1998-37_achtergrondgehalten-biobeschikbaarheid-probleemstoffen

stowa

ichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer

achtergrondgehalten en biobeschikbaarheid van probleemstoffen

98 37

Erratum Stowa rapport nr 98-37

Helaas is er een fout geslopen in de naam van de eerste auteur op de titelpagina.

De goede naam moet zijn: A.M. Durand in plaats van A.M. Durland.

stowa

Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer

Achtergrondgehalten en biobeschikbaarheid van probleemstoffen

redactie:
A.M. Durland
R.M. van den Boomen
P.S. Hartog

foto voorkant:
zinkviooltje*(Viola calaminaria)*,
door Rob Gubbels

Arthur van Schendelstraat 816
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
Telefoon 030 232 11 99
Telefax 030 232 17 66
E-Mail stowa@stowa.nl

98 37

Publicaties en het publicatie-overzicht van de STOWA kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Verpakkers BV
Postbus 281
2700 AC Zoetermeer
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en een duidelijk afleveradres.
ISBN 90.5773.046-4

INHOUDSOPGAVE

TEN GELEIDE

SAMENVATTING

1. INLEIDING 1
   1.1. Aanleiding 1
   1.2. Doel 1
   1.3. Toelichting 1
   1.4. Onderzoeksaanpak 2
   1.5. Leeswijzer 2

2. NORMSTELLING EN NATUURLIJKE ACHTERGROND 3
   2.1. Normstelling 3
      2.1.1. Waterbeleid 3
      2.1.2. (Water)bodembeleid 4
      2.1.3. Integrale normstelling 6
      2.1.4. Recente ontwikkelingen 6
   2.2. Definities en bepaling van natuurlijke achtergrondgehalten voor probleemstoffen 7
      2.2.1. Definities 7
      2.2.3. Bepaling van het natuurlijke achtergrondgehalte 8
      2.2.4. Methoden om natuurlijke achtergrondgehalten te bepalen 10
      2.2.5. Gedrag, speciatie en beschikbaarheid 10
   2.3. Gerapporteerde achtergrondgehalten zware metalen 11
      2.3.1. Inleiding 11
      2.3.2. Oppervlaktewater 12
      2.3.3. Waterbodem 14
      2.3.4. Bodem en grondwater 15
      2.3.5. Regionale studies 16
   2.4. Gerapporteerde achtergrondgehalten PAK 18
   2.5. Conclusies 19

3. GEMETEN ACHTERGRONDGEHALTEN IN REFERENTIEWATEREN 21
   3.1. Selectie van referentiewateren 21
      3.1.1. Insteek 21
      3.1.2. Inventarisatie bij waterbeheerders 21
      3.1.3. Resultaat 23
      3.1.4. Haken en ogen 23
   3.2. Gemeten achtergrondgehalten in oppervlaktewater 26
      3.2.1. Verwerking: methode van toetsing en presentatie 26
      3.2.2. Resultaten zware metalen in oppervlaktewater 27
      3.2.3. Resultaten PAK in oppervlaktewater 29
   3.3. Gemeten achtergrondgehalten in waterbodem 31
      3.3.1. Verwerking: methode van toetsing en presentatie 31
      3.3.2. Resultaten zware metalen in waterbodem 32
      3.3.3. Resultaten PAK (EPA) in waterbodem 33
   3.4. Conclusie 35

4. BIOBESCHIKBAARHEID 37
   4.1. Theorie en achtergronden 37
      4.1.1. Inleiding 37
      4.1.2. Biobeschikbaarheid 37
      4.1.3. Stofeigenschappen en milieuomstandigheden 38
      4.1.4. Opnamemechanismen 41
      4.1.5. Verschillen tussen zware metalen en PAK 43

INHOUDSOPGAVE

4.2. Implementatie van biobeschikbaarheid in de normstelling 44
4.3. Bepalen van de biobeschikbare fractie van stoffen 45
4.3.1. Beschrijving van technieken voor het bepalen van de biobeschikbare fractie 45
4.3.2. Evaluatie van beschikbare technieken 45

5. CASE-STUDIE EN STAPPENPLAN 48
5.1. Case-studie Oostelijk Gelderland 48
5.2. Aanzet tot een algemeen stappenplan 48
5.2.1. Van de case naar een algemeen stappenplan 48
5.2.2. Toelichting op het stappenplan 50
5.2.3. Terugkoppeling case met stappenplan 55

LITERATUUR 57

laatste bladzijde 64

BIJLAGEN

I Uitwerking van waterkwaliteitsgegevens in niet rechtstreeks door afvalwater beïnvloede wateren (STORA, 1989)

II Overzicht van gerapporteerde achtergrondgehalten

III Waardenverdeling per probleemstof en fysisch-geografische regio in water en waterbodem

IV Notch-diagrammen gehalten probleemstoffen per fysisch-geografische regio

V Geografische spreiding toetswaarden voor metalen in water

VI Geografische spreiding van naar standaardbodemsamenstelling gecorrigeerde metaalgehalten in waterbodem

VII Technieken voor het bepalen van de biobeschikbare fractie van stoffen

VIII Case-studie naar verhoogde zink- en nikkelgehalten in Oostelijk Gelderland

TEN GELEIDE

Landelijke kwaliteitsnormen voor water zijn in verschillende regio's niet of nauwelijks te halen zonder dat daarvoor een duidelijke reden is aan te wijzen. Dit doet vermoeden dat natuurlijke oorzaken de reden kunnen zijn. Van nature zijn er op regionale schaal verschillen in achtergrondgehalten. Bij de huidige normen wordt echter uitgegaan van één landelijk achtergrondgehalte.

Deze studie is gericht op een inventarisatie van de regionale achtergrondgehalten van verschillende probleemstoffen. Daarnaast is het instrumentarium om de biologische beschikbaarheid van die probleemstoffen te bepalen geïnventariseerd. Bij het inventariseren van de gehalten is aandacht geschonken aan verschillen tussen fysisch-geografische regio's. In het kader van dit onderzoek is een literatuurstudie uitgevoerd en zijn gegevens verzameld bij regionale waterbeheerders. De verzamelde gegevens zijn gepresenteerd in tabellen en kaarten. Het beschikbare instrumentarium om de biobeschikbaarheid van deze probleemstoffen te bepalen, is geïnventariseerd met een literatuurstudie. In oostelijk Gelderland is een case-studie uitgevoerd naar lokaal verhoogde gehalten. Aan de hand van deze case-studie is een algemeen stappenplan opgesteld. Dit stappenplan biedt een handreiking voor het omgaan met regionaal verhoogde gehalten. De inventarisatie van de regionale achtergrondgehalten en het instrumentarium om de biobeschikbaarheid van stoffen te bepalen, kunnen hiertoe als basis dienen.

Het onderzoek werd in 1995 door het bestuur van de STOWA opgedragen aan Witteveen+Bos Raadgevende ingenieurs b.v. Het projectteam van Witteveen+Bos bestond uit ir. R.M. van den Boomen, drs. C. Roos, ir. R.A.E. Knoben, drs. P.S. Hartog, ir. A.M. Durand-Huiting, ing. P.J.M. Duteweert en dr. ir. R.J.F. van Haren. Het project werd begeleid door een commissie bestaande uit drs. F.A. Kouwe (GTD Oost-Brabant, voorzitter), van het Waterschap Rijn en IJssel eerst ir. I.J.J. Barten en later ing. H. Weenink, ing. R. Kampf (Hoogheemraadschap van Uitwaterende Sluizen van het Hollands Noorderkwartier), van het Zuiveringsschap Limburg eerst ir. L. Nooteboom en later ing. M. Hofman, ir. R.D. Groen (Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden), ir. L.R.M. de Poorter (AquaSense b.v.), dr. ir. D. van de Meent (RIVM), dr. C.A.M. van Gestel (VU), drs. C. van de Guchte (RIZA) en drs. B. van der Wal (STOWA, opvolger van dr. S.P. Klapwijk).

Dank is de STOWA verschuldigd aan haar deelnemers en andere instanties die door het beschikbaar stellen van gegevens deze studie mogelijk hebben gemaakt. Hopelijk biedt deze sterk inventariserende studie hun ondersteuning bij het uitstippelen van gebiedsgericht beleid.

Utrecht, september 1998

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

SAMENVATTING

inleiding
Het onderzoek "Natuurlijke achtergrondgehalten en biobeschikbaarheid van probleemstoffen" is door Witteveen+Bos in opdracht van de STOWA uitgevoerd. Het doel van het onderzoek is het bepalen van de achtergrondniveaus voor probleemstoffen en het onderzoeken van een representatief instrumentarium voor het bepalen van de biobeschikbaarheid van probleemstoffen in oppervlaktewater en de waterbodem. Aan de hand van een case die is uitgevoerd in oostelijk Gelderland wordt vervolgens een stappenplan gepresenteerd die een handreiking biedt voor gedifferentieerde normstelling.

definities
Onder **probleemstoffen** worden in dit project natuurlijke stoffen verstaan die (vaak) in concentraties boven de norm worden aangetroffen. Naar *aanleiding van een inventarisatie* bij regionale waterbeheerders zijn de probleemstoffen arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, zink en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (16 van EPA) geselecteerd.

Het **natuurlijke achtergrondgehalte** is gedefinieerd als de concentratie die in het milieu wordt aangetroffen in afwezigheid van menselijke activiteiten.

Het is niet eenvoudig de natuurlijke achtergrondgehalten in de huidige situatie te bepalen. Daar waar na een screening geen antropogene beïnvloeding is waargenomen, wordt gesproken van een **achtergrondgehalte**.

De constatering dat er sprake is van een **verhoogd gehalte** houdt in dat er een gehalte is gevonden die boven een norm uitkomt die als doelstelling geldt voor het betreffende compartiment.

Het toxicologische effect van een verhoogd gehalte is sterk afhankelijk van de **biologische beschikbaarheid** van een stof, welke gedefinieerd is als het opnamerelevante deel van de totale hoeveelheid van een stof in het systeem.

normstelling en achtergrondgehalten
Het achtergrondgehalte speelt een centrale rol bij de huidige en toekomstige normstelling. De streefwaarden voor metalen worden niet beneden het landelijk afgeleide achtergrondgehalte vastgesteld. Een gebiedsgerichte aanpak krijgt vermoedelijk binnen de toekomstige normstelling vorm door regionaal of lokaal van afwijkende achtergrondgehalten uit te gaan.

Het afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten uit metingen is door zowel de huidige als de historische antropogene belasting problematisch. De kennis over natuurlijke achtergrondgehalten in water en waterbodem voor zware metalen en PAK in Nederland is gebaseerd op een zeer beperkt aantal onderzoeken waarin daadwerkelijk metingen zijn verricht. Deze waren gericht op het afleiden van een achtergrondniveau op landelijk niveau. Over de achtergrondgehalten van PAK in Nederland is vrijwel geen literatuur aangetroffen.

De factoren en processen die de natuurlijke achtergrondgehalten bepalen zijn dermate variabel en dynamisch dat deze alleen op lokale en/of regionale schaal vastgesteld kunnen worden. Praktijkervaringen in het waterbeheer en het landelijk beeld van gemeten gehalten in grondwater vormen aanwijzingen dat op regionaal en lokaal niveau grote afwijkingen kunnen optreden van het "landelijke" achtergrondniveau.

Aangezien de bestaande literatuur te kort schiet om regionale achtergrondgehalten af te leiden, is er gekozen voor een landelijke inventarisatie van gegevens uit recente meetcampagnes van regionale waterbeheerders.

achtergrondgehalten in referentiewateren
Aan de hand van bestaande gegevens is een inventarisatie gemaakt van regionale achtergrondgehalten. Hiertoe zijn voor water en waterbodem kwaliteitsgegevens verzameld bij verschillende regionale beheerders. Er is gezocht naar referentiewateren die zo min mogelijk belast zijn met de geselecteerde probleemstoffen en die representatief zijn voor een groter (fysisch-geografisch) gebied. Voor de beheerders waar geen gebieden waren aan te wijzen met deze kenmerken, is gebruik gemaakt van "klasse-0" waterbodemgegevens.

De mediane waarde van zware metalen en arseen uit de verzamelde dataset in oppervlaktewater en waterbodem van de referentiewaarde wijken vaak flink af van de landelijk gehanteerde achtergrondwaarde. In water is de mediane toetswaarde voor de totale dataset voor cadmium en kwik lager dan de landelijke achtergrondwaarde en zijn de mediane toetswaarden van de overige metalen hoger dan de landelijke achtergrondwaarde. In de waterbodems is de mediane meetwaarde voor de gehele dataset voor alle metalen lager dan de landelijke achtergrondwaarde, behalve de mediaan voor arseen.

De verschillen tussen fysisch-geografische regio's zijn over het algemeen niet eenduidig. Uit een vergelijking van de mediane waarde van de verschillende regio's blijkt dat in oppervlaktewater in de regio's Veluwe, Kempen Zand en Zeekleigebied veel relatief hoge metaal- (en arseen) toetswaarden gevonden zijn en in Drents Zand en Heuvelland veel relatief hoge PAK-gehalten. In waterbodems zijn de metaalgehalten in de regio's Heuvelland, Maasterras en Rivierengebied relatief hoog en de PAK-gehalten in de regio's Laagveen-, Rivieren- en Zeekleigebied laag.

Van vrijwel alle stoffen zijn enkele zeer hoge metingen in de dataset aanwezig. Er is geen duidelijke relatie met het voorkomen van uitschieters in de dataset en de manier waarop de gegevens in een bepaalde regio zijn verzameld.

biobeschikbaarheid
De biobeschikbaarheid van een stof is bepalend voor het eventuele toxische effect dat een verhoogd gehalte van een stof kan veroorzaken. Er zijn een groot aantal factoren te noemen die de beschikbare fractie van stoffen beïnvloeden, welke zijn onder te verdelen in:
- stofeigenschappen;
- milieuomstandigheden;
- opnamemechanismen.

Voor zware metalen is met name de ionaire verschijningsvorm belangrijk voor opname. De valentie en de oplosbaarheid van de stof is hiervoor van belang. Factoren als pH, sulfidegehalte en de redoxpotentiaal zijn milieuomstandigheden die eveneens van invloed zijn op de beschikbaarheid van de stof. Bij organische microverontreinigingen is de opgeloste fractie, welke wordt beïnvloed door de hydrofobiciteit, van belang voor opname. Het organisch stofgehalte beïnvloedt eveneens in belangrijke mate de opgeloste fractie. Bij de normstelling wordt slechts in beperkte mate rekening gehouden met de beschikbaarheid van stoffen voor opname. Dit is niet afdoende om de ecotoxicologische risico's in te schatten.

Er zijn diverse technieken voorhanden of in ontwikkeling om de biobeschikbare fractie van zware metalen en organische microverontreinigingen te bepalen of te benaderen. Over het algemeen kan gesteld worden dat geen van deze technieken volledig uitsluitsel kan geven over de werkelijk biobeschikbare fractie. Bioassays lijken op dit moment het meest geschikt om de risico's van een verhoogd gehalte locatiespecifiek te beoordelen. Experimenten waarbij de bioaccumulatie van stoffen in organismen wordt gemeten kunnen in veel gevallen goed worden gebruikt om de beschikbare fractie van een stof te bepalen.

case
In Oost-Gelderland is onderzocht in hoeverre de verhoogde zink- en nikkelgehalten in een bepaald gebied van natuurlijke herkomst zijn. Binnen het onderzoek is achtereenvolgens het probleemgebied afgebakend, een globale systeemanalyse uitgevoerd, de water- en stofstromen gekwantificeerd en zijn de bronnen geanalyseerd. Tevens is onderzocht hoe groot de

biobeschikbaarheid van de metalen is voor organismen door zink- en nikkelgehalten te meten in organismen die ter plekke zijn verzameld.

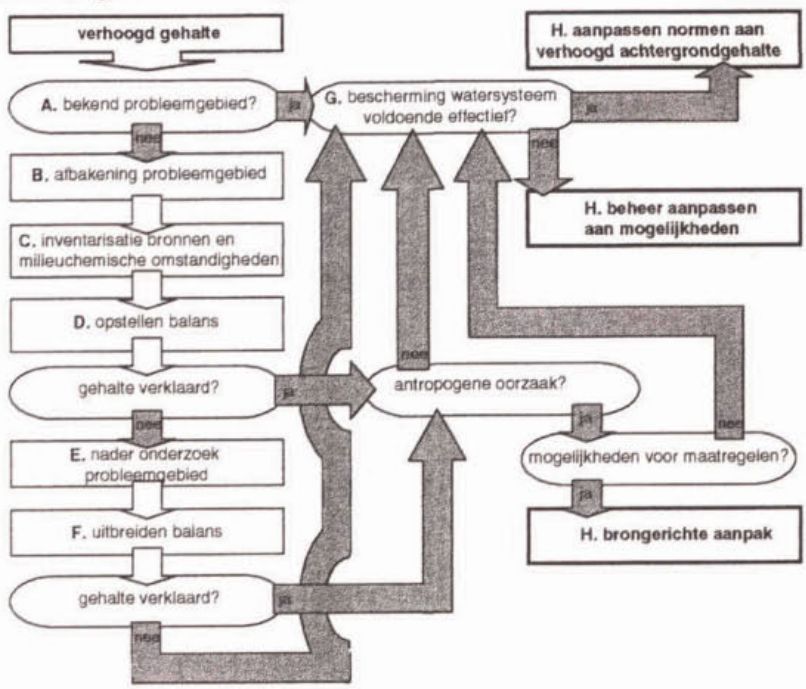
In de geologische ondergrond in het studiegebied bleek geen sprake te zijn van verhoogde gehalten van zink en nikkel. Er is echter een zeer dun watervoerend pakket aanwezig, waardoor de waterkwaliteit sterk beïnvloed wordt door uitspoeling van zware metalen uit humeuze esdekken. Deze esdekken zijn in het verleden verrijkt met zware metalen door het opbrengen van mest en zuiveringsslib. De verhoogde gehalten zijn niet duidelijk terug te vinden in de interne gehalten van de organismen die ter plaatse zijn verzameld. Dit komt vermoedelijk onder andere doordat de organismen per locatie sterk van elkaar kunnen verschillen en te maken hebben gehad met verschillende overige stressfactoren.

stappenplan
Het is van belang de oorzaak van verhoogde gehalten te kennen om een goede afweging te kunnen maken of er voor een bepaald gebied reden is om een afwijking van de landelijke normen toe te staan. De invoering van gebiedsgerichte normen ligt vermoedelijk binnen de mogelijkheden wanneer de Vierde Nota van kracht wordt. Een effectieve bescherming van de wateren is daarbij wel een van de voorwaarden, waarbij de provincies zijn aangewezen als regisseur voor het aangeven van de richtlijnen.

Bij de case-studie zijn vijf stappen genomen om de verhoogde gehalten in het probleemgebied te onderzoeken, welke voor een algemene situatie uitgebreid zou kunnen worden tot het volgende schema:

Algemeen stappenplan onderzoek verhoogde achtergrondgehalten

Afbeelding samenvatting



Dit rapport biedt eventueel aanknopingspunten om, voordat met een uitgebreid onderzoek wordt begonnen, na te kijken of het gevonden gehalte voor het betreffende gebied uitzonderlijk is.

Een uitgebreide analyse van de bronnen is tijdens de case-studie niet uitgevoerd. Dit bood onvoldoende aanknopingspunten om het probleem te analyseren, zodat direct met de afbakening van het probleemgebied is begonnen. De plaatselijke milieuchemische omstan-

digheden kunnen ook een oorzaak zijn van verhoogde gehalten. Met behulp van massabalansen kan worden geanalyseerd in hoeverre de gevonden gehalten door een bepaalde oorzaak worden verklaard.

Ecotoxicologisch onderzoek biedt handvatten om na te gaan of de bescherming van wateren, waarvoor een aanpassing van de normen wordt overwogen, voldoende effectief is. Aan de hand van criteria voor de uitkomsten van het ecotoxicologische onderzoek zou het stappenplan kunnen leiden tot het aanpassen van de normen of bijvoorbeeld een aangepast beheer. Criteria hiervoor ontbreken echter nog, maar zouden door provincies afgebakend kunnen worden.

1. INLEIDING

1.1. Aanleiding

In het kader van het Onderzoeksprogramma 1995-1999 heeft de STOWA voor het thema "natuurlijke achtergrond" aan Witteveen+Bos Raadgevende ingenieurs b.v. opdracht verleend voor de uitvoering van het onderzoek "Natuurlijke achtergrondgehalten en biobeschikbaarheid van probleemstoffen".

1.2. Doel

Het doel van het onderzoek is het bepalen van de achtergrondniveaus voor probleemstoffen en het onderzoeken van een representatief instrumentarium voor het bepalen van de biobeschikbaarheid van probleemstoffen in oppervlaktewater en de waterbodem. Aan de hand van een case die is uitgevoerd in oostelijk Gelderland, wordt een stappenplan gepresenteerd die een handreiking biedt voor gedifferentieerde normstelling.

1.3. Toelichting

In het waterbeheer in Nederland gelden voor oppervlaktewateren momenteel landelijke normen voor een groot aantal waterkwaliteitsparameters en milieuvreemde stoffen, afgeleid in de notitie Milbowa (Min. VROM, 1991) en vastgelegd in de Evaluatienota Water (Min. V&W, 1993). De invulling van de normen voor toxische stoffen is volgens de risicobenadering gebaseerd op ecotoxicologische (literatuur)gegevens per stof voor zoveel mogelijk toetsorganismen. De doelstelling voor de korte termijn (2000) is het voldoen aan de grenswaarde welke onder meer gebaseerd is op het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR). De doelstelling op lange termijn is geformuleerd als de streefwaarde, ofwel Verwaarloosbaar Risiconiveau (VR). Tenslotte is voor een aantal stoffen op humaantoxicologische basis de interventiewaarde geformuleerd waarboven ernstige risico's verwacht mogen worden.

Uit metingen van waterbeheerders is gebleken dat de grenswaarden voor een aantal stoffen in bepaalde gebieden niet of nauwelijks gehaald worden, terwijl er geen sprake is of lijkt te zijn van antropogene emissies. Vermoedelijk liggen de achtergrondgehalten op een hoger niveau dan de grenswaarden. In de generieke normstelling is ruimte gelaten om grenswaarden gebiedsgericht te differentiëren indien de lokale, natuurlijke omstandigheden daartoe aanleiding geven. Bij de waterbeheerders bestaat de behoefte aan inzicht in natuurlijke achtergrondgehalten en (lokale) biobeschikbaarheid van deze stoffen in relatie tot de normstelling.

Een methodiek voor het afleiden van gedifferentieerde grenswaarden is niet beschikbaar. Voor stoffen als fosfaat, stikstof en chloride is door onder andere de provincie Noord-Holland een aanzet voor een methodiek gegeven (Provincie Noord-Holland, 1991), maar voor zware metalen en organische stoffen is deze er niet. Bij het afleiden van gedifferentieerde grenswaarden voor toxische stoffen dient namelijk naast de achtergrondgehalten ook de biologische beschikbaarheid van de stoffen in het aquatisch milieu in ogenschouw genomen te worden. Deze biobeschikbaarheid wordt in belangrijke mate bepaald door locatiespecifieke factoren.

In de ecotoxicologie zijn diverse (bio)monitoringsmethoden voor het bepalen van de biobeschikbaarheid ontwikkeld en beschreven. Effectgerichte bioassays, zoals toetsen met organismen in waterbodems of poriewater, geven wel inzicht in de biobeschikbaarheid, maar slechts als gecumuleerd effect van alle aanwezige stoffen. Ook het gebruik van chemische extractiemethoden als indicatie van de biologische beschikbaarheid is voor sommige stoffen onderzocht (onder andere Timmermans, 1991). Met bioacummulatieproeven (ter plekke verzameld of uitgezet), gevolgd door meting van stoffen in organismen kan de biobeschikbaarheid van afzonderlijke stoffen bepaald worden.

Voor het onderbouwen van gebiedsgerichte differentiatie van normstelling is het voor de waterbeheerder van belang inzicht te hebben in de toepasbaarheid van de diverse methoden in specifieke situaties.

1.4. Onderzoeksaanpak

De werkzaamheden die in het kader van het onderhavige project zijn verricht, zijn zowel theoretisch als praktisch van aard. Dit project omvat de volgende onderdelen:

- selectie stoffen en review achtergrondgehalten;
- selectie referentiegebieden en verzamelen meetgegevens;
- vergelijking achtergrondgehalten en meetwaarden met normen;
- structurering beschikbaar instrumentarium voor biobeschikbaarheid;
- case-studie;
- aanbevelingen, in de vorm van een breed toepasbaar stappenplan die als handreiking kan dienen voor gedifferentieerde normstelling.

De eerste vier elementen zijn na elkaar uitgevoerd. In de onderhavige rapportage zijn de resultaten van deze studie weergegeven. Naar aanleiding van de literatuurstudies en de analyse van de meetgegevens is een procedure ontwikkeld voor nader onderzoek van gebieden met verhoogde achtergrondgehalten. Aan de hand van de procedure is een case-study uitgevoerd. Naar aanleiding van deze case is de procedure op enkele punten aangepast.

1.5. Leeswijzer

Tegen de achtergrond van de mogelijkheid voor waterbeheerders tot regionale differentiatie van normen bij van nature verhoogde gehalten, is ook de relatie van achtergrondgehalten tot de huidige ontwikkelingen in het normstellingsbeleid aan de orde. Hoofdstuk 2 biedt hierover een historisch overzicht, welke is aangevuld met een selectie van probleemstoffen. De in de literatuur beschreven waarden voor deze probleemstoffen, zware metalen en PAK, komen aan de orde. Hierbij is getracht gerapporteerde gegevens zodanig te bewerken dat er zicht ontstaat op de beschikbaarheid en betrouwbaarheid van waarden op regionaal niveau. Dit hoofdstuk bevat tevens een aantal conclusies die relevant zijn bij de verdere uitvoering en invulling van het project.

Hoofdstuk 2 besteedt aandacht aan de methoden die ontwikkeld zijn en de problemen die gesignaleerd worden bij het vaststellen van natuurlijke achtergrondgehalten. Vervolgens worden in dit hoofdstuk voor een selectie van probleemstoffen (metalen en PAK) aanvullende meetwaarden van regionale achtergrondgehalten gepresenteerd, welke in voor het onderhavige project geselecteerde referentiegebieden zijn verzameld. Zowel de verzamelde achtergrondgehalten als de overige meetwaarden worden voor de geselecteerde stoffen met de huidige normen vergeleken.

Wanneer blijkt dat de achtergrondgehalten en meetwaarden in een bepaald gebied de normen overschrijden, rijst de vraag of daardoor ook de aquatische levensgemeenschappen bedreigd of minder beschermd worden dan de landelijke normstelling beoogd. In hoofdstuk 4 worden daarom de achtergronden van biobeschikbaarheid belicht in relatie tot natuurlijke achtergrondgehalten en methoden om de biobeschikbaarheid te bepalen.

In hoofdstuk 5 wordt de case-studie beschreven, waarin de verhoogde gehalten voor een gebied in Oost-Gelderland nader zijn onderzocht. De resultaten van deze case-studie leiden tot een aanzet voor een algemener toepasbaar stappenplan. Aan de hand van dit stappenplan kan worden nagegaan of er voor een gebied voldoende aanleiding is om de normen aan de verhoogde achtergrondgehalten aan te passen.

2. NORMSTELLING EN NATUURLIJKE ACHTERGROND

In dit hoofdstuk wordt de normstelling en de rol daarin van het achtergrondgehalte van stoffen toegelicht (paragraaf 2.1). Onderzoek naar achtergrondgehalten is om verschillende redenen niet eenvoudig, en daarom worden diverse bijzondere onderzoeksmethoden gebruikt. Het is daarbij belangrijk hoe het 'achtergrondgehalte' wordt gedefinieerd (paragraaf 2.2). Er blijkt vooral onderzoek te zijn gedaan naar de achtergrondgehalten van metalen in diverse milieucompartimenten, zowel op landelijke als regionale schaal (paragraaf 2.3.). In de literatuur zijn slechts weinig studies naar achtergrondgehalten van PAK gevonden (paragraaf 2.4).

2.1. Normstelling

Door middel van normstelling poogt de overheid de milieukwaliteit onder controle te houden. Bij het streven naar een goede milieukwaliteit speelt de referentiesituatie, ofwel "hoe het vroeger was", een belangrijke rol. In de volgende paragrafen wordt de normstelling voor de verschillende milieucompartimenten onder de loep genomen en met name de vraag hoe daarbij is omgegaan met achtergrondgehalten.

2.1.1. Waterbeleid in historisch perspectief

Na de inwerkingtreding van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren in 1970 presenteerde het Indicatief Meerjarenprogramma Water (IMP) 1975-1979 (Min. V&W, 1975) voor het eerst normen voor een minimum kwaliteit van oppervlaktewateren in Nederland in de vorm van voorlopige grenswaarden als doelstelling voor de korte termijn en streefwaarden voor de lange termijn. Deze streefwaarden waren niet wetenschappelijk onderbouwd omdat "met name voor zware metalen lang niet altijd bekend is hoe de concentraties hiervan vroeger in de "natuurlijke" situatie waren, voordat lozingen van afvalwater op grote schaal plaatsvonden".

Het tweede IMP Water 1980-1984 (Min. V&W, 1981) introduceerde het begrip "basiskwaliteit", onder meer ingevuld met normen voor zware metalen, arseen en polycyclische aromaten. De kwaliteitsdoelstelling voor de lange termijn in de vorm van streefwaarden uit het eerste IMP werd echter weer verlaten omdat "deze voort zouden moeten vloeien uit specifieke ecologische doelstellingen per watertype en omdat de verschillen in natuurlijke gesteldheid een verdere differentiatie noodzakelijk maken en niet in één kolom "streefwaarden" tot haar recht kan komen".

Als reactie op de geformuleerde normen ging in 1982 een STORA-onderzoek van start dat tot doel had het "realiteitsgehalte" van het niveau van de basiskwaliteit te onderzoeken (STORA, 1989). Hiervoor werd een meetcampagne opgestart in 24 wateren die niet rechtstreeks door afvalwater beïnvloed werden. Het ontbrak echter aan consensus over de mate waarin de wateren een beeld gaven van de natuurlijke achtergrond. Het rapport verscheen dan ook met grote vertraging en zonder conclusies.

In het tweede en derde IMP Water (Min. V&W, 1981 en 1985) zijn de normen voor zware metalen "minder door een effectgerichte benadering tot stand gekomen en meer via een benadering, gebaseerd op vergelijking van huidige niveaus met natuurlijke achtergrondgehalten". Dit betreft dan wateren die op kwalitatieve wijze als schoon aangemerkt zijn. Gelijktijdig werd geconstateerd dat de geformuleerde normen voor zware metalen kunnen leiden tot waterbodems die tot een zorgwekkend niveau verontreinigd zijn (Min. V&W, 1985). Daarnaast constateert IMP-Water-3 dat er aandacht dient te komen voor de verdeling van zware metalen tussen opgeloste en aan zwevend stof geadsorbeerde vorm. Vooral voor regionale wateren ontbreekt kennis over de gehalten en compartimentale verdeling.

De derde Nota Waterhuishouding (Min. V&W, 1989) formuleert vanaf 1989 de "algemene milieukwaliteit" voor het zoete oppervlaktewater en de waterbodem. Een schatting van de effecten op het aquatisch ecosysteem is daarbij maatgevend geweest. De normen zijn afgeleid van de ecotoxicologische waarde die op het niveau ligt van de laagste NOEC (No

Observed Effect Concentration) voor zoveel mogelijk soorten (Stortelder, 1989). Voor waterbeheerders bestaat de mogelijkheid om normen op gebiedsniveau te differentiëren indien natuurlijke omstandigheden aanleiding geven tot verhoogde gehalten.

Na de derde Nota is de verdere ontwikkeling in de normstelling voor oppervlaktewateren integraal afgestemd met de overige milieucompartimenten in de MILBOWA-notitie (Min. VROM, 1991). In de tabellen 2.1. en 2.2. zijn de getalswaarden van de kwaliteitsdoelstellingen voor de geselecteerde stoffen verzameld.

2.1.2. (Water)bodembeleid

Een onderzoek van Edelman (1984) in een aantal geselecteerde natuurgebieden heeft als basis gediend voor het formuleren van een referentiewaarde voor droge bodems. De waargenomen metaalgehalten bleken sterk gecorreleerd te zijn met de hoeveelheid organisch stof en het lutumgehalte van de bodem. Op basis hiervan is voor elke stof een regressielijn opgesteld die het te verwachten metaalgehalte voorspelt bij een bekend organische stof en lutumgehalte. Op basis hiervan zijn voor een standaardbodem met 10% organische stof en 25% lutum referentiewaarden opgesteld (tabel 2.3.).

Benadrukt dient te worden dat de referentiewaarden geen inzicht geven in de mate waarin een verhoogd gehalte van een stof in een bepaald gebied het gevolg is van verontreiniging of van een hoog achtergrondgehalte. Omdat de regressielijnen alleen betrekking hebben op totaalgehalten geven ze ook geen zicht op de beschikbare fractie (Van den Hoop, 1993).
In de Leidraad bodemsanering zijn de referentiewaarden opgenomen als achtergrondniveau.

De eerste introductie van een normering voor waterbodems werd geformuleerd in de Interimnormering Rijkswaterstaat. Hierbij werden de gemeten gehalten in waterbodems voor het eerst gecorrigeerd voor de aanwezige hoeveelheid lutum en organische stof. Op deze wijze werd de beschikbaarheid voor een deel in de kwaliteitsbeoordeling ingebouwd. In dit systeem was de "basiskwaliteit" gebaseerd op de kwaliteit in referentiegebieden. De normering voor waterbodems werd in 1989 in het waterbeleid overgenomen. Bij het verschijnen van de Wet Bodembescherming (Min. VROM, 1994) is de streefwaarde uit MILBOWA overgenomen, welke de referentiewaarde (of A-waarde) heeft vervangen (zie paragraaf 2.3.).

Tabel 2.1. Overzicht van historische (IMP1, IMP2/IMP3, NW3) en de huidige (MILBOWA, ENW) kwaliteitsdoelstellingen voor zware metalen, arseen en aluminium in oppervlaktewater en waterbodem

normen voor totaal-gehalten in water of (water)bodem	IMP1	IMP2/ IMP3	NW3	MILBOWA/ ENW			
in µg/l (water) of mg/kg ds ((water)bodem)	streef-waarde	basis-kwaliteit	algemene milieu-kwaliteit	streef-waarden (totaal water)	grens-waarden (totaal water)	streefwaar-den (water)bodem	grens-waarde (water)bo-dem
arseen	10	50	15	5	10	29	55
cadmium	< 1	2,5	0,2	0,05	0,2	0,8	2
chroom	-	50	25	5	20	100	380
koper	< 10	50	3	3	3	36	35
kwik				0,02	0,03	0,3	0,5
nikkel	< 10	50	10	9	10	35	35
lood	< 20	50	25	4	25	85	530
zink	10	200	30	9	30	140	480

Tabel 2.2. Overzicht van historische (IMP1, IMP2/IMP3, NW3) en de huidige (ENW) kwaliteitsdoelstellingen voor polycyclische aromatisch koolwaterstoffen in oppervlaktewater en waterbodem

normen voor totaalgehalten	*IMP1*	*IMP2/3*	*NW3*		*ENW*			
in µg/l (water) of mg/kg ds (waterbodem)	streef-waarde	basis-kwaliteit (1)	algemene milieukwaliteit water	algemene milieukwaliteit waterbodem	streef-waarde (water)	grens-waarde (water)	streef-waarde (waterbodem)	grens-waarde (waterbodem)
fluorantheen	-	0,2	0,07	0,3	0,006	0,07	-	-
benzo[k]fluorantheen	-	0,2	-	0,2	0,003	0,02	-	-
benzo[b]fluorantheen[3]	-	0,2	-	0,2	-[2]		-	-
benzo[a]pyreen	-	0,2	-	0,05	0,003	0,005	-	-
benzo[ghi]peryleen	-	0,2	-	0,05	0,001	0,004	-	-
indeno[123cd]pyreen	-	0,2	-	0,05	0,002	0,004	-	-
som 6-PAK (Borneff)	-	-	-	0,6	-		-	-
naftaleen	-	0,2	-	-	0,1	0,1	-	-
anthraceen	-	0,2	-	-	0,02	0,02	-	-
fenantreen	-	0,2	-	0,05	0,02	0,02	-	-
chryseen					0,003	0,008	-	-
benzo[a]anthraceen	-	0,2	-	0,05	0,003	0,008	-	-
som 10-PAK (VROM)	-	-	-	-	-	-	1	1
acenafteen	-	0,2	-	-	-	-	-	-
acenaftaleen	-	0,2	-	-	-	-	-	-
pyreen	-	0,2	-	0,05	-	-	-	-
dibenzo[ah]anthraceen		0,2	-	0,05	-	-	-	-
fluoreen	-	0,2	-	-	-	-	-	-

1 stoffen niet gespecificeerd; norm geldt voor elke PAK;
2 geen risico-evaluatie voor uitgevoerd;
3 wel in 6 van Borneff, niet in som 10-PAK van VROM.

Tabel 2.3. Regressielijnen voor de schatting van achtergrondgehalten voor zware metalen en arseen en daaruit afgeleide referentiewaarden

	regressielijn voor berekening totaalgehalte (L = lutumfractie, H = organisch stoffractie [%])	referentiewaarden standaardbodem (90-percentielen van door Edelman (1984) gevonden gehalten, *in mg/kg ds*)
arseen	[As] = 15 + 0,4(L + H)	29
cadmium	[Cd] = 0,4 + 0,007(2L + H)	0,8
chroom	[Cr] = 50 + 2L	100
koper	[Cu] = 15 + 0,6(L + H)	36
nikkel	[Ni] = 10 + L	35
lood	[Pb] = 50 + L + H	85
zink	[Zn] = 50 + 1,5(2L + H)	140

2.1.3. Integrale normstelling

Vanaf 1992 is in de zogenaamde MILBOWA-notitie de normstelling voor water en bodem op elkaar afgestemd en is de terminologie geüniformeerd (Min. VROM, 1991). De milieukwaliteitsdoelstellingen vinden hun basis in de risicobenadering. Hierbij zijn twee niveaus onderscheiden:

- het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) waarboven het risico onaanvaardbaar is ter onderbouwing van de grenswaarde;
- het niveau waarop het risico verwaarloosbaar is (VR) ter onderbouwing van de streefwaarde.

De MTR's zijn afgeleid uit ecotoxicologische gegevens (chronische No Observed Effect Concentrations) met behulp van gevoeligheidsverdelingen van soorten voor stoffen. Het MTR ligt op het niveau waarbij aan 95% van de soorten in het ecosysteem bescherming wordt geboden. Via het evenwichtspartitiemodel zijn de risiconiveaus vanuit het compartiment water omgerekend naar de (water)bodem.

Er zijn sterke aanwijzingen dat dit partitiemodel niet zonder meer toepasbaar is en dat het model voor zware metalen tenminste een correctie voor de zuurgraad en het organisch stofgehalte zou dienen te bevatten. Een uitgebreide discussie is beschreven door Van den Hoop (1993). Vooralsnog wordt voor (water)bodems alleen gecorrigeerd voor lutum- en organisch stofgehalte.

De streefwaarden zijn met een subjectieve factor van eenhonderdste van de MTR afgeleid. Het achtergronddocument voor de MILBOWA-notitie, "Streven naar waarden" (Van de Meent et al., 1990), presenteert een vergelijking van de streefwaarden (MTR/100) met de op dat moment beschreven achtergrondgehalten. De conclusie luidt dat voor zware metalen de achtergrondgehalten (gebaseerd op Salomons, 1982) in water en sediment aanzienlijk hoger zijn dan de afgeleide streefwaarden en soms ook boven de grenswaarden liggen. Voor PAK geldt het omgekeerde (Van de Meent et al., 1990).

De MILBOWA-notitie geeft aan dat voor de zware metalen de toegepaste risico-evaluatie niet geschikt is voor het afleiden van streef- en grenswaarden. Voor metalen is (voorlopig) gesteld dat de streefwaarde voor een stof gelijk is aan het landelijk afgeleide achtergrondniveau voor relatief onbelaste gebieden.

2.1.4. Recente ontwikkelingen

In het kader van het in de vorige paragraaf genoemde project Integrale Normstelling (INS) is door het RIVM ook een methode ontwikkeld om in het generieke (landelijk) normstellingsbeleid volgens de risicobenadering rekening te kunnen houden met natuurlijke achtergrondgehalten. De methode maakt gebruik van ecotoxicologische inzichten, namelijk de afleiding van het risiconiveau op basis van de logistische verdeling van NOEC's, en van het geochemisch inzicht dat de achtergrondgehalten opgebouwd zijn uit een beschikbaar en niet beschikbaar deel (zie afbeelding 2.1.).

Afbeelding 2.1. Schematische opbouw totaalgehalte van een stof en de ecotoxicologische relevantie

opbouw totaalgehalte			
natuurlijke achtergrond		antropogeen	
niet-beschikbaar	beschikbaar	niet beschikbaar	beschikbaar
ecotoxicologische relevantie voor risicoschatting			
niet-beschikbaar	beschikbaar		

Bovendien is ruimte gelaten voor maatschappelijke keuzes zoals het gewenste beschermingsniveau. Uitgangspunt is dat de milieukwaliteitsdoelstelling bestaat uit de concentratie van het niet beschikbare deel van de achtergrondconcentratie plus een additionele concentratie, zodat het totaal neerkomt op de maximaal toelaatbare concentratie (MTR). Dit voorstel is in Peijnenburg et al. (1996) uitgewerkt en wordt de "effect-limitatie" genoemd.

Een andere benadering is "concentratie-limitatie", waarbij ervan wordt uitgegaan dat de som van de achtergrondconcentratie en de MTR toelaatbaar is. Deze laatste benadering wordt ook in het regeringsvoornemen voor de Vierde Nota (Min. V&W, 1997) voorgesteld. Daarbij wordt aangegeven dat een gebiedsgerichte aanpak vorm kan krijgen door regionaal of lokaal van afwijkende achtergrondgehalten uit te gaan.

De huidige grenswaarden komen vermoedelijk te vervallen zodra de Vierde Nota van kracht wordt. De minimumkwaliteitseis wordt dan naar verwachting de MTR, zoals deze in INS-kader is afgeleid. Voor een aantal stoffen zal dit een versoepeling betekenen. In de voorgestelde minimumkwaliteitseisen zijn de landelijke achtergrondgehalten reeds geïmplementeerd volgens de voornoemde "concentratie-limitatie"-benadering. Voor de stoffen waarvoor een achtergrondconcentratie is afgeleid, ligt het minimumkwaliteitsniveau dus hoger dan de concentratie waarbij volgens de regressievergelijking aan 95% van de soorten bescherming wordt geboden.

Het minimumkwaliteitsniveau gaat gelden als inspanningsverplichting voor de waterkwaliteitsbeheerders. Bij een overschrijding van de MTR wordt prioriteit gegeven aan de beperking van emissies waar de overschrijding de MTR en de effecten het grootst zijn (Min. V&W, 1997). In een achtergronddocument, welke bij het RIZA en RIKZ in voorbereiding is, wordt nader ingegaan op het omgaan met normen en normoverschrijding (RIZA en RIKZ, 1998).

Voor een inschatting van de effecten bij een overschrijding van de normen zijn verschillende methoden uitgewerkt. Het is bijvoorbeeld mogelijk om met behulp van een gevoeligheidsverdeling van soorten voor stoffen het percentage van het totale aantal soorten in een ecosysteem dat effect ondervindt bij een bepaalde concentratie in te schatten (Beek en Knoben, 1997). De gevoeligheidsverdeling die hiervoor wordt gebruikt is dezelfde die bij het INS-project is gebruikt om MTR's af te leiden. Een beslissingsondersteunend systeem, welke gebaseerd is op de inschatting van dit potentiële risico, is bij het RIZA in voorbereiding (persoonlijke mededeling, Beek, 1997). Het RIVM gebruikt een dergelijke benadering om het potentiële risico van de aanwezigheid van toxische stoffen in kaart te brengen.

Door AquaSense is in opdracht van de STOWA en in samenwerking met het RIZA een ecotoxicologische risicobeoordeling voor verontreinigde waterbodems uitgewerkt (STOWA, 1997). Deze benadering voorziet in een keuzesysteem aan de hand waarvan verontreinigde waterbodems (> klasse 2) ecotoxicologisch beoordeeld kunnen worden.

2.2. Definities en bepaling van natuurlijke achtergrondgehalten voor probleemstoffen

2.2.1. Definities

Onder **probleemstoffen** worden in dit project natuurlijke stoffen verstaan die (vaak) in concentraties boven de norm worden aangetroffen. Als leidraad is daarbij de volgende werkdefinitie gehanteerd:

Natuurlijke stoffen worden gedefinieerd als die stoffen die uit natuurlijke precursors geproduceerd worden door biosynthese, geochemische, fotochemische of in de vrije natuur optredende chemische processen.

Het **natuurlijke achtergrondgehalte** is gedefinieerd als de concentratie die in het milieu wordt aangetroffen in afwezigheid van menselijke activiteiten.

Het is niet eenvoudig het de natuurlijke achtergrondgehalten in de huidige situatie te bepalen. Redenen hiervoor worden in paragraaf 2.2.3. en 2.2.4. uitgewerkt. Daar waar na een screening geen antropogene beïnvloeding is waargenomen, wordt gesproken van een **achtergrondgehalte**.

De constatering dat er sprake is van een **verhoogd gehalte** houdt in dat er een gehalte is gevonden die boven een norm uitkomt die als doelstelling geldt voor het betreffende compartiment.

2.2.2. Selectie van probleemstoffen

Uitgaande van de definitie die in de voorgaande paragraaf is genoemd kunnen een aantal categorieën van probleemstoffen (in het waterbeheer) worden onderscheiden:

- nutriënten;
- macro-ionen;
- zware metalen/ metalloïden;
- organische stoffen, onder te verdelen in:
  . stoffen waarvoor indicaties aanwezig zijn dat tenminste kleine hoeveelheden van natuurlijke bronnen afkomstig zijn zoals chloorfenolen en gechloreerde dioxines;
  . stoffen waarvan bekend zijn dat ze in significante hoeveelheden van natuurlijke oorsprong zijn, zoals PAK;
- radionucliden.

Uit deze categorieën zijn aan de hand van een globale inventarisatie bij enkele waterbeheerders probleemstoffen geselecteerd. Uit die inventarisatie kwamen de in tabel 2.4. genoemde stoffen als duidelijke probleemstoffen naar voren.

Tabel 2.4. Geselecteerde probleemstoffen

metaal(loïd)en	polycyclische aromatische koolwaterstoffen
Hg kwik	naftaleen
As arseen	acenaftaleen
Cd cadmium	acenafteen
Cr chroom	fluoreen
Cu koper	fenantreen
Ni nikkel	antraceen
Pb lood	fluorantheen
Zn zink	pyreen
	benz(a)antraceen
	chryseen
	benzo(b)fluorantheen
	benzo(k)fluorantheen
	benzo(a)pyreen
	dibenz(a,h)antraceen
	benz(g,h,i)peryleen
	indeno(1,2,3-c,d)pyreen

2.2.3. Bepaling van het natuurlijke achtergrondgehalte

De literatuur is eensluidend over de moeilijkheid van het bepalen van natuurlijke achtergrondgehalten in de huidige situatie. Dit is terug te voeren op enkele factoren, welke in deze paragraaf verder worden uitgewerkt:

- van nature aanwezige variatie op verschillende schaalniveaus;
- onderscheid tussen natuurlijke en antropogene herkomst;
- analytisch-methodische problemen.

natuurlijke variatie

In Nederland is een grote variatie in gesteenten aanwezig die onder uiteenlopende omstandigheden zijn afgezet. Daarnaast is er een grote variatie in ouderdom. Daaroverheen heeft

zich een dynamisch proces van chemische verwering, opname in organismen en transport afgespeeld tot in de huidige tijd die tot verspreiding van metalen heeft geleid en nog steeds doorgaat. Deze processen zijn sterk afhankelijk van lokale factoren. De hieruit voortvloeiende verschillen in gehalten in het (diepe) grondwater en oppervlaktewater maken dat er nauwelijks gesproken kan worden van één achtergrondniveau op landelijke schaal (Van Straalen & Verkleij, 1993; Van den Hoop, 1995).

onderscheid natuurlijk en antropogeen

De bodem en het water in Nederland staan al eeuwen onder invloed van menselijke activiteiten. Deze invloed gaat verder terug dan alleen de geïndustrialiseerde fase. In Duitsland en Zweden zijn aanwijzingen gevonden dat lood in verhoogde gehalten in respectievelijk hoogveen en sedimenten voorkomt als gevolg van emissies via de lucht uit de Romeinse tijd (Ernst et al., 1974; Renberg et al., 1994). Het veelvuldig gebruik van lood rond Romeinse nederzettingen kan lokaal tot verhoogde concentraties hebben geleid.

Voor de zware metalen heeft de belangrijkste periode van antropogene beïnvloeding sinds de vorige eeuw plaatsgevonden door lucht- en wateremissies van industriële bedrijfsactiviteiten, energie-opwekking en verkeer maar ook door emissies vanuit de landbouw door toepassing van metaalhoudend voer (en mest) en metaalhoudende bestrijdingsmiddelen (koper en zink; Wagemaker en De Heer, 1989). Hoewel momenteel directe huishoudelijke en industriële emissies naar water in belangrijke mate gesaneerd zijn, heeft er wel ophoping van metalen in de waterbodem plaatsgevonden. Ook wordt in een groot deel van Nederland Rijn- of Maaswater ingelaten. Het relatieve belang van diffuse emissies voor de belasting van het oppervlaktewater is toegenomen door de aanpak van diverse puntbronnen. Aangezien de diffuse belasting veelal moeilijk is te kwantificeren, is het niet eenvoudig onderscheid te maken tussen diffuse en achtergrondbelasting.

Naast directe emissies van metalen kunnen menselijke activiteiten ook op indirecte wijze het voorkomen en gedrag van metalen beïnvloeden. Voor zink bestaan er aanwijzingen dat de mobiliteit in de bodem sterk vergroot wordt bij hoge zoutbelasting als gevolg van toepassing van kunstmest (DHV, 1994). Ook voor de andere zware metalen zou het mechanisme van kationverdringing een rol kunnen spelen.

Over de mate waarin verzuring als gevolg van atmosferische depositie bijdraagt tot grotere mobiliteit van metalen in de bodem bestaat nog onzekerheid (Van Straalen & Verkleij, 1993). Sommige studies waarin H^+-budgetten zijn opgesteld, tonen aan dat de bijdrage van de atmosferische depositie zeer gering is in verhouding tot de productie en opname van H^+ van het betreffende ecosysteem.

Het voorkomen van PAK van natuurlijke oorsprong wordt vaak toegeschreven aan onvolledige verbranding van organisch materiaal tijdens bos- en of veenbranden, maar ook door fotooxidatie van plantaardig gevormde stoffen (Geochem, 1989). Het is echter moeilijk om een onderscheid te maken tussen afzonderlijke verbindingen die ontstaan door natuurlijke branden en verbindingen van antropogene verbrandingsprocessen.

analytisch-methodische problemen

Het literatuuroverzicht van Van den Hoop (1995) besteedt aandacht aan twee problemen van methodische aard, namelijk het meten van achtergrondgehalten rond de analytische detectiegrens en het optreden van contaminatie. Bij het gebruik van bestaande analysegegevens voor het afleiden van achtergrondgehalten bestaat het gevaar dat beide problemen tot onbetrouwbare gehalten kunnen leiden. Vooral in de waterfase zijn de metaalgehalten erg laag en liggen ze in de buurt van de detectiegrens. Bij dergelijke gehalten kan een zeer geringe contaminatie tijdens de bemonstering, het transport of de opwerking tot grote afwijkingen leiden.
Ook voor PAK wordt de geringe kennis over achtergrondgehalten toegeschreven aan de (zeer) lage gehalten in relatie tot de detectiegrens en de analytische fout in de bepaling, vooral in water (Geochem, 1989).

2.2.4. Methoden om natuurlijke achtergrondgehalten te bepalen

De methoden die toegepast zijn voor het bepalen van achtergrondgehalten zijn volgens drie principes in te delen (Van de Meent et al., 1990):

- het meten van gehalten in "relatief schone" gebieden;
- het meten van gehalten in oude, niet verstoorde afzettingen;
- wetenschappelijke beredenering.

Daarnaast is de bestudering van analyseresultaten uit historische perioden een optie. Dit is in de praktijk echter vrijwel nooit mogelijk omdat de analytische mogelijkheden vroeger veel beperkter waren. Het analyseren van oud materiaal (bijvoorbeeld in musea) is een mogelijkheid waarbij het analytisch probleem kleiner is, maar waarbij er geen zekerheid bestaat over de mogelijkheid van contaminatie. Ook dient er zekerheid te bestaan omtrent de stabiliteit van de stoffen in de te onderzoeken matrix.

gehalten in "relatief schone" gebieden

Het inherente nadeel van deze methode is het probleem van het formuleren van criteria om het onderscheid tussen natuurlijke en antropogene belasting te kunnen maken. Voor droge bodems zijn volgens deze methode de referentiewaarden afgeleid op basis van het veldonderzoek van Edelman (1984). Voor het bepalen van achtergrondgehalten in oppervlaktewater is door Zuurdeeg et al. (1992) het schone-bekenmodel geïntroduceerd. Op basis van een aantal selectiecriteria voor ammonium, zuurstof, nitraat, chloride en zink zijn beken geselecteerd die "schoon" zijn. Ook in deze criteria zit een zeker element van subjectiviteit.

oude, niet verstoorde sedimenten

Het meten van gehalten in (oude) sedimentafzettingen biedt waarschijnlijk meer mogelijkheden om gehalten bij afwezigheid van antropogene belasting in kaart te brengen dan de eerste methode. Hierbij moet bedacht worden dat de belasting al vóór die tijd kan hebben plaatsgevonden. Bij deze methode bestaat het gevaar dat bijvoorbeeld als gevolg van biologische activiteit (bioturbatie) of sterke dynamiek in het watersysteem de opbouw niet meer de sedimentatie in exacte chronologische volgorde weergeeft. Deze methode is toegepast door Salomons (1982) voor het afleiden van achtergrondgehalten van zware metalen in Rijnsediment en door Geochem (1989) voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen in Rijnwater en -sediment op basis van literatuurgegevens.

wetenschappelijke redenatie, ofwel "kaasschaafmethode"

Op basis van de veronderstelling dat de natuurlijke gehalten aan hoofd- en microbestanddelen in grote rivieren, als gevolg van erosie van het achterland, een afspiegeling vormt van de gehalten in de bodem van het stroomgebied is via een modelmatige steady state-berekening de concentraties benedenstrooms te berekenen. Hierbij moet dan rekening worden gehouden met een zekere verontreinigingsfactor (Van der Weijden en Middelburg, 1989). Een nadeel van deze methode is de onzekerheid in de vele parameters en modelaannames en het probleem van de verificatie van het model. Bovendien is het model niet toepasbaar in de hogere delen van Nederland die niet als gevolg van sedimentatie van de Rijn zijn ontstaan.

Een vierde methode die mogelijk geschikt is voor toepassing op lokale schaal is een benadering via water- en stofbalansen. Door de bijdragen van verschillende antropogene bronnen te kwantificeren kan het gehalte dat aangetroffen zou worden zonder deze belastingen berekend worden. Deze methode vereist een groot aantal metingen, hetgeen ten koste kan gaan van de betrouwbaarheid. Ook hierbij doet zich het probleem voor van het onderscheid tussen natuurlijke en antropogene processen.

2.2.5. Gedrag, speciatie en beschikbaarheid

Alle onderzoeken naar natuurlijke achtergrondgehalten betreffen totaalgehalten van de stoffen, zowel in water als in bodem. Metalen zijn echter in verschillende fysische en chemische vormen in water en bodem aanwezig (zie bijvoorbeeld DHV, 1989). Over dit onderwerp zijn vele handboeken verschenen. Essentieel is dat de mobiliteit van metalen als gevolg van sorptie, complexvorming, precipitatie onder invloed van factoren als zuurgraad,

redoxpotentiaal, zoutgehalte en organisch stofgehalte sterk kan verschillen (bijvoorbeeld Hart & Davis, 1977). Een zekere fractie van het metaal is irreversibel en een deel is reversibel vastgelegd. Algemeen wordt de regel gehanteerd dat alleen de reversibel uitwisselbare fractie beschikbaar is voor organismen. De speciatie, ofwel de verdeling van het totaalgehalte over verschillende chemische complexen, bepaalt daarmee de toxiciteit en het te verwachten risico van het metaalgehalte (Van den Hoop, 1993).

