

**HET CONCEPT BODEMKWETSBAARHEID ALS UITGANGSPUNT
BIJ HET NEMEN VAN BESLISSINGEN OP HET GEBIED VAN DE
RUIMTELIJKE ORDENING EN BODEMSANERING**

J. Japenga, P.F.A.M. Römken en J. Dolfing

**RAPPORTEN PROGRAMMA GENTEGREED BODEMONDERZOEK
DEEL 12**

Gegevens: Het concept bodemkwetsbaarheid als uitgangspunt bij het nemen van beslissingen op het gebied van de ruimtelijke ordening en bodemsanering / J. Japenga, P.F.A.M. Römken en J. Dolfing - Wageningen: Programmabureau Geïntegreerd Bodemonderzoek (Rapporten Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek; deel 12) - 148 p., 5 bijl., E. summ. - ISBN 90-73270-27-8.

Trefwoorden: bodemkwetsbaarheid, bodemonderzoek, bodemverontreiniging.

Verantwoording: Wijzigingen in landgebruik leiden veelal tot een verandering van de fysisch-chemische bodemomstandigheden, waardoor aanwezige verontreinigingen kunnen worden gemobiliseerd of kunnen gaan voorkomen in concentraties in de bodemoplossing, die als onaanvaardbaar moeten worden beoordeeld.

In het kader van het Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek (PGBO) is door AB-DLO een studie uitgevoerd naar de bruikbaarheid van het concept "bodemkwetsbaarheid" bij het nemen van beslissingen op het gebied van ruimtelijke ordening en prioritering van bodemsanering. Hiertoe is het concept nader uitgewerkt met speciale aandacht voor de praktische toepasbaarheid; lacunes in kennis zijn aangegeven en er wordt een beargumenteerde aanbeveling gedaan voor prioritair geacht aanvullend onderzoek. De aanbevelingen zijn deels gebaseerd op een enquête onder deskundigen die binnen hun expertise-gebied te maken hebben met bodemkwetsbaarheid.

Het rapport is verkrijgbaar bij het Programmabureau Bodemonderzoek in Wageningen à f 40,=.

Dankwoord:

De leiding van het Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek dankt W.J. Drok (Dienst RWG, Provincie Gelderland), W. Seinen en T. Harmelink (afd. Water, Provincie Drenthe), A. Mol (afd. Water, Provincie Noord-Brabant), F. Kok (RWS-Directie Oost), R. de Ridder, W. Kok, L. Pijnenburg, A. Vreugdenhil en J. Smit (Dienst Landelijk Gebied), G. Pak (CLM, Utrecht), H. Hut (SBB, Groningen), P. Nammensma en J. Haanstra (Heidemij Realisatie, Groningen) voor hun medewerking aan de studie via de gehouden interviews. Voorts gaat dank uit naar prof.dr. N.M. van Straalen (VU) en ir. R. van den Berg (RIVM) voor de begeleiding van het project namens de Programmacommissie Geïntegreerd Bodemonderzoek.

© 1997. Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek. Postbus 37, NL-6700 AA Wageningen; telefoon: 0317-484170; telefax: 0317-485051.

omslag : Ernst van Cleef
druk : Grafisch Service Centrum van Gils B.V., Wageningen

INHOUDSOPGAVE

Samenvatting

Summary

1. Inleiding	1
1.1 Het begrip bodemkwetsbaarheid	1
1.2 Bodemkwaliteitsbeoordeling en bodemkwaliteitsnormen	2
1.3 Multifunctionaliteit en gebruiksfunctie	4
1.4 Definitie bodemkwetsbaarheid	4
2. Bodemkwetsbaarheid en bodemkwaliteitsnormen gebaseerd op (te verwachten) milieu-effecten	7
2.1 Inleiding	7
2.2 Noodzaak tot integratie van bodemparameters in normering	8
2.3 Gerealiseerde en voorgenomen landgebruiksveranderingen: effecten op bodemparameters en mobiliteit en afbraak van stoffen	9
2.4 Het bepalen van kwetsbare gebieden: een mogelijke indeling	13
2.5 Mogelijkheden die deze aanpak biedt om tot een betere risicobeoordeling te komen	18
3. Beschikbare kennis	21
4. Het spanningsveld tussen beschikbare en gevraagde kennis	27
5. Inventarisatie van knelpunten	33
6. Conclusies en aanbevelingen	37
6.1 Conclusies	37
6.2 Aanbevelingen	38
6.3 Plan van aanpak	39
7. Referenties	43

BIJLAGEN

1. Vóórkomen van contaminanten	55
2. Bodemprocessen en bodemparameters	79
3. Toxiciteit van contaminanten	109
4. Verslag van de gehouden interviews	117
5. Samenvatting symposia	141

LIJST VAN FIGUREN

1. Schema van risico-evaluatie m.b.t. bodemkwetsbaarheid	19
2. Speciatieconcepten voor de verschillende fasen in de bodem	21
3. Relatie tussen activiteit en kennisvraag c.q. behoefte	30

LIJST VAN TABELLEN

1. Overzicht van maatregelen en effecten van landgebruiksveranderingen	10
2. Effect van veranderingen in bodemparameters op de mobiliteit van contaminanten	12

LIST OF FIGURES

1. Scheme of risk evaluation with respect to soil vulnerability	19
2. Speciation concepts for the various phases occurring in soil	21
3. Relationship between activity and knowledge demand	30

LIST OF TABLES

1. Activities and effects during land use changes	10
2. Effects of changes in soil parameters on the mobility of contaminants	12

INHOUDSOPGAVE BIJLAGEN

B1	Vóórkomen van contaminanten	55
B1.1	Belangrijkste bronnen van contaminanten in Nederland	55
B1.1.1	Organische microverontreinigingen	55
B1.1.2	Zware metalen	57
B1.2	Gehalten in bodem en sediment	59
B1.2.1	Organische microverontreinigingen	59
B1.2.2	Zware metalen	60
B1.3	Evaluatie van de huidige normstelling	61
B1.3.1	Gehanteerde normeringssystemen	61
B1.3.2	Achtergrond van de normering: relatie met risicogrenzen	62
B1.3.3	Vaststelling van streefwaarden voor zware metalen en organische microverontreinigingen: vaste fase	63
B1.3.4	Vaststelling van streefwaarden voor zware metalen en organische microverontreinigingen: vloeistoffase	66
B1.4	Gebieden met normoverschrijdende concentraties als gevolg van diffuse verontreiniging	67
B1.4.1	Normoverschrijdingen van organische microverontreinigingen in sedimenten en terrestrische bodems	67
B1.4.2	Normoverschrijdingen van zware metalen in sedimenten en terrestrische bodems	69
B1.4.3	Gehalten in grond- en oppervlaktewater	71
B1.5	Ontwikkeling bodemkwaliteit in de nabije toekomst	75
B1.5.1	Organische microverontreinigingen	75
B1.5.2	Zware metalen	76
B1.5.3	Conclusies met betrekking tot de ontwikkeling van de bodemkwaliteit	77
B2	Bodemprocessen en bodemparameters	79
B2.1	Totaalgehalte versus gehalte in oplossing	79
B2.2	Organische microverontreinigingen	79
B2.2.1	Oplosbaarheid van organische microverontreinigingen in water	79
B2.2.2	Sorptie van organische microverontreinigingen	82
B2.2.2.1	Sorptie van apolaire, niet-ionogene stoffen	82
B2.2.2.2	Sorptie van polaire, ionogene stoffen	84
B2.2.3	Afbraak van organische microverontreinigingen	87
B2.2.4	Invloed van bodem- en sedimentparameters op afbraak van organische microverontreinigingen	89
B2.3	Zware metalen, speciatie in vaste- en waterfase	91
B2.3.1	Inleiding	91
B2.3.2	Processen die de metaal concentratie in oplossing bepalen	93
B2.3.3	Speciatie van metalen in vaste fase en waterfase	98
B2.3.4	Invloed van bodem- en sediment-parameters op adsorptieprocessen en speciatie	100
B2.4	Kinetiek en reversibiliteit van (im)mobilisatie van contaminanten	104
B2.4.1	Kinetiek van processen	104

B2.4.2 Immobilisatie van contaminanten na adsorptie	105
B2.5 Modelleren van het gedrag van zware metalen	106
B3 Toxiciteit van contaminanten	109
B3.1 Toxische effecten	109
B3.1.1 Organische verbindingen	109
B3.1.2 Metalen	110
B3.2 Toxiciteitstesten	110
B3.3 Invloed van bodemparameters op biobeschikbaarheid en toxiciteit van contaminanten	112
B3.3.1 Invloed van bodemparameters op beschikbaarheid en toxiciteit van organische stoffen in de bodem	112
B3.3.2 Biobeschikbaarheid en toxiciteit van zware metalen in relatie tot bodem- en sediment-parameters	114
B4 Verslag van de gehouden interviews	117
B 5 Samenvatting symposia	141

LIJST VAN FIGUREN IN DE BIJLAGEN

B1.1	Relatie tussen risiconiveau en normen	62
B1.2	Percentages waarnemingen > 0.1 mg L ⁻¹ en beneden de detectiegrens van 32 residuen van bestrijdingsmiddelen in grondwater van het Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen	71
B1.3	Bestrijdingsmiddelen in diep en ondiep grondwater	72
B1.4	Procentuele overschrijding van de toetsingswaarde voor het grondwater	73
B1.5	Percentage waarnemingen dat de streefwaarde overschrijdt als functie van landgebruik en monsterdiepte	74
B4.1	Toepassing van ervaringsregels bij landinrichting	130

LIST VAN TABELLEN IN DE BIJLAGEN

B1.1	Gebruik van organische bestrijdingsmiddelen in de landbouw (CBS, 1995)	56
B1.2	Gehalten aan zware metalen in de bodem als functie van bodemtype en landgebruik	61
B1.3	Samenhang in en kwantificering van het normenstelsel	63
B1.4	Berekeningswijze en concentratietraject voor de referentiewaarden van een aantal zware metalen en arseen (in mg kg ⁻¹ droge stof)	64
B1.5	Berekening streefwaarden uit het organisch stof gehalte (H, %) van de bodem (in mg kg ⁻¹ droge stof)	64
B1.6	LAC-sigitaalwaarden voor Cd, Cu, Pb en Zn als functie van landgebruik en bodemtype (in mg kg ⁻¹ droge stof)	65
B1.7	Normen voor organochloorverbindingen in melk en afgeleide LAC -sigitaalwaarden voor gras- en maïs-percelen	66
B1.8	Mate van verontreiniging van aquatische sedimenten door organische microverontreinigingen	68
B1.9	Mate van verontreiniging van aquatische sedimenten door zware metalen	69
B1.10	Mate van overschrijding van streefwaarde (landelijk) en gebieden waar gemiddelde waarden de streefwaarde overschrijden	70
B1.11	Gebieden met verhoogde metaalconcentraties in de bodem ($C_{met}/C_{streefw.} > 0.5$) als functie van het landgebruiks- en bodemtype	70
B1.12	Huidige en verwachte toekomstige overschrijding van streefwaarde voor bodemkwaliteit voor landbouw en natuurgebied (totaalgehalten)	76

B1.13	Bijdrage stofstromen aan de bodembelasting	77
B2.1	n-Octanol-water en n-hexaan-water partitie coëfficiënten bij 25°C en maximale wateroplosbaarheid voor enkele organische stoffen	80
B2.2	pK _a waarden van enkele organische zuren	85
B2.3	Omzetting van organische stoffen als gevolg van reductieprocessen	87
B2.4	Belangrijke redox-koppels in de bodem	90
B2.5	Verdeling van metalen in oplossing bij pH 8	98
B2.6	Stabiliteitsconstanten van zware metalen met enkele anorganische en organische verbindingen	99
B2.7	CEC van de bodem in relatie tot kleigehalte (x ₁) en organische stof (x ₂)	101
B2.8	Specifiek oppervlak en ladingsdichtheid van enkele belangrijke kleimineralen	102
B2.9	Relatie tussen bodemparameters en K _d	107
B3.1	Opgetreden toxische effecten bij organische verbindingen	109
B3.2	NEL waarden voor Zn (in µM) van actinomyceten vlak bij en 40 km van een smelter in de USA	111
B3.3	LC ₅₀ van chloorphenolen voor <i>Lumbricus rubellus</i> in twee bodemtypen	113
B3.4	Biobeschikbaarheid van metalen in afhankelijkheid van toename van enkele chemische parameters	114
B3.5	Biobeschikbaarheid van zware metalen als functie van de vorm in de bodem	114
B5.1	Vragenlijst uitvoerende instanties	118
B5.2	Belangrijkste processen als functie van natuurdoeltype	137

Samenvatting

De aanwezigheid van verontreinigende stoffen (contaminanten) in de bodem hoeft op zich niet te leiden tot nadelige milieu-effecten. Effecten zijn alleen te verwachten wanneer de contaminant in een voldoende hoge concentratie in een voor het milieu-effect “beschikbare” vorm aanwezig is. Uit al het tot op heden verrichte onderzoek blijkt dat de beschikbaarheid voor milieu-effecten groter is naarmate een hogere concentratie van de contaminant *in de bodemoplossing* wordt aangetroffen. Daarnaast is ook de chemische vorm (speciatie) waarin de contaminant in de bodemoplossing voorkomt van belang, met name voor effecten op planten en bodemorganismen. Vóórkomen en speciatie van contaminanten in de bodemoplossing worden hoofdzakelijk bepaald door de toestandsparameters van de bodem (bijvoorbeeld zuurgraad en oxidatietoestand), het bodemtype (met name klei en organische stof gehalten), en de waterhuishouding (bijvoorbeeld grondwaterstand). Deze factoren bepalen daarmee de mogelijkheden voor milieu-effecten, zoals (i) uitspoeling naar het grondwater, (ii) opname door planten, (iii) mogelijkheden voor microbiële afbraak (bij organische contaminanten), en (iv) interactie met bodemecosystemen. Hierdoor bepalen dergelijke factoren tevens, zij het indirect, gewas- en voedingsmiddelenkwaliteit, drinkwater- en oppervlaktewaterkwaliteit en ecologische schade als gevolg van doorvergiftiging in voedselketens.

De aanwezigheid van contaminanten in de bodem leidt onder de huidige omstandigheden dus niet in alle gevallen tot ongewenste milieu-effecten, maar kan bij gelijkblijvende gehalten in de toekomst als gevolg van gewijzigde omstandigheden wel alsnog tot nadelige effecten leiden. Het al of niet optreden van effecten *in de toekomst* hangt af van de mate waarin, en de snelheid waarmee externe invloeden, zoals klimaatverandering, en veranderingen in landgebruik, de omgevingsparameters tijdelijk of blijvend zullen wijzigen. Deze gevoeligheid voor externe invloeden kan worden aangeduid door het begrip *bodemkwetsbaarheid*.

Een bodem is kwetsbaar, indien de samenstelling zodanig is, dat bij een bepaalde (toekomstige) gebruiksfunctie de (eventuele) aanwezigheid van contaminanten zal leiden tot contaminant-gehalten in de bodemoplossing, die de voor die gebruiksfunctie gestelde kritische grenswaarden zullen overschrijden.

In het kader van het Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek (PGBO) is door AB-DLO een studie uitgevoerd naar de bruikbaarheid van het concept “bodemkwetsbaarheid” bij het nemen van beslissingen op het gebied van ruimtelijke ordening en prioritering van bodemsanering. Hiertoe is het concept nader uitgewerkt met speciale aandacht voor de praktische toepasbaarheid; lacunes in kennis zijn aangegeven en er wordt een beargumenteerde aanbeveling gedaan voor prioritair geacht aanvullend onderzoek. De aanbevelingen zijn deels gebaseerd op een enquête onder deskundigen die binnen hun expertise-gebied te maken hebben met bodemkwetsbaarheid.

Aanbevolen wordt om de lacunes in kennis, die de praktische toepassing van het concept bodemkwetsbaarheid bij het beoordelen van de bodemkwaliteit vooralsnog in de weg staan, door middel van een goed gecoördineerde multidisciplinaire onderzoeksinspanning in te vullen. Hierbij wordt aangetekend, dat de materie zo ingewikkeld is, dat ook na dergelijk onderzoek waarschijnlijk nog geen ideaal beoordelingsinstrumentarium beschikbaar zal zijn. Wel is er dan een instrumentarium gecreëerd, dat de milieu-effecten van bodemverontreinigingen nu en in de toekomst veel beter kan indiceren dan het huidige instrumentarium. Bovendien kan een beoordelingsprotocol worden ontworpen waarvan de systematiek voor langere tijd kan worden vastgelegd, en waarin nieuwe onderzoeksinzichten op de langere termijn kunnen worden geïncorporeerd zonder te moeten overgaan tot een geheel andere systematiek. Globaal zou een dergelijke systematiek er als volgt uit moeten zien:

- *Berekenen* van de contaminantgehalten in de bodemoplossing, nu en na veranderingen (klimaat, landgebruik), door middel van eenvoudige vertaalfuncties en een model dat de effecten van de veranderingen op bodemeigenschappen simuleert;

- *Vaststellen* van kritische grenswaarden dan wel streefwaarden voor contaminanten in de bodemoplossing, eventueel gedifferentieerd naar gebruiksfunctie (agrarisch landgebruik, natuurdoeltype, stedelijke functie, recreatiefunctie etc.);
- *Beslissen* over landinrichtingsscenario's en beheersvormen op grond van een vergelijking tussen kritische grenswaarden cq. streefwaarden enerzijds en (berekende) contaminant-gehalten in de bodemoplossing (nu en in de toekomst).

De kennislacunes, die de praktische toepassing van het concept bodemkwetsbaarheid bij het beoordelen van de bodemkwaliteit vooralsnog in de weg staan, zijn als volgt samen te vatten:

- *Systeem-ecotoxicologische normering*. Er zijn momenteel nog te weinig gegevens over de beschikbaarheid van stoffen voor bodemecosystemen om met voldoende betrouwbaarheid algemeen geldende kritische grenswaarden vast te stellen. Gezien de gevonden verschillen tussen soorten en de verschillen tussen toxische niveaus voor afzonderlijke soorten en levensgemeenschappen is het zeer de vraag of dit doel volledig nagestreefd dient te worden, of dat er uitgegaan moet worden van een ondergrens waarbij 'zeker' geen effecten optreden.
- *Dynamiek van de processen*. De kennis omtrent de snelheid waarmee bodemparameters veranderen na verandering van landgebruik is nog summier. Met name in natte systemen is er nog veel onduidelijkheid omtrent de redoxchemie en het mobiliseren dan wel immobiliseren van stoffen als gevolg van vernatting.
- *Desorptiekinetiek*. Een van de minst bestudeerde processen betreft het vrijkomen van stoffen die (jarenlang) in de bodem immobiel zijn geweest, maar door veranderende condities gemobiliseerd kunnen worden. Nauw hieraan verwant is de problematiek omtrent de beschikbaarheid van stoffen. Een deel van de in de bodem aanwezige contaminanten kan als gevolg van chemische stabilisatieprocessen niet meer gemobiliseerd worden bij veranderende condities ("bound residues"). Onderzoek naar mogelijke speciatie-concepten die deze fractie kunnen bepalen zijn noodzakelijk om een betere inschatting te maken van deze potentieel mobiliseerbare fractie.

- *Het in oplossing gaan van bodem-organische stof.* De aanwezigheid van opgelost organisch materiaal (DOC) in de bodemoplossing is een van de belangrijkste factoren die de beschikbaarheid van contaminanten bepalen. Het mechanisme van de associatie tussen contaminanten en DOC is goed beschreven, maar de dynamiek van het in oplossing gaan van bodem-organische stof is nog niet voldoende bekend en derhalve nog niet adequaat onder te brengen in voorspellende mechanistische modellen, die de effecten van veranderingen (in landgebruik) beschrijven.
- *Modellering:* mechanistisch vs statistisch. De toepassing van mechanistische modellen wordt vooralsnog beperkt door onderlinge interactie van alle processen die op veldniveau spelen. Onder gecontroleerde laboratoriumcondities is het mogelijk specifieke adsorptieprocessen goed te simuleren maar toepassing daarvan op veldniveau is nog niet mogelijk. Meer statistische modellen gebaseerd op verdelingscoëfficiënten, al dan niet gerelateerd aan bodemparameters, zijn op dit moment beter toepasbaar maar geven een beperkt inzicht in de processen.
- *Beschikbaarheid veldgegevens:* validatie van modellen. Momenteel zijn er nog weinig veldgegevens beschikbaar waaraan ontwikkelde modellen getoetst kunnen worden op hun voorspellende waarde. Met name gegevens afkomstig uit nationale Bodem- en grondwater kwaliteitsmeetnetten zouden hiervoor geschikt zijn. Gezien de recente opkomst van deze meetnetten zal deze lacune op korte termijn tot het verleden kunnen behoren.
- *Analytische methoden:* De huidige methoden voor de bemonstering en analyse van de bodemoplossing zijn grotendeels adequaat. Hun praktische toepasbaarheid op grote schaal en tegen geringe kosten dient verder ontwikkeld te worden door vereenvoudiging en automatisering.

Om de bovengenoemde lacunes te kunnen opvullen dient op korte termijn, mede op basis van deze studie, een plan van aanpak te worden opgesteld ter coördinatie van onderzoek in de komende jaren. In het plan van aanpak dient een strategie te worden geformuleerd en toegepast om genoemde lacunes te prioriteren en globale projectvoorstellen te ontwerpen. Hierna dienen in overleg tussen de onderzoeksinstituten, de Ministeries van LNV en VROM, provinciale overheden,

LBL (dienst Landinrichting en Beheer Landbouwgronden), en uitvoerende ingenieursburo's gelden te worden vrijgemaakt om, strak gecoördineerd en met de nadruk op praktische uitvoerbaarheid en beleidsrelevantie, het prioritair geachte onderzoek uit te voeren. Dit onderzoek moet aantoonbaar kansrijk zijn om binnen een periode van vijf jaar te leiden tot normen die zijn gebaseerd op de samenstelling van de bodemoplossing, en die zijn bedoeld voor de beoordeling van de bodemkwaliteit en van milieu-effecten.

Summary

The presence of considerable amounts of contaminants in the soil does not necessarily result in negative environmental effects. Negative effects are only to be expected if contaminants are present in a form that allows them to exert an environmental effect. All research carried out thus far indicates that this capacity is related to the concentration of a contaminant in the soil solution. Another important factor is the chemical form (species) of the contaminant in the soil solution: free (ionic) forms are generally more toxic than forms bound to dissolved organic carbon. Presence and speciation of contaminants in the soil solution are mainly determined by the state parameters of the soil (like pH and redox conditions), soil type (especially clay and organic matter content), and water management (e.g. groundwater level). These factors determine their environmental behaviour and fate, such as (i) transport to the groundwater, (ii) plant uptake, (iii) possibilities for microbial degradation, and (iv) interactions with the soil ecosystem.

The state variables of a soil can, however, change, which may result in increasing contaminant levels in the soil solution even though the total contaminant level of the bulk soil has not changed, for example when land is taken out of production and lime is no longer applied, or when groundwater levels are altered. Whether or not such changes will occur depends on the size and the rate of the changes in the state parameters. The concept of soil vulnerability can be used to indicate this sensitivity to external changes.

A soil is vulnerable if its present composition is such that under a specific future use the presence of contaminants will result in contaminant levels in the soil solution that exceed the critical threshold levels for that such use.

In the framework of The Netherlands Integrated Soil Research Programme (PGBO) the DLO Research Institute for Agrobiological Sciences and Soil Fertility (AB-DLO) has studied the applicability of the concept of soil vulnerability as a tool for decision makers in the area of environmental planning and soil remediation, for which it has been elaborated with special emphasis on its practical use. Present gaps in our knowledge

have been identified and recommendations for further research have been specified. Part of these recommendations are based on interviews with policy makers and officials responsible for soil quality.

It is concluded that the concept of soil vulnerability is sufficiently promising to warrant a coordinated multi-disciplinary research programme to fill the gaps in our knowledge that currently impede its practical implementation for the evaluation of soil quality. It should be noted, however, that the subject matter is rather complicated and that the first tranche of such an endeavour will not immediately result in a perfect evaluation protocol. Such an endeavour will, however, result in a series of tools and criteria that will give a much better indication of the present and future environmental effects of soil pollution than the currently available criteria. Furthermore, such a programme creates the possibilities to design an evaluation protocol based on a rationale of which principles and systematics can be established for longer periods of time, and which is designed in such a way that new insights can be incorporated without changing the whole system. Broadly, such a system should look like this:

- Calculation of present and future contaminant levels in the soil solution by means of simple pedo-transfer functions in combination with a model simulating effects of land use changes on the macro-chemistry of the soil (pH, redox state etc).
- Determination of critical threshold values, or no effect levels, for contaminants in the soil solution, possibly differentiated according to land use function (agricultural use, nature, urban, recreation etc.).
- Decision on land-use scenarios based on an evaluation of threshold values or no effect levels on the one hand, and the (calculated) present and future contaminant levels in the soil solution on the other.

The gaps in our knowledge that presently impede the practical use of the concept of soil vulnerability for an evaluation of soil quality are:

- *System ecotoxicological standards.* Presently, there is too little information on the availability of compounds to decide on general critical threshold values. In view of the differences between species and the differences between toxic levels for individual species and ecosystems it is debatable whether it should be attempted to

establish a full set of critical threshold values or whether a critical level should be established below which no effects will be occur.

- *Process dynamics.* Knowledge on the rates at which soil parameters change after changes in land use is scarce. Especially for wet systems there is still much uncertainty about redox chemistry and the mobilisation and immobilisation of compounds as a result of a rise in groundwater level.
- *Desorption kinetics.* One of the least well studied processes is the behaviour of compounds that have been immobile for years or decades, but which are mobilized due to changing environmental conditions. Another related problem is the issue of the availability of compounds. So-called bound residues are not mobilized upon changes in the soil conditions. Research into the concepts and mechanisms that determine the size and stability of this fraction are necessary.
- *Dissolution of soil organic matter.* The presence of dissolved organic matter (DOM) in the soil solution is one of the most important factors determining the availability of contaminants. The mechanism of the association between contaminants and DOM is well understood, but there is still insufficient information on the dynamics of the dissolution of soil organic matter which means that it cannot yet be incorporated into models that describe the effects of changes in soil environmental conditions.
- *Modelling:* mechanistic versus statistic. The application of mechanistic models is presently limited by the intricacies of the interactions of the simultaneously occurring processes in the field. Under controlled laboratory conditions it is possible to simulate specific sorption processes, but application of this knowledge to the field is still tricky. Statistical models based on partition coefficients are presently still superior but give less insight in underlying processes.
- *Availability of field data:* validation of models. Presently there is a lack of data that can be used to validate existing models in the field. Especially data from national soil and groundwater monitoring programmes should be suitable. In view of the recent flurry of these surveys this gap should be filled shortly.
- *Analytical methods:* The present methods for sampling and analysis of the soil solution are largely adequate. Their practical low-cost large-scale applicability still needs to be developed further by simplification and automatisisation.

To fill these gaps it is necessary to develop a programme that coordinates research for the near future. A strategy needs to be developed and implemented to prioritise questions and subquestions and formulate general research proposals. Then the research institutes, the Ministries of Agriculture, Nature Management, and Fisheries and for Housing, Regional Development and the Environment, regional authorities and the Government Service for Land and Water Management need to earmark funding to carry out this programme in a well coordinated fashion and with strong emphasis on practical applicability. This research must offer clear perspectives to lead to results that within five years generate criteria based on the composition of the soil solution to be used for the evaluation of soil quality and environmental effects.

1. INLEIDING

In het kader van het Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek (PGBO) is aan AB-DLO verzocht een studie uit te voeren naar bodemkwetsbaarheid in relatie tot het nemen van beslissingen op het gebied van ruimtelijke ordening en prioritering van bodemsanering. Hiertoe zal het concept “bodemkwetsbaarheid” nader worden gedefinieerd met nadruk op de praktische toepasbaarheid; lacunes in de beschikbare kennis zullen worden aangegeven en er zal een beargumenteerde aanbeveling worden gedaan voor prioritair geacht aanvullend onderzoek in de nabije toekomst.

1.1 Het begrip bodemkwetsbaarheid

De aanwezigheid van verontreinigende stoffen (contaminanten) in de milieu-compartimenten bodem, water en atmosfeer kan leiden tot ongewenste milieueffecten.

Milieueffecten zijn onder andere:

- aantasting van aquatische en terrestrische ecosystemen, leidend tot een verminderde biodiversiteit en een verminderd functioneren van essentiële ecosysteemprocessen
- opname van contaminanten door gewassen, planten, aquatische en terrestrische organismen, leidend tot doorvergiftiging in voedselketens en uiteindelijk tot toxische effecten op hogere organismen, waaronder de mens
- transport van contaminanten van het ene naar het andere milieu-compartiment, waardoor elders effecten kunnen ontstaan, zoals bijvoorbeeld in het geval van uitspoeling uit bodems naar drinkwaterreservoirs.

De aanwezigheid van contaminanten in een der genoemde milieu-compartimenten leidt niet in alle gevallen tot ongewenste milieueffecten. Wel is het zo, dat de aanwezigheid van dergelijke verontreinigende stoffen in principe op korte of lange

termijn daartoe kan leiden. Het al of niet daadwerkelijk optreden van effecten *in het heden* hangt in belangrijke mate af van de actuele omgevingsparameters in het betreffende milieucompartiment. Het al of niet optreden van effecten *in de toekomst* hangt af van de mate waarin, en de snelheid waarmee externe invloeden (klimaatverandering, veranderingen in landgebruik etc.) in staat zijn dergelijke omgevingsparameters tijdelijk of blijvend te wijzigen. In het geval van het milieucompartiment bodem zou een dergelijke gevoeligheid voor externe invloeden kunnen worden aangeduid door het begrip *bodemkwetsbaarheid*. Indien deze bodemkwetsbaarheid op korte termijn in (semi)-kwantitatieve termen kan worden gedefinieerd, ontstaat een goed en praktisch hanteerbaar instrument om het beleid ten aanzien van licht en middelzwaar verontreinigde gronden te onderbouwen, zowel op de korte als op de lange termijn. De behoefte aan een dergelijk instrument is urgent, aangezien geanticipeerd moet worden op voorspelde mondiale processen als klimaatverandering en regionale veranderingen in bodemgebruik (op dit moment wordt reeds landbouwgrond uit productie genomen ten behoeve van het creëren van de EHS en in het kader van de McSharry regeling). Op basis van een in kwantitatieve termen gedefinieerd begrip bodemkwetsbaarheid kunnen rationeel beslissingen worden genomen ten aanzien van voorhanden zijnde of te ontwikkelen opties voor verontreinigde gronden, die kunnen variëren van fysieke bodemsanering tot extensief beheer.

1.2 Bodemkwaliteitsbeoordeling en bodemkwaliteitsnormen

Zoals hierboven uiteengezet, leidt de aanwezigheid van contaminanten in de bodem niet per definitie tot milieu-effecten. Toxische en andere milieu-effecten zijn alleen dan te verwachten indien de contaminant in een voor het milieu-effect “beschikbare” vorm aanwezig is.

Uit al het verrichte onderzoek blijkt, dat de beschikbaarheid voor milieu-effecten groter is naarmate een hogere concentratie van de contaminant in de *bodemoplossing* wordt aangetroffen. Ook de chemische vorm (speciatie) waarin contaminanten in de

bodemoplossing voorkomen is van belang, met name voor effecten op planten en bodemorganismen.

De laatste jaren is aanzienlijke vooruitgang geboekt bij het beschrijven en modelleren van de bodemparameters die het gedrag van contaminanten in de bodem en met name de concentratie en speciatie in de bodemoplossing controleren. Modellen geven in een aantal gevallen de mogelijkheid veranderingen in bodemparameters op langere termijn te voorspellen. Mede als gevolg van lacunes in beschikbare kennis en van niet altijd oplossingsgericht en versnipperd onderzoek is de verworven kennis nog onvoldoende geïntegreerd in de beleidsmatige beoordeling van de milieukwaliteit van bodems en waterbodems. Als gevolg hiervan worden beoordelingen van te verwachten effecten van contaminanten niet meegenomen bij het tegen elkaar afwegen van bodemsaneringsmethoden en bodembeheersscenario's. Veelal wordt (noodgedwongen) de bodem- of sedimentkwaliteit nog steeds bepaald aan de hand van normen gebaseerd op de totaalgehalten. Deze manier van kwaliteitsbeoordeling geeft geen inzicht in de (te verwachten) veranderingen in speciatie in de bodemoplossing en de daaruit voortvloeiende potentiële milieu-effecten en laat geen ruimte voor een langere termijn beoordeling van bodems in het geval van veranderende bodemomstandigheden.

