde die vanuit praktisch oogpunt niet hanteerbaar is als streefwaarde. Indien in zo'n geval gekozen wordt voor een streefwaarde die hoger is dan het VR, dan betekent dit dat een grotere menselijke invloed wordt toegestaan. Dit dient o.i. tot uitdrukking te worden gebracht door de VT te vervangen door een andere waarde en niet door een ander type achtergrondconcentratie te gebruiken.

Indien toch de niet-natuurlijke achtergrondconcentratie wordt gebruikt als basis voor de streefwaarde, dan is het onjuist om de toegevoegd risicomethode toe te passen. Er wordt dan ten onrechte de suggestie gewekt dat er een beperkte en gekwantificeerde hoeveelheid menselijke invloed in de streefwaarde is opgenomen.

Het verdient aanbeveling om na te gaan of het zinvol is onderscheid te maken tussen enerzijds de streefwaarden en anderzijds kwaliteitsnormen voor bodem en grondwater voor het detecteren van verontreinigingen door lokale bronnen en of puntbronnen.

Deze kwaliteitsnormen voor het detecteren van verontreinigingen door lokale bronnen en of puntbronnen kunnen gebaseerd zijn op de concentraties gevonden in de (regionale) relatief onbelaste gebieden. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van semi-natuurlijke achtergrondconcentraties of regionale achtergrondconcentraties.

In *Tabel 81* is een overzicht gegeven van de in dit rapport afgeleide semi-natuurlijke achtergrondconcentraties voor de 17 sporenmetalen, voor elk van de onderscheiden bodemtypen en diepteniveaus van bemonsteren.

De achtergrondconcentraties voor sporenmetalen in grondwater zoals gegeven in de notitie Integrale Normstelling Stoffen uit 1997 (INS97, VROM, 1997) komen globaal overeen met de semi-natuurlijke achterconcentraties voor het middeldiepe grondwater (ca. 25 m -mv). Bij de afleiding van de achtergrondconcentraties voor de INS97 is geen rekening gehouden met (1) variatie in sporenmetaalconcentraties tussen jaren en (2) de onzekerheid bij het bepalen van de 90-percentielwaarde voor de concentraties onder onverdachte locaties op basis van een beperkt aantal metingen.

De in de INS97 gegeven achtergrondconcentraties zijn geen natuurlijke achtergrondconcentraties. Er kunnen dan ook geen streefwaarden worden gebaseerd op VR's berekend met dergelijke achtergrondconcentraties. In het algemeen zijn de INS97-waarden ook geen goede indicatie voor de semi-natuurlijke achtergrondconcentraties van sporenmetalen in het bovenste en in minder mate voor het ondiepe grondwater.

De concentraties van beryllium, cadmium, kobalt, nikkel en zink zijn in het bovenste en ondiepe grondwater in de zandgebieden van zuid Nederland duidelijk hoger dan in de zandgebieden van noord Nederland. Bij het afleiden van de natuurlijke en semi-natuurlijke achtergrondconcentraties voor deze metalen dienen alleen de waarden voor noord Nederland beschouwd te worden, omdat de atmosferische depositie van zowel verzurende stoffen (intensieve landbouw) als van metalen (zinkindustrie) in zuid Nederland hoger is (geweest) dan in noord Nederland en er geen sprake meer is in zuid Nederland van relatief onbelaste grondwater m.b.t. deze metalen.

Voor thallium en tin was de in de beschikbare onderzoeken gehanteerde detectiegrens bij de chemische analyse over het algemeen te hoog om deze sporenmetalen te kunnen waarnemen. De huidige semi-natuurlijke achtergrondconcentratie is mogelijk een factor 10 te hoog voor thallium en een factor 10-20 voor tin.

Voor kwik zijn geen gegevens beschikbaar om aan te geven welke deel methylkwik is en welk deel metallisch.

Voor chroom, kwik en molybdeen kan volstaan worden met één waarde voor de semi-natuurlijke achtergrondconcentratie voor het bovenste, het ondiepe en het middeldiepe grondwater. Ook is het niet nodig onderscheid te maken tussen zand-, klei- en veengebied.

Voor bijna alle overige sporenmetalen zijn er duidelijke hogere semi-natuurlijke achtergrondconcentraties in het bovenste (< 5 m -mv) en of ondiepe grondwater (ca. 10 m -mv) dan in het middeldiepe grondwater (ca. 25 m -mv). Alleen voor barium komen er in de klei- en veengebieden hoger concentraties voor in het ondiepe en middeldiepe grondwater dan in het bovenste grondwater.

Het verdient aanbeveling om aanvullend onderzoek te doen naar de semi-natuurlijke achtergrondconcentraties in m.n. het bovenste grondwater van antimoon, beryllium, kobalt, kwik, molybdeen, seleen thallium, tin en vanadium, om meer inzicht te krijgen in verschillen tussen bodemtype, bodemgebruik en regio's.

Het verdient aanbeveling om langjarige reeksen op te bouwen voor sporenmetaalconcentraties in het bovenste grondwater in het algemeen, net als voor het ondiepe en middeldiepe grondwater, om meer inzicht te krijgen in verschillen tussen jaren.

De semi-natuurlijke achtergrondconcentraties van koper, nikkel, vanadium en zink in het bovenste grondwater verschillen slechts een factor 2-3 met de interventiewaarden en of het indicatieniveau voor een ernstige bodemverontreiniging. De achtergrondconcentratie van barium in het ondiepe en middeldiepe grondwater onder klei en veen is hoger dan de interventiewaarde.

In *Tabel 82* zijn de mediane concentraties in de relatief onbelaste gebieden vermeld voor de 17 sporenmetalen, voor elk van de onderscheiden bodemtypen en diepteniveaus van bemonsteren. Deze zijn een indicatie voor de natuurlijke achtergrondconcentraties. Deze concentraties kunnen eventueel gebruikt worden om per gebied en per diepteniveau een Verwaarloosbaar Risico te berekenen, ter onderbouwing van een streefwaarde.

In *Tabel 83* zijn de regionale achtergrondconcentraties opgenomen voor het zuid Nederlandse zandgebied. De waarden geven een indicatie van de concentraties die in het grondwater onder onverdachte terreinen kunnen worden gevonden, d.w.z. er is geen duidelijke lokale puntbron.