Van den Hoop (1993) concludeert dat de toepassing van het (eenvoudige, lineaire) evenwichtspartitiemodel dat voor zware metalen in de afleiding van milieukwaliteitsdoelstellingen gebruikt wordt, niet van toepassing is op cadmium. Voor cadmium zijn er aanwijzingen dat het gedrag in de waterbodem vrijwel volledig bepaald wordt door precipitatie met sulfiden. De pH van de bodemoplossing, het percentage organische stof en de calciumactiviteit zouden eveneens in het partitiemodel verdisconteerd moeten worden.

Voor de andere metalen ontbreken voldoende gegevens, maar zijn er wel aanwijzingen dat hiervoor dezelfde factoren gelden. Voor arseen is beschreven dat het gehalte in waterbodem gerelateerd is aan het gehalte ijzeroxiden en ijzerhydroxiden en niet aan lutum en organische stof.

Recent onderzoek lijkt te wijzen op een methode waarbij de toxiciteit van metalen in anaërobe (en mariene) sedimenten veel beter voorspeld kan worden door rekening te houden met het gehalte aan sulfide (AVS, acid volatile sulfide) dan uit het totaalgehalte (Van den Hoop, 1993). De interpretatie van deze in de Verenigde Staten ontwikkelde methode is echter in de Nederlandse situatie minder eenvoudig omdat de Nederlandse sedimenten veel minder stabiel zijn dan de onderzochte Amerikaanse sedimenten.

Voor PAK wordt de mate van immobilisatie in de bodem vooral bepaald door het gehalte aan humuszuren. De natuurlijke belasting van Rijnwater met PAK wordt gevormd door erosie. Het transport van deze PAK vindt plaats aan slib of zwevend stof, waarbij de korrelgrootteverdeling en het organisch stofgehalte hiervan in belangrijke mate het PAK-gehalte bepalen (Geochem, 1989).

2.3. Gerapporteerde achtergrondgehalten zware metalen

2.3.1. Inleiding

Bestudering van de ontsloten literatuur leert dat slechts een klein aantal onderzoeken zijn verricht waarbij een poging is gedaan om op bovenregionale of landelijke schaal natuurlijke achtergrondgehalten te bepalen. Voor zware metalen in oppervlaktewater is de zeer grondige analyse van beschikbare waterkwaliteitsgegevens uit binnen- en buitenland, uitgevoerd door Geochem-research volgens het schone-bekenmodel (zie paragraaf 2.2.3.) de meest serieuze poging (Zuurdeeg et al., 1992). Voor sediment zijn er twee belangrijke studies van respectievelijk Edelman (1984) en Salomons (1982) waarin daadwerkelijk metingen zijn verricht.

Dit gebrek aan origineel verzameld materiaal komt dan ook tot uitdrukking in een literatuurstudie naar achtergrondgehalten die in het kader van het project Integrale Normstelling (INS) verschenen is (Van den Hoop, 1995). Deze studie biedt een overzicht van (inter)nationale literatuur over natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater. Op basis hiervan doet de auteur een voorstel voor de achtergrondgehalten van de zware metalen en arseen voor de Nederlandse situatie in bodem, sediment, zoet en zout oppervlaktewater en grondwater (tabel 2.5.).

Alleen literatuur die het achtergrondgehalte van metalen betrof is in deze studie betrokken. *Achtergrondgehalten voor andere stoffen zijn buiten beschouwing gebleven.*

Tabel 2.5. Achtergrondgehalten van metalen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater (overgenomen uit Van den Hoop, 1995)

	standaard bodem (lutum = 25%, organ.stof = 10%) (mg/kg)	oppervlaktewater zoet (ongefiltreerd) (µg/l)	grondwater (gefiltreerd) (µg/l)
arseen	29	1,0	7,0
cadmium	0,8	0,41	0,06
chroom	100	1,6	2,4
koper	36	1,1	1,37
nikkel	35	4,1	2,11
lood	85	3,1	1,64
zink	140	12	24,2

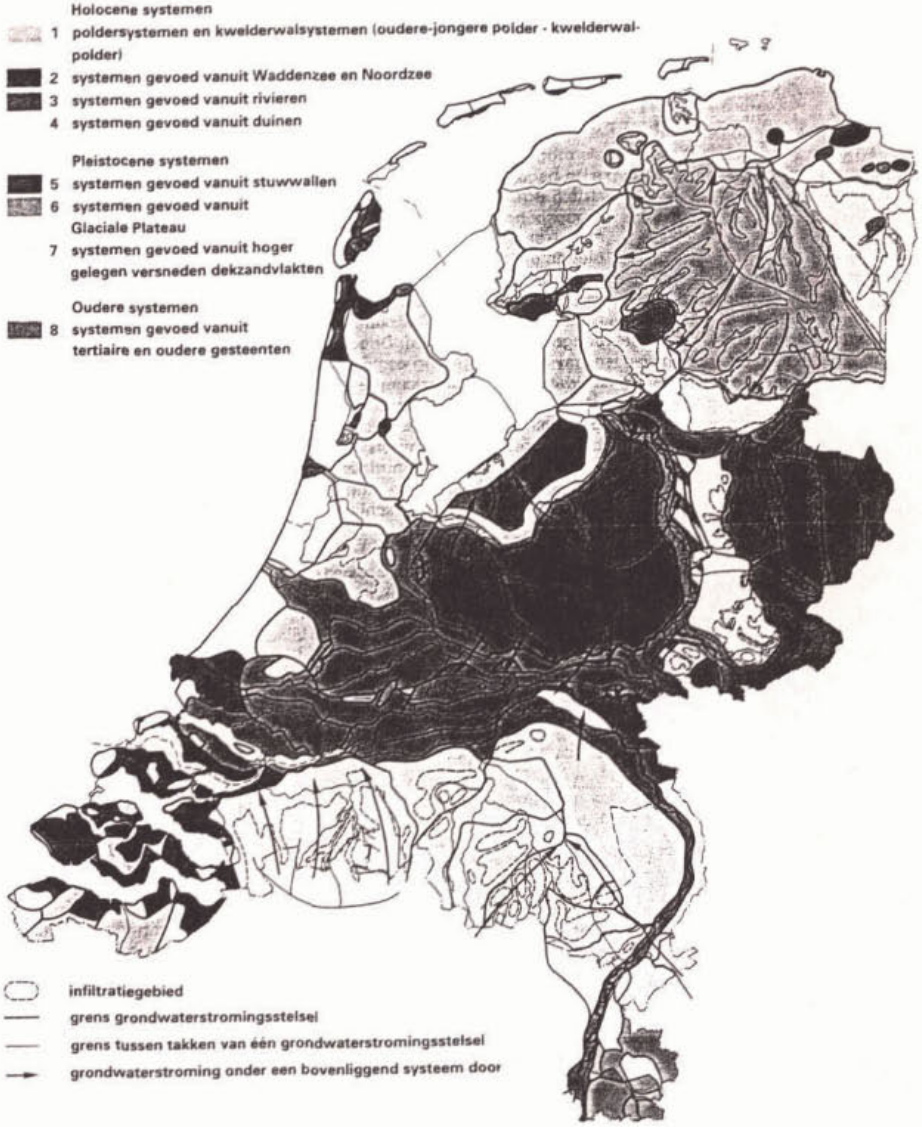
De gehalten in bodem en grondwater zijn gebaseerd op analyses. Voor het compartiment sediment wordt dezelfde waarde als voor bodem aangehouden. Op basis van een evaluatie van de onderzoeken in Nederlandse referentiegronden wordt voor bodem en sediment voor de achtergrondgehalten een regressie gegeven tegen de onafhankelijke bodemparameters lutumgehalte (in %) en organisch koolstofgehalte (in %). Hierbij wordt er van uitgegaan dat (afgezet) sediment een afspiegeling is van geërodeerd bodemmateriaal. Voor de gehalten van het zoete oppervlaktewater is gebruik gemaakt van het "schone-beken"-model (Zuurdeeg et al., 1992; zie paragraaf 2.3.5.). De gehalten zijn niet gecorrigeerd naar een standaardgehalte zwevende stof.

In het kader van deze rapportage is er voor gekozen de bovengenoemde overzichten en analyses niet opnieuw te rapporteren of te herhalen, maar aanvullende informatie te zoeken die mogelijk meer licht werpt op het schaalniveau van regionale verschillen in achtergrondgehalten.

2.3.2. Oppervlaktewater

In 1982 heeft de STORA op gestandaardiseerde wijze een groot aantal waterkwaliteitsmetingen verricht (onder ander aan zware metalen) in 24 wateren die niet rechtstreeks door afvalwater beïnvloed werden. De verzamelde getallen zijn echter in dat rapport niet verder uitgewerkt dan overzichten per type water. Om te onderzoeken hoe de gemeten waarden voor zware metalen zich verhouden ten opzichte van de hierboven gerapporteerde waarden zijn de data verder uitgewerkt. De wateren zijn gegroepeerd naar fysisch-geografische eenheden (Min. LNV, 1994) (zie afbeelding 2.2.). In bijlage I zijn de gemiddelde gehalten en het concentratiebereik in oppervlaktewater opgenomen over 2 jaar (n = 8) voor elk water uit het STORA-onderzoek, gegroepeerd naar bodemtype.

Afbeelding 2.2. Voorlopige indeling van grondwatersystemen in Nederland (vereenvoudigde versie) (Min. LNV, 1994)



Deze indeling is gebaseerd op bodemtypen en overheersende grondwaterstromingen en biedt derhalve een goede basis voor te verwachten regionale verschillen op het niveau van bodemprocessen die een rol spelen bij de totstandkoming van achtergrondgehalten. De relatie tot de bovengenoemde "voorgestelde" achtergrondgehalten is in tabel 2.6. weergegeven als factor waarmee het gemiddelde gehalte per fysisch-geografische regio de achtergrond overschrijdt. Een factor 1 komt daarbij overeen met een gehalte dat gelijk is aan het achtergrondgehalte. Wanneer de factor lager, respectievelijk hoger is dan 1, betekent dit dat er sprake is van een gehalte die lager, respectievelijk hoger is dan de achtergrond.

Hierbij dient aangetekend te worden dat de waarden die beneden de detectiegrens lagen meegerekend zijn met de numerieke waarde van deze grens. De gemiddelden kunnen dus een overschatting zijn. Voor arseen, chroom en koper ligt de detectiegrens op of juist beneden het voorgestelde achtergrondgehalte. Meetwaarden uit het bereik rond de detectiegrens zijn niet erg betrouwbaar.

Tabel 2.6. Overschrijdingsfactor van de gemiddelde metaalgehalten per grondwatersysteemtype voor het achtergrondgehalte volgens Van den Hoop (1995)

	cadmium	chroom	koper	nikkel	lood	zink	arseen
achtergrondgehalte (µg/l)	0,41	1,6	1,1	4,1	3,1	12	1,0
detectiegrens (µg/l)	< 0,1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,2	< 1
overschrijdingsfactor							
polders met zoute kwel	0,3	4,3	7,6	1,6	0,8	2,1	3,3
stuwwallen	0,3	2,8	2,5	0,6	1,2	1,1	3,8
dekzanden	0,5	5,1	4,5	0,9	1,0	1,8	1,8
ondiepe marine afzettingen rivierengebied	0,4	3,7	4,7	0,9	1,0	1,3	2,1
ondiepe marine afzettingen Oost-NI	0,7	4,0	4,8	1,4	0,9	2,0	1,6

Voor cadmium zijn de gehalten in alle gebieden gemiddeld lager dan de voorgestelde achtergrondgehalten. Met name voor chroom en koper liggen de gemeten waarden op een veel hoger niveau. Mogelijk spelen de analytische grenzen hierbij een rol. Het beeld voor lood, nikkel en zink varieert voor de verschillende gebieden.

Duidelijk is dat er tussen de gebieden verschillen bestaan in gemiddelde gehalten tot een factor 2 tot 3 voor cadmium, chroom, koper, nikkel en arseen. Deze conclusies dienen echter met de nodige voorzichtigheid betracht te worden. Het aantal wateren per gebied en het aantal metingen per water (8) is beperkt. Bovendien is het onduidelijk of en welke diffuse bronnen van belasting in de onderzochte wateren mogelijk een rol spelen, met andere woorden of de wateren de natuurlijke achtergrond representeren. Deze uitwerking vormt een illustratie van de methodische problemen die optreden bij het gebruik van beschikbare gegevens voor het afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten.

2.3.3. Waterbodem

Voor sedimenten in het Rijnstroomgebied heeft Salomons (1982) metingen verricht aan boorprofielen (in oude afzettingen) om natuurlijke achtergrondgehalten voor zware metalen af te leiden. Verder zijn er in de via bestanden toegankelijke (ook Nederlandstalige) literatuur vrijwel geen studies aangetroffen. Het vermoeden bestaat echter dat de afgelopen jaren een groot aantal onderzoeken (bijvoorbeeld door adviesbureaus) is verricht maar dat deze niet ontsloten zijn. De onderzoeken bevatten mogelijk waardevolle informatie, vooral wanneer de boorprofielen dieper in de ondergrond doorgezet zijn dan alleen de (meestal verontreinigde) sliblaag of wanneer ook analyses aan poriewater verricht zijn (bijvoorbeeld Witteveen+Bos, 1993).

analyses aan oude sedimenten

Het WL heeft een base-line studie uitgevoerd waarbij de gegevens zijn gebaseerd op metingen verricht aan oude sedimenten (Salomons, 1982). In het onderzoek zijn sedimentmonsters gebruikt die gedurende de periode 1920-1980 in de Nederlandse wateren zijn bemonsterd, plus een monstercollectie van bodemmonsters uit polders die de laatste 20-30 jaar zijn bemonsterd ten behoeve van bodemvruchtbaarheidsonderzoek. Uit de beschikbare collectie bodemmonsters zijn de ongecontamineerde monsters geselecteerd. Het criterium dat daarbij gehanteerd is, is het zinkgehalte. Dit criterium is gebaseerd op het feit dat de Rijn in 1922 reeds in ernstige mate was vervuild met dit element (> 1000 mg/kg ds).

Om de monsters qua metaalbelasting te kunnen vergelijken zijn correcties voor de korrelgrootte verschillend uitgevoerd. Er is gebruik gemaakt van de correlatie tussen het percentage aan deeltjes < 16 μm en metaalgehalten in sedimentmonsters uit hetzelfde gebied.
Het metaalgehalte bij 50% aan deeltjes kleiner dan 16 μm is als standaard gebruikt voor het opstellen van de baseline. De waarden weergegeven in bijlage II betreffen bodemmonsters uit rivierafzettingen, waarbij wordt aangetekend dat deze door atmosferische depositie, uitspoeling en kunstmest beïnvloed kunnen zijn. Met uitzondering voor koper in de Rijn en cadmium in de Maas wordt de eerste baseline voor de meeste elementen als een goede benadering gezien voor de riviersedimenten.

Opvallend is dat kon worden vastgesteld dat in de polders die in 1730-1838 zijn ingepolderd al hoge concentraties aan zink werden aangetroffen (> 150 mg/kg). Deze vervuiling wordt echter niet toegeschreven aan de vervuiling van de Maas ten tijde van de inpoldering, maar aan overstromingen op een later tijdstip. Op basis van de hoge concentraties in bodemmonsters van zink (500 mg/kg) en cadmium (2-3 mg/kg) wordt vastgesteld dat in het begin van de 20e eeuw de Europese rivieren al ernstig waren belast.

De resultaten van deze studie geven aan dat onderzoek naar achtergrondgehalten aan de hand van bodemmonsters in gebieden die onder invloed liggen van de rivieren ernstig wordt bemoeilijkt door de vroegtijdige vervuiling van de rivieren.

2.3.4. Bodem en grondwater
Sinds korte tijd zijn de resultaten van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit op 5-17 m diepte gerapporteerd en beschikbaar (Pebesma & De Kwaadsteniet, 1995). De resultaten zijn uitgezet op kaarten als betrouwbaarheidsintervallen rond 4 concentratieniveaus. De auteurs geven aan dat de kaarten beleidsmatig gebruikt kunnen worden enerzijds in relatie tot de meer diffuse vormen van grondwaterverontreiniging en anderzijds voor het verkrijgen van een ruimtelijk gedifferentieerd beeld van achtergrondwaarden waartegen strikt locatiespecifieke verontreinigingssituaties kunnen worden beoordeeld.

Met behulp van deze kaarten en de reeds genoemde voorlopige indeling van grondwatersystemen is getracht een indicatief beeld te krijgen van probleemgebieden waar het natuurlijke achtergrond mogelijk hoger is dan het landelijk afgeleide gehalte. Met nadruk dient vermeld te worden dat deze waarden in grondwater geen afspiegeling zijn van de uiteindelijke gehalten in oppervlaktewater en de waterbodem. In gebieden waar kwel optreedt spelen (geochemische) processen in de bodem nog een rol, terwijl in wegzijgingssituaties de grondwaterkwaliteit vrijwel geen rol speelt.

In tabel 2.7. is een overzicht opgenomen van de gebieden met relatief hoge concentraties aan zware metalen.

Tabel 2.7. Overzicht van relatief hoge concentraties aan zware metalen en aluminium in grondwater van 5-17 m diep in verschillende regio's van Nederland (Pebesma & De Kwaadsteniet, 1995)

stof	regio
aluminium	- hogere zandgronden Noord-Nederland - stuwwallenlandschap Midden-Nederland - Brabant en Limburg
arseen	- rivierengebied Rijn, IJssel, Maas - kustzone Noord-Holland + Waddeneilanden + Noord-Groningen - verspreid in Zuidwest-Nederland
cadmium	- Brabant en Limburg (vooral langs Maas) - geïsoleerde locatie Midden-Overijssel
chroom	- zeekleigebied Groningen, Friesland + veengebied tot in Noordwest-Overijssel - kustzone Noord-Holland + Waddeneilanden - Zuid-Holland achter het Duingebied - polder en zeekleiareaal grens Brabant/Zeeland
koper	Verspreid: - Groningen + Friesland (concentratie Lauwersmeer) - Midden-Overijssel (concentratie) - diffuus over Brabant en Zuid-Limburg
nikkel	Verspreid: - dekzanden Noord-Nederland - concentratie Lauwersmeer - Brabant en Noord-Limburg
lood	- zeekleigebied Groningen, Friesland, oostelijk Noord-Holland - geïsoleerde locatie Midden-Overijssel - Oostelijk Brabant en Zuid-Limburg
zink	- dekzandgebied Drente - concentratie Lauwersmeer - Brabant (concentratie langs zuidgrens) + Limburg

Eerder is door Stuijfzand (1992) een onderzoek uitgevoerd naar de natuurlijke variatie van de grondwaterkwaliteit. De bij deze studie gebruikte data zijn gebaseerd op hydrochemische meetgegevens afkomstig uit onderzoeken van KIWA en RIVM. Alleen de monsterpunten waarvan informatie aanwezig was over materiaal en methoden, concentraties van hoofdbestanddelen, landgebruik, hydrologisch stromingsstelsel en geologische opbouw zijn in het onderzoek opgenomen. Mogelijk onbetrouwbare gegevens konden op deze manier worden verwijderd. In Stuijfzand (1992) wordt een verantwoording gegeven van de opgenomen data. Een summier overzicht van de resultaten is opgenomen in bijlage II.

2.3.5. Regionale studies

In de literatuurrecherche zijn enkele rapporten verzameld waarin op regionale of lokale schaal informatie over achtergrondgehalten is opgenomen. De waarden uit regionale studies zijn vaak op verschillende wijze tot stand zijn gekomen of afgeleid. In bijlage II is een totaaloverzicht opgenomen van alle gevonden, gerapporteerde waarden per metaal en regio. Hieronder worden een aantal regionale studies kort beschreven.

waterkwaliteit Rijn

Voor de Rijn is een onderzoek naar de achtergrondgehalten uitgevoerd door Van de Weijden en Middelburg (1989) op basis van de kaasschaafmethode. Zoals in paragraaf 2.2.3. is besproken gaat het kaasschaafmodel ervan uit dat de samenstelling van het rivierwater voornamelijk wordt bepaald door erosiemateriaal. Van der Weijden & Middelburg (1989) hebben voor alumiumsilicaat- en kalkhoudende gesteenten, rekening houdend met verschillen in effectieve verwering, de verhouding op 1:5 gesteld.

beken en bronnen op de Veluwe

In een onderzoek van Van Dam et al. (1993) zijn in 1990 op 35 punten in 16 beken en bronnen op de Veluwe watermonsters genomen. Van de metalen is alleen aluminium gemeten. De pH van de wateren lag tussen 4,5 en 7,4 (gemiddeld 6,3). De monsters omvatten dus het traject van sterk zure ongebufferde tot neutrale gebufferde wateren. In vergelijking met andere oppervlaktewateren zijn de bemonsterde beken arm aan macro-ionen en orthofosfaat. Anorganisch stikstof is voornamelijk als nitraat aanwezig. Hoge nitraatconcentraties komen voor in beken die via het grondwater direct door landbouw worden beïnvloed. Deze door landbouw beïnvloede beken zijn voor het berekenen van de gemiddelde concentratie aan aluminium niet meegenomen. De resultaten kunnen worden gezien als het resultaat van de toepassing van het schone-bekenmodel.

bodemonderzoek Friesland

Ten behoeve van een indicatief bodemonderzoek zijn op niet-verdachte en verdachte locaties in de provincie Friesland in 1990 boringen uitgevoerd (Sijtsma, 1990). Van de grondmonsters is het gehalte aan zware metalen gemeten. De gemeten waarden zijn weergegeven in bijlage II. Er zijn daarbij 6 grondsoorten onderscheiden. Op basis van de gemiddelde lutum- en humusgehalten in de boormonsters zijn voor deze bodemsoorten de naar standaardbodem omgerekende gehalten berekend. Deze zijn samengevat in tabel 2.8. en vergeleken met de standaardbodem volgens Van den Hoop (1995). Opvallend is dat in zware klei in vrijwel alle gevallen een hoger gehalte aan zware metalen wordt gevonden dan het gehalte dat door Van den Hoop (1995) is afgeleid. In zandgronden in Friesland zijn bij dit onderzoek veelal lagere gehalten gevonden. In veengronden zijn de gehalten ten opzichte van de resultaten van Van den Hoop nogal wisselend.

Tabel 2.8. Naar standaardbodem omgerekende gehalten van zware metalen op niet-verdachte locaties in zes onderscheiden bodemsoorten in Friesland (naar Sijtsma (1990)) vergeleken met de standaardbodem volgens Van den Hoop (1995)

(in mg/kg ds)	As	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
standaardbodem	29	100	0,8	36	35	85	140
zware klei	38	160	0,83	49	65	107	162
lichte klei	26	103	0,63	32	37	79	133
lemig zand	22	75	0,59	26	23	68	95
humeus zand	33	56	0,77	27	13	71	85
zand	18	54	0,52	19	12	57	64
veen	31	52	1,25	40	11	91	113

Vreekwijkse Loop in Noord-Brabant

Het onderzoek naar de nikkelgehalten die gemeten zijn in het oppervlaktewater en ondiepe grondwater nabij de Vreekwijkse Loop in Noord-Brabant vormt een illustratie van lokaal hoge concentraties aan metalen. Er is aanleiding te veronderstellen dat hier sprake is van een natuurlijk hoog achtergrondgehalte aan nikkel. In het gebied is beïnvloeding door puntbronnen uitgesloten. De Vreekwijkse Loop is gesitueerd op de Peelrandbreuk. Verondersteld wordt dat door de opwelling van dit grondwater aan de oostzijde van de breuk en wegzijging naar het gebied ten westen van de breuk (lagere grondwaterstand), het nikkelgehalte in het oppervlaktewater en waterbodem (adsorptie) in de Vreekwijkse Loop hoog is (Waterschap de Aa, 1994).

zink in bodem en grondwater in Gelderland
In de provincie Gelderland is een onderzoek verricht naar achtergrondgehalten van zink in de bodem en het grondwater. De waarnemingen zijn afkomstig uit het provinciaal en landelijk meetnet grondwaterkwaliteit (DHV, 1994).
Met behulp van literatuurgegevens is getracht een beschrijving te geven van het gedrag van zink in de bodem. Voor het zinkgehalte in bodem wordt als achtergrondgehalte 6-189 mg/kg ds genoemd, gebaseerd op het bereik dat door Edelman (1984) is aangetroffen in referentiegebieden, terwijl op basis van de aanwezig formaties in Gelderland geconcludeerd wordt dat in deze provincie dit gehalte < 50 mg/kg ds is. In bijlage II zijn nog meer resultaten uit dit onderzoek opgenomen.

grondwaterkwaliteit Zuid-Holland
Uit een onderzoek naar de grondwaterkwaliteit in Zuid-Holland (provincie Zuid-Holland, 1991) blijkt dat de grondwaterkwaliteit ten opzichte van de landelijke kwaliteit sterk kan verschillen (zie bijlage II). Deze afwijkende achtergrondgehalten zijn voor de provincie aanleiding om afwijkende referentiewaarden te hanteren bij de beoordeling van verontreinigingssituaties.

2.4. Gerapporteerde achtergrondgehalten PAK
Voor PAK is één gedegen studie aangetroffen naar achtergrondgehalten, namelijk van Geochem-research (1989). Het betreft een literatuurstudie, waarin voor het Rijnstroomgebied de PAK-gehalten in oppervlaktewater zijn afgeleid via het evenwichtspartitiemodel van gehalten in boorprofielen van sedimenten in oud (Rijn)slib. Het rapport stelt vast dat de kwaliteit van de beschikbare gegevens zodanig is dat de natuurlijke achtergrondgehalten slechts in ranges aangegeven kunnen worden. Het rapport biedt geen aanknopingspunten voor het afleiden van regionale achtergrondgehalten in andere delen van Nederland dan Rijnsedimentatiegebieden.

Het Waterhuishoudingsplan van Zuid-Holland (Provincie Zuid-Holland, 1991) geeft voor de som van 10 PAK (VROM) een achtergrondgehalte van 0,05 µg/l in het grondwater op basis van een TNO-studie (TNO, 1988).

De Rijksgeologische Dienst heeft een onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van PAK in veenbodems. De insteek hierbij is de PAK over het diepteprofiel in kaart te brengen. Hiervoor zijn drie locaties bemonsterd, namelijk laagveen in de Rottige Meenthe, hoogveen bij Kloosterveen en bosveen in de Albasserwaard. De leeftijd van de veenlagen is tot 660 jaar oud. Op de meeste locaties is de veengroei ongeveer duizend jaar geleden gestopt. De monsters in de bovenste veenlagen blijken het sterkst verontreinigd te zijn met PAK. In sommige lagen komen PAK-gerelateerde componenten voor in vrij hoge concentraties (Fermont, 1996).

Tabel 2.9. Natuurlijke achtergrond van PAK in Rijnwater en Zuidhollands grondwater (naar Geochem, 1989 en TNO, 1988)

	Rijnwater		Zuid-Holland grondwater
in ng/l	gemiddeld totaal gehalte	spreiding	
fluoreen	< 5,3 *	(n = 1)	-
naftaleen	-	-	0,2
anthraceen	4,1*	< 0,8*-7,4*	0,1
fenanthreen	56,1*	10,3*-101,8*	0,1
fluorantheen	9,4*	1,7*-17,3 *	0,02
acenafteen	-	-	-
acenaftaleen	-	-	-
benzo[a]anthraceen	0,3*	(n = 2)	0,01
chryseen	1,3*	< 0,26*-2,9*	0,2
benzo[k]fluorantheen	0,7*	0,14*-1,3 •	0,02
pyreen	6,6*	1,2*-11,6*	-
dibenzo[ah]anthraceen	-		-
benzo[b]fluorantheen	0,4*	0,08*-0,7*	-
benzo[a]pyreen	0,5*	< 0,12-1,3 *	0,01
benzo[ghi]peryleen	0,2*	< 0,07*-0,4 *	0,01
indeno[123cd]pyreen	-		0,02
16-PAK (bovenstaande)	85*	< 15*-155*	

• zeer ruwe schatting

2.5. Conclusies

Het achtergrondgehalte speelt een centrale rol bij de huidige en toekomstige normstelling. De streefwaarden voor metalen worden niet beneden het landelijk afgeleide achtergrondgehalte vastgesteld. Een gebiedsgerichte aanpak krijgt vermoedelijk binnen de toekomstige normstelling vorm door regionaal of lokaal van afwijkende achtergrondgehalten uit te gaan.

Het afleiden van natuurlijke achtergrondgehalten uit metingen is door zowel de huidige als de historische antropogene belasting problematisch. Bij het gebruik van (oude) beschikbare gegevens verdienen methodische aspecten van de bemonsterings- en analysetechniek, zoals contaminatie/preventie, ontsluitingsmethode en detectiegrenzen, speciale aandacht. Gehalten in water zijn moeilijk interpreteerbaar als gevolg van optredende fluctuaties in afvoer en erosie.

De kennis over achtergrondgehalten in water en waterbodem voor zware metalen en PAK in Nederland is gebaseerd op een zeer beperkt aantal onderzoeken waarin daadwerkelijk metingen zijn verricht. Deze onderzoeken waren gericht op het afleiden van een achtergrondniveau op landelijke schaal.

Behalve de metingen in grondwater, betreffen de gerapporteerde metingen in de compartimenten water, waterbodem en bodem telkens totaalgehalten. Als gevolg van speciatie van metalen geven deze gehalten geen zicht op de biobeschikbaarheid. Over de achtergrondgehalten van PAK in Nederland is vrijwel geen literatuur aangetroffen.

De factoren en processen die de achtergrondgehalten bepalen zijn dermate variabel en dynamisch dat deze alleen op lokale en/of regionale schaal vastgesteld kunnen worden. Praktijkervaringen in het waterbeheer en het landelijk beeld van gemeten gehalten in grondwater vormen aanwijzingen dat op regionaal en lokaal niveau grote afwijkingen kunnen optreden van het "landelijke" achtergrondniveau. Over het optreden van regionale verschillen in achtergrondgehalten is de kennis zeer fragmentarisch en slechts in beperkte mate aanwezig.

De bestaande literatuur schiet dus te kort om regionale achtergrondgehalten af te leiden. Daarom is er gekozen voor een landelijke inventarisatie van gegevens uit recente meetcampagnes van regionale waterbeheerders.

3. GEMETEN ACHTERGRONDGEHALTEN IN REFERENTIEWATEREN

Aangezien de bestaande literatuur geen voldoende landsdekkend beeld geeft van de regionale spreiding van achtergrondgehalten, is een nieuwe inventarisatie gemaakt van gemeten achtergrondgehalten. Dit hoofdstuk beschrijft de selectie van regionale wateren met een (relatief) lage antropogene beïnvloeding (paragraaf 3.1) en de vergelijking van de meetwaarden van zware metalen en PAK in oppervlaktewater (paragraaf 3.2) en waterbodem (paragraaf 3.3) met landelijke achtergrondgehalten en normen. Een overzicht waaruit blijkt waar de hoogste gehalten voor metalen in water en waterbodem en voor PAK in water voorkomen is aan het eind van het hoofdstuk opgenomen (paragraaf 3.4).

3.1. Selectie van referentiewateren

Bij de keuze van referentiewateren is gebruik gemaakt van gebiedskennis van de regionale waterbeheerders. De uiteindelijke selectie is redelijk gespreid over Nederland, maar is per regio op een specifieke manier tot stand genomen. In deze paragraaf wordt ingegaan op de wijze van selecteren en de kenmerken van de resulterende gegevensset.

3.1.1. Insteek

In overleg met de begeleidingscommissie is in eerste instantie gezocht naar referentiewateren met de volgende kenmerken:

- Zo min mogelijk antropogeen belast met de geselecteerde stoffen (zie hoofdstuk 2) en representatief voor een groter (fysisch-geografisch) gebied;
- Voor de gebiedsindeling is aangesloten bij de indeling in fysisch geografische regio's uit het Natuurbeleidsplan (*Min. van LNV, 1994*) (*zie afbeelding 3.1.*). De grote categorie "hogere zandgronden" is voor dit project nader (geografisch) opgedeeld in "Drents Zand", "Twente en Achterhoek", "Veluwe", "Kempen Zand" en "Maasterras". In de selectie van referentiewateren is ernaar gestreefd dat zoveel mogelijk alle fysisch geografische regio's, maar in elk geval zowel pleistocene als holocene gebieden, vertegenwoordigd zijn.

Bij alle waterbeheerders is geïnventariseerd of gebieden aan te wijzen zijn met bovenstaande kenmerken. Op grond daarvan is de insteek iets verbreed: van enkele beheerders zijn (in overleg met de begeleidingscommissie) "klasse-0"-waterbodemgegevens gebruikt. Hierdoor is de selectie iets minder zuiver geworden.

In het project is vooral gebruik gemaakt van bestaande meetgegevens. In regio's waar wel gebieden aan te wijzen zijn die voldoen aan de gestelde kenmerken, maar waar geen meetwaarden van de geselecteerde probleemstoffen beschikbaar zijn, is een (beperkt) aanvullend onderzoek uitgevoerd.

Gezien bovenstaande kenmerken zal er dus niet per definitie sprake zijn van zuiver natuurlijke achtergrondgehalten. Op deze manier zal hooguit per regio een achtergrondgehalte (zie definitie in paragraaf 2.2.1) afgeleid kunnen worden.

3.1.2. Inventarisatie bij waterbeheerders

Op zoek naar referentiewateren zijn alle regionale waterbeheerders benaderd. De wijze van selectie is per waterbeheerder samengevat in tabel 3.1.. Uit de tabel blijkt dat het gelukt is geografisch verspreid liggende referentiegebieden te selecteren. Zogenaamde "witte vlekken" treden op in Groningen, Flevoland en Zeeland. Van de fysisch-geografische regio's zijn Duinen en Heuvelland slecht vertegenwoordigd in de gegevensset.

Verder blijkt uit de tabel dat vooral de wijze van selecteren van waterbodemgegevens uit de beheersgebieden van het Hoogheemraadschap van Uitwaterende Sluizen en Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden afwijken van de overige selecties. Het Hoogheemraadschap van Uitwaterende Sluizen heeft data opgestuurd van de gehele Wieringermeer en Westfriesland. Deze gebieden zijn voornamelijk door de landbouw belast. Het Zuiveringsschap heeft gegevens

Raadgevende ingenieurs Bos Witteveen

Deventer, Almere, Breda, Den Haag, Maastricht

Gebouwen, Infrastructuur, Milieu

Indeling in fysisch-geografische regios (naar LNV, 1990)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 3.1.
datum : 10/02/97
ARC/INFO

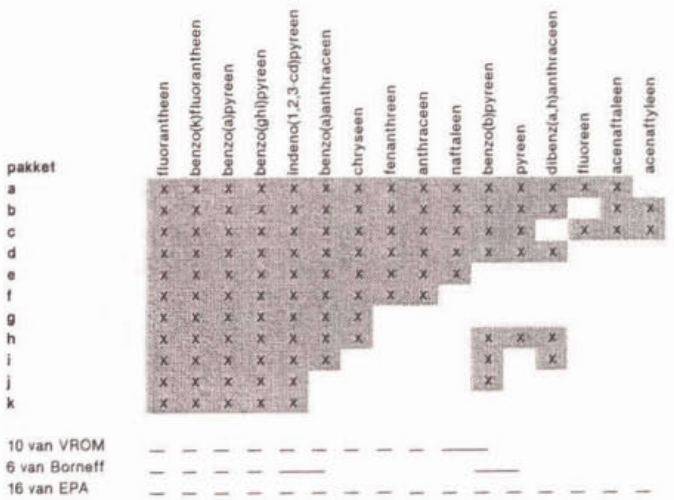
aangeleverd van alle klasse-0 locaties. Er is in deze twee gebieden dus niet expliciet per punt bekeken of er inderdaad nauwelijks sprake is van antropogene beïnvloeding. Dit kan mogelijk uitschieters opleveren van locaties waar hogere gehalten worden gevonden.

3.1.3. Resultaat

In tabel 3.2. is een overzicht gegeven van de gebruikte gegevensset.
Wat betreft oppervlaktewater is in deze tabel alleen het aantal toetswaarden (zie paragraaf 3.2.1.) weergegeven, waaraan per punt een wisselend aantal meetwaarden ten grondslag ligt. In de tabel is voor de metalen en PAK aangegeven of alle geselecteerde stoffen zijn gemeten (geen bijzonderheid) of dat een aantal parameters ontbreken. Zowel wat betreft metalen als PAK blijkt de compleetheid van de watergegevens sterk uiteen te lopen.

In de waterbodemset is over het algemeen wel sprake van complete monsters. Het gemeten PAK-pakket verschilt bij verschillende beheerders. Deze pakketten zijn samengevat in afbeelding 3.2.. Indien de waterbodem op één locatie op verschillende diepten bemonsterd is, is alleen de meting in de toplaag opgenomen in de dataset.

Afbeelding 3.2. **Diverse pakketten van PAK die door verschillende beheerders worden gemeten.**



3.1.4. Haken en ogen

Uit de beschrijving van de selectiewijze en de hieruit resulterende selectie blijkt dat de gebruikte gegevenssets niet geheel evenwichtig zijn wat betreft de mate van beïnvloeding en compleetheid. De oorzaak hiervoor ligt in een combinatie van het streven naar ruimtelijke spreiding, gebruikmaking van bestaande gegevens en de verschillende landschapstypen. Deze uitgangspunten zijn uitgebreid met de begeleidingscommissie besproken. De regionale achtergrondgehalten die uit deze inventarisatie naar voren komen zullen daardoor voor een deel toch antropogeen beïnvloed zijn.

Tabel 3.1. Selectie van referentiewateren per waterbeheerder (naamgeving en beheersgebied 1996)

regionale waterbeheerder	fysisch-geografische regio's	oppervlaktewatergegevens referentiegebieden	waterbodemgegevens referentiegebieden	aanvullend onderzoek
Zuiveringsbeheer Provincie Groningen	Drents zand, Zeekleigebied	geen	geen	-
Waterschap Friesland	Drents zand, Laagveengebied, Zeekleigebied	21 weinig beïnvloedde functiewateren (pingoruïnes e.d.), gegevens ontbreken	idem, verder selectie uit slotenonderzoek (alleen sliblaag)	21 wateren: water èn waterbodem
Zuiveringsschap Drenthe	Drents zand	wel geschikte wateren (bovenlopen, natuur- en extensieve landbouwinvloed), geen gegevens	idem	6 wateren: water èn waterbodem
Zuiveringsschap West-Overijssel	Drents zand, Twente/Achterhoek, Laagveengebied, Zeekleigebied	enkele wateren geselecteerd op grond van geringe antropogene beïnvloeding	selectie van petgaten (toplaag), vennen e.d.	-
Waterschap Regge en Dinkel	Twente/Achterhoek	enkele relatief onbelaste watergangen	enkele relatief onbelaste watergangen	-
Zuiveringsschap Oostelijk Gelderland	Twente/Achterhoek, Veluwe, Rivierengebied	enkele grondwater gevoede beken	enkele grondwatergevoede beken en Oude Rijn	-
Heemraadschap Fleverwaard	Zeekleigebied	geen	geen	-
Zuiveringsschap Veluwe	Veluwe, Laagveengebied, Rivierengebied	enkele onbeïnvloedde, kwelwater gevoede (sprenge)-beken geselecteerd	groot aantal onbeïnvloedde, kwelwater gevoede (sprenge)beken selecteert	-
Zuiveringsschap Rivierenland	Rivierengebied, Kempen Zand	enkele geïsoleerde wielen en ven, geen gegevens	idem	10 wateren: water èn waterbodem
Provincie Utrecht	Veluwe, Laagveengebied, Rivierengebied	geen	geen	-
Zuiveringsschap Amstel- en Gooiland	Veluwe, Laagveengebied	geen	ongestoorde regenwaterpoel	-
Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen	Laagveengebied, Zeekleigebied	enkele wateren geselecteerd in Wieringermeer en West-Friesland	alle gegevens Wieringermeer en West-Friesland (voornamelijk landbouwbeïnvloeding)	-
Hoogheemraadschap Rijnland	Laagveengebied, Rivierengebied	verhoogde arseengehalte Amsterdamse bos	onverdachte poldergebieden	-
Hoogheemraadschap Delfland	Duinen, Laagveengebied, Zeekleigebied	enkele relatief schone plassen	ontbreekt	waterbodem plassen: afgelast door HHD
Hoogheemraadschap Schieland	Laagveengebied, Zeekleigebied	geen	geen	-
Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden	Duinen, Laagveengebied, Rivierengebied, Zeekleigebied	geen	alle klasse-0 locaties	-
Waterschap Zeeuwse Eilanden	Zeekleigebied	geen	geen	-
Hoogheemraadschap West-Brabant	Kempen Zand, Zeekleigebied	enkele weinig beïnvloedde wateren geselecteerd	selectie (W+B) schone waterbodems provinciaal onderzoek	-
GTD Oost Brabant	Kempen Zand	enkele weinig beïnvloedde wateren geselecteerd		-
Zuiveringsschap Limburg	Kempen Zand, Maasterras, Heuvelland, Rivierengebied	selectie van laag of niet belaste wateren	selectie van laag of niet belaste wateren	-

Tabel 3.2. Overzicht van gebruikte meetwaarden van geselecteerde referentiewateren (oppervlaktewater en waterbodem)

OPPERVLAKTEWATER (aantal toetsingswaarden)

beheerder(s)	fysisch geografische regio	metalen	bijzonderheid	PAK (16)	bijzonderheid *
WS Friesland	Drents Zand	19		18	pakket e (PAK10)
	Laagveengebied	2		2	pakket e (PAK10)
ZS Drenthe	Drents Zand	6	3x geen As	6	pakket c
ZS West Overijssel	Drents Zand	4	2x geen As	1	pakket f
	Twente/Achterhoek	1	Cd, Hg, Cu, Zn, Cr	1	pakket f
	Laagveengebied	4	1x Cd,Cu, Zn, Cr	2	pakket f
WS Regge en Dinkel	Twente/Achterhoek	6	5x geen Ni, Pb, As		
ZOG	Twente/Achterhoek	1	geen Pb, As		
	Rivierengebied	2	geen Hg, Cr. Pb, As	1	pakket e (PAK10)
ZS Veluwe	Veluwe	26	12 x geen As, 8 alleen Cu,Zn		
	Laagveengebied	1			
	Rivierengebied	4	geen As, 1x alleen Cu,Ni,Zn		
ZS Rivierenland	Maasterras	1		1	pakket e (PAK10)
	Rivierengebied	9	6x geen As	9	pakket e (PAK10)
HH Uitwaterende Sluizen	Laagveengebied	4	geen Pb, 3x geen Hg,Ni	4	3x pakket b, 1x pakket j
	Zeekleigebied	31	30x geen kwik	29	15x pakket b, 5x pakket h, 9x pakket j
HH Rijnland	Laagveengebied	1		1	pakket e (PAK10)
HH Delfland	Duinen	1		1	pakket e (PAK10)
	Zeekleigebied	5	1 x alleen Cu, Zn	4	pakket e (PAK10)
Noord Brabant (west en oo	Kempen Zand	48	47x alleen Ni/Cu		
ZS Limburg	Kempen Zand	1	geen As	1	pakket k
	Maasterras	36	15x alleen Zn/Cd, rest wissel	4	pakket k
	Heuvelland	3	1x alleen Cu/Zn, geen Ni,Pb	2	pakket k
	Rivierengebied	5	3x alleen Zn/Ni/Cu, geen As		

WATERBODEM

beheerder(s)	fysisch geografische regio	metalen	bijzonderheid	PAK (16)	bijzonderheid *
WS Friesland	Drents Zand	29		28	
	Laagveengebied	10		10	
	Zeekleigebied	12		12	
Zuiveringsschap Drenthe	Drents Zand	6		6	
ZWO	Drents Zand	11		8	pakket a
	Twente/Achterhoek	4		4	
	Laagveengebied	18		17	11 x pakket a
	Zeekleigebied	1		1	
Waterschap Regge/Dinkel	Twente/Achterhoek	47	geen arseen	47	
ZOG	Twente/Achterhoek	2		2	1 x pakket e (PAK10)
	Veluwe	7		7	pakket e (PAK10)
	Rivierengebied	1		1	pakket e (PAK10)
Zuiveringsschap Veluwe	Veluwe	221		217	2x alleen naftaleen
	Laagveengebied	25		26	
	Rivierengebied	10		11	
ZS Rivierenland	Kempen Zand	1			
	Rivierengebied	9			
ZAG	Laagveengebied	5		5	pakket i
HHUS	Laagveengebied	13		13	10 x pakket e (PAK 10), 3 x pakket g
	Zeekleigebied	114		117	6 x pakket e (PAK 10), 111 x pakket g
HHR	Laagveengebied	50		51	
HEW	Duinen	1		1	
	Laagveengebied	12		12	
	Rivierengebied	1		1	
	Zeekleigebied	83		116	
Noord Brabant	Kempen Zand	29		29	
	Rivierengebied	4		4	
	Zeekleigebied	10		10	
Zuiveringschap Limburg	Kempen Zand	8		8	4x pakket d, 4x pakket j
	Maasterras	29		25	11x pakket d, 11x pakket j
	Heuvelland	2		2	1x pakket d, 1x pakket j
	Rivierengebied	12		11	7 x pakket d, 3x pakket j

3.2. Gemeten achtergrondgehalten in oppervlaktewater

De waterkwaliteitsgegevens zijn door de regionale waterbeheerders aangeleverd en door Witteveen+Bos verder verwerkt per fysisch-geografische regio.

3.2.1. Verwerking: methode van toetsing en presentatie

De meetwaarden in oppervlaktewater zijn met behulp van BEVER versie 1.5. getoetst aan de ENW-grenswaarden (zie tabel 2.1. en 2.2.). Daarbij zijn alle gemeten jaren van een monsterpunt meegenomen, zodat een toetswaarde (90-percentiel) is berekend uit alle beschikbare gegevens. Waarnemingen beneden de detectielimiet zijn op het niveau van de detectielimiet meegewogen.

De resulterende spreiding in toetswaarden is per fysisch-geografische regio en voor heel Nederland weergegeven in tabelvorm, in "notch"-diagrammen en op kaart weergegeven.

tabel

De tabelvorm geeft de waardenverdeling aan per probleemstof en fysisch geografische regio. Naast minimum en maximum zijn de meetwaarden bepaald waar respectievelijk 25%, 50% en 75% van de meetwaarden onder liggen, de zogenaamde percentielwaarden. Ter vergelijking is in de tabel voor metalen ook de AC-waarde opgenomen, de landelijk toegepaste achtergrondwaarde voor zware metalen en arseen volgens Van den Hoop (1995).

"notch"-diagrammen

Voor de grafische presentatie van statistische kenmerken van de toetswaardenverdeling is gekozen voor een methode die enkele van deze kenmerken samenvat in één afbeelding: het notch-diagram (afbeelding 3.2.). Deze diagrammen zijn een variant op "box-whisker"-diagrammen. Per fysisch-geografische regio zijn de 25- en 75-percentielwaarde en de mediaan weergegeven in de vorm van een gesloten "box": de 25- en 75-percentielwaarde vormen de uiteinden van de box en de mediaan (middelste meetwaarde) is weergegeven als een horizontaal streepje binnen de box. De onderste helft van de box deelt dus de laagste helft van de toetswaarden in tweeën, de bovenste helft de hoogste helft. Als de mediaan meer naar één van beide grenzen van de box ligt, betekent dit dat de verdeling scheef is. Het komt soms voor dat het merendeel van de toetswaarden dezelfde waarde heeft, waardoor de 25- en 75-percentielwaarde gelijk is. De box is dan zó klein dat deze de dikte van een streepje heeft.

De box is aan beide uiteinden voorzien van een verticale lijn (whisker). De onderste whisker van de box loopt vanaf de 25-percentielwaarde tot aan de laagste waarde die nog juist binnen de grens van 1,5x de lengte van box valt, de bovenste whisker loopt tot de hoogste waarde die nog binnen 1,5x de lengte van de box valt.

Afbeelding 3.3. Voorbeeld van de grafische presentatie van statistische kenmerken in een "notch"-diagram

De notches of insnoeringen aan de boxen bij de mediaan geven het 95%-betrouwbaarheidsinterval van de mediaan aan (soms kunnen deze notches als "punten" aan de box tot onder de x-as reiken). Hiermee kunnen de boxen van verschillende fysisch-geografische regio's eenvoudig visueel vergeleken worden. Wanneer de notches van twee boxen niet overlappen, dan is de waardenverdeling voor beide regio's significant verschillend.

Waarden die uitschieten buiten de whisker, maar binnen 3* de lengte van de box vallen, zijn weergegeven met een *. Waarden die daar weer buiten vallen zijn extreme waarden en worden met een "o" weergegeven. In dit project worden de notch-diagrammen vooral gebruikt voor onderlinge vergelijking van de fysisch geografische regio's.
Er is daarom voor gekozen om uitschieters en extremen af te kappen, omdat anders de boxen zeer sterk in elkaar gedrukt worden en notches niet meer af te lezen zijn. Deze keuze betekent echter dat de afgekapte waarden ook niet meegewogen worden bij de berekening van percentielen, zodat de randen van de boxen soms iets afwijken van de 25- en 75-percentielwaarden in de tabel.

kaarten met geografische spreiding
Met de indeling van fysisch-geografische regio's als ondergrond zijn de toetswaarden van de metalen per stof op kaart weergegeven. De kleurcodering is afgestemd op de CUWVO-nota "Aanbevelingen voor het monitoren van M-lijst stoffen (CUWVO, 1990) en het gebruik in de CIW/CUWVO-landelijke watersysteemrapportage(tabel 3.3.)".

Tabel 3.3. Klassegrenzen en kleurcodering voor gehalten in water

ondergrens (exclusief)	bovengrens (inclusief)	kleur
--	streefwaarde	blauw
streefwaarde	grenswaarde	groen
grenswaarde	2 x grenswaarde	geel
2 x grenswaarde	5 x grenswaarde	oranje
5 x grenswaarde	--	rood

3.2.2. Resultaten zware metalen in oppervlaktewater
De waardenverdeling van zware metalen in oppervlaktewater in de referentiegebieden is weergegeven in bijlage III.1.. De bijbehorende notch-diagrammen zijn weergegeven in bijlage IV.1.. Op de kaarten in bijlage V zijn voor alle monsterpunten de toetswaarden getoetst aan de ENW-grenswaarden. De kleurcodering komt overeen met tabel 3.3..

Hieronder worden de resultaten per metaal besproken. De gevonden totaalgehalten in water worden daartoe vergeleken met de landelijke achtergrondconcentratie. Deze is in de tabel (bijlage III.1.) weergegeven als AC. Een belangrijke kanttekening is dat de AC geldt voor de fractie die is opgelost in water.

cadmium
Uit bijlage III.1. blijkt dat de landelijke AC-waarde van 0,41 µg/l overeenkomt met het 75-percentiel van de gemeten waarden in de referentiegebieden. De mediane waarde (50-percentiel) ligt in alle regio's onder de AC-waarde; alleen in Heuvelland (met slechts 2 toetswaarden vertegenwoordigd) zijn de waarden hoger. In de regio's Drents Zand, Twente/Achterhoek, Kempen Zand, Laagveengebied en Rivierengebied ligt de mediane waarde een factor 2 of meer lager dan de AC-waarde. De hoogste mediane waarden komen voor in de regio's Maasterras, Zeekleigebied en Heuvelland.

Uit het notch-diagram blijkt dat de mediaan van de regio Heuvelland niet significant verschilt van die in de aangrenzende regio's Kempen Zand en Maasterras, maar wel significant hoger is dan de mediaan in de andere regio's.

Uit het kaartbeeld blijkt dat waarden onder de streefwaarde (0,05 µg/l, blauwe blokjes) vooral voorkomen in de referentiegebieden in het Rivierengebied. De streefwaarde ligt echter bij de meeste metingen beneden de detectielimiet. Deze varieert van 0,01 µg/l bij het Zuiveringsschap Veluwe en het Zuiveringsschap West-Overijssel tot 1,0 µg/l bij enkele metingen van Zuiveringsschap Limburg; wellicht een verklaring voor een deel van de hoge gehalten hier. Metingen onder de grenswaarde (0,5 µg/l, ligt vrijwel overal boven de detectielimiet) komen slechts af en toe voor in de geselecteerde wateren.

kwik

Uit bijlage III.1. blijkt dat de landelijke AC-waarde van kwik (0,06 µg/l) iets boven de landelijke mediaan van de toetswaarden in de referentiewateren ligt. Relatief hoge mediane waarden komen voor in de regio's Veluwe, Maasterras en (in mindere mate) Zeekleigebied. Zeer hoge uitschieters (ruim 160x de grenswaarde) komen voor in de geselecteerde wateren in de regio's Drents Zand (in een ven in een Friese uitloper van het Drents Zand bij Sint Nicolaasga) en Rivierengebied (aan de Veluwerand).

In het notch-diagram komen de grote verschillen tussen de regio's tot uiting. Alleen de mediaan in de regio Veluwe (met een kleine spreiding in gehalten) is significant hoger dan die van de andere regio's.

Uit het kaartbeeld blijkt dat waarden onder de grenswaarde (0,03 µg/l) alleen voorkomen in Drenthe en Friesland en in het rivierengebied. In West-Nederland zijn weinig toetswaarden in de dataset aanwezig.

Ook bij kwik komt het voor dat de detectielimiet hoger is dan de streef- en grenswaarde. Dit is het geval bij (enkele) metingen van het Hoogheemraadschap van Delfland, Waterschap Regge & Dinkel en Zuiveringsschap Limburg.

koper

De gemeten kopergehalten in de referentiegebieden zijn bijna allemaal hoger dan de landelijke AC-waarde (1,1 µg/l, bijlage III.1.). De landelijke mediaan uit de dataset is ruim 4x hoger. Relatief hogere mediane waarden komen voor in de regio's Veluwe, Kempen Zand en Heuvelland. De laagste mediane waarden worden gemeten in referentiegebieden in de regio's Drents Zand en Rivierengebied. In de regio Kempen Zand is de hoogste toetswaarde (30x grenswaarde) gemeten.

Uit het notch-diagram blijkt dat de mediaan in de regio Heuvelland niet significant verschilt van die in de regio's Twente/Achterhoek en Veluwe, maar wel significant hoger is dan de medianen van de andere regio's.

In het kaartbeeld komt duidelijk naar voren dat waarden onder de streefwaarde (gelijk aan de grenswaarde) vooral voorkomen in Drenthe en het aangrenzende deel van Friesland en in het Rivierengebied.

nikkel

Uit bijlage III.1. blijkt dat de mediane waarde van nikkel in de referentiegebieden in alle regio's hoger ligt dan de landelijke AC-waarde (4,1 µg/l). De hoogste toetswaarde wordt gemeten in de regio Kempen Zand (tot ruim 50x de grenswaarde van 10 µg/l). In de Achterhoek, het Rivierengebied en de Veluwe worden lokaal hoge waarden gemeten. De laagste mediane waarden worden gemeten in de regio's Drents Zand, Veluwe, Laagveengebied, Rivierengebied en Zeekleigebied.

Uit het notch-diagram blijkt dat de mediaan in de regio Kempen Zand significant hoger is dan die in de regio's Duinen, Drents Zand, Maasterras, Laagveengebied, Rivierengebied en Zeekleigebied. De spreiding in toetswaarden in de regio's Kempen Zand, Veluwe & Rivierenland is relatief groot in relatie tot de andere regio's.

Nikkel blijkt in veel regio's niet standaard gemeten te worden. Uit het kaartbeeld blijkt dat de metingen in de regio Kempen Zand geconcentreerd zijn in een gebied ten zuidwesten van Eindhoven en aan de noordoostkant van de regio.

lood
Uit bijlage III.1. blijkt dat het landelijke AC-waarde (3,1 µg/l) op het niveau ligt van de 25-percentielwaarde van de toetswaarden in de referentiegebieden. De mediane waarde in de referentiewateren ligt ruim onder de grenswaarde (25 µg/l). De hoogste toetswaarden liggen in de regio's Drents Zand en Kempen Zand.

Het notch-diagram geeft geen nieuwe inzichten in de verdeling van de meetwaarden. Het beeld wordt enigszins vertekend, omdat de hoge metingen in de regio's Drents Zand en Kempen Zand zijn afgekapt.

zink
De AC-waarde (12 µg/l) van zink ligt op het niveau van de 25-percentielwaarde van de toetswaarden in de referentiegebieden. De hoogste mediane toetswaarden zijn gevonden in de regio's Twente/Achterhoek, Veluwe, Heuvelland en Zeekleigebied. In de regio's Twente/Achterhoek, Maasterras en Rivierengebied zijn enkele zeer hoge toetswaarden gemeten in de referentiegebieden (tot 9x de grenswaarde).