Gezien de relatie tussen milieu-effecten en de samenstelling van de bodemoplossing (voor wat betreft concentraties en speciatie van contaminanten) verdient het aanbeveling na te gaan in hoeverre kwaliteitsbeoordeling van bodems kan geschieden op basis van de samenstelling van de bodemoplossing. Hierbij dient bekend te zijn bij welke contaminant-gehalten in het bodemvocht milieu-effecten onaanvaardbaar groot worden; hiervoor is met name een evaluatie van relevante bestaande en nog te verwerven bodemecotoxicologische kennis noodzakelijk. Verder dienen contaminant-gehalten (en speciatie) in de bodemoplossing eenvoudig meetbaar te zijn dan wel te kunnen worden berekend door middel van gevalideerde modellen op basis van eenvoudig meetbare dan wel via bestaande data-bases beschikbare input-parameters. Door gebruik te maken van gevalideerde modellen kan dan de bodemkwaliteit ook op langere termijn worden geschat. Effecten van veranderingen (klimaat, landgebruik) kunnen zo semi-kwantitatief worden beschreven evenals bijvoorbeeld de effectiviteit

van beheersmaatregelen gericht op immobilisatie en op het anderszins minder beschikbaar maken van contaminanten in de bodem.

1.3 Multifunctionaliteit en gebruiksfunctie

Bij een verder definiëren van het begrip bodemkwetsbaarheid is het niet alleen noodzakelijk om op bodemecotoxicologisch onderzoek gebaseerde gehalten in de bodemoplossing als kritische grenswaarden te formuleren. Ook is de huidige dan wel geplande gebruiksfunctie van een gebied van belang omdat de beoordeling van effecten ook in dat licht bezien dient te worden. Zo is opname door het gewas bij siergewassen minder van belang dan bij voedingsgewassen. Aantasting van biodiversiteit is in natuurgebieden mogelijk van groter belang dan in landbouwgebieden.

Aangezien multifunctionaliteit van de bodem als doelstelling in steeds bredere kring wordt losgelaten, vindt beoordeling meer en meer plaats in de context van de huidige, of van de als gevolg van veranderingen ontstane gebruiksfunctie. De gebruiksfunctie bepaalt in algemene termen de bodemeigenschappen en dus de mate waarin contaminanten in de bodemoplossing aanwezig zullen zijn.

Samenvattend kan worden gesteld, dat de huidige en toekomstige gebruiksfunctie van een bodem niet alleen de mate van beschikbaarheid van contaminanten bepalen, maar ook de kritische grenswaarden voor de contaminanten.

1.4 Definitie bodemkwetsbaarheid

Een werkbaar en praktisch toepasbaar begrip bodemkwetsbaarheid is, mede op grond van het bovenstaande, gebaseerd op de volgende uitgangspunten:

- milieu-effecten kunnen worden gerelateerd aan op (bodem)ecotoxicologische waarnemingen gebaseerde kritische grenswaarden voor contaminanten in de bodemoplossing
- grenswaarden zijn afhankelijk van de beoogde gebruiksfunctie.

Het begrip bodemkwetsbaarheid kan nu als volgt worden gedefinieerd:

Een bodem is kwetsbaar, indien de samenstelling zodanig is, dat bij een bepaalde (toekomstige) gebruiksfunctie de (eventuele) aanwezigheid van contaminanten zal leiden tot contaminant-gehalten in de bodemoplossing, die de voor die gebruiksfunctie gestelde kritische grenswaarden zullen overschrijden.

Hierbij zij opgemerkt, dat de snelheid waarmee veranderingen in bodemomstandigheden tot stand komen mede de mate van kwetsbaarheid van de bodem bepaalt. Immers, de bij lage snelheid ontstane “bufferperiode” kan leiden tot (langzame) afvoer van contaminanten (biodegradatie, uitspoeling, opname door organismen), waardoor uiteindelijke milieu-effecten anders en waarschijnlijk minder ernstig zullen zijn.

2. BODEMKWETSBAARHEID EN BODEMKWALITEITSNORMEN GEBASEERD OP (TE VERWACHTEN) MILIEU-EFFECTEN

2.1 Inleiding

Uitgaande van de definitie van het concept bodemkwetsbaarheid (zoals die is gegeven in hoofdstuk 1) wordt in dit hoofdstuk aangegeven hoe het concept kan worden gebruikt bij het nemen van beslissingen op het gebied van ruimtelijke ordening en bodemsanering. De huidige stand van zaken betreffende de (diffuse) verspreiding van contaminanten, de kennis omtrent relevante chemische en biologische bodemprocessen en de kennis omtrent de toxiciteit van bodemverontreinigende stoffen dienen hiervoor als basis. Een nadere uitwerking hiervan, inclusief literatuuroverzicht is gegeven in bijlage 1 (Voorkomen van contaminanten), bijlage 2 (Bodemprocessen en Bodemparameters), bijlage 3 (Toxiciteit van contaminanten), bijlage 4 (Verslag van de gehouden interviews), en bijlage 5 (Samenvatting symposia).

Bij het formuleren van mogelijkheden voor het gebruik van het concept bodemkwetsbaarheid komt de nadruk te liggen op de mogelijkheden om de kwantitatief meest relevante bodemparameters in bodemkwaliteitsnormen te integreren, teneinde deze normen beter te kunnen gebruiken voor risico-evaluatie, nu en in de toekomst. Bij deze evaluatie zal naar voren komen welke mogelijkheden hiervoor op dit moment voorhanden zijn en tevens zal worden aangegeven hoe de toepasbaarheid toeneemt indien additioneel onderzoek wordt verricht.

Bij de keuze van relevante bodemparameters wordt uitgegaan van zowel de *proceskennis* (bijv. invloed van pH op Cd oplosbaarheid) als van de kennis van de *dynamiek van de parameters* zelf bij veranderende condities (pH-verandering bij bebossing etc.). Op dit moment bepaalt de beschikbaarheid van gegevens op het gewenste schaalniveau of een bepaalde bodemeigenschap nu reeds kan worden gebruikt

bij risico-evaluatie. Aan de hand van de gehouden interviews (zie bijlage 4) en de bezochte workshops (bijlage 6) is vanuit de kant van de praktijk geïnventariseerd welke relevante kennis aanwezig is, op welk gebied er vraag naar additionele kennis is, en hoe de bestaande en nog te verwerven kennis in de praktijk is toe te passen dan wel op termijn toepasbaar te maken is.

2.2 Noodzaak tot integratie van bodemparameters in normering

Als gevolg van de aanvoer van contaminanten (atmosferische depositie en directe toevoer vanuit landbouw en industrie) is er een situatie ontstaan waarbij de gehalten in de bodem van veel stoffen een zekere kritische concentratie bereikt hebben, of deze op termijn zullen bereiken. Het is echter gebleken dat een functionele (ecotoxicologische) risicobeoordeling op grond van totaalgehalten alleen niet zinvol is. Dit geeft in veel gevallen geen inzicht in toxische effecten noch in de beschikbaarheid in relatie tot uitspoeling en accumulatie in voedselketens. Voor het merendeel van de *organische verontreinigingen* in terrestrische systemen (uitgezonderd de uiterwaarden) zijn de gemeten concentraties in het algemeen nog niet verontrustend en zouden (zeker bij een reductie van de aanvoer) ook niet tot grootschalige problemen behoren te leiden. Toch worden in veel gebieden in het grondwater al verhoogde concentraties aan bestrijdingsmiddelen en hun omzettingsproducten aangetroffen. Dit geeft eens te meer aan dat de mate van kwetsbaarheid van een systeem niet valt af te leiden uit de totaalgehalten in de bovengrond. Voor een aantal *zware metalen* (o.a. Cd, Zn, en Cu) zijn de gehalten in bepaalde regio's (zandgebied Z.O. Nederland, veenweidegebied, rivierengebied) wel al zodanig verhoogd dat deze aanleiding zouden kunnen geven tot verhoogde uitspoeling of opname door organismen en planten. Naast het verhoogde risico in relatie tot 'oplading' van het systeem zijn er andere ontwikkelingen gaande die de beschikbaarheid van stoffen (sterk) kunnen vergroten. Momenteel vinden in Nederland en andere delen van Europa landgebruiksveranderingen plaats die een grote invloed hebben op de chemische, fysische en biologische bodemcondities. In Nederland vinden de belangrijkste ontwikkelingen op dit gebied plaats in het kader van:

- natuurontwikkeling in het kader van de ecologische hoofdstructuur van Nederland (EHS)
- beperking van de agrarische productie.

Het is van belang onderscheid te maken tussen beide; de criteria op grond waarvan deze gebieden geselecteerd worden verschillen namelijk beduidend. In het kader van *natuurontwikkeling* (EHS) wordt in eerste instantie gekeken naar bestaande natuurgebieden en hoe deze zijn uit te breiden of te koppelen aan andere gebieden (bijv. plan Goudplevier) om zo de verspreiding c.q. instandhouding van soorten te waarborgen. De selectie van gronden gebeurt dus in eerste instantie niet op grond van bodemkwaliteit en/of kwetsbaarheid. In het geval van *beperking van de agrarische productie* zal veel meer dan in het geval van natuurontwikkeling gekeken worden naar de bodemkwaliteit in relatie tot gewasproductie. Bij het selecteren van deze gebieden zullen met name gronden van marginale kwaliteit gekozen worden. Juist vanwege hun marginale bodemvruchtbaarheid zijn de betreffende gronden vaak langdurig bemest en voorzien van gewasbeschermingsmiddelen om de productie op peil te houden.

Veel meer nog dan bij een langzame oplading van een bodem zullen bij veranderingen in het bodemchemisch milieu zodanige veranderingen in de beschikbaarheid van contaminanten optreden dat een merkbare en zorgwekkende toename van uitspoeling dan wel opname door organismen niet te vermijden zal zijn. In paragraaf 2.3 zal verder ingegaan worden op de gevolgen van landgebruiksveranderingen met betrekking tot de verwachte veranderingen in bodemparameters.

2.3 Gerealiseerde en voorgenomen landgebruiksveranderingen: effecten op bodemparameters en op mobiliteit en afbraak van stoffen

Een overzicht van de gerealiseerde en geplande landgebruiksveranderingen kan als volgt nader worden gespecificeerd (Ter Meulen-Smidt et al., 1996):

- bebossing van voormalig landbouwterrein (permanent/tijdelijk)
- permanente natuurontwikkeling tot natte schraalgraslanden, moerassen en broekbossen
- verandering van teelt
- extensivering van teelt, omzetting van landbouwgrond in (matig bemest) weiland
- aanleg recreatiegebieden
- verandering natuurdoeltypen
- verstedelijking
- intensivering van functies (landbouw, recreatie, natuur).

Niet alle activiteiten zullen leiden tot sterke veranderingen in de bodemchemische condities. Met name bebossing en natuurontwikkeling zullen de grootste veranderingen teweegbrengen. In tabel 2.1 worden voor een aantal belangrijke landgebruiksveranderingen de voornaamste consequenties gegeven.

Tabel 1 Overzicht van maatregelen en effecten van landgebruiksveranderingen

Ingreep	Bodemparameter						
	<i>pH</i>	<i>OS</i>	<i>DOC</i>	<i>Redox</i>	<i>Al</i>	<i>Fe/Mn</i>	<i>EC</i>
Bebossing	↓	↓↑ ¹	↑	↓/0 ²	↓	0/↓ ³	↓
Vernatting	↓↑ ⁴	↑	↑	↓	0	↓	↓↑ ⁵
Verdroging	↓	↓	0/?	↑	0	0	0/↑

- 1: Op licht zure zandgronden (pH 5-6) vindt gedurende de eerste 20 jaar mineralisatie plaats en verlies van organisch materiaal. Bij voortgaande verzuring zal er ophoping plaatsvinden (Römkens en Bouwman, in prep.). In kleigronden (pH 7) vindt ophoping plaats.
- 2: Als bebossing gepaard gaat met een verminderde drainage zal dit in veel gevallen een stijging van de gemiddelde grondwaterspiegel betekenen.

- 3: Afname in geval van gelijktijdige vernatting.
- 4: Afhankelijk van de waterkwaliteit vindt verzuring (regenwater) of neutralisatie (basische kwel) plaats.
- 5: In gebieden langs de kust kan door zoute kwel plaatselijk ook een stijging van de EC (het elektrisch geleidingsvermogen van de bodemoplossing) plaatsvinden.

Vershillende recent verschenen rapporten geven een overzicht van de belangrijkste consequenties van veranderend landgebruik voor bodemchemische eigenschappen (Römkens et al., 1993; Kuiper, 1996; Ter Meulen-Smidt et al., 1996). In tabel 2.2 worden deze samengevat. Voor sommige parameters is slechts een van de mogelijkheden (af- of toename) gegeven daar het alternatief niet of nauwelijks voorkomt.

Tabel 2 Effect van veranderingen in bodemparameters op de mobiliteit van contaminanten

<i>parameter</i>	<i>verandering</i>	Contaminant			
		zware metalen (mobiliteit)		organische verbindingen	
		katio- nisch	metal- loïden	mobi- liteit	afbraak
pH	afname	++ ¹	-	-	-
Organische stof	toename	--	-	--	-
	afname	++	+	+	+
Redox potentiaal	afname	-	+(+)	0	+/-
	toename	+	-	0	-/+
Al-oxiden	afname	+	+(+)	+	0
Fe/Mn-oxiden	afname	+	+	+	0
EC	toename	+	+/0	-	0
	afname	-	+/0	+	0
DOC	toename	+(+)	0/+	+(+)	?

¹: '+' = toename, '-' = afname, '0' = geen effect, '?' = onduidelijk

In het kader van de inpassing van bodemparameters in een bodemkwaliteit/kwetsbaarheid beoordelingssysteem is het dus van belang onderscheid te maken naar:

- de belangrijkste parameters
- het aanbod van kennis; dit betreft zowel de kennis van het effect van een bepaalde parameter op het gedrag van stoffen alsook het verloop van een bepaalde parameter als gevolg van veranderingen in het landgebruik
- de beschikbaarheid van gegevens ten aanzien van deze parameters op het gewenste (schaal)niveau.

Behalve bij landgebruiksverandering treden ook bij klimaatsverandering waarschijnlijk op termijn veranderingen in essentiële bodemparameters op. Effecten van klimaatsverandering zijn buiten deze studie gehouden, aangezien het onderzoek hiernaar minder ver is ontwikkeld en effecten op een grotere tijdschaal zullen plaatsvinden. Het concept bodemkwetsbaarheid is echter in principe ook toepasbaar bij het evalueren van de effecten van klimaatsverandering.

2.4 Het bepalen van kwetsbare gebieden: een mogelijke indeling

Op basis van de in hoofdstuk 1 gegeven definitie kan een betere afbakening gemaakt worden van in potentie kwetsbare gebieden; hierbij kan het nuttig zijn om een indeling te maken in verschillende typen gebieden die in principe kwetsbaar zijn. Bepalende factoren zijn:

- de omvang van de verontreiniging (huidige/toekomstige)
- bodemfunctie (huidige/toekomstige)
- schaalniveau
- fysisch-chemische condities (huidige/toekomstige)
- aanvaardbare concentratieniveau's waterfase.

Recente onderzoeksresultaten laten zien dat het met name de concentratie in de mobiele (= water) fase is die verantwoordelijk is voor het voorkomen van contaminanten in organismen en uitspoeling naar het grondwater. Het is dus van belang om de relatie tussen vaste fase en waterfase zodanig te karakteriseren dat deze te gebruiken is bij de vaststelling van de mate van kwetsbaarheid van een bodem/gebied. Hiertoe moeten dus zowel de concentratie van de contaminant meegenomen worden als een aantal essentiële bodemeigenschappen die mogelijk deze relatie beïnvloeden. Als deze relatie eenmaal bekend is, dan is het mogelijk om de minimale conditie te bepalen waaraan een bodem

moet voldoen om een, van te voren bepaalde, maximum concentratie in de waterfase niet te overstijgen. Deze maximum concentratie kan gebaseerd zijn op de volgende drie criteria:

- Maximaal aanvaardbare uitspoeling (grondwaterkwaliteit)
- Plantopname waarbij nog geen negatieve effecten optreden als gevolg van de opname van de contaminant (gewaskwaliteit)
- Beginnende verstoring bodemfauna en aantasting biodiversiteit ('ecosystem health').

Het is zeer wel mogelijk dat deze drie voorwaarden met elkaar in conflict komen; daarom is het noodzakelijk van te voren al aan te geven aan welke eis prioriteit gegeven wordt. Als voorbeeld kan het beschermen van de grondwaterkwaliteit in een gebied met verhoogde depositie dienen. Als de bodemchemische condities zodanig gehandhaafd blijven dat er geen uitspoeling optreedt (bijv. door handhaving van de bodem pH tussen 5 en 6 in het geval van Cd en Zn) dan zal dit een verhoging van de vaste fase concentratie in de bovengrond teweegbrengen die op termijn kan leiden tot verhoogde opname door een gewas of door organismen.

Binnen het concept van bodemkwetsbaarheid kan bovendien een tweedeling gemaakt worden tussen enerzijds concentratie-effecten en anderzijds effecten gerelateerd aan bodemparameters. Deze zijn:

- verandering van de concentratie in de waterfase als gevolg van toename van de contaminant-gehalten bij verhoogde of voortdurende aanvoer;
- verandering van bodemparameters die het vastleggend vermogen bepalen.

Om tot een overzicht te komen van gebieden waar bodemkwetsbaarheid een rol zal spelen is er een indeling gemaakt op basis van de contaminant-gehalten en de fysisch-chemische condities. Hierbij is een drietal hoofdklassen onderscheiden:

1. Afnemende toekomstige contaminant-gehalten in de bodem bij veranderende fysisch-chemische condities in de bodem;
2. Gelijkblijvende toekomstige contaminant-gehalten in de bodem bij veranderende dan wel gelijkblijvende fysisch-chemische condities in de bodem;

3. Toenemende toekomstige contaminant-gehalten in de bodem bij veranderende dan wel gelijkblijvende fysisch-chemische condities in de bodem.

Bij de combinatie van concentratie en condities is gekeken naar de meerderheid van de huidige systemen. Zo zal het zelden voorkomen dat de totaal-gehalten in een systeem sterk toenemen bij veranderende condities (bijvoorbeeld natuurontwikkeling of extensivering van landbouw).

Het zal duidelijk zijn dat de mogelijkheid van het optreden van negatieve effecten in de verschillende klassen duidelijk uiteen loopt. Op basis van een indeling kan voor een bepaald gebied dus al van te voren bekeken worden of, en zo ja, welk risico er mogelijk aanwezig zal zijn.

Hieronder wordt een aantal voorbeelden gegeven van de meest voorkomende gevallen per categorie. Tevens is een schatting gemaakt met betrekking tot de risico's voor uitspoeling en opname door organismen. De genoemde gehalten hebben steeds betrekking op de totaalgehalten in de vaste fase of worden specifiek aangeduid (bijv. grondwater). De indeling is gemaakt op een kwalitatieve basis m.b.v. '+' en '-'. Exacte gegevens ontbreken vooralsnog, maar daar waar '++' c.q. '--' voorkomt betekent dit dat de huidige informatie duidt op sterke effecten die zeer waarschijnlijk zullen optreden of reeds waargenomen zijn. Een '+' duidt hierbij op een hoger risico, een '-' op een lager risico.

A. Afnemende totaalgehalten en veranderende condities.

In deze categorie vallen de meest ingrijpende scenario's voor natuurontwikkeling, waarbij de concentratie aan contaminanten actief verlaagd wordt door verwijdering van grond of sediment. Voorbeelden zijn onder andere vershraling van landbouwterreinen door afgraven van de bouwvoor. Er wordt hierbij van uitgegaan dat door de verwijdering van de bouwvoor het belangrijkste deel van de in de bodem aanwezige contaminanten verwijderd wordt. Door deze vershraling neemt evenwel ook de buffercapaciteit sterk af (verwijdering van organische stof). Bij een voortdurende belasting via de atmosfeer (bijv. voor Zn) zal, door de geringe adsorptiecapaciteit van de zandbodem, de vastlegging gering zijn. Hierbij moet echter bedacht worden dat het bij

vershraling relatief vaak gaat om natte systemen (bijv. schraalgraslanden) zodat de invloed van reductie- en oxidatie-processen op de vastlegging van de contaminanten de belangrijkste beïnvloedende factoren zullen zijn.

<i>Risico :</i>	Grondwater	Gewas	Fauna
	-	--	-

Belangrijkste parameter: *redox condities in geval van vernatting*

B1. Gelijkblijvende totaalgehalten in de vaste fase maar veranderende condities.

In deze categorie valt een groot deel van de huidige gronden die voor natuurontwikkeling in aanmerking komen, evenals bestaande natuurgebieden. Voorbeelden zijn onder andere de omzetting van landbouwgrond naar bos of extensief gebruikt grasland, verzuring van bosgebieden en vernatting van weidegebieden. In het algemeen mag er van worden uitgegaan dat voor de meerderheid van stoffen er een reductie van de aanvoer plaatsvindt maar dat de totaalgehalten in de bodem voorlopig gelijk blijven door de geringe afbreekbaarheid of de sterke binding aan de vaste fase.

<i>Risico :</i>	Grondwater	Gewas	Fauna
	+ / ++	+	- / +

Belangrijkste parameters: *pH, OS, redox, DOC, saliniteit*

B2. Gelijkblijvende gehalten en gelijkblijvende condities.

In sommige gevallen treedt er een reductie op van de aanvoer van contaminanten zoals bij geïntegreerde landbouwsystemen waardoor de chemische condities in de bodem niet veel zullen veranderen, maar de toename van het gehalte aan contaminanten eveneens niet veel zal stijgen.

<i>Risico :</i>	Grondwater	Gewas	Fauna
	- / +	- / +	- / +

Belangrijkste parameter: *gehalten in relatie tot bestaande condities*

C1. Stijgende totaalgehalten bij gelijkblijvende condities.

Bij voortgaande belasting van de bodem, zoals het geval is in de gangbare landbouw, zullen de concentraties van milieubelastende stoffen verder stijgen en mogelijk aanleiding geven tot verhoogde belasting van het grondwater ondanks chemisch stabiele condities. Dit zal met name een rol spelen bij de toediening van organische verbindingen (grondontsmetting, gewas-bescherming, etc.). Ook de continue belasting met zware metalen zal in de toekomst voor een aantal metalen (Zn, Cu) leiden tot verhoogde uitspoeling bij zwak zure pH-waarden (pH 5, o.a. bemeste zandgronden in Noord-Brabant, Overijssel, Gelderland). In deze gebieden zal dus met name de bescherming van de grondwaterkwaliteit centraal moeten komen te staan.

<i>Risico :</i>	Uitspoeling	Opname	Fauna
	+ / ++	- / +	- / +

Belangrijkste parameter: *ontwikkeling totaalgehalten*

C2. Stijgende totaalgehalten bij veranderende condities.

Slechts in specifieke gevallen zal er een toename van de gehalten plaatsvinden, gekoppeld aan veranderingen in de bodemchemische condities. Het belangrijkste voorbeeld hiervan vormen de uiterwaarden. Hier zal de aanvoer van metalen en organische verbindingen blijven optreden terwijl er sprake kan zijn van sterk gewijzigde condities (lagere of hogere overstromingsfrequentie). Deze combinatie kan verder optreden bij natuurontwikkeling in de buurt van industrieën, waar de atmosferische depositie een voortgaande oplading van een bodem veroorzaakt.

<i>Risico :</i>	Grondwater	Gewas	Fauna
	-- / ++ ¹	- / +	- ²

Belangrijkste parameter: *ontwikkeling totaalgehalten in relatie tot bodemparameters*

- ¹: doordat de condities in de meeste gevallen variabel zullen zijn (al dan niet aanvoer van organische stof, kalk) is het niet mogelijk een eenduidig effect aan te geven.
- ²: In de meeste gevallen zal de biologische beschikbaarheid laag zijn door de sterke vastlegging (hoog organische stofgehalte, hoge pH, aanwezigheid kalk), maar opname van bodemmateriaal door hogere organismen (zowel 'in' als 'op' de bodem) kan op termijn wel leiden tot negatieve effecten. Ook kan door verandering in de redox potentiaal bij overstroming c.q. droogvallen de beschikbaarheid sterk afnemen of stijgen (vorming c.q. oxidatie van FeS₂) evenals de afbreekbaarheid van organische verbindingen.
- .

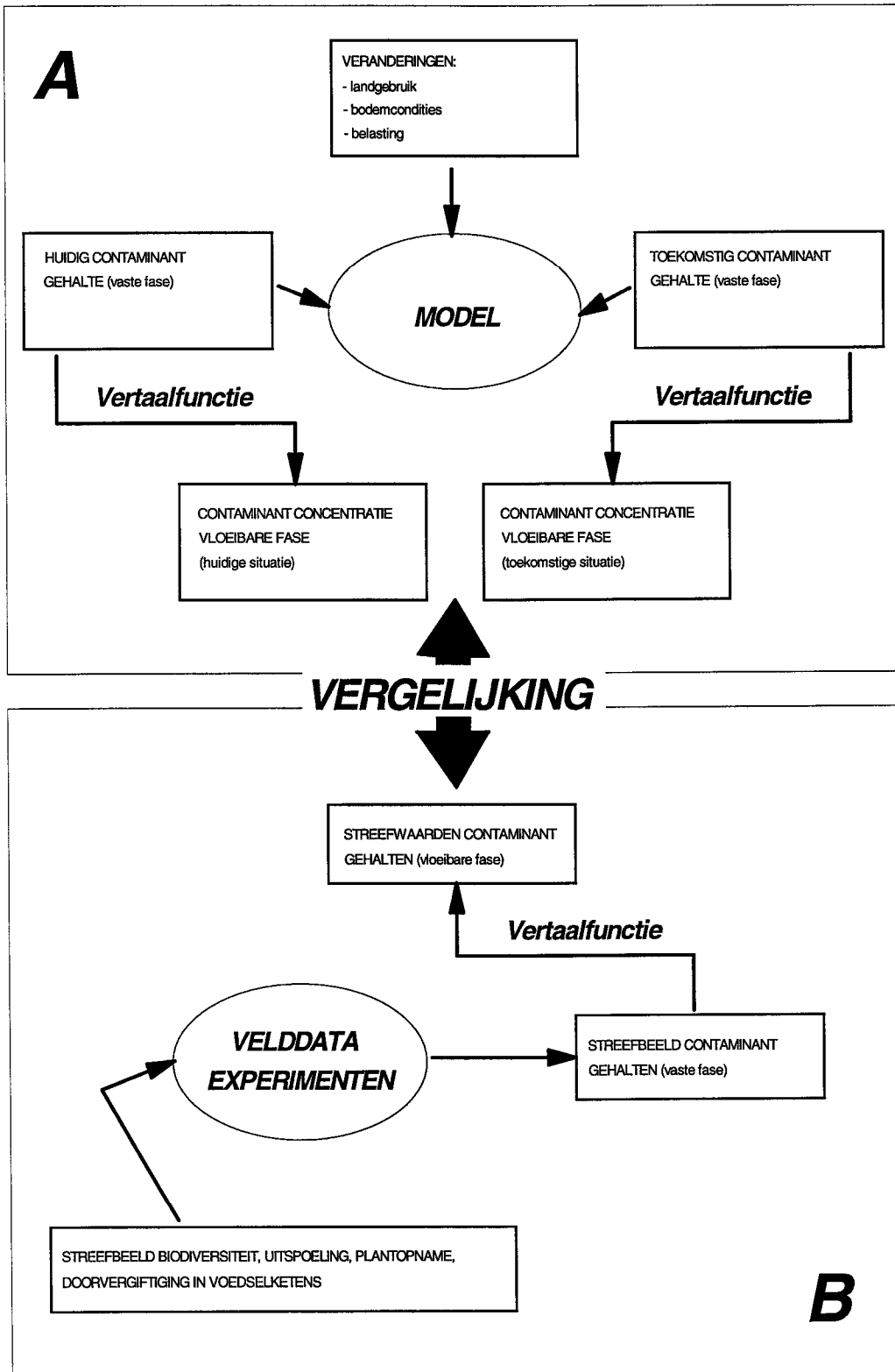
2.5 Mogelijkheden die deze aanpak biedt om tot een betere risicobeoordeling te komen.

Om gebieden te kunnen classificeren is het dus noodzakelijk inzicht te hebben in:

- De verwachte verandering in de depositie- of aanvoerniveau's van contaminanten
- De verwachte veranderingen in relevante bodemcondities
- Het gedrag van stoffen (op *veld*niveau) in afhankelijkheid van bodemcondities.

Wanneer voldoende kennis omtrent deze drie factoren aanwezig is kan een risico-evaluatie m.b.t. bodemkwetsbaarheid gemaakt worden volgens het schema van figuur 1.

In de evaluatie wordt aan de hand van het geplande landgebruik geschat hoe de veranderingen in bodemeigenschappen en contaminantgehalten zullen zijn. Deze gegevens worden vervolgens gebruikt om een toekomstig gehalte in de bodem of het sediment te berekenen. De berekende uitkomst kan vervolgens vergeleken worden met de streefwaarde die gebaseerd kan zijn op o.a. de maximaal aanvaardbare concentraties in het grondwater of de NOEC voor organismen. Hierbij wordt voornamelijk gewerkt met de concentratie dan wel activiteit in oplossing en niet met gehalten in de vaste fase. Indien de verwachte concentratie in de waterfase uitstijgt boven de maximaal acceptabele concentratie is het mogelijk om middels de (model)relaties tussen



Figuur 1. Schema van risico-evaluatie m.b.t. bodemkwetsbaarheid

bodemeigenschappen en concentratie te berekenen welke factoren gewijzigd moeten worden om tot een acceptabele concentratie te komen (reductie depositie, handhaven pH, verandering redox, etc.). Daarnaast is het mogelijk om het landgebruik zodanig te herdefiniëren dat wel een acceptabele concentratie wordt bereikt.

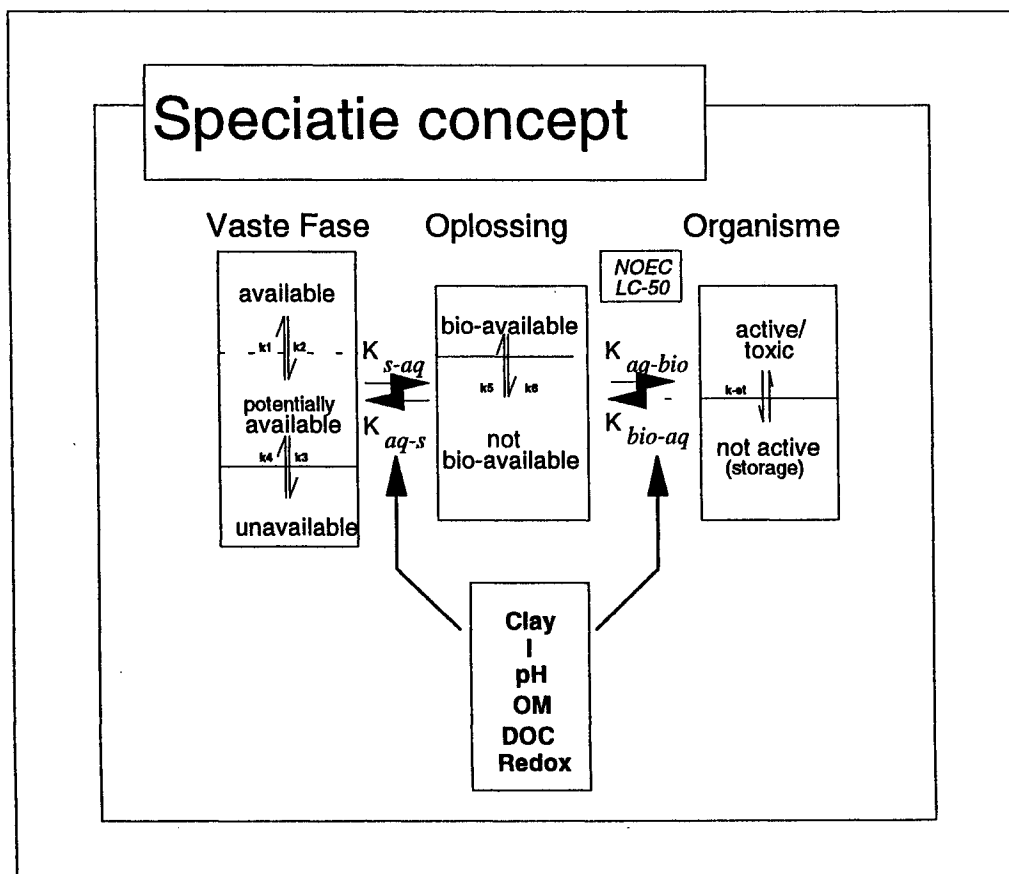
De mate van betrouwbaarheid van de gedane uitspra(a)k(en) is natuurlijk afhankelijk van de uitkomsten van de verschillende deelelementen in de serie (ontwikkeling totaalgehalten, relatie totaalgehalte - concentratie in oplossing, dynamiek en grootte van de verandering in fysisch-chemische condities).

Om te bepalen welke de belangrijkste knelpunten zijn, is aan de hand van de gehouden interviews (zie hoofdstuk 4 en bijlage 4) de kennisbehoefte gepeild en is vanuit de literatuurstudie (bijlagen 1, 2 en 3) en een aantal bezochte workshops (zie hoofdstuk 3 en bijlage 5) het kennisaanbod bekeken. Hierna zal getracht worden hiervan een integratie te geven van waaruit de belangrijkste knelpunten bepaald kunnen worden.