Tabel 81: Overzicht van de in dit rapport afgeleide semi-natuurlijke achtergrondconcentraties voor zand- en klei- en veengebieden voor het bovenste, ondiepe en middeldiepe grondwater<sup>#</sup>, alsook de huidige streefwaarde voor ondiep (< 10 m; SWo) en diep (> 10 m; SWd) grondwater (VRM, 2000) en achtergrondconcentraties zoals opgenomen in de INS-notitie (AC<sub>ins</sub>; VRM, 1997). Alle waarden en concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Element	SWo	SWd	AC <sub>ins</sub>	Zand			Klei			Veen		
				<5 m	10 m	25 m	<5 m	10 m	25 m	<5 m	10 m	25 m
Antimoon (Sb)	-	0,15	0,09	2,2 <sup>\$</sup>	0,16	0,16	(2,2)	0,16	0,16	(2,2)	0,16	0,16
Arseen (As)	10	7,2	7,0	10	5,4	5,4	10	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Barium (Ba)	50	200	200	160	160	160	990	990	990	990	990	990
Beryllium (Be)	-	0,05	0,05	2,9 <sup>\$</sup>	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	(0,9)	0,9	0,9
Cadmium (Cd)	0,4	0,06	0,06	1,6 <sup>\$</sup>	0,70 <sup>\$</sup>	0,05	0,24	0,05	0,05	0,24	0,05	0,05
Chroom (Cr)	1,0	2,5	2,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Kobalt (Co)	20	0,7	0,6	19 <sup>\$</sup>	0,7 <sup>\$</sup>	0,7 <sup>\$</sup>	(0,7)	0,7 <sup>\$</sup>	0,7 <sup>\$</sup>	(0,7)	0,7 <sup>\$</sup>	0,7 <sup>\$</sup>
Koper (Cu)	15	1,3	1,3	25	9,9	<0,63	12	<0,63	<0,63	25	<0,63	<0,63
Kwik (Hg) <sup>c</sup>	0,05	0,01	-	(0,05)	0,05	0,05	(0,05)	0,05	0,05	(0,05)	0,05	0,05
Anorganisch	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methyl	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lood (Pb)	15	1,7	1,6	6,2	1,3	1,3	6,2	1,3	1,3	6,2	1,3	1,3
Molybdeen (Mo)	5	3,6	0,7	1,6	1,6	1,6	(1,6)	1,6	1,6	(1,6)	1,6	1,6
Nikkel (Ni)	15	2,1	2,1	29 <sup>\$</sup>	21 <sup>\$</sup>	8,8	10	2,1	0,94	10	2,1	0,94
Seleen (Se)	-	0,07	0,02	2 <sup>a</sup>	0,06	0,06	12 <sup>b</sup>	0,06	0,06	(12)	0,06	0,06
Thallium (Tl)	-	2	<2	<2	<2	<2	(<2)	<2	<2	(<2)	<2	<2
Tin (Sn)	10	2,2	<2	<2	<2	<2	(<2)	<2	<2	(<2)	<2	<2
Vanadium (V)	-	1,2	1,2	32	2,7	2,7	(32)	2,7	2,7	(32)	2,7	2,7
Zink (Zn)	65	24	24	306 <sup>\$</sup>	85 <sup>\$</sup>	26	52	46	26	52	46	26

# tussen ( ) indien geen waarmeningen beschikbaar zijn voor dit bemonsteringsniveau van het grondwater  
\$ gegevens zuid Nederland niet meegenomen bij het afleiden van de achtergrondconcentratie  
< waarde kleiner dan de detectiegrens

a waarde geldt ook voor grondwater onder rivierklei  
b waarde geldt alleen voor grondwater onder zeeklei.

c In de INS-notitie (VRM, 1997) is onderscheid gemaakt naar methyl- en anorganisch kwik.

Tabel 82: Overzicht van de in dit rapport afgelide mediane sporenmetaalconcentraties als schatting voor de natuurlijke achtergrondconcentraties voor zand- en klei- en veengebieden voor het bovenste, ondiepe en middeldiepe grondwater<sup>#</sup>, alsook de huidige streefwaarde voor ondiep (< 10 m; SWo) en diep (> 10 m; SWd) grondwater (VROM, 2000) en achtergrondconcentraties zoals opgenomen in de INS-notitie (AC<sub>ins</sub>; VROM, 1997). Alle waarden en concentraties in  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Element	SWo	SWd	AC <sub>ins</sub>	Zand			Klei			Veen		
				<5 m	10 m	25 m	<5 m	10 m	25 m	<5 m	10 m	25 m
Antimoon (Sb)	-	0,15	0,09	0,62 <sup>\$</sup>	0,05	0,05	(0,62)	0,05	0,05	(0,62)	0,05	0,05
Arseen (As)	10	7,2	7,0	1,9	0,45	0,45	1,9	0,45	0,45	1,9	0,45	0,45
Barium (Ba)	50	200	200	77	52	52	77	190	190	77	190	190
Beryllium (Be)	-	0,05	0,05	0,26 <sup>\$</sup>	<0,2	<0,2	0,03	<0,2	<0,2	(0,03)	<0,2	<0,2
Cadmium (Cd)	0,4	0,06	0,06	0,39 <sup>\$</sup>	0,70 <sup>\$</sup>	0,05	<0,06	<0,05	<0,05	<0,06	<0,05	<0,05
Chroom (Cr)	1,0	2,5	2,4	1,4	0,85	0,85	1,4	0,85	0,85	1,4	0,85	0,85
Kobalt (Co)	20	0,7	0,6	4,7 <sup>\$</sup>	0,28 <sup>\$</sup>	0,28 <sup>\$</sup>	(0,28)	0,28 <sup>\$</sup>	0,28 <sup>\$</sup>	(0,28)	0,28 <sup>\$</sup>	0,28 <sup>\$</sup>
Koper (Cu)	15	1,3	1,3	12	9,9	<0,63	3,4	<0,63	<0,63	12	<0,63	<0,63
Kwik (Hg) <sup>c</sup>	0,05	0,01	-	(0,02)	0,02	0,02	(0,02)	0,02	0,02	(0,02)	0,02	0,02
Anorganisch	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methyl	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lood (Pb)	15	1,7	1,6	1,6	<0,02	<0,02	1,6	<0,02	<0,02	1,6	<0,02	<0,02
Molybdeen (Mo)	5	3,6	0,7	0,46	0,25	0,25	(0,46)	0,25	0,25	(0,46)	0,25	0,25
Nikkel (Ni)	15	2,1	2,1	12 <sup>\$</sup>	1,3 <sup>\$</sup>	<0,59	4,6	<0,59	<0,59	4,6	<0,59	<0,59
Selenen (Se)	-	0,07	0,02	<1,5 <sup>a</sup>	<0,005	<0,005	3,3 <sup>b</sup>	<0,005	<0,005	(3,3)	<0,005	<0,005
Thallium (Tl)	-	2	<2	<2	<2	<2	(<2)	<2	<2	(<2)	<2	<2
Tin (Sn)	10	2,2	<2	<2	<2	<2	(<2)	<2	<2	(<2)	<2	<2
Vanadium (V)	-	1,2	1,2	7,9	0,86	0,86	(7,9)	0,86	0,86	(7,9)	0,86	0,86
Zink (Zn)	65	24	24	85 <sup>\$</sup>	<6,5 <sup>\$</sup>	<6,5	15	<6,5	<6,5	15	<6,5	<6,5