Uit het notch-diagram blijkt dat de mediane waarde in de regio Heuvelland significant hoger ligt dan in de meeste andere regio's. Op de kaart blijkt dat dit een aantal punten in het uiterste zuiden van deze regio betreft. Toetswaarden onder de streefwaarde (4 µg/l) zijn vrijwel niet in de dataset aanwezig, omdat bij veel meetwaarden de detectielimiet net boven de grenswaarde ligt. Relatief lage zinkgehalten zijn te vinden in oppervlaktewateren in Drenthe, Friesland, Noordwest-Overijssel, aan de noordkant van de Veluwe en in het Rivierengebied.

chroom
Uit bijlage III.1. blijkt dat de AC-waarde (1,60 µg/l) van chroom tussen de 25- en 50-percentielwaarde van alle referentiegebieden ligt. Relatief hoge mediane waarden zijn aangetroffen in de regio's Kempen Zand, Heuvelland en Zeekleigebied. De hoogste toetswaarden in de dataset liggen in de regio's Twente/Achterhoek, Veluwe en Zeekleigebied.

Uit het notch-diagram blijkt dat alleen de waarden in de regio Zeekleigebied significant hoger liggen dat die in de andere regio's. De hoge waarden (bijvoorbeeld Heuvelland) worden niet weergegeven in het diagram. Uit het kaartbeeld blijkt dat het chroomgehalte over het algemeen voldoet aan de streefwaarde (5 µg/l) in de referentiegebieden.

arseen
De landelijke mediaan voor arseen in de referentiewateren ligt een factor 5 hoger dan de AC-waarde (1 µg/l), op het niveau van de grenswaarde uit de ENW (10 µg/l, zie tabel 2.1). Relatief hoge mediane waarden zijn aanwezig in de regio's Laagveen- en Zeekleigebied (zie ook het notch-diagram). Uit de kaart blijkt dat dit slechts enkele punten betreft in het Amsterdamse bos en in West-Friesland. Over het algemeen voldoen de toetswaarden in de referentiewateren aan de streefwaarde (5 µg/l).

3.2.3. Resultaten PAK in oppervlaktewater
De waardenverdeling van de afzonderlijke 16 PAK (EPA) in oppervlaktewater in de referentiegebieden is weergegeven in bijlage III.2.. De bijbehorende notch-diagrammen (alleen van de 10 PAK van VROM, van de overigen zijn hiervoor te weinig waarnemingen) zijn weergegeven in bijlage IV.2.. De ongetoetste PAK-gehalten zijn niet in een kaart weergegeven.

Hieronder worden de resultaten per PAK besproken. De totaalgehalten in water worden daartoe niet vergeleken met een landelijke achtergrondconcentratie, aangezien deze nooit voor PAK is afgeleid.

naftaleen
Uit bijlage III.2. blijkt dat de mediane waarde van naftaleen in de referentiewateren onder de streefwaarde (100 ng/l) ligt. De hoogste toetswaarden in de dataset liggen in de regio's Drents Zand en Zeekleigebied. Uit het notch-diagram blijkt dat de mediaan van de toetswaarden in de regio's Drents Zand en Laagveengebied niet significant lager ligt dan de streefwaarde (100 ng/l), maar in alle overige regio's wel.

benzo(a)anthraceen
De mediane waarde van benzo(a)antraceen in de referentiewateren ligt iets boven de grenswaarde (8 ng/l). De hoogste mediane waarden worden gevonden in de referentiewateren in de regio's Duinen (op de grens met het Laagveengebied), Laagveen- en Zeekleigebied. De hoogste toetswaarde (afgekapt in het notch-diagram) ligt in de regio Twente/Achterhoek.

benzo(ghi)peryleen
De mediane waarde van benzo(ghi)peryleen in de referentiewateren ligt ruim boven de grenswaarde (4 ng/l). Bijna overal is de detectielimiet flink hoger dan de grenswaarde (10-50 ng/l), alleen de meetwaarden van Zuiveringsschap Rivierenland hebben een lagere detectielimiet. Toetswaarden boven de 50 ng/l zijn aangetroffen in de regio's Duinen, Twente/Achterhoek, Heuvelland en Zeekleigebied. Uit het (deels afgekapte) notch-diagram komt geen duidelijk beeld naar voren.

benzo(a)pyreen
De mediane waarde van benzo(a)pyreen in de referentiewateren ligt op 10 ng/l: een factor 2 boven de grenswaarde. Ook hier ligt de detectielimiet in de meeste regio's flink boven de grenswaarde van 5 ng/l (variërend van 10-20 ng/l). In de regio's Twente/Achterhoek (ZWO) en Rivierengebied (ZSR), waar een veel lagere detectielimiet gehanteerd is, ligt de mediane waarde onder de streefwaarde van 3 ng/l. Zeer hoge toetswaarden (tot ruim 100x de grenswaarde) zijn gevonden in de regio's Twente/Achterhoek, Heuvelland en Zeekleigebied. Deze waarden zijn afgekapt in het notch-diagram.

fenantreen
De mediane waarde van fenantreen in de referentiewateren is 30,7 ng/l, 1,5x hoger dan de grenswaarde van 20 ng/l. De detectielimieten bij fenantreen variëren van 10-50 ng/l, waardoor aan de waardenverdeling nauwelijks conclusies verbonden kunnen worden. De hoogste toetswaarden (omstreeks 40x de grenswaarde) zijn gevonden in de regio's Drents Zand en Twente/Achterhoek.

indeno(1,2,3-cd)pyreen
De mediane waarde van indeno(1,2,3-cd)pyreen ligt een factor 5 boven de grenswaarde van 4 ng/l. Alleen in de regio's Twente/Achterhoek, Laagveengebied (beide ZWO) en Rivierengebied (ZSR) ligt de detectielimiet onder de grenswaarde. De detectielimieten in de andere regio's varieert in de dataset tussen 10-100 ng/l. Hogere toetswaarden zijn gevonden in de regio's Twente/Achterhoek, Heuvelland en Zeekleigebied.

anthraceen
De mediane waarde van anthraceen in de referentiewateren (10 ng/l) ligt onder de streef- en grenswaarde (20 µg/l) en daarmee voor de meeste regio's op het niveau van de detectielimiet. De hoogste toetswaarde is gemeten in de regio Drents Zand (20x de grenswaarde).

benzo(k)fluorantheen
De mediane waarde van benzo(k)fluorantheen (10 ng/l) ligt tussen streef- en grenswaarde (resp. 3 en 20 µg/l). Voor de meeste regio's liggen de gehalten op het niveau van de detectielimiet. Hoge uitschieters (10-35x de grenswaarde) zijn gemeten in de regio's Twente/Achterhoek, Heuvelland en Zeekleigebied.

chryseen
De mediane waarde van chryseen (13 ng/l) is hoger dan de grenswaarde (8 ng/l), maar weerspiegelt vooral de detectielimiet (deze ligt (ZWO en ZSR uitgezonderd) op 10-50 ng/l). In de regio's Duinen en Twente/Achterhoek zijn enkele hoge uitschieters in de toetswaarden.

fluorantheen
De mediane waarde van fluorantheen ligt met 58 ng/l onder de grenswaarde (70 ng/l). Alleen in Friesland (WSF) komt het voor dat de detectielimiet boven de grenswaarde ligt. De hoogste toetswaarden zijn gevonden in de regio's Twente/Achterhoek, Heuvelland (beiden bijna 30x de grenswaarde) en zeekleigebied (7x de grenswaarde).

benzo(b)pyreen, pyreen, dibenz(a,h)anthraceen, fluoreen, acenaftaleen en acenaftyleen
Voor de overige PAK van EPA (zie bijlage III.2. voor aanduiding VROM-PAK en EPA-PAK) is geen streef- en grenswaarde opgenomen in de ENW (zie tabel 2.2.), zodat de meetwaarden moeilijk te beoordelen zijn.

Van deze PAK zijn weinig meetwaarden in referentiewateren aanwezig; (een deel van) deze stoffen zijn gemeten door het Zuiveringsschap Drenthe en het Hoogheemraadschap van Uitwaterende Sluizen. De mediane waarden liggen voor al deze stoffen op de toegepaste detectielimieten. Van de meeste stoffen (behalve dibenz(a,h)anthraceen en fluoreen) zijn enkele hoge toetswaarden gevonden in de regio Zeekleigebied. Alleen van acenaftaleen is op één locatie een hoge toetswaarde gevonden in Drenthe.

3.3. Gemeten achtergrondgehalten in waterbodem
De dataset met meetwaarden van zware metalen en PAK (EPA) in waterbodems van referentiewateren is veel groter dan die van oppervlaktewater. De regio's waarvoor data zijn verzameld, zijn daardoor beter gedekt. Niettemin zijn er ook bij deze dataset voor sommige regio's 'witte vlekken'.

3.3.1. Verwerking: methode van toetsing en presentatie
De meetwaarden van waterbodem in referentiewateren zijn gepresenteerd in een vergelijkbare vorm als de waterkwaliteitsgegevens: in tabelvorm de percentielwaarden van de gehele dataset en per fysisch-geografische regio, notch-diagrammen (zie paragraaf 3.2.1.) en (voor metalen) op kaarten met de geografische spreiding.

Een verschil is dat bij de waterbodemgegevens geen sprake is van een serie meetwaarden over een bepaalde periode, maar dat de afzonderlijke meetwaarden gepresenteerd zijn. In overleg met de begeleidingscommissie is besloten in de tabellen en notch-diagrammen ongecorrigeerde gehalten te presenteren. Alleen op de kaarten zijn de voor standaardbodem gecorrigeerde (en dus aan de normen te relateren) gehalten weergegeven. Voor het bepalen van de gecorrigeerde gehalten zijn de metaalgegevens met behulp van Waterbodem-BOOS versie 0.4. (LAWABO) getoetst aan de streef-, grens-, toetsings- en interventiewaarde uit de Evaluatienota Water (Min. V&W, 1993).

Ten behoeve van de presentatie van de metalen op kaart zijn herhalingsmetingen op dezelfde locatie uit de dataset verwijderd. Gekozen is voor de meest recente, danwel de meest complete meting. Ook zijn enkele metingen in hetzelfde water samengevoegd, door het gemiddelde te nemen van de meetwaarden. Op deze manier is het over elkaar heen vallen van meetpunten op de kaarten flink verminderd (hoewel het nog steeds voorkomt als punten dicht bij elkaar liggen). In tabel 3.4. zijn de klassegrenzen en kleurcodering voor de (gecorrigeerde) gehalten in waterbodem weergegeven. Bij het berekenen van de statistische

karakteristieken voor de tabel en de notch-diagrammen zijn wel alle metingen in tijd en ruimte apart meegewogen.

Ook voor de waterbodemgegevens geldt dat waarnemingen beneden de detectielimiet op het niveau van de detectielimiet zijn meegewogen.

Tabel 3.4. Klassegrenzen en kleurcodering voor naar standaardbodem gecorrigeerde gehalten in waterbodem

klasse	ondergrens (exclusief)	bovengrens (inclusief)	kleur
0	--	streefwaarde	blauw
1	streefwaarde	grenswaarde	groen
2	grenswaarde	toetsingswaarde	geel
3	toetsingswaarde	interventiewaarde	oranje
4	interventiewaarde	--	rood

3.3.2. Resultaten zware metalen in waterbodem

De waardenverdeling van zware metalen in waterbodems in referentiegebieden is weergegeven in bijlage III.3.. De bijbehorende notch-diagrammen zijn weergegeven in bijlage IV.3.. Op de kaarten in bijlage VI zijn de voor standaardbodem gecorrigeerde gehalten getoetst aan de normen weergegeven in kaarten.

Hieronder worden de resultaten per metaal besproken. De (ongecorrigeerde) gehalten in de waterbodem worden steeds vergeleken met de landelijk afgeleide achtergrondconcentratie. Deze is in de tabel weergegeven als AC. Deze referentiewaarde geldt wel voor standaardbodemsamenstelling.

cadmium

De mediane meetwaarde van cadmium in de waterbodems van de referentiewateren is een factor 2 lager dan de AC-waarde 0,80 mg/kg. De hoogste (niet voor standaardbodemsamenstelling gecorrigeerde) waarden zijn aangetroffen in de regio's Maasterras en Heuvelland. Uit het notch-diagram blijkt dat deze significant hoger zijn dan de andere regio's. De detectielimieten in de dataset variëren sterk: van 0,01 mg/kg ds tot 1,3 mg/kg ds. Het kaartbeeld (met gecorrigeerde gehalten) laat zien dat slechts enkele locaties in de dataset niet voldoen aan de grenswaarde (2 mg/kg).

kwik

Ook van kwik is de mediane waarde in waterbodems van de referentiewateren veel lager dan de AC-waarde (0,30 mg/kg). Uit het kaartbeeld blijkt dat het overgrote deel van de waarnemingen voldoet aan de streefwaarde (0,5 mg/kg, aangegeven met blauw). Hoge kwikgehalten zijn gemeten in de regio's Veluwe, Laagveen, Rivieren- en Zeekleigebied.

koper

De mediane waarde van koper in de waterbodems van de referentiewateren ligt in alle regio's ruim lager dan de AC-waarde (36 mg/kg). In de fysisch geografische regio's van Laag-Nederland, Maasterras en Heuvelland liggen de (ongecorrigeerde) meetwaarden gemiddeld hoger dan in de overige zandregio's. Uit het kaartbeeld blijkt dat juist op de Veluwe lokaal zeer hoge waarden, boven de interventiewaarde van 190 mg/kg, optreden in de waterbodems van de referentiewateren.

nikkel
Bij nikkel ligt 90% van de (ongecorrigeerde) meetwaarden in de dataset onder de AC-waarde (35 mg/kg). Ook van dit metaal zijn de mediane waarden in Laag-Nederland en Heuvelland hoger dan in de zandregio's.
Uit de kaart blijkt dat hoge waarden (boven de toetsing- en/of interventiewaarde, resp. 45 en 210 mg/kg) voorkomen aan de oostrand van de Veluwe, in de Achterhoek, langs de Maas in Limburg en in het Hollandse Laagveengebied.

lood
Van de gemeten gehalten van lood in waterbodems in de referentiegebieden ligt in bijna alle regio's 90% onder de AC-waarde (85 mg/kg). Op de kaart blijkt dat in de dataset slechts twee punten de grenswaarde van 530 mg/kg overschrijden.

zink
Van de (ongecorrigeerde) meetwaarden van zink is 75% lager dan de AC-waarde (140 mg/kg). Alleen op enkele punten in de Maasregio wordt de grenswaarde (480 mg/kg) overschreden.

chroom
In alle waterbodems in de referentiewateren ligt het chroomgehalte onder de streefwaarde (100 mg/kg = AC-waarde). De mediane waarde ligt zelfs een factor 6 onder de AC-waarde.

arseen
De mediane waarde van arseen in de waterbodems in de referentiewateren ligt ruim boven de AC-waarde (3 mg/kg). De hoogste mediane waarden komen voor in de regio's Kempen Zand, Heuvelland en Rivierengebied. Uit het kaartbeeld blijkt dat de interventiewaarde (55 mg/kg) overschreden wordt op enkele locaties langs de oostkant van de Veluwe.

3.3.3. Resultaten PAK (EPA) in waterbodem
De waardenverdeling van de polycyclische aromatische koolwaterstoffen in waterbodem is weergegeven in bijlage III.4. en bijlage IV.4.. De notch-diagrammen van deze groep leveren over het algemeen weinig informatie op, omdat de mediane waarden voor een belangrijk deel bepaald worden door de variatie in detectielimieten. Van de regio's Heuvelland en Duinen kan in de notches een sterk vertekend beeld ontstaan door het geringe aantal waarnemingen in deze regio's.

De gehalten van de verschillende PAK zijn, ongecorrigeerd voor standaardbodemsamenstelling weergegeven in kaarten. Het toetsen van de individuele PAK aan normen is ook niet mogelijk, aangezien er voor de PAK alleen een somnorm bestaat voor de som van de 10 PAK van VROM. Voor PAK zijn er geen landelijke achtergrondconcentraties afgeleid. Zodoende konden de gevonden (ongecorrigeerde) gehalten in de regio's niet met een landelijke referentie worden vergeleken.

naftaleen
Van naftaleen blijkt de detectielimiet in de dataset zo sterk te variëren, dat zelfs de maximale waarde (7,0 mg/kg ds) een limietwaarde blijkt te zijn. Hierdoor is het onmogelijk om conclusies te verbinden aan de waardenverdeling tussen de regio's. Wel valt op dat de 90-percentielwaarde van (het vluchtige) naftaleen de laagste is van alle 16 onderzochte PAK.

benzo(a)anthraceen
Alleen de maximumwaarden van benzo(a)anthraceen in waterbodems van de referentiewateren liggen boven alle (zeer gespreide) detectielimieten. Enkele hoge waarden (> 1,0 mg/kg ds) zijn gevonden in de regio's Drents Zand, Veluwe, Laagveen- en Zeekleigebied.

benzo(ghi)peryleen
Ook van benzo(ghi)peryleen bevinden alleen de maximumwaarden zich boven de verschillende detectielimieten. Hoge gehalten zijn aangetroffen in waterbodems in de regio's Drents Zand, Veluwe, Laagveen- en Zeekleigebied.

benzo(a)pyreen
Van benzo(a)pyreen liggen ruim 10% van de (ongecorrigeerde) metingen in het Laagveengebied boven 1,0 mg/kg ds. Enkele hoge metingen zijn gevonden in de regio's Drents Zand, Veluwe en Zeekleigebied.

fenantreen
De mediane waarde van fenantreen in de dataset (0,06 mg/kg ds) ligt in de meeste regio's boven de detectielimiet. Enkele hoge metingen (Drents Zand, Veluwe, Laagveen-, Rivieren- en Zeekleigebied) trekken deze mediaan omhoog.

indeno(1,2,3-cd)pyreen
Van indeno(1,2,3-cd)pyreen zijn enkele zeer hoge meetwaarden in de dataset aanwezig in de regio's Veluwe, Laagveen- en Zeekleigebied.

anthraceen
De mediane waarde van anthraceen (0,01 mg/kg) vormt voor de meeste metingen de detectielimiet. Enkele zeer hoge metingen liggen in de regio's Veluwe, Laagveen- en Zeekleigebied.

benzo(k)fluorantheen
Ook de spreiding in meetwaarden van benzo(k)fluorantheen in waterbodems wordt sterk beïnvloed door de variatie in detectielimieten. In referentiewateren in de regio's Veluwe, Laagveengebied en Zeekleigebied zijn enkele hoge gehalten aanwezig.

chryseen
Hoge waarden van chryseen in waterbodem (> 1,0 mg/kg ds) zijn gevonden in enkele wateren in de regio's Drents Zand, Veluwe, Laagveen- en Zeekleigebied.

fluorantheen
In vrijwel alle regio's komt fluorantheen lokaal met hoge gehalten voor. In de regio's Veluwe, Maasterras, Laagveen- en Zeekleigebied ligt de 90-percentielwaarde van de dataset hoger dan 1,0 mg/kg ds. In waterbodems op de Veluwe en in het Laagveengebied zijn zelfs waarden aangetroffen van respectievelijk 20 en 30 mg/kg ds.

benzo(b)pyreen
Vooral in waterbodems in het laagveengebied zijn hoge gehalten van benzo(b)pyreen aanwezig. Enkele hoge waarden zijn aangetroffen in de regio's Drents Zand, Veluwe, Maasterras en Zeekleigebied.

pyreen
Na fluorantheen heeft pyreen in de dataset de hoogste 90-percentielwaarde. Dit wordt vooral bepaald door hoge meetwaarden in de regio Laagveengebied, maar ook in de regio's Drents Zand, Veluwe, Rivieren- en Zeekleigebied komen hoge gehalten voor.

dibenz(a,h)anthraceen en fluoreen
De verdeling van meetwaarden van dibenz(a,h)anthraceen en fluoreen wordt vooral bepaald door de detectielimieten. Enkele hoge waarden zijn aanwezig in de regio's Veluwe en Laagveengebied.

acenaftaleen en acenaftyleen
Van acenaftaleen en acenaftyleen variëren de detectielimieten zo sterk, dat ook de maximumwaarden (respectievelijk 3,0 mg/kg ds en 2,0 mg/kg ds) limietwaarden zijn.

3.4. Conclusies

Uit de bijlagen III.1 en III.3. blijkt dat de mediane waarde van zware metalen en arseen in oppervlaktewater en waterbodem van de referentiewaarde vaak flink kunnen afwijken van de gehanteerde AC-waarde. In water is de mediane toetswaarde voor de totale dataset voor cadmium en kwik lager dan de AC-waarde en zijn de mediane toetswaarden van de overige metalen hoger dan de AC-waarde. In de waterbodems is de mediane meetwaarde voor de gehele dataset voor allen metalen lager dan de AC-waarde en is alleen de mediaan voor arseen hoger dan de AC-waarde. In de tabellen 3.5. en 3.6. zijn de resultaten voor metalen samengevat.

Tabel 3.5. Samenvatting achtergrondgehalten voor metalen in water ten opzichte van de landelijke achtergrondconcentratie. De medianen uit de dataset (op basis van totaalgehalten) zijn steeds vergeleken met de AC.

	Cd	Hg	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	As
Achtergrondconcentratie (µg/l)	0,41	0,06	1,1	4,1	3,1	12	1,6	1,0
Mediaan gehele dataset (µg/l)	0,23	0,04	4,7	7,0	5,0	22	2,2	4,9
Duinen								
Drents Zand								
Twente/ Achterhoek						+/-		
Veluwe		+	+/-			+/-		
Kempen Zand			+/-	+		+/-*		
Maasterras	+/-	+						
Heuvelland	+*		+*			+/-*	+*	
Laagveengebied								+
Rivierengebied								
Zeekleigebied	+/-	+				+/-	+	+/-

* klein aantal waarnemingen
\+ mediaan regio minstens factor 2 hoger dan landelijke mediaan, en/of regio in notch-diagram significant hoger dan andere regio's
+/- mediaan hoger dan landelijke mediaan, maar minder dan een factor 2

Tabel 3.6. Samenvatting achtergrondgehalten voor metalen in waterbodem ten opzichte van de landelijke achtergrondconcentratie. De medianen uit de dataset (op basis van totaalgehalten) zijn steeds vergeleken met de AC.

	Cd	Hg	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	As
Achtergrondconcentratie (mg/kg)	0,80	0,30	36	35	85	140	100	3,0
Mediaan gehele dataset (mg/kg)	0,36	0,10	11	12	18	67	16	8,3
Duinen								
Drents Zand								
Twente/ Achterhoek								
Veluwe								
Kempen Zand								+/-
Maasterras	+				+/-	+		
Heuvelland	+		+	+/-	+	+		+
Laagveengebied			+	+	+/-	+	+	
Rivierengebied			+	+	+/-	+	+	+/-
Zeekleigebied			+	+		+	+	

* klein aantal waarnemingen
\+ mediaan regio minstens factor 2 hoger dan landelijke mediaan, en/of regio in notch-diagram significant hoger dan andere regio's
+/- mediaan hoger dan landelijke mediaan, maar minder dan een factor 2

De verschillen tussen fysisch-geografische regio's zijn over het algemeen niet eenduidig. Uit vergelijking van de mediane waarde van de verschillende regio's blijkt dat in oppervlaktewater in de regio's Veluwe, Kempen Zand en Zeekleigebied veel relatief hoge metaal- (en arseen) toetswaarden gevonden zijn en in Drents Zand en Heuvelland veel relatief hoge PAK-gehalten. In waterbodems zijn de metaalgehalten in de regio's Heuvelland, Maasterras en Rivierengebied relatief hoog en de PAK-gehalten in de regio's Laagveen-, Rivieren- en Zeekleigebied.

Tabel 3.7. Samenvatting achtergrondgehalten voor PAK in waterbodem ten opzichte van de mediaan voor de gehele dataset (op basis van totaalgehalten). De gebruikte afkortingen voor de PAK zijn vermeld in bijlage III.4.

	BGP	BAP	FEN	INP	ANT	BKF	CHR	FLU
Mediaan gehele dataset (mg/kg)	0,08	0,07	0,06	0,07	0,01	0,05	0,08	0,20
Duinen								
Drents Zand								
Twente/ Achterhoek								
Veluwe								
Kempen Zand								
Maasterras			+/-				+	
Heuvelland	+*	+*		+*		+*		
Laagveengebied	+/-	+/-	+/-	+/-	+		+/-	+/-
Rivierengebied	+/-			+/-				+/-
Zeekleigebied	+/-							+/-

* klein aantal waarnemingen
\+ mediaan regio minstens factor 2 hoger dan landelijke mediaan, en/of regio in notch-diagram significant hoger dan andere regio's
+/- mediaan hoger dan landelijke mediaan, maar minder dan een factor 2

Van vrijwel alle stoffen zijn enkele zeer hoge metingen in de dataset aanwezig. Zeer hoge metaaltoetswaarden in oppervlaktewater zijn lokaal vooral aangetroffen in de regio's Veluwe, Maasterras, Laagveen- en Rivierengebied. In waterbodem zijn hoge uitschieters in metaalgehalte vooral aangetroffen in de regio's Drents Zand en Kempen Zand. De maxima voor PAK-gehalten in water zijn gevonden in de regio's Drents Zand, Twente-Achterhoek en Heuvelland. Voor PAK in waterbodem waren deze uitschieters vooral te vinden in de regio's Laagveengebied en Zeekleigebied. Er is geen duidelijke relatie met het voorkomen van uitschieters in de dataset en de manier waarop de gegevens zijn verzameld.

4. BIOBESCHIKBAARHEID

Het eventuele effect van een verhoogd gehalte van de in dit rapport behandelde probleemstoffen is sterk afhankelijk van de biobeschikbaarheid van de stof. Deze wordt beïnvloed door de eigenschappen van deze stoffen zelf en de milieuomstandigheden. De opname van toxische stoffen door organismen hangt, naast de beschikbaarheid, af van de manier waarop een organisme wordt blootgesteld (paragraaf 4.1). Bij de normstelling is in enige mate rekening gehouden met factoren die de beschikbaarheid beïnvloeden (paragraaf 4.2.). Er zijn diverse technieken waarmee de biobeschikbaarheid van een stof kan worden bepaald of benaderd (paragraaf 4.3.).

4.1. Theorie en achtergronden

4.1.1. Inleiding

Van nature voorkomende stoffen zoals zware metalen en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) kunnen onder bepaalde omstandigheden toxische effecten bij planten en dieren veroorzaken. De grootte van het effect is, volgens de wet van Haber, het product van de dosis en de blootstellingsduur. De aanwezigheid van deze stoffen in aquatische systemen (uitgedrukt in een totaal-concentratie) laat zich echter niet in een directe één op één relatie vertalen naar hetgeen daadwerkelijk door een organismen wordt opgenomen. Slechts een deel van de totale concentratie is beschikbaar voor opname en daarmee bepalend voor eventuele toxische effecten in organismen.

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de methodieken die voorhanden zijn om de aanwezigheid en biobeschikbaarheid van de bovengenoemde stofgroepen in relatie tot achtergrondgehalten te bepalen. Het doel is om aan te geven welke methode(n) in de praktijk op dit moment het meest geschikt zijn om de biobeschikbaarheid van de geselecteerde stoffen (zware metalen en PAK) te bepalen op het niveau van achtergrondgehalten. Een dergelijke methodiek dient een hulpmiddel voor de waterbeheerder te zijn bij het locatiespecifiek beoordelen van de water- of waterbodemkwaliteit, bijvoorbeeld als aanvulling op de generieke normstelling in speciale omstandigheden of specifieke gebieden.

4.1.2. Biobeschikbaarheid

Stoffen in aquatische systemen zijn slechts ten dele beschikbaar voor opname door organismen. De hoeveelheid die beschikbaar is voor opname is bepalend voor de effecten op het functioneren van een organisme en uiteindelijk op het functioneren van het aquatische ecosysteem. Biobeschikbaarheid kan volgens Van Straalen en Verkleij (1993) als volgt worden gedefinieerd:

"De biologisch beschikbare fractie (of biobeschikbaarheid) is het opnamerelevante deel van de totale hoeveelheid stof in het systeem".

De biologisch beschikbare fractie van stoffen is afhankelijk van een groot aantal factoren, die in 3 belangrijke groepen zijn onder te verdelen:
- stofeigenschappen;
- milieuomstandigheden;
- opnamemechanisme van organismen.

Stofeigenschappen die de biobeschikbaarheid sterk kunnen bepalen zijn bijvoorbeeld elektrische lading en valentie, hydrofobiciteit, adsorberend vermogen en oplosbaarheid. Deze eigenschappen zijn met name voor zware metalen mede bepalend voor de verschijningsvorm en daarmee voor de beschikbaarheid (zie hieronder). In dit hoofdstuk worden de stofeigenschappen, vanwege de grote verschillen, voor zware metalen en PAK afzonderlijk besproken.

Belangrijke milieufactoren in het aquatisch systeem die eveneens van invloed zijn op de verschijningsvorm van een stof zijn: de redoxpotentiaal, de zuurgraad en de hoeveelheid

organische stof. Ook organismen kunnen door hun leefwijze en gedrag de biobeschikbaarheid van stoffen beïnvloeden.

De hierboven genoemde factoren kunnen er toe leiden dat lokaal grote verschillen in de biobeschikbaarheid van een stof kunnen zijn. Ecotoxicologische risicobeoordeling gebaseerd op de totaalgehalten van de stof(fen) kan derhalve leiden tot een grote misschatting van de toxische effecten.

4.1.3. Stofeigenschappen en milieuomstandigheden

metalen
De verdeling van metaalionen over de verschillende verschijningsvormen, de speciatie, in het milieu is extreem complex en wordt bepaald door een reeks van reacties waaronder complexatie aan organische en anorganische liganden, ionuitwisseling, adsorptie en desorptie processen, precipitatie en oplossen van vaste stoffen (solids) en zuur-base evenwichten. De speciatie van het metaal is belangrijk voor de bepaling van het algemeen biologische en fysisch-chemisch gedrag van metaalionen. Het beïnvloedt op haar beurt de biobeschikbaarheid van metalen voor planten en dieren en het toxisch gevaar van potentieel toxische metalen. In het algemeen wordt aangenomen dat de biobeschikbare fractie van metalen alleen de werkelijk opgeloste fractie in het water is, dat wil zeggen de vrije-ionaire metaalvormen en de uitwisselbare ionen van de anorganische en kleine organische complexen. Het is nog onduidelijk in hoeverre ionogene metaalvormen (bijvoorbeeld $CuOH^+$) eveneens opneembaar zijn.

De vorming van metaalcomplexen en -colloïden en de sorptie aan grotere deeltjes wordt beïnvloed door de omgeving, waarbij de pH, de redoxpotentiaal, het chloridegehalte en het sulfidegehalte de meest bepalende factoren zijn. Een overzicht van mogelijke verschijningsvormen, gerangschikt naar deeltjesgrootte, is gegeven in afbeelding 4.1.

Het onderscheid tussen de opgeloste en particulaire fractie is veelal niet eenduidig. In de praktijk hanteert men een operationele scheiding van 0,45 µm. Complexvormers kleiner dan 0,45 µm worden hierbij aangeduid als ligand. Deze kunnen zowel anorganisch als organisch van aard zijn. Anorganische liganden zijn bijvoorbeeld carbonaten, fosfaten en sulfaten. Organische liganden kunnen worden gegroepeerd in drie hoofdklasses:
- organische substanties van bekende moleculaire structuren en chemische eigenschappen, zoals alifatische zuren, polysaccharides, aminozuren en polyfenolen;
- xenobiotische organische chemicaliën afkomstig van humane, agrarische, industriële en stedelijke activiteiten;
- humus substanties.

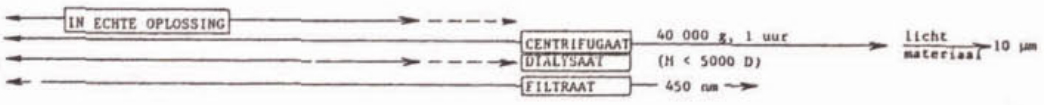
De laatste groep vertegenwoordigt de grootste fractie van natuurlijk organisch stof in stromen, rivieren, wetlands, meren, zeeën en grondwaters; namelijk 40% tot 60% van het opgelost organisch koolstof (Senesi, 1992).

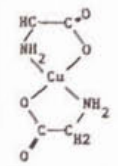
Anorganische liganden en hun interacties met metalen zijn relatief eenvoudig analytisch te karakteriseren. De bepaling van organische liganden is daarentegen veel bewerkelijker waarbij slechts ten dele inzicht in de interactie met het metaal kan worden verkregen.

De totale hoeveelheid metalen die aan partikels en liganden kan worden gebonden, wordt de complexerende capaciteit genoemd (Neubecker & Allen, 1983). Voor de adsorptie van metalen aan partikels is de aard en de grootte van de deeltjes van belang. In het algemeen neemt de concentratie af met toenemende korrelgrootte (van silt naar zanddeeltjes). Dit hangt mede samen met het feit dat kleine deeltjes (kleimineralen, organisch stof en Fe/Mn-oxiden) een relatief groot specifiek oppervlak hebben. Door verschillen in affiniteit van metalen voor sorptie aan organisch materiaal, kleimineralen en silicaten (kwarts) zijn metalen echter niet homogeen verdeeld over de verschillende korrelgrootte-fracties. De complexerende capaciteit van liganden is sterk afhankelijk van de aard van de liganden en

het metaal in kwestie. Door de grote variatie in de moleculaire structuur van het organische materiaal (liganden) varieert ook de hoeveelheid opgelost organisch-gebonden metaal sterk (Senesi, 1992).

Afbeelding 4.1. Onderverdeling van deeltjesgrootte van verschijningsvormen van metalen (overgenomen uit del Castilho et al., 1984) (NB: M = metaalatoom)



vrije metaal-ionen	anorganische ionparen: anorganische complexen	metaal aan organische complexen, chelaten	metaal aan hoog M.W. org. mat.	metaal aan hoog gedispergeerde colloïden	metaal aan colloïden	neerslagen, organische vlokken en brokstukken van cellen	grote deeltjes
Diameter: 1 nm			10 nm		100 nm	1000 nm (1 µm)	
Voorbeelden:							
$Cu(H_2O)^{2+}$ $Fe(H_2O)^{3+}$ $Pb(H_2O)^{2+}$	$Cu(OH)^{2+}$ $Pb(CO_3)_2^{2-}$ $CuCO_3$ AgSH $CdCl^+$ $Ag_2S_3H_2^{2-}$	MeSr O Me-O-C-R 	Me-vetten Me-humaat polymeren Me-polysaccharieden	FeOH $Fe(OH)_3$ M_a(IV)oxiden Ag_2S	$Me(OH)_y$ $MeCO_3$,MeS aan klei, FeOOH of		

In het sediment komen metalen voor in de vaste fase en in het interstitiële water (poriewater). De redoxpotentiaal en zuurgraad zijn in die omgeving de voornaamste sturende factoren voor de verschijningsvorm. Veranderingen in pH en redoxpotentiaal wijzigen de biobeschikbaarheid van metalen in het sediment.

Afhankelijk van het metaal kan dit mobilisatie of immobilisatie tot gevolg hebben. Zo kan oxidatie in het sediment leiden tot transformatie van metaalsulfides. Direct heeft dit tot gevolg dat metalen in oplossing komen. Indirect leidt oxidatie tot verzuring van het sediment, hetgeen voor metalen, zoals kwik, zink, cadmium en koper, tot mobilisatie kan leiden. Anionen zoals arseniet en seleniet daarentegen gaan in oplossing bij neutrale tot alkalische pH-condities (Förstner, 1993).

Uit het bovenstaande blijkt dat de speciatie van metalen in water en waterbodem een complex geheel is dat afhankelijk is van veel factoren, die vaak moeilijk te meten zijn. Een

exacte voorspelling van de speciatie en daarmee de biobeschikbaarheid is derhalve niet mogelijk.

organische microverontreinigingen
Voor hydrofobe, organische microverontreinigingen zoals PAK is sorptie aan het sediment de belangrijkste determinant voor de biobeschikbaarheid.

Aangezien opname vanuit het (interstitiële) water als de belangrijkste blootstellingsroute kan worden beschouwd, wordt de biobeschikbaarheid gecontroleerd door factoren die de sorptie beïnvloeden. Deze factoren zijn: organisch koolstofgehalte, hydrofobiciteit, deeltjesgrootte, organisch stof compositie, aging, klei-gehalte en aanwezigheid van olie en metalen. Daarnaast kan ook het gedrag van dieren van invloed zijn op de biobeschikbaarheid (Belfroid et al., 1996).

De hydrofobiciteit van een stof wordt meestal weergegeven met de logaritme van de octanol/water verdelingscoëfficiënt (log K_{ow}), hetgeen de verdeling van een stof aangeeft in aanwezigheid van twee fasen: een apolaire fase (octanol) en een polaire (water). De coëfficiënt is hoger naarmate een stof apolairder of hydrofober is. In het algemeen wordt alleen de opgeloste fractie van organische microverontreinigingen in de waterfase van de waterkolom en waterbodem beschouwd als de biobeschikbare fractie. Voor extreem hydrofobe stoffen (log K_{ow} > 6-7), speelt daarnaast orale opname van sedimentdeeltjes een rol (Belfroid et al., 1996). De log K_{ow} van PAK ligt tussen 3,3 en 6,7 (Belfroid et al., 1996), zodat de biobeschikbaarheid van PAK vooral door de opgeloste concentratie in de waterfase wordt bepaald.

Uit verschillende studies blijkt een duidelijke negatieve correlatie van de biobeschikbaarheid met de hoeveelheid organische koolstof in het sediment (Belfroid et al., 1996). Dit betekent dat de opname van organische microverontreinigingen in organismen afneemt met toenemende organisch-stofgehalten van het sediment. Landrum et al. (1991) stelden voor de kreeftachtige *Diporeia spp.* vast dat dit verband lineair is.

De hydrofobiciteit van de stof is in het algemeen sterk van invloed op de opname in organismen. Uit verschillende studies blijkt dat in (interstitieel) water de bioaccumulatie lineair toeneemt met de hydrofobiciteit (log K_{ow}) van de stof (Connell en Markwell, 1990). De relatie voor opname uit sediment is daarentegen minder duidelijk. Bioaccumulatie in de aanwezigheid van sediment kan beschouwd worden als een competitieproces tussen sediment en organisme.

De verhouding tussen de concentratie in het dier en het sediment (BSAF) laten een non-lineair verloop zien met een optimum rond een logK_{ow} van 6 (Landrum et al., 1991). Dit hangt mogelijk samen met het feit dat zwak hydrofobe stoffen minder vast gebonden zijn aan sediment en derhalve beter beschikbaar voor opname. Deze stoffen worden echter vanwege hun lage hydrofobiciteit ook weer snel uitgescheiden, hetgeen resulteert in lage bioaccumulatiefactoren voor sediment.

Stoffen met een sterke hydrofobiciteit desorberen langzaam van sediment en zijn daardoor weinig beschikbaar voor opname, hetgeen ook resulteert in lage bioaccumulatiefactoren voor sediment. Belfroid et al. (1996) concluderen dat voor de meeste gevallen de bioaccumulatie in sedimentlevende dieren onafhankelijk is van de hydrofobiciteit.

Aan kleinere deeltjes zijn veelal grotere hoeveelheden geadsorbeerd dan aan grotere deeltjes. Dit kan enerzijds het gevolg zijn van het relatief grote oppervlak van kleine deeltjes ten opzichte van grote deeltjes. Anderzijds kan de verhoogde sorptie ook verklaard worden met het feit dat kleine deeltjes meer organisch stof bevatten (Belfroid et al., 1996). In ieder geval bepaalt de grootte van de deeltjes in sterke mate de concentratie in het interstitieel water. De invloed van deeltjesgrootte blijft echter zeer lastig, zeker wanneer in ogenschouw wordt genomen dat bodemorganismen zich over het algemeen selectief voeden met kleine

deeltjes. Daarbij komt dat sorptie aan organisch stof ook sterk afhankelijk is van de samenstelling hiervan, hetgeen een orde factor kan schelen. Daarnaast kan ook door aanwezigheid van kleideeltjes en olie de concentratie in de waterfase (negatief) worden beïnvloed (Belfroid et al., 1996).

Een andere, niet onbelangrijke, factor is de tijdsduur dat de contaminant in het sediment aanwezig is. Gebleken is dat de biobeschikbare fractie afneemt naarmate de stoffen langer in het sediment aanwezig zijn (Alexander, 1995, Ten Hulscher en Heuvel, 1994, Ten Hulscher et al., 1995, Pignatello en Xing, 1995). Met het toenemen van de contactduur tussen sediment en de hydrofobe stof wordt de hydrofobe stof dieper in de matrix van het vaste materiaal gebonden, waardoor een geringere hoeveelheid relatief snel kan desorberen dan op grond van de totale concentratie verwacht zou worden. Wanneer stoffen dus lange tijd in contact zijn geweest met het sediment, is de direct uitwisselbare fractie kleiner dan wanneer stoffen slechts korte tijd in contact zijn geweest met het sediment. Deze verschillen in de biobeschikbare fracties kunnen oplopen tot een factor 100 (Ten Hulscher et al., 1995).

Ook voor metalen zijn er aanwijzingen dat langdurige aanwezigheid leidt tot een verlaging van de biobeschikbaarheid. Geadsorbeerde metalen dringen steeds verder door in de sedimentmatrix en desorberen daardoor langzamer dan de metalen die meer oppervlakkig *geadsorbeerd zijn.*

4.1.4. Opnamemechanismen

Bij de inschatting van de betekenis van een gehalte in watersystemen voor organismen is inzicht in de opnameroutes van deze stoffen van belang.
De belangrijkste opnameroutes voor stoffen in organismen zijn:
- opname via het water;
- opname via het voedsel;
- opname via sediment.

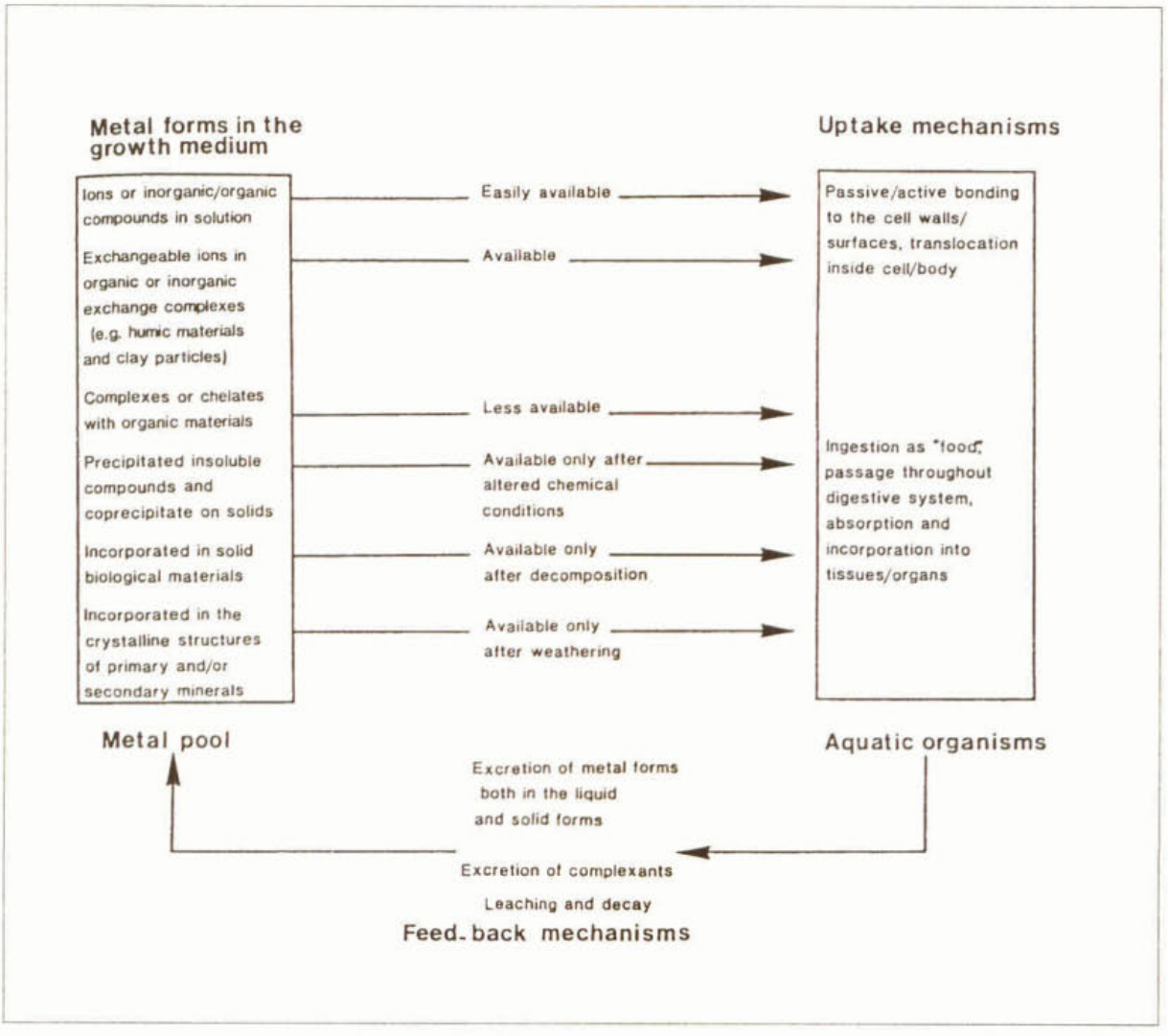
Het relatieve belang van elk van deze routes voor de totale opname van een stof hangt in het algemeen samen met specifieke factoren van de stof, de omgeving en de betrokken soort. Sommige metalen zijn essentieel voor organismen. Voor deze gehalten kunnen *organismen specifieke opnamemechanismen hebben of juist* mechanismen waardoor ze metalen actief kunnen uitscheiden.

opname vanuit waterfase

De opname van **metalen** door aquatische organismen uit water geschiedt meestal via permeabele oppervlakken zoals de kieuwen, het maagdarmstelsel en de huid. Er zijn meerdere mogelijke transportmechanismen beschreven met als gemeenschappelijk kenmerk dat de opname in zekere mate actief is en derhalve energie kost.

Mogelijke mechanismen voor opname staan in afbeelding 4.2., waarvan het zogenaamde 'carrier-mediated' transportproces als belangrijkste wordt beschouwd. De fysiologische conditie en de grootte van het organisme zijn mede van invloed op de opname.

Afbeelding 4.2. Opnamemechanismen van metalen door organismen



De opname van **organische verontreinigingen** uit water is een proces van passieve diffusie door de semi-permeabele membranen, die het organisme van zijn omgeving scheiden. Dit proces treedt op bij een concentratiegradiënt van de stof tussen de omgeving en het organisme en verbruikt geen energie (Belfroid et al., 1996). Boven een bepaalde diameter (0,95 nm en lengte: 5,4 nm) kunnen stoffen door sterische belemmeringen de membraan moeilijk of niet meer passeren (Opperhuizen, 1993), hetgeen min of meer overeenkomt met een log K_{ow} van 6. Andere factoren die de opname bepalen zijn de temperatuur, het vetgehalte van het organisme en de grootte van het organisme (Belfroid et al., 1996). Voor evertebraten wordt opname via voedsel voor organische verontreinigingen als belangrijkste opnameroute beschouwd (Spacie en Hamelink, 1985).

opname uit voedsel

Voor metalen hangt de opname vanuit het voedsel samen met een groot aantal stof- en soortspecifieke eigenschappen en is derhalve moeilijk te kwantificeren. In het algemeen kan echter gesteld worden dat de opname via het voedsel veelal van ondergeschikt belang is ten opzichte van de directe opname via het water.

De opname van organische stoffen in voedsel vindt waarschijnlijk in het maag-darmkanaal plaats via passieve diffusie. Door transport en herverdeling in het organisme blijft de concentratiegradiënt in het maag-darmkanaal aanwezig, zodat het weefsel van het organisme een hogere concentratie kan aannemen dan in het voedsel aanwezig is (= biomag-

nificatie). Accumulatie uit het voedsel treedt echter alleen op wanneer de opname-efficiëntie de eliminatiesnelheid van de betreffende stoffen in het organisme overtreft. De eliminatiesnelheid wordt in sterke mate bepaald door de biotransformatie en is daarmee ook een belangrijke determinant voor de uiteindelijke interne concentratie. Voor een groot aantal aquatische vertebraten en evertebraten staat reeds vast dat ze in staat zijn PAK te biotransformeren (James, 1989; Livingstone et al., 1989; Stegeman & Lech, 1991; Peakall, 1992; Van Straalen, 1994; Bucheli & Font, 1995). De mate waarin biotransformatie van invloed is op de *bioaccumulatie is afhankelijk van de stofeigenschap en de biotransformatiecapaciteit* van het dier en kan derhalve niet in brede zin worden voorspeld (Belfroid et al., 1996).

Biomagnificatie vindt, zo wordt nu aangenomen, alleen plaats bij extreem hydrofobe stoffen (log K_{ow} > 7), welke niet of nauwelijks worden gebiotransformeerd, zoals PCB's en PCDD's, of bij extreem hoge concentraties van stoffen aan de voedseldeeltjes (Opperhuizen, 1993).

Tot slot zij vermeld dat het gedrag van dieren de blootstelling aan contaminanten kan beïnvloeden. Zo kan bioturbatie door bentische organismen in het algemeen de biobeschikbaarheid aanzienlijk verhogen. Wat ook gerealiseerd moeten worden is het feit dat organismen, waaronder kreeftachtigen en wormen een hoogverontreinigd sediment kunnen ontwijken. Dit is onder meer door Landrum et al. (1991) en Kukkonen & Landrum (1994) voor PAK aangetoond.

4.1.5. Verschillen tussen zware metalen en PAK

De hierboven beschreven achtergronden van de biobeschikbaarheid vertonen duidelijke verschillen tussen zware metalen en organische stoffen zoals PAK. Tabel 4.1. geeft een samenvatting van de hoofdpunten.

Tabel 4.1. Verschillen tussen metalen en PAK met betrekking tot stofeigenschappen, milieuomstandigheden en organismen

	zware metalen	PAK
stofeigenschappen:		
- verschijningsvormen	ionair, gecomplexeerd, geadsorbeerd	opgelost, geadsorbeerd
- factoren	valentie, oplosbaarheid	hydrofobiteit
milieuomstandigheden:		
- *biobeschikbare fractie*	*ionair (+ labiel gebonden)*	*water opgeloste fractie*
- factoren	pH, redox, sulfide, chloride, complexerend vermogen	organisch stofgehalte, particulair materiaal, afbreekbaarheid
organismen:		
- opnameroute	bioconcentratie uit water via permeabele membranen	bioconcentratie uit water, biomagnificatie (bij hoge K_{ow})
- opnameproces	actief, carrier-mediated	passief, diffusie
- eigenschappen	fysiologische conditie, gedrag ontwikkelingsstadium, grootte	vetgehalte, grootte, gedrag

4.2. Implementatie van biobeschikbaarheid in de normstelling

Het huidige stelsel van normen in de vorm van grenswaarden is onder andere gebaseerd op toxiciteitsgegevens van stoffen. Met behulp van een statistische extrapolatiemethode wordt een concentratieniveau afgeleid waarboven het potentiële risico op effect voor alle aanwezige soorten ontoelaatbaar is. Dit is het maximaal toelaatbare risiconiveau (MTR). De basis van deze toxiciteitsgegevens ligt in laboratorium toxiciteitstoetsen waarin organismen aan een stof worden blootgesteld onder geconditioneerde omstandigheden en gedurende een beperkte tijdsduur. Bij watertoetsen komt de biologisch beschikbare concentratie van de stof dan overeen met de (nominale) totaalconcentratie van een stof in het testsysteem.

De vertaling van NOEC's (No-Observed-Effect Concentration) uit dergelijke experimenten naar de Maximaal Toelaatbare Risiconiveaus in oppervlaktewater houdt geen rekening met een eventueel geringere biobeschikbare fractie van stoffen in het veld. In de praktijk kan de totaalconcentratie waarbij een ontoelaatbaar effect optreedt dus hoger liggen dan het afgeleide MTR. Voor de vertaling van de MTR's naar de normen voor water is alleen rekening gehouden met de binding van stoffen aan zwevende stof.

Bij de afleiding van normen voor waterbodem (de zogenaamde intercompartimentale afstemming) zijn toxiciteitsgevens van waterorganismen omgerekend naar concentraties van stoffen in het sediment. Aan deze berekening ligt het evenwichtspartitietheorie (EPT) ten grondslag (Bruin et al., 1993). Dit concept is gebaseerd op de aanname dat de concentratie van een stof in een organisme dat in evenwicht is met de concentratie in sediment en (porie)water. In dit geval is de blootstelling van een organisme onafhankelijk van de blootstellingsroute en kan derhalve goed worden beschreven met de concentratie van de stof in het (porie)water (Gezondheidsraad, 1995). Een schatting van de interne dosis kan worden gebaseerd op de log K_{ow}. Dit is mogelijk omdat de hoeveelheid hydrofobe organische verontreiniging, die gebonden is aan het organisch stof sterk afhankelijk is van de hydrofobiciteit (Belfroid et al., 1996).

Lokale verschillen in biobeschikbaarheid van een stof leiden tot verschillen in opname van stoffen en daardoor tot verschillen in toxische effecten. Bij de landelijk geldende (generieke) normen wordt alleen voor sediment en bodem gecorrigeerd voor lokale verschillen op basis van het percentage organisch materiaal en lutum (Min. V&W, 1993).

Hoewel de validiteit en de bruikbaarheid van de evenwichtspartitie theorie door verschillende studies wordt ondersteund (Swartz et al., 1990; Van Gestel & Ma, 1988, 1990), zijn er nog steeds een aantal tekortkomingen die gemakkelijk kunnen leiden tot een over- of onderschatting van de actuele ecotoxicologische risico's. Een van de belangrijkste tekortkomingen is het feit dat in de praktijk door verschillende processen, zoals biotransformatie, bioturbatie en aging (zie boven) een evenwichtsituatie bijna nooit zal optreden. In het algemeen kan dus worden geconcludeerd dat de EPT niet altijd bevredigend is voor het vaststellen van de biobeschikbaarheid van de contaminant en daarmee alleen bruikbaar is voor het bepalen van het potentiële risico. Bodemtype-correcties, die op dit moment plaatsvinden, lijken derhalve niet afdoende voor de beoordeling van de ecotoxicologische risico's. Het bepalen van de locatiespecifieke biobeschikbaarheid, kan enkel via bioaccumulatietesten (De Knecht & Scholten, 1997).

De natuurlijke of antropogene herkomst van een stof laat zich slechts gedeeltelijk vertalen in een lage of hoge biobeschikbaarheid van de stof. Het is aannemelijk dat stoffen die gebonden zijn in het kristalrooster van mineralen en slechts na langdurige uitloging vrijkomen in het milieu minder biobeschikbaar zijn dan stoffen die direct in opgeloste vorm op het oppervlaktewater geloosd worden. Tussen deze twee uitersten is er een ruime schakering van bindingsvormen die verschillen in de mate van beschikbaarheid ten aanzien van biota. Hierbij is het niet meer mogelijk de herkomst van een stof te traceren. Daar komt nog bij dat ook ten aanzien van de milieuomstandigheden, die de verschijningsvorm en

biobeschikbaarheid bepalen, het onderscheid tussen antropogeen en niet-antropogeen in veel gevallen niet meer te maken is.

Ten aanzien van de plaats van natuurlijke achtergrondgehalten in de generieke normstelling is recent een methode beschreven die op basis van de risico-filosofie daar rekening mee houdt (Peijnenburg et al., 1996). Voor zover bekend is deze methode nog niet officieel geïmplementeerd in de normstelling. Bij deze benadering is rekening gehouden met een biobeschikbaar en een niet beschikbaar deel van de achtergrondconcentratie.

4.3. Bepalen van de biobeschikbare fractie van stoffen

De methoden om stofgehalten en de biobeschikbare fractie daarvan in watersystemen te bepalen zijn te groeperen in:
- analytische technieken;
- biomimetische technieken;
- biologische technieken.

4.3.1. Beschrijving van technieken voor het bepalen van de biobeschikbare fractie

Analytische technieken voor het schatten van de biobeschikbare fractie bestaan uit een combinatie van fysische en chemische methoden. De gedachte achter de toepassing van fysische extractie of fractionering van watermonsters is dat de biobeschikbaarheid van stoffen in het algemeen geassocieerd is met de kleinste fractie. Door gehalten zowel in afzonderlijke fracties als in het totaalmonster te bepalen, biedt dit potenties om de biobeschikbare fractie te bepalen. De scheiding kan naar grootte of naar massa plaatsvinden. Door middel van vergelijkend onderzoek met bioassays (experimenten waarmee de toxiciteit van een monster kan worden bepaald) of bioaccumulatietest kan vervolgens worden vastgesteld welke fractie het best met de toxiciteit correleert.