3. Beschikbare kennis

Workshop speciatie

In figuur 2 zijn de verschillende invalshoeken voor het begrip speciatie schematisch weergegeven. In de workshop over speciatie zijn van de verschillende blokken uit figuur 2 duidelijke voorbeelden gegeven van de huidige kennis en (on)mogelijkheden om deze toe te passen. Speciatie kan zowel betrekking hebben op de verdeling van stoffen binnen de vaste fase (Griffioen) als op die tussen de vaste fase en de mobiele fase (Meima, Van der Heijdt). Daarnaast kan speciatie betrekking hebben op de verdeling binnen de vloeibare fase (Römkens/Bril). Uiteindelijk heeft deze verdeling (vast - vloeibaar - actief-gecomplexed) weer invloed op de opname door organismen (Blust, Van Gestel).



Figuur 2 Speciatieconcepten voor de verschillende fasen in de bodem

Uit de verschillende lezingen is gebleken dat het fysisch-chemisch gedeelte redelijk tot goed te begrijpen valt, het modelleren van processen is een volgende stap. Het blijkt dat hoe dichter de te modelleren systemen bij de werkelijkheid komen, des te moeilijker het wordt om met behulp van bestaande of nieuw te ontwikkelen modellen deze processen afdoende te beschrijven. Opmerkelijk is dat bestaande ideeën omtrent (biologische) opnameprocessen niet algemeen geldend blijken te zijn. Tot nu toe werd tot op zekere hoogte aangenomen dat opname door organismen goed te koppelen viel aan de *activiteit* van metalen. Uit de gehouden voordrachten bleek dat dit vaak wel kan kloppen, maar zeker niet algemeen geldend is.

Dit vermindert enigszins de toepasbaarheid van de ontwikkelde speciatiemodellen die nu sterk in opkomst zijn. Recent ontwikkelde modellen laten zien dat een redelijk tot goede beschrijving mogelijk is van de speciatie *in oplossing* (Benedetti et al. 1995; Kinniburgh et al., 1996). Daarentegen is de mechanistische modellering van de verdeling tussen vaste fase en vloeistoffase nog minder ver gevorderd (Benedetti et al., 1996).

- *Kennis met betrekking tot de verschillende speciatie-'onderdelen'*

Blok 1: vaste fase speciatie: met name het *meten van de beschikbaarheid* van contaminanten blijkt nog problematisch. Deze blijkt niet alleen afhankelijk van de chemische verschijningsvorm (geadsorbeerd, mineraal, organisch gebonden) maar ook van de tijd die verstreken is na toediening van een stof. Sequentiële extractietechnieken lijken meer inzicht te geven in de binding aan verschillende vormen, maar zijn tevens sterk conditioneel. De gebruikte extractiemiddelen zijn vaak niet specifiek genoeg en problemen als re-adsorptie gedurende extractie treden vaak op. Bovendien geven ze geen inzicht in de sterkte van de binding van stoffen aan verschillende bodemcomponenten.

Het belang van de beschikbare fractie blijkt eens te meer daar de nieuwe ideeën omtrent het vaststellen van bodemkwaliteitsnormen voor een belangrijk deel gebaseerd zijn op de *beschikbare* fractie in plaats van *totaalgehalten*. Momenteel zijn er verschillende extracties in gebruik die (een deel van) de potentieel beschikbare fractie zware metalen

extraheren (0.01M CaCl₂, 0.1 tot 0.48M HNO₃), maar het blijkt dat voor verschillende metalen (o.a. Cu en Pb) dit nog geen afdoende oplossing biedt.

Niet alleen het bepalen van de beschikbare fractie moet nog verder ontwikkeld worden, ook debepaling van de *verdeling tussen vaste en vloeibare fase* is nog niet volmaakt. Semi-empirische vergelijkingen zoals Freundlich vergelijkingen blijken een goed verband tussen beide te kunnen leggen. Het meenemen van bodemfactoren zoals pH, organische stof en textuur is een verbetering en opent de weg om deze vergelijkingen toepasbaar te maken voor risico-analyse. Het alternatief, mechanistische modellen, is al wel voor een deel ontwikkeld, maar door gebrek aan inzicht in welke processen bepalend zijn (adsorptie, precipitatie, diffusie in combinatie met de kinetiek van deze processen), is het nog niet mogelijk gebleken reële veldsituaties goed te beschrijven, vooral omdat deze processen moeilijk te meten zijn.

Blok 2: speciatie vloeistoffase

De speciatie in de waterfase valt te verdelen in een anorganisch en organisch deel. De complexatie van met name metalen met anorganische componenten (NO₃⁻, Cl⁻, PO₄³⁻ etc.) valt goed te beschrijven. Bestaande modellen (MINTEQ, GEOCHEM, etc.) zijn in staat gebleken systemen waarin anorganische complexatie het belangrijkste is goed te beschrijven (bijv. metaalspeciatie in zeewater). In de meeste gevallen is het belang van anorganische complexatie echter ondergeschikt aan dat van complexatie met organische componenten (DOC). De modelmatige beschrijving daarvan is om drie redenen lastiger:

1. het fysisch-chemisch gedrag van DOC in oplossing (ruimtelijke structuur, verschillende reactieve groepen);
2. de omzettingen gerelateerd aan microbiologische productie/afbraakprocessen, en
3. de interactie met de vaste fase.

Desalniettemin zijn er voor redelijk 'stabiele' systemen (geen productie/afbraak, geen vaste fase aanwezig) modellen ontwikkeld die de interactie tussen met name metalen en DOC mechanistisch redelijk tot goed beschrijven. De beschrijving van de productie van DOC (o.a. door desorptie van de minerale vaste fase en organische stof in relatie tot bodemparameters als pH en kationen) is nog nauwelijks tot stand gekomen. Voor

organische microverbindingen is de rol van DOC echter nog veel minder modelmatig beschreven. Met name voor stoffen met hoge K_{ow} waarden kan DOC als adsorptiemedium van groot belang zijn.

Blok 3: opnameprocessen

Door het beschikbaar komen van betere analytische technieken is er een grote verbetering gekomen in de beschrijving van de structuur van membranen van organismen. Dit heeft geleid tot een beter inzicht in uitwisselingsprocessen tussen organismen en hun (aquatische) omgeving. In het algemeen geldt dat opname van niet-gecomplexeerde verbindingen gemakkelijker verloopt in vergelijking met die van organisch gecomplexeerde stoffen. Dit is het gevolg van de grootte van de organische moleculen, die niet of nauwelijks transporteerbaar zijn door membranen (molecuulgewicht variërend van 500 tot 50000). Dit geldt in mindere mate voor anorganisch gecomplexeerde stoffen zoals bleek uit de voordracht van Blust in het geval van Cu-opname.

“Kleine” organische zuren ($M < 500$) kunnen zelfs de opname van metalen bevorderen, planten zijn in staat om EDTA-achtige verbindingen uit te scheiden waardoor geladen metalen in neutrale vorm opgenomen kunnen worden. Naast opname door organismen vindt er adsorptie *aan* organismen plaats, het oppervlak van bacteriën kan gezien worden als een organisch oppervlak waaraan metalen kunnen adsorberen. Recent werk van Plette (1996) laat zien dat ‘biosorptie’ goed beschreven kan worden met modellen die gebruikt worden voor adsorptie aan organische fasen (DOC, organische stof).

- *Het belang van speciatie in het kader van bodemkwetsbaarheid*

In het kader van bodemkwetsbaarheid spelen de drie genoemde ‘speciatieconcepten’ (vaste fase, vast - vloeibaar, vloeibaar - organisme) een cruciale rol bij de vaststelling van de mate van kwetsbaarheid. Bij de bepaling van de mate van kwetsbaarheid zijn een aantal parameters van belang:

- de totale hoeveelheid contaminant en de verdeling over de verschillende (meer of minder beschikbare) fracties in de vaste fase (*vaste fase speciatie*);

- de actuele en toekomstige condities in fysisch-chemisch opzicht (pH, organische stof); deze bepalen de speciatie in de vloeibare fase en de verdeling tussen vaste en vloeibare fase (*vast - vloeibaar speciatie en speciatie in oplossing*);
- de aanwezige soorten en de interactie tussen organismen en metalen (gevoeligheid uitgedrukt in NOEC, LC₅₀ etc., *biologische speciatie*).

Workshop Biodegradatie

Een thema dat veelvuldig aan de orde kwam in de workshop Biodegradatie was de moeilijkheid van de transformatie van labkennis naar veldniveau. In het algemeen geldt dat afbraakprocessen redelijk goed bekend zijn onder geoptimaliseerde condities. Voor veel stoffen zijn organismen ‘gevonden’ die deze geheel of gedeeltelijk kunnen afbreken. De toepassing hiervan onder veldcondities laat echter nog te wensen over. Ten eerste zijn de condities waaronder afbraak moet plaatsvinden variabel, en ten tweede is de microbiële populatie vaak niet optimaal samengesteld. Verder is de aanwezigheid van een ‘cocktail’ van stoffen vaak reden tot sub-optimale afbraak van een bepaalde component. Door een mix van deze factoren zijn de reële afbraaksnelheden van stoffen onder veldconditie vaak lager dan de optimale of laboratoriumwaarden. Een koppeling tussen veldcondities en in het laboratorium bepaalde transformatiesnelheden laat zien dat met behulp van een fysisch-chemische en biologische karakterisering van de (oppervlakte)waterkwaliteit een redelijk tot goed inzicht te krijgen is in de dynamiek van omzettingsprocessen. Zolang de toepassing van meer mechanistische afbraakmodellen nog niet toereikend is, liggen hier goede mogelijkheden om met behulp van een aantal waterkarakteristieken toch een uitspraak te kunnen doen op het gebied van het vóórkomen van stoffen in een bepaald systeem. Echter met name in *terrestrische* bodems zijn de inzichten in de effecten van variatie in bodemsamenstelling, microbiologische populatie en fysisch-chemische condities nog zodanig zwak dat er nog geen algemeen toepasbare modellen zijn die een eenduidig beeld kunnen geven van de afbreekbaarheid van stoffen in relatie tot uitspoeling.

4. Het spanningsveld tussen beschikbare en gevraagde kennis

Naar aanleiding van de gehouden interviews zijn hier de steeds terugkerende aandachtspunten weergegeven. Deze zijn onder te verdelen in een aantal thema's nl. stofconcentratie, ecologische risicoschatting, en modellering, dit alles in relatie tot de dynamiek van de processen. Tot slot komt ook steeds de relatie Beleid - Uitvoering aan de orde.

Concentratie van stoffen in de bodem

De knelpunten met betrekking tot het voorkomen van stoffen in de bodem/sediment zijn onder te verdelen in een aantal componenten:

- *de totale hoeveelheden zijn vaak niet bekend op het schaalniveau dat relevant is* in het kader van de probleemstelling. Ofschoon er de laatste jaren verschillende meetnetten zijn opgezet voor zowel zware metalen als organische verbindingen is deze informatie niet toereikend als het gaat om risico-evaluatie op hectare schaal. Slechts in enkele gevallen (uiterwaarden) is meer of minder gedetailleerde informatie beschikbaar op het gewenste schaalniveau. Ook bij de aankoop van landbouwterreinen worden slechts sporadisch enkele metingen verricht op basis waarvan een uitspraak gedaan moet worden;
- naast het niet, of slechts gedeeltelijk, beschikbaar zijn van de concentratieniveau's betreft dit bijna altijd *totaalgehalten*. Zeker in het licht van ecotoxicologische risico-evaluaties of de relatie met bodemkwetsbaarheid is het zinvoller om een idee te hebben van de *beschikbare* fractie. Zoals in de uiterwaarden is aangetoond voor matig verontreinigde gronden biedt de totaalgehalte analyse geen inzicht in de mogelijke ecologische effecten;
- ook de gevonden *variabiliteit* toont aan dat uitspraken op basis van een enkele meting per object niet betrouwbaar zijn. De variatie kan zowel in horizontaal opzicht (ruimtelijke variabiliteit) als verticaal (diepte) een belangrijke rol spelen. In het geval van gebieden die onder invloed van riviersedimentatie staan (of komen te staan!) is dit relevanter dan in het geval van landbouwterreinen die omgezet worden in bos; in de meeste gevallen zal de ruimtelijke variabiliteit hier veel kleiner zijn;

- inzicht in de *ontwikkeling van de concentratie in de toekomst*. Niet alleen de huidige gehalten zijn van belang, maar ook de ontwikkeling naar de toekomst, gezien de dynamiek van de processen die het gedrag van stoffen bepalen. Concentraties die onder de huidige omstandigheden toereikend of acceptabel zijn, kunnen dat bij gewijzigde fysisch-chemische condities (verzuring, vernatting, verdroging) mogelijk niet meer zijn.

Ecologische risicoschatting

In de meeste gevallen wordt het streefbeeld bepaald aan de hand van het gewenste natuurdoeltype. Hierbij wordt in het algemeen wel rekening gehouden met de relatie tussen de hydrologische kenmerken en de vegetatie, maar bodemchemische factoren worden slechts sporadisch in aanmerking genomen. Er ontbreekt nog inzicht in de samenhang tussen natuurdoeltype en fysisch-chemische bodemkarakterisering. In sommige gevallen is men wel bezig deze relaties op te stellen aan de hand van gevonden effecten na inrichting (SBB, BBL). Dit leidt tot een vrij empirisch maar wel bruikbaar systeem van ervaringsregels. Op dit gebied zou meer coördinatie moeten plaatsvinden tussen instanties om te komen tot een meer algemeen overzicht.

Modellering

Om een beter inzicht te krijgen in de mogelijke effecten van een bepaalde inrichtingsmaatregel zou het zeer nuttig zijn te beschikken over een toepasbaar instrument dat een uitspraak doet over de belangrijkste veranderingen in het fysisch-chemisch milieu. Gezien het aanbod van kennis dat er momenteel is, lijkt het mogelijk om voor bepaalde stoffen een redelijk betrouwbaar model te maken dat effecten van herinrichten op de concentratie in de bodemoplossing kan voorspellen (o.a. voor Cd en Zn). Hoofdzaak is dat deze modellen invoergegevens gebruiken die op veldniveau beschikbaar zijn. Direct daaraan gekoppeld is natuurlijk de vraag of er ook al modellen zijn die de *macrochemie* van de bodem en waterbodem kunnen beschrijven onder gewijzigde condities. Dit is waarschijnlijk nog een van de grootste knelpunten.

Dynamiek van de processen

Een algemeen beeld dat geschetst wordt, is de behoefte aan informatie omtrent de te verwachten veranderingen in de tijd van belangrijke bodemchemische parameters (pH, organische stof, redox, nutriëntenstatus) als gevolg van bepaalde inrichtingsmaatregelen (bebossing, vernatting). Op dit gebied zijn nog (te) weinig gegevens beschikbaar om betrouwbare uitspraken te doen omtrent maatregel-effect relaties. Het is de verschillende uitvoerende instanties dan ook niet aan te rekenen dat er zo weinig rekening gehouden wordt met de dynamiek in de bodem: deze is nog te weinig bekend. Bovendien blijkt uit de sporadische veldmetingen dat deze vaak niet direct te relateren zijn aan de huidige laboratoriummetingen. Voor organische microverontreinigingen worden vaak hele andere afbraaksnelheden of distributie-coëfficiënten in het veld gevonden dan vooraf onder laboratoriumomstandigheden werden voorspeld. Het is dus een taak van de onderzoekswereld om meer veldgerichte relaties te formuleren die gebruikt kunnen worden om effecten van inrichtingsmaatregelen te kunnen beschrijven.

Relatie Beleid - Uitvoering

Met name uit onderzoek in de uiterwaarden is gebleken dat de huidige normstelling, gebaseerd op totaalgehalten, niet voldoet in het kader van natuurontwikkeling. Uit ecotoxicologisch onderzoek is gebleken dat op matig vervuilde gronden (uiterwaarden) geen waarneembare effecten zijn opgetreden. Dit hangt nauw samen met de voorhanden zijnde bodemchemische condities (kalkrijk, hoog silt- en kleigehalte). Dit pleit voor een normstelling die gekoppeld is aan een of meerdere bodemparameters om zodoende een betere risico-evaluatie omtrent mogelijke concentratie-effecten te kunnen maken. Dit houdt wel in dat deze informatie ook beschikbaar moet zijn op *gebiedsniveau*. Gezien de variabiliteit in bijvoorbeeld de uiterwaarden betekent dit dat de aanwezige informatie op een 1:50000 bodemkaart niet voldoet.

Een ander aan het beleid gerelateerd aspect is het tijdsbestek waarbinnen bepaalde doelen worden nagestreefd. Momenteel wordt veel energie (en geld) gestopt in snelle oplossingen die in relatief korte tijd moeten leiden tot het gewenste streefbeeld. Dit is onder andere een gevolg van het 'resultaat gericht' beleid: binnen afzienbare tijd moet duidelijk zijn dat er resultaat geboekt is. Voor een groot aantal gebieden biedt dit geen

oplossing aangezien dit vaak gepaard moet gaan met grote financiële inspanningen (o.a. afgraven). Onduidelijk is nog in welke mate andere mogelijkheden ook (op langere termijn) tot hetzelfde resultaat kunnen leiden. Hierbij komt vooral de mogelijkheid die fyto-remediatie biedt om tot een reductie van stofgehalten in de bodem te komen, aan de orde. Het gewenste streefbeeld zal op die manier pas op langere termijn worden bereikt. Voordelen van deze werkwijze zijn o.a. 1. goedkoper, 2. reductie van nutriënten en contaminanten, 3. minder kans op neveneffecten, 4. toename organische stof gehalte in de bodem.

Kennisaanbod en Kennisbehoefte

In figuur 3 zijn het kennisaanbod en de kennisbehoefte op de verschillende niveau's schematisch weergegeven. Daarna volgt een toelichting voor elk der aangegeven niveau's.

<i>Activiteit:</i>	<i>Betrokkenen:</i>	<i>Kennis: Aanbod</i>	
<i>Behoefte</i>			
OPSTELLEN BELEIDSPLAN	<i>LNV, VROM, Provincies</i>	++	-/+
INVULLING	<i>LBL, RWS, Provincies, (SBB)</i>	+/-	++
UITVOERING/BEHEER	<i>SBB, Heidemij, Natuurmonumenten</i>	-/+	++

Figuur 3 Relatie tussen activiteit en kennisvraag c.q. behoefte

Figuur 3 kan als volgt worden toegelicht:

- **Niveau 1. Opstellen Beleidsplan**

Kennisaanbod: ++

Dit is vooral gebaseerd op de aanwezige 'doelstellingskennis'. Momenteel ligt de toekomstige EHS redelijk vast. Ook de indeling in natuurdoeltypen is goed omschreven.

Van hieruit worden de verschillende doelstellingen per gebied redelijk duidelijk vastgelegd.

Kennisbehoefte -/+

Gezien de doelstelling op dit (beleids)niveau (vaststellen hoofdlijnen herinrichting) lijkt het niet zo zinvol om op dit schaalniveau kennis in te brengen die gericht is op de dynamiek van processen of de risico's van mogelijke effecten. Wel kan op termijn gebruik gemaakt worden van de ervaringsregels die opgedaan zijn in lopende projecten. Deze kunnen als basis dienen om een inrichtingsbeleid bij de sturen.

• **Niveau 2. Invulling Beleidsplan**

Kennisaanbod +/-

Momenteel is de inventarisatie van resultaten van bestaande projecten volop in gang. Ook groeit de informatie omtrent de specifieke condities die nodig zijn om een bepaald natuurdoeltype te verwezenlijken (relatie vegetatietype - standplaatsfactoren, vastgelegd in ervaringsregels). Met name de hydrologische condities zijn vrij goed omschreven. Hierin vindt evenwel nog geen enkele integratie plaats met de aanwezigheid van milieuvreemde/toxische stoffen. Deze kennis is nog onvoldoende aanwezig of toepasbaar.

Kennisbehoefte ++

Om tot een betere invulling te komen van de verschillende beleidsplannen is het nodig al eerder dan nu het geval is een beroep te kunnen doen op instrumenten die inzicht geven in de effecten op termijn van verschillende beheers- en inrichtingsmaatregelen. Hierdoor kan het oorspronkelijke plan indien nodig al in een vroegtijdig stadium worden bijgesteld. Ook is vaak een betere karakterisering nodig van de aanwezigheid van contaminanten. Verder is de invloed van de tijd op het verlopen van processen nog onduidelijk (zowel qua *richting* als *intensiteit*). Met name op dit niveau is het van groot belang tijdig (en liefst dus vóór de eigenlijke inrichting begint) een uitspraak te kunnen doen omtrent de te verwachten risico's van bepaalde maatregelen.

- **Niveau 3. Uitvoering/Beheer**

Kennisaanbod -/+

Op het gebied van de hydrologie en bodemsamenstelling in relatie tot het gewenste natuurdoeltype is er redelijk wat informatie beschikbaar (in de vorm van standplaatsfactoren). Bij het opstellen en uitvoeren van beheersplannen wordt geen rekening gehouden met de aanwezigheid van contaminanten omdat die informatie niet beschikbaar is.

Kennisbehoefte ++

Binnen de uitvoerende instanties is de behoefte aan praktisch toepasbare kennis groot. Vooral in de beheerssfeer. Met name het eventueel bijsturen door actief ingrijpen in het verloop van processen is vaak nog niet mogelijk.



5. Inventarisatie van knelpunten

Ten aanzien van de mobiliteit en de toxiciteit van stoffen (bijlage 3) is gebleken dat met name de concentratie in de waterfase hier van het grootste belang is bij het beoordelen van de bodemkwaliteit. Niet alleen is de opname door micro- en meso-organismen het meest efficiënt vanuit de waterfase, ook is het risico van uitspoeling volledig afhankelijk van de processen die de concentratie in de waterfase bepalen. Het concept bodemkwetsbaarheid gaat uit van een beoordeling die gebaseerd is op het voorkomen van een contaminant in de meest biobeschikbare en/of mobiele fase; de toepassing ervan is echter nog gelimiteerd vanwege een aantal knelpunten. Deze zijn:

- de aanwezige kennis die de verdeling over vaste en vloeibare fase beschrijft;
- de beschikbaarheid van gegevens om risico-inschattingen te kunnen maken;
- de toepasbaarheid van de normen.

Om de knelpunten rondom de toepassing van de normstelling te kunnen oplossen is het ons inziens ook noodzakelijk om in ieder geval de andere knelpunten onder ogen te zien om vandaar uit te werken naar een eenduidige aanpak die gericht is op het juist inschatten van risico's die het voorkomen van contaminanten onder veranderende fysisch-chemische condities met zich meebrengt.

- **Knelpunten m.b.t. huidige kennis**

De verdeling van componenten in de vaste fase

Uit de literatuur blijkt veelal dat de concentratie van een stof in de waterfase gedurende lange tijd (> week/maand) blijft afnemen na toediening. Het beschrijven van de kinetiek van deze afname is in de meeste gevallen goed mogelijk. Er is echter nog weinig kennis omtrent het gedrag van de geadsorbeerde stoffen met betrekking tot remobilisatie. Met name de binding van organische stoffen en zware metalen aan organische stof (fracties?) is nog onvoldoende bekend. Er zijn aanwijzingen dat organische microverbindingen opgenomen kunnen worden in de structuur van de organische fase, maar veel kennis omtrent het remobiliseren van deze stoffen bij afbraak van organische stof ontbreekt.

Met name voor metalen die sterk binden aan organische stof (Cu, Pb) is het van belang om vast te stellen aan welk 'deel' van de organische fase deze metalen gebonden zitten. Uit recent onderzoek blijkt dat slechts een deel van de organische fase deelneemt aan mineralisatieprocessen. Indien de geadsorbeerde metalen vnl. aan deze 'actieve' fractie gebonden zitten zijn ze dus in grotere mate potentieel biobeschikbaar dan wanneer ze gebonden zitten aan de inerte fractie.

Beschrijving van desorptieprocessen onder veldomstandigheden

Veel kennis over de ad/desorptie van metalen en organische micro-verontreinigingen is ontwikkeld onder gecontroleerde laboratoriumomstandigheden. De belangrijkste tot nu toe onderscheiden mechanismen blijken vaak een redelijk tot goede verklaring te kunnen geven voor de waarnemingen. Echter bij de beschrijving van desorptieprocessen moeten de aannames vaak worden aangepast (mede ook vanwege het eerder genoemde probleem). Goede beschrijvingen van desorptieprocessen zijn nog schaars. Voorspellingen van concentraties van contaminanten onder veldcondities zijn nog te vaak gebaseerd op statistische relaties met bodemparameters zonder dat mechanistische kennis wordt ingebouwd (Van den Hoop, 1995b; Jansen et al., 1996).

Invloed van microbiologie op de speciatie in de water/vaste fase en op opnameprocessen

Er zijn aanwijzingen dat veel soorten zelf actief de speciatie van metalen en de concentratie in oplossing kunnen aanpassen. Door uitscheiding van organische zuren kunnen organismen de opname van stoffen reduceren of juist verhogen. Ook zijn veel plantesoorten in staat de redoxpotentiaal rond de wortel aan te passen waardoor met name de beschikbaarheid van metalen als Mn en As verandert. Voor specifieke soorten zijn hierover wel gegevens bekend, maar een algemeen overzicht ontbreekt nog.

Bij de beschrijving van te verwachten effecten op de soortensamenstelling en het functioneren van verschillende soorten onderling doet zich het 'probleem' voor dat soorten zich aan kunnen passen aan veranderende condities. Deze aanpassing kan tweeledig zijn: enerzijds kan een bestaande soort zich zodanig aanpassen dat ze minder gevoelig wordt voor een stof (verhoogde tolerantie), anderzijds kan een soort die

gevoelig is voor een bepaalde stof op termijn vervangen worden door een soort die dat niet is.

- **Beschikbaarheid van gegevens om juiste risico-inschatting te kunnen maken**

Een groot deel van de huidige milieukwaliteitsnormen zoals vastgelegd in de notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water (VROM, 1991) zijn weliswaar gedeeltelijk gebaseerd op de beschikbare ecotoxicologische gegevens, maar deze zijn voornamelijk bepaald aan de hand van studies in aquatische milieus. De vertaalslag van grondwater-kwaliteitsdoelstelling naar *bodem*-kwaliteitsdoelstelling lijkt nog niet reëel gezien de geringe hoeveelheid gegevens uit bruikbare (veld)studies. De nu aanwezige informatie duidt er wel op dat de concentratie in de waterfase mogelijk een betere maat is voor de beschikbaarheid van stoffen. Ook werd echter geconstateerd dat dit niet voor alle organismen geldig is. Zo zijn bijvoorbeeld regenwormen in staat vaste bodemdelen op te nemen. De metaal opname is in dat geval zeker niet alleen te relateren aan de concentratie in de waterfase (Posthuma en Notenboom, 1996; Sips en Van Eijkeren, 1996). Niet alleen is de beschikbaarheid c.q. speciatie nog onderwerp van discussie bij het vaststellen van de maximaal aanvaardbare concentratie, tevens speelt de manier waarop de EC₅₀ is bepaald een rol. De gevonden waarden in zgn. single-species toetsen wijken namelijk nogal af van de gevonden waarden die bepaald zijn op levensgemeenschapsniveau (Van Beelen en Notenboom, 1996).

6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

6.1 Conclusies

De huidige bodemkwaliteitsnormen, die bepalen of een bepaald gebruik van licht tot matig verontreinigde grond voor nu en de toekomst aanvaardbaar is, geven veelal slechts een zeer gebrekkige indicatie voor de (te verwachten) milieu-effecten van verontreinigende stoffen. Dit kan gemakkelijk leiden tot verminderde maatschappelijke acceptatie van dergelijke normen en van de daarop gebaseerde beslissingen.

Uit deze studie is duidelijk naar voren gekomen dat bij de beoordeling van de bodemkwaliteit, voor zowel de huidige situatie als voor de situatie die ontstaat na veranderingen (klimaat, landgebruik), het beste uitgegaan kan worden van de concentratie van contaminanten in de bodemoplossing. Dit betekent dat het concept bodemkwetsbaarheid een belangrijke rol bij deze beoordeling zou kunnen spelen.

Ook is duidelijk geworden dat voor het bepalen van de bodemkwaliteit gebaseerd op (te verwachten) effecten de (toekomstige) gebruiksfunctie essentieel is, temeer daar het principe van multifunctionaliteit van de bodem meer en meer wordt losgelaten.

Hoewel het reeds uitgevoerde onderzoek erop wijst, dat de rol van de bodemoplossing en dus van bodemomstandigheden in combinatie met verontreinigingsniveau's cruciaal is voor de beoordeling van (toekomstige) effecten van bodemverontreinigingen, zijn er nog geen concrete beleidswijzigingen in de maak, die bodemnormen afhankelijk maken van de 'beschikbaarheid' van contaminanten en derhalve van bodemomstandigheden en gebruiksfunctie.

Hiervoor zijn globaal een drietal redenen aan te voeren:

- Bodemonderzoek is ingewikkelder en dus duurder indien de bodemoplossing moet worden onderzocht in plaats van de bodem als geheel. Er bestaat echter wel een duidelijke tendens om bijvoorbeeld in landelijke en provinciale bodemmeetnetten ook de samenstelling van de bodemoplossing te bepalen.

- Het verloop in de tijd van totaalgehalten van contaminanten in de bodem is slechts afhankelijk van input vanuit diffuse bronnen en puntbronnen in combinatie met afvoer via grondwater, gewas, biodegradatie etc., en wijzigt zich derhalve doorgaans voorspelbaar en niet snel. Contaminantgehalten in de bodemoplossing kennen een grotere variatie in tijd en plaats/diepte, aangezien zij afhankelijk zijn van sneller variërende bodemparameters zoals pH en gehalte opgelost organisch materiaal. Hierdoor zijn deze gehalten minder aantrekkelijk als basis voor normstelling ter beoordeling van de bodemkwaliteit van grotere gebieden over een langere periode.
- Het mogelijke alternatief voor intensief bemonsteren en analyseren van de bodemoplossing, namelijk mechanistisch dan wel statistisch modelleren, vertoont nog een aantal lacunes en is als zodanig nog niet zonder risico's breed toepasbaar. Validatie van de modellen met veldgegevens heeft nog niet volledig plaatsgevonden.

Naar de mening van de schrijvers van deze studie is de stand van zaken van het onderzoek op dit gebied echter wel zodanig, dat beoordeling van bodemkwaliteit op grond van het concept bodemkwetsbaarheid op korte termijn als serieus alternatief voor huidige beoordelingscriteria kan worden geëvalueerd. Deze mening is enerzijds gebaseerd op de veelal zeer slechte correlatie tussen de huidige normen en risico's van milieu-effecten, en anderzijds op de overtuiging dat de lacunes in met name proceskennis op redelijke termijn kunnen worden ingevuld, door middel van een goed gecoördineerde multidisciplinaire onderzoeksinspanning.

6.2 Aanbevelingen

Aanbevolen wordt om de lacunes in kennis, die de praktische toepassing van het concept bodemkwetsbaarheid bij het beoordelen van de bodemkwaliteit vooralsnog in de weg staan, door middel van een goed gecoördineerde multidisciplinaire onderzoeksinspanning in te vullen. Hierbij wordt aangetekend, dat de materie zo ingewikkeld is, dat ook na dergelijk onderzoek waarschijnlijk een nog niet ideaal beoordelingsinstrumentarium ter beschikking zal zijn. Wel is er dan een instrumen-

tarium gecreëerd, dat de milieu-effecten van bodemverontreinigingen nu en in de toekomst veel beter kan indiceren dan het huidige instrumentarium. Bovendien kan een beoordelingsprotocol worden ontworpen waarvan de systematiek voor langere tijd kan worden vastgelegd, en waarin nieuwe onderzoeksinzichten op de langere termijn kunnen worden geïncorporeerd zonder te moeten overgaan tot een geheel andere systematiek. Globaal zou een dergelijke systematiek er als volgt uit moeten zien:

- *Berekenen* van de contaminantgehalten in de bodemoplossing, nu en na veranderingen (klimaat, landgebruik), door middel van eenvoudige vertaalfuncties en een model dat de effecten van de veranderingen op bodemeigenschappen simuleert;
- *Vaststellen* van kritische grenswaarden dan wel streefwaarden voor contaminanten in de bodemoplossing, eventueel gedifferentieerd naar gebruiksfunctie (agrarisch landgebruik, natuurdoeltype, stedelijke functie, recreatiefunctie etc.);
- *Beslissen* over landinrichtingsscenario's en beheersvormen op grond van een vergelijking tussen kritische grenswaarden c.q. streefwaarden enerzijds en (berekende) contaminant-gehalten in de bodemoplossing (nu en in de toekomst).

6.3 Plan van aanpak

De kennislacunes, die de praktische toepassing van het concept bodemkwetsbaarheid bij het beoordelen van de bodemkwaliteit vooralsnog in de weg staan, zijn als volgt samen te vatten:

- *Systeem-ecotoxicologische normering*. Er zijn momenteel nog te weinig gegevens over de beschikbaarheid van stoffen voor bodemecosystemen om met voldoende betrouwbaarheid algemeen geldende kritische grenswaarden vast te stellen. Gezien de gevonden verschillen tussen soorten en de verschillen tussen toxische niveau's voor afzonderlijke soorten en levensgemeenschappen is het zeer de vraag of dit doel volledig nagestreefd dient te worden, of dat er uitgegaan moet worden van een ondergrens waarbij 'zeker' geen effecten optreden.