# tussen ( ) indien geen waarnemingen beschikbaar zijn voor dit bemonsteringsniveau van het grondwater, indien bij het afleiden van de 90-percentiel geen onderscheid is gemaakt tussen de gebieden dan is dit ook niet gedaan bij de mediane waarden.

\$ gegevens zuid Nederland niet meegenomen bij het afleiden van de achtergrondconcentratie.

< waarde kleiner dan de detectiegrens

a waarde geldt ook voor grondwater onder rivierklei

b waarde geldt alleen voor grondwater onder zeeklei

c In de INS-notitie (VROM, 1997) is onderscheid gemaakt naar methyl- en anorganisch kwik

Tabel 83: *Overzicht van de in dit rapport afgeleide regionale achtergrondconcentraties voor zuid Nederland voor het bovenste, het ondiepe en het middeldiepe grondwater<sup>#</sup>, alsook de huidige streefwaarde voor ondiep (< 10 m; SWo) en diep (>10 m; SWd) grondwater (VROM, 2000) en achtergrondconcentraties zoals opgenomen in de INS-notitie (AC<sub>ins</sub>; VROM, 1997). Alle waarden en concentraties in  $\mu\text{M}^{-1}$ .*

Element	SWo	SWd	AC <sub>ins</sub>	Zand – Zuid		
				<5 m	10 m	25 m
Antimoen (Sb)	-	0,15	0,09	3,4 <sup>\$</sup>	0,16	0,16
Arseen (As)	10	7,2	7,0	10	5,4	5,4
Barium (Ba)	50	200	200	160	160	160
Beryllium (Be)	-	0,05	0,05	5,8 <sup>\$,b</sup>	0,9	0,9
Cadmium (Cd)	0,4	0,06	0,06	16 <sup>\$,c</sup>	6,8 <sup>\$</sup>	0,05
Chroom (Cr)	1,0	2,5	2,4	3,2	3,2	3,2
Kobalt (Co)	20	0,7	0,6	68 <sup>\$,b</sup>	19 <sup>\$,b</sup>	19 <sup>\$,b</sup>
Koper (Cu)	15	1,3	1,3	25	9,9	<0,63
Kwik (Hg) <sup>a</sup>	0,05	0,01	-	(0,05)	0,05	0,05
Anorganisch	-	0,01	-	-	-	-
Methyl	-	0,01	-	-	-	-
Lood (Pb)	15	1,7	1,6	6,2	1,3	1,3
Molybdeen (Mo)	5	3,6	0,7	1,6	1,6	1,6
Nikkel (Ni)	15	2,1	2,1	220 <sup>\$,d</sup>	220 <sup>\$,d</sup>	8,8
Selen (Se)	-	0,07	0,02	2	0,06	0,06
Thallium (Tl)	-	2	<2	<2	<2	<2
Tin (Sn)	10	2,2	<2	<2	<2	<2
Vanadium (V)	-	1,2	1,2	32	2,7	2,7
Zink (Zn)	65	24	24	2700 <sup>\$,c</sup>	560 <sup>\$</sup>	26

# tussen ( ) indien geen waarnemingen beschikbaar zijn voor dit bemonsteringsniveau van het grondwater

\$ Afwijkend van semi-natuurlijke achtergrondconcentratie.

< waarde kleiner dan de detectiegrens.

a In de INS-notitie (VROM, 1997) is onderscheid gemaakt naar methyl- en anorganisch kwik.

b Hoogste waarde en niet de bovengrens 90-percentiel, te weinig waarnemingen voor schatting bovengrens.

c Bovengrens 90-percentiel van grondwater onder bos en landbouwgrond (LMB 1992-1995 en Boskartering 1989).

d Bovengrens 90-percentiel van grondwater op 5 en 10 m. Voor beide niveaus apart te weinig waarnemingen om bovengrens vast te stellen.