Biomimetische technieken zijn ontworpen om de (passieve) opname van stoffen door biota te imiteren. Deze technieken dienen derhalve een weerspiegeling te geven van de interne stofconcentratie in organismen (Van Loon en Hermens, 1995). Voor het toepassen van biomimetische technieken is calibratie met bioaccumulatietesten onontbeerlijk.

Bepalingen met behulp van biologische technieken geven direct de biologisch beschikbare fractie weer. Biologische technieken zijn onder te verdelen in bioaccumulatietesten en bioassays.

In bijlage VII worden de beschikbare technieken uitgebreider besproken.

4.3.2. Evaluatie van beschikbare technieken

De analytische, biomimetische en biologische methoden voor het vaststellen van de biologische beschikbare concentraties van stoffen in de omgeving hebben ieder hun eigen voor- en nadelen (zie tabel 4.2.). Over het algemeen kan gesteld worden dat geen van de methoden volledig uitsluitsel kan geven over de werkelijk biobeschikbare fractie.

Bij de analytisch/chemische benadering is het probleem dat door de complexiteit van de speciatie niet alle fracties apart zijn te bepalen. Op dit moment is er voor een aantal stoffen, met name zware metalen, een redelijk inzicht in de meest sturende factoren. In combinatie met de verschillende speciatieschema's is daarvoor derhalve wel een redelijke schatting van de biobeschikbare fractie te geven.

Indien mag worden aangenomen dat de vrije-ionaire vorm of de opgeloste fractie de enige biobeschikbare fractie is die, voornamelijk passief, wordt opgenomen dan zijn de biomimetische methoden (dialysemembranen en sommige extractiemethoden) in de praktijk goed bruikbaar. De methoden zijn echter nog niet of momenteel niet meer operationeel. Een nadeel is vooralsnog de tijdsduur die nodig is voordat het sorbens in evenwicht is met de

omgeving. Doordat de actieve opname niet wordt meegewogen, kan deze methode tot onderschatting van de biobeschikbare fractie leiden. Kalibratie met bioaccumulatietesten is derhalve noodzakelijk.

Voor het vaststellen van de biobeschikbare fractie lijken bioaccumulatietoetsen op voorhand geschikt. Hiervoor dienen echter wel de bioconcentratiefactoren van deze stoffen bekend te zijn, waarbij met de verschillende opnameroutes rekening wordt gehouden. Het is twijfelachtig of deze testen geschikt zijn voor stoffen die door organismen worden gereguleerd of getransformeerd. In het laatste geval kan dit probleem mogelijk worden ondervangen door diersoorten te selecteren die een lage biotransformatiecapaciteit bezitten. Vooralsnog is op basis van de interne concentraties en de totale concentraties in de omgeving, het al dan niet verhoogd zijn van de biobeschikbaarheid redelijk te schatten, maar niet exact te bepalen.

Bioassays lijken op dit moment de meest geschikte methoden om de ecotoxicologische risico's van een verhoogd gehalte locatiespecifiek te beoordelen. Op het niveau van achtergrondgehalten zijn de meeste voor dergelijke toetsen gebruikte organismen vermoedelijk te ongevoelig om een effect waar te nemen. Problemen kunnen zich ook voordoen met betrekking tot interferentie van verschillende (a)biotische factoren en het vinden van een geschikt referentiegebied.

Tabel 4.2. Samenvatting van voor- en nadelen van methoden voor de bepaling van biobeschikbare fractie van achtergrondgehalten

	voordelen	nadelen
1. analytische methoden	- nauwkeurige analyses - goed definieerbare en reproduceerbare stappen - operationele technieken: door veel laboratoria uit te voeren	- relatie fracties met biobeschikbare fractie onzeker - momentopname - veldomstandigheden slechts ten dele betrokken - calibratie met biologische technieken noodzakelijk - met name ion-selectieve elektroden te ongevoelig voor veldsituatie
2. biomimetische methoden	- tijdgeïntegreerde opname - mogelijkheid van simulatie bioconcentratie - ionaire fractie goed te bepalen door kleine poriegrootte - goede correlatie voor metalen (behalve essentiële metalen) - op termijn geschikt alternatief	- relatie met biobeschikbare fractie onzeker voor essentiële metalen - calibratie met bioaccumultietesten noodzakelijk - experimentele fase, niet operationeel - praktische uitvoeringsproblemen (aangroei membranen) - SPMD komt te langzaam in evenwicht met omgeving
3. biologische methoden	- inherent geschikte bepaling voor biobeschikbaarheid - deels operationeel, deels experimenteel	- kalibratie nodig (relatief of absoluut)
bioaccumulatietesten		- speciale methoden nodig voor weefselconcentraties in kleine organismen - moeilijk toepasbaar voor essentiële metalen en stoffen die gebiotransformeerd kunnen worden
actief in veld	- realistische veldomstandigheden - goed te standaardiseren	- kweek van organismen nodig, beperkt aantal soorten of schone referentielocatie met voldoende, uniforme organismen - organismen onder stress door manipulaties
actief in lab	- geconditioneerde omstandigheden - goed te standaardiseren	- kweek van organismen nodig, beperkt aantal soorten of schone referentielocatie met voldoende, uniforme organismen - organismen onder stress door manipulaties
passief in veld	- actuele blootstelling/realistische omstandigheden - veel soorten beschikbaar, niet beperkt tot kweekbare - geen stressvolle activiteiten	- onbekende factoren - onzekerheid over blootstellingsduur - bij voorkeur relatief immobiele soorten
bioassays	- snelle, indicatieve screeningsmethoden	- onduidelijke relatie door aanwezigheid veel stoffen - geen absolute calibratie mogelijk - vaak ongevoelig in lage concentratiegebieden - beperkt aantal kweekbare soorten

5. CASE-STUDIE EN STAPPENPLAN

In een gebied in Oostelijk Gelderland bleken de grenswaarden niet te worden gehaald, terwijl er geen sprake leek te zijn van antropogene emissies. Daarom is onderzoek gedaan naar de herkomst van de verhoogde gehalten van zink en nikkel. Tevens is de biobeschikbaarheid van de probleemstoffen voor die regio onderzocht (paragraaf 5.1). Naar aanleiding van de case-studie is een algemeen stappenplan opgesteld welke als leidraad kan dienen om dergelijke probleemgebieden te onderzoeken (paragraaf 5.2). Dit stappenplan biedt tevens een handreiking om uit te zoeken hoe met dergelijke gebieden kan worden omgegaan. Criteria om tot een besluit te komen moeten door beleidsmakers nader worden afgebakend.

5.1. Case-studie Oostelijk Gelderland

In het studiegebied in Oostelijk Gelderland is sprake van verhoogde zink- en nikkelgehalten in het water van een aantal beken. De vragen die in deze case centraal staan zijn:

- in hoeverre zijn de verhoogde zink- en nikkelgehalten in het studiegebied van natuurlijke herkomst en
- hoe groot is de biobeschikbaarheid van beide metalen voor waterorganismen.

Voor het beantwoorden van de eerste vraag is in het watersysteem van het probleemgebied gezocht naar bronnen van zink en nikkel en is getracht deze in een stofbalans te kwantificeren. Voor het beantwoorden van de tweede vraag is de macrofauna in enkele beeklopen in het probleemgebied en in een referentielocatie bemonsterd. De zink- en nikkelgehalten in de organismen, de waterbodem en het poriewater zijn daarbij bepaald.

Voor dit onderzoek is gewerkt aan de hand van een stappenplan:

- afbakening probleemgebied;
- globale systeemanalyse probleemgebied;
- kwantificering van water- en stofstromen;
- nadere analyse van bronnen en hypothese;
- biobeschikbaarheid van de probleemstoffen voor de aanwezige organismen.

Aan de hand van de eerste vier stappen kon de oorzaak van de verhoogde gehalten in het probleemgebied worden achterhaald. De case is uitgebreider en per stap uitgewerkt in bijlage VIII.

In de geologische ondergrond van het studiegebied zijn enige, in mineralen ingebouwde sporen aan zink en nikkel aanwezig. Deze zullen, gezien de heersende omstandigheden, nauwelijks vrijkomen. In de in het studiegebied aanwezige eerdgronden is eveneens zink en nikkel aanwezig, doordat hier (dierlijke) mest en zuiveringsslib is verspreid. De gehalten in deze gronden voldoen, voor zover bekend, aan de streefwaarden. Echter, door een bijzondere geologische opbouw is een zeer dun watervoerend pakket aanwezig. De uitspoeling van zware metalen uit de humeuze esdekken vormt daardoor een belangrijk aandeel van het neerslag-afvoerwater.

De biobeschikbaarheid van zink en nikkel, welke is bepaald door gehalten te meten in ter plaatse verzamelde organismen, is niet duidelijk verhoogd ten opzichte van de referentielocatie. Het totale gehalte van de in beschouwing genomen probleemstoffen in het sediment bleek niet duidelijk hoger dan bij de referentielocatie. Bij het experiment zijn organismen verzameld die sterk verschilden in leeftijd en grootte doordat ze in het veld zijn verzameld.

5.2. Aanzet tot een algemeen stappenplan

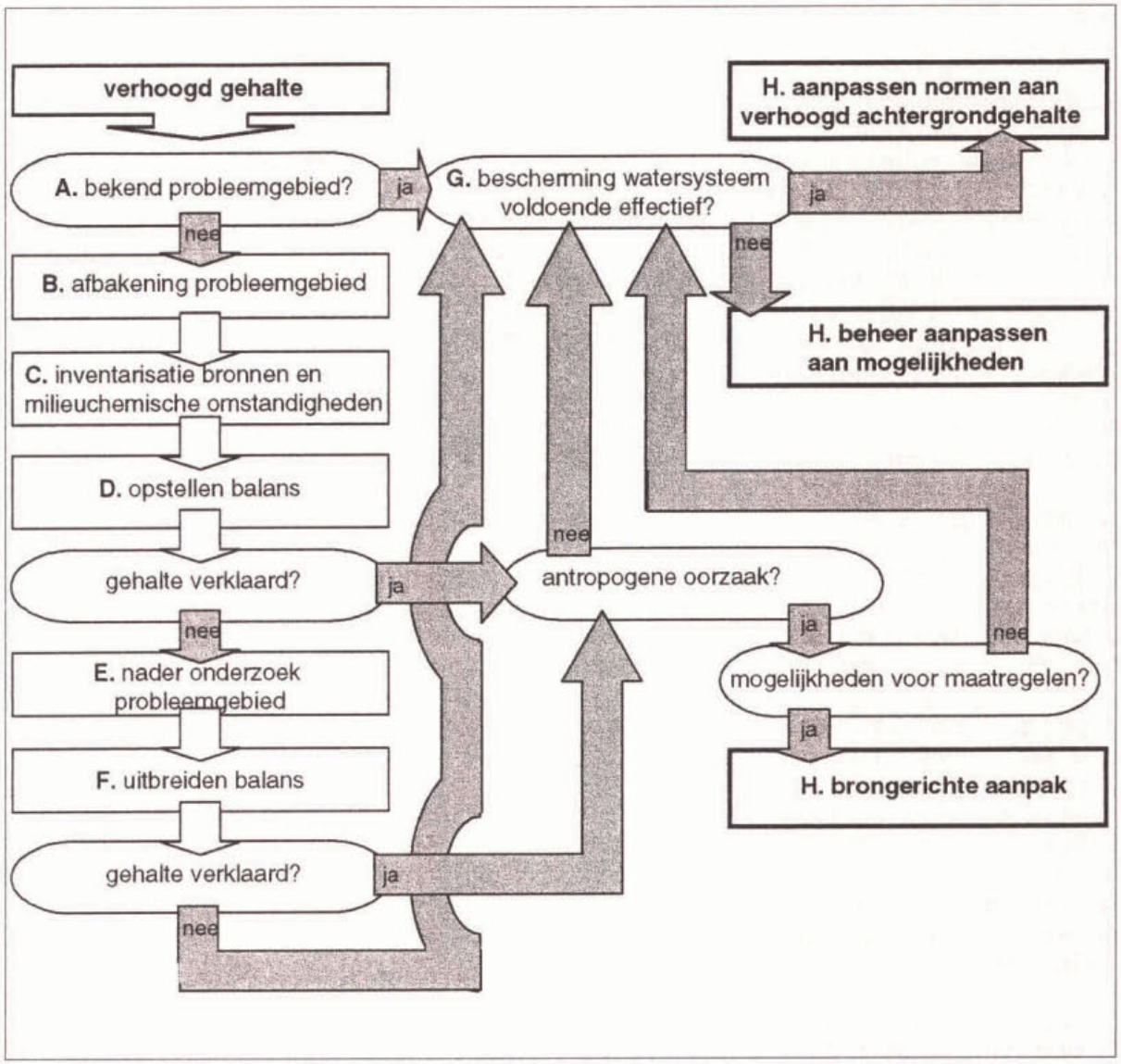
5.2.1. Van de case naar een algemeen stappenplan

Zoals in de vorige paragraaf naar voren kwam, zijn bij de case, om de verhoogde gehalten in het gebied te onderzoeken, vijf stappen genomen (zie paragraaf 5.1.).

In het probleemgebied bleek sprake te zijn van verhoogde gehalten ten opzichte van vergelijkbare gebieden in dezelfde regio. Een uitgebreide analyse van de bronnen is tijdens

deze case niet uitgevoerd. Dit bood in dit geval onvoldoende aanknopingspunten om het probleem te analyseren. Dit is een van de eerste stappen zijn die genomen moet worden wanneer een verhoogd gehalte wordt geconstateerd. Dit rapport biedt informatie waarbij eenvoudig kan worden bekeken of het gevonden gehalte voor het betreffende gebied uitzonderlijk is. Daartoe zijn er voor en na de afbakening van het probleemgebied twee extra stappen toegevoegd aan het algemene stappenplan, welke schematisch is aangegeven in afbeelding 5.1.

Afbeelding 5.1. Algemeen stappenplan onderzoek verhoogde gehalten



Plaatselijk afwijkende milieuchemische omstandigheden kunnen eveneens de oorzaak zijn van verhoogde gehalten. Nader onderzoek naar dit onderdeel is opgenomen bij de stap waar de bronnen worden geïnventariseerd. Het gehele stappenplan wordt toegelicht in paragraaf 5.2.2.

Het is van belang de oorzaak van verhoogde gehalten te kennen om een goede afweging te kunnen maken of voor een bepaald gebied reden is om een afwijking van de landelijk gestelde normen te accepteren. In het regeringsvoornemen voor de Vierde Nota is vermeld dat het Rijk in beginsel positief staat tegenover de invoering van gebiedsgerichte normen voor de regionale wateren. Aan deze wateren dient dan vanzelfsprekend wel een effectieve

bescherming te worden geboden. De provincies zijn hierbij aangewezen als regisseur voor het aangeven van de richtlijnen (Min. V&W, 1997).

Ecotoxicologisch onderzoek biedt handvatten om na te gaan of de bescherming van wateren waarvoor een aanpassing van de normen wordt overwogen, voldoende effectief is. In de case zijn gehalten in organismen bepaald om te onderzoeken in hoeverre de verhoogde gehalten in het gebied beschikbaar waren voor opname door organismen in het systeem. Het uitgevoerde onderzoek bleek niet volledig geschikt om dit te bepalen.

De aanbevelingen naar aanleiding van dat experiment zijn gecombineerd met aanvullende ideeën hoe een dergelijk onderzoek uitgevoerd kan worden. Dit is nader uitgewerkt in paragraaf 5.2.3. aan de hand van een schema.

5.2.2. Toelichting op het stappenplan

Aangezien de waterbeheerders de inspanningsverplichting hebben om op een in beleidsstukken bepaalde termijn aan gestelde kwaliteitseisen te voldoen, zullen ze bij elke constatering van een verhoogd gehalte ten opzichte van het gewenste niveau op zoek gaan naar de oorzaken ervan. In enkele gevallen zijn de oorzaken niet erg duidelijk, en kan het idee ontstaan dat het niet in de mogelijkheden van de beheerder ligt om maatregelen te nemen waardoor de gehalten tot het gewenste niveau zullen dalen. Er zullen echter goede redenen nodig zijn om te verantwoorden dat het terugdringen van de verhoogde gehalten niet binnen de mogelijkheden ligt. Een gedegen onderzoek naar de oorzaken, aan de hand van het voorgestelde stappenplan kan deze redenen bieden.

De ingang van het stappenplan is dus de constatering dat er sprake is van verhoogde gehalten. De oorzaken van de verhoogde gehalten zijn daarbij niet duidelijk.

A. probleemgebieden

Uit onderhavig onderzoek (zowel het literatuuronderzoek als het onderzoek naar gemeten achtergrondconcentraties) komt naar voren dat de gehalten voor enkele probleemstoffen ten opzichte van de door Van den Hoop (1995) gevonden achtergrondgehalten hoger zijn. Voor enkele van deze gebieden is ook daadwerkelijk bekend dat de gevonden gehalten een natuurlijke oorsprong hebben. In deze gevallen is een verhoogd gehalte acceptabel.

In bijlage II staat een overzicht van gevonden achtergrondgehalten uit diverse literatuurstudies. Met behulp van de tabellen III.1. tot en met III.4. in bijlage III kan worden nagegaan of het uitzonderlijk is dat er in een bepaald gebied een bepaald gehalte wordt gevonden. Een gehalte wordt als verhoogd ten opzichte van de achtergrond in het gebied beschouwd wanneer het boven het 75-percentiel ligt. Hierbij is niet gekozen voor het 90-percentiel omdat er in sommige gebieden extreme maxima zijn gevonden, die de 90-percentiel waarde verhoudingsgewijs sterk naar boven trekken. Dat er dergelijke hoge gehalten in de dataset aanwezig zijn, is voor een deel vermoedelijk te wijten aan de manier waarop de data zijn verzameld.

Voor gebieden waar sprake is van verhoogde gehalten, maar geen duidelijke overeenkomst te vinden is met de in dit rapport genoemde gebieden, bied dit stappenplan handvatten om nader onderzoek te verrichten, zoals bij de case in Oostelijk Gelderland voor een deel is uitgevoerd. Dit gaat zowel om natuurlijke als (historische) antropogene bronnen.

In hoeverre de in dit rapport gepresenteerde regionale gehalten voldoende aanleiding vormen om de normen regionaal aan te passen, is een zaak die tussen beheerders en provincies kortgesloten moet worden. In landelijke beleidsdocumenten wordt regionale differentiatie wel genoemd, maar duidelijke richtlijnen voor de grenzen van de toepasbaarheid worden niet gegeven. Daar ligt een duidelijke taak voor de provinciale overheden. Aan het eind van deze paragraaf worden enkele ideeën gegeven waarvoor richtlijnen verder kunnen worden uitgewerkt.

B. afbakening probleemgebied
Voor het verkrijgen van inzicht in de oorzaak van verhoogde achtergrondgehalten, is het wenselijk het probleemgebied goed af te bakenen (in te zoomen) zodat zo nauwkeurig mogelijk een zogenoemd "brongebied" kan worden vastgesteld. Voor verschillende delen van Nederland en voor verschillende typen wateren vergt dit een gedifferentieerde benaderingswijze. Hierbij worden de volgende typen onderscheiden:
1. geïsoleerde wateren;
2. watergangen in hoog-Nederland;
3. watergangen in laag-Nederland.

ad 1. geïsoleerde wateren
Onder geïsoleerde wateren wordt verstaan: de vennen en plassen die door regen- of kwelwater worden gevoed. Wanneer een geïsoleerd water voornamelijk gevoed wordt door kwelwater, is het van belang om na te gaan waar het kwelwater vandaan komt om via die weg het gebied af te bakenen.

ad 2. watergangen hoog-Nederland
Deze watergangen worden gekarakteriseerd als systemen met een voornamelijk afwaterende functie. Bij deze watergangen is het van belang de aanvoerende watergangen te onderzoeken en zo nader af te bakenen welke watergang(en) stroomopwaarts als "bron(nen)" kan/kunnen worden aangemerkt.

ad 3. watergangen laag-Nederland
Bij dit type watergangen wordt gedoeld op watergangen met een aan- en afwaterende functie. Hierbij is het van belang de aan- en afvoerrichtingen van het water te kennen. In tegenstelling tot het vorige type is bij deze watergangen het onderscheid tussen stroomopwaarts en -afwaarts vaak minder duidelijk. Niettemin kan, door de beïnvloedende watergangen te onderzoeken, een gebied worden afgebakend waar de verhoogde gehalten worden gevonden.

C. inventarisatie bronnen en milieuchemische omstandigheden
Zodra het brongebied nader is afgebakend is het van belang dat de aanwezige punt- en diffuse bronnen in het gebied worden geïnventariseerd. Daarbij moet worden uitgezocht in hoeverre deze bekende bronnen het afgebakende gebied kunnen beïnvloeden. De mate van beïnvloeding van de verschillende bronnen is ook afhankelijk van de milieuchemische omstandigheden. Verschillende milieuchemische processen kunnen de ophoping van stoffen bevorderen of juist bijdragen aan een grote verspreiding van de probleemstof. In paragraaf 4.1.3. is ingegaan op het milieuchemische gedrag van de behandelde probleemstoffen.

D. opstellen balans
Om tot een concretere invulling te komen van de beïnvloeding van verschillende bronnen in het afgebakende gebied, kan een massabalans worden opgesteld. Hiermee kan inzichtelijk worden gemaakt of met de aanwezige bronnen de gevonden gehalten kunnen worden verklaard. Het is van belang dat daarbij ook rekening wordt gehouden met de plaatselijke milieuchemische omstandigheden.

E. nader onderzoek probleemgebied
Wanneer blijkt dat met behulp van het voorgaande de gevonden gehalten niet kunnen worden verklaard, ligt nader onderzoek van het probleemgebied voor de hand. Dit nader onderzoek is te beschouwen als een uitbreiding van de massabalans zoals deze bij de vorige stap is opgesteld. Hierbij is het nodig om de bodem en de grondwaterkwaliteit nader te onderzoeken. De bodem kan door erosie een bron vormen voor het te onderzoeken watersysteem, het grondwater kan door uitspoeling of kwel het watersysteem beïnvloeden.

Belangrijke aspecten bij het onderzoek van de bodemkwaliteit zijn het plaatselijke grondgebruik, de atmosferische depositie in de omgeving en de kwaliteit van de bodemlagen. Uit het onderzoek van Lagas en Groot (1996) blijkt dat de bodemkwaliteit bij verschillend grondge-

bruik en bodemtype sterk kan verschillen. Het blijkt dat in graslandmonsters bijvoorbeeld hogere gehalten aan zware metalen worden gevonden dan in bouwlandmonsters. Dit is grotendeels te verklaren doordat grasland minder vaak wordt bewerkt dan bouwland en dat bouwland veelal over een grotere diepte wordt gemengd dan grasland.

Uit een modelstudie van Kramer et al. (1997) bleek dat waar geen sprake is van additionele bronnen, zoals een weg, de PAK-gehalten in de waterbodem voor een aanzienlijk deel verklaarbaar waren door de erosie. De gehalten in de bodem hoefden daarvoor de grenswaarden niet te overschrijden. Door de processen in de waterbodem verandert de samenstelling waarna het naar standaardbodem gecorrigeerde gehalte boven de grenswaarde uit kan komen.

De bodemkwaliteit wordt naast de bewerking natuurlijk beïnvloed door de atmosferische depositie, welke plaatselijk verhoogd kan zijn. Lagas en Groot (1996) geven aan dat bijvoorbeeld in het westelijk Veenweidegebied sprake is van relatief hoge gehalten in de bodem waarbij de atmosferische depositie als een van de oorzaken wordt aangewezen. Naast landgebruik en depositie kunnen ook andere bodemlagen, waar van nature hoge gehalten in aanwezig zijn, de bodemkwaliteit beïnvloeden.

Een nauwkeurige analyse van het natuurlijk achtergrondgehalte van metalen in bodems, wordt gepresenteerd in het proefschrift van Huisman (1998). Elementen die hierbij van belang zijn, zijn onder andere de aanwezigheid van aluminiumoxide, glauconiet en ijzeroxides of sulfiden. Deze elementen kunnen van invloed zijn op de aanwezigheid en de beschikbaarheid van metalen in de bodem. In het proefschrift wordt gesteld dat er sprake is van een natuurlijk achtergrondgehalte wanneer er een bepaalde correlatie is met alumiumoxide. Wanneer er ook glauconiet aanwezig is moet er ook een bepaalde correlatie zijn met kaliumoxide. Wanneer deze relaties anders liggen, is er sprake van hoger gehalte dan op basis van de bodemsamenstelling verwacht mag worden.

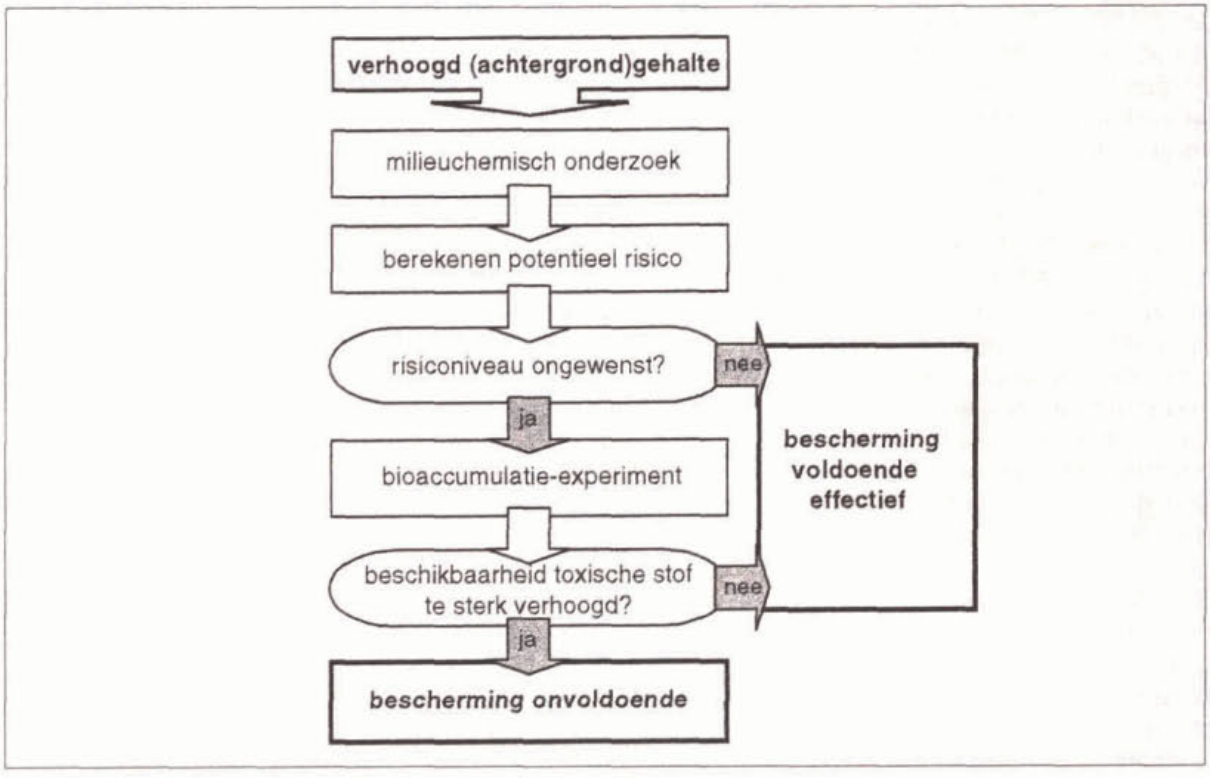
Alleen het grondwater van het belangrijkste watervoerende pakket kan direct van invloed zijn op gehalten in een watersysteem. Om na te gaan waardoor de kwaliteit van dat grondwater beïnvloed wordt, is het nodig om een geologisch onderzoek te doen. De kwaliteit van de verschillende bodemlagen en de manier waarop een stof zich in de verschillende bodemlagen gedraagt, resulteren in een bepaalde grondwaterkwaliteit.

De kwaliteit van drainagewater wordt natuurlijk ook beïnvloed door de bodemkwaliteit van de bovenste bodemlagen en de milieuchemische omstandigheden in die laag. Een groot verschil tussen grond- en drainagewater is de tijdsspanne waarop de processen zich afspelen, welke een grote invloed kan hebben op de uiteindelijke kwaliteit van het water. Door het verschil in tijdsspanne en transportweg, zullen eventuele verontreinigingen in de bodem eerder in het drainagewater terecht komen dan in het grondwater en op die manier ook in het oppervlaktewater.

F. uitbreiden balans
De balans die onder D is opgesteld kan na het nader onderzoek van het probleemgebied worden uitgebreid met de belasting die afkomstig is van geologische lagen. Deze belasting kan plaats vinden door erosie of via grond- en drainagewater.

G. effectieve bescherming van het watersysteem
Een centrale vraag in het stappenplan, welke al dan niet kan leiden tot de uitkomst of de normen lokaal kunnen worden aangepast, is of de bescherming van het watersysteem voldoende effectief is. In afbeelding 5.2. is in een schema aangegeven aan de hand van welke stappen deze beoordeling zou kunnen plaatsvinden. Het begin van het schema gaat ervan uit dat het stappenplan uit afbeelding 5.1. is gevolgd. Op dat punt is er dus sprake van een bekend probleemgebied, een natuurlijk verhoogd gehalte, of een verhoogd gehalte waarbij de beheerder geen mogelijkheden ziet om maatregelen te nemen.

Afbeelding 5.2. Schema onderzoek bescherming van het watersysteem



In de meeste gevallen zal het niet gaan om gehalten waarbij sprake is van ernstige verontreiniging. Het schema is daarvoor niet erg geschikt. Wanneer er mogelijk sprake is van ernstige verontreiniging, zijn andere methoden beter geschikt om de risico's voor het ecosysteem te onderzoeken. Voorbeelden hiervan zijn opgenomen in de ecotoxicologische risicobeoordeling van verontreinigde waterbodems (STOWA, 1997).

De eerste stap in het schema is een milieuchemisch onderzoek, waarmee zo goed mogelijk de beschikbare fractie van de probleemstof wordt bepaald. Bij het toetsen aan normen wordt voor een deel wel rekening gehouden met de beschikbaarheid van een stof, maar niet alle factoren worden hierbij meegenomen. In paragraaf 4.1.3. worden verschillende factoren genoemd die de beschikbare fractie van een stof kunnen beïnvloeden. Wellicht dat met biomimetische methoden op termijn deze fractie beter is te bepalen.

Wanneer de biobeschikbare fractie vrij goed bekend is, is het mogelijk het potentieel risico van de aanwezigheid van die stof op het ecosysteem af te leiden. Dit is mogelijk met een gevoeligheidsverdeling van soorten voor de stof, welke ook gebruikt zijn bij de Integrale Normstelling Stoffen (INS) om risiconiveaus af te leiden (zie paragraaf 2.1.3. en 2.1.4.). De toepassing van de risicoverdelingen als instrument om het potentieel risico te berekenen is uitgewerkt door Beek en Knoben (1997) en door Klepper en Van de Meent (1997). RIZA werkt aan een beslissingsondersteunend systeem waar dit in is verwerkt (persoonlijke mededeling Beek, 1997).

De uitkomst van deze stap is een inschatting van het percentage organismen in het ecosysteem dat mogelijk effect ondervindt van de aanwezigheid van de stof. Het maximaal toelaatbaar risiconiveau is vastgesteld op het niveau waarbij 95% van de soorten beschermd is. Dit zou mogelijk een grens kunnen zijn om te bepalen of het risiconiveau op een bepaalde locatie ongewenst is. Het is echter ook denkbaar dat op bepaalde locaties een hoger beschermingsniveau gewenst is.

Bij een overschrijding van het gewenste risiconiveau kan deze nader worden onderzocht door een bioaccumulatietest uit te voeren. Hierbij wordt bijvoorbeeld een in het laboratorium gekweekt organisme blootgesteld aan materiaal van de onderzoekslocatie. Na de blootstellingsperiode worden de gehalten in het organisme gemeten (zie ook paragraaf 4.2.). Bij een dergelijk experiment is het uitermate belangrijk om een goede referentielocatie te vinden, waarbij geen verhoogde gehalten zijn gevonden en waar de samenstelling van het materiaal vergelijkbaar is als bij de onderzoekslocatie.

Met het bioaccumulatietest kan een indicatie worden gegeven van de mate waarin de beschikbaarheid van de probleemstof op de onderzoekslocatie verhoogd is ten opzichte van de referentielocatie. Er ontstaat echter een vertekend beeld wanneer er sprake is van essentiële metalen en bij verontreinigingen die in het organisme worden omgezet in andere verbindingen. Veel organismen kunnen namelijk het interne gehalte van de essentiële metalen reguleren. De stof wordt daarbij actief uitgescheiden. Sommige organische verbindingen, zoals PAK, kunnen door organismen worden omgezet in andere verbindingen die beter kunnen worden uitgescheiden. Het interne gehalte in een organisme geeft in die gevallen dus een vertekend beeld van de biobeschikbaarheid van de stof. In die gevallen is een grotere hoeveelheid van de aanwezige stof biobeschikbaar dan op grond van interne gehalten in het organisme verwacht kan worden.

Regulatie van interne gehalten door organismen biedt niet zonder meer mogelijkheden om de verhoogde gehalten voor die stof te accepteren. Het is heel goed mogelijk dat een organisme sneller een effect ondervindt boven het gehalte tot waar het betreffende organisme zijn interne gehalte kan reguleren. Tot dat maximale gehalte ondervindt het organisme dus geen effect van de stof, maar boven dat gehalte des te sneller. Daarnaast kost regulatie van het interne gehalte energie, waardoor de weerstand tegen andere stressfactoren kan afnemen.

Niettemin moet bij een dergelijk experiment worden vastgesteld welke mate van verhoging toelaatbaar is. In STOWA (1997) worden voor enkele stoffen MTR's voor interne gehalten in organismen gepresenteerd. Voor de stoffen waarvoor ze beschikbaar zijn, zouden deze maximaal toelaatbare interne gehalten als criterium kunnen dienen.

H. uitkomsten van het stappenplan
Zodra duidelijk is dat met één van de bekende bronnen de gevonden gehalten voor het grootste deel kunnen worden verklaard, moet worden nagegaan of deze bron antropogeen is. Wanneer dat inderdaad het geval is, ligt het voor de hand om te kiezen voor een brongerichte benadering. Het is ook mogelijk dat de gevonden gehalten juist met name door de invloed van milieuchemische processen verklaard kunnen worden. Deze beïnvloeding kan, net als voor verschillende bronnen, zowel een antropogene als een natuurlijke oorzaak hebben. Bij een antropogene oorzaak zou dan nader bekeken moeten worden in hoeverre het mogelijk is deze negatieve situatie op te heffen of hoe het nadeel zoveel mogelijk beperkt kan worden. Prioritering van de aanpak van verschillende bronnen zou aan de hand van ecotoxicologisch onderzoek plaats kunnen vinden.

Het is mogelijk dat er sprake is van een verhoogd gehalte van een antropogene oorzaak waarvoor redelijkerwijs geen mogelijkheden zijn om deze aan te pakken. Vooral bij oorzaken die ver in het verleden liggen, zullen die mogelijkheden er niet zijn. In die gevallen is er een reden om ook het historische verhoogde gehalte als achtergrond te beschouwen. Deze conclusie leidt dan tot onderdeel G. Wanneer er geen sprake is van een antropogene oorzaak kan er gesproken worden van een natuurlijk verhoogd achtergrondgehalte. Dit leidt eveneens tot onderdeel G, welke in het voorgaande is uitgewerkt.

Onder het onderdeel G is uitgewerkt hoe ecotoxicologisch onderzoek kan bijdragen om uit te zoeken of de gewenste bescherming van het watersysteem effectief genoeg is. Hiermee kunnen de grenzen voor regionale differentiatie van de normstelling worden afgebakend, mits hiervoor duidelijke criteria worden opgesteld. Wanneer dan wordt voldaan aan deze

criteria, mogen de normen plaatselijk worden aangepast aan het verhoogde achtergrondgehalte. Het blijft dan natuurlijk noodzakelijk om verspreiding van de stof, uit het gebied waarvoor de normen zijn aangepast, zoveel mogelijk te voorkomen.

Anderszins kan, wanneer de bescherming van het watersysteem niet effectief genoeg is, het beheer van het betreffende watersysteem worden aangepast aan de mogelijkheden die het watersysteem heeft. Een verhoogd achtergrondgehalte kan in dat geval bijvoorbeeld de aanleiding zijn om de functietoekenning van een watersysteem aan te passen. Ook in dat geval moet de verspreiding van de probleemstoffen zoveel mogelijk worden voorkomen, vooral naar systemen met een functie waarvoor een betere kwaliteit wenselijk is.

5.2.3. Terugkoppeling case met stappenplan

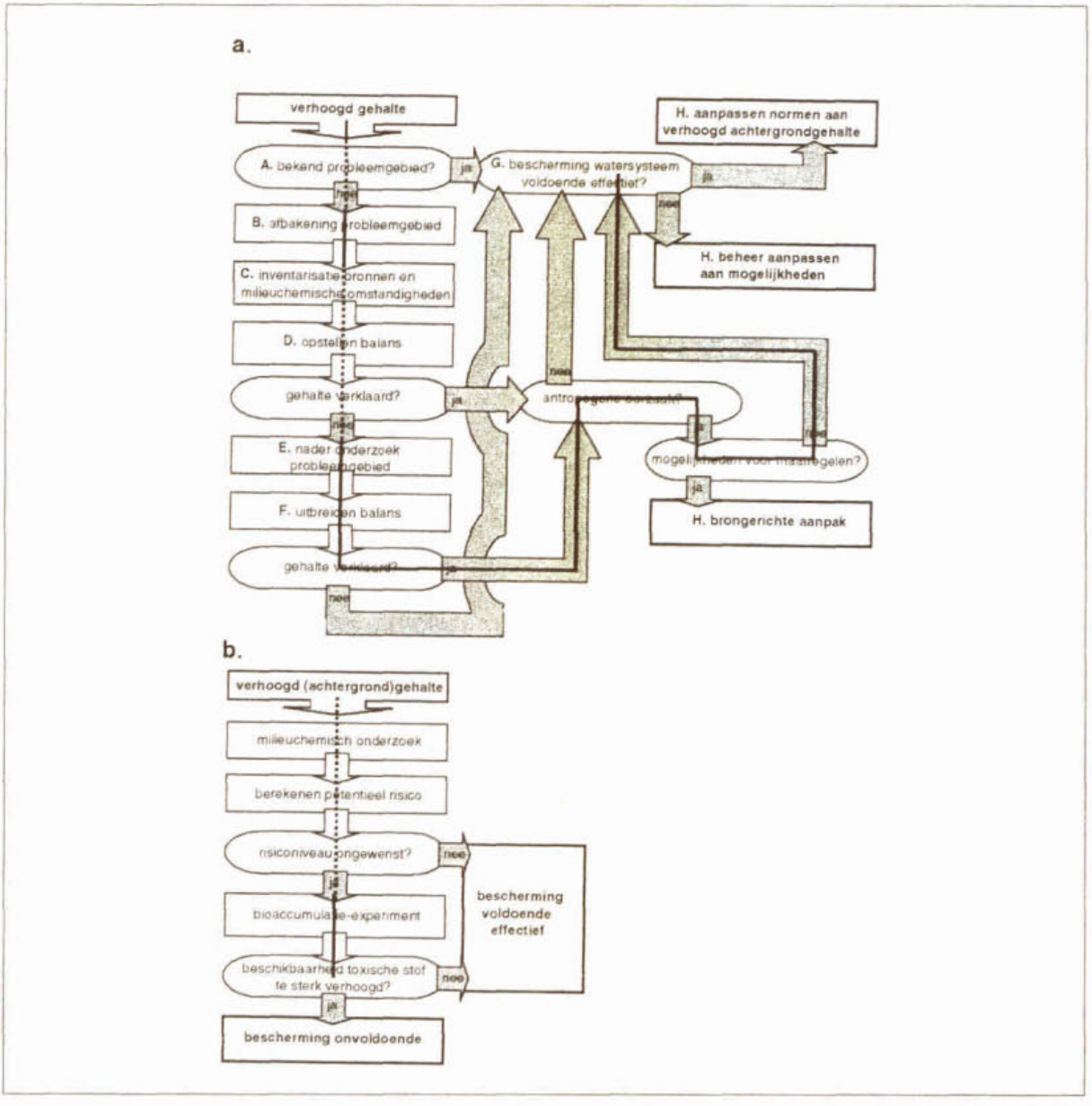
Bij de case (beschreven in paragraaf 5.1. en bijlage VIII) zijn niet alle stappen van het stappenplan doorlopen. De doorlopen stappen zijn in afbeelding 5.3.a. en 5.3.b. aangegeven met een doorgetrokken lijn. Zoals eerder vermeld, is er geen uitgebreide inventarisatie uitgevoerd van de bronnen en de milieuchemische omstandigheden. Na de afbakening van het probleemgebied is direct begonnen met het nader onderzoek van het probleemgebied. Aan de hand van dat onderzoek is een balans opgesteld, waarmee het gevonden gehalte verklaard kon worden uit de aanwezigheid van de stoffen in de oude esgronden en een dunne watervoerende laag.
Hoewel deze gronden door menselijk toedoen zijn ontstaan, kunnen er redelijkerwijs geen maatregelen worden genomen om deze bron op te heffen. Dat zou vernietiging van cultuurhistorisch ontstane situatie zijn. Volgens het stappenplan zou daarom moeten worden uitgezocht in hoeverre de bescherming van het watersysteem effectief genoeg is.

Tijdens de case zijn organismen in het veld verzameld, waarbij de interne gehalten zijn bepaald. In feite is er dus een bioaccumulatietest uitgevoerd. De milieuchemische omstandigheden zijn niet van te voren uitgebreid bestudeerd, zodat het ook niet mogelijk is om een goede inschatting te geven van de biobeschikbare fractie van nikkel en zink. Het potentieel risico van de aanwezigheid van de stoffen is daarom ook niet berekend.

Het uitgevoerde bioaccumulatietest bleek niet erg geschikt om uit te zoeken of er sprake was van een verhoogde beschikbaarheid van nikkel en zink (zie bijlage VIII). Bovendien ontbreken de criteria om te kunnen beoordelen of de situatie al dan niet een effectieve bescherming biedt voor het watersysteem. Bij het volgen van dit stappenplan zouden de provinciale overheden op dit punt criteria, eventueel functieafhankelijk, moeten opstellen.

Aan de hand van criteria zou het stappenplan kunnen leiden tot het aanpassen van de normen of een aangepast beheer. Voor de case loopt het stappenplan dus vast op onderdeel G omdat er geen antwoord kan worden gegeven op de vraag of de bescherming van het watersysteem voldoende is. In het schema waar onderdeel G verder wordt uitgewerkt, loopt het voor de case vast bij de vraag of de beschikbaarheid te sterk is verhoogd. Deels is dit te wijten aan de opzet van het experiment, hoewel de case echter ook op dit punt in het stappenplan was vastgelopen wegens een gebrek aan criteria om deze vraag te kunnen beantwoorden (zie afbeelding 5.3b.). Wanneer bij de case ook het potentiële risico was berekend, was het doorlopen van dit schema vastgelopen bij de vraag of het risiconiveau ongewenst is. De oorzaak hiervan is eveneens het gebrek aan criteria. De gewenste criteria om naar aanleiding van het schema een beslissing te nemen kunnen door beleidsmakers worden ingevuld.

Afbeelding 5.3. Stappen die bij de case zijn doorlopen



LITERATUUR

Adriaanse, M., H.A.G. Niederländer, P.B.M. Stortelder (1995)
Monitoring Water Quality in the future, Volume 1 Chemical monitoring. Ministry of Housing, Planning and the Environment, Netherlands

Alexander, M., (1995)
How toxic are toxic chemicals in soil, Env.Sci.Techn 29(11):2713-2717

Ankley G.T., M.K. Schubauer-Berigan, J.R. Dierkes (1991)
Predicting the toxicity of bulk sediments to aquatic organisms with aqueous test fractions, pore water vs. elutriate, Env.Tox.Chem 10:1359-1366

Ankley, G.T. et al. (1994)
Assessing Potential Bioavailability of Metals in Sediments: A proposed approach, Environmental management, 18(3):331-337

Beek, C.G.E.M. van, Reijnen, G.K., (1990)
Zware metalen in het onttrokken grondwater. H_2O 23 (21): 582-584.

Beek, M.A. en R.A.E. Knoben, (1997)
Ecotoxicologische risico's van stoffen voor watersystemen. Stapsgewijze beoordeling gebaseerd op verschillen in gevoeligheid tussen soorten. Lelystad, RIZA rapport 97.064.

Beek, M.A., (1997)
RIZA Lelystad, persoonlijke mededelingen

Belfroid, A.C., D.T.H.M. Sijm, C.A.M. van Gestel (1996)
Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates. Environ. Rev. 4:276-299

Boschker, E. (1989)
Bioaccumulatie van PAK in benthische organismen vanuit Ketelmeer sediment. DBW/RIZA werkdocument 89.056X

Broers, (1995)
Voordracht op bijeenkomst Geochemische kring KNGMG en KNCV op 10-11-1995.

Bruin et al. (1993)
uit: Evers, E., A. Opperhuizen, L. Voorend.
Kontaminanten in bodems en sediment, sorptie en biologische beschikbaarheid, Symposiumverslag KNCV en Nederlandse Vereniging voor Toxicologie, Reehorst-Ede, 1993

Bucheli, T.D., K. Font (1995)
Induction of cytochrome P-450 as a biomarker for environmental contamination in aquatic ecosystems. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 25 (3): 201-268

Burton, G.A. (1991)
Assessing the toxicity of freshwater sediments, Env.Tox.Chem. 10(12):1585-1627

Cleven, R.F.M.J., J.A. Janus, J.A. Annema, W. Slooff (Eds.), (1992)
Basisdocument Zink. Bilthoven, RIVM rapportnummer 710401019.

Connell, D.W., R.D. Markwell (1990)
Bioacumulation in the soil to earthworm system. Chemosphere 20: 91-100

Del Castilho P. et al. (1984)
Zware Metalen in Aquatische Systemen (ZMAS), Biologisch en geochemisch onderzoek naar het voorkomen en het gedrag van zware metalen in Nederlandse zoetwatergebieden, deel 6: Bindingsvormen en opname door organismen. TNO rapport R83/205a

De Knecht, J.A., M.C.Th. Scholten (1997)
A prototype system for assessing the actual risk of contaminated sediment on basis of bioavailability. In: ICCS, Rotterdam, 7-11 Sept. 1997, p. 226-231

DHV (1989)
Partitie van zware metalen in terrestrische en aquatische ecosystemen. Amersfoort. DHV rapport C0557-35-001. Mei 1989.

DHV (1994)
Natuurlijke en verhoogde zinkgehalten in grondwater, in relatie met de risico's voor de volksgezondheid en het milieu. In opdracht van de Provincie Gelderland. 51 pp.

DiToro, D.M., C.S. Zarba, D.J. Hansen, W.J. Berry, R.C. Schwartz, C.E. Couran, S.P. Pavlou, H.E. Allen, N.A. Thomas, P.R. Paquin (1991)
Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. Env.Tox.Chem. 10(12):1541-1583

Edelman, Th. (1984)
Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stiffen in de bodem van Nederland, een eerste verkenning. Bodembescherming 34. Staatsuitgeverij 's-Gravenhage.

Ellis G.S., J.N. Huckins, C.E. Rostad, C.J. Schmitt, J.D. Retty, P. MacCarthy (1995)
Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River, Env.Tox.Chem, 14:1875-1884

Ernst, W.H.O., W. Mathys, J. Salacke, P. Janish (1994)
Aspeckte von Schwermetal-belastungen in Westfalen. Abh. Landesmuseum Natuurkunde Münster 36: 1-33.

Fermont, W.J.J. (1996)
Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen in veenprofielen. BodemBreed 1996, samenvattingen.

Figura, MacDuffie (1980)
Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltametry and chelex column batch methods. Anal.Chem 52:1433-1439

Förstner, U. (1993)
Metal speciation- general concepts and applications, Intern.J.Environ.Anal.Chem.51:5-23

Geochem-Research (1989)
Nutriënten en PCA's in natuurlijk Rijnwater. Studie in opdracht van DBW/RIZA.

Gezondheidsraad (1995)
Het project Integrale Normstelling Stoffen

Hart, B.T., S.H.R. Davis (1977)
In: Golterman (ed). Interactions between sediment and water.

Hartman, B.T., S.H.R. Davies (1981)
Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra river, Victoria, Estuarine Coastal Mar.Sci. 12:353-374

Hoogheemraadschap van Delfland (1994)
Fytoplanktononderzoek 1992/1993. Delft

Huisman, D.J., (1998)
Geochemical characterization of subsurface SEdiments in the Netherlands. Proefschrift. Wageningen. In samenwerking met NITG-TNO.

James, M.O., (1989)
Cytochrome P-450 monooxygenase in crustaceans. Xenobiotica 19(10): 1063-1076

Klepper, O. en D. van de Meent, (1997)
Mapping the potentially affected fraction (PAF) of species as an indicator of generic toxic stress. Bilthoven, RIVM rapportnummer 6075040001.

Knoben, R.A.E., P.J.M. Duteweert (1995)
Ecotoxicologisch onderzoek naar het sediment in de Maas over het traject Annevoie-Rouillon (F) tot Keizersveer (NI), 1994. Witteveen+Bos Raadgevende ingenieurs b.v. Deventer. Publicatiereeks project Ecologisch herstel Rijn en Maas nr 63-1995. Witteveen+Bos Raadgevende ingenieurs b.v. Deventer.

Kramer. P.R.G., A.M. Huiting, J.E.M. Beurskens (1997)
Verkenning bodemkwaliteit regionale wateren. Huidige en toekomstige gehalten van PAK in slootbodems. Bilthoven, RIVM rapportnummer 733007001.

Kukkonen, J., P.F. Landrum (1994)
Toxicokinetics and toxicity of sediment-associated pyrene to *Lumbriculus variegatus* (Ologochaeta). Environ. Toxicol. Chem. 13: 1457-1468

Lagas, P. en M.S.M. Groot (eds.), (1996)
Bodemkwaliteitskartering van de Nedelandse landbouwgronden. RIVM rapportnummer 714801003

Landrum, P.F., B.J. Eadie, W.R. Faust (1991)
Toxicokinetic and toxicity of a mixture of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod diporeia sp.. Env.Tox.Chem. 10 (1): 35-46.

Leenaers, H., K.M.M. Oh, M.C. Rang (1989)
Milieu-effecten van het ruimtegebruik in streekplangebied Zuid-Limburg. Deel A: zware metalen in de bodem. Instituut voor Ruimtelijk Onderzoek. RU Utrecht.

Livingstone, D.R., M.A. Kirhin, A. Wiseman (1989)
Cytochrome P-450 and oxidative metabolism in molluscs. Xenobiotica 19: 1041-1062

Maas, J.L., C. v.d. Guchte, F.C.M. Kerkum (1993)
Methodebeschrijvingen voor de beoordleing van verontreinigde waterbodems volgens de TRIADE-benadering; methodebeschrijvingen voor enkele bioassays, bioaccumulatiemetingen en veldstudies. RIZA notanr: 93.027

Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij (1994)
Natuurbeleidsplan.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1975)
De bestrijding van de verontreiniging van het oppervlaktewater. Indicatief Meerjaren Programma 1975-1979. Den Haag. 92 pp.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1981)
Indicatief Meerjaren Programma 1981-1985. Den Haag.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1985)
Indicatief Meerjaren Programma 1985-1989. Den Haag.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1989)
Water voor nu en later. Derde Nota Waterhuishouding en Regeringsbeslissing. Den Haag.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat, (1993)
Evaluatienota Water. Aanvullende beleidsmaatregelen en financiering. Min. V&W Tweede Kamer 21-250 nrs. 27-28.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat, (1997)
Vierde Nota Waterhuishouding. Regeringsvoornemen.
Den Haag.

Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (1990)
Omgaan met risico's. Kamerstukken II, 1989-1990. 21677 nrs. 1-2.

Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (1991)
Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Kamerstukken II, 1990-1991. 21990 nr. 1.

Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (1992)
Bodembeschermingsreeks 1992-1.

Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (1994)
Wet Bodembescherming. Den Haag.

Neubacker, Allen (1983)
The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters, Water Res., 17:1-14

Opperhuizen, A. (1993)
Opname en bioaccumulatie van organische microverontreinigingen in aquatische systemen uit water voedsel en sedimenten. In: Kontaminanten in bodems en sediment, sorptie en biologische beschikbaarheid, Symposiumverslag, Reehorst-Ede, 1993.

Oranjewoud (1987)
De belasting van de mens met arseen op ijzerrijke gronden in de provincie Gelderland. Deel I: Literatuurstudie; Deel II: Inventarisatie en blootstellingsrisico. Oranjewoud, Heerenveen. Projectnr. 90-10126.

Peakall, D. (1992)
Animal biomarkers as pollution indicators. London, Chapman & Hall

Pebesma, E.J., J.W. De Kwaadsteniet, J.W., (199.)
Een landsdekkend beeld van de Nederlandse grondwaterkwaliteit op 5-17 m diepte in 1991. RIVM, Bilthoven. Rapportnr. 714810014.

Peijnenburg, W.J.G.M., M.A.G.T.van den Hoop, D. van de Meent, J. Struijs (1996)
Een conceptuele basis voor het omgaan met risicogrenzen en achtergrondgehalten bij het afleiden van milieukwaliteitsdoelstellingen. RIVM rapport: 719101018. Januari 1996

Peven, C.E., A.D. Uhler, F.J. Querzoli (1996)
Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in Dorcheste and Duxbury Bays Massachussets, Env.Tox.Chem 15:(2)144-149.

Pieters, H., V. Geuke, B.L. Verboom (1995a)
Biologische monitoring zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosslen-1994. RIV-DLO rapport C015/95; RIZA rapport BM94.13

Pieters, H., V. Geuke, B.L. Verboom (1995b)
Biologische monitoring zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal-1994. RIV-DLO rapport C009/95; RIZA rapport BM94.10

Pignatello, J.J., B. Xing (1995)
Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Env.Sci Tech. 30(1):1-11

Provincie Noord-Holland (1991)
Natuurlijk, water: Waterhuishoudingsplan. Ecologische aspecten en normdoelstelling. Haarlem.

Provincie Zuid-Holland (1991)
Waterhuishoudingsplan. Den Haag.

Renberg, I., M.W. Persson, O. Emteryd (1994)
Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. Nature 368 (1994) 323.

RIZA, (1994)
LAWABO. Gebruikershandleiding (voorlopige uitgave). Lelystad.

RIZA, STOWA (1996)
Beoordelings- en verwerkingsprogrammatuur water. Gebruikershandleiding BeVer 1.6., Lelystad.

RIZA, RIKZ (1998).
Omgaan met normen. in prep.

Salomons, W. (1982)
Voorlopige base-line voor Cd, Zn, Ni, Pb, Cu en Cr in Nederlandse sedimenten. Delft. WL-rapport R1703.

Salomons, W., U. Förstner (1984)
Metals in the Hydrocycle, Springer, 1984.

Senesi, N. (1992)
Metal-Humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach. In: Adriano, D.C., Biogeochemistry of trace metals.Boca Raton., p. 429-496

Sijm, D.T.H.M. (1992)
Influence of biotransformation on bioaccumulation and toxicity of chlorinated compounds in fish. Thesis RUU 1992

Sijm, D.T.H.M. (1996)
RITOX, Utrecht. persoonlijke mededelingen

Sijtsma, E. (1990)
Achtergrondwaarden van enkele milieu belastende stoffen in de bodem van Friesland. Prof. H.C. van Hall Instituut, Groningen. Stagerapport.

Spacie, A., J.L. Hamelink (1985)
Bioaccumulation. In: G.M. Rand, S.R. Petrocelli, Fundametals in aquatic toxicology. Washington DC, p.495- 525

Sproule, J.W., W.Y. Shiu, D. Mackay, W.H. Schroeder, R.W. Russell, F.A.P.C. Gobas (1991)
Direct in situ sensing of the fugacity of hydrophobic chemicals in natural waters, Env.Tox.Chem 10(1):9-20

Stegeman, J.J., J.J. Lech (1991)
Cytochrome P-450 monooxygenase system in aquatic species: carcinogen metabolism and biomarkers for carcinogen and pollutant exposure. Environ. Health Perspect. 90: 101-109

Stiboka, (1983)
Bodemkaart van Nederland. Schaal 1 : 50 000. Blad 41 West Aalten / Oost Aalten.