- *Dynamiek van de processen.* De kennis omtrent de snelheid waarmee bodemparameters veranderen na verandering van landgebruik is nog summier. Met name in natte systemen is er nog veel onduidelijkheid omtrent de redoxchemie en het mobiliseren dan wel immobiliseren van stoffen als gevolg van vernatting.
- *Desorptiekinetiek.* Een van de minst bestudeerde processen betreft het vrijkomen van stoffen die (jarenlang) in de bodem immobiel zijn geweest, maar door veranderende condities gemobiliseerd kunnen worden. Nauw hieraan verwant is de problematiek omtrent de beschikbaarheid van stoffen. Een deel van de in de bodem aanwezige contaminanten kan als gevolg van chemische stabilisatieprocessen niet meer gemobiliseerd worden bij veranderende condities (“bound residues”). Onderzoek naar mogelijke speciatie-concepten die deze fractie kunnen bepalen zijn noodzakelijk om een betere inschatting te maken van deze potentieel mobiliseerbare fractie.
- *Het in oplossing gaan van bodem-organische stof.* De aanwezigheid van opgelost organisch materiaal (DOC) in de bodemoplossing is een van de belangrijkste factoren die de beschikbaarheid van contaminanten bepalen. Het mechanisme van de associatie tussen contaminanten en DOC is goed beschreven, maar de dynamiek van het in oplossing gaan van bodem-organische stof is nog niet voldoende bekend en derhalve nog niet adequaat onder te brengen in voorspellende mechanistische modellen, die de effecten van veranderingen (in landgebruik) beschrijven.
- *Modellering: mechanistisch vs statistisch.* De toepassing van mechanistische modellen wordt vooralsnog beperkt door onderlinge interactie van alle processen die op veldniveau spelen. Onder gecontroleerde laboratoriumcondities is het mogelijk specifieke adsorptieprocessen goed te simuleren maar toepassing daarvan op veldniveau is nog niet mogelijk. Meer statistische modellen gebaseerd op verdelingscoëfficiënten, al dan niet gerelateerd aan bodemparameters, zijn op dit moment beter toepasbaar maar geven een beperkt inzicht in de processen.
- *Beschikbaarheid veldgegevens: validatie van modellen.* Momenteel zijn er nog weinig veldgegevens beschikbaar waaraan ontwikkelde modellen getoetst kunnen worden op hun voorspellende waarde. Met name gegevens afkomstig uit nationale Bodem- en grondwater kwaliteitsmeetnetten zouden hiervoor geschikt zijn. Gezien

de recente opkomst van deze meetnetten zal deze lacune op korte termijn tot het verleden kunnen behoren.

- *Analytische methoden:* De huidige methoden voor de bemonstering en analyse van de bodemoplossing zijn grotendeels adequaat. Hun praktische toepasbaarheid op grote schaal en tegen geringe kosten dient verder ontwikkeld te worden door vereenvoudiging en automatisering.

Om de bovengenoemde lacunes te kunnen opvullen dient op korte termijn, mede op basis van deze studie, een plan van aanpak te worden opgesteld ter coördinatie van onderzoek in de komende jaren. Hierbij dienen een aantal onderzoeksinstituten te worden betrokken (RIVM, DLO, Universiteiten). Er dient aansluiting te worden gezocht bij lopende studies op dit gebied, uitgevoerd in opdracht van de Ministeries LNV en VROM (bijvoorbeeld: Leidraad bodembeoordeling bij aankoop gronden voor de EHS). In het plan van aanpak dient een strategie te worden geformuleerd en toegepast om genoemde lacunes te prioriteren en globale projectvoorstellen te ontwerpen. Hierna dienen in overleg tussen de onderzoeksinstituten, de Ministeries van LNV en VROM, provinciale overheden, LBL (dienst Landinrichting en Beheer Landbouwgronden), en uitvoerende ingenieursburo's gelden te worden vrijgemaakt om, strak gecoördineerd en met de nadruk op praktische uitvoerbaarheid en beleidsrelevantie, het prioritair geachte onderzoek uit te voeren. Dit onderzoek moet aantoonbaar kansrijk zijn om binnen een periode van vijf jaar te leiden tot normen die zijn gebaseerd op de samenstelling van de bodemoplossing, en die zijn bedoeld voor de beoordeling van de bodemkwaliteit en van milieu-effecten.

7. Referenties

- Ali, M.A. & D.A. Dzombak. 1996. Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:291-304.
- Amacher, M.C., J. Kotuby-Amacher, H.M. Selim & I.K. Iskandar. 1986. Retention and release of metals by soils - evaluation of several models. *Geoderma* 38:131-154.
- Amacher, M.C., H.M. Selim & I.K. Iskandar. 1988. Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: A non-linear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:398-408.
- Amrhein, C., J.E. Strong & P.A. Mosher. 1992. Effect of deicing salt on metal and organic matter mobilization in road-side soils. *Environ. Sci. Technol.* 26:703-709.
- Bakker, D.J. & K.D. van den Hout. 1993. De invloed van atmosferische depositie op de kwaliteit van de bodem en oppervlaktewater in Nederland. Beschrijving rekenmethode en berekeningsresultaten. TNO, Delft.
- Bakker, D.J., L. Smolders & A.J. Palsma. 1994. De invloed van atmosferische depositie op bodem en oppervlaktewater in Nederland. Een nadere beschouwing. TNO, Delft.
- Barrow, N.J., J.W. Bowden, A.M. Posner & J.P. Quirk. 1980. An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. *Aust. J. Soil Res.* 18:37-47.
- Barrow, N.J., J.W. Bowden, A.M. Posner & J.P. Quirk. 1981. Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.* 19:309-321.
- Beelen, P. van & J. Notenboom (eds.) 1996. Validatie toxiciteitsgegevens en risicogrenzen bodem: voortgangsrapportage 1995. RIVM-rapport no. 607505002.
- Benedetti, M.F., C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk & L.K. Koopal. 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29:446-456.
- Benedetti, M.F., W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, D.G. Kinniburgh, D.C. Gooddy & C.J. Milne. 1996. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:2503-2513.

- Berg, R. van den & J.M. Roels. 1991. Beoordeling van risico's voor mens en milieu bij blootstelling aan bodemverontreiniging. Integratie van deelaspecten. RIVM-rapport no. 725201007.
- Berg, R. van den. 1994. Achtergrondgehalten van dioxinen in de Nederlandse bodem. RIVM-rapport no. 770501014.
- Berggren, D. 1992. Speciation of copper in soil solution. *Water, Air, Soil Pollut.* 62:111-123.
- Boekhold, A.E. 1992. Field scale behaviour of cadmium in soil. PhD Thesis. Landbouwwuniversiteit Wageningen, The Netherlands.
- Bollen, M.J.S., F.H.W.M. Bekhuis, R. Reiling & E. Scheper. 1995. Naar een ruimtelijk beeld van de gevoeligheid van bodem en grondwater. I: de gevoeligheid voor belasting met zware metalen, bestrijdingsmiddelen, grondwateronttrekking en ammoniak-depositie. RIVM-rapport no. 711901012.
- Bolt, G.H. & W.H. van Riemsdijk. 1982. Ion adsorption on inorganic variable charge constituents. *In: G.H. Bolt (ed.) Soil Chemistry. Part B. Physico-Chemical Methods.* Elsevier, Amsterdam, pp. 459-503.
- Boon, G.T., L.A. Bouman, J. Bloem & P.F.A.M. Römkens. 199X. Effects of a copper-tolerant grass (*Agrostis capillaris*) on the ecosystem of a copper-contaminated arable soil. Submitted for publication.
- Boumans, L.J.M., & W.H.J. Beltman. 1991. Kwaliteit van het bovenste grondwater in zandgebieden van Nederland onder bossen en heidevelden. RIVM-rapport no. 724901001.
- Boumans, L.J.M. & F.W. Wessels. 1992. De kwaliteit van bodem en grondwater gebaseerd op resultaten van Indicatieve Bodemonderzoeken. RIVM-rapport no. 724801002.
- Boumans, L.J.M., & D. Fraters. 1993. Cadmium, chroom, lood, zink, en arseen in het freatische grondwater van de zandgebieden van Nederland, onder bos en heidevelden. RIVM-rapport no. 712300001.
- Bowden, J.W., A.M. Posner & J.P. Quirk. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.* 15:121-136.

- Bowden, J.W., S. Nagarajah, N.J. Barrow, A.M. Posner & J.P. Quirk. 1980. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.* 18:49-60.
- Breimer, T., & K.W. Smilde. 1986. De effecten van organische mestdoseringen op de zware metaalgehalten in de bouwvoor van akkerbouwgronden. In: 'Themadag organische stof in de akkerbouw', themaboekje Proefstation en Consulentschap in de Algemene Dienst voor de Akkerbouw en Groenteteelt in de Vollegrond 7:54-67. PAGV, Lelystad.
- Brennan, E.W., & W.L. Lindsay. 1996. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:3609-3618.
- Calow, P. (Ed.) 1994. *Handbook of Ecotoxicology*. Volume 1 and 2. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- CBS. 1993. Environmental statistics of the Netherlands 1993. SDU Den Haag.
- CBS. 1995. Statistisch Jaarboek 1995. CBS, Voorburg/Heerlen.
- CCRX. 1985. Cadmium, de belasting van het Nederlandse milieu. VROM, Den Haag.
- Chardon, W.J. 1984. Mobiliteit van cadmium in de bodem. Proefschrift Landbouwhogeschool Wageningen.
- Christensen, T.H. 1989. Cadmium soil sorption at low concentrations. Polyteknisk Forlag, Kopenhagen.
- Coppoolse, J., F. van Bentum, M. Schwartz, J.A. Annaema & C. Quarles van Ufford. 1993. Zware metalen in het oppervlaktewater. Bronnen en maatregelen. SPEED-document zware metalen. RWS/RIZA, VROM, RIVM.
- Davis, J.A. & J.O. Leckie. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxides and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 67:90-107.
- Davis, J.A. & J.O. Leckie. 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.* 74:32-43.
- Davis, J.A. 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:2381-2393.
- Donker, M.H., H. Eijsackers & F. Heimbach (eds.). 1994. *Ecotoxicology of soil organisms*. SETAC Special Publications, CRC Press, Inc.

- Drecht, G. van, L.J.M. Boumans, D. Fraters, H.F.R. Reinders & W. van Duijvenbooden. 1996. Landelijke beelden van de diffuse metaalbelasting van de bodem en de metaalgehalten in de bovengrond, alsmede de relatie tussen gehalten en belasting. RIVM-rapport no. 714801006.
- Driel, W. van & K.W. Smilde. 1981. Heavy metal contents of Dutch arable soils. *Landwirtsch. Forsch, Sonderheft* 38:305-315.
- Dzombak, D.A. & F.M.M. Morel. 1990. Surface complexation modeling. *Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Edelman, Th. 1983. Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische stoffen in de bodem van Nederland. Reeks Bodembescherming nr. 34, SDU, Den Haag.
- Eerd, M.M. van & C. Stiggelhout. 1992. Belasting van landbouwgrond met zware metalen, 1980-1990. Kwartaalbericht Milieustatistiek 3:4-10.
- Entry, J.A., P.K. Donnelly & W.H. Emmingham. 1995. Atrazine and 2,4-D mineralization in relation to microbial biomass in soils of young-, second-, and old-growth riparian forests. *Appl. Soil Ecol.* 2:77-84.
- Ernst, W.H.O. 1995. Decontamination or consolidation of metal-contaminated soils by biological means. *In: W. Salomons & P. Mader (eds.). Heavy metals, problems and solutions*. Springer Verlag, Berlin, pp.141-149.
- Ernst, W.H.O. 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.* 11:163-169.
- Fendorf, S.E., G.M. Lamble, M.G. Stapelton, M.J. Kelley & D.L. Sparks. 1994. Mechanism of Chromium (III) sorption on silica: 1. Cr(III) surface structure derived by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 28:284-289.
- Gelber, R.D., P.T. Lavin, C.R. Mehta & O.A. Schoenfeld. 1985. Statistical analysis. *In: G.M. Rand & S.R. Petrocelli (eds.). Fundamentals of aquatic toxicology. Methods and applications*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, pp.110-123.
- Gestel, C.A.M. van & W.C. Ma. 1988. Toxicity and bioaccumulation of chlorophenols in earthworms in relation to bioavailability in soil. *Ecotox. Environ. Saf.* 15:289-297.

- Gestel, C.A.M. van & W.C. Ma. 1990. An approach to quantitative structure-activity relationships (QSARs) in earthworm toxicity studies. *Chemosphere* 21:1023-1033.
- Goldberg, S. 1992. Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Adv. Agron.* 47:233-329.
- Graber, E.R., Z. Ferstl, E. Fischer & U. Mingelgrin. 1995. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:1513-1519.
- Groot, M.S.M. & E. van Swinderen. 1992. Resultaten van het Meetprogramma Snelwegen. RIVM-rapport no. 724822001.
- Groot, M.S.M., J.J.B. Bronswijk, W.J. Willems, T. de Haan & P. del Castillo. 1996. Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. RIVM-rapport no. 714801007.
- Helling, C.S., G. Chester & R.B. Corey. 1964. Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturation solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28:517-520.
- Hering, J.G. & F.M.M. Morel. 1989. Slow coordination reactions in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53:611-618.
- Hiemstra, T., W.H. van Riemsdijk & M.G.M. Bruggenwert. 1987. Proton adsorption mechanism at the gibbsite and aluminium oxide solid/solution interface. *Neth. J. Agric. Sci.* 35:281-293.
- Hohl, H. & W. Stumm. 1976. Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$. *J. Colloid Interface Sci.* 55:281-288.
- Hoogervorst, N.J.P. 1991. Het landbouwsценario in de Nationale Milieuverkenning 2: uitgangspunten en berekeningen. RIVM-rapport no. 251701005.
- Hoop, M.A.G.T. van den. 1995a. Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater. RIVM-rapport no. 719101019.
- Hoop, M.A.G.T. van den. 1995b. Metal speciation in Dutch soils: Field-based partition coefficients for heavy metals at background levels. RIVM-rapport no. 719101013.
- Hulscher, Th.E.M. ten, P.C.M. van Noort & L.E. van der Velde. 1995. Chloorbenzeen in poriewater en sediment van het Ketelmeersediment. *Congres verslag Bodem Breed '95 - Nationaal Symposium Bodemonderzoek, Lunteren, december 1995*, pp.139-140.

- Jafvert, C.T., J.C. Westall, E. Grieder & R.P. Schwarzenbach. 1990. Distribution of hydrophobic ionogenic organic compounds between octanol and water: organic acids. *Environ. Sci. Technol.* 24:1795-1803.
- Janssen, R.P.T., P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg & M.A.G.T. van den Hoop. 1996. Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coefficients with soil characteristics. RIVM-rapport no. 719101023.
- Japenga, J., K.H. Zschuppe, A.J. de Groot & W. Salomons. 1990. Heavy metals and organic micropollutants in floodplains of the river Waal, a distributary of the river Rhine, 1958 -1981. *Neth. J. Agric. Sci.* 38:381-397.
- Jong, A.P.J.M. de. 1991. Dioxinegehalten in grond van weilanden in de omgeving van de afvalverbrandingsinstallatie te Zaandam. RIVM-rapport no. 730501021.
- Kabata-Pendias, A. 1995. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of the soil. *In: W. Salomons & P. Mader (eds.). Heavy metals, problems and solutions.* Springer Verlag, Berlin, pp.3-18.
- Kalbitz, K., P. Popp & S. Knappe. 1995. Mobilization of HCH's and PAH's from polluted wetland soils near Bitterfeld and the role of dissolved organic matter. *In: W.J. van den Brink, R. Bosman & F. Arendts (eds.). Contaminated Soil '95.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.398-390.
- Kheboian, C. & C.F. Bauer. 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal separation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59:1417-1423.
- Kinniburgh, D.G., C.J. Milne, M.F. Benedetti, J.P. Pinheiro, J. Filius, L.K. Koopal & W.H. van Riemsdijk. 1996. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* 30:1687-1698.
- Kuiper, R. 1996. Chemische tijdbommen onder Nederland, ruimtelijke ordening en bodemverontreiniging in het landelijk gebied. Studierapport Rijks Planologische Dienst, Den Haag.
- LAC. 1991. LAC-sigitaal waarden. Rapport van de landbouwadviscommissie milieukritische stoffen. Werkgroep verontreinigde gronden. Ministerie van LNV, 42 pp.

- Lagas, P., H.L.J. van Maaren, P. van Zoonen, R.A. Baumann & H.A.G. Heusinkveld. 1991. Onderzoek naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater in Nederland. RIVM-rapport no. 725803003.
- Lagas, P. & M.S.M. Groot (eds.) 1996. Bodemkwaliteitskartering van de Nederlandse landbouwgronden. RIVM-rapport 714801003.
- Langeweg, F. (ed.) 1988. Zorgen voor Morgen. Nationale milieuverkenning 1985-2010. RIVM. Samson H.D. Tjeenk Willink, Alphen ad Rijn.
- Lide, D.R. (ed.) 1994. Handbook of chemistry and physics. 74th ed. CRC press, Boca Raton.
- Linn, D.M., T.H. Carski, M.L. Brusseau & F.H. Chang (eds.). 1993. Sorption and degradation of organic chemicals in soil. SSSA special publication no. 32. SSSA/ASA Inc., Madison WI.
- Lijzen, J.P.A. & A. Ekelenkamp. 1995. Bronnen van diffuse bodembelasting. RIVM-rapport no. 950011007.
- Matthijsen, A.C.J.M. 1991. Evaluaties van de relaties van dioxine emissiemetingen aan de OLAF Leeuwarden met gehalten in grond en melk in de omgeving. RIVM-rapport no. 730501027.
- McBride, M.B. 1991. Environmental chemistry of soils.
- Meulen-Smidt, G.R.B. ter, W. de Vries, J. Bril & W. Ma. 1996. Programmeringsstudie veranderend landgebruik. Gedrag van geaccumuleerde stoffen in verband met veranderingen in landgebruik en herstelbaarheid van ecosystemen. RIVM-rapport no. 711401001.
- MJP-G. 1991. Meerjarenplan gewasbescherming. Tweede Kamer, vergaderjaar 1990-1991, 21677 no. 3-4. Staatsdrukkerij, Den Haag.
- Morel, F.M.M. & J.G. Hering. 1993. Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley, New York.
- Mulder, J., C.G.E.M. van Beek & H.A.L. Dierx. 1991. Effecten van atmosferische depositie op de chemische samenstelling van grondwater onder bos. *H₂O* 24:490-493.
- Niimi, A.J. 1994. PCB's, PCDD's, and PCDF's. *In*: Calow, P. (Ed.) Handbook of Ecotoxicology. Volume 2. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp.204-243.

- Nimmo, D.R. & L.C. McEwen. 1994. Pesticides. *In*: Calow, P. (Ed.) Handbook of Ecotoxicology. Volume 2. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp.155-203.
- Pignatello, J.J. & B. Xing. 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30:1-11.
- Plette, A.C.C. 1996. Cadmium and zinc interactions with a Gram-positive soil bacterium. PhD Thesis, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Posthuma, L. & J. Notenboom. 1996. Toxic effects of heavy metals in three worm species exposed in artificially contaminated soil substrates and contaminated field soils. RIVM-rapport no. 719102048.
- Raber, B. & I. Kögel-Knabner. 1995. Desorption of hydrophobic PAH's from contaminated soil: influence of dissolved organic matter (DOM). *In*: W.J. van den Brink, R. Bosman, & F. Arendts (eds.). Contaminated Soil '95. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.407-408.
- Rajmakers, W.M.F. 1991. Verslag workshop "Biobeschikbaarheid", Bilthoven, 14 maart 1991. RIVM-rapport no. 736101004.
- Riemsdijk, W.H. van & S.E.A.T.M. van der Zee. 1991. Comparison of models for adsorption, solid solution and surface precipitation. *In*: G.H. Bolt et al. (eds.). Interactions at the soil colloid-soil solution interface. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.241-256.
- RIVM. 1991. Nationale milieuverkenning 2: 1990-2010. Samson H.D. Tjeenk Willink, Alphen ad Rijn.
- RIVM. 1992a. Milieudiagnose 1991. I. Integrale rapportage Lucht-, Bodem- en Grondwaterkwaliteit. RIVM-rapport no. 724801004.
- RIVM. 1992b. Milieudiagnose 1991. III. Bodem-, en Grondwaterkwaliteit. RIVM-rapport no. 724801003.
- Roger, B. 1986. Comparison study of two selective extraction procedures: readsorption phenomenon during mineralization. *Environ. Technol. Lett.* 7:539-546.
- Römkens, P.F.A.M., J. Knoop & W. Salomons. 1993. Trace metals in the environment; Modelling of long-term processes affecting mobility and bio-availability. Report on a workshop. RIVM-report no. 711311001.

- Römkens, P.F.A.M. & W. de Vries. 1995. Acidification and metal mobilization: effects of land use changes on Cd mobility. *In*: G.J. Heij & J.W. Erisman (eds.). Acid rain research: Do we have enough answers? Elsevier Science, Amsterdam, pp.367-380.
- Römkens, P.F.A.M. & J. Dolfing. 1998. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu-binding in soil solution samples. *Environ. Sci. Technol.*, accepted for publication.
- Salomons, W. 1991. Biologische beschikbaarheid van zware metalen: enkele kanttekeningen. *In*: Raijmakers, W.M.F. (ed.). Verslag workshop Biobeschikbaarheid, Bilthoven, 14 maart 1991. RIVM-rapport no. 736101004.
- Sanders, J.R. 1982. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *J. Soil Sci.* 33:679-689.
- Scheffer, F. & P. Schachtschabel. 1989. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke Verlag, Stuttgart.
- Schindler, P.W. & H. Gamsjäger. 1972. Acid-base reactions of the TiO₂ (anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO₂ suspensions. *Kolloid-Z. Z. Polym.* 250:759-763.
- Schrap, S.M. 1992. Sorption of organic chemicals in sediments; sorption coefficients, sorption kinetics, bioavailability. PhD thesis Universiteit Utrecht.
- Schuiling, R.D. 1974. De natuurlijke erosie als basisniveau voor het transport van elementen. *Chemisch Weekblad* 22-2-1974: M2-M3.
- Schuit, N.B.E. van der. 1988. Variabiliteit van zware metalen in het ondiepe grondwater; simulatie van een indicatief bouwplaatsonderzoek. TNO-rapport OS 88-31. Dienst Grondwaterverkenning-TNO, Oosterwolde.
- Schwartz, M.J.C. 1992. SPEED-document Chloorkoolwaterstoffen. RWS/RIZA, VROM, RIVM. RIVM-rapport no. 736301015.
- Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend & D.M. Imboden. 1993. *Environmental organic chemistry*. Wiley, New York.
- Scow, K.M. & C.R. Johnson. 1997. Effect of sorption on biodegradation of soil pollutants. *Adv. Agron.* 58:1-56.

- Sequi, P. & R. Aringhieri. 1977. Destruction of organic matter by hydrogen peroxide in the presence of pyrophosphate and its effect on soil specific surface area. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 41:340-342.
- Shuman, L.M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. *In: J.J. Mortvedt, F.R. Cox, L.M. Shuman, & R.M. Welch (eds.) Micronutrients in Agriculture, 2nd ed.* SSSA Book series no. 4. SSSA, Inc., Madison, WI, pp.113-144.
- Sips, A.J.A.M. & J.C.H. van Eijkeren. 1996. Oral bioavailability of heavy metals and organic compounds from soil: too complicated to absorb? An inventarisation of factors affecting bioavailability of environmental contaminants from soil. RIVM-report no. 711701002.
- Sparks, D.L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press, San Diego.
- Sparks, D.L. 1995. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego.
- Spurgeon, D.J. & S.P. Hopkin. 1996. Effects of variations of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to the earthworm *Eisenia fetida*. *Pedobiologia* 40:80-96.
- Stevenson, F.J. 1994. Humus chemistry, genesis, composition, reactions. Wiley, New York.
- Stoop, J.M. & A.J.M. Rennen. 1991. Schadelijke stoffen voor land- en tuinbouw. PCB's. Centrum voor Landbouw en Milieu, Utrecht.
- Stortelder, P.B.M., M.A. van der Gaag & L.A. van der Kooy. 1989. Kansen voor waterorganismen. Een ecotoxicologische onderbouwing voor kwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodem. Deel 1. Resultaten en berekeningen. Rijkswaterstaat DBW/RIZA notanr. 89.016a.
- Straalen, N.M. van & J.A.C. Verkleij (eds.) 1991. Leerboek ecotoxicologie. VU Uitgeverij, Amsterdam.
- Straalen, N.M. van & W.F. Bergema. 1995. Ecological risks of increased bioavailability of metals under soil acidification. *Pedobiologia* 39:1-8.
- Stumm, W. 1992. Chemistry of the solid-water interface. Wiley, New York.
- Swift, R.S. & R.G. McLaren. 1991. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. *In: G.H. Bolt et al. (eds.) Interactions at the soil colloid - soil solution interface.* NATO-ASI Series, serie E: Applied Sciences, vol. 190, pp.257-292.

- Toor, C.H. van & C.W.J.M. van der Vleuten. 1990. Rapport van het onderzoek naar de gehalten aan cadmium, koper, lood en zink in de Nederlandse landbouwgronden. Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek.
- Verweij, W. 1991. Speciation and bioavailability of copper in Lake Tjeukemeer. PhD thesis, Wageningen Agricultural University.
- Vonk, J.W., Y.A. Matla, C.A.M. van Gestel, J. Koolhaas-van Hekezen, A. Gerritsen & L. Hensen. 1996. The influence of soil characteristics on the toxicity of cadmium for *Folsomia candida*, *Eisenia fetida* and glutamate mineralisation. TNO rapport, in voorbereiding.
- VROM. 1988. Leidraad Bodemsanering. Staatsuitgeverij, Den Haag.
- VROM. 1988. Notitie 'Omgaan met risico's'. De risicobenadering in het milieubeleid. Bijlage bij het Nationaal Milieu Beleidsplan. Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21 137, nr. 5. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Den Haag.
- VROM. 1991. Notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Tweede Kamer, vergaderjaar 1990-1991, 21990. Ministerie van VROM, Den Haag.
- Waldock, M.J. 1994. Organometallic compounds in the aquatic environment. *In*: Calow, P. (ed.). Handbook of ecotoxicology. Volume 2. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp.106-129.
- Warmenhoven, J.P. 1989. De bijdrage van atmosferische depositie aan de verontreiniging van de Nederlandse bodem en het Nederlandse oppervlaktewater inclusief de territoriale wateren. TNO, Delft.
- Weber, J.B., J.A. Best & J.U. Gonese. 1993. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. *In*: Linn, D.M., T.H. Carski, M.L. Brusseau & F.H. Chang (eds.). Sorption and degradation of organic chemicals in soil. SSSA special publication no. 32. SSSA/ASA Inc., Madison WI, pp.153-196.
- Xue, H.B. & L. Sigg. 1993. Free cupric ion concentration and Cu(II)speciation in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 38:1200-1213.

Bijlage 1 Vóórkomen van contaminanten

B1.1 Belangrijkste bronnen van contaminanten in Nederland

Als aanvoerwegen van contaminanten kunnen globaal drie hoofdbronnen genoemd worden: atmosferische depositie, aanvoer via waterwegen en aanvoer via de landbouw. Met name uitstoot door industrie, verbrandingsinstallaties en verkeer dragen in belangrijke mate bij aan de diffuse verontreiniging via atmosferische depositie. Ten aanzien van de aanvoer via water zijn met name de grote rivieren Rijn en Maas verantwoordelijk voor een groot deel van de via deze weg aangevoerde contaminanten. Daarnaast vindt er op landbouwgronden directe aanvoer plaats via toediening van (dierlijke) mest, bestrijdingsmiddelen, sloot- en zuiveringsslib, compost etc.

B1.1.1 Organische microverontreinigingen

Enkele belangrijke groepen van organische micro-verontreinigingen in het milieu zijn:

- Gechloreerde koolwaterstoffen:
 - alifatische gechloreerde koolwaterstoffen (PER, TRI);
 - hexachloorcyclohexanen (HCH's, bijv. lindaan);
 - hexachloorbenzeen (HCB);
 - polychloor-dibenzodioxines en -dibenzofuranen (PCDD's en PCDF's);
 - polychloor-biphenylen (PCB's);
- Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's);
- Minerale oliën en oliebestanddelen.

Voor de laatste groep geldt dat zij meestal in geconcentreerde, lokale vorm als verontreiniging voorkomt en niet als diffuse verontreiniging. De overige componenten komen wel in meer of mindere mate voor als gevolg van diffuse verontreiniging. Voor zowel PCB's als PAK's geldt de aanvoer via atmosferische depositie als belangrijkste bron (Stoop en Rennen, 1991). Zij komen onder andere vrij bij (onvolledige) verbranding van afval. Daarnaast vindt lokaal ophoping plaats door toediening van zuiveringsslib en compost. Met name in de groep van de HCH's en

HCB bevinden zich enkele veel gebruikte pesticiden, insecticiden en fungiciden zoals lindaan en hexachloorbenzeen die gedurende geruime tijd in de landbouw gebruikt zijn. De aanvoer via Rijn en Maas is voor enkele organische micro-verontreinigingen de belangrijkste bron: de totale aanvoer van benzo(a)pyreen via Rijn en Maas bedraagt 6400 kg jr⁻¹ terwijl de totale aanvoer uit Nederlandse bronnen slechts 520 kg jr⁻¹ bedraagt (Langeweg, 1988). Door de strengere regelgeving is de aanvoer van organische microverontreinigingen via rivieren de laatste jaren sterk afgenomen: het gehalte aan 6 PAK's in uiterwaardsediment langs de Waal liep terug van 16.8 mg kg⁻¹ in 1958 tot 7.2 mg kg⁻¹ in 1981 (Japenga et al. 1990). Echter door hun hoge persistentie zal een groot deel van de in de bodem aanwezige organische microverbindingen pas op zeer lange termijn afgebroken worden.

Tabel B1.1 Gebruik van organische bestrijdingsmiddelen in de landbouw (CBS, 1995)

Gewas	gebruik		Gewas	gebruik	
	kg	kg·ha ⁻¹		kg	kg·ha ⁻¹
<i>Akkerbouwgewassen</i>			<i>Bloembollen en knollen</i>		
wintertarwe	496700	4.2	hyacinten	87600	99.4
pootaardappelen	522100	12.7	tulpen	162800	22.8
cons. aardappelen	142280	17.5	lelies	242800	89.1
	0		<i>Groenten onder glas</i>		
fabriksaardappelen	598400	9.2	tomaten	14000	9.3
suikerbieten	455900	3.8	komkommers	12300	14.3
snijmaïs	825800	3.8	<i>Bloemen onder glas</i>		
zaaiuien	171700	16.3	rozen	57000	63.8
<i>Vollegrondsgroenten</i>			anjers	7300	31.4
aardbeien	15700	8.9	chrysanten	25800	33.7
prei	35100	8.5	potplanten	11700	25.1
schorseneren	26900	16.2	<i>Champignons</i>		
spruitkool	23500	4.0	incl. ontsmetting	59700	529.6
winterpeen	23500	6.6	excl. ontsmetting	8497	75.2
<i>Pit- en Steenvruchten</i>					
appelen	525800	31.0			
peren	98900	18.3			
<i>Boomkwekerijgewassen</i>					
bos- en haagplantsoen	12600	6.2			
vruchtbomen	28400	22.6			
rozestruiken	4800	9.0			

In tabel B1.1 is het jaarlijks gebruik van organische (bestrijdings)middelen weergegeven: enerzijds het totaalgebruik in kg jr⁻¹ en anderzijds het gebruik per hectare in kg ha⁻¹ jr⁻¹. Hieruit blijkt dat in de akkerbouw de grootste hoeveelheid bestrijdingsmiddelen wordt gebruikt maar dat in de bollen- en bloementeelt de grootste hoeveelheden per hectare worden toegediend. In Nederland is de toepassing van grondontsmettingsmiddelen (o.a. dichloorpropeen) in

de akkerbouw verantwoordelijk voor de grote hoeveelheid bestrijdingsmiddelen die jaarlijks worden gebruikt. Daarnaast spelen ook de toepassingen van herbiciden (o.a. atrazine, dinoseb, TCA) en fungiciden een kwantitatief belangrijke rol.

B1.1.2 Zware metalen

Anders dan bij organische microverontreinigingen bevat de bodem van nature al zware metalen. Het gehalte kan variëren afhankelijk van het moedermateriaal waaruit de bodem is opgebouwd. In de meeste gevallen is de natuurlijke concentratie aan zware metalen echter veel lager dan de hoeveelheid die door antropogene activiteiten is opgebracht. De belangrijkste bronnen voor zware metalen zijn atmosferische depositie (met name afkomstig van industrie en verkeer), aanvoer via rivieren en directe aanvoer via landbouwkundige activiteiten (Kabata-Pendias, 1995). Hieronder zullen voor de belangrijkste metalen (Cd, Cu en Pb) de belangrijkste bronnen kort behandeld worden.