## Literatuur

- Absil, L.L.M. en J.J.B. Bronswijk (1998). Scanning en scouting 1996: Lanthaniden, Beryllium, Boor en Seleen in grondwater. Bilthoven, RIVM-briefrapport nr. LBG-MND-R-98-01.
- Beek, C.G.E.M. van, en P.J. Stuyfzand (1991). Sporenelementen in grondwater. Nieuwegein, KIWA – mededeling nr. 118.
- Berg, G. van den, J. Zwolsman (2000). Nieuwe methode voor bepaling van achtergrondconcentraties voor zware metalen in water. *H<sub>2</sub>O*, 24:23-25.
- Bobbink, R. G. Heil, M. Scheffers (1990). Atmosferische depositie van NO<sub>x</sub> in bermvegetaties langs autosnelwegen. RWS – Delft en Vakgroep Botanische Oecologie en Evolutiebiologie, RUU – Utrecht.
- Boer, J.L.M. de (1999). Rapportage monitor grondwater, onderdeel spoorelementen conform onderzoekplan 99/LAC/714851/spoorelementen/00. Bilthoven, RIVM, briefrapportage kenmerk 3006/99 LAC JdB/kp.
- Boumans, L.J.M. en B. Fraters (1993). Cadmium, chroom, lood, zink en arseen in het freatische grondwater van de zandgebieden van Nederland, onder bos en heidevelden. Bilthoven: RIVM rapport nr. 712300001.
- 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. Bilthoven: RIVM rapport nr. 724901001.
- Bruijn, J.H.M. de, C.A.J. Denneman (1992). Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van Nederland. Publicatiereks Bodembescherming, rapportnummer 1992/1. Den Haag, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- Crommentuijn, T., M.D. Polder, E.J. van de Plassche (1997). Maximum Permissible Concentration ans Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. Bilthoven: RIVM report nr. 601501001.
- Drecht, G. van, H.F.R. Reijnders, L.J.M. Boumans en W. van Duijvenboden (1996). De kwaliteit van het grondwater op een diepte tussen 5 en 30 meter in Nederland in het jaar 1992 en de verandering daarvan in de periode 1984-1993. Bilthoven: RIVM-rapport 714801005.
- Driel, W. van and K.W. Smilde (1982). Heavy metal contents of Dutch arable soils. In: H. Kick et al., Landwirtschaftliche Forschung, sonderheft 38, Kongressband 1981. VDLUFA-Kongress in Trier 14-19 september 1981.
- Duijvenboden, W. van en H.P. Prins (1991). Sporenelementen in het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit. In: C.G.E.M. van Beek en P.J. Stuyfzand (eindredactie), Sporenelementen in grondwater. Nieuwegein: KIWA n.v., mededeling nummer 118.

Duijvenbooden, W. van (eindredactie) (1989). De kwaliteit van het grondwater in Nederland. Bilthoven: RIVM rapport nr. 728820001.

Duijvenbooden, W. van (1987). Groundwater quality monitoring networks: design and results. In: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. Proceedings and information no. 38. International Conference, Noordwijk aan Zee, the Netherlands, March 30 – April 3, 1987, pp. 179-191.

Duijvenbooden, W. van, J. Taat, L.F.L. Gast (1985). Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Eindrapport van de inrichtingsfase. Bilthoven, RIVM rapport nr. 840382001.

Edelman, T. (1983). Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland, een eerste verkenning. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu, rapportnummer BO-34.

EU (1979). Richtlijn van de Raad van 17 december 1979 betreffende de bescherming van het grondwater tegen verontreiniging veroorzaakt door lozing van bepaalde gevaarlijke stoffen. 80/68/EEG, Publicatieblad nr. L20 van 26.1.1980.

Fergusson, J.E. (1990). The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Oxford, Pergamon Press.

Fraters, B., L.J.M. Boumans, J.J.B. Bronswijk, D.T.H.M. Sijm, G.H. Crommentuijn (1999). Voorstel aanvulling op de INS-notitie 1997: Streefwaarden grondwater. Bilthoven, RIVM, notitie d.d. 8 februari 1999.

Fraters, B., H.A. Vissenberg, L.J.M. Boumans, T. de Haan, D.W. de Hoop (1997). Resultaten Meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven in het zandgebied (MKBGL-zand) 1992-1995. Bilthoven, RIVM-rapport nr. 714801014.

Fraters, B. (1997). Overzicht van metaalconcentraties in de bovenste meter van het grondwater onder landbouwbedrijven in het zandgebied voor het meetjaar 1997. Bilthoven, RIVM, notitie d.d. 27 februari 1997.

Fraters, B. (1991). Verontreining door zware metalen. In: Nationale milieuverkenning 2 1990-2010. Alphen a.d. Rijn, Samsom H.D. Tjeenk Willink bv. (blz. 331-346)

Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, T.C. van Leeuwen (in voorbereiding). Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. Resultaten 1997. Bilthoven, RIVM rapport.

Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, T.C. van Leeuwen (2000). Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. Resultaten 1996. Bilthoven, RIVM rapport nr. 714801026.

Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, W.J. Willems, T. de Haan, P. del Castilho (1998). Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. Resultaten 1995. Bilthoven, RIVM rapport nr. 714801024.

Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, W.J. Willems, T. de Haan, P. del Castilho (1997). Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. Resultaten 1994. Bilthoven, RIVM rapport nr. 714801017.

Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, W.J. Willems, T. de Haan, P. del Castilho (1996). Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. Resultaten 1993. Bilthoven, RIVM rapport nr. 714801007.

Harmsen, K. (1977). Behaviour of heavy metals in soils. Doctoral thesis. Wageningen, Centre for Agricultural Publishing and Documentation.

Hoop, M.A.G.T. van den (1995). Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater. Bilthoven, RIVM rapport nr. 719101019.

Ivens, W.P.M.F, G.P.J. Draayers, M.M. Bos, W. Bleuten (1988). Dutch forest as air pollutant sinks in agricultural areas. A case study in the central parts of the Netherlands on the spatial and temporal variability of atmospheric deposition to forest. Dutch Priority Programme on Acidification. Bilthoven, RIVM report nr. 37-09.

Kabate-Pendias, A. and H. Pendias (1992). Trace elements in soils and plants, 2<sup>nd</sup> edition. London, CRC Press.

Lekkerkerk, L.J.A., G.J. Heij, M.J.M. Hootsman (1995). Ammoniak: de feiten. Rapport in aanvulling op het eindrapport APV III. Dutch Priority Programme on Acidification. Bilthoven, RIVM report nr. 300-06.

Meent, D. van der, T. Aldenberg, J.H. Canton, C.A.M. van Gestel, W. Slooff (1990). Streven naar waarden. Achtergrondstudie ten behoeve van de nota 'Milieukwaliteitsnormering water en bodem'. Bilthoven, RIVM-rapport nr. 670101001.

Meinardi, C.R, M.S.M Groot, H.P. Prins (in voorbereiding). Basiswaarden voor spoorelementen in het grondwater van Nederland; gegevens uit de landelijke en provinciale meetnetten (LMG, PMG, LMB, sprengen Veluwe). Bilthoven, RIVM rapport nr. 714801028.