STORA (1989)
Kenmerken van niet rechtstreeks door afvalwater beïnvloed binnenwater.
STORA-rapportnr. 89-05.

Stortelder, P.B.M., M.A. van der Gaag, L.A. van der Kooij, 1989.
Kansen voor waterorganismen. Een ecotoxicologische onderbouwing voor kwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodem. Lelystad, DBW/RIZA nota nr. 89.016.

STOWA, (1996)
Neerslag afvoermodule, versie 1.0. (Handleiding) STOWA-rapport 96-03, Utrecht.

STOWA, (1997)
Ecotoxicologische risicobeoordeling van verontreinigde waterbodems. Utrecht, STOWA rapport 97-42, RIZA Nota nr. 97.085.

Stuijfzand, P.J. (1992)
Sporenelementen in grondwater in Nederland. H_2O 25 (1): 20-25.

Swartz, R.C., D.W. Schultz, T.H. de Witt, G.R. Ditsworth, J.O. Lamberson (1990)
Toxicity of fluoranthene in sediment to marine amphipods: A test of the equilibrium partition approach to sediment quality criteria. Environ. Toxicol. Chem. 9:1071-1080

Ten Hulsher, Th.E.M., H. van den Heuvel (1994)
Desorptiekinetiek van organochloorverbindingen in waterbodems, Bodembreed, Nationaal Symposium Bodemonderzoek 1994 p:45-46

Ten Hulsher, Th.E.M., P.C.M. van Noort, L.E. van der Velde (1995)
Chloorbenzenen in poriewater en sediment van het Ketelmeer, Nationaal symposium bodemonderzoek 1995, p:139-140

Timmermans, K.R. (1991)
Trace metal ecotoxicokinetics of Chironomids. Proefschrift UvA

Tijink, J. (1990)
Bioaccumulatie van PAK vanuit kunsmatig verontreinigd sediment. DBW/RIZA-nota: AOCE 90-11

TNO Dienst Grondwaterverkenning (1988)
Achtergrondwaarden van chemische parameters in het grondwater van de provincie Noord-Holland. Rapportnr. OS88-05.

Van Dam, H., Mertens, A, Janmaat, L.M., (1993)
De invloed van atmosferische depositie op diatomeeën en chemische samenstelling van het water in sprengen, beken en bronnen. IBN-DLO, Wageningen. IBN-rapport 052.

Van de Berg, S., J. Prinsen, P. Doelman, (1994)
Natuurlijke en verhoogde zinkgehalten in grondwater, in relatie met de risico's voor de Volksgezondheid en het milieu. Bijzonder inventariserend onderzoek. Project GE/000/17 DHV Milieu en Infrastructuur in opdracht van de provincie Gelderland, dienst Milieu en Water.

Van de Meent, D., Aldenberg, T., Canton, J.H., Van Gestel, K.A.M., Slooff, W., (1990)
Streven naar waarden. Achtergrondstudie voor de beleidsnotitie MILBOWA. RIVM rapport-nr. 670101.001.

Van den Brand, S.H. (1981)
Winterswijk, Landschap en Vegetatie. Deel 1: Ontstaan en Opbouw van het Landschap. Wetenschappelijke Med. KNNV. Nr. 147 - juni 81.

Van den Hoop, M.A.G.T. (1993)
De toepasbaarheid van het evenwichtspartitieconcept bij de afleiding van integraal afgestemde milieukwaliteitsdoelstellingen voor bodem en sediment: een verkenningsstudie. RIVM rapportnr. 719101009. 37 pp.

Van den Hoop, M.A.G.T. (1995)
Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater. RIVM-rapportnr. 719101019 (concept).

Van der Weijden, C.H., J.J. Middelburg (1989)
Hydrogeochemistry of the river Rhine: long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. Wat. Res. 23, p. 1247.

Van Gestel, C.A.M., W.C. Ma (1988)
Toxicity and bioaccumulation of chlorophenols in earthworm in relation to bioavailability in soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf. 15: 289-297*

Van Gestel, C.A.M., W.C. Ma (1990)
An approach to quantitative structure-activity relationship (QSARs) in earthworm toxicity studies. Chemosphere 21: 1023-1033

Van Loon, W.M.G.M., J.L.M. Hermens (1995)
Monitoring Water Quality in the future, Volume 2 Mixture toxicity parameters, Ministry of Housing, Planning and the Environment, Netherlands

Van Straalen, N.M., J.A.C. Verkleij (red) (1993)
Leerboek Oecotoxicologie, VU-uitgeverij Amsterdam

Van Straalen, N.M. (1994)
Biodiversity of ecotoxicological responses in animals. Neth. J. Zool. 44: 12-129

Verhaar, H.J.M., F.J.M. Busser, J.L.M. Hermens (1995)
Surrogate parameter for the baseline toxicity content of contaminated water: simulating the bioconcentration of mixtures of pollutants and counting molecules, Env.Sci.Tech. 29:726-734

Wagemaker, F., De Heer (1989)
Emissieproblematiek agrarische bedrijven en bestrijdingsmiddelen. CUWVO werkgroep V.

Waterschap de Aa (1994)
Onderzoek naar de oorsprong van hoge nikkelgehalten in de Vreekwijkse Loop (1993). Waterschap de Aa, Boxtel. Rapport R94-AWK-060/hbk.

Witteveen+Bos (1993).
Oriënterend onderzoek waterbodemkwaliteit van locaties in de provincie Friesland. Witteveen+Bos Raadgevende ingenieurs b.v., Deventer. Rapport Lw36.1.

Zuurdeeg, B.W., R.J. Van Enk, S.P. Vriend (1992)
Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen en enkele andere sporenelementen in Nederlands oppervlaktewater. GEOCHEM-Research. Utrecht.

Zwolsman, G.J. (1996)
RIZA-WST, Dordrecht, persoonlijke mededelingen

INHOUDSOPGAVE

BIJLAGEN

I Uitwerking van waterkwaliteitsgegevens in niet rechtstreeks door afvalwater beïnvloede wateren (STORA, 1989)

II Overzicht van gerapporteerde achtergrondgehalten

III Waardenverdeling per probleemstof en fysisch-geografische regio in water en waterbodem

IV Notch-diagrammen gehalten probleemstoffen per fysisch-geografische regio

V Geografische spreiding toetswaarden voor metalen in water

VI Geografische spreiding van naar standaardbodemsamenstelling gecorrigeerde metaalgehalten in waterbodem

VII Technieken voor het bepalen van de biobeschikbare fractie van stoffen

VIII Case-studie naar verhoogde zink- en nikkelgehalten in Oostelijk Gelderland

BIJLAGE I Uitwerking van waterkwaliteitsgegevens in niet rechtstreeks door afvalwater beïnvloede wateren (STORA, 1989)

	cadmium		chroom		koper		nikkel		lood		zink		arseen		PAK	
waternr.	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik
polder met zoute kwel																
16. Wg.Rietd.	0,18	< 0,1 - 0,3	7,4	2,0 - 12,0	14,6	7,0 - 31,0	7,0	5,0 - 10,0	3,9	< 1 - 11,0	22	12,0 - 30,0	4,5	2,0 - 7,0	83,8	< 60 - < 105
18. Knie	0,10	< 0,1 - 0,1	6,5	2,0 - 17,0	5,7	2,0 - 9,0	7,4	5,0 - 11,0	2,2	< 1 - 4,0	20	10,0 - 28,0	3,4	1,0 - 6,0	73,8	< 60 - < 80
19. Akkerd.Pl.	0,14	< 0,1 - 0,3	5,8	1,0 - 11,0	7,2	2,0 - 19,0	6,8	5,0 - 9,0	1,9	< 1 - 4,0	16	10,0 - 23,0	3,4	2,0 - 5,0	141,3	< 60 - < 210
20. Anewiel	0,12	< 0,1 - 0,2	7,7	< 1 - 29,0	6,2	< 1 - 12,0	5,4	3,0 - 8,0	2,3	< 1 - 5,0	43	3,0 - 130,0	2,1	< 1 - 4,0	346,3	< 60 - < 1080
gemiddeld	**0,13**	**< 0,1 - 0,3**	**6,8**	**< 1 - 29,0**	**8,4**	**< 1 - 31,0**	**6,7**	**3,0 - 11,0**	**2,6**	**< 1 - 11,0**	**25**	**3,0 - 130,0**	**3,3**	**< 1 - 7,0**	**161,3**	**< 60 - < 1080**
std	**0,03**		**0,8**		**3,6**		**0,8**		**0,6**		**10**		**0,9**		**109,9**	
stuwwallen																
3. Verloren B.	0,12	< 0,1 - 0,2	4,4	1,0 - 12,0	3,2	< 1 - 12,0	2,7	1,0 - 7,0	4,4	< 1 - 16,0	15	6,0 - 20,0	5,9	3,0 - 10,0	68,8	< 60 - < 85
22. Pl.Wiesel	0,13	< 0,1 - 0,3	4,4	< 1 - 8,0	2,4	< 1 - 4,0	2,4	1,0 - 4,0	2,9	< 1 - 7,0	11	4,0 - 16,0	1,8	< 1 - 3,0	70,0	< 60 - < 80
gemiddeld	**0,12**	**< 0,1 - 0,3**	**4,4**	**1,0 - 12,0**	**2,8**	**< 1 - 12,0**	**2,5**	**1,0 - 7,0**	**3,7**	**< 1 - 16,0**	**13**	**4,0 - 20,0**	**3,8**	**< 1 - 10,0**	**69,4**	**< 60 - < 85**
std	**0,01**		**0**		**0,4**		**0,1**		**0,8**		**2**		**2,1**		**0,6**	
dekzanden																
1. Anl. Diep	0,27	< 0,1 - 0,6	9,2	1,0 - 29,0	6,4	3,0 - 16,0	5,6	2,0 - 15,0	3,7	< 1 - 14,0	29	10,0 - 58,0	1,300	< 1 - 2,0	65,0	< 60 - < 70
5. Eesv. Wet.	0,19	< 0,1 - 0,5	9,8	3,0 - 29,0	3,9	2,0 - 7,0	2,0	< 1 - 3,0	4,2	< 1 - 12,0	38	2,0 - 105,0	3,650	1,0 - 7,0	68,8	< 60 - < 75
9. Tjongerkan.	0,18	< 0,1 - 0,4	9,5	3,0 - 27,0	6,2	4,0 - 9,0	4,6	< 1 - 7,0	2,0	< 1 - 6,0	22	4,0 - 38,0	1,250	< 1 - 2,0	152,5	< 60 - < 340
10. K. Bui-Scho.	0,22	< 0,1 - 0,4	6,2	2,0 - 19,0	3,5	1,0 - 10,0	3,7	< 1 - 6,0	2,7	< 1 - 8,0	14	9,0 - 23,0	1,800	< 1 - 3,0	65,0	< 60 - < 80
11. Hfdwg.O.V.	0,20	< 0,1 - 0,5	7,0	1,0 - 25,0	4,8	1,0 - 8,0	3,5	2,0 - 6,0	4,7	< 1 - 20,0	14	5,0 - 27,0	1,550	< 1 - 3,0	73,8	< 60 - < 110
14. Sloot O.V.	0,18	< 0,1 - 0,6	7,0	2,0 - 22,0	5,3	1,0 - 12,0	3,8	1,0 - 7,0	1,9	< 1 - 4,0	13	4,0 - 20,0	1,400	< 1 - 3,0	65,0	< 60 - < 70
gemiddeld	**0,20**	**< 0,1 - 0,6**	**8,1**	**1,0 - 29,0**	**5,0**	**1,0 - 16,0**	**3,8**	**< 1 - 15,0**	**3,2**	**< 1 - 20,0**	**22**	**2,0 - 105,0**	**1,825**	**< 1 - 7,0**	**81,7**	**< 60 - < 340**
std	**0,03**		**1,4**		**1,1**		**1,1**		**1,1**		**9**		**0,836**		**31,8**	
ondiepe mariene afzettingen rivierengebied																
12. Inund.Kan.	0,18	< 0,1 - 0,5	6,3	2,0 - 12,0	6,4	2,0 - 13,0	3,7	2,0 - 8,0	4,7	1,0 - 18,0	16	6,0 - 28,0	2,250	< 1 - 4,0	172,5	< 60 - < 240
24. Pl.Everst.	0,14	< 0,1 - 0,4	6,6	2,0 - 14,0	6,8	3,0 - 13,0	3,9	3,0 - 6,0	3,2	< 1 - 8,0	12	6,0 - 15,0	2,250	< 1 - 4,0	75,0	< 60 - < 100
15. Pold.Stein	0,18	< 0,1 - 0,4	5,5	1,0 - 10,0	5,2	2,0 - 9,0	3,9	1,0 - 5,0	1,9	< 1 - 4,0	16	8,0 - 32,0	2,400	< 1 - 5,0	61,3	< 60 - < 65
17. Het Hol	0,14	< 0,1 - 0,2	4,4	< 1 - 10,0	3,9	1,0 - 7,0	3,9	1,0 - 10,0	1,5	< 1 - 2,0	17	4,0 - 50,0	1,650	< 1 - 5,0	82,5	< 60 - < 90
23. P.Broeckh	0,13	< 0,1 - 0,3	6,5	< 1 - 17,0	3,7	1,0 - 12,0	3,0	1,0 - 5,0	3,7	< 1 - 10,0	18	7,0 - 41,0	1,900	< 1 - 3,0	71,3	< 60 - < 105
gemiddeld	**0,15**	**< 0,1 - 0,5**	**5,9**	**< 1 - 17,0**	**5,2**	**1,0 - 13,0**	**3,7**	**1,0 - 10,0**	**3,0**	**< 1 - 18,0**	**16**	**4,0 - 50,0**	**2,090**	**< 1 - 5,0**	**92,5**	**< 60 - < 240**
std	**0,02**		**0,8**		**1,3**		**0,3**		**1,2**		**2**		**0,275**		**40,6**	

	cadmium		chroom		koper		nikkel		lood		zink		arseen		PAK	
waternr.	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik	gem.	bereik
ondiepe mariene afzettingen Oost-Nederland																
6. Hagmolenb.	0,32	<0,1 - 0,9	7,6	1,0 - 27,0	5,1	4,0 - 6,0	7,5	3,0 - 12,0	2,8	< 1 - 8,0	40	0,4 - 70,0	1,250	< 1 - 2,0	65,0	<60 - < 70
7. Meibeek	0,35	<0,1 - 1,1	7,2	1,0 - 14,0	7,4	1,0 - 14,0	7,1	2,0 - 11,0	2,9	< 1 - 9,0	21	< 1 - 8,0	1,650	1,0 - 3,0	62,5	<60 - < 70
21. Catsmeer	0,20	<0,1 - 0,4	4,6	1,0 - 9,0	3,5	1,0 - 5,0	2,2	< 1 - 4,0	2,5	< 1 - 6,0	9	2,0 - 25,0	1,900	< 1 - 3,0	65,0	<60 - < 80
gemiddeld	**0,29**	**<0,1 - 0,9**	**6,4**	**1,0 - 27,0**	**5,3**	**1,0 - 14,0**	**5,6**	**< 1 - 12,0**	**2,7**	**< 1 - 9,0**	**24**	**< 1 - 70,0**	**1,600**	**< 1 - 3,0**	**64,2**	**<60 - < 80**
std	**0,06**		**1,3**		**1,6**		**2,4**		**0,2**		**13**		**0,268**		**1,2**	

BIJLAGE II Overzicht van gerapporteerde achtergrondgehalten

Samenvattende tabel met literatuurgegevens over achtergrondgehalten (gemiddelden en standaardafwijking) in oppervlaktewater, waterbodem, bodem en grondwater ((grond)water in µg/l en (water)bodem in mg/kg ds)

bron	regio	methode	compartiment	Al		As		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
				gem.	sd.	gem.	sd.	gem.	sd.	gem.	sd.	gem	sd.	gem.	sd.	gem.	sd.	gem.	sd
1	L	lit/sch.b.	OW	-		1		0,41		1,6		1,1		4,1		3,1		12	
	L		st.B	-		29		0.8		100		36		35		85		140	
	L	lit.	GW	-		7.0		0.06		2.4		1.27		2.11		1.64		24.2	
2	Sw	sch.b.	OW	-		-		0,37		-		1.0		4,1		3,8		17	
	Dz	sch.b.	OW	-		-		1		-		1.2		3,5		2,7		12	
	Ooms	sch.b.	OW	-		-		0,3		-		1.0		2,5		2,2		6	
	Ls	sch.b.	OW	-		-		0,3		-		0.7		3,6		3		15	
3	Rl	k.sch	OW	-		-		0,01		-		1.3		1,9		2,1		2.7	
4	Ve	ana	OW	91	230	-		-		-		-		-		-		-	
		r: < 5 - 1200																	
5	L	n.a.a.	B z	-		1,4-8,6		0,05-0,74		11-43		0,8-9,4		< 0,5-6,8		3,1-43		6,4-62	
	L	n.a.a.	B z/l	-		5,1-18		0,10-0,58		33-75		4,4-41		4,4-18		17-168		28-189	
	L	n.a.a.	B k	-		12-21		0,27-0,55		75-117		18-31		27-47		47-58		81-153	
	L	n.a.a.	B k/v	-		11-33		0,29-1,2		66-95		11-50		19-37		57-200		62-150	
	L	n.a.a.	B v	-		4,7-24		1,0-1,8		16-42		5,2-29		2,4-16		67-105		37-120	
6	Fr	ana.	B zw.k b	-		9,1	6,1	0,3	0,2	34,3	14,6	17,7	16,6	18,6	6,3	62,8	84,3	106,5	100,2
	Fr	ana.	B zw.k o	-		3	1,3	0,3	0	18	0	5,4	5,7	10	0	21,2	17,5	43,2	26,4
		ref.L/H				38		0,83		160		49		65		107		162	
	Fr	ana.	B li.k b	-		6,1	4,4	0,3	0,1	29,9	12,2	19,2	17,7	15	5,6	59	63,4	63,6	47,2
	Fr	ana.	B li.k o	-		6,9	4,1	0,3	0,2	28	16	41	25,4	-		160	119	97	81,7
		ref.L/H				26		0,63		103		32		37		79		133	
	Fr	ana.	B l/z b	-		1,7	0,9	0,3	0,2	8,1	0,5	8,9	6,5	5,9	11	28,6	27,8	29,1	20

bron	regio	methode	compartiment	Al		As		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
				gem.	sd.	gem.	sd.	gem.	sd.	gem.	sd.	gem	sd.	gem.	sd.	gem.	sd.	gem.	sd
		ana.				22		0,59		75		26		23		68		95	
	Fr	ana.	B hu.z b	-		2,6	3,5	0,4	0,2	7,6	4,5	12,2	12,3	4,1	3,7	42,1	48,9	39	41,8
		ref.L/H				33		0.77		56		27		13		71		85	
	Fr	ana.	B z b	-		1,9	1,9	0,4	0,3	8	7,4	10,9	11,2	5,1	5,1	36,3	56,6	39,2	77,8
		ref.L/H				18		0.52		54		19		12		57		64	
	Fr	ana.	B v b	-		3,8	3,1	0,4	0,2	19,3	13,8	18,4	16,3	8,9	6,6	51,8	32,2	56,4	28,4
	Fr	ana.	B v o	-		11,3	5	0,5	0	37,6	16,8	20,7	13,5	20,3	10	51,9	47	79,6	33,3
		ref.L/H				31		1.25		52		40		11		91		113	
7	Br	ana.	OW											38					
		cor.L/H	WB					1,23	0,1	14,9	1,77	19,39	3,91	136,6	83,6	20,9	2,96	334,2	96,7
			GW											30					
8	Ma	ana.	B					0,56		66		18		26		36		84	
	Z/N-H	ana.	B					0,31		66		17		24		38		64	
	Bb	ana.	B					0,83		84		28		41		60		172	
	Rp	ana.	B					0,3		94		29		41		31		93	
9	Ge	ana.	GW															< 150	
			B															< 50	
10	L	voorstel	GW	250		100		0,1		1		5		10		2,5		100	
	L	ana.	GW	< 1-180		0,1-22		< 0,1		< 1		< 0,1-< 1		< 0,1-5,8		< 0,5-2,4		< 2-47	
11	ZH	ana.	GW			10		5,5		1		15		15		15		150	

Legenda: zie volgende pagina.

Legenda bij bijlage II

bron	regio	methode bepaling achtergrondgehalte	typen water en bodem
1 = Van den Hoop, 1995	L = landelijk	lit = literatuur	GW = grondwater
2 = Zuurdeeg et al., 1992	Ve = Veluwe		OW = zoet opp.water
3 = Van der Weijden en Middelburg, 1989	Bb = Biesbosch	sch.b = schone beken	B = bodem/sediment
4 = Van Dam et al., 1993	Rp = Rijnpolder		WB = waterbodem
5 = Edelman, 1984	Gld = Gelderland	k.sch = kaasschaaf	
6 = Sijtsma, 1990	Fr = Friesland		Bodems:
7 = Waterschap De Aa, 1994	Br = Brabant	ana = analyse/metingen	z = zand
8 = Salomons, 1982	ZH = Zuid-Holland		z/l = zavel/leem
9 = DHV, 1994	Z/NH = Zuid + Noord-Holland	r = range	k = klei
10 = Stuijfzand, 1992	Ma = Maasafzetingen		kv = kleiig veen
11 = Provincie Zuid-Holland, 1991	Sw = stuwwallen	n.a.a. = neutronen act. analyse	v = veen
	Oms = ondiepe mariene sedimenten		
	Dz = dekzandgebieden	ref.L/H = referentiewaarde op basis van lutum- en humusgehalte	zw.k b = zware klei toplaag
	Ls = kalksteen/lössgebied		zw.k o = zware klei ondergrond
	Ri = rivieren Maas/Rijn	cor. L/H = gecorrigeerd voor lutum- en humusgehalte	li.k b = lichte klei toplaag
			li.k o = lichte klei ondergrond
			l/z b = lemig zand toplaag
			hu.z b = humeus zand toplaag
			z b = zand toplaag
			v b = veen toplaag
			v o = veen ondergrond

BIJLAGE III Waardenverdeling per probleemstof en fysisch-geografische regio in water en waterbodem

Bijlage III.1. Metalen in oppervlaktewater van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio.

metaal	fysisch geografische regio	aantal meetwaarden	aantal toetswaarden	minimum (totaal-gehalte in µg/l)	25-perc	50-perc	75-perc	90-perc	maximum	AC (opgelost in µg/l)
cadmium	Nederland	1195	161	0.01	0.10	0.23	0.43	1.10	3.50	0.41
	Duinen	6	2	0.07					0.07	
	Drents Zand	122	29	0.02	0.10	0.15	0.21	0.40	0.40	
	Twente/Achterhoek	55	8	0.07	0.15	0.20	0.33	0.79	1.70	
	Veluwe	148	18	0.01	0.15	0.30	0.43	1.64	3.50	
	Kempen Zand	80	2	0.21					0.66	
	Maasterras	87	37	0.05	0.18	0.32	0.97	1.58	2.80	
	Heuvelland	29	2	0.75					1.20	
	Laagveengebied	151	12	0.02	0.10	0.18	0.25	0.28	0.60	
	Rivierengebied	85	17	0.05	0.05	0.05	0.18	0.30	0.44	
	Zeekleigebied	432	34	0.07	0.20	0.35	0.43	0.70	2.13	
kwik	Nederland	671	91	0.01	0.03	0.04	0.20	0.50	5.00	0.06
	Duinen	6	2	0.10					0.10	
	Drents Zand	122	29	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	4.40	
	Twente/Achterhoek	55	8	0.01	0.02	0.03	0.04	0.07	0.13	
	Veluwe	148	18	0.08	0.23	0.35	0.48	0.72	0.93	
	Kempen Zand	66	2	0.02					0.50	
	Maasterras	37	5	0.03	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00	
	Heuvelland	27	2	0.10					0.10	
	Laagveengebied	106	8	0.02	0.03	0.03	0.09	0.59	1.70	
	Rivierengebied	81	14	0.02	0.03	0.03	0.15	0.25	5.00	
	Zeekleigebied	23	3	0.10	0.10	0.10	0.62	0.93	1.14	
koper	Nederland	1724	177	1.00	2.90	4.70	7.70	13.60	100.00	1.10
	Duinen	6	2	2.20					3.20	
	Drents Zand	127	29	1.00	2.00	2.50	5.00	7.00	12.00	
	Twente/Achterhoek	54	8	1.30	1.50	4.65	8.50	10.69	13.00	
	Veluwe	393	26	1.60	4.03	6.44	11.90	17.05	24.80	
	Kempen Zand	104	21	2.00	4.00	6.00	9.00	16.00	100.00	
	Maasterras	86	23	1.00	2.80	4.50	6.70	10.00	25.00	
	Heuvelland	101	3	9.80					15.00	
	Laagveengebied	178	12	1.00	3.15	3.60	6.90	7.18	14.00	
	Rivierengebied	203	18	1.30	2.00	2.00	3.30	17.09	20.60	
	Zeekleigebied	472	35	3.10	4.85	5.30	7.17	8.33	21.88	
nikkel	Nederland	895	159	1.00	4.67	7.00	22.00	52.00	530.00	4.10
	Duinen	6	2	4.90					8.60	
	Drents Zand	57	25	1.00	1.40	5.00	5.00	5.60	9.00	
	Twente/Achterhoek	14	1	55.11					55.11	
	Veluwe	148	18	2.70	3.95	8.85	18.30	31.30	44.00	
	Kempen Zand	55	49	6.00	18.00	26.00	60.00	112.00	530.00	
	Maasterras	4	3	4.00	4.50	5.00	8.50	10.60	12.00	
	Heuvelland	0	0	0.00					0.00	
	Laagveengebied	84	8	1.00	3.83	4.40	6.89	6.99	7.23	
	Rivierengebied	87	19	2.48	5.00	5.00	24.30	46.00	50.00	
	Zeekleigebied	440	34	2.80	4.52	5.25	7.00	9.38	34.44	
lood	Nederland	810	104	0.30	3.00	5.00	7.81	10.92	62.00	3.10
	Duinen	6	2	0.90					1.90	
	Drents Zand	57	25	1.00	2.20	5.00	6.00	8.70	57.00	
	Twente/Achterhoek	14	1	13.65					13.65	
	Veluwe	148	18	0.30	1.40	3.51	6.81	9.26	27.00	
	Kempen Zand	7	1	62.00					62.00	
	Maasterras	3	2	5.00					8.00	
	Heuvelland	0	0	0.00					0.00	
	Laagveengebied	57	7	1.00	2.96	5.00	8.35	9.41	10.92	
	Rivierengebied	82	14	0.95	5.00	5.00	5.00	5.07	5.46	
	Zeekleigebied	436	34	1.90	3.83	5.46	8.42	13.32	21.84	
zink	Nederland	1752	175	0.20	10.00	22.00	43.41	82.20	274.47	12.00
	Duinen	6	2	10.00					10.00	
	Drents Zand	129	29	0.20	10.00	15.00	28.00	38.40	60.00	
	Twente/Achterhoek	54	8	20.00	20.00	30.00	44.00	117.34	274.47	
	Veluwe	393	26	5.00	11.25	26.60	42.58	60.25	90.50	
	Kempen Zand	93	2	36.00					83.00	
	Maasterras	101	38	2.00	10.00	18.00	67.75	120.00	250.00	
	Heuvelland	101	3	11.00					99.00	
	Laagveengebied	177	12	6.00	10.00	13.00	21.70	33.79	53.00	
	Rivierengebied	206	20	9.00	9.53	15.90	29.25	42.10	240.00	
	Zeekleigebied	492	35	10.00	27.77	34.00	60.71	78.50	129.00	
chroom	Nederland	1176	143	0.03	1.20	2.20	4.97	7.94	149.23	1.60
	Duinen	6	2	1.40					1.70	
	Drents Zand	123	29	0.03	1.00	1.20	2.10	3.00	5.00	
	Twente/Achterhoek	55	8	0.78	1.23	1.90	5.73	23.12	46.75	
	Veluwe	148	18	0.30	2.22	3.70	10.55	24.66	50.40	
	Kempen Zand	69	2	2.00					8.00	
	Maasterras	73	22	1.00	1.00	1.35	2.00	2.79	5.00	
	Heuvelland	29	2	10.00					10.00	
	Laagveengebied	151	12	0.89	1.98	2.00	3.70	4.88	11.00	
	Rivierengebied	82	14	1.00	1.00	1.00	3.31	3.96	15.30	
	Zeekleigebied	440	34	1.20	3.71	4.97	6.90	7.64	149.23	
arseen	Nederland	741	76	0.70	2.00	4.94	8.75	15.89	115.00	1.00
	Duinen	5	2	2.20					8.70	
	Drents Zand	22	6	2.00	2.00	2.00	2.38	2.75	3.00	
	Twente/Achterhoek	29	2	1.40	1.50	1.60	1.70	1.77	1.81	
	Veluwe	35	6	0.70	0.75	1.35	2.10	4.25	6.30	
	Kempen Zand	20	1	3.30					3.30	
	Maasterras	36	10	1.00	1.00	1.00	1.83	4.03	20.50	
	Heuvelland	19	2	2.50					5.20	
	Laagveengebied	87	11	2.80	5.25	11.19	19.14	25.00	115.00	
	Rivierengebied	48	2	2.71					4.88	
	Zeekleigebied	440	34	1.54	5.05	6.73	9.56	14.20	21.27	

Bijlage III.2. PAK in oppervlaktewater van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio.

PAK (ng/l)	fysisch geografische regio	aantal meetwaarden	aantal toetswaarden	minimum totaalgehalte in (ng/l)	25-perc	50-perc	75-perc	90-perc	maximum
naftaleen	Nederland	181	60	10.00	20.00	65.00	100.00	100.00	700.00
	Duinen	6	2	40.00					40.00
	Drents Zand	40	24	10.00	75.00	100.00	100.00	100.00	700.00
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	1	1	90.00					90.00
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	46	6	10.00	47.50	70.00	92.50	100.00	100.00
	Rivierengebied	13	10	20.00	20.00	20.00	77.50	91.00	100.00
	Zeekleigebied	75	17	10.00	20.00	40.00	60.00	140.00	430.00
benzo(a)anthraceen	Nederland	330	75	1.00	10.00	10.00	13.33	22.87	420.00
	Duinen	6	2	20.00					60.00
	Drents Zand	56	25	7.00	10.00	10.00	10.00	10.00	20.00
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	2.00	2.90	11.00	178.20	420.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	1	1	3.00					3.00
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	68	8	1.00	10.00	13.33	19.25	23.60	32.00
	Rivierengebied	13	10	1.00	1.00	2.50	4.75	6.85	14.55
	Zeekleigebied	162	22	10.00	13.33	13.33	18.52	49.00	66.67
benzo(ghi)peryleen	Nederland	669	93	2.00	10.00	23.31	50.00	50.00	580.00
	Duinen	6	2	10.00					70.00
	Drents Zand	56	25	6.00	10.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	2.00	2.40	8.45	144.40	340.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	17	1	20.00					20.00
	Maasterras	27	5	20.00	20.00	20.00	30.00	42.00	50.00
	Heuvelland	12	2	70.00					580.00
	Laagveengebied	100	9	2.00	20.00	23.31	23.31	50.00	50.00
	Rivierengebied	17	10	2.00	2.00	2.50	6.00	9.79	34.94
	Zeekleigebied	410	32	10.00	23.31	23.31	23.31	38.33	116.56
benzo(a)pyreen	Nederland	630	93	1.00	10.00	10.00	16.67	30.00	580.00
	Duinen	6	2	20.00					90.00
	Drents Zand	56	25	6.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	2.00	2.90	10.55	193.60	460.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	17	1	10.00					10.00
	Maasterras	27	5	3.00	10.00	10.00	20.00	26.00	30.00
	Heuvelland	12	2	70.00					580.00
	Laagveengebied	94	9	1.00	10.00	16.67	16.67	31.40	37.00
	Rivierengebied	17	10	1.00	1.00	2.50	4.00	7.40	20.00
	Zeekleigebied	377	32	10.00	16.67	16.67	20.62	48.00	350.00
fenantreen	Nederland	246	70	2.00	16.81	30.69	50.00	81.00	950.00
	Duinen	6	2	30.00					150.00
	Drents Zand	56	25	10.00	50.00	50.00	50.00	50.00	720.00
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	11.90	20.00	48.00	420.80	950.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	1	1	40.00					40.00
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	65	8	2.00	19.04	37.50	53.25	71.10	90.00
	Rivierengebied	13	10	20.00	20.00	25.00	37.82	42.00	60.00
	Zeekleigebied	81	17	10.60	10.88	10.88	30.12	97.52	142.30
indeno(1,2,3-cd)pyreen	Nederland	663	93	2.00	10.00	21.15	70.00	100.00	680.00
	Duinen	6	2	10.00					70.00
	Drents Zand	56	25	6.00	10.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	2.00	2.00	7.00	138.60	330.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	17	1	20.00					20.00
	Maasterras	27	5	9.00	20.00	20.00	30.00	42.00	50.00
	Heuvelland	12	2	80.00					680.00
	Laagveengebied	100	9	2.00	20.00	21.15	21.15	100.00	100.00
	Rivierengebied	17	10	2.00	2.00	2.00	3.75	8.33	29.33
	Zeekleigebied	404	32	10.00	21.15	21.15	21.15	39.31	105.75
anthraceen	Nederland	238	70	1.00	5.00	10.00	11.01	20.00	420.00
	Duinen	6	2	20.00					20.00
	Drents Zand	56	25	4.00	10.00	10.00	10.00	10.00	420.00
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	2.00	2.00	3.50	47.00	110.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	1	1	3.00					3.00
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	65	8	1.00	8.75	10.00	11.01	11.01	11.01
	Rivierengebied	13	10	1.00	1.00	1.50	3.50	5.63	11.29
	Zeekleigebied	73	17	10.68	11.01	11.01	11.01	20.00	55.03
benzo(k)fluorantheen	Nederland	629	93	0.80	10.00	10.00	16.67	32.38	716.67
	Duinen	6	2	10.00					40.00
	Drents Zand	56	25	4.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Twente/Achterhoek	24	7	0.80	2.00	2.00	5.35	93.22	220.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	17	1	10.00					10.00
	Maasterras	27	5	4.00	10.00	10.00	20.00	20.00	20.00
	Heuvelland	12	2	50.00					400.00
	Laagveengebied	94	9	0.80	10.00	16.67	16.67	23.60	38.00
	Rivierengebied	17	10	1.00	1.00	1.50	3.00	5.60	20.00
	Zeekleigebied	376	32	10.00	16.67	16.67	17.50	39.33	716.67

PAK (ng/l)	fysisch geografische regio	aantal meetwaarden	aantal toetswaarden	minimum	25-perc	50-perc	75-perc	90-perc	maximum
chryseen	Nederland	330	75	1.00	10.00	13.33	50.00	50.00	830.00
	Duinen	6	2	20.00					830.00
	Drents Zand	56	25	10.00	13.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	Twente/Achterhoek	24	7	5.00	5.80	5.80	17.90	309.40	730.00
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	1	1	6.00					6.00
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	68	8	1.00	18.33	20.00	50.00	60.80	86.00
	Rivierengebied	13	10	1.00	2.25	3.50	6.25	8.65	14.55
	Zeekleigebied	162	22	10.00	13.33	13.33	24.62	35.90	66.67
fluorantheen	Nederland	710	93	2.00	20.00	58.45	100.00	176.00	2000.00
	Duinen	6	2	40.00					180.00
	Drents Zand	56	25	10.00	30.00	100.00	100.00	100.00	280.00
	Veluwe	0	0						
	Twente/Achterhoek	24	7	2.00	7.80	16.00	18.00	812.00	2000.00
	Kempen Zand	17	1	20.00					20.00
	Maasterras	27	5	10.00	20.00	20.00	30.00	120.00	180.00
	Heuvelland	12	2	1500.00					1900.00
	Laagveengebied	109	9	2.00	30.00	70.00	100.00	118.00	190.00
	Rivierengebied	17	10	3.00	10.00	15.00	27.50	33.00	60.00
	Zeekleigebied	442	32	10.00	38.39	66.33	100.67	156.43	514.52
benzo(b)pyreen	Nederland	405	39	10.00	10.00	10.00	30.00	60.00	170.00
	Duinen	0	0						
	Drents Zand	22	6	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	0	0						
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	38	4	10.00	17.50	20.00	25.00	34.00	40.00
	Rivierengebied	0	0						
	Zeekleigebied	345	29	10.00	10.00	20.00	40.00	60.00	170.00
pyreen	Nederland	166	28	10.00	10.00	40.00	50.00	73.00	340.00
	Duinen	0	0						
	Drents Zand	22	6	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	0	0						
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	12	3	10.00	25.00	40.00	60.00	72.00	80.00
	Rivierengebied	0	0						
	Zeekleigebied	132	19	10.00	35.00	40.00	55.00	78.00	340.00
dibenz(a,h)anthraceen	Nederland	144	22	18.11	19.90	19.90	19.90	19.90	33.22
	Duinen	0	0						
	Drents Zand	0	0						
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	0	0						
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	12	3	18.11	19.90	19.90	19.90	19.90	19.90
	Rivierengebied	0	0						
	Zeekleigebied	132	19	18.11	19.90	19.90	19.90	19.90	33.22
fluoreen	Nederland	22	6	10.00	10.00	10.00	10.00	12.50	15.00
	Duinen	0	0						
	Drents Zand	22	6	10.00	10.00	10.00	10.00	12.50	15.00
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	0	0						
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengsbied	0	0						
	Rivierengebied	0	0						
	Zeekleigebied	0	0						
acenaftaleen	Nederland	76	24	10.00	10.00	10.00	22.50	64.00	240.00
	Duinen	0	0						
	Drents Zand	22	6	10.00	10.00	10.00	17.50	130.00	240.00
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	0	0						
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	9	3	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Rivierengebied	1	1	10.00					10.00
	Zeekleigebied	44	14	10.00	10.00	20.00	45.00	64.00	190.00
acenaftyleen	Nederland	75	23	10.07	10.10	10.10	20.00	52.09	100.50
	Duinen	0	0						
	Drents Zand	22	6	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	Twente/Achterhoek	0	0						
	Veluwe	0	0						
	Kempen Zand	0	0						
	Maasterras	0	0						
	Heuvelland	0	0						
	Laagveengebied	9	3	10.07	10.10	10.10	10.10	10.10	10.10
	Rivierengebied	0	0						
	Zeekleigebied	44	14	10.07	10.10	10.10	10.10	87.69	100.50

Bijlage III.3. Metalen in waterbodems van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio.

metaal	fysisch geografische regio	n	minimum	25-perc	50-perc	75-perc	90-perc	maximum	AC
		(totaalgehalte in mg/kg ds.)							(mg/kg ds.)
cadmium	Nederland	786	0.01	0.13	0.36	0.70	1.50	19.00	0.80
	Duinen	1	0.25					0.25	
	Drents Zand	47	0.01	0.10	0.30	0.49	0.92	3.20	
	Twente/Achterhoek	53	0.01	0.01	0.01	0.19	0.42	5.70	
	Veluwe	228	0.02	0.07	0.18	0.43	1.03	3.40	
	Kempen Zand	38	0.50	0.50	0.50	0.84	1.49	7.30	
	Maasterras	29	1.00	1.00	1.40	12.00	18.20	19.00	
	Heuvelland	2	1.50	1.60	1.70	1.80	1.86	1.90	
	Laagveengebied	131	0.01	0.18	0.50	0.90	1.40	4.20	
	Rivierengebied	37	0.05	0.50	0.80	1.73	5.00	7.80	
	Zeekleigebied	220	0.06	0.20	0.37	0.50	0.87	5.01	
kwik	Nederland	780	0.01	0.06	0.10	0.20	0.43	9.40	0.30
	Duinen	1	0.10					0.10	
	Drents Zand	47	0.01	0.04	0.07	0.13	0.27	0.71	
	Twente/Achterhoek	53	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.37	
	Veluwe	222	0.01	0.03	0.09	0.19	0.45	9.40	
	Kempen Zand	38	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
	Maasterras	28	0.10	0.10	0.10	0.34	0.41	0.60	
	Heuvelland	2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
	Laagveengebied	132	0.01	0.08	0.14	0.39	0.60	2.40	
	Rivierengebied	37	0.01	0.10	0.10	0.50	0.50	2.30	
	Zeekleigebied	220	0.01	0.10	0.10	0.16	0.30	1.17	
koper	Nederland	786	0.02	5.00	11.00	20.00	35.00	495.00	36.00
	Duinen	1	14.00					14.00	
	Drents Zand	47	0.41	4.20	7.50	13.00	21.80	56.00	
	Twente/Achterhoek	53	0.76	2.10	3.60	6.00	10.80	66.00	
	Veluwe	227	1.00	4.00	6.90	15.00	28.94	495.00	
	Kempen Zand	38	2.50	2.50	4.20	6.30	7.96	13.00	
	Maasterras	29	5.00	5.00	11.00	18.00	42.40	77.00	
	Heuvelland	2	15.00	18.00	21.00	24.00	25.80	27.00	
	Laagveengebied	132	0.02	6.00	16.19	32.00	52.70	155.00	
	Rivierengebied	37	2.50	11.00	20.00	24.00	36.00	90.00	
	Zeekleigebied	220	2.50	11.00	15.03	24.00	36.00	67.11	
nikkel	Nederland	787	0.05	5.00	11.80	20.08	28.00	130.00	35.00
	Duinen	1	17.00					17.00	
	Drents Zand	47	0.70	2.00	3.90	8.00	10.16	19.00	
	Twente/Achterhoek	53	0.71	2.70	3.70	5.00	8.66	32.00	
	Veluwe	228	0.05	3.28	5.75	11.05	20.00	130.00	
	Kempen Zand	38	5.00	5.00	5.00	10.00	11.80	15.00	
	Maasterras	29	10.00	10.00	11.00	28.00	61.40	120.00	
	Heuvelland	2	12.00	14.75	17.50	20.25	21.90	23.00	
	Laagveengebied	132	1.90	9.60	17.00	21.94	28.90	41.00	
	Rivierengebied	37	5.00	12.00	21.00	32.00	62.00	130.00	
	Zeekleigebied	220	3.96	14.23	19.02	22.94	30.00	90.67	
lood	Nederland	786	0.01	10.00	18.00	40.00	90.50	1410.00	85.00
	Duinen	1	10.00					10.00	
	Drents Zand	47	1.60	8.75	20.00	33.00	68.20	750.00	
	Twente/Achterhoek	53	0.01	1.20	2.80	4.00	18.20	180.00	
	Veluwe	228	0.90	7.40	14.00	33.43	76.25	1410.00	
	Kempen Zand	38	10.00	10.00	10.00	13.00	19.00	30.00	
	Maasterras	29	10.00	14.00	37.00	100.00	170.00	410.00	
	Heuvelland	2	61.00	67.00	73.00	79.00	82.60	85.00	
	Laagveengebied	132	4.20	14.23	34.00	108.75	204.50	515.00	
	Rivierengebied	37	10.00	18.00	31.00	52.00	74.80	370.00	
	Zeekleigebied	219	1.68	10.68	18.41	29.92	52.30	174.32	
zink	Nederland	787	0.07	36.00	67.00	120.00	210.00	1400.00	140.00
	Duinen	1	76.00					76.00	
	Drents Zand	47	2.50	23.00	54.00	76.50	128.00	200.00	
	Twente/Achterhoek	53	3.60	13.00	24.00	36.00	71.00	360.00	
	Veluwe	228	5.10	30.75	47.00	92.25	156.10	1140.00	
	Kempen Zand	38	5.00	10.00	25.00	42.00	58.00	77.00	
	Maasterras	29	13.00	58.00	150.00	470.00	740.00	1400.00	
	Heuvelland	2	210.00	220.00	230.00	240.00	246.00	250.00	
	Laagveengebied	132	0.07	49.55	94.00	171.25	310.45	1350.00	
	Rivierengebied	37	23.00	74.00	120.00	210.00	508.00	790.00	
	Zeekleigebied	220	5.00	60.75	87.58	122.00	187.51	380.41	
chroom	Nederland	784	0.99	8.00	15.99	28.00	41.00	100.00	100.00
	Duinen	1	28.00					28.00	
	Drents Zand	47	1.70	5.75	8.00	14.50	18.40	65.00	
	Twente/Achterhoek	53	1.20	4.30	7.00	9.00	13.60	20.00	
	Veluwe	227	0.99	5.30	9.10	17.00	26.86	60.00	
	Kempen Zand	38	2.50	5.00	6.00	10.00	14.60	16.00	
	Maasterras	28	5.00	10.00	12.00	18.50	27.30	39.00	
	Heuvelland	2	20.00	24.75	29.50	34.25	37.10	39.00	
	Laagveengebied	132	1.00	13.00	22.20	35.00	41.50	69.00	
	Rivierengebied	36	3.90	14.50	26.00	32.00	40.00	100.00	
	Zeekleigebied	220	5.10	17.97	27.43	39.00	48.10	65.46	
arseen	Nederland	735	0.29	3.75	8.30	12.00	20.00	115.00	3.00
	Duinen	1	11.00					11.00	
	Drents Zand	47	0.33	1.40	3.00	15.48	20.00	20.00	
	Twente/Achterhoek	6	1.10	2.55	5.85	8.85	13.25	17.00	
	Veluwe	223	0.29	1.67	3.48	8.80	20.80	115.00	
	Kempen Zand	38	1.70	5.40	10.00	10.00	10.00	10.00	
	Maasterras	29	1.00	2.80	8.20	24.00	32.40	76.00	
	Heuvelland	2	7.40	22.55	37.70	52.85	61.94	68.00	
	Laagveengebied	132	1.70	7.18	8.89	12.36	20.00	63.00	
	Rivierengebied	37	2.00	7.60	14.00	22.00	32.00	107.00	
	Zeekleigebied	220	0.52	7.70	9.70	12.00	15.00	38.01	

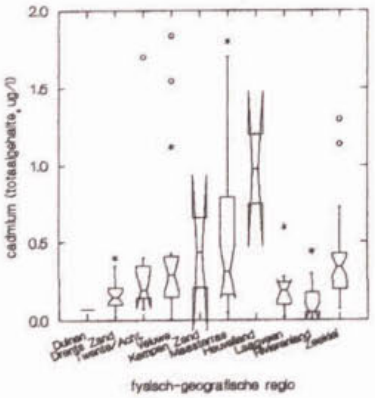
Bijlage III.4. PAK in waterbodems van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio.

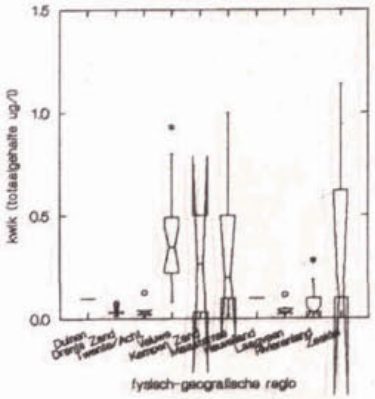
PAK	fysisch geografische regio	n	minimum	25-perc	50-perc	75-perc	90-perc	maximum
			totaalgehalte in mg/kg ds.)					
naftaleen	Nederland	659	0.005	0.030	0.050	0.060	0.100	7.000
	Duinen	1	0.100					0.100
	Drents Zand	42	0.005	0.010	0.020	0.043	0.050	1.700
	Twente/Achterhoek	53	*0.010*	*0.010*	*0.010*	*0.010*	*0.044*	0.400
	Veluwe	224	0.050	0.050	0.050	0.050	0.100	7.000
	Kempen Zand	33	0.010	0.010	0.010	0.010	0.026	0.040
	Maasterras	14	0.020	0.030	0.045	0.060	0.067	0.090
	Heuvelland	1	0.100					0.100
	Laagveengebied	125	0.005	0.050	0.050	0.070	0.172	0.500
	Rivierengebied	21	0.010	0.050	0.050	0.060	0.100	1.000
	Zeekleigebied	145	0.005	0.030	0.060	0.100	0.100	0.404
benzo(a)anthraceen	Nederland	775	0.005	0.030	0.060	0.183	0.500	11.600
	Duinen	1	*0.060*					0.060
	Drents Zand	43	0.010	0.026	0.050	0.099	0.160	1.400
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.010	0.040	0.200	0.400
	Veluwe	222	0.010	0.020	0.065	0.200	0.445	6.200
	Kempen Zand	33	0.010	0.010	0.010	0.040	0.070	0.270
	Maasterras	14	0.020	0.033	0.065	0.133	0.362	0.480
	Heuvelland	1	0.440					0.440
	Laagveengebied	133	0.005	0.050	0.100	0.392	1.290	11.600
	Rivierengebied	21	0.010	0.040	0.100	0.150	0.300	0.900
	Zeekleigebied	254	*0.010*	*0.031*	*0.072*	*0.178*	*0.454*	3.232
benzo(ghi)pyreen	Nederland	795	0.010	0.040	0.080	0.180	0.407	43.000
	Duinen	1	0.100					0.100
	Drents Zand	42	0.010	0.033	0.060	0.145	0.219	1.200
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.010	0.030	0.126	0.590
	Veluwe	220	0.010	0.030	0.070	0.163	0.355	6.300
	Kempen Zand	37	0.010	0.050	0.050	0.050	0.088	0.160
	Maasterras	25	0.010	0.030	0.070	0.170	0.330	0.730
	Heuvelland	2	0.220					0.300
	Laagveengebied	133	*0.010*	*0.050*	*0.100*	*0.500*	*1.180*	43.000
	Rivierengebied	28	0.030	0.058	0.100	0.215	0.315	0.500
	Zeekleigebied	254	0.010	0.050	0.100	0.187	0.379	2.222
benzo(a)pyreen	Nederland	793	0.002	0.030	0.070	0.200	0.500	53.000
	Duinen	1	0.060					0.060
	Drents Zand	43	0.002	0.050	0.083	0.165	0.252	1.700
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.020	0.059	0.188	0.430
	Veluwe	220	0.010	0.030	0.070	0.200	0.500	8.200
	Kempen Zand	36	0.010	0.050	0.050	0.050	0.090	0.210
	Maasterras	24	*0.010*	*0.030*	*0.060*	*0.138*	*0.244*	*0.600*
	Heuvelland	2	0.290					0.420
	Laagveengebied	132	0.005	0.050	0.115	0.400	1.570	53.000
	Rivierengebied	28	0.020	0.060	0.100	0.185	0.377	0.800
	Zeekleigebied	254	0.010	0.030	0.080	0.190	0.463	3.636
fenanthreen	Nederland	658	0.007	0.025	0.060	0.150	0.350	15.500
	Duinen	1	0.070					0.070
	Drents Zand	42	0.010	0.027	0.050	0.100	0.215	2.300
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.020	0.040	0.268	0.650
	Veluwe	222	*0.010*	*0.020*	*0.080*	*0.200*	*0.445*	*10.000*
	Kempen Zand	33	0.010	0.010	0.010	0.040	0.060	0.200
	Maasterras	14	0.030	0.043	0.110	0.165	0.247	0.560
	Heuvelland	1	0.490					0.490
	Laagveengebied	126	0.010	0.050	0.096	0.290	0.885	15.500
	Rivierengebied	21	0.010	0.040	0.070	0.150	0.300	1.200
	Zeekleigebied	145	0.007	0.030	0.070	0.140	0.246	6.970
indeno(1,2,3-cd)pyreen	Nederland	794	0.006	0.040	0.070	0.198	0.450	17.000
	Duinen	1	0.050					0.050
	Drents Zand	43	*0.020*	*0.065*	*0.100*	*0.160*	*0.210*	*0.740*
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.010	0.030	0.136	0.620
	Veluwe	221	0.010	0.030	0.070	0.200	0.400	7.200
	Kempen Zand	37	0.010	0.050	0.050	0.050	0.094	0.200
	Maasterras	25	0.010	0.040	0.090	0.150	0.350	0.840
	Heuvelland	2	0.230					0.370
	Laagveengebied	132	0.010	0.060	0.120	0.500	1.675	17.000
	Rivierengebied	28	0.020	0.050	0.100	0.255	0.350	0.700
	Zeekleigebied	252	0.006	0.040	0.055	0.144	0.327	2.121
anthraceen	Nederland	656	*0.002*	*0.010*	*0.010*	*0.050*	*0.080*	*3.550*
	Duinen	1	0.010					0.010
	Drents Zand	42	0.002	0.004	0.010	0.050	0.059	0.660
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.010	0.010	0.050	0.400
	Veluwe	222	0.010	0.010	0.010	0.030	0.070	1.600
	Kempen Zand	33	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.030
	Maasterras	13	0.010	0.010	0.010	0.020	0.036	0.070
	Heuvelland	1	0.110					0.110
	Laagveengebied	126	0.002	0.020	0.050	0.070	0.495	3.550
	Rivierengebied	21	*0.010*	*0.010*	*0.010*	*0.030*	*0.250*	0.300
	Zeekleigebied	144	0.002	0.010	0.020	0.030	0.050	2.121
benzo(k)fluorantheen	Nederland	795	0.002	0.020	0.050	0.111	0.300	7.400
	Duinen	1	0.030					0.030
	Drents Zand	43	0.002	0.019	0.050	0.078	0.128	0.530
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.010	0.030	0.100	0.400
	Veluwe	220	0.010	0.020	0.040	0.100	0.250	4.500
	Kempen Zand	37	0.010	0.050	0.050	0.050	0.060	0.110
	Maasterras	25	0.010	0.030	0.050	0.110	0.270	0.500
	Heuvelland	2	*0.220*					0.280
	Laagveengebied	132	0.005	0.050	0.070	0.253	0.877	7.400
	Rivierengebied	28	0.010	0.040	0.065	0.143	0.250	0.400
	Zeekleigebied	254	0.009	0.020	0.050	0.120	0.257	1.778