Cadmium

Naast aanvoer vanuit de landbouw draagt de atmosferische depositie bij aan de Cd-ophoping in de bodem (Lagas en Groot, 1996; van Drecht et al., 1996). Buiten 'probleem'-gebieden zoals de Kempen waar de atmosferische depositie afkomstig van de metallurgische industrie heeft geleid tot sterk verhoogde Cd gehalten in een gebied van 35.000 ha., is het Cd gehalte ook in de rest van Nederland verhoogd door atmosferische depositie en via bemesting. Schattingen van de totale gemiddelde Cd depositie (atmosferisch en landbouw) lopen uiteen van 0 tot 3 g ha⁻¹ jr⁻¹ in relatief licht belaste gebieden (o.a. de Veluwe) tot meer dan 9 g ha⁻¹ jr⁻¹ in zwaar belaste maïspercelen op zandgrond in Noord-Brabant en Overijssel (Breimer en Smilde, 1986, CCRX, 1985, Lagas en Groot, 1996; Van Drecht et al., 1996). De schatting van het aandeel van de atmosferische depositie ligt hierbij rond de 20% (Lagas en Groot, 1996). Naast atmosferische depositie speelt de aanvoer via rivierslib (Maas-, Rijn-, en Scheldesedimenten en uiterwaarden) een rol (Stoop en Rennen, 1991).

Koper

Voor koper geldt de toediening van dierlijke mest als belangrijkste aanvoerweg (Stoop en Rennen, 1993, Lagas en Groot, 1996). Daarnaast gelden vooral lokale atmosferische depositie (industrie, bovenleidingen van treinen en verbrandingsinstallaties) en aanvoer via rivierslib als belangrijke bronnen. In vergelijking met Cd en Pb is het aandeel van de diffuse verontreiniging

via de atmosfeer minder belangrijk t.o.v. directe lokale aanvoer via mest. De totale belasting varieert van minder dan $100 \text{ g ha}^{-1} \text{ jr}^{-1}$ in licht belaste gebieden tot meer dan $1000 \text{ g ha}^{-1} \text{ jr}^{-1}$ in zwaar belaste percelen (maïs op zandgronden). Het aandeel van de atmosferische depositie is hierbij geschat op slechts $30 \text{ g ha}^{-1} \text{ jr}^{-1}$ (Coppoolse et al. 1993). Door toepassing van koperhoudende fungiciden kunnen lokaal hoge Cu concentraties ontstaan met name in de fruitteelt (Stoop en Rennen, 1993).

Lood

Tot aan de invoer van loodvrije benzine in 1986 bedroeg het aandeel van het verkeer aan de totale lood-emissie naar de atmosfeer en de bodem nog meer dan 80%. Daarna is de totale uitstoot van Pb door het verkeer gedaald van 2600 ton in 1975 tot 160 ton in 1992 (Stoop en Rennen, 1990; CBS, 1995). Tegenwoordig gelden naast atmosferische depositie met name de toediening van dierlijke mest en kunstmest als belangrijkste bronnen (Hoogervorst, 1991). Looddepositie vanuit de atmosfeer varieert van $30 \text{ g ha}^{-1} \text{ jr}^{-1}$ in Noord-Nederland tot meer dan $200 \text{ g ha}^{-1} \text{ jr}^{-1}$ in delen van Limburg en Brabant en rondom de grote steden in de Randstad (Van Drecht et al., 1996). De loodbelasting van sedimenten in rivieren en uiterwaarden is voor een belangrijk deel afkomstig uit de grote rivieren: van de 1000 ton lood die in 1987 naar het oppervlaktewater gevoerd werd, was 600 ton afkomstig van Rijn, Maas en Schelde. Lokaal is ook de belasting met loodhagel afkomstig van de jacht een belangrijke bron van lood in de bodem (Van Eerdt en Stiggelhout, 1992)

Overige metalen

Ook voor de overige metalen (Zn, As, Cr, Ni) gelden als de belangrijkste bronnen van diffuse verontreiniging de toediening van (kunst)mest (Ni, Cr) of een combinatie van (kunst)mest en atmosferische depositie (Zn en As).

B1.2 Gehalten in bodem en sediment

B1.2.1 Organische microverontreinigingen

Door de grote verscheidenheid aan organische microverontreinigingen (OM) en de lage concentraties in combinatie met analytische detectieproblemen, is het voor veel verbindingen nog onmogelijk aan te geven wat 'achtergrondgehalten' als gevolg van diffuse aanvoer van OM zijn. Naast de lage concentraties speelt de omzetting van OM een rol: na toediening van een bepaalde verbinding wordt deze op kortere of langere termijn omgezet in andere verbindingen. Dit is o.a. afhankelijk van de soort verbinding, bodemtype, temperatuur en vochttoestand van de bodem (zie bijlage 2).

Bestrijdingsmiddelen

Door toediening in de landbouw zijn de concentraties van verschillende bestrijdingsmiddelen (m.n. organochloor-verbindingen) sterk gestegen. Via afbraak, vervluchtiging en afspoeling wordt een groot deel van de toegediende stoffen wel uit de bodem verwijderd, maar toch vindt er in veel gevallen een netto stijging plaats van de gehalten. Voor veel stoffen (atrazine, parathion, endosulfan en lindaan) geldt dat de streefwaarden op veel van de meetpunten die zijn opgenomen in de landelijke meetnetten (ruim) worden overschreden. Met name in bouwland en boomgaarden op zandgrond worden hoge gehalten aan o.a. dieldrin en lindaan gemeten (o.a. $77 \mu\text{g kg}^{-1}$ voor dieldrin en $235 \mu\text{g kg}^{-1}$ voor lindaan; Groot et al., 1996).

Gehalogeneerde koolwaterstoffen

Binnen deze klasse van stoffen (o.a. tetrachloormethaan, trichlooretheen, en 1,1,1-trichloorethaan) is nog weinig bekend op landelijk niveau. Als aanvoerweg geldt voornamelijk atmosferische depositie, waarvan 60 tot 90% uit het buitenland (Warmenhoven, 1989).

Gehalogeneerde aromatische koolwaterstoffen

Voor een deel van de stoffen in deze klasse ontbreken nog streefwaarden (o.a. voor dioxinen), maar ook hier geldt dat in een groot aantal monsters voor veel stoffen de gehalten boven de detectielimiet liggen (bepalingsgrens voor PCB's: $0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$). Gehalten aan dioxinen variëren van 1.8 tot $16.4 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$ terwijl deze in de buurt van verbrandingsinstallaties en champignonkwekerijen kunnen oplopen tot 252 resp. $1100 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$ grond (Van den Berg, 1994;

Jong, 1991; Matthijsen, 1991). Ook voor PCB's liggen de gemiddelde gehalten in bouw- en grasland (rond $0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$) al duidelijk hoger dan die in (relatief) onbelaste bosgebieden. Evenals bij veel zware metalen komen de hoogste concentraties voor in enkele zwaar belaste maïspancelen op zandgrond, waarbij reeds gehalten van meer dan $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ aangetroffen zijn (voor PCB-52). Ook in rivier- en meersedimenten worden relatief hoge concentraties PCB's aangetroffen: in Nederland wordt de ecotoxicologische norm voor PCB's in 90% van de Rijkswateren en in 50% van de niet-Rijkswateren overschreden (Stortelder, 1989).

PAK's

In het algemeen liggen de gehalten in klei- en veengronden hoger dan in zandgronden. Door de grote verscheidenheid aan stoffen is een concentratie range lastig te geven, gemeten waarden variëren van $6 \mu\text{g kg}^{-1}$ voor benzo[a]pyreen in zandgrond tot meer dan $170.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ voor fluorantheen in moestuinen op voormalige gasfabrieksterreinen. Voor de meest voorkomende PAK's variëren de concentraties van 40 tot $400 \mu\text{g kg}^{-1}$. In veel gevallen zijn de gevonden waarden hoger dan de streefwaarde voor de desbetreffende stof. Met name in de fruit-, bollen- en maïsteelt wordt de streefwaarde van verschillende stoffen zoals phenanthreen, fluorantheen en chryseen in bijna 100% van de bemonsterde percelen overschreden (Lagas en Groot, 1996).

Overige stoffen

Voor veel andere verbindingen (bijvoorbeeld benzeen, toluen, xyleen en fenolen) geldt dat ze nog onvoldoende systematisch worden gemeten of dat ze (nog) niet worden aangetroffen. Wel wordt een 'cocktail' van deze stoffen aangetroffen in de bodem en bermen langs snelwegen.

B1.2.2 Zware metalen

In tabel B1.2 zijn de gemiddelde concentraties aan zware metalen als functie van het bodemtype weergegeven. De ondergrens wordt hierbij steeds gevormd door de "natuurlijke" achtergrondwaarde. Deze ligt in de buurt van de concentratie zoals die per bodemtype (zand, klei) in de ondergrond bij een minimale antropogene belasting aangetroffen zou kunnen worden.

Uit een recent inventarisatieonderzoek uitgevoerd in landbouwgronden (Drecht et al., 1996) blijkt dat de huidige metaalgehalten (As, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, Cr, Ni) weinig verschillen vertonen tussen de bestudeerde landgebruikstypen (gras, bos, bouwland); een uitzondering op deze regel vormt koper met relatief hoge gehalten in gras- en bouwland op veen. In het algemeen zijn de gehalten sterk gecorreleerd aan het *bodemtype (grondsoort)* en, in mindere

mate, aan *humus- en lutumgehalte*. Gevonden metaalgehalten en depositie (zowel door bemesting als door atmosferische depositie) vertonen slechts voor enkele metalen een verband, o.a. Cu (bemesting en atmosferische depositie), Cd (atmosferische depositie) en Zn (bemesting).

Tabel B1.2 Gehalten aan zware metalen in de bodem als functie van bodemtype en landgebruik

	Metaal		
	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>
<i>achtergrondwaarden</i> ^{2,3,6}			
zand	< 0.05 - 0.74	3.1 - 43	1.3 - 1.9
klei	0.27 - 0.55	47 - 58	18 - 31
veen	1.0 - 1.8	67 - 105	5.2 - 29
<i>landbouwgronden</i> ^{2,3,6}			
zand	0.23 - 0.3	16.2 - 31	3.4 - 16
klei	0.39 - 0.5	28 - 30	17 - 35
veen	0.66 - 0.9	71 - 161	28 - 61
<i>rivier/meersedimenten</i>			
Schoon ^{1,4,7}	0.25	16	15
Uiterwaarden ⁵	6.4 - 14.9	173 - 336	104 - 185

¹: Schuiling (1974); ²: Van Driel en Smilde (1981); ³: Edelman (1983); ⁴: CCRX (1985); ⁵: Japenga et al. (1990); ⁶: van Toor en Van der Vleuten (1990); ⁷: Stoop en Rennen (1993)

B1.3 Evaluatie van de huidige normstelling

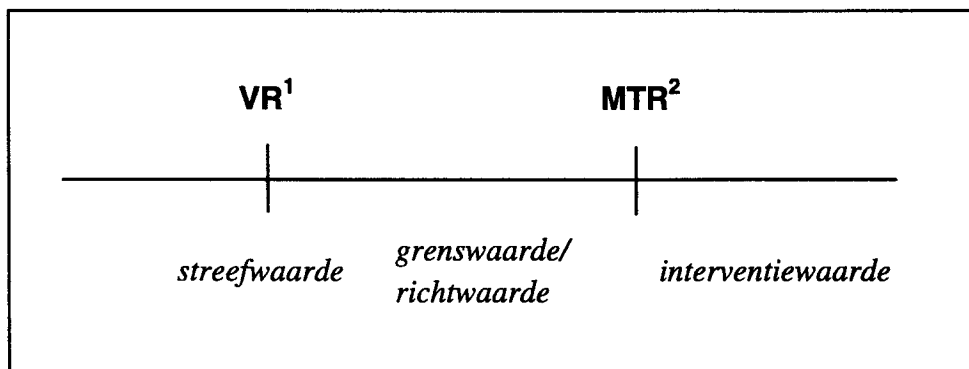
B1.3.1 Gehanteerde normeringssystemen

In 1983 zijn in Nederland de beoordelingscriteria voor zware metalen en organische microverontreinigingen van kracht geworden zoals beschreven in de Leidraad Bodembescherming (1988). Hierbij werd gebruikt gemaakt van een drietal waarden, de zgn. ABC-waarden. De A-waarde werd gezien als de 'natuurlijke' achtergrondwaarde. Gronden met gehalten beneden deze waarde werden als 'multifunctioneel' beschouwd. Bij overschrijding van de B-waarde is er sprake van verhoogd risico voor de volksgezondheid en/of milieu. Overschrijding van de B-waarde kan aanleiding geven tot het doen van nader onderzoek. De C-waarde geeft een situatie aan waarbij de multifunctionaliteit van de bodem aantoonbaar wordt aangetast. Risico's voor mens en dier zijn dan niet uitgesloten en veelal wordt tot saneringsonderzoek overgegaan.

Al snel na invoering van deze waarden werd duidelijk dat bodem-onafhankelijke waarden niet voldoen gezien de variabiliteit in de natuurlijke achtergrondgehalten die in de bodem voorkomen (met name voor zware metalen). Daarom is vanaf 1988 overgegaan tot de invoering van referentiewaarden (Leidraad Bodemsanering, 1988) en streefwaarden (VROM, 1991) waarbij de maximale hoeveelheid aan milieuvreemde stoffen waarbij de bodem nog aan het multifunctionaliteitscriterium voldoet, bepaald wordt aan de hand van bodemeigenschappen zoals klei- en organische stofgehalte (tabel B1.4, paragraaf B1.3.3). Ook voor de C-waarde worden nu bodemafhankelijke waarden gebruikt (Van den Berg en Roels, 1991). Naast deze grondgebonden milieunormen is er een (landbouw-)productiegebonden normeringssysteem ingevoerd: de LAC-sigitaalwaarden (LNV, 1991). Deze houden niet alleen rekening met het bodemtype maar ook met het landgebruik. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen grasland, akkerbouw (veevoeder), akkerbouw (consumptiegewassen) en sierteelt.

B1.3.2 Achtergrond van de normering: relatie met risicogrenzen

De huidige milieunormen zijn mede gebaseerd op onderzoek naar de effecten van contaminanten op het milieu en de volksgezondheid. In figuur B1.1 is de relatie tussen de verschillende normen en de verschillende risiconiveaus weergegeven.



Figuur B1.1 Relatie tussen risiconiveau en normen (RIVM, 1992b)

¹: Verwaarloosbaar Risico

²: Maximaal Toelaatbaar Risico (VROM, 1988)

De beide risiconiveaus zijn verder gerelateerd aan de effecten die optreden binnen een ecosysteem of op de mens bij een bepaalde belasting (tabel B1.3). Aangezien voor het merendeel van de zware metalen deze risicogrenzen *beneden* de huidige achtergrondwaarden in relatief onbelaste gebieden liggen, zijn de milieukwaliteitsdoelstellingen in dit geval bepaald aan de hand van deze achtergrondgehalten (Milbowa, 1991)

Tabel B1.3 Samenhang in en kwantificering van het normenstelsel

Norm	Ecosysteem	Mens	
		stoffen met drempelwaarde ¹	stoffen zonder drempelwaarde ²
Streefwaarde	1/100 MTR	1/100 MTR	1/100 MTR
MTR Niveau	95% bescherming	TDI ³	10 ⁻⁶ · jr ⁻¹
Interventiewaarde	50% bescherming	TDI	10 ⁻⁶ · jr ⁻¹

¹ stoffen waarbij onder een bepaald niveau geen effect optreedt

² met name genotoxische carcinogenen, 10⁻⁶ · jr⁻¹: dosis waarbij per 1 miljoen blootgestelde mensen 1 extra sterfgeval optreedt

³ TDI: Toxicologisch Toelaatbare Dagelijkse Inname.

Een overzicht van alle relevante streefwaarden en grenswaarden wordt gegeven in de Notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water (VROM, 1991). Hierin wordt o.a. onderscheid gemaakt tussen oppervlaktewater en grondwater en tussen bodem, sediment en recent gevormd sediment.

B1.3.3 Vaststelling van streefwaarden voor zware metalen en organische microverontreinigingen: vaste fase

Een van de eerste verbeteringen in het gehanteerde systeem van normen was de invoering van bodem-gerelateerde normen. Zo zijn voor zware metalen de gehanteerde streefwaarden afhankelijk van het lutum- (< 2 µm) en het organische stofgehalte (OS). In de tabellen B1.4 en B1.5 is voor de belangrijkste zware metalen en organische microverontreinigingen de berekeningswijze weergegeven.

Voor zware metalen is tevens per bodemtype de concentratierange voor de referentiewaarden bepaald. Voor zandgronden varieert het lutumgehalte tussen 0 en 8% en het OS gehalte tussen 0 en 22.5%. Voor kleigronden zijn deze waarden resp. 8 en 50% voor het lutumgehalte en 0 en 22.5% voor OS. Voor veengronden zijn dit 0 en 50% lutum en 22.5 en 50% OS.

Voor organische microverontreinigingen wordt deels een ander systeem gehanteerd voor het vaststellen van normen. Met uitzondering van enkele door schimmels geproduceerde organische micro-verontreinigingen kan het overgrote deel van de aanwezige OM beschouwd worden als milieuvreemde stoffen. De aanvankelijk gehanteerde normen namen dan ook de analytische detectiegrens als referentiewaarde.

Tabel B1.4 Berekeningswijze en concentratietraject voor de referentiewaarden van een aantal zware metalen en arseen (in mg kg⁻¹ droge stof)

Metaal	Berekening	Zand/dalgrond	Klei	Veen
Cd	$0.4 + 0.007*(L + 3H)$	0.4 - 0.93	0.46 - 1.22	0.87 - 1.80
Cr	$50 + 2L$	50 - 66	66 - 150	50 - 150
Cu	$15 + 0.6*(L + H)$	15 - 33	20 - 58	28 - 75
Hg	$0.2 + 0.0017*(2L + H)$	0.20 - 0.26	0.23 - 0.41	0.24 - 0.46
Ni	$10 + L$	10 - 18	18 - 60	10 - 60
Pb	$50 + L + H$	50 - 80	58 - 122	72 - 150
Zn	$50 + 1.5*(2L + H)$	50 - 108	74 - 234	84 - 275
As	$15 + 0.4*(L + H)$	15 - 27	18 - 44	24 - 55

L: lutumgehalte (%)

H: Organische Stof (%)

Tabel B1.5 Berekening streefwaarden uit het organisch stof gehalte (H, %) van de bodem (in mg kg⁻¹ droge stof)

Verbinding	Streefwaarde	Verbinding	Streefwaarde
α -HCH	$0.250 * H$	Naftaleen	$1.5 * H$
β -HCH	$0.100 * H$	Anthraceen	$5.0 * H$
γ -HCH	$0.005 * H$	Fenanthreen	$4.5 * H$
HCB	$0.250 * H$	Fluorantheen	$1.5 * H$
Heptachloor	$0.250 * H$	Benzo(a)anthraceen	$2.0 * H$
β -Heptachloorepoxide	$0.250 * H$	Chryseen	$2.0 * H$
Dieldrin	$0.050 * H$	Benzo(k)fluorantheen	$2.5 * H$
Endrin	$0.100 * H$	Benzo(a)pyreen	$2.5 * H$
Aldrin	$0.250 * H$	Benz(ghi)peryleen	$2.0 * H$
som DDT,DDE,DDD	$0.250 * H$	Indeno(123cd)pyreen	$2.5 * H$
α -Endosulfan	$0.250 * H$	PAK-totaal	$100 * H$
β -Endosulfan	$0.250 * H$.	.

Naast de milieukwaliteitsdoelstellingen bestaat er een systeem van produktkwaliteitsnormen die weer teruggerekend kunnen worden naar (landbouwkundige) bodemkwaliteitsnormen.

Uitgangspunt hierbij is niet de bescherming van het milieu (bodem, grondwater, ecosysteem) maar de bescherming van het dierlijk en plantaardig produkt. Hiervoor is het LAC-siginaalwaarde systeem opgezet dat uitgaat van maximaal toelaatbare concentraties in relatie tot de opname door gewassen en organismen. Uit de maximaal toelaatbare concentratie in een produkt kan, via een systeem van overdrachtsfactoren, de maximaal toelaatbare concentratie in de bodem berekend worden waarbij de produktkwaliteitsnorm geacht wordt niet te worden overschreden. Voor de meeste milieuvreemde en/of toxische stoffen wordt de overdrachtsfactor onder meer bepaald door het humusgehalte van de grond, de beworteling door het gewas en de afbraaksnelheid van de stof.

Voor zware metalen is in tabel B1.6 een overzicht gegeven van de LAC-sigitaalwaarden als functie van het bodemgebruik en bodemtype.

Tabel B1.6 LAC-sigitaalwaarden voor Cd, Cu, Pb en Zn als functie van landgebruik en bodemtype (in mg kg⁻¹ droge stof)

<i>Landgebruik</i>	<i>Bodemtype</i>							
	<i>zand</i>				<i>klei en veen</i>			
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
grasland	2.0	30-	150	200	3.0	30-	150	350
akkerbouwland	0.5	50	150	100	1.0	80	150	350
akkerbouw/tuinbouw	0.5	50	100	100	1.0	200	200	350
sierteelt in grond	5.0	50	500	100	10.0	200	800	350

bron: LAC-Sigitaalwaarden, (LNV 1991).

Voor plantaardige produkten kan de overdrachtsfactor relatief eenvoudig berekend worden uit:

$$F = \frac{P}{x}$$

F: overdrachtsfactor
P: gehalte in het gewas
x: gehalte in de grond

Voor veel organochloorverbindingen bedraagt de maximaal toelaatbare concentratie in het gewas 0.01 - 0.05 mg kg⁻¹ d.s. Uitgaande van een overdrachtsfactor van 0.1 ligt de bovengrens van organochloorverbindingen in de bodem rond de 0.1 tot 0.5 mg kg⁻¹ grond

Voor dierlijke produkten geldt dat een belangrijk deel van de organische microverontreinigingen in het vetweefsel wordt opgeslagen. De maximaal toelaatbare hoeveelheid wordt dan ook gecorrigeerd voor de hoeveelheid vetweefsel. Bij de berekening van de maximaal toelaatbare hoeveelheid in de bodem worden de overdrachtsfactoren bodem/plant en gewas/dierlijk eindprodukt gebruikt:

$$\text{LAC-sigitaalwaarde} = \frac{\text{MRL} * v}{g * f_2 + f_1 * f_2 * r}$$

MRL: Maximum Residu Level in eindprodukt (mg kg⁻¹ vet)
v: totale opname in voer en grond (kg⁻¹ d.s.)
g: totale grondopname (kg d.s.)
f₁: overdrachtsfactor grond/gewas
f₂: overdrachtsfactor gewas/dierlijk produkt
r: totale ruwvoer opname (kg d.s.)

In tabel B1.7 zijn voor een aantal organische microverontreinigingen de normen voor dierlijke producten, overdrachtsfactoren en LAC-sigitaalwaarden gegeven.

Tabel B1.7 Normen voor organochloorverbindingen in melk en afgeleide LAC-sigitaalwaarden voor gras- en maïs-percelen

Component	Norm voor melk (mg kg ⁻¹ vet)	Overdrachtsfactor voer/melkvet (f ₂)	Sigitaalwaarde	
			Gras (mg kg ⁻¹) (f ₁ = 0.1)	Maïs (mg kg ⁻¹) (f ₁ = 0.05)
Aldrin/Dieldrin	0.150	6	0.3	0.5
DDT totaal	1.000	5	2.5	4.0
Endrin	0.020	1	0.2	0.4
α-HCH	0.100	4	0.3	0.5
β-HCH	0.075	10	0.1	0.2
γ-HCH	0.200	1	2.5	4.0
Heptachloor	0.100	10	0.1	0.2
HCB	0.250	10	0.3	0.5
PCB 153	0.050	5	0.1	0.2
PCB 138	0.050	5	0.1	0.2
Dioxinen	6*10 ⁻⁶ TEQ	10	10 ⁻⁵ TEQ	10 ⁻⁵ TEQ

In het algemeen liggen de LAC-sigitaalwaarden voor zware metalen iets hoger dan de referentiewaarden. Voor organische verbindingen liggen de meeste LAC-sigitaalwaarden echter beduidend hoger dan de streefwaarden. Dit betekent dat zolang een perceel in gebruik is als landbouwgrond er een hogere concentratie in de bodem toelaatbaar wordt geacht dan wanneer het perceel uit gebruik genomen wordt en een natuurbestemming krijgt. In het kader van de realisatie van het natuurbeleidsplan wordt momenteel op grote schaal landbouwgrond omgezet in natuurgrond. Welke consequenties dit zal hebben voor de bodembeoordeling i.v.m. de overgang van de LAC-waarde naar de streefwaarde is nog onduidelijk.

B1.3.4 Vaststelling van streefwaarden voor zware metalen en organische microverontreinigingen: vloeistoffase

De verschillende normen voor zowel zware metalen als organische microverontreinigingen in de vloeistoffase zijn veel minder gerelateerd aan bodemeigenschappen. De streefwaarde is in principe gebaseerd op ecotoxicologische gegevens. Deze zijn voor meerdere zware metalen en organische verbindingen in aquatische milieus redelijk bekend, dit in tegenstelling tot ecotoxicologische gegevens voor de bodem. Om de functionele eigenschappen van een gebied te waarborgen wordt echter gebruik gemaakt van de LAC-sigitaalwaarden en de

drinkwaternormen. Met name de vertaling van toxiciteitsgegevens die bepaald zijn in aquatische milieus naar terrestrische milieus, is problematisch. Voor bodemsystemen zijn er nog geen aparte normen voor de maximaal toelaatbare concentratie in de bodemoplossing. Dit is gedeeltelijk een gevolg van het feit dat het lastig is om representatieve bodemvochtmonsters te verkrijgen en de concentratie in deze monsters vervolgens te relateren aan het functioneren van de in de bodem voorkomende organismen. Toch is gebleken dat de concentratie in de vloeistoffase in veel gevallen bepalend is voor de mate van toxiciteit: de totaalgehalten zijn vaak niet of nauwelijks te relateren aan opgetreden effecten omdat een (groot) deel van de toxische stof in een niet opneembare vorm aanwezig is. Het uiteindelijke streven is dan ook om de normen te baseren op de concentratie in de waterfase en die te relateren aan de concentratie in de vaste fase middels enkele belangrijke bodemparameters zoals pH, kleigehalte en organische stofgehalte.

B1.4 Gebieden met normoverschrijdende concentraties als gevolg van diffuse verontreiniging

Als gevolg van atmosferische depositie in combinatie met toediening vanuit de landbouw is de concentratie van verschillende contaminanten in bodems en sedimenten sterk toegenomen. In deze paragraaf zullen de meest in het oog lopende gebieden behandeld worden waar overschrijdingen van normen geconstateerd zijn.

B1.4.1 Normoverschrijdingen van organische microverontreinigingen in sedimenten en terrestrische bodems

Sedimenten

Met name PAK's en PCB's zijn verantwoordelijk voor een groot aandeel van de normoverschrijdingen. PCB's komen daarbij veelal voor in die sedimenten die direct beïnvloed worden door Rijn of Maas (RIVM, 1992b). De rijkswateren waar signaleringswaarden worden overschreden betreffen met name havens, grote sedimentatiebekkens (Ketelmeer) en scheepvaartkanalen. Voor organische microverontreinigingen in sedimenten is de verontreinigingsgraad weergegeven in tabel B1.8

Tabel B1.8 Mate van verontreiniging van aquatische sedimenten door organische microverontreinigingen

<i>klasse</i>	Rijkswateren (%)	Regionale wateren (%)
onder de grenswaarde ¹	16	15
onder de toetsingswaarde ²	25	38
onder de signaleringswaarde ³	32	30
boven de signaleringswaarde ⁴	27	17

(bron: RIVM, 1991)

¹ vrije verspreiding mogelijk

² vrije verspreiding onder bepaalde voorwaarden mogelijk

³ geen vrije verspreiding mogelijk

⁴ nader onderzoek noodzakelijk

Bodems

Zoals reeds in paragraaf B1.2.2 is gesteld is het vóórkomen van de meeste organische microverontreinigingen in principe al een 'norm'-overschrijding, aangezien het merendeel van deze verbindingen niet van nature in de bodem voorkomt. Uit twee recente inventarisaties met betrekking tot het vóórkomen van organische verbindingen in de bodem (Groot et al., 1996; Lagas en Groot, 1996) blijkt er een aantal gebieden te zijn waar de streefwaarden voor sommige verontreinigende stoffen veelvuldig overschreden worden. Voor een groot deel van de onderzochte gebieden worden PAK-gehalten boven de streefwaarden gevonden; met name fluorantheen, chryseen en benz(ghi)peryleen overschrijden zowel op zand- als kleigronden de streefwaarde in bijna 100% van alle monsters. Door de relatie tussen bodemtype en gehalte is het niet verwonderlijk dat met name in het *zuidelijk zeeleigebied* en het *westelijk weidegebied* veel overschrijdingen worden gevonden. Ook in fruitteeltgebieden in het rivierkleigebied worden duidelijk hogere gehalten aangetroffen. Voor PCB's geldt dat de streefwaarden slechts in enkele van de bemonsterde meetpunten overschreden worden. Bestrijdingsmiddelen zoals lindaan worden nog steeds selectief toegepast in de maïs-, bollen- en suikerbietenteelt. In grasland liggen de gevonden waarden dan ook vaak lager dan in bouwland, maar overschrijden desalniettemin in veel de gevallen de streefwaarden. Uitschieters worden aangetroffen op zandgronden, zowel op bouwland als op grasland.

B1.4.2 Normoverschrijdingen van zware metalen in sedimenten en terrestrische bodems

Sedimenten

In tabel B1.9 is een overzicht gegeven van de geldende normen voor zware metalen in sedimenten en de verdeling van een groot aantal monsters in een aantal kwaliteitsklassen. Hieruit blijkt dat voor Cd, Cu, Hg, Pb en Zn het merendeel van de geanalyseerde monsters boven de streefwaarden uitkomt.

Tabel B1.9 Mate van verontreiniging van aquatische sedimenten door zware metalen

metaal	Streef- waarde	B-norm	Inter- ventie waarde	Nationale wateren (%)				Regionale wateren (%)			
				categorie ¹				categorie			
	(mg kg ⁻¹ d.s.)			I	II	III	IV	I	II	III	IV
Cd	0.8	7.5	30	11	50	36	3	53	44	3	1
Cr	100	155	600	66	17	16	1	92	4	3	1
Cu	36	90	400	36	28	35	1	53	31	14	2
Hg	0.3	1.6	15	30	40	28	1	52	36	11	1
Pb	85	160	700	45	20	32	3	61	17	20	2
Zn	140	1000	2500	16	54	26	4	34	59	6	1
As	29	45	100	81	9	7	3	90	6	3	1

¹: I: beneden streefwaarde; II: tussen streefwaarde en B-norm; III: tussen B-norm en interventiewaarde; IV: hoger dan interventiewaarde
(bron: CBS, 1993)

Terrestrische bodems

In tabel B1.10 is een overzicht gegeven van de huidige belasting van de bodem met zware metalen (Lijzen en Ekelenkamp, 1995). Hieruit blijkt dat de gemeten concentraties voor het merendeel beneden de streefwaarde liggen. Tevens is aangegeven in welke gebieden de geconstateerde overschrijdingen aangetroffen werden.

De totaalgehalten van metalen blijven (met uitzondering van koper) veelal beneden de streefwaarden; alleen in bouw- en grasland op veen worden vaker dan gemiddeld overschrijdingen van de streefwaarden geconstateerd. Dit is niet alleen het gevolg van landgebruik (verhoogde toediening in het verleden: 'toemaakdekken') maar ook door de hoge buffercapaciteit (hoog organisch stofgehalte) waardoor de toevoer via atmosferische depositie werd 'opgevangen' in de bovengrond en er nauwelijks uitspoeling optreedt. Toch zijn er

gebieden waar de genormeerde gehalten (gemeten gehalte / streefwaarde) significant hoger zijn dan 0,5. In tabel B1.11 is dit weergegeven. In enkele gevallen zijn de gehalten per gebied ook duidelijk hoger dan gemiddeld.