Meinardi, C.R. (1999). Stroming en samenstelling van de sprengen en het grondwater van de Veluwe in 1996; een vergelijking met de toestand in 1986. Bilthoven, RIVM rapport nr. 714851004.

Meinardi, C.R. (1994). Groundwater recharge and travel times in the sandy regions of the Netherlands. Bilthoven, RIVM report nr. 715501004.

Meinardi, C.R., A. Rolf, G. Klaver, B. van Os (1999). Resultaten van de metingen aan de sprengen en het grondwater van de Veluwe. Bilthoven, RIVM rapport nr. 714851003.

Merian, E. (1991). Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft.

Pedroli, B. en A.J. van Wijk (1988). Strijper Aa-gebied rijp voor bodemsanering door hoge zinkgehalten in grondwater? H<sub>2</sub>O, 21 (10): 270-273.

Reijnders, H.F.R en L.J.M. Boumans (in voorbereiding). De kwaliteit van het grondwater op een diepte tussen 5 en 30 meter in Nederland in het jaar 2000 en de verandering daarvan in de periode 1984-2000. Bilthoven, RIVM-rapport.

Sloot, H.A. van der, J. Zonderhuis, C.A. Stigt, J. Wijkstra, J.J. Dekkers, J.J. Docter, G.O. Wals (1983). Analyse van spoorelementen in Nederlands grondwater. Contractrapport voor RIVM door ECN. ECN-83-10.

- Stuyfzand, P.J. (1992). Sporenelementen in grondwater in Nederland, deel 2. H<sub>2</sub>O, 25, (1): 20-25.
- Stuyfzand, P.J. (1991). Sporenelementen in grondwater in Nederland, deel 1. H<sub>2</sub>O, 24, (26): 756-762.
- TCB (1996). Advies toegevoegd risicomethode. Den Haag: Technische Commissie Bodembescherming, briefrapport kenmerk TCB S37(1996); 30 mei 1996.
- TCB (1991). Advies Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water. Leidschendam: Technische Commissie Bodembescherming, rapportnr. TCB A91/03.
- TCB (1986). Advies Bodemkwaliteit. Leidschendam, voorlopige Technische Commissie Bodembescherming, rapportnr. VTCB A86/02-I.
- Velde-Koerts, T. van der (2000). Grondwaterbemonstering vanuit een analytisch-chemisch perspectief. Bitthoven, RIVM, rapportnr. 518001006.
- V&M (1976). Nota Milieuhygiënische normen 1976. Tweede Kamer, zitting 1976-1977, 14 318 nrs. 1-2; 30 december 1976.
- V&M (1972). Urgentienota Milieuhygiëne. Tweede Kamer, zitting 1971-1972, 11 906 nr. 1; 4 juli 1972.
- V&W (1999). De Regeringsbeslissing Vierde Nota Waterhuishouding. Den Haag: Ministerie van Verkeer en Waterstaat.
- VROM (2000). Circulaire streefwaarden en interventiewaarden bodemsanering. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeningen en Milieu, nr. DBO/1999226863.
- VROM (1999). Integrale Normstelling Stoffen, 1999. milieukwaliteitsnormen bodem, water, lucht. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeningen en Milieu, VROM DGM/SVS/2000033063.
- VROM (1997). Integrale normstelling stoffen; milieukwaliteitsnormen bodem, water, lucht. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeningen en Milieu, VROM 97759/h/12-97.
- VROM (1996). Adviesaanvraag project Integrale Normstelling Stoffen. Den Haag: DGM, directie Stoffen, Veiligheid en Straling, brief kenmerk: DGM/SVS96012846.
- VROM (1992). Beleidsstandpunt over de notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Tweede Kamer, vergaderjaar 1991-1992, 21 990 en 21 250, nr. 3.
- VROM (1991). Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Tweede Kamer, vergaderjaar 1990-1991, 21 990, nr. 1.
- VROM (1987). Milieuprogramma 1988-1991, Voortgangsrapportage. Tweede Kamer, vergaderjaar 1987-1988, 21 990 en 20 202, nrs. 1-2; 15 september 1987.

VROM (1986). Discussienotitie Bodemkwaliteit. Den Haag: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeningen en Milieu; 29 april 1986.

VROM (1983). Bodem, voorlopig indicatief meerjarenprogramma 1984-1988. Tweede Kamer, zitting 1982-1983, 17 600 nr. 130; 15 september 1983.



## Bijlage 1      Verzendlijst

- 1-3 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem, Water, Landelijk gebied  
4 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling  
5 J.M. Roels (DGM/BWL)  
6 A.E. Boekhold (DGM/BWL)  
7 T. Crommentuijn (DGM/BWL)  
8 J. van Vliet (DGM/BWL)  
9 N.H.S.M. de Wit (DGM/BWL)  
10 A.B. Holtkamp (DGM/LMV)  
11 J. van den Kolk  
12 M.E.J. van der Weiden (DGM/SAS)  
13 Hoofdinspectie van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne, G.J.R. Wolters  
14-18 Regionale Inspecties van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne  
19-41 Onderzoekbegeleidingsgroep INS-ECO  
42-58 Onderzoekbegeleidingsgroep INS-HUMAAN  
59 VNG/WEB, via J. Verburg (VNG, Den Haag)  
60 IPO/ABO, via F. Kok (prov. Zuid-Holland)  
61-76 Leden Platformoverleg Provinciale Bodemmeetnetten  
77 C. de Blois (RIZA/WSG, Lelystad)  
78 P. Boers(RIZA/WSE, Lelystad)  
79 F. Leus (RIZA/WSG, Lelystad)  
80 S. Plette (RIZA, Lelystad)  
81 J. Vink (RIZA/WSC, Lelystad)  
82 G.J. Zwolsman (RIZA/WST, Dordrecht)  
83 J. Bril (Alterra, Wageningen)  
84 O. Oenema (Alterra, Wageningen)  
85 P.F.A.M. Römkens (Alterra, Wageningen)  
86 O.F. Schoumans (Alterra, Wageningen)  
87 W. de Vries (Alterra, Wageningen)  
88 E. Temminghoff (LUW/bopla, Wageningen)  
89 E. Fest (LUW/bopla, Wageningen)  
90 W. Rosbergen (Provincie Zuid-Holland)  
91 T. Voskamp (Waterschap Regge en Dinkel)  
92 M. van Eerdt (CBS, Den Haag)  
93 J.T.M. Huinink (EC-LNV, Ede)  
94 J. Wezenbeek (Grontmij, Houten)  
95 J.J. Vegter (TCB, Den Haag)  
96 Directie RIVM  
97 Sectordirecteur Milieu, F. Langeweg  
98 Sectordirecteur Risico's, Milieu en Gezondheid, G. de Mik  
99 Hoofd Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek, R. van den Berg  
100 Hoofd Centrum voor Stoffen en Risicobeoordeling, W.H. Könemann  
101 Hoofd Laboratorium voor Water- en Drinkwateronderzoek, T. Bresser  
102 J.J.G. Kliest (RIVM/IEM)  
103 M.A.G.T van den Hoop (RIVM/SBC)  
104 D. Sijm (RIVM/CSR)