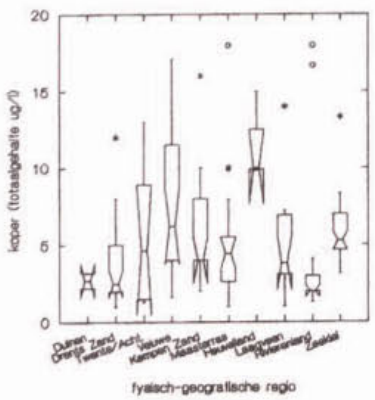
PAK	fysisch geografische regio	n	minimum	25-perc	50-perc	75-perc	90-perc	maximum
chryseen	Nederland	769	0.010	0.030	0.080	0.200	0.500	12.600
	Duinen	1	0.080					0.080
	Drents Zand	43	0.010	0.039	0.060	0.150	0.196	1.200
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.010	0.020	0.040	0.232	0.660
	Veluwe	221	0.010	0.030	0.080	0.250	0.500	8.500
	Kempen Zand	33	0.010	0.010	0.010	0.050	0.104	0.230
	Maasterras	14	0.030	0.060	0.120	0.208	0.385	0.960
	Heuvelland	1	0.480					0.480
	Laagveengebied	128	0.010	0.050	0.151	0.394	1.665	12.600
	Rivierengebied	21	0.010	0.050	0.100	0.190	0.300	0.800
	Zeekleigebied	254	0.010	0.040	0.080	0.188	0.404	3.232
fluorantheen	Nederland	798	0.010	0.070	0.200	0.517	1.300	30.100
	Duinen	1	0.110					0.110
	Drents Zand	43	0.020	0.058	0.120	0.275	0.522	3.000
	Twente/Achterhoek	53	0.010	0.020	0.040	0.110	0.464	0.840
	Veluwe	222	0.010	0.070	0.200	0.500	1.190	20.000
	Kempen Zand	37	0.010	0.010	0.030	0.110	0.204	0.570
	Maasterras	25	0.010	0.080	0.140	0.590	1.040	1.700
	Heuvelland	2	1.100					1.800
	Laagveengebied	133	0.019	0.140	0.340	1.037	3.670	30.100
	Rivierengebied	28	0.020	0.108	0.300	0.448	0.913	2.000
	Zeekleigebied	254	0.010	0.099	0.236	0.565	1.226	8.788
benzo(b)pyreen	Nederland	652	0.010	0.050	0.100	0.300	0.600	24.000
	Duinen	1	0.070					0.070
	Drents Zand	39	0.010	0.050	0.082	0.170	0.308	1.100
	Twente/Achterhoek	52	0.010	0.010	0.020	0.055	0.269	0.940
	Veluwe	214	0.010	0.050	0.100	0.300	0.600	3.000
	Kempen Zand	36	0.010	0.050	0.050	0.063	0.130	0.320
	Maasterras	23	0.010	0.055	0.100	0.305	0.720	1.100
	Heuvelland	2	0.470					0.530
	Laagveengebied	119	0.012	0.100	0.250	1.125	3.880	24.000
	Rivierengebied	27	0.040	0.095	0.150	0.300	0.400	0.800
	Zeekleigebied	139	0.010	0.030	0.070	0.210	0.360	1.100
pyreen	Nederland	633	0.010	0.050	0.110	0.300	0.790	21.100
	Duinen	1	0.100					0.100
	Drents Zand	42	0.020	0.050	0.115	0.188	0.318	2.600
	Twente/Achterhoek	52	0.010	0.010	0.020	0.113	0.345	0.910
	Veluwe	215	0.010	0.050	0.100	0.350	0.800	3.700
	Kempen Zand	33	0.010	0.010	0.020	0.070	0.118	0.430
	Maasterras	14	0.030	0.060	0.120	0.250	0.660	0.790
	Heuvelland	1	0.700					0.700
	Laagveengebied	116	0.020	0.090	0.230	0.838	3.250	21.100
	Rivierengebied	20	0.020	0.093	0.175	0.315	0.410	1.400
	Zeekleigebied	139	0.010	0.100	0.120	0.255	0.420	1.600
dibenz(a,h)anthraceen	Nederland	635	0.008	0.020	0.050	0.110	0.200	2.100
	Duinen	1	0.200					0.200
	Drents Zand	42	0.010	0.010	0.030	0.050	0.137	0.240
	Twente/Achterhoek	52	0.010	0.010	0.010	0.010	0.050	0.400
	Veluwe	213	0.010	0.020	0.040	0.100	0.300	2.000
	Kempen Zand	33	0.010	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
	Maasterras	14	0.010	0.010	0.020	0.020	0.050	0.100
	Heuvelland	1	0.050					0.050
	Laagveengebied	121	0.008	0.040	0.050	0.180	0.500	2.100
	Rivierengebied	20	0.010	0.028	0.050	0.050	0.220	0.800
	Zeekleigebied	138	0.010	0.030	0.060	0.200	0.200	0.620
fluoreen	Nederland	617	0.002	0.010	0.020	0.050	0.080	1.900
	Duinen	1	0.050					0.050
	Drents Zand	42	0.002	0.002	0.010	0.050	0.050	0.410
	Twente/Achterhoek	52	0.010	0.010	0.010	0.013	0.050	0.400
	Veluwe	215	0.010	0.010	0.010	0.030	0.080	1.100
	Kempen Zand	29	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.020
	Maasterras	5	0.030	0.050	0.060	0.060	0.060	0.060
	Heuvelland	0						
	Laagveengebied	116	0.002	0.030	0.050	0.083	0.375	1.900
	Rivierengebied	19	0.010	0.010	0.020	0.045	0.070	0.150
	Zeekleigebied	138	0.004	0.020	0.030	0.040	0.070	0.270
acenaftaleen	Nederland	618	0.005	0.030	0.050	0.080	0.200	3.000
	Duinen	1	0.200					0.200
	Drents Zand	42	0.005	0.020	0.020	0.045	0.050	1.300
	Twente/Achterhoek	52	0.010	0.010	0.010	0.010	0.050	0.400
	Veluwe	215	0.050	0.050	0.050	0.065	0.200	3.000
	Kempen Zand	29	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.020
	Maasterras	5	0.030	0.050	0.060	0.060	0.060	0.060
	Heuvelland	0						
	Laagveengebied	116	0.005	0.050	0.050	0.100	0.295	1.150
	Rivierengebied	19	0.010	0.050	0.050	0.100	0.210	1.000
	Zeekleigebied	139	0.005	0.030	0.060	0.200	0.200	0.610
acenaftyleen	Nederland	608	0.000	0.050	0.050	0.100	0.200	2.000
	Duinen	1	0.200					0.200
	Drents Zand	35	0.020	0.050	0.100	0.100	0.100	0.100
	Twente/Achterhoek	52	0.010	0.010	0.010	0.010	0.020	0.400
	Veluwe	213	0.050	0.050	0.050	0.050	0.200	0.800
	Kempen Zand	29	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
	Maasterras	5	0.030	0.050	0.060	0.060	0.060	0.060
	Heuvelland	0						
	Laagveengebied	105	0.050	0.050	0.050	0.050	0.200	2.000
	Rivierengebied	29	0.000	0.000	0.050	0.050	0.200	1.000
	Zeekleigebied	139	0.010	0.080	0.190	0.200	0.250	0.510

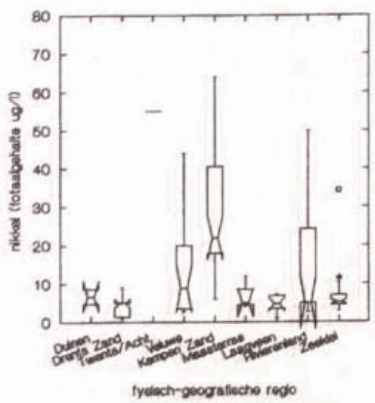
BIJLAGE IV Notch-diagrammen gehalten probleemstoffen per fysisch-geografische regio

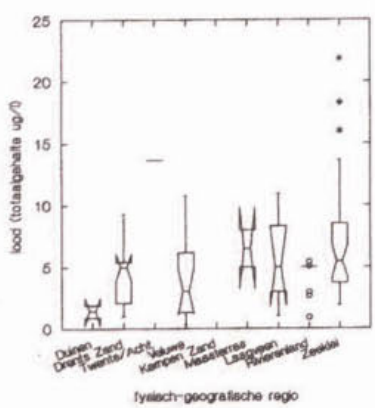
Bijlage IV.1. Notch diagrammen metalen in oppervlaktewater van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio

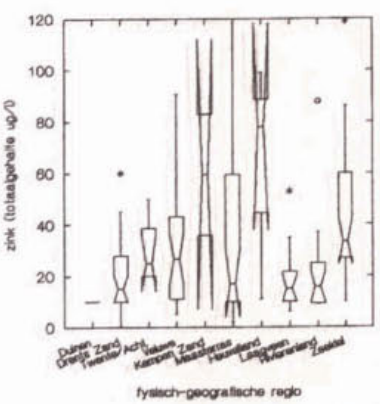


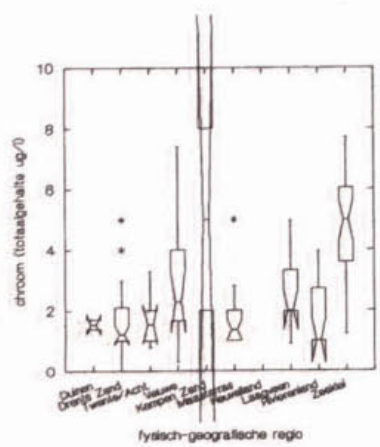


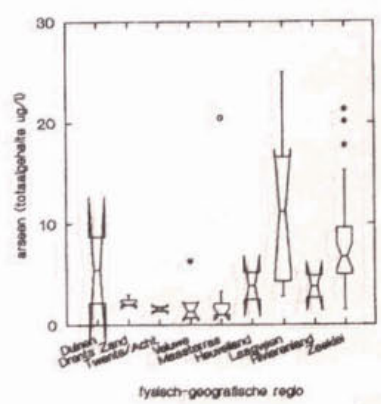




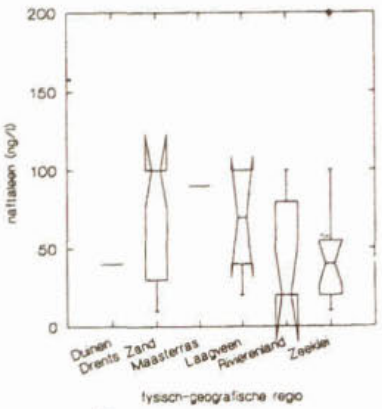


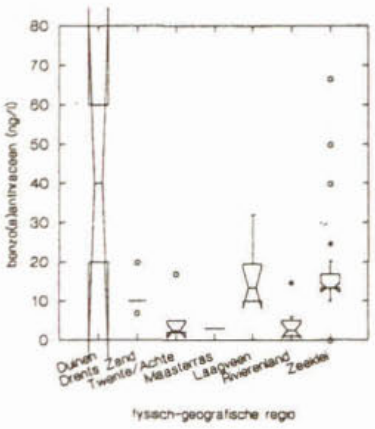


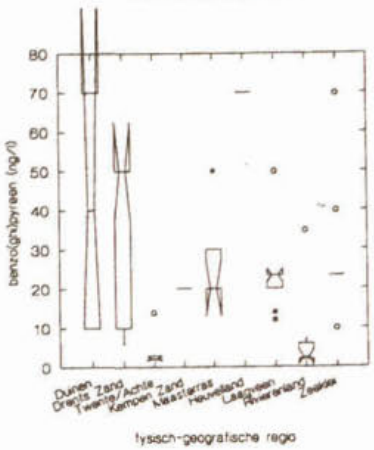


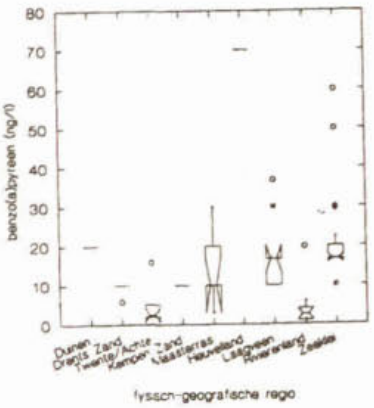


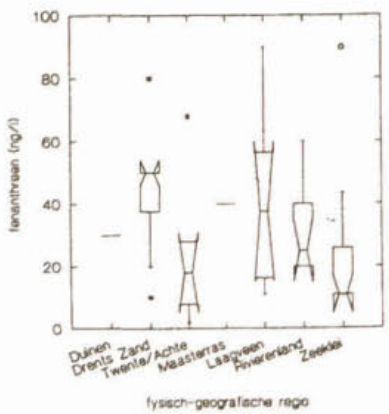
Bijlage IV.2. Notch diagrammen PAK in oppervlaktewater van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio

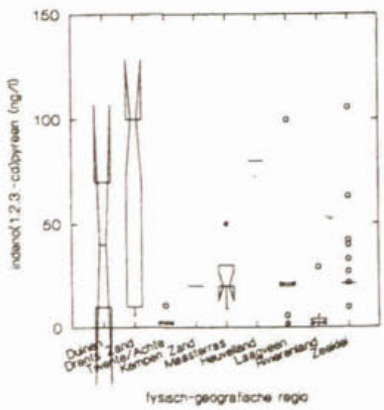


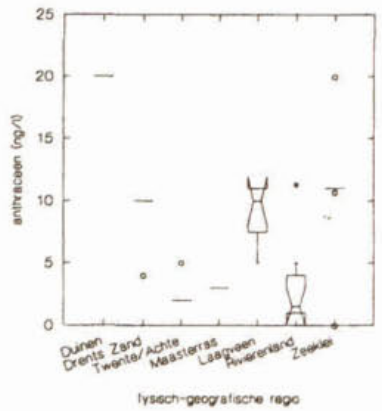


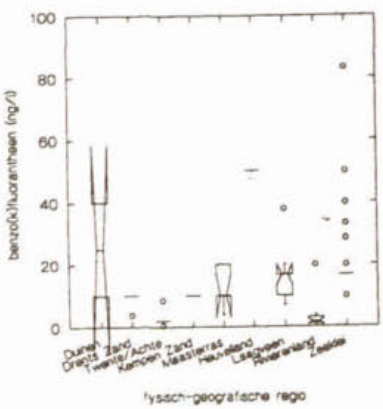


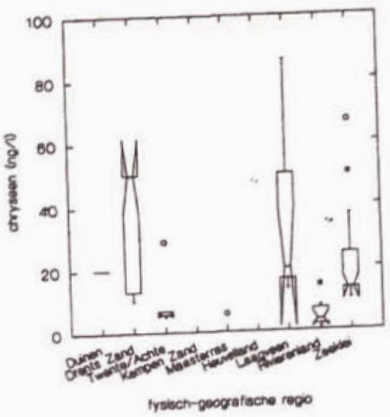


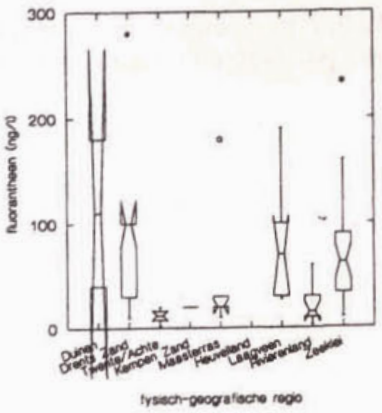




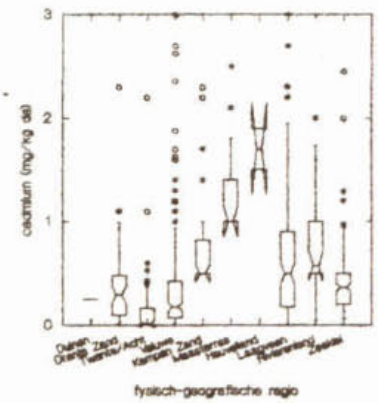


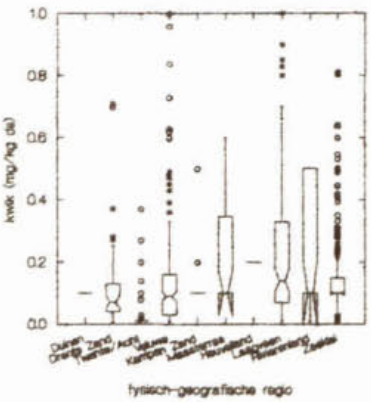


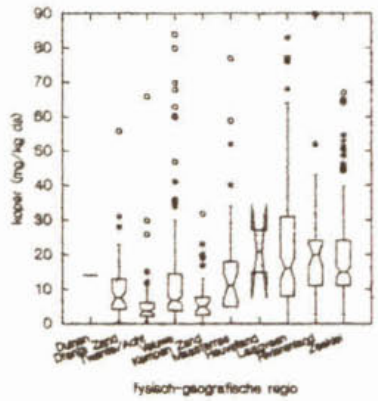

chryseen (ng/l)
100
80
60
40
20
0
Duinen
Drents Zand
Twente/Achte
Kempen Zand
Maasterras
Heuvelland
Laagveen
Rivierenland
Zeekiel
fysisch-geografische regio

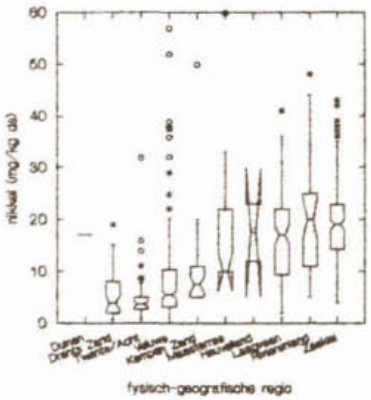

fluorantheen (ng/l)
300
200
100
0
Duinen
Drents Zand
Twente/Achte
Kempen Zand
Maasterras
Heuvelland
Laagveen
Rivierenland
Zeekiel
fysisch-geografische regio

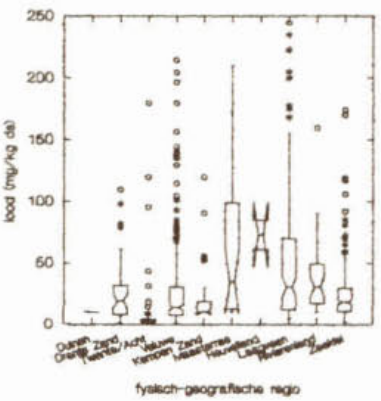
Bijlage IV.3. Notch diagrammen metalen in waterbodem van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio

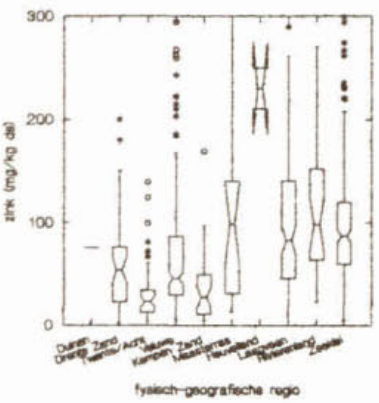


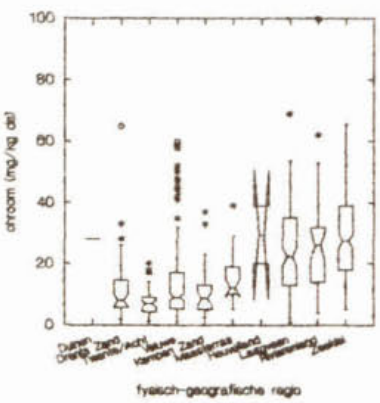


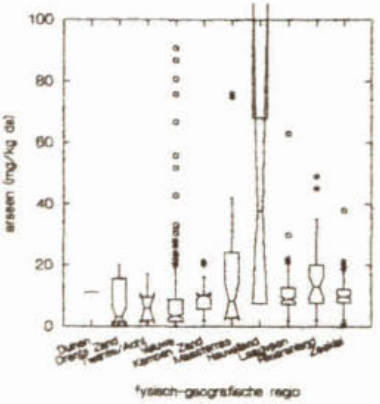




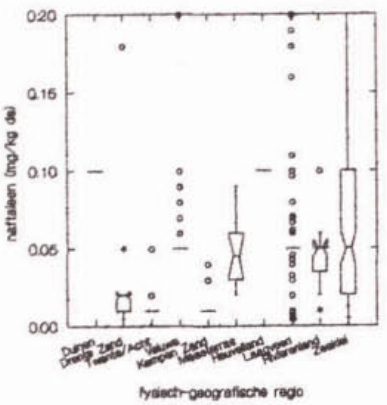


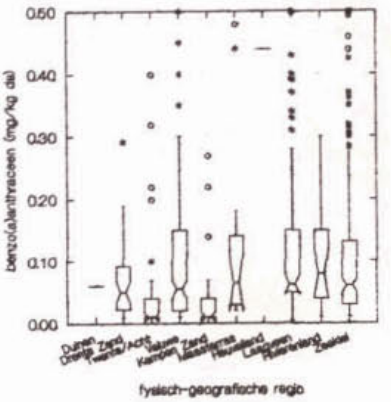


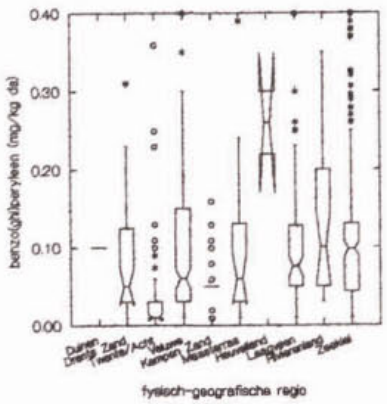


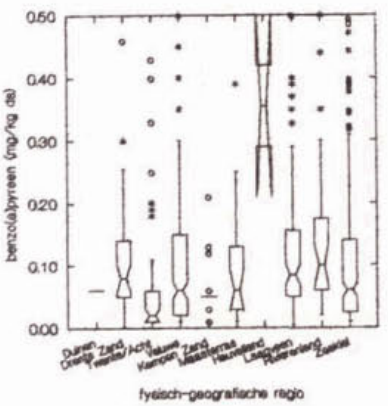


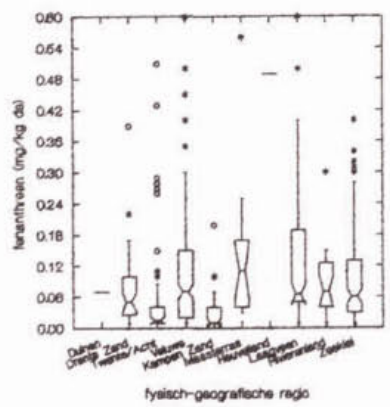
Bijlage IV.4. Notch diagrammen PAK in waterbodem van weinig anthropogeen beïnvloede wateren per fysisch-geografische regio

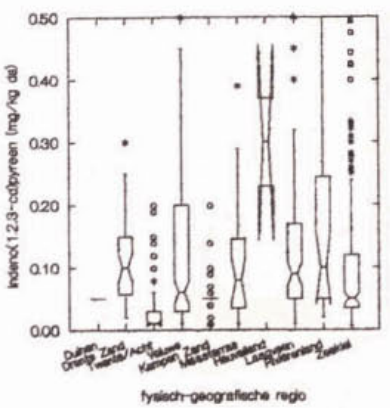


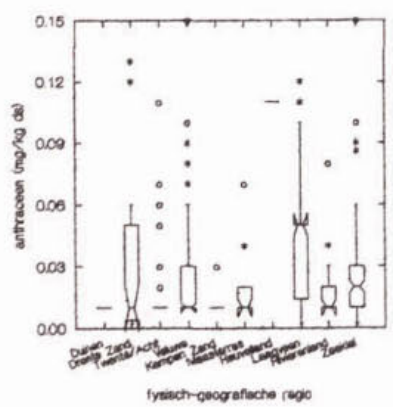


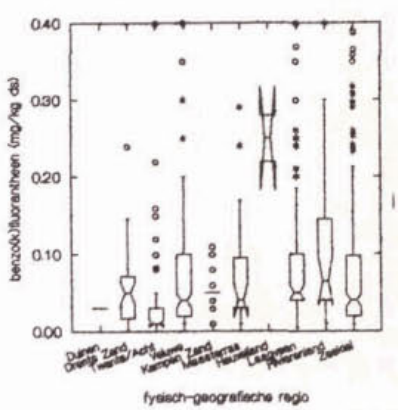


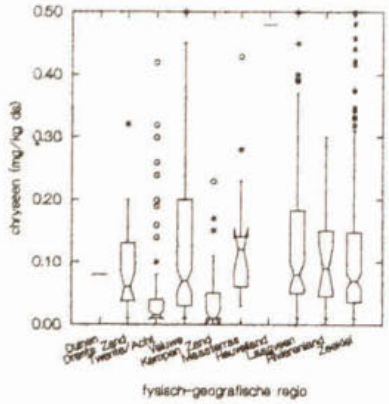


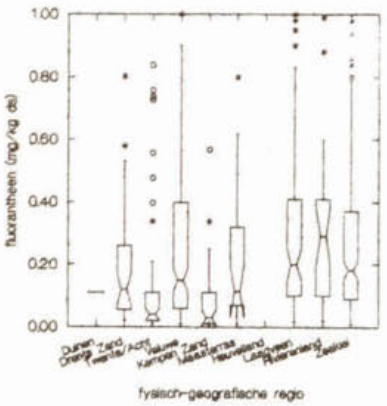


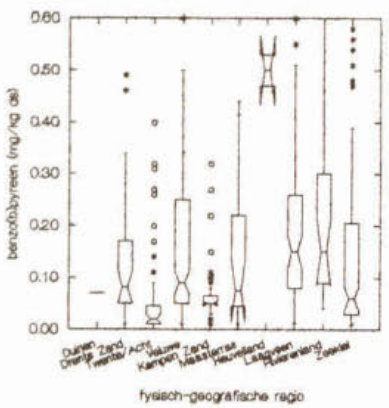


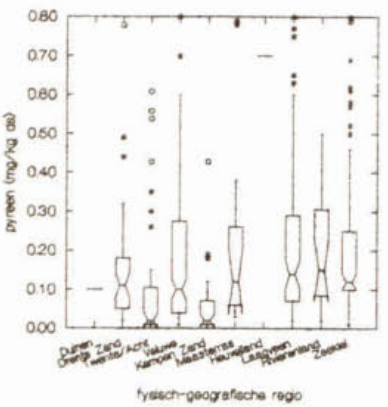


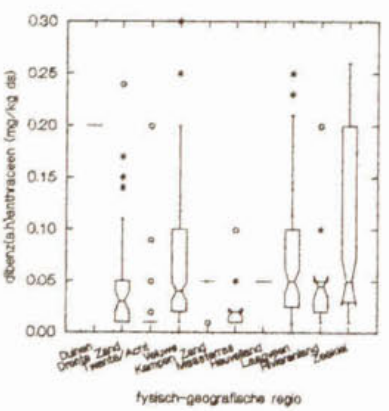


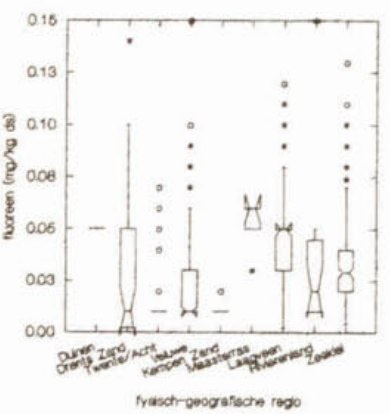

chryseen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio

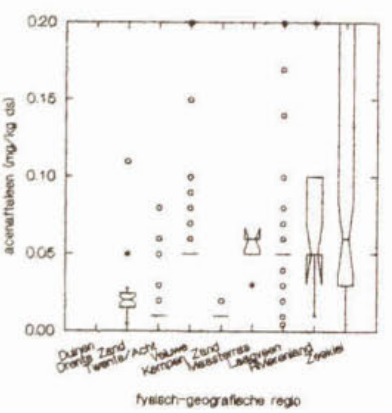

fluorantheen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio

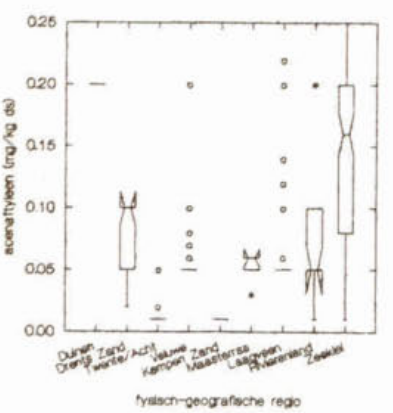

benzo(b)pyreen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio


pyreen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio

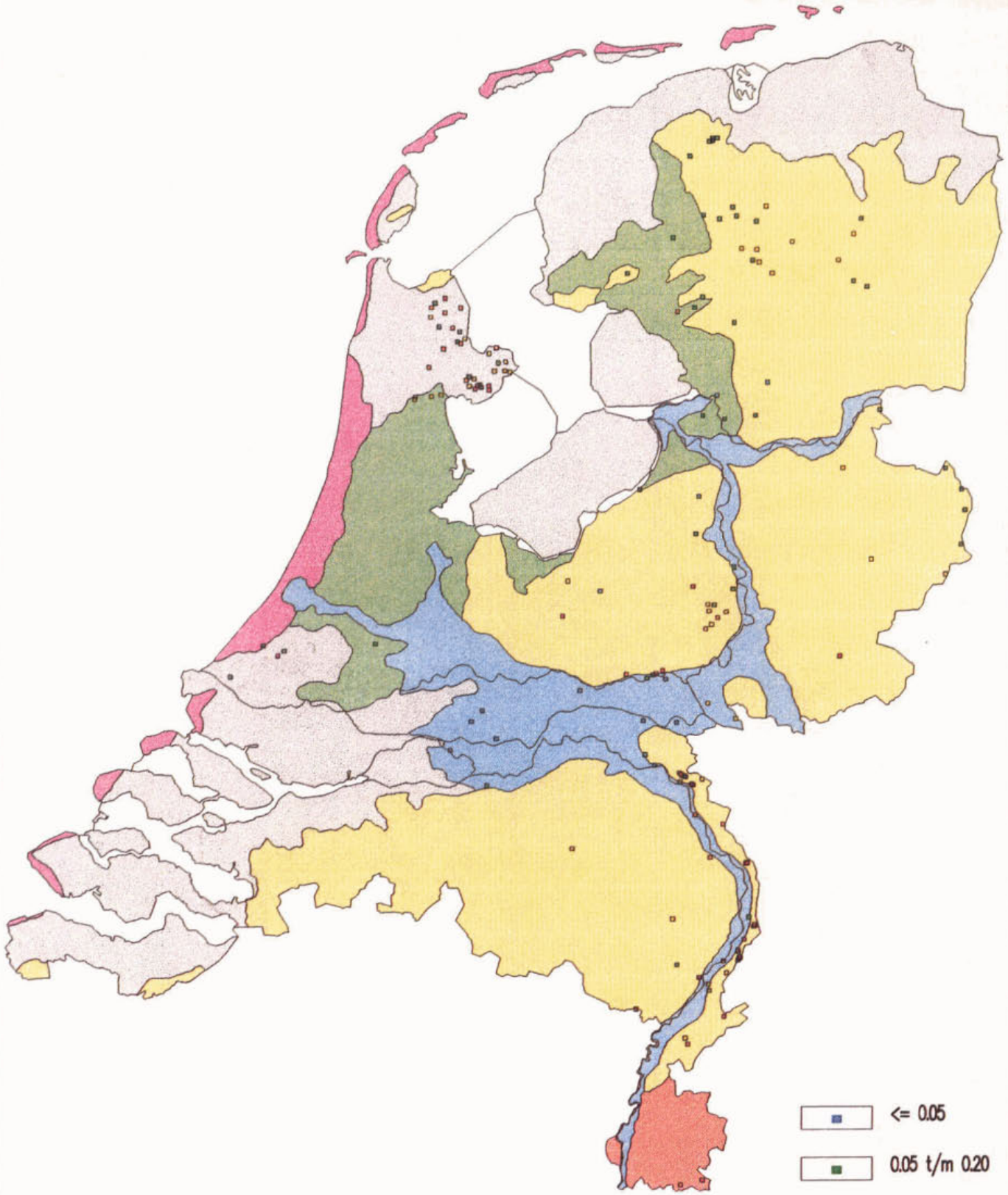

dibenz(a,h)anthraceen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio


fluoreen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio


acenaftaleen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio


acenaftyleen (mg/kg ds)
fysisch-geografische regio

BIJLAGE V Geografische spreiding toetswaarden voor metalen in water



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

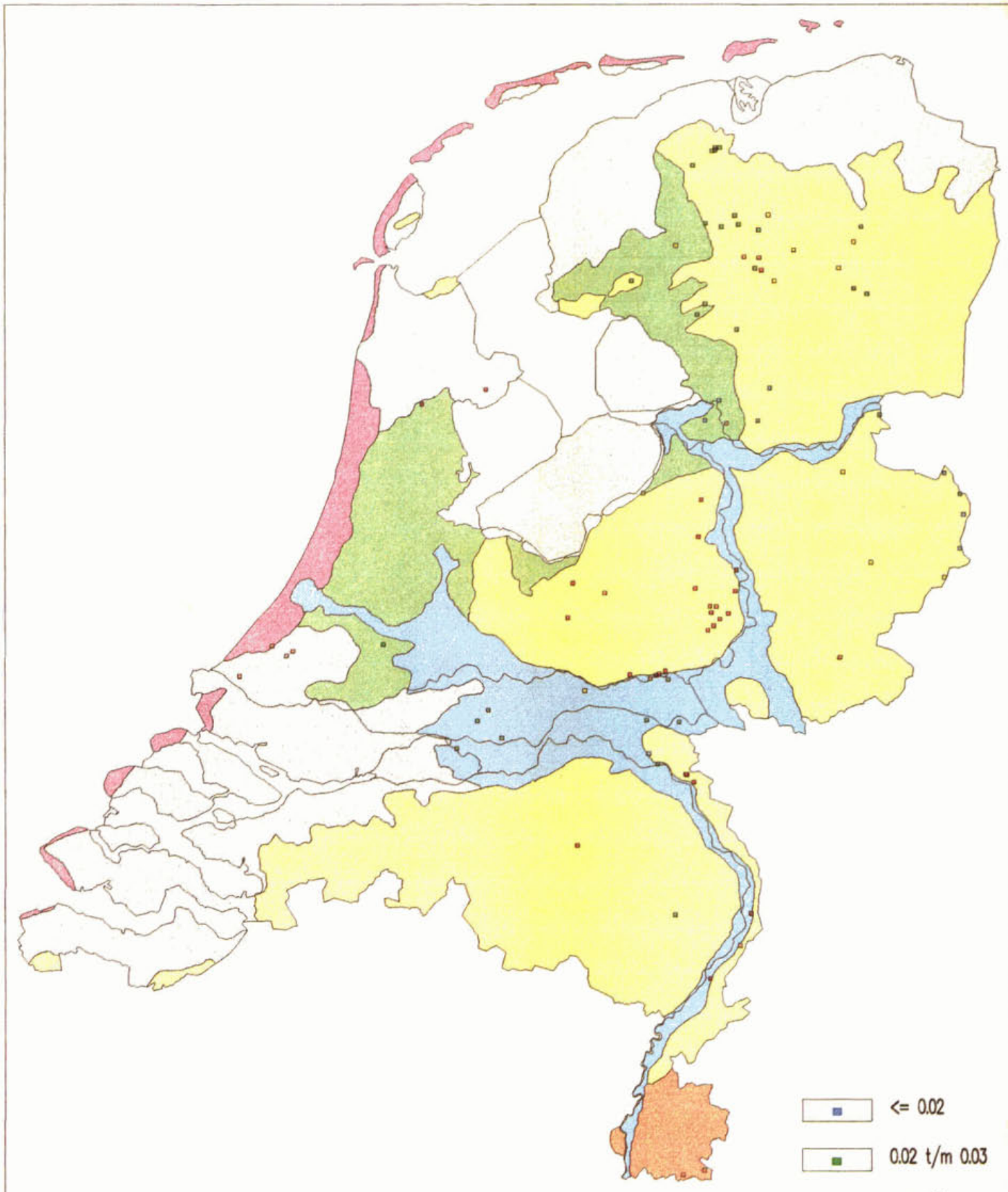
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Cadmium
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 1
datum : 10/02/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

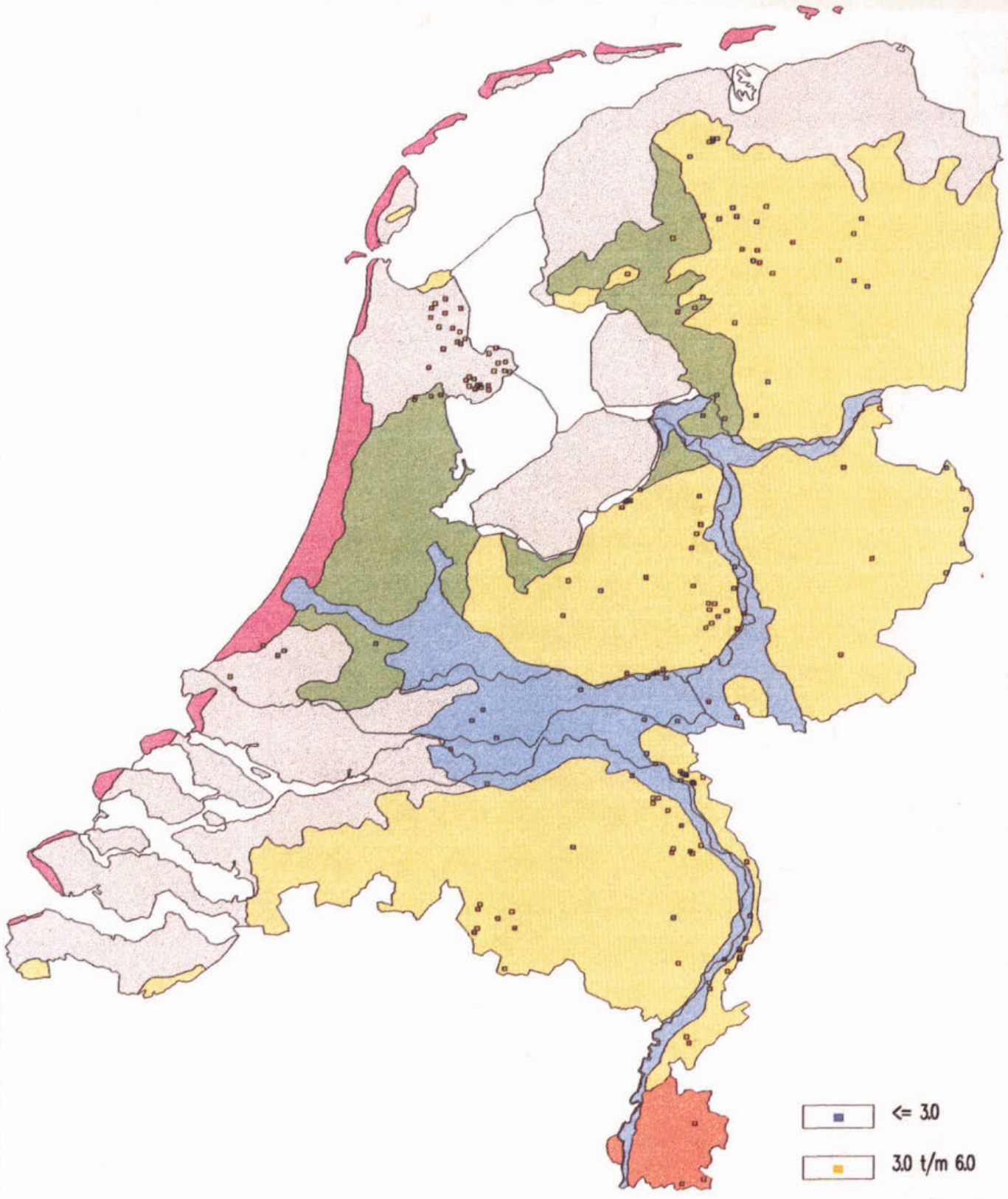
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Kwik
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 2
datum : 10/02/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Koper
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 3
datum : 10/02/97
ARC/INFO

Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

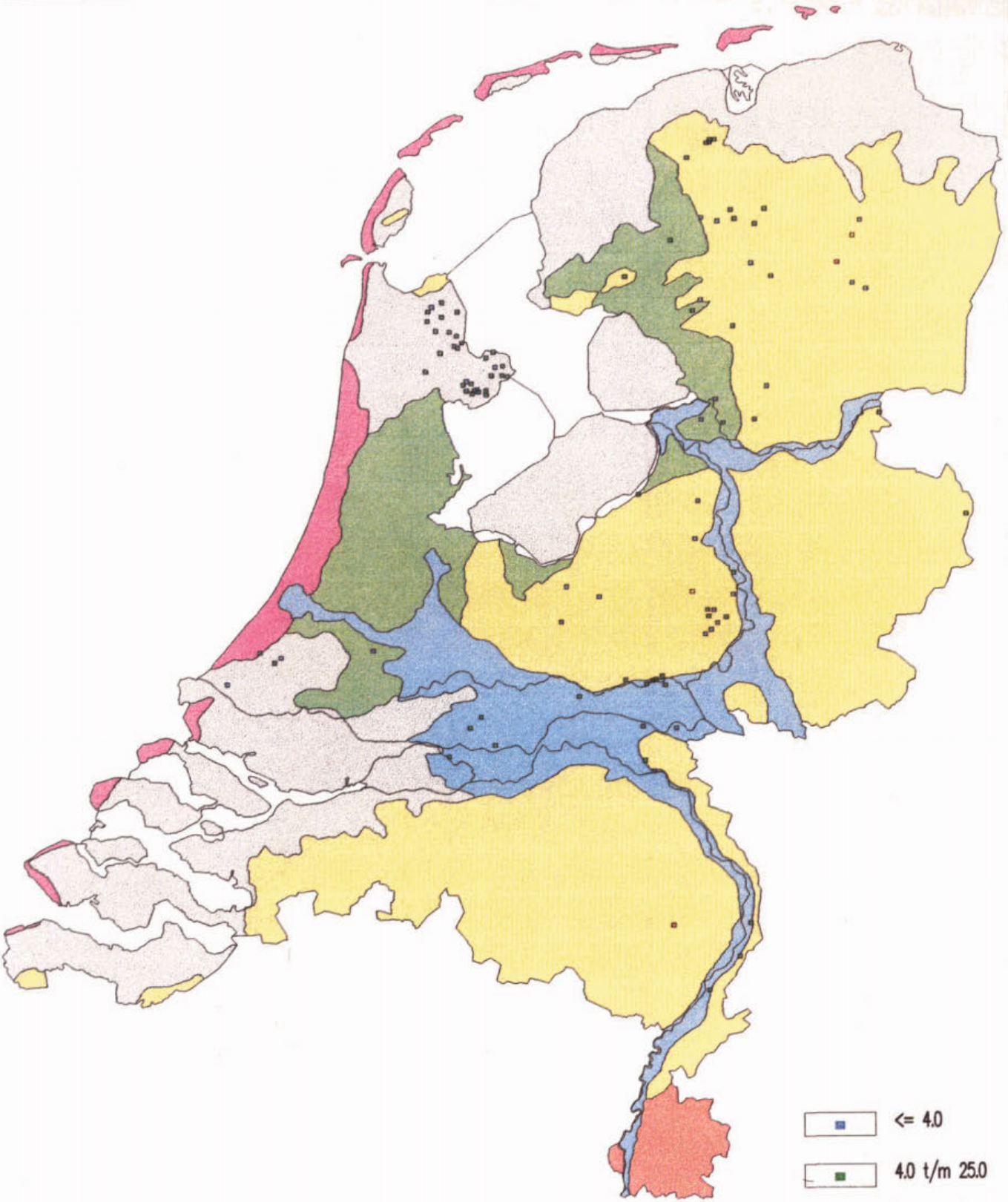
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Nikkel
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 4
datum : 10/02/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Lood
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 5
datum : 10/02/97
ARC/INFO

Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

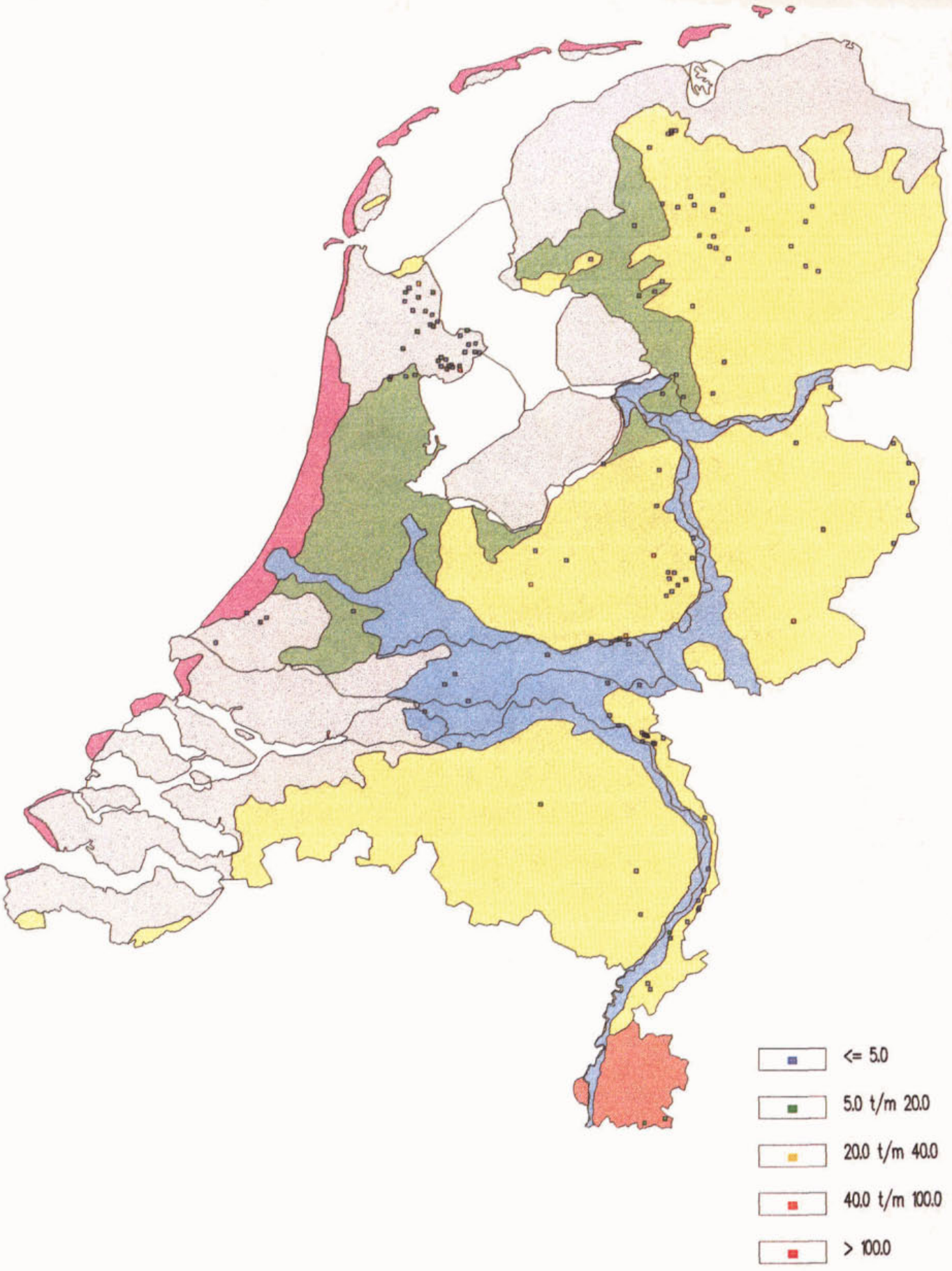
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Zink
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 6
datum : 10/02/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs Witteveen Bos

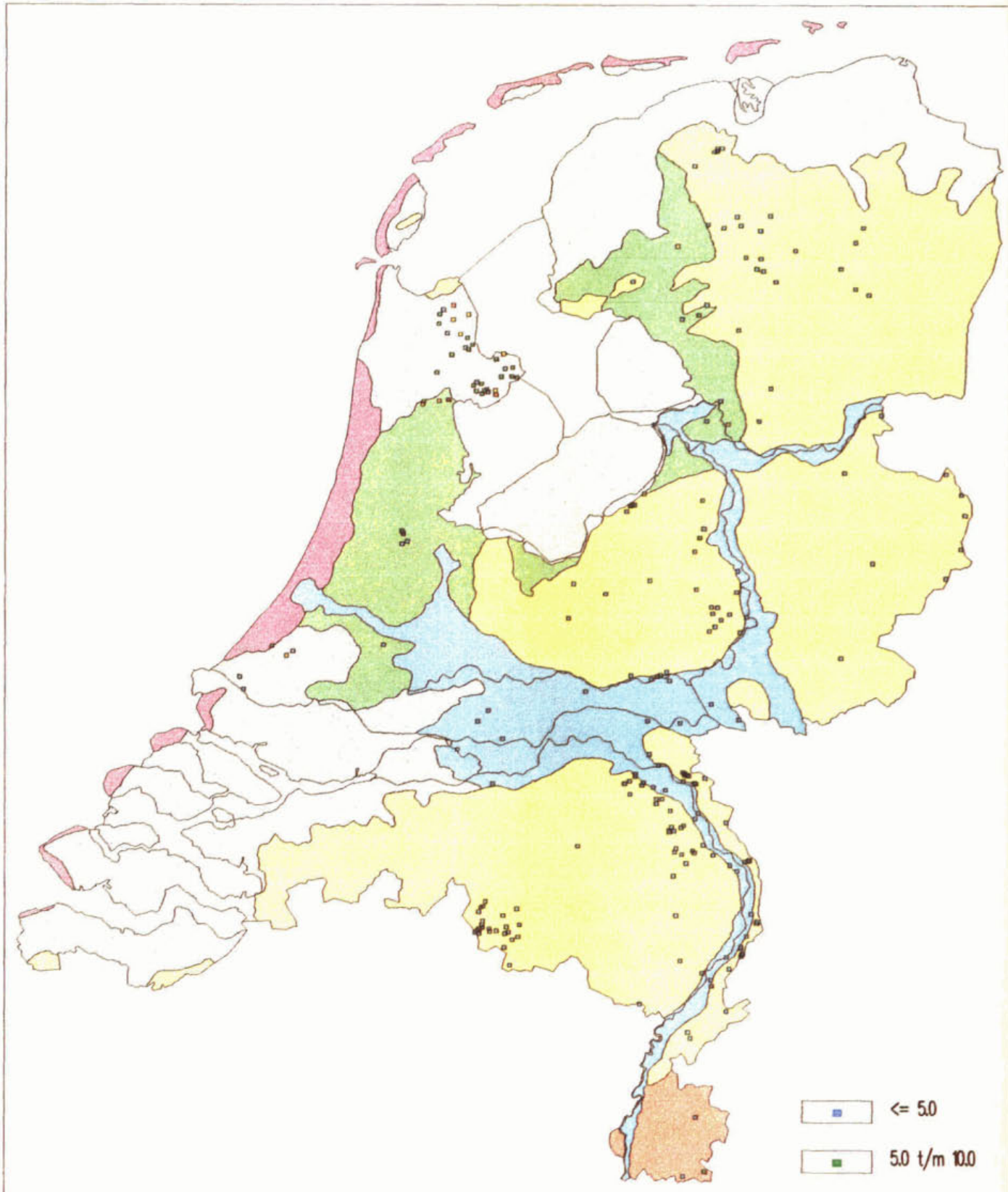
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Chroom
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 7
datum : 10/02/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Arseen
in oppervlaktewater (totaalgehalte ug/l)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 8
datum : 10/02/97
ARC/INFO

BIJLAGE VI Geografische spreiding van naar standaardbodemsamenstelling gecorrigeerde metaalgehalten in waterbodem

Raadgevende ingenieurs Bos Witteveen

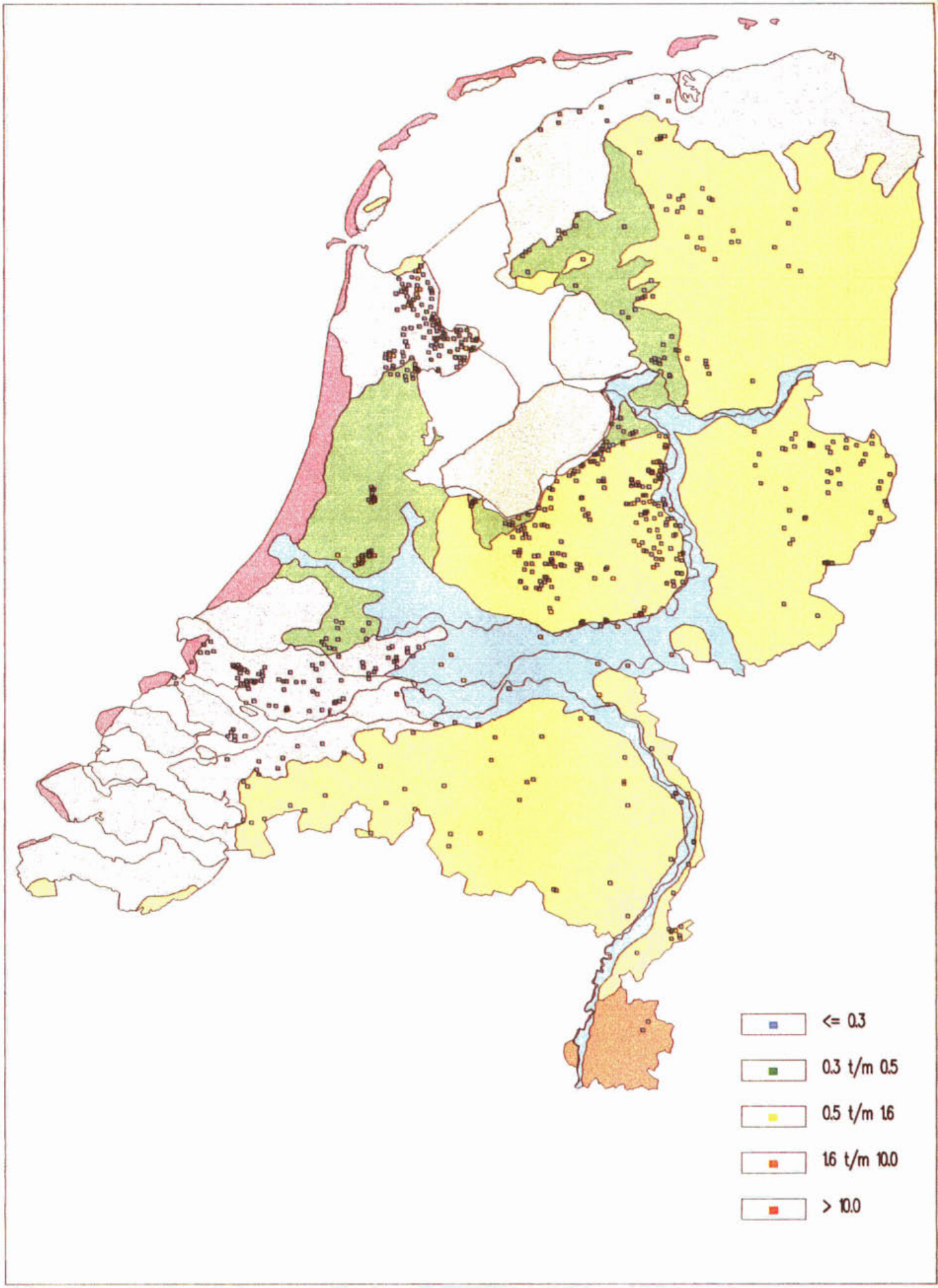
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Cadmium
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 1
datum : 08/14/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Kwik
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 2
datum : 08/14/97
ARC/INFO

Raadgevende ingenieurs
Witteveen Bos

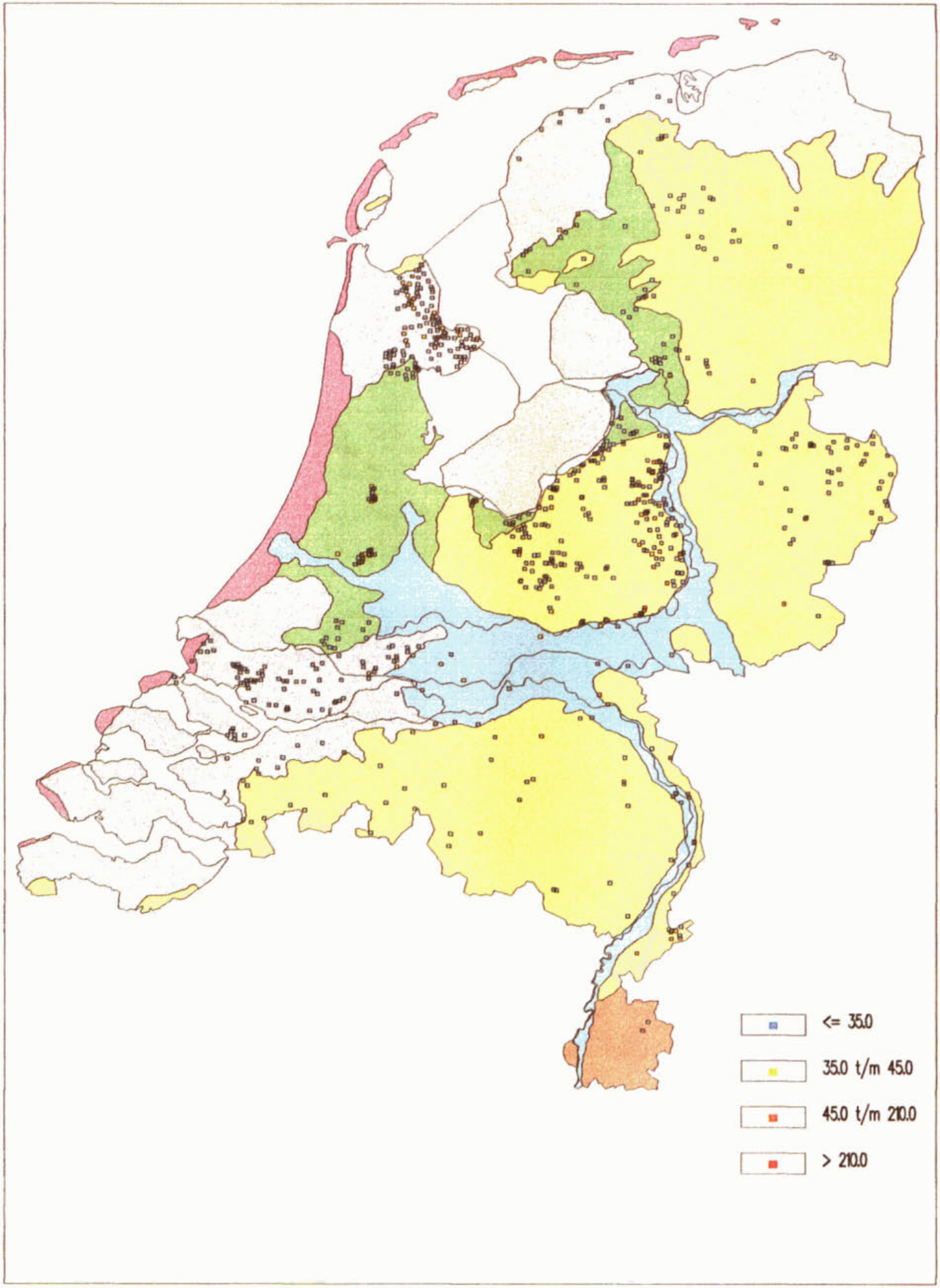
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Koper
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 3
datum : 08/14/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen Bos