Tabel B1.10 Mate van overschrijding van streefwaarde (landelijk) en gebieden waar gemiddelde waarden de streefwaarde overschrijden

Metaal	% oppervlak > streefwaarde	bos/natuur	landbouwgrond	grondwater
Cd	8.5 - 11	polders/uiterwaarden NB,L	boomgaarden NB,L	bos, bouwgrond, wegbermen
Hg	6.2 - 9.5	nee	gras op veen	nee
Pb	4.8 - 6.9	nee	gras/bouwland op veen	nee
Cu	12.5 - 16.1	polders,uiterwaarden	gras/bouwland op veen	wegbermen
Ni	4.2 - 9.7	Regio Rotterdam	nee	nee
Zn	8.5 - 11.6	nee	grasland op veen	bos, bouwgrond, wegbermen
As	3.8 - 6.5	nee	bollenstreek Goeree Overflakkee	nee
Cr	0.3 - 2.9	polders/uiterwaarden	polders uiterwaarden	bos, bouwgrond

Tabel B1.11 Gebieden met verhoogde metaalconcentraties in de bodem ($C_{met}/C_{streefv.} > 0.5$) als functie van het landgebruiks- en bodemtype

Metaal	Overschrijding	Waar
As	bouwland op klei	bollenstreek
Pb	gras op klei, gras op veen, bouwland op veen, bos op veen	veenkoloniën Groningen/Smilde, westelijk Veenweidegebied
Cu	gras op zand, klei, veen; bouwland op zand, klei, veen en dalgrond	westelijk Veenweidegebied, zand- en veengebied tussen Drenthe en Overijssel
Zn	gras op zand, klei, veen; bouwland op klei, löss, en veen	Ronde venen en Land van Gouda, Woerden, Oost-Zeeuws Vlaanderen, oostelijke Kempen
Cd	gras op klei, veen; bouwland op zand, klei, löss, en veen	oostelijke Kempen, Land van Montfoort, Zuid-Limburg
Hg	gras op veen, bouwland op zand	bollenstreek
Cr	gras op veen, bouwland op klei en löss, bos op löss en klei	-
Ni	gras op veen, bouwland op klei	Delfland, Schieland en Krimpenerwaard

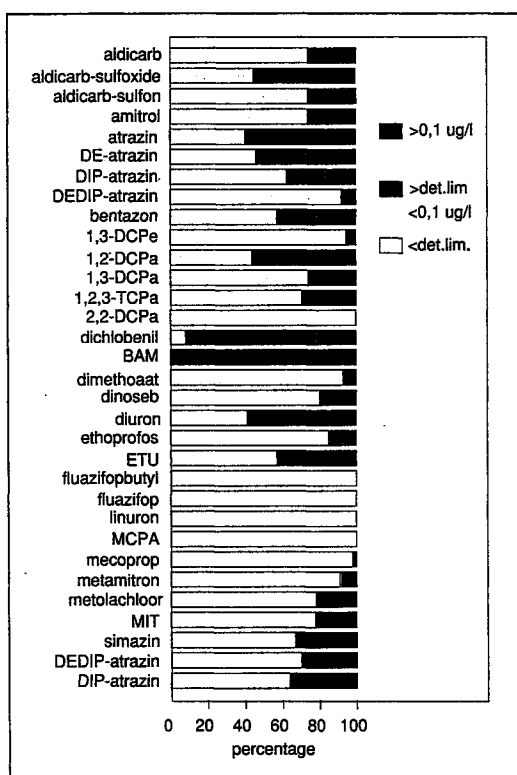
(bron: Van Drecht et al., 1996)

B1.4.3 Gehalten in grond- en oppervlaktewater

Voor het inschatten van directe ecotoxicologische risico's voor ecosystemen en risico's m.b.t. drinkwaterwinning is het van belang inzicht te hebben in het verloop van de concentraties van zware metalen in de bodem en het grondwater. Met name op het gebied van de gehalten in de bodemoplossing zijn nog weinig gegevens bekend. Dankzij het opzetten van nationale meetnetten is er de laatste jaren meer bekend geworden over de concentraties van contaminanten in het grondwater. Het diepe grondwater (> 5 m -m.v.) wordt bemonsterd in het kader van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Het ondiepe grondwater (0 tot 5 m -m.v.) wordt o.a. bemonsterd bij IBO's (Indicatieve Bodemonderzoeken) die in het kader van woningbouw op landbouwterrein worden uitgevoerd (Boumans en Wessels, 1992), het Meetprogramma Snelwegen (Groot en Van Swinderen, 1992) en het Meetprogramma Boskartering (Boumans en Beltman, 1991; Boumans en Fraters, 1993). Voor bestrijdingsmiddelen zijn de laatste jaren eveneens meetprogramma's opgezet: Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen (VBM) en het Meetprogramma Bestrijdingsmiddelen in het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (BMN).

Organische microverontreinigingen in grondwater

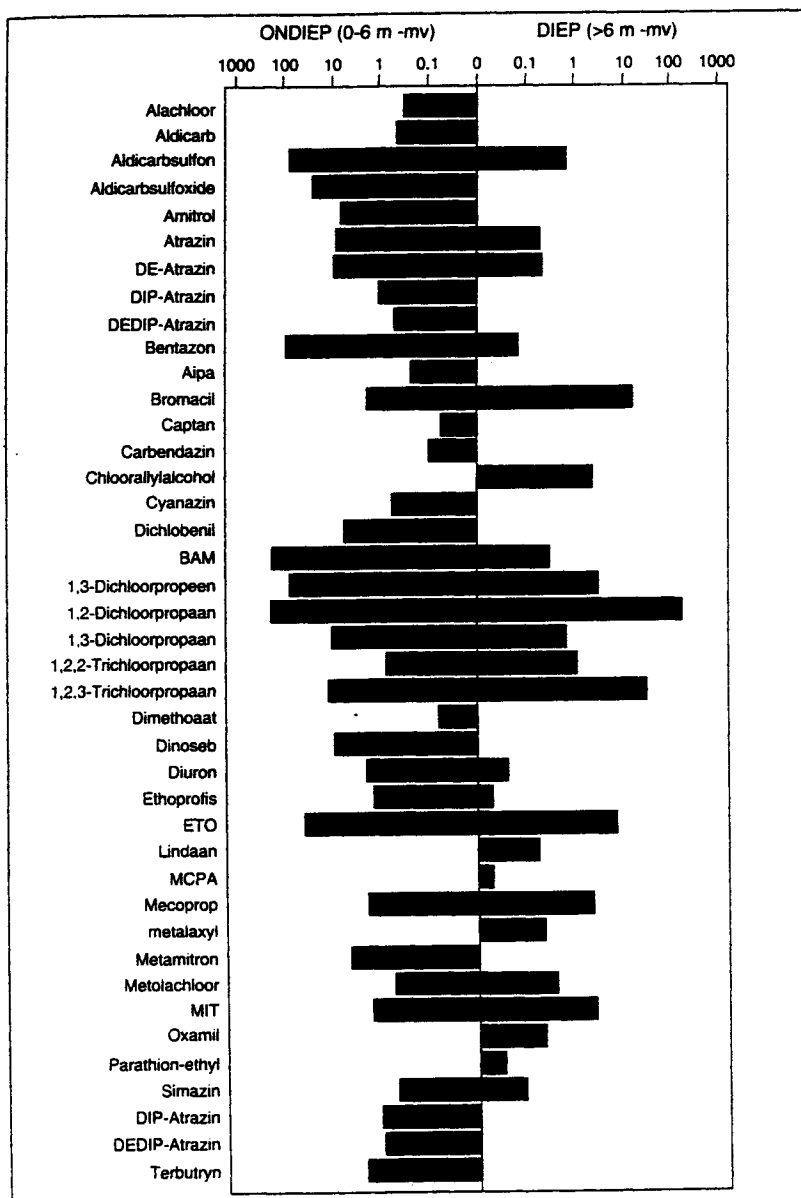
In figuur B1.2 zijn voor een aantal bestrijdingsmiddelen de overschrijding van de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ concentratiegrens weergegeven.



Figuur B1.2
Percentages waarnemingen
> 0.1 µg L⁻¹ en beneden de detectiegrens
van 32 residuen van bestrijdingsmiddelen
in grondwater van het Veldonderzoek
Bestrijdingsmiddelen
(RIVM, 1992b)

Het vóórkomen van deze middelen is sterk gekoppeld aan gebieden waar het middel wordt toegepast. De hoogste gehalten worden vaak gevonden in gebieden met intensieve land- en tuinbouw. Met name in de bloembollenteelt worden hoge doseringen gebruikt en worden dienovereenkomstig ook hoge concentraties bestrijdingsmiddelen in het grondwater gevonden (bijv. ETU en 1,2 dichloorpropaan).

In figuur B1.3 is de verhouding gegeven tussen de concentraties van een aantal bestrijdingsmiddelen in het ondiepe en diepe grondwater.

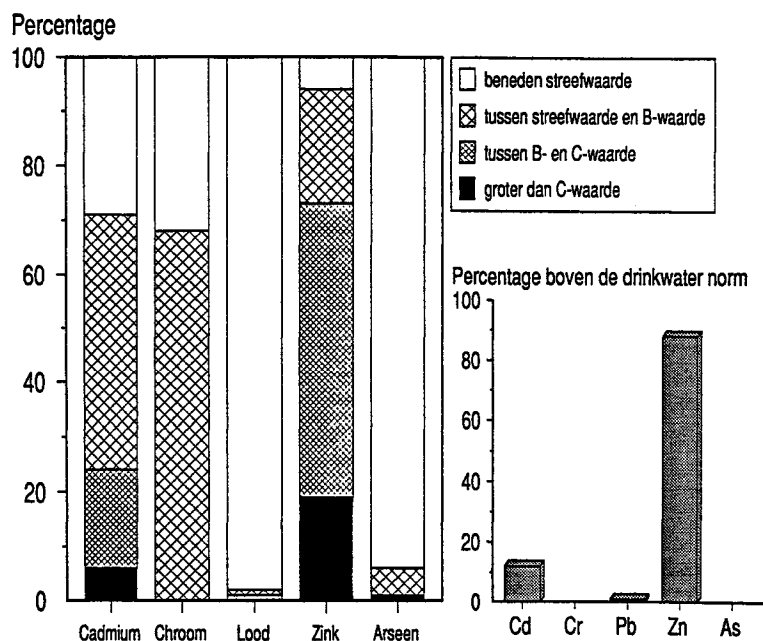


Figuur B1.3
Bestrijdingsmiddelen in diep en
ondiep grondwater
 (bron: RIVM, 1992a)

In het algemeen liggen de concentraties in het diepe grondwater nog onder de gemeten waarden in het ondiep grondwater. Echter, in 42 van de 59 monsters van een grootschalig onderzoek naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het diepe grondwater werden bestrijdingsmiddelen of omzettingsprodukten aangetoond; in 36 van deze monsters werd de drinkwaternorm overschreden (Lagas et al., 1991). In tegenstelling tot het ondiepe grondwater is er geen directe relatie tussen het gebruik van bestrijdingsmiddelen en het voorkomen ervan in het grondwater vanwege de onbekendheid van de grondwaterstroming. Een uitzondering hierop vormen de hoge concentraties aan bestrijdingsmiddelen (lindaan, endosulfan) die aangetroffen worden in het diepe grondwater onder zandgronden en die direct afkomstig lijken te zijn uit deze landbouwgronden. Uit de inventarisatie van de huidige bodembelasting door bestrijdingsmiddelen, blijkt dat deze veelvuldig voorkomen in concentraties die boven de streefwaarden liggen (Lijzen en Ekelenkamp, 1995), en bij voortduring van het huidig gebruik zal het percentage overschrijdingen in de toekomst verder stijgen.

Zware metalen in ondiep grondwater (0 - 5 m -m.v.)

In figuur B1.4 is de procentuele overschrijding van de verschillende grondwaterkwaliteitsnormen onder bosgrond weergegeven voor de metalen Cd, Cr, Pb, Zn, en voor As. Hieruit blijkt dat met name voor Cd en Zn de toetsingswaarde veelvuldig wordt overschreden.

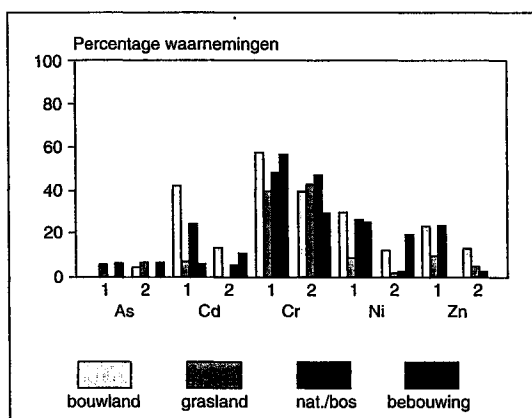


Figuur B1.4 Procentuele overschrijding van de toetsingswaarde voor het grondwater (bron: Boumans en Fraters, 1993)

De overschrijding van de grondwaternorm voor zowel Cd als Zn komt met name voor in de zandgronden in de grensstreek van Noord-Brabant en België; in deze gebieden wordt zelfs regelmatig de interventiewaarde overschreden (Boumans en Fraters, 1993). Ook in andere zandgebieden worden verhoogde concentraties gevonden (oostelijk Gelderland, noordoostelijk Nederland; Mulder et al., 1991; van der Schuit, 1988). De normoverschrijding van Cr daarentegen is niet regiogebonden; de gevonden concentraties in landbouwgronden zijn hoger dan in bosgebieden. Voor Cu en Pb werden in bosgebieden niet of nauwelijks verhoogde concentraties aangetroffen. In landbouwgebieden ligt de gemiddelde Pb-concentratie beneden de streefwaarde van $15 \mu\text{g L}^{-1}$, alhoewel de 95%-percentielen wel boven deze grens uitkomen. Voor Cu worden wel overschrijdingen van de streefwaarde gevonden, met name in wegbermen. De 95%-percentielen reiken zelfs tot voorbij de B-norm. Uit een onderzoek in de provincie Utrecht bleek dat in zowel zand-, veen- als kleigronden verhoogde concentraties aan Cu aanwezig waren in de bovenste meter van het grondwater ($40 - 86 \mu\text{g L}^{-1}$; RIVM, 1992b).

Zware metalen in diep grondwater (5 - 30 m -m.v.)

In figuur B1.5 is een overzicht gegeven van de overschrijding van de streefwaarden voor verschillende metalen in zandgronden als functie van landgebruik en monsterdiepte (niveau 1: 5 tot 15 m -m.v.; niveau 2: 15 tot 30 m -m.v.). Hieruit blijkt dat met name voor Cr, Ni, Cd, en Zn verhoogde concentraties worden aangetroffen.



Figuur B1.5 Percentage waarnemingen dat de streefwaarde overschrijdt als functie van landgebruik en monsterdiepte

In klei- en veengronden is het aantal overschrijdingen van de streefwaarde veel geringer. Voor de elementen Cd, Zn, Ni, Cu, en Pb wordt slechts in 1 tot 3 (van 82) meetpunten de streefwaarde licht overschreden. Voor As en Cr worden wel op grotere schaal overschrijdingen geconstateerd: 13 en 8% voor As (streefwaarde $10 \mu\text{g L}^{-1}$) op niveau 1 en 2; 36 en 21% van de waarnemingen van Cr (streefwaarde $1 \mu\text{g L}^{-1}$) op niveau 1 en 2.

B1.5 Ontwikkeling bodemkwaliteit in de nabije toekomst

De ontwikkeling van de concentraties in bodemvocht, grond- en poriewater is afhankelijk van:

- ontwikkeling in het totaalgehalte;
- verandering van chemische condities (die het gedrag in oplossing bepalen) bij veranderend landgebruik.

In deze paragraaf wordt met name op het eerste punt ingegaan, punt twee zal in de bijlagen 2 en 3 uitvoering worden toegelicht.

B1.5.1 Organische microverontreinigingen

Bij de behandeling van de verwachte gehalten aan organische microverontreinigingen is een indeling gemaakt in een aantal klassen volgens Lijzen en Ekelenkamp (1995):

Bestrijdingsmiddelen

Voor de meest gebruikte stoffen atrazine, endosulfan, lindaan, parathion en hexachloorbenzeen (de laatste twee zijn inmiddels verboden, maar nog in de bodem aanwezig) zullen de concentraties boven de streefwaarde in het grondwater blijven door de continue aanvoer (atrazine, lindaan) of door de hoge persistentie (endosulfan, parathion, en hexachloorbenzeen).

Gehalogeneerde (aromatische) koolwaterstoffen en overige verbindingen (PAK's, benzeen)

Voor deze stoffen geldt in het algemeen dat er nog weinig gegevens bekend zijn over het vóórkomen of de ontwikkeling van de concentratie in de toekomst om goede schattingen te kunnen maken van te verwachten problemen. Uit de huidige metingen blijkt alleen dat voor enkele van deze stoffen de concentraties in het grondwater boven de streefwaarden uitkomen.

Voor een groot aantal bestrijdingsmiddelen wordt gestreefd naar een reductie van de emissie van 50% (MJP-G, 1991). Dit geldt met name voor de directe toevoer terwijl voor een aantal gehalogeneerde koolwaterstoffen met name de immissie via de atmosfeer beperkt zal worden (Schwartz, 1992).

B1.5.2 Zware metalen

Een aanzet tot de inschatting van de bodemkwaliteit is gegeven door Lijzen en Ekelenkamp (1995) op basis van de verwachte veranderingen in de aanvoer van zware metalen naar de bodem. Hieruit blijkt dat voor een aantal metalen de gehalten in de bodem zullen stijgen waardoor op termijn het gemiddeld gehalte boven de streefwaarde zal uitkomen. In tabel B1.12 is een overzicht gegeven voor de onderzocht metalen.

Aangezien voor een groot aantal metalen de belangrijkste bronnen bestaan uit atmosferische depositie en aanvoer vanuit de landbouw, moet een reductie van de immissie vooral gezocht worden in de vermindering van de uitstoot door industrie en verkeer en vermindering via de toediening in de vorm van (dierlijke en kunst-)mest. Voor de metalen Cd en Pb kan alleen de continue bijdrage door atmosferische depositie al voor een overschrijding van de streefwaarde zorgen terwijl voor Cu en Zn dit meer gerelateerd is aan de aanvoer via de landbouw (Bakker en Van den Hout, 1993; Bakker et al., 1994).

Tabel B1.12 Huidige en verwachte toekomstige overschrijding van streefwaarde voor bodemkwaliteit voor landbouw en natuurgebied (totaalgehalten)

metaal	Bos/Natuur		Landbouw	
	<i>heden</i>	<i>toekomst</i>	<i>heden</i>	<i>toekomst</i>
Cd	-	+	-	+
Hg	-	?	-	?
Pb	-	+	-	+
Cu	-	-	+	+
Ni	-	?	-	?
Zn	-	-	-	+
As	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-/+

(bron: Lijzen en Ekelenkamp, 1995)

Uit de voorgenomen maatregelen om immissie naar de bodem te verminderen blijkt dat voor een aantal metalen (Cd, Pb, Cu, en in mindere mate Zn) de reductiepercentages te klein zijn om

overschrijding van de huidige normen in landbouwgebieden te voorkomen (Lijzen en Ekelenkamp, 1995).

B1.5.3 Conclusies met betrekking tot de ontwikkeling van de bodemkwaliteit

De voorafgaande paragrafen laten duidelijk zien, dat voor bepaalde stoffen en gebieden geldt dat de totale hoeveelheden in de compartimenten bodem, sediment en water zullen stijgen. Dit betreft met name de metalen Cd, Cu, Pb en Zn alsmede PAK's in landbouwgebieden. Voor een groot aantal organische verontreinigingen bestaat nog geen goed overzicht. De bestaande metingen geven aan dat het merendeel van deze stoffen al in het grondwater voorkomt, maar over de ontwikkeling in bodem- en grondwater in de toekomst bestaat nog onduidelijkheid. Wel bestaat voor het merendeel van de stoffen een redelijk tot goed overzicht van de belangrijkste bronnen (zie ook tabel B1.13) waardoor het mogelijk is om via brongerichte emissiereducties een beperking te bewerkstelligen van de aanvoer van deze stoffen naar het milieu.

Tabel B1.13 Bijdrage stofstromen aan de bodembelasting

stof	stofstroom (samen > 80% van totaal)
Cd	1. toediening 2. depositie
Pb	1. toediening 2. depositie
Cu	1. toediening
Zn	1. corrosie/uitloging 2. toediening
bestrijdingsmiddelen	1. toediening
TCE	1. depositie
Chloorfenolen	1. depositie
PAK	1. depositie 2. corrosie/uitloging

(Bron: Lijzen en Ekelenkamp, 1995)

Bijlage 2 Bodemprocessen en bodemparameters

B2.1 Totaalgehalte vs gehalte in oplossing

Voor een groot aantal verbindingen geldt dat de concentratie in oplossing niet rechtstreeks gecorreleerd is met het totaalgehalte; in veel gevallen zijn het een of meerdere bodemparameters die bepalen welk deel van een stof in de vloeistoffase voorkomt. Het belang van de vloeistoffase is evident: zowel plantopname als opname door organismen gaat in de meeste gevallen via de vloeistoffase. Ook de uitspoeling van stoffen naar de ondergrond c.q. grondwater is gerelateerd aan het voorkomen van een stof in de vloeistoffase. In dit hoofdstuk zullen de belangrijkste parameters en processen behandeld worden die in hoofdlijnen het gedrag van stoffen bepalen.

B2.2 Organische microverontreinigingen

B2.2.1 Oplosbaarheid van organische microverontreinigingen in water

Voor de meeste organische verbindingen is de oplosbaarheid in water gerelateerd aan de mate van polariteit van de verbinding. Stoffen met een hoog gehalte aan apolaire ketens hebben in het algemeen een lagere oplosbaarheid in water in vergelijking met polaire stoffen. Een maat om de wateroplosbaarheid van verschillende stoffen met elkaar te vergelijken, is gebruik te maken van hun partitie tussen water en een organisch oplosmiddel. Veel gebruikte parameters zijn de partitie met octanol (K_{ow}) en hexaan (K_{HW}):

$$K_{iw} = C_i / C_w \quad \text{in } [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] / [\text{mol} \cdot \text{L water}^{-1}]$$

C: concentratie
i: organisch oplosmiddel
w: water

De maximale oplosbaarheid in water (C_w^{sat}) is vaak gekoppeld aan de K_{OW} zoals te zien is in tabel B2.1. Voor een aantal stoffen werd een lineaire vergelijking gevonden tussen de maximale oplosbaarheid in water (C_w^{sat}) en de K_{OW} :

$$\log K_{OW} = -a \cdot \log C_w^{sat} + b$$

De waarde voor 'a' ligt voor een veelheid van stoffen tussen 0.7 en 1.1, die van 'b' tussen -0.2 en +1.2 (Schwarzenbach et al., 1993).

Tabel B2.1 n-Octanol-water en n-hexaan-water partitie coëfficiënten bij 25°C en maximale wateroplosbaarheid voor enkele organische stoffen

stof	K_{OW}	K_{HW}	C_w^{sat}
n-hexaan	13000	52000	$1.5 \cdot 10^{-4}$
naftaleen	2300	2400	$8.7 \cdot 10^{-4}$
chlorobenzeen	830	810	$4.5 \cdot 10^{-3}$
tolueen	490	560	$5.6 \cdot 10^{-3}$
benzeen	130	170	$2.3 \cdot 10^{-2}$
nitrobenzeen	68	29	$1.7 \cdot 10^{-2}$
l-hexanol	34	2.8	$1.3 \cdot 10^{-1}$
benzaldehyde	30	13	$3.1 \cdot 10^{-2}$
phenol	28	0.1	$8.9 \cdot 10^{-1}$
aniline	7.9	0.8	$3.9 \cdot 10^{-1}$

(bron: Schwarzenbach et al., 1993)

Belangrijke parameters die de oplosbaarheid van een stof in water beïnvloeden zijn onder meer zoutgehalte en temperatuur. In het algemeen geldt dat een verhoging van het zoutgehalte leidt tot een verlaagde oplosbaarheid zoals blijkt uit de vergelijking:

$$\log \frac{C_w^{sat}}{C_{w,salt}^{sat}} = K^s \cdot [salt]$$

$C_{w,salt}^{sat}$: oplosbaarheid in zout water
 K^s : Setschenow of salting constant
[salt]: zoutconcentratie

Voor de meeste organische componenten ligt de waarde van K^s tussen 0.1 en 0.4. Dit betekent dat de oplosbaarheid van de meeste organische microverontreinigingen daalt met 10-50% in geval van een zoutconcentratie-stijging van die van zoetwater naar die van zeewater ($[\text{salt}]_{\text{sea}} \approx 0.5\text{M}$).

Het effect van de temperatuur is niet eenduidig en kan verhogend of verlagend werken, afhankelijk van de ΔH van een stof:

$$\log C_w^{\text{sat}} = -\frac{\Delta H_s^{\text{e}}}{2.303 \cdot R \cdot T} + K$$

Tot nu toe zijn de genoemde effecten van toepassing geweest op niet-ionogene stoffen. In het geval van stoffen met (ionische) reactieve groepen is ook de pH van invloed op de oplosbaarheid. Voor de meeste verbindingen geldt dat de oplosbaarheid in water van een stof in de basische vorm (A^-) hoger is dan die in de zure vorm (HA):

$$C_{w,\text{tot}}^{\text{sat}} = C_w^{\text{sat}} \cdot \frac{[\text{HA}]}{\alpha_a}$$

waarbij α de dissociatiegraad van de zuurgroep aangeeft, met

$$\alpha_a = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

Bij een verlaging van de dissociatiegraad α bij een daling in de pH zal in het algemeen de oplosbaarheid dalen doordat de adsorptie aan de vaste fase sterk toeneemt. Uit werk van Jafvert et al. (1990) bleek dat de K_{OW} voor een aantal stoffen (o.a. PCP, DDA, DNOC) steeg met een factor 1000 bij verlaging van de pH van 8 naar 4. pH-veranderingen zoals die kunnen optreden bij landgebruiksveranderingen (in het traject pH 4 - 7, Römken en de Vries, 1995) kunnen dus een grote invloed hebben op de oplosbaarheid/beschikbaarheid van dit soort meer polaire organische verontreinigingen.

B2.2.2 Sorptie van organische microverontreinigingen

Het belangrijkste mechanisme waardoor organische microverontreinigingen uit de waterige oplossing verwijderd worden is sorptie aan of in de vaste fase. Hierbij kan onderscheid gemaakt worden tussen *adsorptie aan* de vaste fase en *absorptie in* de vaste fase. In het algemeen verlagen sorptie-processen de beschikbaarheid van veel organische microverontreinigingen voor organismen (Scow en Johnson, 1997). Ook kan in sommige gevallen de (chemische) afbraak onder invloed van licht verminderd worden door het binnendringen van de stof in de vaste fase. Bij sorptie kunnen een viertal mechanismen worden onderscheiden:

- penetratie van de vaste fase;
- verdringing van H₂O moleculen aan het adsorberende oppervlak;
- coulombse aantrekking door lading;
- binding aan de vaste fase door liganduitwisseling.

Processen 1 en 2 komen met name voor bij apolaire, niet-ionogene stoffen die geen ladingsafhankelijke binding aan kunnen gaan. Voor de meeste stoffen is organische stof het belangrijkste bindingsmedium in de bodem en sedimenten. Dit is een gevolg van het feit dat organische stof zowel apolaire, hydrofobe 'regio's' heeft (waar met name zeer hydrofobe stoffen via absorptie kunnen binden) alsook reactieve groepen waar polaire, ionogene stoffen kunnen binden. Voor deze laatste categorie van stoffen komen als adsorberend medium ook kleimineralen, Fe-, en Al-(hydr)oxiden in aanmerking.

B2.2.2.1 Sorptie van apolaire, niet-ionogene stoffen

Voor het beschrijven van sorptieprocessen wordt veel gebruikt gemaakt van de distributie tussen vaste fase en vloeistoffase (naar analogie van de K_{ow}):

$$C_s = K \cdot C_w^n$$

- C_s : Concentratie in de vaste fase ($\mu\text{g kg ds}^{-1}$)
 K : Sorptie parameter (in L kg^{-1})
 C_w : Concentratie in de waterfase (in $\mu\text{g L}^{-1}$)
 n : Affiniteitsparameter

Voor veel organische stoffen wordt voor n een waarde van 1 gevonden hetgeen duidt op een lineaire adsorptie-isotherm. De distributie tussen vaste en vloeibare fase wordt dan gekarakteriseerd door de partitie-coëfficiënt K_d :

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Vanwege het feit dat een groot deel van de organische microverontreinigingen met name aan organische stof binden wordt vaak een goed verband gevonden tussen de K_d en het organische stofgehalte in de bodem:

$$K_d = \frac{C_{OM} \cdot f_{OM}}{C_w}$$

waarbij C_{OM}/C_w gedefinieerd wordt als K_{OM} en dus geldt dat:

$$K_{OM} = \frac{K_d}{f_{OM}}$$

Uit experimenteel werk is gebleken dat er een goed verband bestaat tussen C_w^{sat} , K_{OM} en K_{OW} :

$$\log K_{OM} = -a \cdot \log(C_w^{sat}) + b$$

$$\log K_{OM} = c \cdot \log K_{OW} + d$$

Evenals bij de wateroplosbaarheid zijn ook bij adsorptie effecten van zoutsterkte bekend. Bij een toename van het zoutniveau in oplossing treedt er een stijging van de vastlegging aan organische stof op:

$$\log K^{salt} = \log K_{OM} + a \cdot K^S \cdot [\text{salt}]$$

Een belangrijke factor die de concentratie van organische microverontreinigingen in waterige oplossing kan verhogen is de aanwezigheid van colloïden (o.a. DOC) in de bodemoplossing en het poriewater. In de bodem worden colloïden gedefinieerd als die deeltjes (anorganisch of organisch) die klein genoeg zijn om in de waterfase te blijven en door het profiel te worden getransporteerd, maar toch groot genoeg zijn om als sorbens te dienen voor allerlei slecht in water oplosbare verbindingen. Dit kunnen Fe, Al en Si-verbindingen zijn die in combinatie met organische stof kunnen voorkomen. Door de binding van organische microverontreinigingen aan deze colloïden kan de totale 'oplosbaarheid' stijgen. Deze concentratie wordt ook wel de 'schijnbare' oplosbaarheid genoemd aangezien de echte oplosbaarheid in water niet verandert. De totale oplosbaarheid kan in dit geval goed verklaard worden door de aanwezigheid van organische colloïden in oplossing:

$$C_T = C_w^{\text{sat}} + K_c \cdot C_w^{\text{sat}} \cdot r_{cw}$$

C_T : Totale oplosbaarheid (mol L⁻¹)

K_c : Affiniteitsfactor van DDT voor colloïden (L kg⁻¹)

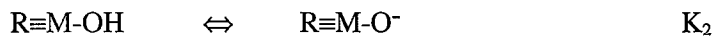
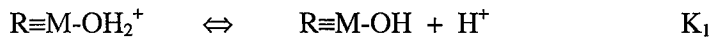
r_{cw} : Concentratie van colloïden (mol L⁻¹)

Ook recente veldmetingen geven aan dat de oplosbaarheid van PAK's, HCH's en atrazine door de aanwezigheid van DOC verhoogd wordt (Raber en Kögel-Knabner, 1995; Kalbitz et al., 1995; Graber et al., 1995). Behalve door bodemcolloïden kan de oplosbaarheid van organische microverontreinigingen verhoogd worden door de aanwezigheid van surfactanten of oppervlakte-actieve stoffen, zoals schoonmaakmiddelen. Dit zijn organische verbindingen met een sterk polair deel en een apolaire 'staart'. Door het samengaan van meerdere van deze surfactanten kunnen zgn. 'micellen' ontstaan: bolletjes met een polaire buitenkant en een apolaire binnenkant. Met name in het centrum van deze micellen kunnen hydrofobe apolaire verbindingen opgeslagen worden. Momenteel is er veel belangstelling voor door bacteriën geproduceerde surfactanten die de oplosbaarheid van (apolaire) organische verontreinigingen verhogen.

B2.2.2.2 Sorptie van polaire, ionogene stoffen

Wanneer organische microverontreinigingen beschikken over (ionische) reactieve groepen dan komen zowel niet-ionogene als ionogene sorptiemechanismen aan de orde. Door de aanwezigheid van reactieve groepen (bijv. R-COO⁻, R-NH₃⁺, R-SO₃⁻) vindt er een coulombse aantrekking plaats met eveneens geladen oppervlakken in de bodem, zoals Fe-, Al- (hydr)-oxiden, kleimine-

ralen en organische stof. Deze hebben een groot aantal 'surface sites' die zowel positief als negatief geladen kunnen zijn:



De waarden van K_1 en K_2 bepalen wat de uiteindelijke netto lading van het oppervlak zal zijn. Voor Fe- en Al-oxiden ligt het punt waarbij er geen netto oppervlaktelading is (Point of Zero Charge, PZC, ook wel te berekenen volgens $0.5 \cdot \{\log K_1 + \log K_2\}$) tussen pH 6.5 en 8 (Sparks, 1995). Beneden deze pH zijn deze mineraaloppervlakken dus positief geladen, erboven negatief. Voor de meeste kleimineralen ligt dit punt bij een veel lagere pH (pH 2.5 voor montmorilloniet; 4.6 voor kaolinit) waardoor deze mineralen zelfs onder sterk zure omstandigheden nog negatief geladen zijn. Of adsorptie van ionogene organische verbindingen dus optreedt is (onder meer) afhankelijk van de dissociatieconstante van de reactieve groep op de organische component en de pH van de omgeving. In tabel B2.2 zijn voor een aantal organische verbindingen de waarden voor de zuurconstante pK_a gegeven.