- 105 F.A. Swartjes (RIVM/ECO)  
106 L. van Liere (RIVM/LWD)  
107 J.H.C. Mülschlegel (RIVM/LWD)  
108 J.J.B. Bronswijk (RIVM/LBG)  
109 M.S.M. Groot (RIVM/LBG)  
110 J.P.A. Lijzen (RIVM/LBG)  
111 C.R. Meinardi (RIVM/LBG)  
112 P.F. Otte (RIVM/LBG)  
113 H.F.R. Reijnders (RIVM/LBG)  
114 W. van Duijvenboden (RIVM/LBG)  
115 W.J. Willems (RIVM/LBG)  
116-125 auteurs  
126 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie  
127 SBD/Voorlichting en Public Relations  
128 Bureau Rapportenregistratie, M. Scholsz  
129 Bibliotheek RIVM  
130-150 Bureau Rapportenbeheer  
150-200 Reserve-exemplaren

## Bijlage 2      Berekening van de 90-percentielwaarde en het betrouwbaarheidsinterval.

```

PROGRAM BINEW
c
c Uncertainty estimation with the cumulative binomial distribution

c Derived from original program BINO (c) Boumans, Van Drecht (1992)
c Milieudiagnose 1992, (pilot milieubalans), and using the famous
c Numerical Recipes (W.H. Press et al, 1988), pp. 169,157,247 .

c IN GENERAL:
c The cumulative binomial probability distribution (CBPD) is used to
c calculate probability -P- of -k- occurrences or more in -n- trials,
c given probability -p- per trial. Symbolic annotation for this is
c  $-P\{ -k \geq k; -n = n; -p = p \} = P$ 
c For some situations with respect to -k- and -n- c -P- is known a priori:

c  $-P\{ -k \geq 0; -n = n; -p = p \} = 100\%$ 
c  $-P\{ -k \geq n; -n = n; -p = 1 \} = 100\%$ 
c  $-P\{ -k \geq n; -n \geq 1; -p = 0 \} = 0\%$ 

c EXAMPLE:
c Suppose we have 20 independent observations (datafile: "lindgren.228"),
c adapted from B.W. Lindgren and G.W. McElrath, 1970, Introduction to
c probability and statistics, third edition, page 228

c 37.0 31.4 34.4 33.3 34.9 31.6 31.6 31.3 34.6 32.6
c 36.2 31.0 33.5 33.7 33.4 33.4 32.1 33.3 32.7 31.5
c
c TWO QUESTIONS ARE ANSWERED:
c
c 1) Assume the critical value is 32.0 ;
c     What are probable values for p; the fraction exceedance (read:
c     occurrence)
c     in the population ? Assume a probability or confidence level of 80%
c then
c     we have the following problem:
c      $-P\{ -k \geq k; -n = n; -p = ?p1 \} = 0.1$ 
c      $-P\{ -k \geq k; -n = n; -p = ?p2 \} = 0.9$ 
c     answer:  $p1 \leq p \leq p2$ 

c 2) What are probable values for the q_quantile of the population ?
c     Assume a probability or confidence level of 98% then we have the
c following
c     problem:
c      $-P\{ -k \geq ?k1; -n = n; -p = q \} \leq 0.01$ 
c      $-P\{ -k \geq ?k2; -n = n; -p = q \} \geq 0.99$ 
c     answer :  $k1 \leq q \leq k2$ 
c
c
c sorted observations :
c     1     2     3     4     5     6     7     8     9     10
c     31.0 31.3 31.4 31.5 31.6 31.6 32.1 32.6 32.7 33.3
c
c     11    12    13    14    15    16    17    18    19    20
c     33.3 33.4 33.4 33.5 33.7 34.4 34.6 34.9 36.2 37.0
c
c We have 14 exceedances (70%)
c program call for question 1) :
c
c           binew conf=0.80 crit=32 < lindgren.228
c program output:

```





```
c P2      = cumulative binomial probability CPBD (upper limit), (0-1]
c r       = risc or uncertainty level (one sided), [0-1]
c conf   = confidence level, r and conf are related:
r= 0.025
conf = 1.0-2*r
c q = quantile [0-1]
c     for the median we need q=0.5 ; so the median is the 0.5_quantile
q=0.5
c approximation of the CPBD
c If the sample size -n- is small, a dozen or so, you can simply calculate
c the CPBD, but for large numbers it is faster to approximate the CPBD. In
that
c case you have to deal with approximation accuracy, which is set by
default
c on 3.0E-7
c Another accuracy parameter is that of the bisection procedure. This is
set
c by default on 0.0001
acc= 0.0001
xcrit=0
crit=.false.
quant=.false.
stdin=.true.
u=5
file=' '
c this not standard FORTRAN-77 (may be in FORTRAN-90 it is)
narg=NARGS()
do 1 i=1,narg-1
call getarg(i,clarg,nchar)
nr=index(clarg,'=')
key=clarg
value=' '
if(nr.gt.0)key=clarg(1:nr-1)
if(nr.gt.0.and.nr.lt.nchar)value=clarg(nr+1:nchar)
c
if (key.ne.'conf'.and.key.ne.'CONF'.
&and.key.ne.'crit'.and.key.ne.'CRIT'.
&and.key.ne.'q'.and.key.ne.'Q'.
&and.key.ne.'file'.and.key.ne.'FILE')then
write(6,*)'Documentation and example in BINEW.FOR'
stop'USAGE: BINEW [conf=x] [crit=y] [q=z] [file=name | < name] '
endif
c eat confidence level
if(key.eq.'conf'.or.key.eq.'CONF')then
conf=0.
if(value.eq.' ')stop' USAGE: BINEW conf=0.95 ..... '
conf=atof(value)
r=(1.0-conf)/2.0
if(conf.lt.0..or.conf.gt.1)then
write(6,*)'conf = confidence level in [0-1], e.g. 0.95'
stop
endif
endif
c
if(key.eq.'q'.or.key.eq.'Q')then
q=0.
if(value.eq.' ')stop' USAGE: BINEW q=0.50 ..... '
q=atof(value)
if(q.lt.0.or.q.gt.1.0)stop' q in [0-1] '
quant=.true.
endif
c
if(key.eq.'crit'.or.key.eq.'CRIT')then
xcrit=0
if(value.eq.' ')stop' USAGE: BINEW crit=10000 ..... '
xcrit=atof(value)
```

```
crit=.true.
endif

if(key.eq.'file')then
file=' '
if(value.eq.' ')stop' USAGE: BINEW file=lindgren.228     ....'
file=value
open(unit=1,file=file,status='old')
rewind 1
stdin=.false.
u=1
endif

1  continue

if(.not.crit.and..not.quant)then
write(6,*)'Documentation and example in BINEW.FOR'
stop'USAGE: BINEW [conf=x] [crit=y] [q=z] [file=name | < name] '
endif
n=0
k=0
maxit=11
2  read(u,'(a)',end=10)string
call skanf(string,item,maxit,nritem)
if (nritem.gt.10)then
write(6,*)' not more than 10 observations on one line'
stop
endif
do 5 i=1,nritem
n=n+1
x(n)=atof(item(i))
if(x(n).gt.xcrit)k=k+1
5  continue
goto2
10  continue
c
if(n.eq.0)stop' BINEW: zero number of observations ?'
if(n.gt.nmax)stop' BINEW: max. 1000 observations'
c
if(crit)then
c Application of the first kind:
c 95% confidence interval for percentage exceedance (p):

c  plower(i=1) = lower boundary for p
c    call bisect(plower,n,k,r,1,acc)
c  pupper(i=2) = upper boundary for p
c    call bisect(pupper,n,k,r,2,acc)
c
write(6,*)'Exceedance of a critical value'
write(6,*)'the critical value is (crit) :',xcrit
write(6,*)'number of observations (n)      :',n
write(6,*)'number of exceedances (k)      :',k
write(6,*)'the fraction exceedance (p)  :',1.0*k/n
write(6,*)'probable values for fraction (p)',plower,'.....',pupper
write(6,*)'confidence level (in %)      :',100*conf
endif
c
if(quant)then
c Application of the second kind:

c What is the q_quantile (the median is the 0.5_quantile) ?
c
c sort this damn array x:
c
call heap(x,n)
```

```

rank=int(N*q)
if(rank.eq.0)rank=1
Qperc=nint(100*q)
write(6,*)
write(6,*)'Confidence interval for the q_quantile'
write(6,*)
&'Observations have been numerical sorted, the lowest is ranked 1'
write(6,*)'The number of observations (n) is ',n
write(6,*)'the',qperc,'%-quantile is:',x(rank),'; rank',rank
c
c Function BETAI returns the incomplete beta function as the
c approximated cumulative binomial probability of a succes (occurrence)
c in k or more times in n trials with a probability of p per trial
c BETAI(k,n-k+1,p) p = q

write(6,*)
write(6,*)
&'look for upper confidence limit P2, such that P2 >',1.-r
do 20 kl=rank,1,-1
P2=betai(1.0*kl,n-kl+1.0,q)
if(kl.eq.1.or.P2.gt.1.0-r)goto30
20 continue
30 write(6,*)'the',kl,'-th observation=',x(kl),'; P2 =',P2
c
write(6,*)
write(6,*)
&'look for lower confidence limit P1, such that P1 <',r
do 40 kr=rank,n
P1=betai(1.0*kr,n-kr+1.0,q)
if(kr.eq.n.or.P1.lt.r)goto50
40 continue
50 write(6,*)'the',kr,'-th observation=',x(kr),'; P1 =',P1
c
write(6,*)
write(6,*)
&'Probable values for the',qperc,'%-quantile are:'
write(6,*)' ',x(kl),' ..... ',x(kr)
write(6,*)'Interval confidence level (%):',100*(P2-P1)
endif
c
end

subroutine bisect(p,n,k,r,i,acc)
c see also Numerical Recipes, pp 246,247
c i=1 > look for left limit p
c i=2 > look for right limit p
c p=limit value (is returned as result)
c acc=accuracy , related to p
integer n,k,i
real p,r,acc

jmax=40
p1 = 0.0
f= func(p1,n,k,r,i)
p2 = 1.
fmid= func(p2,n,k,r,i)
c
if (f*fmid .gt. 0.)then
do 34 j=1,10
p2=p1+j*0.1
fmid=func(p2,n,k,r,i)
*   write(6,*)p1,p2,f,fmid
if(f*fmid.lt.0.)goto 35
34 continue

```

```

        write(6,*)' no proper initialization possible'
c  just finish off
  p=0
  if(k.eq.n)p=1.
  return
  endif
35  continue
c
  if ( f .lt. 0.) then
    rtbis=p1
    dp=p2-p1
  else
    rtbis=p2
    dp=p1-p2
  endif
c          bisection loop:
  do 11 j=1,jmax
    dp=dp*0.5
    p=rtbis+dp
    fmid=func(p,n,k,r,i)
    if (abs(dp) .lt. acc ) return
c
    if(fmid .lt. 0.)then
      rtbis=p
    elseif(fmid.gt.0.)then
c  application of the zero kind !
    else
      return
    endif
11  continue
  stop ' no solution found by bisection'
  return
end

  function func(p,n,k,r,i)
c p,n,k,r,i are not changed
  if(i.eq.2)then
c right sided
    A=k+1.
    B=1.0*(n-k)
    func=1.-r
    if(B.gt.0.)func= 1.-r-betai(A,B,p)
  elseif(i.eq.1)then
c left sided
    A=1.*k
    B=n-k+1.
    func=1.-r
    if(A.gt.0.)func= betai(A,B,p)-r
  else
    stop 'illegal i in argument func'
  endif
  return
end

  subroutine heap(A,N)
c sorting algorithm heapsort from Numerical Recipes (page 231 )
  real a(N)
  integer N,L,R
  if(N.le.1)return
  L=N/2+1
  R=N

  do while(R.gt.1)
    if(L.gt.1)then
      L=L-1