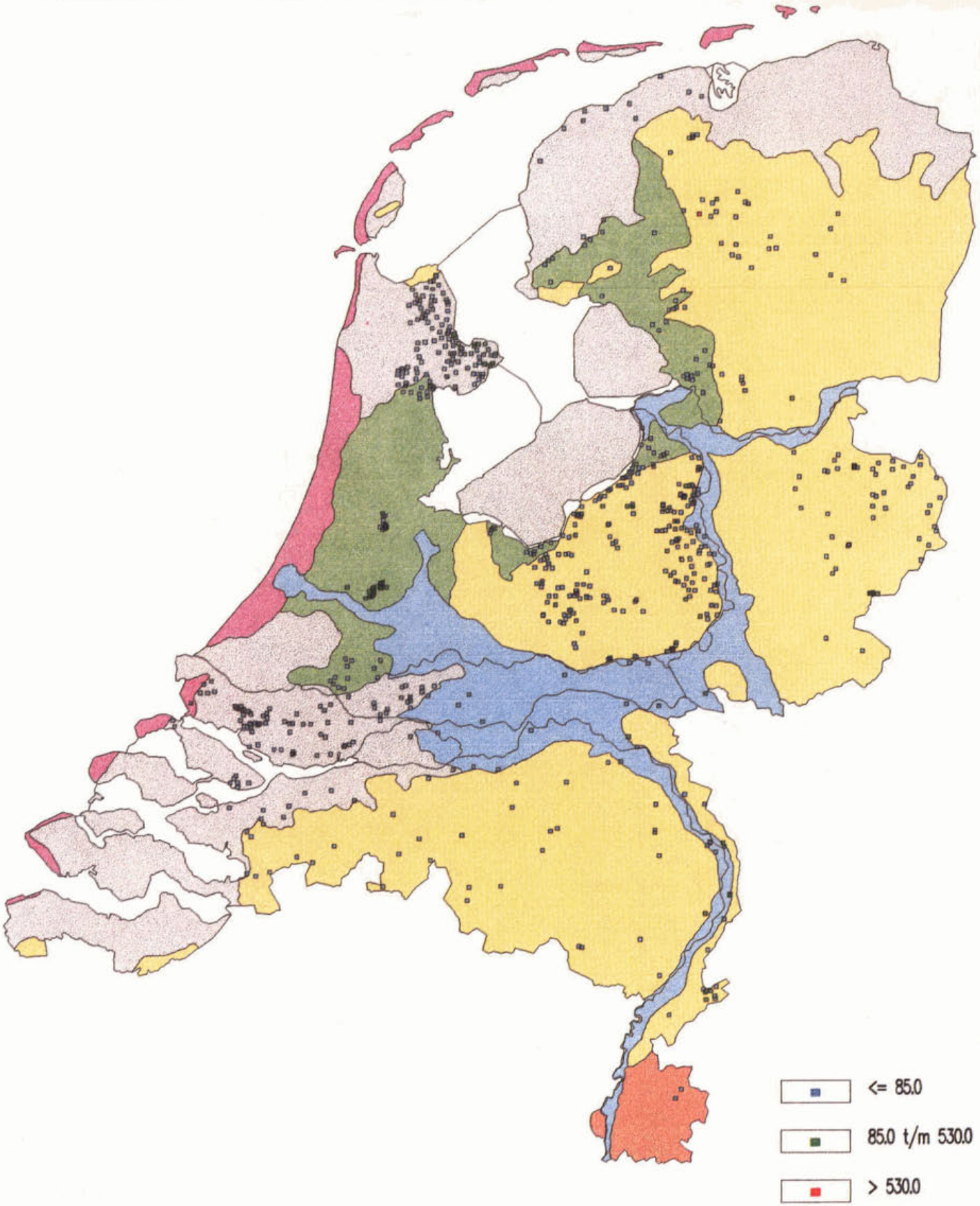
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Nikkel
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 4
datum : 08/14/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

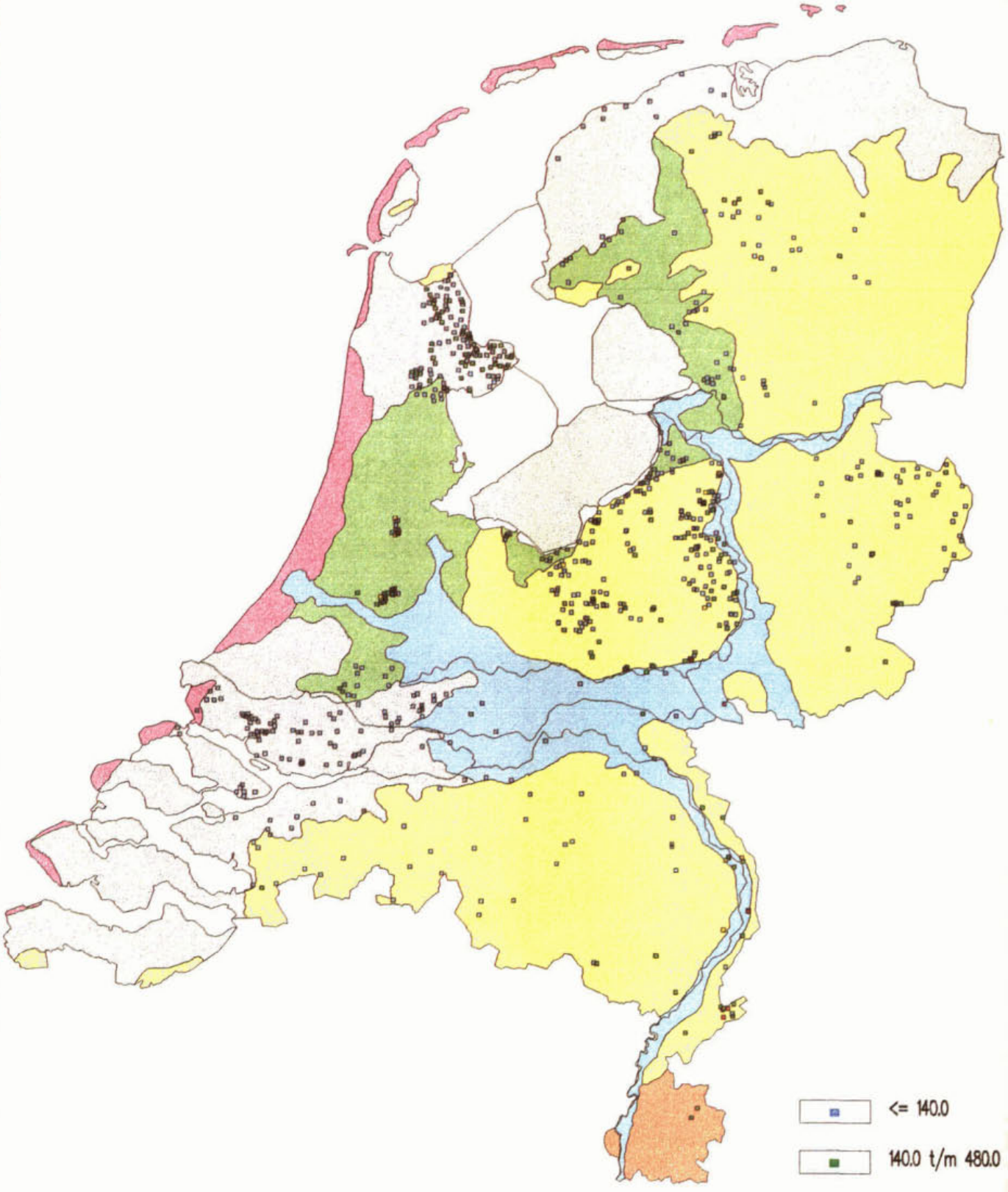
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Lood
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 5
datum : 08/14/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

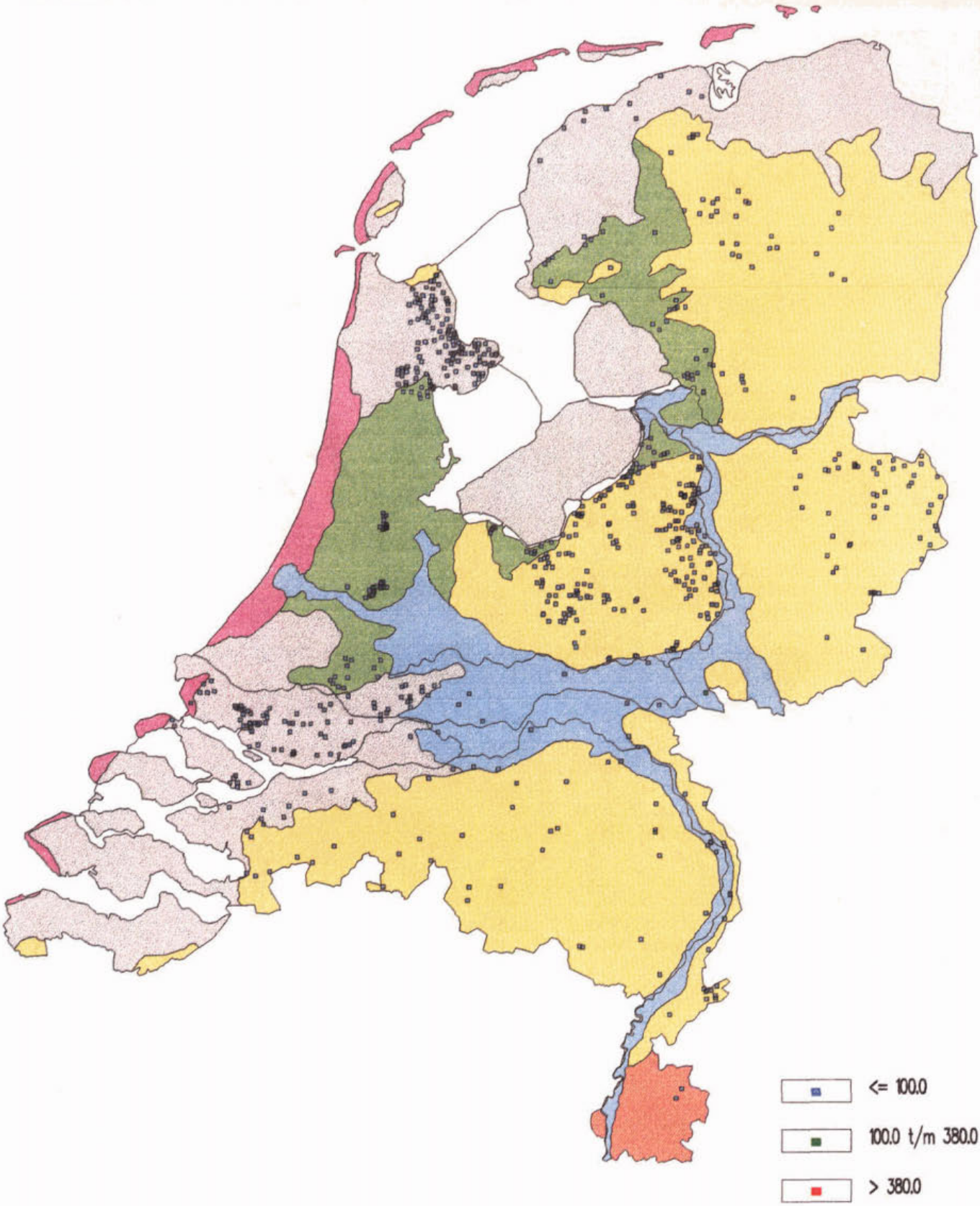
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Zink
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 6
datum : 08/14/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen Bos

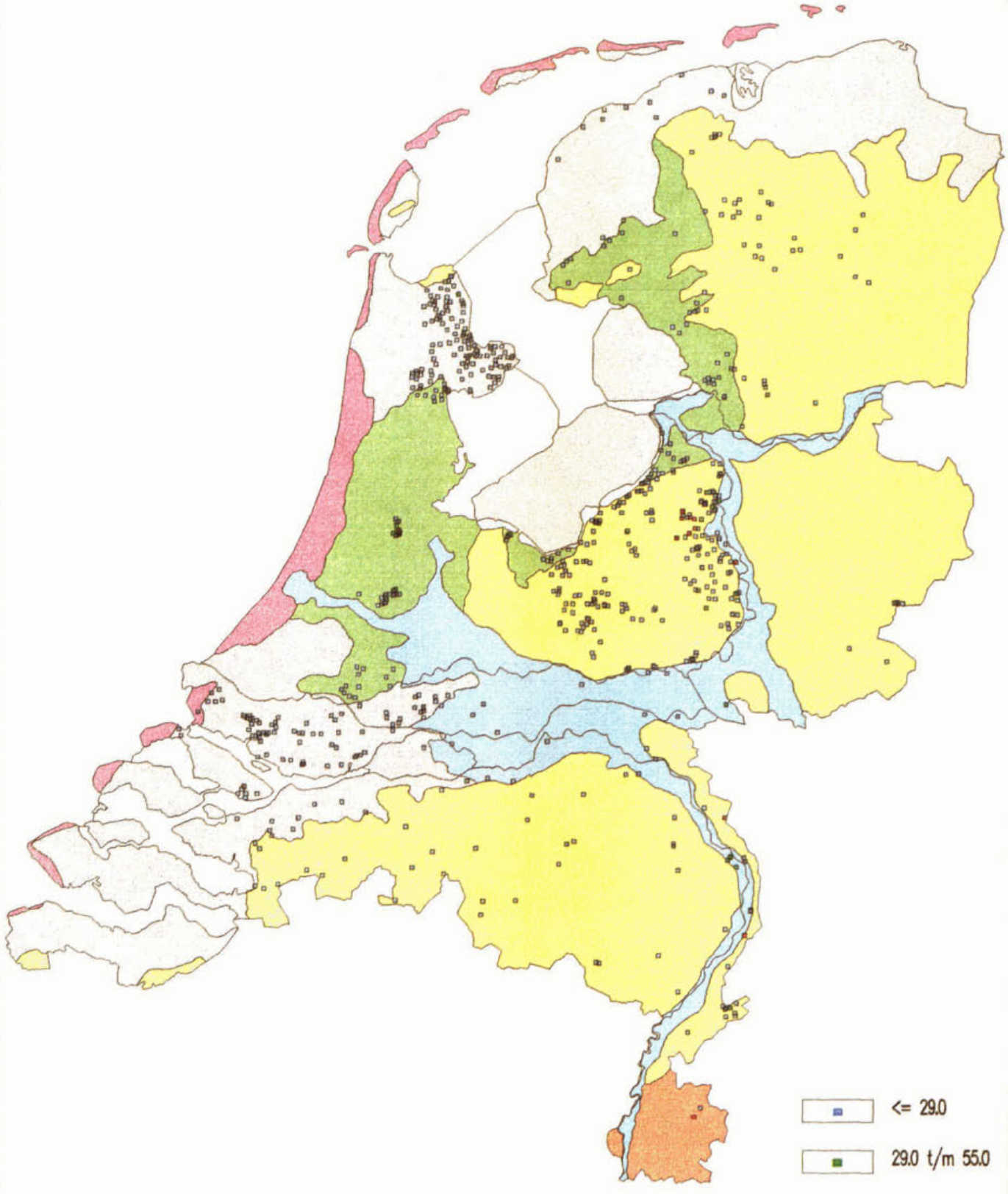
Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Chroom
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 7
datum : 08/14/97
ARC/INFO



Raadgevende ingenieurs
Witteveen + Bos

Deventer
Almere
Breda
Den Haag
Maastricht

Gebouwen
Infrastructuur
Milieu

Natuurlijke achtergrondgehalten van Arseen
in waterbodems (mg/kg ds)

opdrachtgever : STOWA
projectnaam : Natuurlijke achtergrondgehalten
projectcode : Sto49.1

figuur : 8
datum : 08/14/97
ARC/INFO

BIJLAGE VII Technieken voor het bepalen van de biobeschikbare fractie van stoffen

De methoden om stofgehalten en de biobeschikbare fractie daarvan in watersystemen te bepalen zijn te groeperen in:
- analytische technieken;
- biomimetische technieken;
- biologische technieken.

In deze bijlage worden deze technieken behandeld.

VII.1. Analytische technieken

VII.1.1. Zware metalen

Voor de extractie en fractionering van metalen zijn verschillende fysische en chemische technieken en combinaties hiervan ontwikkeld. Na scheiding van het monster in verschillende fracties kan de totale metaalconcentratie met behulp van verschillende meettechnieken in het medium worden bepaald. Een andere analytische methode waarbij fractionering in principe niet noodzakelijk is, is de ion-selectieve elektrode.

fysische scheiding

De meest algemene methode om stoffen in water te fractioneren is filtratie over een 0,45 µm porie-filtermembraan. Op deze wijze wordt er een grove scheiding gemaakt tussen de "opgeloste" en de "deeltjes"-fractie. Deze scheiding is erg grofstoffelijk en nauwelijks geschikt voor het bepalen van de biobeschikbare fractie. Verdere onderverdeling van de "opgeloste" fractie in kleinere deeltjes fracties is nodig en kan plaatsvinden met verfijndere filtratie, ultrafiltratie, dialyse, centrifugeren en ultracentrifugeren.

intermezzo: metalen in sedimenten

Het bepalen van de biobeschikbare fractie van metalen in sedimenten is vanwege de complexiteit van chemische interacties in het sediment zeer moeilijk. De opgeloste metaalionen in het poriewater vormen hoogstwaarschijnlijk het biobeschikbare deel van de totale metaalgehalten in het sediment. De metaalconcentratie in het poriewater wordt door vele chemische factoren beïnvloed. In de wetenschappelijke literatuur is veel aandacht besteed aan de methode van SEM/AVS: de Simultaneously Extracted Metal/Acid Volatile Sulfide (Ankley et al., 1994). Het AVS is operationeel gedefinieerd als de fractie sulfiden in het sediment die met koud zoutzuur geëxtraheerd kunnen worden. Deze sulfiden komen in het sediment vooral als ijzersulfide complexen voor. Een aantal katione metalen (Zn, Pb, Cu, Ni en Cd) verdringen onder anaërobe condities ijzer uit de monosulfide verbinding (FeS) en zijn dan biologisch niet beschikbaar. Als de molaire ratio van het betreffende metaal ten opzichte van het AVS groter is dan één, dan is volgens de theorie het surplus aan metalen beschikbaar voor opname door biota. Voorlopig onderzoek door het RIZA/WST gaf aanwijzingen dat de concept SEM/AVS voor Nederlandse omstandigheden (lage sulfiden gehalten in sediment) een lage voorspellende waarde had voor de bepaling van de biobeschikbare fractie (Zwolsman, 1996, pers.comm.). Andere factoren zijn voor de Nederlandse situatie blijkbaar meer bepalend.

Een mogelijkheid voor het bepalen van de biobeschikbare fractie in sedimenten is vaststellen van de concentraties van stoffen in het poriewater of het eluaat. Bij het routinematig testen van toxiciteit van sedimenten wordt dit regelmatig ook voor deze twee waterfracties gedaan. Het poriewater wordt doorgaans afgescheiden met drukfiltratie of centrifugeren terwijl eluaat wordt gemaakt van de waterige fractie van mengsels van water en sediment (Ankley et al., 1991). Deze technieken zijn eenvoudig toe te passen, maar de voorspellende waarde voor de biobeschikbare concentraties in sedimenten is variabel. Het bepalen van de gehalten in poriewater is daarbij een betere indicator dan in het eluaat (Burton, 1991).

chemische scheiding

De meest toegepaste chemische scheidingstechniek is de Anodic Stripping Voltammetry (ASV), of afgeleide technieken waarbij metalen (onder andere Cd, Cr, Ni, Pb en Zn) gereduceerd worden aan een kwik-elektrode (Salomons & Förstner, 1984). De concentraties die met ASV bepaald worden, corresponderen met de elektroreduceerbare species: het vrij metaalion en de labiele complexen. Welke complexen tot de labiele fractie behoren is echter niet gedefinieerd. Het is niet mogelijk om een standaard definitie van de labiliteit te geven of

een standaardmeting te ontwerpen (Neubecker & Allen, 1983). Voor toepassing van ASV bij het bepalen van de biobeschikbare fractie dient de ASV-labiele fractie daarom geijkt te worden met bioaccumulatietesten.

Een andere veel toegepaste techniek is de ion-uitwisselingsmethode met kunstmatige harsen zoals chelex. De ion-uitwisselaar kan beschouwd worden als een extra ligand waaraan het metaal zich kan binden. Het metaal verdeelt zich over de liganden in het monster en de ion-uitwisselaar volgens de respectievelijke verdelingsconstanten van de natuurlijke liganden en de ion-uitwisselaar. De metaalfractie, welke niet verwijderd wordt door de ion-uitwisselaar, wordt de gebonden fractie genoemd, terwijl de door de hars opgenomen fractie de uitwisselbare fractie genoemd wordt (Salomons & Förstner, 1984). Ook hier dient een calibratie-procedure met bioaccumulatietesten uitgevoerd te worden.

speciatieschema's

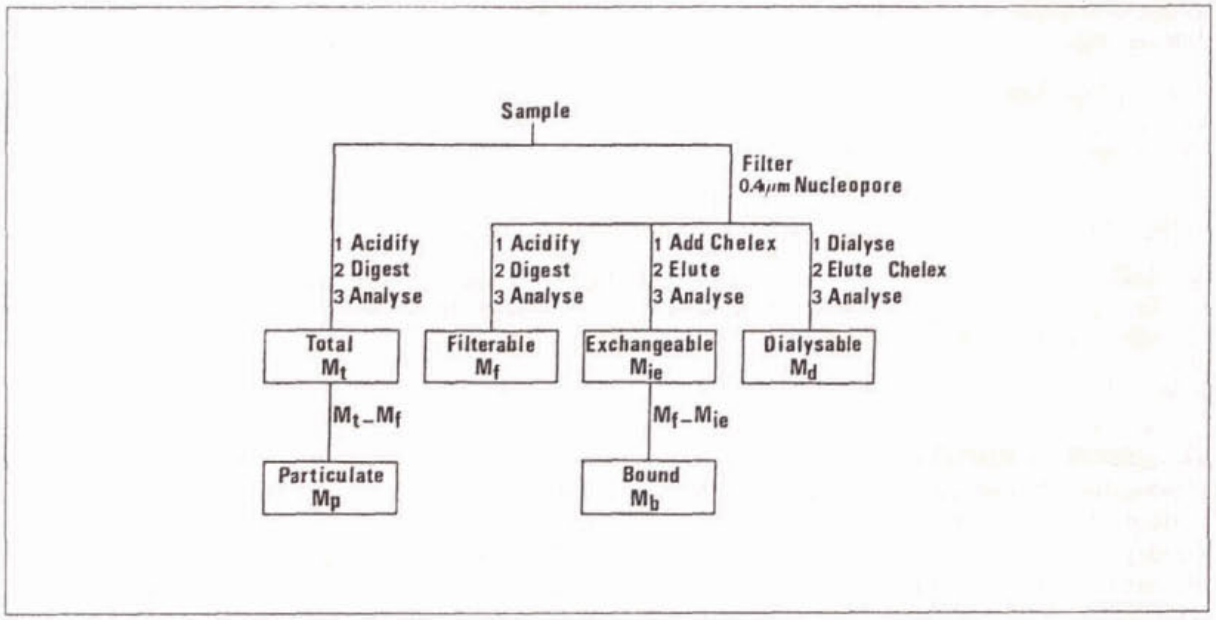
Het combineren van fysische en chemische scheidingsmethoden met ontsluitingstechnieken leidt tot zogenaamde speciatieschema's van metalen. Voor de ontsluiting van metalen uit de verschillende fasen worden meestal zouten en zuren in oplopende sterkten toegepast. Deze speciatieschema's resulteren in operationeel gedefinieerde fracties van metalen die verschillen in chemisch gedrag. Het aantal toegepaste extractiestappen bepaalt het aantal metaalfracties. Afbeelding VII.1. illustreert twee speciatieschema's.

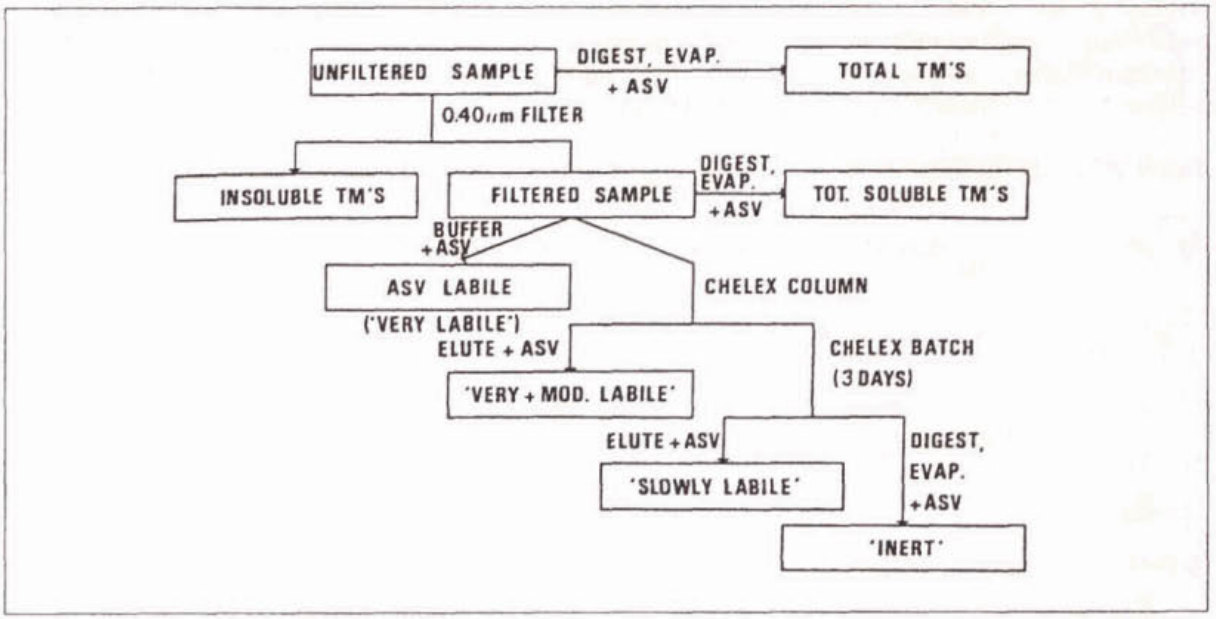
Naast deze fysisch-chemische speciatieschema's bestaan er ook schema's die alleen gebruik maken van ontsluitingstechnieken door middel van zwakke en sterke zuren. Het meest bekende speciatieschema is het Tessier-schema dat uit vijf fracties bestaat: uitwisselbaar, carbonaat-gebonden, reduceerbaar (Fe/Mn oxiden), oxideerbaar (sulfiden en organische fasen) en de residuele fracties. Van het Tessier-schema zijn vele varianten in gebruik (Förstner, 1993). De gedachte achter de speciatieschema's is dat de uitwisselbare fractie correspondeert met de biobeschikbare fractie. Tabel VII.1. geeft ter illustratie een gemodificeerd Tessier-schema met de gebruikte extractanten.

Bij het vaststellen van speciatieschema's bestaan nog grote onzekerheden. De chemische reacties zijn niet selectief en worden beïnvloed door de duur van het experiment en door de verhouding van hoeveelheid vaste fase en het volume van de extractant. Een overmaat aan vaste stof gecombineerd met een hoog bufferend vermogen veroorzaakt snel een overbelasting van het systeem. Een ander belangrijk probleem is de transformatie van de labiele componenten tijdens het monsteren en het verwerken van het monster. Dit is met name het geval bij monsters van locaties met gereduceerde condities.

Een eenduidig verband tussen een bepaalde fractie en de resultaten van biologische toetsen is nog niet vastgesteld. In feite blijkt dat voor ieder organisme een andere extractie de beste voorspelling geeft. Bovendien zijn veel gehanteerde extracten gebaseerd op kennis van de opname in planten uit het landbouwkundig onderzoek. Het is niet zeker dat deze ook geldig zijn voor dieren of voor in sediment levende micro-organismen.

Afbeelding VII.1. Speciatie schema's van Hartman & Davies (1981), bovenste afbeelding en Figura en McDuffie (1980), onderste afbeelding, uit Salomons & Förstner, (1984)





Tabel VII.1. Sequentieel extractieschema voor partitionering van sedimentmonsters met het oorspronkelijke Tessier-speciatieschema (naar Förstner, 1993)

fractie	extractant	geëxtraheerde component	tessier fracties
uitwisselbaar	1 M NH4OAc, pH 7	uitwisselbare ionen	uitwisselbaar
carbonaatgebonden	1 M NaOAc, pH 5 w/HOAc	carbonaten	carbonaatgebonden
snel reduceerbaar	0.01 M NH2 OH HCl w/0.01 M HNO3	Mn-oxiden	reduceerbaar
matig reduceerbaar	0.1 M oxalaatbuffer pH 3	amorfe ijzer oxiden	
sulfide/organisch	30% H2O2 pH 2 w/0.02 HNO3 extr. w/ 1 M NH4OAc- 6% HNO3	sulfiden gecombineerd met organisch materiaal	oxideerbaar
residueel	heet HNO3 concentraat	lithogeen materiaal	residueel

analytische meettechnieken

Momenteel zijn er verschillende analytische meettechnieken voorhanden om de metaalconcentratie in een medium te bepalen. In volgorde van gevoeligheid zijn dit: vlam atoom absorptie spectometrie (FAAS), Inductive Coupled Plasma Emissie (ICP), grafietoven atoom absorptie spectometrie (GFAAS) en ICP-massaspectrometrie (ICP-MS). In tabel VII.2. worden voor acht metalen de detectiegrenzen van de verschillende meetmethoden weergegeven. Over het algemeen kan worden gesteld dat al deze technieken voor homogene wateroplossingen goed bruikbaar zijn. Voor bodem zijn door matrixeffecten de metingen minder nauwkeurig. Indien snelheid van detectie geen limiterende factor is, zou gezien de kosten de voorkeur kunnen uitgaan naar de GFAAS. Deze techniek is ook ten opzichte van ICP meer gebruikt en daarmee ook beter gedocumenteerd.

Tabel VII.2. Detectiegrenzen voor metalen met verschillende meetmethoden (mg/kg)

element	vlam AAS	Hg/hydride	GFAA	ICP emissie	ICP-MS	ion selectieve elektroden
Aluminium	45		0,1	3	0,006	
Arseen	150	0,03	0,2	50	0,006	
Cadmium	0,8		0,008	1	0,003	100
Chroom	3		0,03	2	0,02	
Koper	1,5		0,1	0,4	0,003	6
Nikkel	6		0,3	5	0,005	
Lood	15		0,06	10	0,001	200
Zink	1,5		0,1	1	0,003	

ion-selectieve elektroden

Met behulp van ion-selectieve elektroden is het mogelijk vrije ion-concentraties van bepaalde metalen te meten. Ter discussie staat in hoeverre dit ook werkelijk de volledige biobeschikbare fractie vertegenwoordigt, mede in ogenschouw nemend dat planten in staat zijn hun omgeving actief te beïnvloeden.

Naast deze onduidelijkheid is een belangrijke nadeel van ion-selectieve elektroden dat hun meetbereik onvoldoende is om de ion-concentraties in veldmonsters (op het niveau van

achtergrondgehalten) te bepalen (zie tabel VII.2.). Bovendien zijn er slechts voor een beperkt aantal metalen ion-selectieve elektroden voorhanden (wel voor cadmium en koper maar niet voor zink).

conclusie
Analytische technieken voor het bepalen van de biologisch beschikbare fractie van metalen in een veldmonster betreffen alle indirecte methoden. Het voornaamste probleem bij deze methoden is de onzekerheid in welke mate de analytisch onderscheiden fracties corresponderen met de werkelijk biologisch beschikbare fractie. Hoewel er in de wetenschappelijke literatuur veel aandacht is besteed aan de calibratie is het tot nu toe niet mogelijk gebleken om een bepaalde fractie eenduidig te koppelen aan de resultaten van een biologische toets.

Een belangrijk voordeel van de analytische technieken is de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid van de resultaten en de operationele status. De bemonstering en de voorbewerking in het laboratorium kunnen echter belangrijke foutenbronnen zijn.

VII.1.2. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Analytische technieken voor PAK bestaan uit een combinatie van extractie- en fractioneringstechnieken. Deze technieken dienen enerzijds voor de selectie van een biobeschikbare fractie en anderzijds om de stof te concentreren voor de analyse. Er zijn verscheidene typen technieken ontwikkeld (Van Loon en Hermens, 1995):

extractietechnieken
Extractie van PAK kan worden uitgevoerd op basis van vaste of vloeistoffase. Voorbeelden zijn vloeistof-vloeistof extractie, adsorptie aan XAD harsen en C-18 vaste fase kolommen en partitionering door middel van kunstmatige membranen.

De concentratie van organische stoffen kan worden verhoogd door verwijdering van water of organisch oplosmiddel door middel van verschillende concentratietechnieken, bijvoorbeeld vacuüm evaporatie, ultrafiltratie of omgekeerde osmose.

fractioneringstechnieken
Watermonsters kunnen in eerste instantie gefractioneerd worden voor verdere bewerking door middel van bijvoorbeeld ultrafiltratie (fractioneren op basis van molecuul gewicht) en reversed-phase HPLC (fractionering op hydrofobiteit).

De selectiviteit van de extractie en fractioneringsprocedures is van wezenlijk belang voor de interpretatie van de analyseresultaten. Na de extractie en fractionering vind kwantitatieve analyse van de organische stoffen plaats, bijvoorbeeld met GC-FID (Gas chromatography with flame ionisation detection) en GC-MS (Gas chromatography with mass spectrometry). De meest gevoelige techniek is de vloeistof-chromatografie (HPLC High Performance Liquid Chromatography) met fluorescentie detectie (Adriaanse et al., 1995).

zware metalen
Een van de meest bekende biomimetische technieken voor zware metalen is toepassing van dialysemembranen met een zeer kleine porie-grootte. Deze membranen zijn permeabel voor metaal-ionen en niet-permeabel voor gebonden metalen. Het transport van metaal-ionen over het membraan verloopt via passieve diffusie in aanwezigheid van een concentratiegradiënt. Het transportproces stopt wanneer de interne en externe concentraties aan elkaar gelijk zijn.

Wanneer de interne metaalconcentratie gedurende een periode kunstmatig laag gehouden wordt door het toevoegen van een sterk complexerende stof, kan de bioconcentratie van stoffen nagebootst worden. Deze methode geeft dus enkel een weerspiegeling van de metaalconcentratie die via passieve opname wordt verkregen en waarbij geen regulatie van het metaal optreedt

De porie-grootte van membranen is momenteel al geen limiterende factor meer. Er zijn membranen beschikbaar die alleen watermoleculen laten passeren (reversibele osmose). Zouten en organische stoffen met een molecuulgewicht hoger dan 50 Dalton worden tegengehouden bij een druk tussen 20 en 60 bar.

Bij **in-situ** toepassingen kunnen biomimetische technieken potentieel zeer bruikbaar zijn. In tegenstelling tot een momentane monstername wordt met behulp van dialysemembranen, een tijdsperiode geïntegreerd beeld verkregen. De enige bekende in-situ toepassing is uitgevoerd binnen het ZMAS-project (Del Castilho et al., 1984). In dit project zijn dialysezakjes in het veld gelijktijdig toegepast met bioaccumulatietesten in de vorm van uitgehangen driehoeksmosselen. Dit leverde een goede correlatie op tussen de concentraties in het dialysaat en die in het mosselweefsel. Voor de essentiële metalen Cu en Zn was deze relatie minder duidelijk. Hetgeen illustreert dat de gehalten in weefsel voor metalen die gereguleerd worden geen goede maat is voor de biobeschikbaarheid. Regulatie voorkomt een toename van de gehalten in het organisme, maar omdat regulatie ook energie kost kan een toename van de externe concentratie wel tot stress leiden. De dialysaat-concentratie is in die gevallen vermoedelijk een betere maat voor de biobeschikbaarheid. Een praktisch probleem bij in-situ toepassing is de aangroei van organismen op het membraanoppervlak. Door de aangroei raken de poriën in het membraan verstopt en wordt het doorlaatbaar oppervlak kleiner.

Voor deze technieken geldt, evenals bij analytische technieken, dat de bepaalde metaalfractie dient te corresponderen met de biologische beschikbare fractie die in bioaccumulatietoetsen zijn bepaald. Op dit moment vormen de dialysemembranen geen operationele techniek.

polycyclische aromatische koolwaterstoffen
Op dit moment zijn een aantal biomimetische technieken voor organische stoffen beschikbaar. Deze technieken zijn weergegeven het volgende intermezzo. Voor meer details over de technieken wordt verwezen naar de literatuurreferenties.

Al deze technieken dienen in het veld nog geoperationaliseerd te worden. Mogelijk zouden deze technieken op termijn een rol kunnen gaan spelen in het vaststellen van de biobeschikbare fractie. Een belangrijk nadeel van deze technieken is, met name voor de extreem hydrofobe stoffen, de lange tijdsduur die nodig is voor het bereiken van evenwichtscondities. Het volume van het biomimetische voorwerp is hierin een belangrijke factor. Daarom zijn de ontwikkelingen van de empore-disk met een klein volume belangrijk. Biomimetische technieken kunnen voor stoffen met log K_{ow} < 7 een belangrijke bijdrage leveren aan de bepaling van de werkelijk opgeloste stofconcentratie.

Een aantal voorbeelden van extractietechieken is in het intermezzo weergegeven. Voor meer details over de technieken wordt verwezen naar Van Loon en Hermens (1995).

intermezzo: extractietechnieken voor organische microverontreinigingen

vloeistof-vloeistof extractie
In de extractieprocedure kan onder meer petroleum ether of hexaan gebruikt worden als oplosmiddel. Na indamping van het oplosmiddel kan de hoeveelheid stof bepaald worden. Vaak wordt er een oplosmiddel-water ratio van 0,1/1 (v/v) toegepast. Deze procedure extraheert selectief (bijna) alle hydrofobe, niet geïoniseerde stoffen uit het watermonster waardoor er dus geen mogelijkheid aanwezig is alleen de biobeschikbare stofconcentratie te bepalen.

actief koolstof
Actief koolstof is in het verleden veel toegepast voor de isolatie van organische stoffen uit de waterfase. Tegenwoordig wordt deze methode nog toegepast in de AOX-bepaling (Adsorbable Organic Halogen). Actief koolstof extraheert ook alle of bijna alle organische stoffen uit het watermonster zonder onderscheid naar biobeschikbaarheid.

XAD-macropore harsen
XAD-harsen zijn kleine korrels van een synthetisch polymeernetwerk dat vele poriën bevat. Hydrofobe stoffen adsorberen aan de XAD-hars. De partitiecoëfficiënt van stoffen aan XAD-harsen is evenredig aan de octanol-water partitiecoëfficiënt van deze stoffen. XAD-harsen zijn verkrijgbaar met porie-groottes van 5-24 nm en specifieke oppervlakken van 140-750 m^2/g. XAD-harsen zijn in principe geschikt om, mits in de juiste verhouding aan het monster toegevoegd, de biobeschikbare fractie stof te extraheren tot een K_{ow} van 10^6 (Van Loon en Hermens, 1995).

vaste fase-extractie
Vaste fase-extractie (Solid Phase Extraction, SPE) extraheert effectief de meeste organische stoffen. De bekendste SPE is de C18-kolom. Het sorbens is gebonden aan silicumdeeltjes van ongeveer 40 µm die in grotere eenheden (kolommen) zijn verpakt. Verschillende sorbents gebonden aan het silicium zijn commercieel verkrijgbaar. Afhankelijk van de sorbens extraheren SPE's alle of bijna alle hydrofobe stoffen uit het monster. Het is niet mogelijk om met SPE's de biobeschikbare fractie te bepalen.
De toepassing van XAD en SPE wordt beperkt door de bij voorkeur zeer grote verhouding tussen de vaste extractie fase en het monster (kleine hoeveelheid sorbens in een groot monstervolume).

air-stripping
Lucht-water partitionering van hydrofobe stoffen door continue beluchting van watermonsters is een extractie-proces. Door het opvangen van de uitstromende lucht in een sorbent-val kan de organische stof geconcentreerd worden. Deze technieken staan bekend onder de naam air-stripping, gas-purge of sparger-systeem (Sproule et al., 1991). Sproule et al claimen dat het sparger-systeem de werkelijk opgeloste fractie van de organische microverontreinigingen in natuurlijke watermonsters kan extraheren. Deze techniek dient echter verder ontwikkeld te worden en calibratie met biologische methoden is noodzakelijk.

conclusie
Voor de extractie van de opgeloste PAK-concentratie zijn in potentie de analytische technieken XAD, SPE, SPME en airstripping geschikt. Voor het merendeel van deze technieken dient echter met biologische technieken nog gevalideerd te worden in hoeverre de geëxtraheerde fractie met de werkelijk biobeschikbare fractie overeenkomt. Ook is het de vraag of deze technieken voldoende werkzaam zijn om de lage van nature aanwezige PAK-hoeveelheden te extraheren. Voor toepassing in het veld zijn alleen de SPME en het air-stripping system geschikt. Beide technieken verkeren echter nog in experimentele fase en zijn nog niet operationeel.

VII.2. Biomimetische technieken
Met behulp van biomimetische technieken wordt geprobeerd de opname van stoffen door levende organismen te imiteren of na te bootsen door een combinatie van fysische en chemische technieken. De technieken gaan uit van de vooronderstelling dat de biobeschikbare fractie correspondeert met de ionaire fractie van de metalen of de werkelijk opgeloste fractie van organische stoffen in het medium.

intermezzo: biomimetische technieken voor organische microverontreinigingen

Empore disks
Empore disks zijn filterschijven waarin siliciumgebonden C-18 of C-8 kolommateriaal is vastgelegd in teflon vezels. Watermonsters kunnen door het filter geleid worden, zodat er een evenwicht ontstaat tussen filter en omgeving. Dergelijke filters kunnen in situ toegepast worden voor het vaststellen van de concentratie organische microverontreinigingen (Verhaar et al., 1995).

Solid Phase Micro Extraction, SPME
Een micro-vezel of micro-capillair gecoat met een sorbens (bijvoorbeeld C-18 materiaal) wordt hierbij in een watermonster geplaatst totdat er een evenwicht is bereikt tussen de opgeloste stoffen in het water en de vezel of capillair. De basis is een capillair van 1 mm lang 0,25 mm diameter die aan de binnenkant wordt gecoat met een matrix (bijvoorbeeld C-18 HPLC kolommateriaal) die een bepaalde groep stoffen kan binden. Deze capillair wordt in situ aangebracht en na bepaalde periode geanalyseerd op stoffen met behulp van GC. Door de geringe hoeveelheid sorbens neemt de werkelijke opgeloste stofconcentratie in het water nauwelijks af, waardoor alleen de werkelijk opgeloste concentratie geëxtraheerd wordt. Het probleem van deze methode is de analyse van de geringe hoeveelheid geëxtraheerde stof. Het RITOX werkt aan een verdere optimalisatie van deze methode (Verhaar et al., 1995). Op termijn zou deze techniek ingezet kunnen worden voor het bepalen van de biobeschikbare fractie in het water.

SPMD, SemiPermeable Membrane Device
Semi-permeabele membranen gecombineerd met een vulling van stofophopende substantie, zoals bijvoorbeeld trioleine (gezuiverd vis-vet) of hexaan kunnen in situ toegepast worden voor ophoping van hydrofobe stoffen. In principe kunnen dergelijke technieken een belangrijke rol spelen bij de bepaling van de werkelijk opgeloste stofconcentraties in het water. Membranen met een poriegrootte van circa 1 nm laten alleen de werkelijk opgeloste stofconcentraties in het water door. Recente studies tonen dat de stofconcentratie van groepsparameters (PCB's, PAK's en OCB's) in SPMD's min of meer overeenkomt met de stofconcentratie in organismen, maar dat de verdeling van de individuele stoffen kan verschillen (Ellis et al., 1995, Peven et al., 1996). Bepaalde SPMD's zijn reeds commercieel leverbaar (Ellis et al., 1995).

VII.3. Biologische technieken

Biologische technieken, waarbij organismen worden blootgesteld aan stoffen, zijn per definitie geschikt om de biologisch beschikbare concentratie in het water te bepalen. Organismen nemen immers stoffen uit hun omgeving op en leggen deze (tenminste gedeeltelijk) vast in hun weefsel. Het bepalen van stofconcentraties in het weefsel of de meting van een effect geeft idealiter het beste inzicht in de biobeschikbare fractie. De biologische technieken kunnen zowel direct (bioaccumulatietesten) als indirect (effectmetingen of bioassays) van aard zijn en in een actieve of een passieve uitvoeringsvorm onderscheiden worden.

VII.3.1. Bioaccumulatietoetsen

In een bioaccumulatietoets wordt het gehalte van een (opgenomen) stof in het weefsel van een organisme gemeten. Wanneer de bioconcentratiefactor (BCF) van een stof bekend is, kan hieruit de blootstellingsconcentratie en daarmee de biobeschikbare fractie van het totaalgehalte in (een compartiment van) het watersysteem afgeleid worden volgens de volgende formule:

Formule VII.1.

$$C_{biobeschikbaar} = \frac{C_{weefsel}}{BCF}$$

waarbij:
BCF = bioconcentratiefactor
$C_{weefsel}$ = de stofconcentratie in het weefsel
$C_{biobeschikbaar}$ = beschikbare stofconcentratie in de omgeving

Deze berekening geldt wanneer de stofconcentratie in het organisme (als resultante van opname, afbraak en afgifte) in evenwicht is met de omringende waterfase. Onder de aanname dat de opname vooral via de waterfase plaatsvindt (zie paragraaf 4.1.4. van het

hoofdrapport) en deze in evenwicht is met sediment, kan ook de biobeschikbare fractie in het sediment bepaald worden.

Aangezien vaak geen sprake is van evenwicht, bijvoorbeeld in verband met groei van het organisme of biotransformatie, dient in die gevallen de biobeschikbare stofconcentratie berekend te worden uit de veranderingen van de stofconcentratie in het weefsel van het organisme. Hiervoor moeten de procesconstanten bekend zijn:

Formule VII.2.

$$\frac{dC_{weefsel}}{dt} = k_1 C(t) - k_2 C_{weefsel}$$

waarbij:
k_1 = opnameconstante van de stof
k2 = eliminatieconstante van de stof
C(t) = de biobeschikbare stofconcentratie in de omgeving op tijdstip t.

Het is duidelijk dat voor deze methode een betrouwbare bepaling van de BCF (kalibratie), bijvoorbeeld uit laboratoriumbepalingen, noodzakelijk is, waarin ook de verschillende opnameroutes zijn verdisconteerd. Mogelijk kunnen simulatiemodellen als hulpmiddel fungeren om op basis van weefselconcentraties de biologische beschikbare concentratie in het watersysteem te reconstrueren.

De uitvoering van bioaccumulatietoetsen kan plaatsvinden in twee vormen:
- Actief: het blootstellen van organismen aan een medium in het laboratorium of in het veld in een experimentele opzet, gevolgd door meting van weefselconcentratie (voorbeelden zijn het volgen van bioaccumulatie in Oligochaeta in verontreinigde sedimenten (Maas et al., 1993) of het uithangen van driehoeksmosselen in een netje in een watersysteem (Pieters et al., 1995a);
- Passief: verzamelen van organismen in het veld die in het watersysteem zijn blootgesteld geweest, gevolgd door metingen van weefselconcentratie (bijvoorbeeld meting van metalen in gevangen aal (Pieters et al., 1995b).

De **actieve** vorm heeft als voordeel dat een homogene groep organismen van dezelfde leeftijd of grootte ingezet kan worden, welke gedurende een bekende tijdsduur aan de verontreiniging wordt blootgesteld, waardoor een relatief geringe variatie in de resultaten verwacht mag worden. Voor toepassing in het veld gaat de voorkeur uit naar (relatief) immobiele soorten of soorten die immobiel gemaakt zijn door ze bijvoorbeeld te compartimenteren in korfjes. De organismen kunnen afkomstig zijn uit een laboratorium- of commerciële kweek of in het veld verzameld op een schone locatie. Beide vormen zijn beperkt toepasbaar omdat voor de eerste mogelijkheid het aantal verschillende soorten, dat gekweekt kan worden, beperkt is en voor de laatste mogelijkheid het vinden van een geschikte locatie met voldoende organismen van voldoende (uniforme) grootte beperkend kan zijn. Daarnaast is het niet altijd eenvoudig een representatieve schone locatie te vinden. Een bijkomend nadeel is dat de dieren een zekere stress ondervinden als gevolg de bemonstering, selectie, het compartimenteren en de overgangen tussen laboratorium- en veldomstandigheden. Dit alles kan de opname- en afgiftekinetiek beïnvloeden.

Bij **passieve** veldtoepassing kunnen in principe alle in de waterkolom en/of waterbodem voorkomende soorten in aanmerking komen. Voorwaarde is echter wel dat de betreffende soort op alle locaties in verzamelbare hoeveelheden aanwezig moet zijn. Voor het bepalen van stofconcentraties in het weefsel is, afhankelijk van de stof, een bepaalde minimale hoeveelheid weefsel nodig. Voor zware metalen zijn micro-methoden ontwikkeld die detectie in organismen van milligrammen per kg mogelijk maken (zie onder andere Timmermans, 1991). Voor PAK zijn analysemethoden beschreven in Boschker (1989) en Tijink (1990).

Beide methoden blijven voor stoffen die door organismen gereguleerd (zoals essentiële metalen) of getransformeerd (zoals PAK) kunnen worden, moeilijk implementeerbaar. Voor

PAK zou dit enigszins ondervangen kunnen worden door dieren te selecteren die een relatief lage biotransformatiecapaciteit bezitten of door de metabolieten te meten. Aan dit laatste dient er echter wel een toxicokinetische studie vooraf te gaan. Daarnaast dient gerealiseerd te worden dat bij relatief hoge toxische concentraties de vitaliteit en dien ten gevolge de opname zodanig verstoord kan zijn dat de biobeschikbaarheid kan worden onderschat.

VII.3.2. Effectmetingen

Tot effectgericht meten, via bioassays, kan worden overgegaan indien met de hierboven genoemde methoden geen sluitend beeld kan worden gevormd van de toxiciteit van het medium in kwestie. Daarnaast kan het ook dienen om de geschatte toxiciteit te verifiëren.
De effectmetingen zijn te onderscheiden in twee vormen:

- Actief: meting van respons van organismen die in het veld uitgezet worden. De organismen kunnen zowel uit een laboratoriumkweek afkomstig zijn, als op een schone locatie in het veld worden verzameld en uitgezet. Een voorbeeld is het uithangen van watervlooien in jampotjes in sloten waarin bestrijdingsmiddelen aanwezig zijn (HHD, 1994). Ook is het mogelijk een veldmonster (water of waterbodem) in het laboratorium te testen (bioassays) (Maas et al., 1993);
- Passief: meting van respons bij organismen die in het watersysteem aanwezig zijn (bijvoorbeeld kaakafwijkingen bij muggenlarven).

De experimenten kunnen veel verschillende soorten en/of responstypen betreffen. De moeilijkheid bij de biologische methoden is, indien uit kostenoverwegingen, voor een select aantal diersoorten is gekozen, de doorvertaling naar het gehele ecosysteem. Veldvalidatie blijft derhalve onontbeerlijk.

Gebruik van bioassays heeft als bijkomend bezwaar dat ook allerlei (a)biotische factoren naast de toxische stoffen kunnen inwerken op de bestudeerde organismen. Goede base-line informatie is derhalve gewenst. De calibratie van effectmetingen kan plaatsvinden door vergelijking met de effecten op een schone referentielocatie. De werkelijke fractie is met deze methode niet kwantitatief te bepalen. Vaak is het een probleem om geschikte referentielocaties met vergelijkbare watersysteemkenmerken te vinden. Op het relatief lage concentratieniveau van de achtergrondgehalten hebben de bioassays een beperkte waarde voor het bepalen van de biobeschikbare fractie. Pas bij werkelijk verhoogde gehalten kunnen eventuele sublethale effecten optreden. Dit vereist dus erg gevoelige effectmetingen en organismen.

BIJLAGE VIII Case-studie naar verhoogde zink- en nikkelgehalten in Oostelijk Gelderland

VIII.1. Opzet van de case-studie

In het eerste onderdeel van de case is gekozen voor een systeembenadering, waarbinnen vijf stappen te onderscheiden zijn:

- afbakening probleemgebied;
- globale systeemanalyse probleemgebied;
- kwantificering van water- en stofstromen;
- nadere analyse van bronnen en hypothese;
- biobeschikbaarheid van de probleemstoffen voor de aanwezige organismen.

Voor de kwantificering van water- en stofstromen zijn van het probleemgebied gegevens verzameld omtrent (geo)hydrologie, bodemgesteldheid, landgebruik, emissies, gehaltes in bodem, grondwater en oppervlaktewater. Met behulp van meetwaarden en aannames, gebaseerd op literatuurgegevens, zijn de water- en stofstromen in het gebied gekwantificeerd teneinde onderscheid te kunnen maken tussen natuurlijke en antropogene bronnen.

Om na te gaan in hoeverre de verhoogde nikkel- en zinkgehalten in het studiegebied beschikbaar zijn voor opname door organismen, zijn gehalten in organismen gemeten die ter plekke zijn verzameld. De gehalten in de organismen zijn vergeleken met de gehalten in het compartiment waar ze zijn verzameld.

VIII.2. Afbakening probleemgebied en bemonsteringslocaties

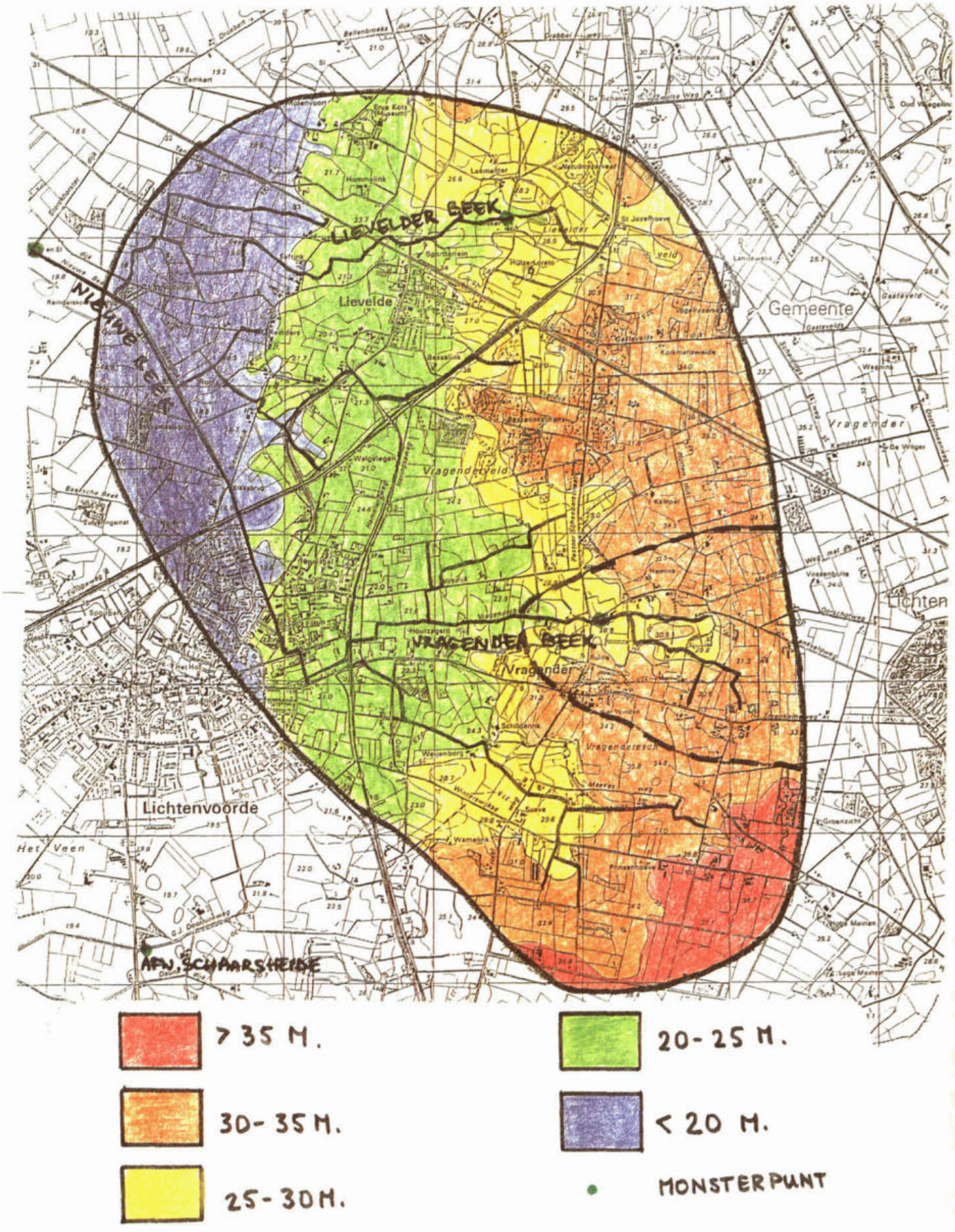
Voor de case nikkel en zink is met de begeleidingscommissie afgesproken om te zoeken naar een probleemgebied in Oostelijk Gelderland. In dit gebied treden ondermeer in de Hupselse Beek, de Vragender- en Lieverderbeek en de Ratumse Beek normoverschrijdingen op voor zink en nikkel. In overleg met het Waterschap Rijn en IJssel (voormalig Zuiveringsschap Oostelijk Gelderland) zijn de stroomgebieden van de Vragender- en Lievelderbeek, ten oosten van Lichtenvoorde geselecteerd.