Tabel B2.2 pK_a waarden van enkele organische zuren

Component	pK_a
2,4,6-trinitrophenol	0.38
trichloorazijnzuur	0.70
chloorazijnzuur	2.85
azijnzuur	4.75
pentachloorphenol	4.75
2.4.6-trichloorphenol	6.13
2-nitrophenol	7.17
4-chloorphenol	9.18
β -naphthol	9.51
phenol	9.82
methyl mercaptaan	10.70
aliphatische alcoholen	>14.0

(bron: Lide, 1994)

De adsorptie van organische ionogene verbindingen wordt echter wel beïnvloed door de eventuele aanwezigheid en lengte van een apolair deel. Hoe langer het apolaire deel van een verbinding is des te hoger is de affiniteit van het polaire deel voor geladen oppervlakken.

Door het sterk hydrofobe karakter van een deel van de organische verbindingen wordt absorptie niet uitsluitend gecontroleerd door coulombse aantrekking. Bij een bepaalde concentratie van de organische verbinding treedt micelvorming op aan het oppervlak van mineralen waarbij een deel van het adsorberend oppervlak geblokkeerd wordt voor verdere adsorptie. Door alleen metingen te verrichten aan de concentratie in de vloeistof en in de vaste fase is het niet mogelijk onderscheid te maken tussen adsorptie processen en micelvorming.

B2.2.3 Afbraak van organische microverontreinigingen

Bij de afbraak van organische microverontreinigingen kunnen een viertal reactiemechanismen worden onderscheiden:

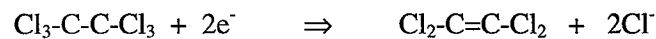
chemisch, zonder oxidatie/reductie-reacties

Een aantal belangrijke reactiemechanismen bij chemische afbraakprocessen is:

- nucleofiele substitutie; hierbij worden atomen (Cl, Br, F) vervangen door H;
- β -eliminatie, ook wel dehydrohalogenisatie genoemd; hierbij worden atomen (Cl, Br, F) uit een verbinding gehaald waarbij een dubbele binding tussen twee koolstofatomen ontstaat;
- ester-hydrolyse.

reductie/oxydatie-reacties

Een belangrijk proces waarbij halogeenatomen verwijderd worden uit organische microverontreinigingen is de reductieve dehalogenering. Als voorbeeld kan de omzetting van DDT in DDD genoemd worden waarbij 1 Cl-atoom vervangen wordt door een H-atoom. Een ander type reductiereactie is de dihalogeen-eliminatie waarbij 2 halogeen-atomen verwijderd worden en een dubbele binding ontstaat, zoals de omzetting van hexachloorethaan in tetrachlooretheen:



In tabel B2.3 is voor een aantal organische verontreinigingen de redox-gestuurde omzetting weergegeven.

Tabel B2.3 Omzetting van organische stoffen als gevolg van reductieprocessen

Geoxydeerde comp.	Reactie	Gereducerde comp.	E_{H}^0
$\text{Cl}_3\text{-C-C-Cl}_3$	$+ 2e^- \Rightarrow$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2 + 2\text{Cl}^-$	1.13
CCl_4	$+ \text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow$	$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$	0.67
CHCl_3	$+ \text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	0.56
CBr_4	$+ \text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow$	$\text{CHBr}_3 + \text{Br}^-$	0.83
CHBr_3	$+ \text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow$	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{Br}^-$	0.61
R-S-S-R	$+ 2\text{H}^+ + 2e^- \Rightarrow$	2 R-SH	-0.39

(bron: Schwarzenbach et al., 1993)

Bij de oxidatie van organische verbindingen spelen vooral Fe-, en Mn-oxiden een belangrijke rol. Bij de oxydatie van fenolen vindt electronovergang plaats van het Fe-atoom (in het mineraal) naar de geadsorbeerde organische component. Hierdoor vindt reductie van het Fe^{III}, of Mn^{III} naar tweewaardige ionen plaats, die vervolgens desorberen. De oxidatiesnelheid wordt vaak afgelezen aan de hoeveelheid tweewaardig Mn die vrijkomt per tijdseenheid. Dit proces is alleen van belang voor stoffen die onder aerobe condities relatief makkelijk geoxideerd kunnen worden.

chemisch, onder invloed van licht

Bij de fotochemische omzettingen van organische microverontreinigingen kan onderscheid gemaakt worden tussen omzettingen waarbij geen andere stoffen betrokken zijn, de zgn. directe fotolyse en die waarbij andere stoffen betrokken zijn (indirecte fotolyse). Bij de directe fotolyse worden stoffen afgebroken door opname van lichtenergie. Bij de indirecte fotolyse zijn vaak stoffen betrokken die een extra electron opgenomen hebben onder invloed van licht. Dit kunnen zowel anorganische verbindingen zijn (OH[•]) als ook delen van organische verbindingen (bijv. peroxyradicalen, ROO[•]). De aanwezigheid van sommige van deze deeltjes is direct gekoppeld aan het voorkomen van DOC in water; bij lage DOC-concentraties spelen deze reacties derhalve geen rol van betekenis.

biologische omzettingen van organische microverontreinigingen

De rol van micro-organismen bij de omzetting van organische microverontreinigingen kan onderscheiden worden in een aantal categorieën die een duidelijk verschillend effect hebben op de omzetting (Bollag en Liu, 1990):

- biodegradatie, waarbij stoffen dienen als substraat voor groei van organismen;
- co-metabolisme, waarbij de organische verbinding omgezet wordt, maar zelf niet dient als energiebron;
- polymerisatie of conjugatie; waarbij verbindingen aan elkaar of aan andere natuurlijke verbindingen gekoppeld worden;
- accumulatie, waarbij de verbinding wordt opgeslagen in het organisme;
- transformatie indirect als gevolg van veranderde condities door toedoen van organismen; te denken valt aan omzettingen door een lokale verandering in pH en redox potentiaal die door micro-organismen worden veroorzaakt.

Bij de biologische transformatie van organische verbindingen zijn chemisch gezien grofweg dezelfde processen van belang als bij de niet-biologische omzettingen: oxidatie, reductie en hydrolyseprocessen. Bij de reductieprocessen is met name de reductieve dehalogenering van belang; deze wordt ook door microben geïnitieerd. Niet alle organische microverontreinigingen kunnen microbiëel omgezet worden. Andere problemen bij de omzetting zijn het ontstaan van zeer toxische tussenproducten (de zgn. 'suïcidale' metabolieten) of tussenproducten die niet verder afgebroken kunnen worden (dead-end metabolieten). Momenteel wordt druk gezocht naar allerlei bacteriën en schimmels die in staat zijn nieuwe of zeer persistente xenobiotische stoffen af te breken. In het algemeen overtreft het aandeel van de microbiologische afbraakmechanismen die van de abiotische processen. Er zijn echter condities waarbij het merendeel van de afbraak tot stand komt door abiotische processen. Dit is het geval wanneer het vochtgehalte erg laag wordt en de microbiële activiteit sterk afneemt. Ook met toenemende diepte in de (terrestrische) bodem neemt het aandeel van abiotische processen toe door de veranderende chemische/biologische condities; met name door een lager organische stofgehalte, een lagere redoxpotentiaal en een lager nutriëntgehalte neemt de biologische afbraak af (zie volgende paragraaf).

B2.2.4 Invloed van bodem- en sedimentparameters op afbraak van organische microverontreinigingen

Chemische parameters in bodem en sediment bepalen voor een groot deel in welke mate de processen zoals eerder genoemd kunnen optreden. Met name pH, redoxpotentiaal en de aanwezigheid van organisch materiaal (zowel in de vaste als in de vloeibare fase) hebben een directe invloed op de snelheid waarmee de afbraak plaatsvindt. Daarnaast zijn ook de mineraalsamenstelling en aanwezigheid van zware metalen van belang.

pH

Met name hydrolyseprocessen die door H^+ en OH^- gekatalyseerd worden, worden sterk beïnvloed door de pH van de omgeving:

$$k_h = k_A \cdot [H] + k_{H_2O} \cdot [H_2O] + k_B \cdot [OH]$$

- k_h : overall hydrolyse snelheidsconstante
- k_A : zuur gekatalyseerde hydrolyse snelheidsconstante
- k_{H_2O} : neutrale hydrolyse snelheidsconstante
- k_B : base gekatalyseerde hydrolyse snelheidsconstante

Redox potentiaal

In tabel B2.4 zijn de belangrijkste redoxreacties die in bodems en sedimenten plaatsvinden weergegeven als functie van de redoxpotentiaal waarbij ze optreden. In bodems zonder invloed van grondwater en zonder inundatie door rivieren ligt de redoxpotentiaal tussen +400 en +700 mV. Indien er wel tijdelijk grondwater in het profiel komt of bij overstromingen kan de E_h in dit type bodem zakken tot -300mV. Lagere redoxpotentialen dan -350mV worden zelden aangetroffen. De uiteindelijk redoxpotentiaal die in een systeem zal optreden is afhankelijk van de aanwezigheid van electron-bufferende stoffen zoals zuurstof, organische stof en Fe/Mn-oxiden.

Tabel B2.4 Belangrijke redox-koppels in de bodem

Reactie	Aanvang Reductie (mV)
O ₂ reductie	+ 750
NO ₃ ⁻ - NO ₂ ⁻ - N ₂	+ 550
MnO ₂ - Mn ²⁺	+ 400
Fe ³⁺ - Fe ²⁺	+ 150
SO ₄ ²⁻ - H ₂ S/HS ⁻	- 50
CO ₂ - CH ₄	- 120

(bron: Scheffer en Schachtschabel, 1989)

Temperatuur

Afbraakprocessen verlopen sneller bij een hogere temperatuur hetgeen blijkt uit de algemene temperatuursafhankelijkheid (Arrhenius reactie):

$$k = Ae^{-(E_a/RT)}$$

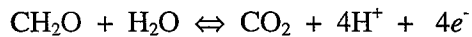
- k : Afbraaksnelheid
- A : Reactie-afhankelijke constante
- E_a : Activeringsenergie
- R : Gasconstante
- T : Temperatuur

Overige bodemparameters en factor tijd

De aanwezigheid van DOC en organische stof kan de afbraak van stoffen zowel versnellen als vertragen: de aanwezigheid van fulvozuren in oplossing versnelde de hydrolyse van atrazine (Khan, 1978), maar vertraagde de basische hydrolyse van 2,4-D (Perdue en Wolfe, 1982).

Organische stof in de vaste fase kan verantwoordelijk zijn voor een hogere vastlegging (en dus

vertraagde afbraak in de waterfase) van stoffen, maar kan tevens dienen als elektron-donor in reductieprocessen waarbij organische verbindingen worden afgebroken:



Ook de leeftijd van de microbiële populatie is van invloed op de afbraaksnelheid en efficiëntie. In vergelijking met populaties in jongere bossen zijn organismen in oudere bossen beter in staat om persistente verbindingen af te breken, dankzij hun vermogen om lignine-achtige verbindingen af te breken (Entry et al., 1995). De aanwezigheid van enkele zware metalen kan in sommige gevallen de enzymatische werking verbeteren en de hydrolyse van pesticiden versnellen. Dit geldt voor metaalionen zoals Cu^{2+} , Fe^{3+} , en Mn^{2+} , maar ook voor Ca^{2+} en Mg^{2+} . Bij te hoge concentraties treedt echter eerder een remmende werking op (zie bijlage 3). De samenstelling van de minerale fase in de bodem is eveneens van belang. Deze bepaalt onder andere het bufferend vermogen (en dus de pH), de samenstelling van de bodemoplossing en de aanwezigheid van stoffen die een rol spelen bij oxidatie/reductie processen (Fe/Mn-oxiden). In bijlage 3 wordt nader ingegaan op de biobeschikbaarheid van organische verbindingen in relatie tot hun toxiciteit.

B2.3 Zware metalen, speciatie in vaste- en waterfase

B2.3.1 Inleiding

Evenals organische microverontreinigingen komen zware metalen in vele verschijningsvormen in de bodem voor. Er kan onderscheid gemaakt worden tussen metalen in de vaste fase (de minerale fase, o.a. klei, oxiden, geadsorbeerd aan organische stof, ingesloten in primaire of secundaire mineralen, o.a. sulfiden bij een verlaagde redoxpotentiaal) en in de vloeistoffase (vrije metaalionen, organisch gecomplexeerd, o.a. aan DOC, en anorganische complexen, o.a. aan OH^- , en CO_3^{2-}). Daarnaast zal zich nog een klein deel bevinden in de levende biomassa in de bodem. In het algemeen is het grootste deel van de in de bodem aanwezige zware metalen gebonden aan de vaste fase, maar loopt de belangrijkste route voor opname van metalen door organismen via de waterfase. Het is dan ook van belang om de processen te kennen die de concentratie in de waterfase bepalen. Zware metalen kunnen echter zowel in de vaste als in de vloeibare fase in verschillende chemische vormen voorkomen. De verdeling van zware metalen

over de verschillende fasen wordt speciatie genoemd. De wijze van voorkomen in de *vaste fase* is van belang omdat niet alle vormen een aandeel leveren aan de concentratie van metalen in oplossing. Metalen die in mineraalvorm in de bodem voorkomen dragen op korte termijn nauwelijks bij aan de concentratie in oplossing terwijl geadsorbeerde metalen wel relatief snel (termijn van uren, dagen) in oplossing kunnen gaan. Het belang van speciatie in de *waterfase* is dat niet alle vormen van metalen in oplossing even gemakkelijk worden opgenomen door organismen. In het algemeen geldt dat met name de metalen in ionvorm ('vrije' metaalconcentratie of metaalactiviteit) relatief gemakkelijk opgenomen worden. Er is dan ook vaak een direct verband tussen de chemische speciatie van een metaal en de toxiciteit (zie bijlage 3). Naast processen die de concentratie in oplossing bepalen is het dus van belang de processen te kennen die de speciatie van metalen bepalen. In de paragrafen B2.3.1 en B2.3.2 wordt nader ingegaan op de processen die de concentratie en speciatie in oplossing bepalen en in paragraaf B2.3.3 op de invloed van bodemparameters op het voorkomen van metalen in verschillende verschijningsvormen.

Speciatiemetingen: problemen en oplossingen

Voor de vaste fase zijn verschillende speciatieschema's ontworpen om de verdeling van metalen over de belangrijkste vaste fasen te bepalen. In het algemeen worden de volgende 'fasen' onderscheiden:

- metalen in oplossing;
- oppervlakte gebonden en uitwisselbaar;
- gebonden aan organische stof;
- geassocieerd met oxydes en carbonaten;
- metalen in bodemmineralen.

Gedurende de laatste 20 jaren zijn talloze extractie-schema's ontworpen om de genoemde metalen te extraheren. Een overzicht van 17 extractieschema's wordt gegeven door Shuman (1991). In het algemeen wordt de uitwisselbare fase bepaald door extractie met een oplossing met kationen (o.a. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , NH_4OAc). De organische fase wordt verkregen door extractie met een oxidatie-middel (H_2O_2 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaOCl). Voor de oxide-gebonden metalen wordt vervolgens met een zuur geëxtraheerd in combinatie met NH_4 -oxalaat en de minerale gebonden fase wordt meestal met HF, sterk HNO_3 of HClO_4 geëxtraheerd.

De achterliggende gedachte van de oplopende sterkte in extractiemiddelen is dat metalen in toenemende mate gebonden zitten aan de onderscheiden fasen. Met name bij het bepalen van de

acute en potentiële beschikbaarheid van metalen voor plantopname is het van belang om inzicht te hebben welk deel van de aanwezige metalen beschikbaar zijn c.q. komen. Verschillende oorzaken beperken de algemene toepasbaarheid van deze extracties:

- non-selectiviteit van de extractiemiddelen voor verschillende fasen (Kheboian en Bauer, 1987);
- re-adsorptie gedurende extractie (Rogers, 1986);
- optreden van neerslagreacties gedurende extractie (Sequi en Aringhieri, 1977).

Uit toxiciteitstesten en plantopname-studies blijkt dat de totale hoeveelheid metalen in de bodem lang niet altijd gecorreleerd is aan de opgetreden toxische effecten of de opname. Een goede inschatting van de biobeschikbaarheid van de metalen in de vaste fase is daarom van belang (zie ook bijlage 3) en kan bereikt worden door een vereenvoudigde 'speciatie'-extractie in 2 of 3 fasen: onmiddellijk beschikbaar, potentieel beschikbaar (bijv. bij veranderende condities, pH, en redoxpotentiaal) en niet beschikbaar.

B2.3.2 Processen die de concentratie van zware metalen in oplossing bepalen

adsorptie

In tegenstelling tot organische microverontreinigingen speelt bij zware metalen de adsorptie van ongeladen componenten nauwelijks een rol in vergelijking met de adsorptie van geladen componenten. Wel kan onderscheid gemaakt worden tussen binding van stoffen via coulombse aantrekking zonder directe interactie met het oppervlak of via een directe binding aan het oppervlak. In het eerste geval (outer-sphere complexatie) verloopt de binding meestal via dipoolmomenten van de watermoleculen rondom het metaalion terwijl bij de directe bindingen (inner-sphere complexatie) er een binding ontstaat tussen het metaalion en het adsorberend oppervlak. De adsorptie van metalen vindt net als bij die van ionogene organische verbindingen plaats aan geïoniseerde groepen aan oppervlakken van oxiden, kleimineralen en organische stof die, afhankelijk van de pH van de bodem, positief of negatief geladen zijn (zie paragraaf B2.2) Bij de beschrijving van adsorptie-processen wordt gebruik gemaakt van een aantal wiskundige formuleringen. De belangrijkste zijn:

- **Freundlich vergelijking; deze lijkt veel op de partitie-coëfficiënt die gebruikt wordt voor organische microverontreinigingen:**

$$Q = K_d \cdot C^{(1/n)}$$

- Q: hoeveelheid geadsorbeerd (in mg kg⁻¹ grond)
 K_d: affiniteitsparameter (in L kg⁻¹)
 C: concentratie in oplossing bij evenwicht (in mg L⁻¹)
 n: correctiefactor voor niet-lineair gedrag

Voor n = 1 ontstaat er een lineaire adsorptie isotherm waarbij de hoeveelheid gebonden aan de vaste fase lineair toeneemt met de hoeveelheid in oplossing. Een probleem bij de toepassing van deze vergelijking is dat er volgens deze formulering geen absoluut maximum is. Een vergelijking die eveneens veel gebruikt wordt en die wel een adsorptiemaximum kent is de

- **Langmuir vergelijking**

Uitgaande van de adsorptie van metaal M aan oppervlak S volgens:



- M: metaalconcentratie in oplossing
 S: adsorptieoppervlak
 MS: hoeveelheid geadsorbeerd
 K_{ads}: conditionele adsorptie-constante

wanneer S gelijk is aan S_{max} - MS (S_{max}: maximale hoeveelheid van stof M die geadsorbeerd kan worden) kan deze vergelijking geschreven worden als:

$$MS = \frac{S_{max} \cdot K_{ads} \cdot M}{1 + K_{ads} \cdot M}$$

Ook de binding aan groepen met verschillende bindingskarakteristieken kan hiermee beschreven worden wanneer er voor iedere component aparte waarden voor S_{max} en K_{ads} gebruikt worden:

$$MS = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{S_{max,i} \cdot K_{ads,i} \cdot M}{1 + K_{ads,i} \cdot M}$$

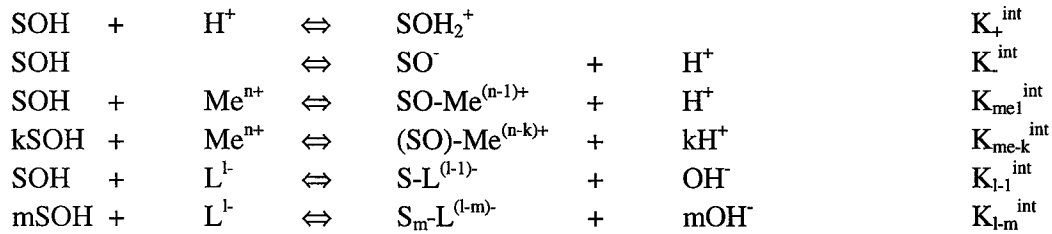
- **Mechanistische Modellen**

Zowel de Freundlich als de Langmuir-vergelijking zijn in staat een veelheid van adsorptie-isothermen te beschrijven. Zowel de binding van metalen aan de vaste fase, als de adsorptie van metalen aan DOC zijn er veelvuldig mee beschreven. Zij geven echter geen inzicht in het werkelijke adsorptie-proces in relatie tot de chemische condities van het adsorberend oppervlak. Daartoe zijn meer mechanistische modellen ontwikkeld die de ladingstoestand van het oppervlak beschrijven. Een onderscheid kan daarbij gemaakt worden tussen de dubbellaagtheorie en de beschrijvingen volgens het surface charge complexatie principe. De eerste groep van modellen beschrijft de verdeling van de ionen in de diffuse laag die gevormd wordt aan geladen oppervlakken: de dubbellaagtheorie. Twee modellen worden gebruikt, de Gouy-Chapman modellen en de Stern modellen. Het verschil tussen beide modellen ligt in de beschrijving van de dubbellaag: bij het Stern model wordt deze gesplitst in 2 lagen met elk een eigen potentiaal (Ψ_i). De mate van adsorptie van een metaalion hangt in deze modellen af van de lading van het oppervlak (σ_i) die weer afhankelijk is van de karakteristieken van de adsorberende stof en de eigenschappen van de vloeistof waarin de adsorptie plaatsvindt (meestal water). Bij de surface charge modellen, die veel gebruikt worden om de adsorptie van modelstoffen aan goed gekarakteriseerde oppervlakken te beschrijven, wordt de adsorptie van stoffen beschreven aan specifieke sites op basis van de onderstaande vergelijking:

$$\sigma_o + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$$

σ_o	:	constante lading a.g.v. substitutie (vnl. aan kleimineralen)
σ_H	:	netto proton lading (afhankelijk van pH is deze positief of negatief)
σ_{is}	:	totale lading van inner-sphere complexen
σ_{os}	:	totale lading van outersphere complexen
σ_d	:	lading van de bulkoplossing als tegenhanger van de surface charge

De beschrijving van adsorptie reacties is gebaseerd op de onderstaande set vergelijkingen:



Waarbij SOH het adsorberend oppervlak is, M een adsorberend metaal (Cd²⁺, Al³⁺) en L een adsorberend ligand (AsO₄³⁻). Bij de berekening van de waarde voor K wordt de potentiaal van het oppervlak meegenomen evenals de temperatuur (zie Goldberg (1992) voor een gedetailleerde beschrijving). Verschillende modellen zijn ontwikkeld die alle gebruik maken van dit basisconcept maar verschillen in een aantal aannames wat betreft de vorming van inner- en outersphere complexen, de relatie tussen oppervlakte potentiaal (Ψ_0) en oppervlakte lading (σ) en het aantal lagen waarin adsorptie plaatsvindt:

- Constant Capacitance Model (CCM; Schindler en Gamsjager, 1972; Hohl en Stumm, 1976);
- Triple-layer Model (TLM; Davis en Leckie, 1978, 1980);
- Stern variable surface charge - variable surface potential model (VSC- VSP; Bowden et al., 1977, 1980, Barrow et al., 1980, 1981);
- Generalized two-layer model (Dzombac en Morel, 1990);
- One-pK Stern model (Bolt en Van Riemsdijk, 1982; Hiemstra et al., 1987; Van der Zee, 1991).

De genoemde modellen zijn elk in staat adsorptieprocessen goed te beschrijven. Echter door de gedetailleerde beschrijving van de oppervlaktekarakteristieken is het vaak moeilijk deze toe te passen op systemen anders dan zeer zuivere modelsystemen (bijv. FeOOH, Al₂O₃, en MnO₂)

desorptie

In tegenstelling tot de veelheid aan studies naar het adsorptie-gedrag van metalen in de bodem zijn er veel minder kwantitatieve gegevens over het desorptiegedrag. In principe zou, uitgaande van volledige reversibiliteit van de sorptieprocessen het desorptiegedrag gelijk moeten zijn aan het adsorptiegedrag. Echter in studies naar metaal-desorptie in bodems bleek in vele gevallen dat na adsorptie slechts geringe desorptie optrad na verlaging van de metaalconcentratie in oplossing (Swift and McLaren, 1991). Hieruit blijkt dat:

- de processen niet reversibel zijn, en/of
- de desorptie-kinetiek veel langzamer is dan de adsorptie-kinetiek, of
- er na adsorptie-processen aan het oppervlak optreden, die de binding van metalen aan de vaste fase veranderen zoals surface precipitation.

Het optreden van een of meer van deze processen maakt de toepassing van puur mechanistische modellen op veldniveau bijna onmogelijk, daar in de meeste gevallen nog geen kwantitatieve beschrijving van dit soort processen bestaat. Gezien het belang van desorptie bij het tot stand komen van de uiteindelijke concentratie van veel metalen bij veranderende condities (e.g. verzuring, verandering in de redoxcondities) is het wenselijk meer aandacht hieraan te besteden. Een manier om de reversibiliteit van adsorptie in de modellering mee te nemen is gebruik te maken van een multi-reactie model waarbij verschillende “pools” gedefinieerd worden die elk hun eigen bindingssterkte en mate van reversibiliteit hebben (o.a. Amacher et al., 1986, 1988). Het probleem hierbij is dat de definiëring van deze pools sterk experimenteel bepaald is.

neerslag- oplossingsreacties

Behalve adsorberen kunnen metalen in de bodem ook neerslaan in de vorm van hydroxyde-, carbonaat- en sulfaatmineralen. Voor de meeste metalen is de oplosbaarheid van hydroxy- en carbonaatprecipitaten echter zo hoog dat er in het pH traject van de bodem (3.5 - 7.5) zeer hoge metaalconcentraties aanwezig moeten zijn voor er een neerslag optreedt. Alleen onder specifieke omstandigheden (zeer verontreinigde stortplaatsen, zeer hoge pH) kan de oplosbaarheid van metalen bepaald worden door het oplosbaarheidsproduct. Toch zijn er enkele situaties waar de activiteit van de metalen in de vloeistoffase gecontroleerd worden door een evenwicht met een vaste fase:

- onder sterk gereduceerde omstandigheden kan de metaalconcentratie gereguleerd worden door evenwicht met sulfide-mineralen (PbS, ZnS, CuS; Brennan and Lindsay, 1996);
- flocculatie van aan DOC gebonden metalen. Met name elementen die sterk gebonden zijn aan DOC (bijv. Cu en Pb) kunnen aan het DOC gebonden blijven terwijl dit door interactie met in de bodem voorkomende kationen (Ca, Al, Fe) neerslaat (Römkens and Dolfing, 1998).

Naast de vorming van neerslagen kan de vorming van oppervlakte-precipitaten de concentratie in oplossing beïnvloeden. Door adsorptie aan kleimineralen of oxiden kan de concentratie van metalen hoog genoeg oplopen nabij het adsorberend oppervlak dat lokaal neerslagen (al dan

niet met ionen uit het mineraal) ontstaan. Deze ontstaan dus terwijl de concentratie in de bulk-oplossing nog te laag is om overschrijding van het oplosbaarheidsproduct te veroorzaken (Stumm, 1992; Fendorf et al., 1994).

opname door organismen

Over de rol van planten bij de regulatie van metaalconcentraties in de bodemoplossing is nog relatief weinig bekend. Uit recent werk blijkt dat in begroeide gronden de metaalconcentraties lager zijn dan in onbegroeide gronden bij verder gelijke omstandigheden (Boon, 1996). Ook wordt soms gebruik gemaakt van metaalresistente planten om de vastlegging in de bodem te bevorderen. Metaalresistente planten kunnen de opname verhogen en tevens zorgen voor een hoger organische stof-gehalte hetgeen de metaalconcentratie in oplossing mogelijk verlaagt (Ernst, 1995, 1996).

B2.3.3 Speciatie van metalen in vaste fase en waterfase

De gebruikte empirische adsorptiemodellen (Freundlich/Langmuir) kunnen wel een goede beschrijving geven van de verdeling van metalen tussen de vaste en de vloeibare fase, ze slagen er niet in de speciatie van metalen in de vloeibare fase te beschrijven. In de waterfase komen metalen in vrije (Me^{n+}) vorm voor of in complexen met anionen in oplossing zoals Cl^- , PO_4^{3-} , OH^- . In het algemeen zijn de vrije metaalionen het meest toxisch (zie bijlage 3); complexatie kan dus in belangrijke mate bijdragen aan een reductie van de toxiciteit, reden waarom informatie omtrent de speciatie van belang is. Dat complexatie met anorganische componenten in oplossing belangrijk kan zijn, valt af te leiden uit de gegevens in tabel B2.5. De tabel bevat de berekende speciatie van een zoetwatermonster bij pH 8 in evenwicht met de atmosfeer.

Tabel B2.5 Verdeling van metalen in oplossing bij pH 8

metaal	ionvorm (%)	complex (%)					
		CO ₃	SO ₄	Cl	PO ₄	NO ₃	OH
Ca	91.4	2.3	5.0	0.4	0.2	0.7	0.0
K	99.3	0.1	0.4	0.1	0.0	0.1	0.0
Cu	1.9	95.3	0.1	0.0	1.7	0.0	1.0
Zn	42.4	49.3	2.9	0.1	0.9	0.2	4.3

(bron: Sparks, 1995)

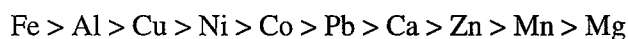
Organische verbindingen spelen een zeer belangrijke rol bij de speciatie van zware metalen. Door de zeer sterke interactie van elementen als koper en lood met opgeloste organische verbindingen komt een groot deel van deze elementen in oplossing voor in organisch gebonden vorm. In tabel B2.6 zijn een aantal stabiliteitsconstanten gegeven voor enkele organische en anorganische complexen. Duidelijk is te zien dat de complexatie met organische verbindingen veel belangrijker is dan met anorganische verbindingen. In de meeste natuurlijke systemen (bodems, sedimenten, meren, rivieren) is de activiteit van de meeste metalen slechts een fractie (<10%) tot enkele ordes van grootte lager dan de totale concentratie door complexatie met natuurlijke organische verbindingen (Sanders, 1982; Verweij, 1991; Berggren, 1992; Xue en Sigg, 1993).

Tabel B2.6 Stabiliteitsconstanten van zware metalen met enkele anorganische en organische verbindingen

Element	logK _a				
	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	EDTA	Citraat
Cd	3.9	2.3	2.0	18.2	5.0
Zn	5.0	2.1	0.4	18.3	6.1
Pb	6.3	2.8	1.6	19.8	5.4
Cu	6.3	2.4	0.5	20.5	7.2

(bron: Morel en Hering, 1993)

In het algemeen neemt de stabiliteit van de metaal-DOC complexen af volgens:



Voor een element als Cu liggen de gevonden waarden voor de conditionele stabiliteitsconstanten tussen 4 en 15 (Leckie, 1979; Xue en Sigg, 1993; Stevenson, 1995). In het algemeen neemt de stabiliteitsconstante toe met de pH; dit betekent dat bij een afname van de pH de binding van metalen aan DOC minder wordt. Tevens is de binding van Cu afhankelijk van de hoeveelheid en kwaliteit van het organisch materiaal (Verweij, 1991).

Door de aanwezigheid van complexerende stoffen in de bodemoplossing verandert het fysisch-chemisch gedrag van metalen in oplossing:

- reductie metaal-activiteit (Meⁿ⁺). Door complexvorming van metalen met bijv. DOC in de bodemoplossing daalt de metaalactiviteit. In aanwezigheid van DOC is de Cu-activiteit in veel gevallen (veel) minder dan 1% van de totale koperconcentratie. Uit metingen in een

zoetwater meer in Zwitserland bleek dat de Cu-activiteit ongeveer 10^6 tot 10^8 keer lager was dan de totale Cu concentratie (Xue en Sigg, 1993);

potentiële verhoging van de mobiliteit. Doordat een deel van de lading van een metaal gecompenseerd wordt door de binding met liganden, neemt de adsorptie-affiniteit van het metaal voor de vaste fase af. Hierdoor is het mogelijk dat metalen sneller door de bodem getransporteerd worden. Dit proces zal met name een rol spelen naarmate de affiniteit van een metaal voor complexvorming met DOC groot is en een groot deel van de lading gecompenseerd is. Ook in neutrale en licht basische gronden zal complexatie adsorptie tegengaan: het overwegend negatief geladen DOC zal (met metaal) niet adsorberen aan een negatief geladen oppervlak;

verhoogde adsorptie aan de vaste fase van metaal-DOC complexen. Bij metalen waar de complexatie niet zo sterk is dat de hele lading gecompenseerd wordt door complexatie (bijv. Cd en Zn) kan complexatie de adsorptie juist verhogen door de vorming van zgn. ternary complexen: $Me^{n+} + L^- + S-OH_2^+ \Leftrightarrow [S-OH_2-L-Me]^{(n+1-1)+}$

Dit proces verhoogt ook bij lage pH de adsorptie van metalen als Cu en Pb: door de overwegend positieve lading van de vaste fase zal Cu^{2+} niet adsorberen. Door complexvorming met negatief geladen DOC groepen wordt de lading van Cu geneutraliseerd terwijl andere (gedissocieerde) groepen aan het DOC zich aan het oppervlak kunnen binden (Davis, 1984; Ali en Dzombak, 1996).