```

```

      rra=a(L)
      else
        rra=a(R)
        a(R)=a(1)
        R=R-1
        if(R.eq.1)then
          a(1)=rra
          return
        endif
      endif
      I=L
      J=L+L
      do while(J.le.R)
        if(J.lt.R.and.a(J).lt.a(J+1)) J=J+1
        if(rra.lt.a(J))then
          a(I)=a(J)
          I=J
          j=j+j
        else
          j=r+1
        endif
      end do
      a(i)=rra
    end do
    return
  end

  FUNCTION BETAI(A,B,X)
c
c BETAI returns the incomplete beta function
c function BETAI is the approximated cumulative binomial probability
c of a succes in k or more times in n trials with a probability of p per
trial
c A = k ; B = n-k+1 ; x = p
c
  IF(X.LT.0..OR.X.GT.1.)stop 'bad argument X in BETAI'
  if(A.le.0.)stop ' bad argument A in BETAI'
  if(B.le.0.)stop ' bad argument B in BETAI'
  BT=0.
  IF(X.GT.0..AND.X.LT.1.)THEN
    BT=EXP(GAMMLN(A+B)-GAMMLN(A)-GAMMLN(B)
&           +A*ALOG(X)+B*BLOG(1.-X))
  ENDIF
  IF(X.LT.(A+1.)/(A+B+2.))THEN
    BETAI=BT*BETACF(A,B,X)/A
    RETURN
  ELSE
    BETAI=1.-BT*BETACF(B,A,1.-X)/B
    RETURN
  ENDIF
  END

  FUNCTION BETACF(A,B,X)
  PARAMETER (ITMAX=100, EPS=3.E-7)
  AM=1.
  BM=1.
  AZ=1.
  QAB=A+B
  QAP=A+1.
  QAM=A-1.
  BZ=1.-QAB*X/QAP
  DO 11 M=1,ITMAX
    EM=M
    TEM=EM+EM
    D=EM*(B-M)*X/((QAM+TEM)*(A+TEM))
  11

```

```

AP=AZ+D*AM
BP=BZ+D*BM
D=-(A+EM)*(QAB+EM)*X/((A+TEM)*(QAP+TEM))
APP=AP+D*AZ
BPP=BP+D*BZ
AOLD=AZ
AM=AP/BPP
BM=BP/BPP
AZ=APP/BPP
BZ=1.
IF(ABS(AZ-AOLD).LT.EPS*ABS(AZ)) GOTO 1
11 CONTINUE
PAUSE 'A or B too big, or ITMAX too small'
1 BETACF=AZ
RETURN
END

FUNCTION GAMMLN(XX)
REAL*8 COF(6),STP,HALF,ONE,FPF,X,TMP,SER
DATA COF,STP/76.18009173D0,-86.50532033D0,24.01409822D0,
& -1.231739516D0,.120858003D-2,-.536382D-5,2.50662827465D0/
DATA HALF,ONE,FPF/0.5D0,1.0D0,5.5D0/
if(xx.le.0.)stop' zero devide error in GAMMLN'
X=XX-ONE
TMP=X+FPF
TMP=(X+HALF)*LOG(TMP)-TMP
SER=ONE
DO 11 J=1,6
  X=X+ONE
  SER=SER+COF(J)/X
11 CONTINUE
GAMMLN=TMP+LOG(STP*SER)
RETURN
END

subroutine skanf(string,item,maxit,nritem)
c c-like string skanning routine,
c made by Rob Plomp, 1984, former RID, Leidschendam The Netherlands
  character*(*) string
  character*(*) item(*)
  integer nritem,maxit

c maxit = maximum number of items
c nritem = number of items found
c nch = character number

  nritem = 0
  nch = 1
  do 10 i=1,len(string)
    if (string(i:i).eq.' '.or.string(i:i).eq.'') then
      nch = 1
      goto 10
    endif
    if (nch.eq.1) then
      if(nritem.eq.maxit) return
      nritem=nritem+1
      item(nritem)=' '
    endif
    item(nritem)(nch:nch) = string(i:i)
    nch=nch+1
10  continue
  return
end

```

```
function atof(string)
character*(*) string
integer*4 ground,comma
integer e,p,signgr,signex
e=-32600
p=0
signgr=1
signex=1
ground=0
comma=0
do 10 i=1,len(string)
  if (string(i:i).eq.' ') goto10
  if (string(i:i).eq.'+') then
    goto 10
  elseif(string(i:i).eq.'.') then
    p=1
    goto 10
  elseif(string(i:i).eq.'E'.or.string(i:i).eq.'e') then
    e=0
    goto 10
  elseif(string(i:i).eq.'-') then
    if(e.eq.-32600) then
      signgr=-1
    else
      signex=-1
    endif
  elseif((string(i:i).lt.'0'.or.string(i:i).gt.'9') .and.
1      string(i:i).ne.'+') then
    goto 90
  elseif (e.gt.-32600) then
    e=e*10+(ichar(string(i:i))-48)
  elseif (e.eq.-32600.and.p.gt.0) then
    p=p*10
    comma=comma*10+(ichar(string(i:i))-48)
  elseif (p.eq.0.and.e.eq.-32600) then
    ground=ground*10+(ichar(string(i:i))-48)
  endif
10  continue
90  if (e.eq.-32600)e=0
  if (p.eq.0)p=1
  ex=10.0** (e*signex)
c  atof=(dble(signgr)*dble(ground)+dble(comma)*(1.0/dble(p)))*ex
  atof=(dble(ground)+dble(comma)*(1.0/dble(p)))*ex
  if(signgr.lt.0)atof=-atof
  return
end
```