Op een oppervlaktekwaliteit-meetpunt in de Nieuwe Beek, juist na samenstroming van de Vragender- en Lievelderbeek, overschrijden zowel nikkel als zink de ENW-grenswaarden. Omdat het landgebruik in dit gebied niet duidelijk afwijkt van andere nabijgelegen stroomgebieden, vermoedt men dat de belasting te herleiden is tot de lokale bodemsamenstelling, met name tot een ondiep gelegen tertiaire keileemlaag van mariene oorsprong.

Een belangrijk voordeel van het gebied is dat het Waterschap Rijn en IJssel een meetstuw heeft in de Vragenderbeek. Deze stuw meet dus de afvoer van slechts één deelstroomgebied, dat ongeveer éénvijfde deel van het gehele stroomgebied beslaat. De Vragenderbeek vormt echter wel één van de probleemwateren in het gebied. Daarom spitst de systeemanalyse en kwantificering zich in eerste instantie toe op het deelstroomgebied van de Vragenderbeek bovenstrooms van de meetstuw en is vervolgens getracht deze informatie te koppelen aan het overige deel van het stroomgebied.

Op basis van hoogteligging, geologische opbouw, afwateringspatroon en bodemsamenstelling is het gebied globaal omgrensd (afbeelding VIII.1.). De oostelijke en zuidelijke grens wordt gevormd door de waterscheiding van het stroomgebied van de Baakse Beek. De noordelijke grens wordt gevormd door de waterscheiding van de Lievelderbeek. De hoogteligging varieert van 37 meter NAP + op de heuvelrug ten zuidoosten van Vragender tot 18 meter NAP + bij de Reinderskoemaatbrug over de Nieuwe Beek. De beeklopen zijn grotendeels rechtgetrokken.

Afbeelding VIII.1. Ligging van het studiegebied en deelstroomgebied van de bovenloop van de Vragender beek (coördinaten linkeronder hoek en rechterbovenhoek respectievelijk ongeveer 235-442 en 241-449)



In overleg met het Waterschap Rijn en IJssel zijn meetlocaties gekozen in het probleemgebied. De locaties liggen in de Lievelderbeek, Vragenderbeek, Afwatering Schaarsheide en Nieuwe Beek. Als referentielocatie buiten het probleemgebied is gekozen voor de Roode Wetering. De ligging van de meetlocaties is weergegeven in afbeelding VIII.1. Bij deze locaties is macrofauna bemonsterd. Daarnaast is de waterbodem bemonsterd met een steekbuis. De referentielocatie kon niet op dezelfde kaart worden weergegeven als de meetlocaties, aangezien deze westelijker ligt (217.15-437.70). De referentielocatie is geselecteerd op gelijkenis met de andere locaties. De gelijkenis tussen locaties in de regio is bestudeerd met multivariate analysetechnieken (CANOCO).

VIII.3. Globale systeemanalyse

De beken in het stroomgebied van de Nieuwe Beek worden direct of indirect gevoed door regenwater. De globale systeemanalyse is gericht op de factoren, die de kwaliteit van het neerslagwater op weg naar de afvoerende beken kunnen beïnvloeden. Achtereenvolgens wordt aandacht besteed aan de regionale geologie, de lokale bodemopbouw en samenstelling, het grondwater, het landgebruik en de aanwezige emissies.

regionale geologie

Binnen de Nederlandse geologische historie neemt de omgeving van Winterswijk een aparte plaats in. Hier kan men een aantal oude afzettingen aantreffen, die elders in Nederland uitsluitend op grote diepte aanwezig zijn. Dit is het gevolg van de ligging van Winterswijk op de rand van het zogenaamde Bekken van Münster in een tectonische breuk- en verschuivingszone (de Corle-Oeding storing of 'storing van Winterswijk').

In het Tertiair (vanaf 65 Ma) werd een groot gedeelte van Nederland ingenomen door een ondiepe zee. In deze periode speelde tektoniek (bodembewegingen) een belangrijke rol. Rivieren die als voorlopers van de huidige Maas, Rijn en Schelde beschouwd kunnen worden, zetten in deze periode zanden en kleien af. In de regio Winterswijk werden tijdens het Oligoceen, Mioceen en Plioceen vooral kleïge sedimenten afgezet. Vanwege de tectonische activiteit en zeespiegel-fluctuaties is de dikte van deze afzettingen sterk wisselend. Op enkele plaatsen liggen de Tertiaire afzettingen dicht aan de oppervlakte. De dikte en diepteligging kan onder invloed van de helling en het breukpatroon van de ondergrond lokaal sterk variëren.

In het Kwartair (vanaf circa 2 Ma) is sprake van een sterke erosie van de ondergrond. Met name tijdens het Pleistoceen (periode van ijstijden) ontstaan ten gevolge van smeltwater grote erosiegeulen. Deze geulen zijn in latere perioden opgevuld met fluvioglaciale en eolische afzettingen. De samenstelling van deze afzettingen is lokaal sterk wisselend: van keileem, grinden, grove zanden en zwerfkeien tot de eolische dekzanden. In deze periode is de geomorfologie van het huidige landschap vastgelegd. Het latere Holoceen heeft feitelijk uitsluitend lokale invloed op de bodemsamenstelling gehad, met name in de vorming van beken en plaatselijk lokale veengebiedjes.

lokale bodemopbouw en -samenstelling

De lokale bodemopbouw wordt bepaald door de geologische opbouw en het historische landgebruik. De lokale geologische opbouw is beschreven door Van den Brand (1981). In afbeelding VIII.2. zijn enkele elementen van zijn Geologische Schetskaart van Winterswijk overgenomen: de dikte van het kwartaire pakket en de aanwezigheid van keileem. Het gebied waar het kwartaire pakket minder dik is dan 2,5 m (en dus de tertiaire lagen zeer ondiep voorkomen) is gearceerd aangegeven.

Ten noordoosten van Vragender is in de geologische ondergrond een oost-west georiënteerde geul aanwezig uit het Pleistoceen. De Vragenderbeek loopt door het oude Pleistocene beekdal. In het Kwartair is deze geul grotendeels opgevuld met keileem (grondmorene; dikte ± 10 m). Hieronder en er omheen wordt de Miocene Afzetting van Delden aangetroffen, behorend tot de Formatie van Breda. Deze afzetting helt naar het westen en heeft een

gemiddelde dikte van circa 10 m. De keileem en de tertiaire zanden en kleien zijn afgedekt met dekzand (Formatie van Twente).

De afzetting van Delden bestaat voornamelijk uit kleiïge fijne zanden en met name aan de basis klei- en leemlagen. Deze afzetting bevat naast glauconiet en fijn verdeelde pyriet (FeS_2) ook veel goethiet (FeOOH) en (zeer lokaal) fosforietconcreties. Glauconiet (een ijzersilicaat) is een uit kleien ontstaan secundair 'zwaar mineraal', karakteristiek voor mariene afzettingen. Deze mineralen kunnen naast bijvoorbeeld ijzer, ook andere metalen bevatten. Met name het voorkomen van arseen in relatie tot pyriet is een bekend verschijnsel. Zink en nikkel zullen niet of nauwelijks in de genoemde mineralen worden ingebouwd. Binnen deze afzetting zijn geen verhoogde zink- of nikkel gehalten bekend.

De fluvioglaciale afzettingen, waaronder de keileem en de dekzanden staan niet bekend om hun zware-mineralen-inhoud. Keileem bestaat over het algemeen uit kwartszanden en kleien met een bijmenging van verweerd grind en keien uit Scandinavië e.o. Het is mogelijk dat het grind zink- of nikkelhoudende mineralen bevat (bijvoorbeeld hoornblende), maar gezien de ouderdom en de mate van verwering van de materialen het is niet waarschijnlijk dat uitloging van zink of nikkel nog zal plaatsvinden.

De dekzand-afzettingen zijn qua mineralogische samenstelling vergelijkbaar met Rijnsedimenten. Dit betekent dat het sediment aan zware mineralen ondermeer hoornblende bevat. Hoornblende is in principe een relatief makkelijk verweerbaar mineraal, waarin zink en nikkel als sporen-element in voor kunnen komen. Gezien het feit dat het hier uitsluitend sporen aan zink en nikkel betreft zal dit slechts een minimale invloed op de bodemkwaliteit hebben.

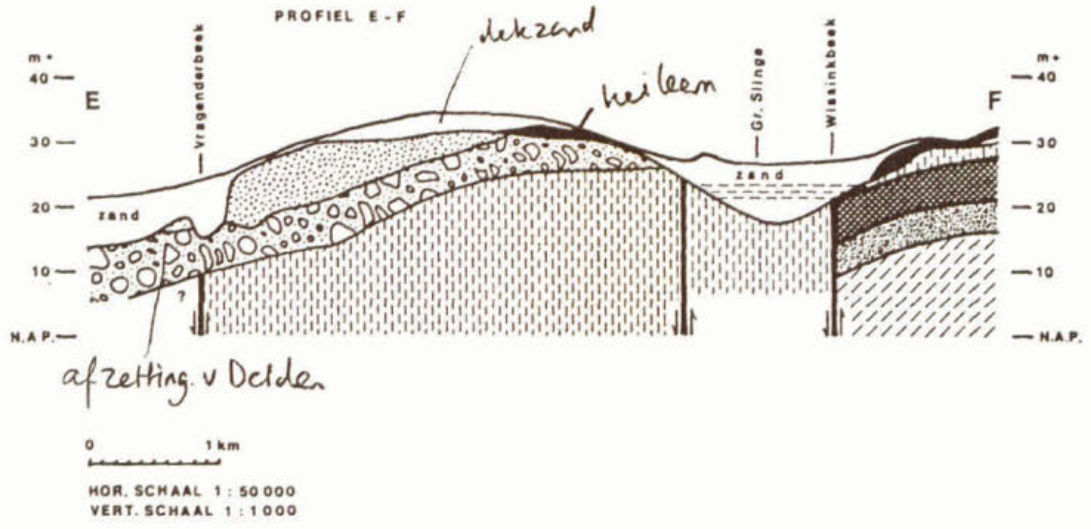
Geconcludeerd kan worden dat in de oorspronkelijke bodemsamenstelling (van de drie bovengenoemde afzettingen) geen sprake is van (van nature) verhoogde gehalten aan zink en nikkel; de oorspronkelijke bodem bevat enige, in mineralen ingebouwde en moeilijk vrij te maken sporen aan zink en nikkel. Een nadere detaillering van de geochemische achtergronden van zink en nikkel is opgenomen in het intermezzo.

Bodemkundig gezien behoren de gronden nabij Vragender vooral tot de eerdgronden en de veldpodzolgronden. Dit zijn kalkarme bodemtypen met een wisselende dikte van de humushoudende toplaag. De dikste humushoudende toplagen zijn aanwezig op de essen rondom het dorp Vragender en Lievelder. Deze zijn ontstaan doordat mensen hier jarenlang bemestingsmateriaal hebben opgebracht. In deze bodems zijn verhoogde gehalten aan zink en nikkel aanwezig, gebonden aan het organische materiaal.

De geologische opbouw van het gebied is geïllustreerd aan de hand van een doorsnede in afbeelding VIII.3. De ligging van de doorsnede is aangeduid in afbeelding VIII.2. In de doorsnede wordt duidelijk dat de minder goed doorlatende keileem en miocene verkitte zanden hier zo oppervlakkig voorkomen, dat sprake is van een zeer dun watervoerend pakket.

Afbeelding VIII.2. Dikte van het kwartaire pakket en de aanwezigheid van keileem in het probleemgebied

Afbeelding VIII.3. Dwarsdoorsnede studiegebied



intermezzo: gedrag van zink en nikkel in de bodem in relatie tot uitspoeling

Het stofgedrag van zink en nikkel wordt bepaald door factoren als:
- zuurgraad (pH) en bufferend vermogen van de bodem;
- redox-potentiaal;
- kleigehalte en CEC (cation exchange complex);
- organisch stof- en kalkgehalte;
- bodemchemie (met name aanwezigheid ijzer en mangaan).

De hoeveelheid zink in oplossing zou bijvoorbeeld, volgens literatuurgegevens, met de factor 50 tot 100 toe kunnen nemen bij een pH-daling van 1 eenheid door het vrijkomen van geadsorbeerd zink in de bodem. Een dergelijk verschijnsel is binnen Nederland in diverse sterk verzuurde gebieden waargenomen. Dit geldt overigens voor zink geadsorbeerd aan bodem of kleideeltjes. Indien zink is ingebouwd in (zware) mineralen of in klei-mineralen, dan gaat dit niet direct op.

De mate waarin sedimenten een source/ sink-functie vervullen (de 'reactiviteit') kan worden gekwantificeerd aan de hand van het bufferend vermogen van de bodem (Broers, 1995). De reactiviteit van sedimenten wordt bepaald door:
- de primaire mineraal-inhoud (afzettingsmilieu);
- de paleohydrologie;
- post-depositionele processen in het grondwater-milieu (bijvoorbeeld neerslag sulfiden).

De reactiviteit van sedimenten is niet rechtstreeks te koppelen aan de korrelverdeling van de sedimenten.
Met betrekking tot het vrijmaken van metalen (en andere elementen) uit chemische structuren worden de volgende opeenvolgende extractieve fracties onderscheiden:
- geadsorbeerde fractie (uitwisselbaar);
- kalk/carbonaten;
- oxiden/hydroxiden;
- organisch materiaal;
- sulfiden;
- silicaten.

Dit houdt in dat zink en nikkel in eerste instantie vanuit het uitwisselingscomplex in oplossing gaan en pas in laatste instantie (onder extreme omstandigheden, zoals bij pH = 1 à 2) vanuit silicaten.

De bovenstaande geochemische gegevens leiden tot de conclusie dat alleen in extreme gevallen (bijvoorbeeld zeer lage pH) het mogelijk is dat de in de oorspronkelijke bodem aanwezige mineralen zodanig worden aangetast en verweerd, dat sporen aan nikkel en zink kunnen vrijkomen. Uitspoeling van deze stoffen uit mineralen is veel moeilijker dan uitspoeling uit organisch materiaal.

grondwater
Gezien de ondiepe ligging van de eerste slecht doorlatende laag in het onderzoeksgebied bestaat de verwachting dat de invloed van diepe watervoerende pakketten gering is. De neerslag-afvoerkarakteristiek wordt daarom alleen bepaald door afvoer van water over of door de bovenste bodemlagen.

Het freatisch grondwater wordt gevoed door neerslagwater, dat via het bodemvocht infiltreert naar het grondwater. De hoeveelheid neerslag die infiltreert wordt bepaald door de infiltratiecapaciteit van de bodem. Wanneer de neerslagintensiteit de infiltratie-capaciteit overschrijdt, blijft water achter op het maaiveld, wat oppervlakkig naar lage delen van het terrein afstroomt richting het oppervlaktewaterstelsel. Het vochtgehalte van de onverzadigde zone wordt bepaald door de infiltratie van neerslagwater, de evapotranspiratie en de percolatie naar de verzadigde zone (het grondwater).

De afvoer van grondwater naar oppervlaktewater bestaat uit een snelle component, die de schijnwaterspiegel en de drainageafvoer vertegenwoordigt en een langzamere component van de grondwaterafvoer. Deze stromen kunnen verschillen in waterkwaliteit. Omdat het watervoerende pakket in het gebied van Vragender Beek zeer dun is, overheerst in natte perioden de snelle component door verzadiging van de watervoerende laag.

landgebruik
Het landgebruik in het stroomgebied bestaat vooral uit graslanden en in mindere mate uit akkers in agrarisch gebruik. Op de essen van Lievelde en Vragender liggen voornamelijk akkers. Het landgebruik van het gebied is vergelijkbaar met andere gebieden in de Achterhoek. Aaneengesloten bebouwing is alleen aanwezig in Vragender, Lievelde en Lichtenvoorde.

emissies
In het deelstroomgebied van de Vragenderbeek liggen twee overstorten vanuit het dorp Vragender. Pas veel verder benedenstrooms, bij Lichtenvoorde, komen meerdere overstorten uit in de Nieuwe Beek. Deze emissies zijn niet nader bekeken omdat overstorten in dit stroomgebied een veel minder dominante rol spelen dan in veel andere gebieden in Oost-Gelderland, zodat het weinig voor de hand ligt hiermee de herkomst van de metalenbelasting in de Nieuwe beek te verklaren.

VIII.4. Kwantificering van water- en stofstromen
Om inzicht te krijgen in de herkomst van de verhoogde zink- en nikkelgehalten in de Nieuwe en Vragenderbeek is gepoogd de water- en stofstromen te kwantificeren. In deze paragraaf wordt ingegaan op de neerslagafvoerkarakteristiek, de gehalten van de verschillende grond- en oppervlaktewatermeetpunten en de hieruit voortvloeiende koppeling van water- en stofstromen.

waterstromen: neerslag-afvoerkarakteristiek
Voor het bepalen van de neerslagafvoerkarakteristiek is gebruik gemaakt van de RAM-module (STOWA, 1996). In deze module wordt uit dag-gegevens van neerslag en afvoer (meetstuwmetingen) afgeleid hoe groot de aandelen van snelle (oppervlakkige af- en uitspoeling) en langzame (uitspoeling via het watervoerend pakket) componenten van de neerslag-afvoer zijn. De hiervoor benodigde afvoer- en neerslaggegevens (lokale dagwaarden) zijn aangeleverd door het Waterschap Rijn en IJssel.

In het neerslag-afvoermodel zijn waterbalansen opgesteld voor:
- de berging van water op het maaiveld, bepaald door neerslag, infiltratie naar het bodemvocht en oppervlakte-afvoer;
- het vochtgehalte van de onverzadigde zone, bepaald door infiltratie van neerslagwater naar het bodemvocht, evapotranspiratie en percolatie naar het grondwater;
- het grondwater in het watervoerende pakket, verdeeld in een snel afgevoerde component en een langzaam afgevoerde component. Deze zijn in het model beschreven door in serie geschakelde lineaire reservoirs, een zogenaamde Nash-cascade.

Met het model is het jaar 1992 doorgerekend. Door calibratie met de gemeten afvoer in de Vragender Beek is het model geijkt. Hieruit blijkt dat de berekende en gemeten afvoer in de maanden juni tot november goed overeen komt, maar dat de gemeten afvoer in de maanden december tot en met mei hoger ligt dan de berekende afvoer. Een verklaring hiervoor kan zijn dat in het model gerekend is met een constante infiltratiecapaciteit en vochtvoorraad. Het dunne watervoerende pakket in het stroomgebied bij Vragender is echter reeds in december sterk verzadigd met water, waardoor de snelle component van de afvoer gaat overheersen: de afvoer krijgt een meer piekerig verloop. Terwijl in de zomer het aandeel van de snelle en langzame component even groot zijn, overheerst de snelle component in de maanden december tot en met mei.

gehalten aan zink en nikkel in neerslag-, bodem-, grond- en oppervlaktewater
In het Landelijk Meetnet Neerslagwatersamenstelling van RIVM worden zink en nikkel niet gemeten. Volgens Van den Berg et al. (1994) bedraagt de gemiddelde zinkconcentratie in regenwater 10-50 µg/l.

De gehalten aan zink en nikkel in de bodem van het gebied zijn gemeten bij Lievelde (RIVM, 1994). Het betreft hier bemonsteringen bij vier bedrijven, waarbij zowel een melkveehouderij als een bedrijf met gras en maïs op zand (intensieve veehouderij). De exacte ligging van de bedrijven zijn vertrouwelijk en worden niet door het RIVM vrijgegeven. De gemiddelde meetwaarden voor organische stof, lutum, pH-H_20, zink en nikkel zijn opgenomen in tabel VIII.1.

Uit chemische analyses aan 'pomp'-water van boeren in de omgeving kwam naar voren dat er een duidelijke relatie was tussen hoge nitraat en zinkgehalten. Het sulfaatgehalte bleek ook erg hoog (pers. mededelingen Klutman,1997).

De hoeveelheid zink die uit humeuze bodemlagen kan uitlogen is onderzocht door Van den Berg et al. (1994). In kolomproeven is de bodem van een aantal bouw- en graslandgronden in de provincie Gelderland doorgespoeld met water met verschillende zuurgraad (5,5 en 3,4) en zoutgehalte (0,1 M CaCl, vergelijkbaar met dunne varkensgier). De bodem van de geteste Ermelo-locaties komt in zinkgehalte, pH, organische stof en lutumgehaltes het dichtst bij de waarden die door RIVM bij Lievelde zijn gemeten. Uit de proeven blijkt dat bij pH 5,5 hoge zinkconcentraties kunnen uitspoelen (tabel VIII.1). Onder invloed van dunne varkensgier kunnen zinkgehalten tot 20.000 µg/l voorkomen. Zulke hoge gehalten lijken in het onderzoeksgebied niet aan de orde te zijn.

De samenstelling van het ondiepe en diepe grondwater is opgevraagd uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit en het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit bij RIVM. De kwaliteit van het ondiepe grondwater is bekend van vier veehouderijlocaties in Lievelde en twee buizen van het Meetnet Grondwaterkwaliteit: ten noorden van Vragender (nabij de meetstuw) en in het dal van de Nieuwe Beek ten westen van Lievelde. De samenstelling van het diepe grondwater is alleen bekend van de laatste locatie. In tabel VIII.1. zijn de gemiddelde zink- en nikkelconcentraties van het ondiepe grondwater opgenomen.

De oppervlaktewatersamenstelling wordt op een aantal punten gemeten door het Waterschap Rijn en IJssel. Deze punten liggen in de Vragenderbeek, de Visserijbeek, een beekloop

die uitkomt in de Vragenderbeek, in de Lievelderbeek en in de Nieuwe Beek na samenstroming met de Lievelderbeek. De meetwaarden betreffen zowel eenmalige als routinematige metingen. In tabel VIII.1. zijn de gemiddelde zink- en nikkelgehalten van de Vragender- en Lievelderbeek (samen drie metingen) en de Nieuwe Beek opgenomen.

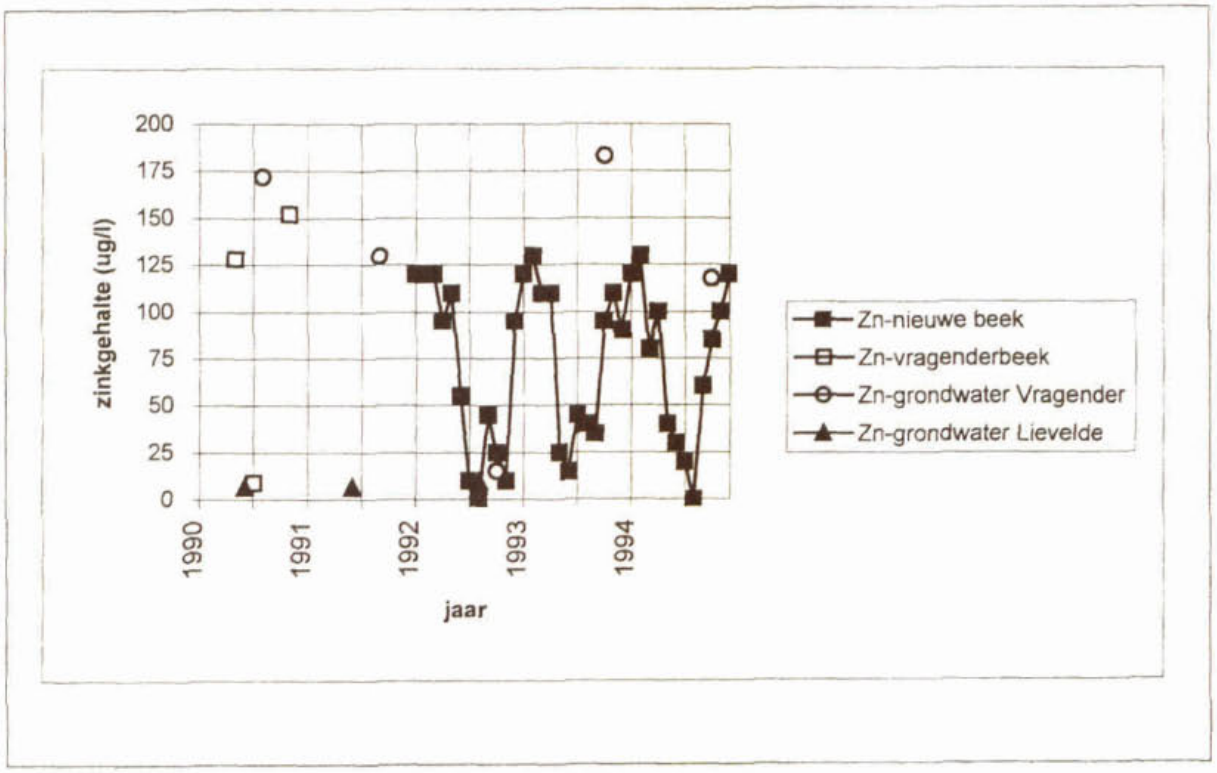
Tabel VIII.1. Overzicht van meetwaarden uit het studiegebied in verschillende compartimenten

compartiment en locatie	zink	nikkel	pH	gegevens
bodem veehouderijlocaties Lievelde	46,6 mg/kg	niet gemeten	5,6	RIVM *
uitlogingsonderzoek provincie Gelderland (gemiddelde gras- en bouwland Ermelo met regenwater pH 5,5)	365 µg/l	niet gemeten	5,5	Van den Berg (1994)
ondiep grondwater veehouderijlocaties Lievelde (filter 1 m -mv)	47,4 µg/l	2,8 µg/l	5,5	RIVM *
grondwater Vragender, gemiddelde 1990-1995 (filter 3 m -mv)	140 µg/l	9,0 µg/l		RIVM **
grondwater Lievelde (nabij Nieuwe Beek)				RIVM **
(filter 8 m -mv)	7 µg/l	0,7 µg/l		
(filter 23 m -mv)	7 µg/l	0,7 µg/l		
oppervlaktewater Vragender- en Lievelderbeek (n = 3)	150 µg/l	62 µg/l		WS ***
oppervlaktewater Nieuwe Beek				WS ***
winter (n = 18)	104 µg/l	40 µg/l		
zomer (n = 16)	46 µg/l	28 µg/l		

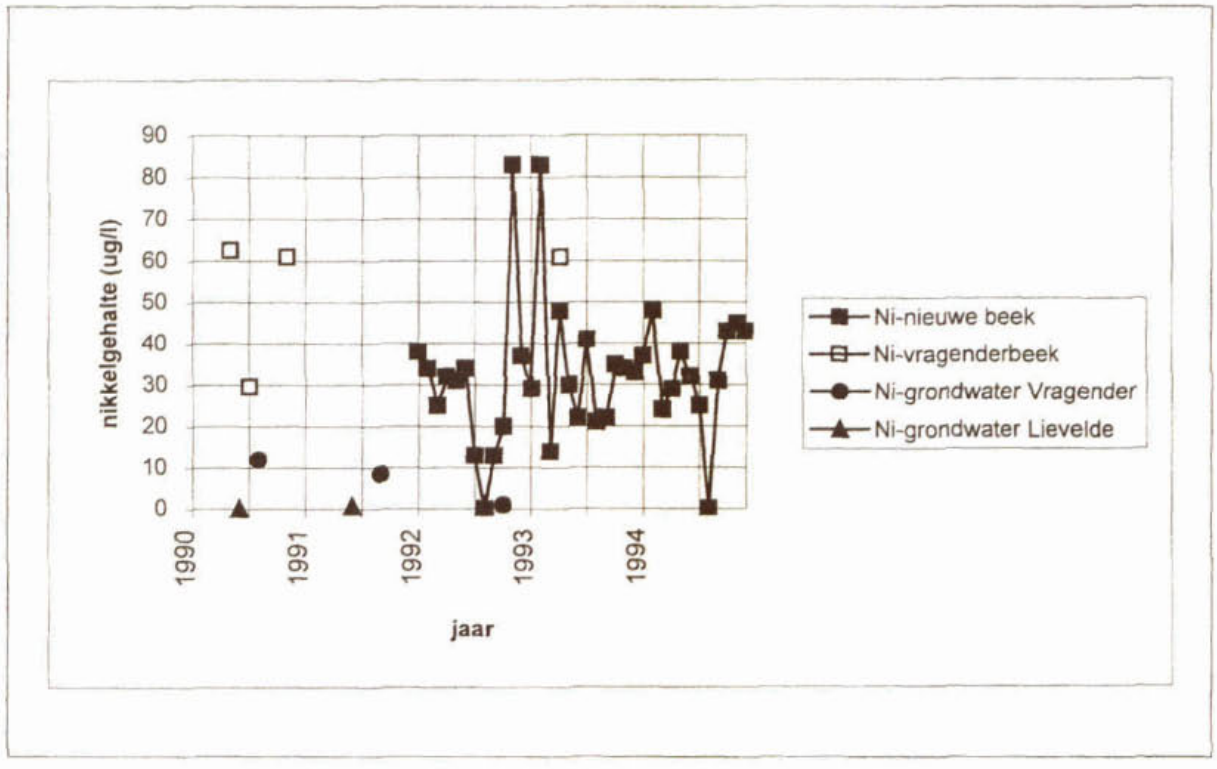
* RIVM, rapportage Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit, resultaten 1994, Lagas en Groot, 1996
** RIVM, *Landelijk en Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit*, resultaten 1990-1995
*** Waterschap Rijn en IJssel, Meetnet Oppervlaktewaterkwaliteit, resultaten 1983-1996

In de afbeeldingen VIII.4. en VIII.5. zijn de zink- en nikkelgehalten van grond- en oppervlaktewater grafisch weergegeven. Vooral uit de zinkgehalten in oppervlaktewater van de Nieuwe Beek blijkt een seizoensmatige periodiciteit. De hoogste gehalten die zijn gevonden in het grondwater komen in de buurt van de hoogste gehalten die in het oppervlaktewater zijn gevonden.

Afbeelding VIII.4. Meetwaarden zinkgehalte grond- en oppervlaktewater



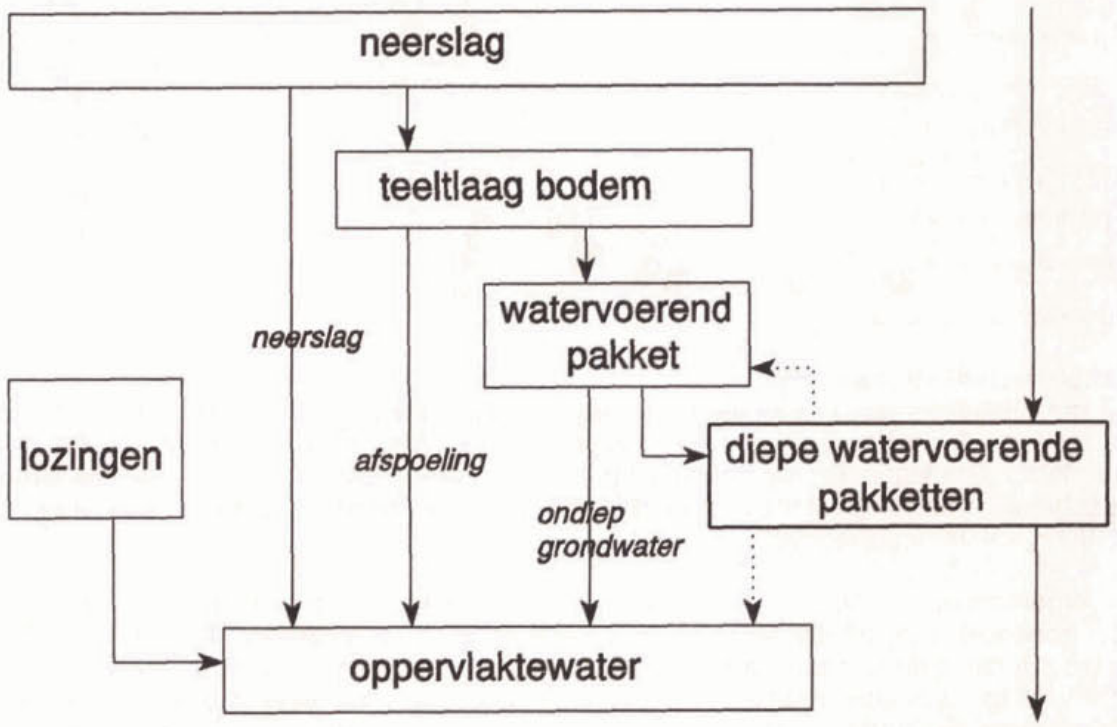
Afbeelding VIII.5. Meetwaarden nikkelgehalte grond- en oppervlaktewater



VIII.5. Nadere analyse van bronnen en hypothese

Met behulp van het inzicht in de neerslag-afvoer en de concentraties van verschillende componenten van het watersysteem is het wellicht mogelijk de herkomst van de hoge concentraties in het oppervlaktewater te achterhalen. De water- en stofstromen die hierbij een rol kunnen spelen zijn weergegeven in afbeelding 5.6.

Afbeelding VIII.6. Water- en stofstromen naar het oppervlaktewater



Uit de afvoergegevens blijkt dat het deelstroomgebied van de Vragenderbeek in de zomer geen afvoer heeft, terwijl in de winter de snelle component, waarvan de kwaliteit vooral bepaald wordt door uitspoeling van ondiepe bodemlagen, domineert. De waterkwaliteit in de Nieuwe Beek wordt alleen in de winter voor een belangrijk deel bepaald door het water vanaf de hoge gronden, terwijl juist dan de hoge gehalten gemeten worden. Hoe groot het aandeel van de neerslagafvoer van de hogere gronden in de Nieuwe Beek is, is te schatten op basis van de verhouding tussen de gemeten gehalten in het oppervlaktewater in de Vragender- en Lievelderbeek en de gemeten winter- en zomergehalten in het oppervlaktewater in de Nieuwe Beek. Deze 'herkomst'-verhouding is weergegeven in tabel VIII.2.

Tabel VIII.3. Vertegenwoordiging (aantal individuen) van de groepen organismen in de macrofauna-monsters

Groep organismen	REFERENTIE: Roode Wetering*	Nieuwe Beek	Lievelder Beek	Vragenderbeek	Afwatering Schaarsheide
muggenlarven	>4	>4	3	>4	>4
wormen	>4	>4	1	>4	>4
pissebedden	1	>4	-	>4	2
vlokreeften	>4	-	-	-	1
kokerjuffers	>4	4	1	-	-
tweekleppigen	>4	>4	4	3	-
slijkvliegen	>4	-	>4	>4	-
bloedzuigers	4	2	-	-	-

* tevens soortenrijkste locatie

opwerking monsters en analyse

Na het uitzoeken van de monsters waarbij de organismen op groep zijn gesorteerd, zijn de organismen 24 uur in DSW (Dutch Standard Water, Maas et al., 1993) geïncubeerd om de darminhoud de legen. De organismen zijn na deze incubatietijd binnen zo kort mogelijke tijd naar het ecotoxicologisch laboratorium van de VU in Amsterdam gebracht, waar de gehalten in de organismen zijn bepaald.

De organismen zijn hiertoe gevriesdroogd en vervolgens is een destructie uitgevoerd met een mengsel van geconcentreerd salpeterzuur en perchloorzuur. Het monster in het destructiemengsel is met een droge blokverwarming in verschillende temperatuursstappen verhit tot het drooggedampt is. Voor een volledige destructie bleek voor de slijkvliegen nog een tweede destructie noodzakelijk. Vervolgens zijn de monsters doorgemeten met een AAS met grafietoven.

resultaten

De gemiddelde gehalten in de organismen zijn weergegeven in afbeelding VIII.7. voor zink en afbeelding VIII.8. voor nikkel. In wormen zijn, op alle locaties waar ze zijn aangetroffen, tern opzichte van de referentielocatie relatief hoge gehalten gevonden. Voor muggenlarven betreft dit alleen de locaties Nieuwe Beek (zink en nikkel) en Vragender Beek (alleen zink). Het is opvallend dat gehalten in slijkvliegen van de referentielocatie niet duidelijk afwijkt van de gehalten in slijkvliegen op de overige locaties. De gemiddelde gehalten en de standaarddeviatie daarin zijn opgenomen in tabel VIII.4a. en VIII.4b. De standaarddeviaties zijn in enkele gevallen zeer groot.

Tabel VIII.2. Verhouding tussen de bronnen van zink en nikkel in winter- en zomerhalfjaar, afgeleid uit de gemeten gehalten in het oppervlaktewater

WINTER	concentratie Zn (µg/l)	concentratie Ni (µg/l)	gemiddelde % verdeling
neerslagafvoer vanaf hogere gronden met een dun watervoerend pakket	150	62	45
neerslagafvoer vanaf overige gronden	46	28	55
Nieuwe Beek	104	40	100

ZOMER	concentratie Zn (µg/l)	concentratie Ni (µg/l)	% verdeling
neerslagafvoer vanaf hogere gronden met een dun watervoerend pakket	-	-	*0*
neerslagafvoer vanaf overige gronden	50	30	100
Nieuwe Beek	50	30	100

Een belangrijke conclusie is dan dat de herkomst van de hoge gehalten in de Nieuwe Beek ligt in de neerslagafvoer van de hogere gronden bij Vragender en Lievelde. Het is echter niet afkomstig uit de bijzondere geologische lagen. Door deze bijzondere geologische opbouw is hier echter een zeer dun watervoerend pakket aanwezig, waardoor de uitspoeling van zware metalen uit de humeuze esdekken een belangrijk aandeel vormt van het neerslag-afvoerwater. De metalen lijken hier dus een (historische) antropogene herkomst te hebben.

VIII.6. Onderzoek biobeschikbaarheid

Op enkele locaties in het beheersgebied van het Waterschap Rijn en IJssel is macrofauna bemonsterd om te onderzoeken in hoeverre nikkel en zink beschikbaar is voor opname door organismen. Er is gekozen voor een passieve bioaccumulatietest waarbij de gehalten in enkele aanwezige organismen worden gemeten. Daarnaast zijn, ter vergelijking de totaalgehalten in de waterbodem en in het poriewater gemeten.

VIII.6.1. Gehalten in organismen

verzameling organismen

De macrofauna is gesorteerd op acht soortsgroepen: muggenlarven, wormen, pissebedden, vlokreeften, kokerjuffers, tweekleppigen, slijkvliegen en bloedzuigers. Voor zover aangetroffen zijn voor elk van de meetlocaties vier individuen van elke groep verzameld. In tabel VIII.3. is de vertegenwoordiging van de verschillende groepen op de meetlocaties weergegeven.

Tabel VIII.4. Gemiddelde zink- (a) en nikkelgehalten (b) in organismen en bijbehorende standaarddeviatie

a.

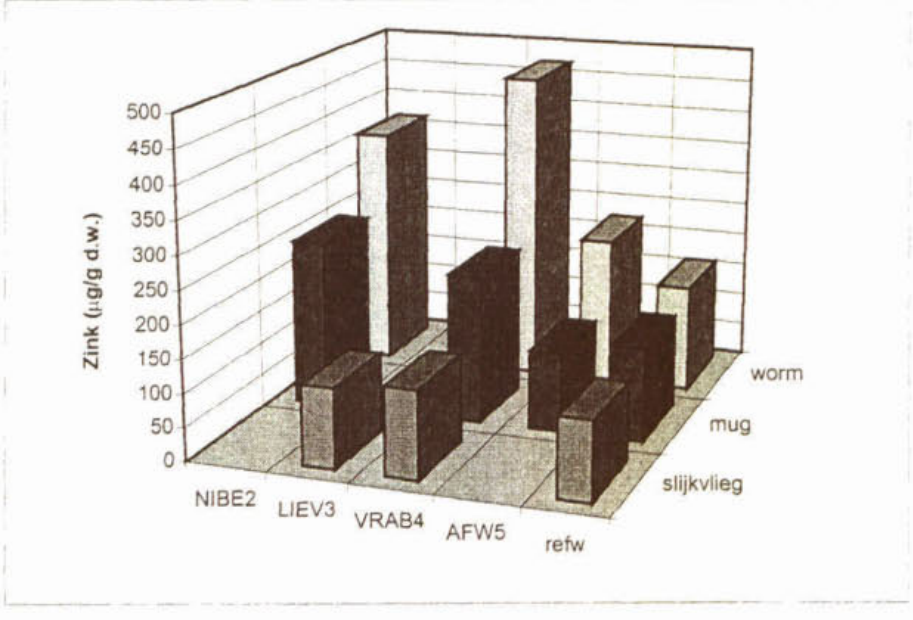
	refw		AFW5		VRAB4		LIEV3		NIBE2	
(µg/g ds.)	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.
mug	140,578	33,30	119,325	22,20	222,388	55,00			251,417	173,99
worm	161,045	25,20	223,364	49,05	469,976	56,69			365,941	32,29
slijkvlieg	117,592	11,01			130,932	30,33	119,629	41,03		

b.

	refw		AFW5		VRAB4		LIEV3		NIBE2	
(µg/g ds.)	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.	gem.	st. dev.
mug	0,367	0,21	0,726	0,62	1,049	0,30			18,868	15,22
worm	0,883	0,66	7,696	4,53	2,284	1,20			4,495	0,19
slijkvlieg	1,150	0,21			0,682	0,52	0,471	0,36		

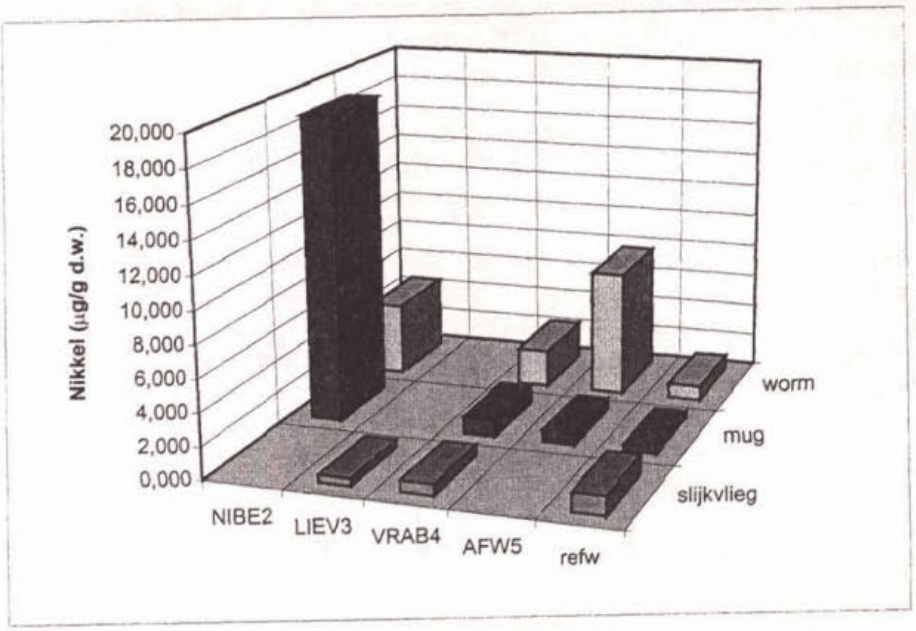
Afbeelding VIII.7. Zinkgehalten in organismen

a



Afbeelding VIII.8. Nikkelgehalten in organismen

b



In tabel VIII.5a. en VIII.5b. is schematisch aangegeven hoe de gehalten in de organismen verschillen ten opzichte van de gehalten in de organismen bij de referentielocatie.

Tabel VIII.5a. Zinkgehalten in organismen ten opzichte van de zinkgehalten in de organismen op de referentielocatie. Visuele beoordeling van afbeelding VIII.7.

	NIBE2	LIEV3	VRAB4	AFW5
slijkvliegen		~	~	
muggenlarve	+		+	~
wormen	+		+	+

- = lager gehalte dan bij referentielocatie
~ = gehalte ongeveer gelijk aan gehalte bij referentielocatie
+ = hoger gehalte dan bij referentielocatie

Tabel VIII.5b. Nikkelgehalten in organismen ten opzichte van de nikkelgehalten in de organismen op de referentielocatie. Visuele beoordeling van afbeelding VIII.8.

	NIBE2	LIEV3	VRAB4	AFW5
slijkvliegen		-	-	
muggenlarve	+		~	~
wormen	+		+	+

- = lager gehalte dan bij referentielocatie
~ = gehalte ongeveer gelijk aan gehalte bij referentielocatie
+ = hoger gehalte dan bij referentielocatie

VIII.6.2. Gehalten in water en waterbodem

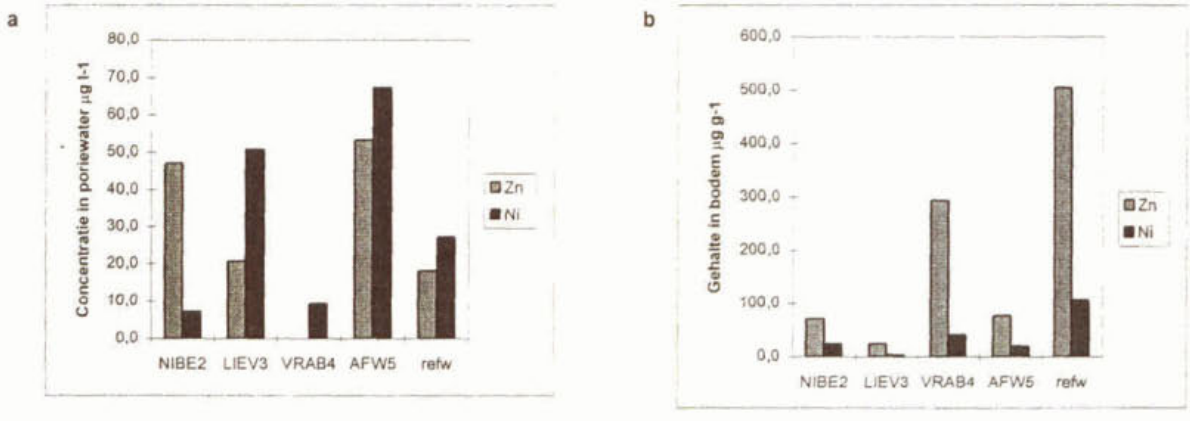
Door de VU Amsterdam zijn eveneens de totaalgehalten van nikkel en zink in waterbodem en de concentraties van nikkel en zink in het poriewater geanalyseerd. Het oppervlaktewater is niet bemonsterd op de locatie op het moment dat de organismen zijn bemonsterd.

De gehalten in poriewater zijn bepaald door het sediment te centrifugeren bij 4000 toeren bij 10°C gedurende 10 minuten. Vervolgens is het poriewater over een membraan van 0,45 µm gefiltreerd. Het filtraat is doorgemeten op een AAS met grafietoven.

Voor de gehalten in sediment is het materiaal eerst een week gedroogd bij 60°C. Van dit materiaal is het drooggewicht bepaald, vervolgens is het gehomogeniseerd en gezeefd met een 1 mm. zeef. Na destructie in een mengsel van zoutzuuroplossing, water en salpeterzuuroplossing (HNO_3) is het monster ontsloten in de magnetron in 5 verschillende vermogensstappen. Na toevoeging van water is het monster doorgemeten op de AAS met Vlamopstelling.

De resultaten zijn weergegeven in afbeelding VIII.9.

Afbeelding VIII.9. Zink- en nikkelgehalten in het poriewater (a) en in de waterbodem (b).



Uit afbeelding VIII.9. blijkt dat het nikkelgehalte in het poriewater bij de referentielocatie hoger is dan bij de Vragender en de Nieuwe Beek en lager ten opzichte van het nikkelgehalte bij de Lievelder Beek en de Afwatering Schaarsheide. Het zinkgehalte in het poriewater bij de referentielocatie ligt lager dan bij de Nieuwe Beek en Afwatering Schaarsheide en ongeveer op hetzelfde niveau als bij de Lievelder Beek. Het nikkelgehalte in het poriewater is bij de Vragender beek niet geanalyseerd. Opvallend is dat zowel de totaal zink- als de totaal nikkelgehalten in de waterbodem lager zijn dan bij de referentielocatie.

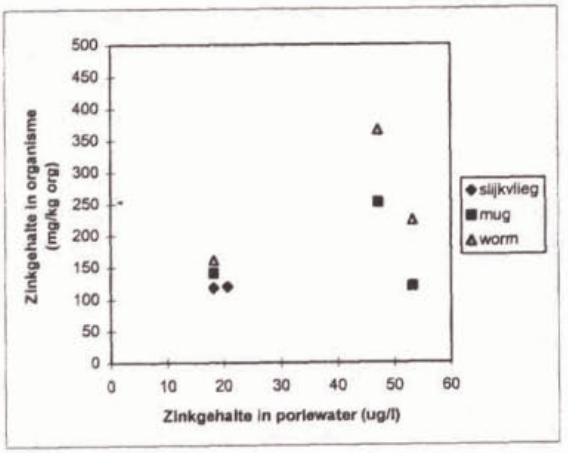
VIII.6.3. Vergelijking gehalten in organismen met gehalten in sediment en poriewater.

gehalten in organismen in vergelijking met gehalten in poriewater en sediment.

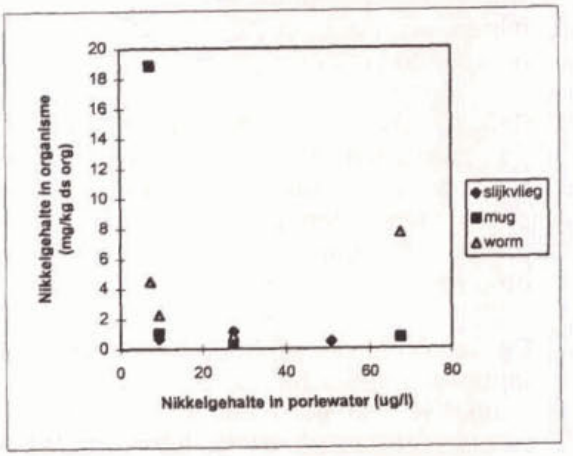
De zink- en nikkelgehalten in organismen zijn uitgezet tegen de zink- en nikkelgehalten in poriewater om te kijken of er een relatie is te ontdekken (zie afbeelding VIII.10.). De spreiding in gehalten is hiervoor echter te groot. De gehalten in organismen zijn eveneens vergeleken met de gehalten in sediment, maar dit resulteerde in een nog sterkere verspreiding van de punten.

Afbeelding VIII.10. **Zink- (a) en nikkelgehalten (b) in organismen ten opzichte van de zink- en nikkelgehalten in poriewater.**

a



b

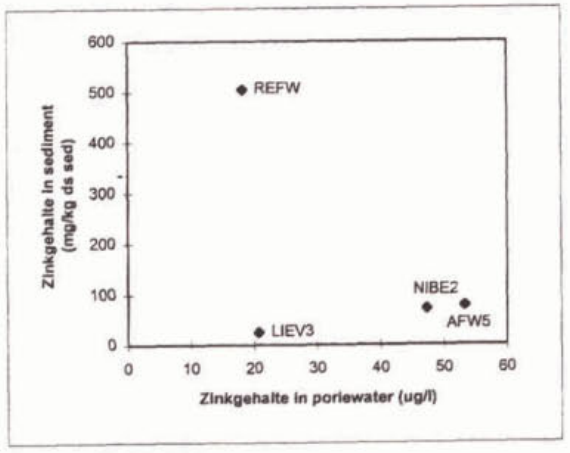


totaalgehalten in sediment in vergelijking met gehalten in poriewater.

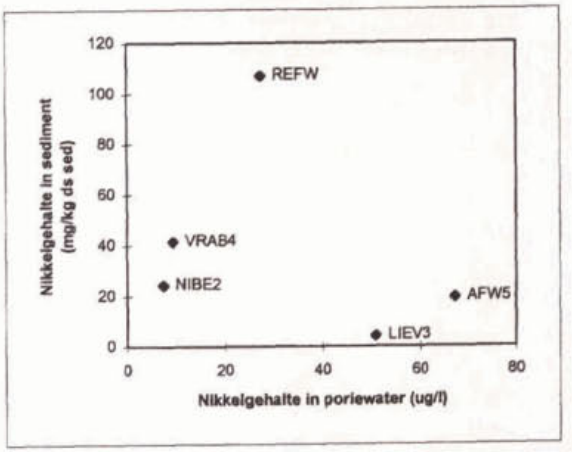
Er is geen duidelijke relatie te onderscheiden tussen de gehalten in de bodem en de gehalten in het poriewater. Het is in de figuren (zie afbeelding VIII.11.) wel opvallend dat de referentielocatie zowel voor nikkel als voor zink bovenin de figuur te vinden is, terwijl bijvoorbeeld het monsterpunt Afwatering Schaarsheide en Lievelder Beek rechts in de figuur staat. Hieruit blijkt dat niet alleen het totaalgehalte in sediment de opgeloste fractie in het poriewater beïnvloedt. Parameters die de opgeloste fractie van metalen kunnen beïnvloeden (zoals de pH, fractie organisch materiaal, en lutumfractie) zijn echter bij dit onderzoek niet meegenomen.

Afbeelding VIII.11. **Zink- (a) en nikkelgehalten (b) in sediment ten opzichte van de zink- en nikkelgehalten in poriewater.**

a



b



VIII.7. Conclusies case

In de geologische ondergrond van het studiegebied in Oostelijk Gelderland is geen sprake van verhoogde gehalten aan zink en nikkel. De oorspronkelijke bodem bevat enige, in mineralen ingebouwde, sporen aan zink en nikkel, die nauwelijks vrij zullen komen bij de heersende omstandigheden.

Zink en nikkel zijn in het studiegebied afkomstig uit de aanwezige eerdgronden. De gehalten aan zware metalen in deze gronden voldoen (voor zover bekend) aan de streefwaarde voor zulke bodems, maar door de geologische opbouw is de uitspoeling van de metalen naar het oppervlaktewater in de winter hoog. De eerdgronden zijn (historisch) opgeladen met zink en nikkel uit (dierlijke) mest en zuiveringsslib, zodat er sprake is van een (historisch) antropogene oorsprong.

De herkomst van de hoge meetwaarden in de Nieuwe Beek ligt in de neerslagafvoer van het landelijk gebied bij Vragender en Lievelde. Door de bijzondere geologische opbouw in dit gebied is hier een zeer dun watervoerend pakket aanwezig, waardoor de uitspoeling van zware metalen uit de humeuze esdekken een belangrijk aandeel vormt van het neerslagafvoerwater.

De verhoogde gehalten die in het studiegebied worden gevonden zijn niet duidelijk terug te vinden in de gehalten in de organismen die ter plaatse zijn verzameld. Er zijn verschillende mogelijke oorzaken te noemen dat deze relatie niet naar voren komt. Zo zijn er organismen verzameld die in de waterbodem leven en niet in het oppervlaktewater. In het oppervlaktewater leven geen organismen die geschikt zijn voor dergelijke experimenten en bovendien zijn die organismen niet erg locatiegebonden in een stromend systeem. De gehalten in het sediment zijn niet duidelijk verhoogd ten opzichte van de referentielocatie, wat een vergelijking bemoeilijkt. Evenmin is een directe relatie te leggen met gehalten in oppervlaktewater, omdat dit niet is bemonsterd bij de bemonstering van de organismen.

Een andere belangrijke kanttekening is dat de organismen in het veld zijn verzameld. Deze organismen kunnen bijvoorbeeld op de diverse locaties sterk van elkaar verschillen in grootte (leeftijd), wat invloed kan hebben op de accumulatieduur in het organisme. Daarnaast hebben organismen in het veld te maken met sterk wisselende stressfactoren. Een manier om dit (deels) te ondervangen is om bioaccumulatietesten in het laboratorium te doen met gekweekte organismen. Het vinden van een geschikte referentielocatie en een geschikt testorganisme blijft echter ook bij een dergelijk experiment een probleem.