B2.3.4 Invloed van bodem- en sediment-parameters op adsorptieprocessen en speciatie

Verschillende bodemparameters hebben een sterke invloed op de vastlegging van metalen; dit kan zijn doordat ze de adsorptiecapaciteit verhogen (bijv. organisch stof- en kleigehalte) of de adsorptieaffiniteit veranderen (pH, redox potentiaal, saliniteit, DOC).

Organische stof

Een van de belangrijkste componenten die een bijdrage levert aan de adsorptiecapaciteit van de bodem is de organische stoffractie. In een recent overzicht (Sparks, 1995) wordt het aandeel van OS in de CEC in de meeste zandige bodems geschat op 75 tot 96%. Het gemiddelde van alle bodems ligt rond de 75%. Dit geeft al aan dat veranderingen in het organische stofgehalte leiden tot een sterke verandering van de buffercapaciteit en het vermogen van gronden om contaminanten te binden; bij een stijging van het organische stofgehalte van 1 naar 5% steeg de

CEC van 2 meq/100g grond naar 16 meq/100gr grond (Stevenson, 1994). Een groot deel van de oppervlakte-lading is afkomstig van zure functionele groepen die bij een bepaalde pH waarde dissociëren. De groepen die de belangrijkste bijdrage aan de totale ladingsdichtheid leveren zijn carboxylische groepen (R-COOH; pK_a 3.5 - 5), phenolische groepen (R-OH; pK_a 8.5 - 10). Een gevolg van de pH-afhankelijke dissociatie van deze groepen is dat de totale CEC van de bodem sterk pH afhankelijk is. Data van Helling et al. (1964) geven aan dat de CEC van de organische stof stijgt van 50 meq 100 g⁻¹ bij pH 2.5 naar 350 meq 100 g⁻¹ bij pH 8. Dit in tegenstelling tot kleimineralen waarbij de CEC slechts steeg van 50 naar 75 meq 100 g⁻¹ bij eenzelfde pH stijging. Ook in geval van een constante pH verandert de CEC van de bodem sterker bij een verandering van het organische stofgehalte dan bij een verandering van het kleigehalte (tabel B2.7).

Tabel B2.7 CEC van de bodem in relatie tot kleigehalte (x_1) en organische stof (x_2)

Bodentype	pH	Regressievergelijking
Chernozem/Sierozem	7.20	$Y = 4.12 + 0.82 \cdot x_1 + 5.12 \cdot x_2$
'Stony Downs'	7.00	$Y = 4.37 + 0.44 \cdot x_1 + 2.25 \cdot x_2$
Euchrozems	6.65	$Y = 11.48 + 0.01 \cdot x_1 + 5.01 \cdot x_2$
Zure gronden	5.58	$Y = 5.13 + 0.23 \cdot x_1 + 2.27 \cdot x_2$
Alpine humus bodems	4.82	$Y = 3.60 + 0.18 \cdot x_1 + 1.12 \cdot x_2$

(bron: Stevenson, 1994)

De samenstelling van organische stof is van grote invloed op de ladingsdichtheid: ruw plantaardig materiaal heeft nauwelijks adsorberend vermogen. In het algemeen neemt deze (sterk) toe met de humificatiegraad van het organische materiaal. Een mogelijk indeling van de verschillende organische stoffracties in de bodem wordt gegeven door Stevenson (1994):

- strooisel; macro-organische stof die nog niet chemisch is omgezet naar stabiele humus-verbindingen; meestal voorkomend óp de bodem;
- lichte organische stoffractie: fysisch verkleind plantaardig materiaal, in de bodem;
- microbiële biomassa: organische stof in levende organismen;
- humus: overige organische stof bestaande uit omzettingsproducten van plantaardig en dierlijk organisch materiaal.

Een belangrijk aspect van de aanwezigheid van organische stof in de bodem is de productie van DOC. DOC kan zowel geproduceerd worden door microbiële activiteit (afbraak organische

stof), als door desorptie van organisch materiaal van de vaste fase. De rol van DOC bij de complexatie van metalen is reeds genoemd, evenals de invloed op de adsorptie. Ook voor organische microverontreinigingen geldt dat de aanwezigheid van DOC de oplosbaarheid kan beïnvloeden.

Minerale samenstelling

Evenals bij organische stof is de aanwezigheid van oppervlakte-lading de belangrijkste rol van kleimineralen in de bodem. De ladingsdichtheid van kleimineralen is sterk afhankelijk van het kleitype (Tabel B2.8). Niet alleen verschillende mineralen in het specifiek oppervlak, ook de specifieke ladingdichtheid verschilt.

Tabel B2.8 Specifiek oppervlak en ladingsdichtheid van enkele belangrijke kleimineralen

Mineraal	Specifiek oppervlak $\text{m}^2 \cdot \text{gram}^{-1}$	CEC $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Kaoliniet	7 - 30	2 - 15
Halloysiet	10 - 45	10 - 40
Talk	65 - 80	< 1
Montmorilloniet	600 - 800	80 - 150
Trioctahedral vermiculiet	600 - 800	100 - 200
Biotiet	40 - 100	10 - 40
Muscoviet	60 - 100	10 - 40

(bron: Sparks, 1995)

Saliniteit

Een toename van de zoutgraad in oplossing heeft verschillende consequenties voor de adsorptie en speciatie van metalen:

- de totale ionsterkte stijgt waardoor de activiteit van metalen afneemt:

$$[\text{Me}] = \gamma_i \cdot (\text{Me})$$

[Me]: metaal-activiteit
 γ_i : activiteitscoëfficiënt
 (Me): metaalconcentratie

Veelal wordt bij de berekening van de activiteitscoëfficiënt gebruik gemaakt van de Debye-Hückel vergelijking ($I < 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$\log \gamma_i = -A \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}}$$

B, a_i : metaalafhankelijke constanten
 z : lading van metaal
 I : ionsterkte

waarbij I berekend wordt als:

$$I = 0.5 \cdot \sum_{i=1}^i C_i \cdot z_i^2$$

- Bij een stijging van het zoutgehalte neemt het aantal (en de soort) kationen in oplossing toe waardoor de competitie voor bindingsplaatsen toeneemt: de adsorptie van metalen kan hierdoor afnemen. Onderzoek van Amrhein (1992) in wegbermen geeft aan dat de mobiliteit van Cr, Pb, Ni, Fe, Cd en Cu verhoogd werd door strooizout. Dit was waarschijnlijk een gevolg van de verhoogde kationenconcentratie in oplossing waardoor desorptie van geadsorbeerde zware metalen optrad.
- Behalve kationen nemen ook de anionen in oplossing in concentratie toe (bijv. Cl) waardoor de complexatiegraad van metalen stijgt.

pH

De rol van de zuurgraad is reeds meerdere malen aan de orde geweest. Het effect van de pH is onder andere:

- veranderde oppervlaktelading (meer negatief bij stijging van de pH);
- toenemende competitie tussen H^+ -ionen en metalen bij lage pH;
- afname van de complexatie-affiniteit voor veel metalen en DOC bij verlaging van de pH;
- in oplossing gaan van Al- en Fe-oxiden waardoor de bindingscapaciteit afneemt en competitie voor overige bindingsplaatsen toeneemt.

Voor de meeste kationische metalen geldt dat de concentratie in oplossing stijgt bij lagere pH (Swift en McLaren, 1991). De mate waarin dat gebeurt hangt af van de bindingssterkte van het

metaal aan het oppervlak; metalen als Cu en Pb zullen langer geadsorbeerd blijven dan metalen als Cd, Zn en Mn.

B2.4 Kinetiek en reversibiliteit van (im)mobilisatie van contaminanten

De tot nu toe behandelde chemische processen (oplosbaarheid, adsorptie, precipitatie) zijn beschreven vanuit het principe van evenwicht: de reacties die een bepaald proces beschrijven worden verondersteld instantaan te verlopen. Gedurende de laatste jaren is echter duidelijk geworden dat dit lang niet geldt voor alle processen en dat de factor tijd een zeer belangrijke rol speelt bij het verloop van verschillende processen. Met name *desorptie*processen voldoen vaak niet aan de evenwichtsvoorwaarde: na adsorptie blijkt een groot deel van de geadsorbeerde componenten niet meer te desorberen.

B2.4.1 Kinetiek van processen

De kinetiek van een reactie in de bodem of het sediment kan beïnvloed worden door zowel chemische als fysische processen. Enerzijds kan het proces vertraagd worden door transport (in de bulk fase of rondom of in deeltjes) of door chemische reactieprocessen. In het algemeen is het transport langs het oppervlak van deeltjes ('film transport') en in deeltjes ('particle diffusion') de belangrijkste oorzaak voor het optreden van adsorptiekinetiek (Sparks, 1995).

Processen waarbij kinetiek een belangrijke rol speelt zijn o.a.:

- verweringsreacties. De kinetiek van vertering is zeer tijdafhankelijk. Verschillende mechanismen zijn ontwikkeld om dit te verklaren. De belangrijkste zijn *surface controlled* mechanismen waarbij het eigenlijk oplossen van mineralen aan het oppervlak de limiterende factor is en *transport controlled* mechanismen waarbij de snelheid van de reactie wordt beperkt door de afvoer van verweringsproducten. Ook combinaties van beide komen voor;
- adsorptie. Zowel de adsorptie van organische stoffen als van metalen is onderhevig aan reactiekinetiek die de snelheid van adsorptie bepaalt. Equilibratietijden in adsorptieproeven variëren van enkele minuten voor sommige metalen tot meer dan 100 uur voor sommige organische verbindingen (Sparks, 1989). In veel gevallen is de diffusie van stoffen de factor die het meest bijdraagt tot de vertraging in het bereiken van evenwicht;

- desorptie. Uit laboratoriumstudies is gebleken dat veel stoffen na te zijn geadsorbeerd vertraagd of zelfs helemaal niet meer desorberen (zie ook paragraaf B2.4.2).

B2.4.2 Immobilisatie van contaminanten na adsorptie

In veel desorptiestudies is gebleken dat geadsorbeerde stoffen slechts ten dele, of zelfs helemaal niet desorbeerden in dezelfde tijd waarin adsorptie plaatsvond. Verschillende redenen zijn aan te voeren voor deze vertraagde (re)mobilisatie:

- het optreden van mobiliteits-limiterende processen zoals dehydratatie van metalen aan het oppervlak, cluster formatie en diffusie in het adsorberend materiaal;
- de energie die nodig is voor desorptie is hoger dan de adsorptie-energie (McBride, 1991):

$$E_{\text{desorptie}} = E_{\text{adsorptie}} + Q$$

Ook de contacttijd tussen het adsorberend materiaal en de adsorberende stof is van grote invloed op het optreden van desorptie: na een korte adsorptie-contacttijd desorbeert meer stof dan na lange tijd. Uit een overzicht door Pignatello en Xing (1995) blijkt dat de K_d voor een tiental organische verbindingen na lange equilibratietijd (10 - 300 dagen) 1.5 tot 10 keer zo hoog is als de K_d na kortere reactietijden. Hieruit kon berekend worden dat tussen de 14 en 90% van de geadsorbeerde stoffen in de 'langzame fractie' zaten. Ook bij desorptieproeven werd vervolgens geconstateerd dat tussen 10 en 96% niet meer desorbeerde. Een groot deel van de opgetreden kinetiek was het gevolg van zeer trage diffusieprocessen in het adsorberend materiaal. Uit recent werk in het Ketelmeer blijkt eveneens dat de in het sediment aanwezige chloorbenzenen veel hogere distributiecöëfficiënten (K_{oc}) vertonen dan op grond van literatuurwaarden verwacht mocht worden (ten Hulscher et al., 1995). Voor metalen is aangetoond dat na verloop van tijd het merendeel van de geadsorbeerde metalen aan die groepen zitten met de hoogste bindingsaffiniteit voor een metaal (Hering en Morel, 1989).

B2.5 Modelling van het gedrag van zware metalen

Voor de beschrijving van de verdeling van zware metalen tussen de waterfase en de vaste fase op veldniveau wordt veel gebruikt gemaakt van de (uitgebreide) Freundlich-vergelijking. Met name het adsorptiegedrag van Cd is hiermee goed te beschrijven. Nadat deze ontwikkeld was voor toepassing op labschaal (Chardon, 1984) is deze ook gebruikt om het gedrag van Cd op veldniveau te beschrijven (Christensen, 1989; Boekhold, 1992):

$$Q_{Cd} = k \cdot f_{OC} \cdot (H)^m \cdot (M)^n$$

In het geval van $n = 1$ kan deze vergelijking ook geschreven worden als:

$$K_d = Q_{Cd}/(M) = k \cdot f_{OC} \cdot (H)^m$$

Deze vergelijking wordt ook toegepast voor andere metalen (Van den Hoop, 1995b; Jansen et al., 1996), waarbij de waarde van k voor verschillende metalen te schrijven is als een functie van bodemeigenschappen:

$$\log K_d = \log k + \log f_{OC} - m \cdot \text{pH}$$

De adsorptie van Cd is in deze vergelijking gerelateerd aan de pH en organische stofgehalte. Ook voor andere metalen wordt deze vergelijking gebruikt. Het blijkt dat voor verschillende metalen de waarde van k afhangt van verschillende bodemeigenschappen. In de studie van Janssen et al. (1996) in verontreinigde gronden bleken voornamelijk $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ en het oxalaat-extraheerbare Fe-gehalte goede parameters om de K_d te voorspellen. In niet-verontreinigde gronden werd een goed verband gevonden tussen CEC en de K_d (Van den Hoop, 1995b, tabel B2.9).

Tabel B2.9 Relatie tussen bodemparameters en K_d

Metaal	Jansen et al. (1996)	r^2	Van den Hoop (1995b)	r^2
Cd	$0.480 * \text{pH}_{\text{Ca}} + 0.280$	0.74	$-0.33 + 2.00 * \log\text{CEC}$	0.83
Cu	$0.511 * \text{Fe}_{\text{ox}} + 0.190 * \text{pH}_{\text{Ca}} + 0.502$	0.71	$0.13 + 1.45 * \log\text{CEC}$	0.61
Ni	$0.179 * \text{pH}_{\text{Ca}} + 0.605 * \text{clay} + 1.450$	0.74	$0.65 + 1.65 * \log\text{CEC}$	0.78
Pb	$0.203 * \text{pH}_{\text{Ca}} + 0.474 * \text{Fe}_{\text{ox}} + 2.060$	0.72	$2.53 + 0.94 * \log\text{CEC}$	0.41
Zn	$0.340 * \text{pH}_{\text{Ca}} + 1.110 * \text{CEC} - 0.295$	0.87	$0.53 + 1.67 * \log\text{CEC}$	0.53
As	$0.547 * \text{Fe}_{\text{ox}} + 0.782 * \text{Al}_{\text{ox}} + 1.200$	0.80	n.a.	-
Cr	$0.308 * \text{Fe}_{\text{ox}} + 0.118 * \text{pH}_{\text{Ca}} + 2.590$	0.67	n.a.	-

Bijlage 3 Toxiciteit van contaminanten

B3.1 Toxische effecten

Een probleem bij het vaststellen van de mechanismen van toxiciteit is dat deze zeer soort-specifiek zijn. Het is dus moeilijk om voor organische en metallische contaminanten de effecten van het voorkomen van deze stoffen op het functioneren van organismen te geven. Desalniettemin zijn er overeenkomsten in de effecten die stoffen hebben op het functioneren van processen die zich in en rond organismen afspelen. Deze worden in paragraaf B3.1.1 en B3.1.2 besproken. Een verschil tussen metalen en organische verbindingen is dat sommige metalen ook als voedingselement dienen (bijv. Cu en Zn): bij te lage concentraties functioneert een organisme niet goed. Dit effect treedt bij 'echte' xenobiotische stoffen niet op.

B3.1.1 Organische verbindingen

Door de enorme range in organische verbindingen is het ondoenlijk overeenkomsten in toxische effecten te vinden. Een aantal vaak waargenomen mechanismen is hieronder weergegeven met de groep van stoffen waarbij deze effecten optreden (tabel B3.1). In het algemeen geldt dat een groot deel van de organische verbindingen door de aanwezigheid van apolaire ketens bij voorkeur aan eiwitten 'adsorberen' en daardoor in staat zijn alle processen te beïnvloeden waarbij eiwitten betrokken zijn (met name ion-transport processen in membranen).

Tabel B3.1 Opgetreden toxische effecten bij organische verbindingen

Verbinding	Opgetreden effect/mechanisme
PAK's	tumor-initiatie
Bestrijdingsmiddelen	verstoring membraanpermeabiliteit in zenuwstelsel
Herbiciden	radicaalvorming
Gehalogeneerde aromaten: PCB's, PCP's, PBB's	verstoorde hormoonhuishouding, effect op transport vitamines, verstoring transport bij eiwitten

Voor een overzicht van gemeten LC₅₀-waarden voor pesticiden wordt verwezen naar werk van Nimmo en McEwen (1994); voor PCB's, PCDD's en PCDF's is een overzicht gemaakt door

Niimi (1994). Uit beide overzichten wordt duidelijk dat voor veel stoffen een zeer grote range bestaat in toxiciteit: de LD₅₀ (Lethal Dosis; die dosis waarbij 50% van de organismen overlijdt) voor insecticiden en herbiciden voor vogels varieert van 0.5 mg/kg voor carbofuran tot > 2000 mg/kg voor atrazine.

B3.1.2 Metalen

De belangrijkste effecten van metalen op biochemische processen in organismen zijn (Van Straalen en Verkleij, 1991):

- *binding aan eiwitten*; dit leidt in de meeste gevallen tot verlies van de specifieke functie van het eiwit;
- *katalyse van radicaalvorming*: metalen als Fe, Mn, Cu en Hg kunnen in de cel reductie- of oxydatie-processen ondergaan waarbij zeer reactieve radicalen ontstaan;
- *binding aan laagmoleculaire peptiden en aminozuren*, hetgeen eveneens tot functieverlies leidt;
- *oxydatie van reductoren*, deze hebben in de cel een beschermende werking tegen de aanwezigheid van oxyderende stoffen;
- *vorming van ADP of ATP metaalcomplexen*, waardoor de energiehuishouding verstoord wordt;
- *binding aan RNA*, versturende werking op de eiwitsynthese;
- *binding aan DNA*, hetgeen kan leiden tot genetische mutaties;
- *substitutie- en verdringingsreacties*; door de verdringing van andere metalen aan eiwitten en carriers treedt een verstoring van transportprocessen op.

B3.2 Toxiciteitstesten

Bij het vaststellen van maximaal te aanvaarden concentraties van stoffen in het milieu worden verschillende criteria gebruikt die ook bij de vaststelling van normen gehanteerd worden (zie hoofdstuk 2). Een bruikbare indeling van Gelber et al. (1985) maakt onderscheid tussen:

- *No Effect Level (NEL) / Maximal acceptable toxicant concentration (MATC)*
- *Highest No Observed Effect concentration (NOEC)*
- *Lowest No Observed Effect Concentration (LOEC).*

De respons van een organisme (en dus de hoogte van de verschillende effect-niveaus) op de aanwezigheid van contaminanten kan verschillend zijn in afhankelijkheid van (Van Straalen en Verkleij, 1991; Calow, 1994):

- de mate waarin een organisme contaminanten kan opnemen, buitensluiten of verdragen; dit is zeer soort- of component-specifiek en onder meer afhankelijk van de blootstelling;
- de blootstellingstijd; in de meeste gevallen neemt de LC₅₀ (concentratie waarbij 50% van de organismen overlijdt) af met de tijd;
- het substraat dat gebruikt wordt;
- de blootstellingsweg;
- de levensfase van een organisme;
- het aanwezig zijn van mengsels van contaminanten, waarbij de toxiciteit van een stof in het mengsel meer of minder toxisch kan zijn dan in pure vorm. Bij dit laatste spreken we van *synergisme* wanneer de ene, niet-toxische stof, de toxiciteit van de andere component verhoogt, terwijl de term *potentiëring* gebruikt wordt wanneer de twee componenten elkaars toxiciteit verhogen.

Zo is bekend dat de NEL voor een aantal actinomyceten vlak bij een smelter veel hoger liggen dan 40 km daarvandaan (tabel B3.2). Dit is een gevolg van adaptatie van organismen: in de buurt van de smelter zijn soorten ontstaan die een veel lagere gevoeligheid hebben voor metalen dan 40 km verderop.

Tabel B3.2 NEL waarden voor Zn (in µM) van actinomyceten vlak bij en 40 km van een smelter in de USA

genus	No Effect Concentration	
	afstand tot smelter (km):	
	2	40
<i>Streptomyces</i>	600 - 1000	6 - 100
<i>Actinomadura</i>	900	6
<i>Nocardia</i>	2000	100

(bron: Calow, 1994)

Om het effect van een stof op het functioneren van een organisme of groep van organismen te testen zijn er verschillende opties:

- *directe sterftemeting* (zoals bij LC₅₀-bepalingen gebeurt). Dit is bij grotere organismen wel toepasbaar maar bij micro-organismen slechter (bacteriën); hiervoor is het handiger om *indirecte* parameters te meten die iets zeggen over het functioneren van een organisme of groep van organismen. Hiervoor komen een aantal metingen in aanmerking (Van Straalen en Verkleij, 1991);
- nutriënt-omzettingen (ademhaling, mineralisatie van stoffen, ammonificatie, nitrificatie, N-fixatie en denitrificatie);
- enzym-activiteitsmetingen (urease, dehydrogenase, fosfatase);
- celdelingsactiviteit (thymidine-inbouw);
- mutageniteitstesten.

B3.3 Invloed van bodemparameters op biobeschikbaarheid en toxiciteit van contaminanten

Doordat bodemparameters een sterke invloed hebben op de vorm waarin contaminanten in de bodem voorkomen (waterfase, geadsorbeerd, precipitaat), bestaat er eveneens een sterke link tussen bodemparameters en de beschikbaarheid van stoffen voor organismen:

biobeschikbaarheid. Het belang van dit begrip is de laatste jaren sterk naar voren gekomen nadat is gebleken dat slechts een (klein) deel van de in de bodem aanwezige contaminanten door organismen kon worden opgenomen of zorgde voor toxische effecten. In het algemeen kan voor zowel organische als anorganische contaminanten een onderscheid gemaakt worden tussen contaminanten die *in* de bodem- of sedimentmatrix aanwezig zijn (PAK's in teerdeeltjes, zware metalen in precipitaten) en die geadsorbeerd zijn *aan* de matrix (Raijmakers, 1991). Met name de laatste categorie bevat waarschijnlijk het grootste gedeelte van de potentieel beschikbare hoeveelheid contaminanten.

B3.3.1 Invloed van bodemparameters op beschikbaarheid en toxiciteit van organische stoffen in de bodem

De invloed van organische stof en kleigehalte op de adsorptie van organische verbindingen is reeds behandeld in bijlage 2. Een zeer goed overzicht van het effect van organische stof en

kleigehalte c.q. mineralogie op de biobeschikbaarheid (in de vorm van plantopname) van organische verontreiniging wordt gegeven door Weber et al. (1993). Voor verbindingen die in een kationische vorm voorkomen is binding aan kleimineralen belangrijk. Voor die verbindingen wordt de biobeschikbaarheid dan ook sterk geremd door verhoging van het kleigehalte. Ook de toevoeging van meer 'reactieve' kleien (montmorilloniet i.p.v. kaoliniet) geeft een sterke reductie van de biobeschikbaarheid. Voor de negatief geladen componenten daarentegen is vooral de binding aan organische stof en oxyden van belang. Ook bij de apolaire, non-ionogene stoffen wordt de biobeschikbaarheid sterk geremd door een verhoging van het organische stofgehalte. Door de pH-afhankelijkheid van de oppervlaktelading is de biobeschikbaarheid ook pH gerelateerd: door de toename van adsorptie van geïoniseerde stoffen bij lage pH neemt de biobeschikbaarheid af voor kationische componenten. Directe toxiciteitsmetingen gerelateerd aan biobeschikbaarheid zijn uitgevoerd door Schrap (1991). De toxiciteit van verschillende organische verbindingen was direct gerelateerd aan de aanwezigheid van adsorberende media (sediment). In aanwezigheid van sediment nam de toxiciteit (gemeten als sterftefrequentie) sterk af. Door de adsorptie van organische microverbindingen aan de in het water voorkomende sedimenten waren deze blijkbaar niet meer beschikbaar voor opname door de vissen. Ook voor regenwormen is deze relatie eenduidig vastgesteld (Van Gestel en Ma, 1988, 1990): de LC₅₀ voor verschillende chloorphenolen was hoger in een grond met een hoger organisch stofgehalte (tabel B3.3). Echter uit onderzoek aan de concentratie in de waterfase bleek dat de LC₅₀ in de waterfase gelijk was voor beide bodemtypes. Hieruit blijkt dat het de concentratie in oplossing is die de toxiciteit bepaalt en niet de totale concentratie.

Tabel B3.3 LC₅₀ van chloorphenolen voor *Lumbricus rubellus* in twee bodemtypes

Chloorphenol	LC ₅₀			
	Bodem (mg/kg)		Bodemoplossing (µM)	
	Kooyenburg	Holten	Kooyenburg	Holten
3-Mono	150	296	159	159
3,4-Di	303	486	103	83
2,4,5-Tri	201	290	20	16
2,3,4,5-Tetra	514	828	22	32
Penta	1094	883	29	22

(bron: Van Gestel en Ma, 1988)

Voor de meeste organische verbindingen biedt het evenwichtspartitieconcept een goede manier om de LC₅₀ waarden te koppelen aan het fysisch-chemisch gedrag.

B3.3.2 Biobeschikbaarheid en toxiciteit van zware metalen in relatie tot bodem- en sediment-parameters

Evenals bij organische microverontreinigingen geldt dat de biobeschikbaarheid van metalen vaak een functie is van de chemische condities van de bodem. In tabel B3.4 zijn voor een aantal bodem- en sedimentparameters de effecten op de beschikbaarheid van metalen gegeven.

Tabel B3.4 Biobeschikbaarheid van metalen in afhankelijkheid van toename van enkele chemische parameters

Parameter	Kationische metalen	Anionische metalloïden	Literatuur
pH	-(-)	+(+)	Van Straalen en Bergema, 1995
Ionsterkte	+ ¹	+	
Organische stof	--	-	Spurgeon en Hopkin, 1996
DOC/FA/HA ²	-- ³	0	
Kleigehalte/CEC	--	-	Vonk et al., 1996
Redox	+ ⇒ - ⁴		

¹: De biobeschikbaarheid kan ook afnemen indien er (sterk) complexerende stoffen als anion bijkomen; Cd-beschikbaarheid neemt bijvoorbeeld af bij een stijging van de Cl-concentratie als gevolg van CdCl-complexen.

²: FA: fulvic acids; HA: humic acids.

³: Organische zuren met een zeer laag molecuulgewicht kunnen opname verhogen.

⁴: Onder zeer gereduceerde omstandigheden zijn veel metalen geprecipiteerd als sulfiden. Bij een stijging van de redox potentiaal zullen deze oxyderen en komen de metalen vrij. Bij een verdere stijging zullen echter weer oxyden neerslaan (e.g. FeOOH, MnO₂), die de sorptiecapaciteit vergroten en de biobeschikbaarheid weer doen dalen.

In tabel B3.5 is schematisch een conceptuele indeling gegeven van de verschillende 'klassen' van biobeschikbaarheid (naar Salomons, 1991).

Tabel B3.5 Biobeschikbaarheid van zware metalen als functie van de vorm in de bodem

Metaal vorm	Biobeschikbaarheid	
	Actueel	Potentieel
Ionen in oplossing	++	++
Uitwisselbare geadsorbeerde stoffen	+	++
Complexen in oplossing ¹	+/-	++
Neerslagen/surface precipitates	-	+
Opgenomen in biologische 'vaste' fase	-	+
Onderdeel van minerale fase	--	-

¹: Een uitzondering vormen de organo-metaalverbindingen zoals dimethylkwik, methyl/butyl-tin en alkylloodverbindingen die in rivieren en meren voorkomen. In het algemeen geldt dat de gecomplexeerde vormen niet alleen beter opneembaar zijn maar ook (veel) toxischer (Waldock, 1994).

Niet alleen fysisch-chemische condities bepalen de potentiële biobeschikbaarheid, maar organismen zijn zelf ook in staat actief negatieve effecten van metalen te beperken (Calow, 1994) door:

- eliminatie/metabolisme waarbij de metalen uitgescheiden worden door actief transport of binnen de cel omgezet worden in minder toxische componenten;
- binding aan metaalbindende eiwitten in de cel;
- opslag in lysosomen, vesicles en granules in de cel.

Bijlage 4 Verslag van de gehouden interviews

Doel van de interviews

Het belangrijkste doel van de interviews was om te bepalen of, en zo ja hoe de bestaande kennis met betrekking tot het gedrag van contaminanten in bodem en sediment wordt toegepast in het kader van wijziging van het huidige landgebruik. De verschillende niveaus die hierbij onderscheiden kunnen worden, zijn:

- Opstellen beleidsplan (o.a. bepalen Ecologische Hoofdstructuur), dit gebeurt meestal binnen Ministeries en bij de Provincie
- Verfijnen beleidsplan, opstellen inrichtingsplan (Provincie, Bureau Beheer Landbouwgronden; vaststellen natuurdoeltypen)
- Uitvoering van herinrichting, opstellen concrete invulling en beheer van heringerichte gebieden (subdoeltypen, vaststellen grenzen etc.; Staatsbosbeheer, Heidemij, Provinciale Landschappen, Natuurmonumenten).

Om op de verschillende niveaus de gebruikte en gewenste kennis te inventariseren zijn de volgende interviews gehouden:

Dhr. W.J. Drok, *Dienst RWG, Provincie Gelderland*

Dhr. W. Seinen en Mevr. T. Harmelink, *afdeling Water, Provincie Drenthe*

Dhr. A. Mol, *afdeling Water, Provincie Noord-Brabant*

Dhr. F. van Kok, *Rijkswaterstaat Directie Oost, Arnhem*

Dhr. R. de Ridder en Dhr. W. Kok, *Landelijk Adviescentrum BBL*

Mevr. J. Pijnenburg, *LBL, Taakgroep Milieu, BBL*

Dhr. A. Vreugdenhil, Dhr. J. Smit, *BBL Groningen*

Dhr. H. Hut, *Districtshoofd Staatsbosbeheer Groningen*

Dhr. P. Nammensma en Dhr. J. Haanstra - *Heidemij Realisatie Groningen*

Hierbij is gebruik gemaakt van een vragenlijst (zie Tabel 5.1); deze heeft meer gediend ter oriëntatie dan als een punt voor punt af te werken lijst. Desalniettemin is er bij sommige interviews wel per vraag geantwoord. Bij het uitwerken van de interviews wordt een samenvatting gegeven van de gesprekken met de belangrijkste conclusies en aanbevelingen. Daarna worden, indien aanwezig, de antwoorden per vraag gegeven.

Tabel B4.1 Vragenlijst uitvoerende instanties

Doel van dit onderzoek is om te komen tot een betere onderbouwing van bodemkwaliteitsnormen. Met name in het kader van veranderend landgebruik treden grote verschuivingen op binnen de bodem (chemisch, biologisch en fysisch). Het hanteren van normen op grond van totaalgehalten levert daarbij niet voldoende houvast om tot een goede (ecotoxicologische) risicoschatting te komen. Dit onderzoek poogt hierin verbetering aan te brengen.

Vragen

1. Waar en op welke schaal vinden op dit moment veranderingen plaats; waar zal dit in de toekomst gebeuren?
2. Hoe wordt het nieuwe landgebruik vastgesteld? Welke criteria gebruikt U om tot welk type landgebruik over te gaan (dit kunnen zijn: natuurdoeltype, aansluiten bij omliggend terrein, bodemkwaliteit etc.).
3. Op welk soort terrein gebeurt dit (bodemtype) en wat voor 'onderhoud' gebeurt er na de doorgevoerde veranderingen? (beheer?)
4. Wat weet U van de voorgeschiedenis van deze gebieden?
5. Hoe gebruikt U de kennis die op dit moment beschikbaar is omtrent dit thema?
6. Met name de laatste jaren is veel verwarring ontstaan over de mogelijke gevolgen van landgebruiksveranderingen voor de kwaliteit van grondwater/ecologie
7. Wordt er bij landgebruiksveranderingen samengewerkt met onderzoeksinstanties?
8. Doet U zelf onderzoek naar ontwikkelingen binnen de gebieden die in aanmerking komen voor, of reeds van gebruik veranderd zijn?
9. Wordt de kennis die daarbij, of uit onderzoek bij andere instanties, 'vrijkomt' binnen de planning van landgebruiksverandering gebruikt?
10. Gebruikt U bestaande bodemkwaliteitsnormen bij de planning van landgebruiksveranderingen (zo ja, hoe)?
11. Worden mogelijke veranderingen in beheer (stoppen bekalken, veranderde waterhuishouding) meegenomen in de beslissing?
12. Welke kennis is volgens U noodzakelijk om tot een betere inschatting omtrent de mogelijke effecten te komen?

13. Kunt U op dit moment al aangeven waar volgens U mogelijk knelpunten gaan ontstaan (of reeds zijn ontstaan?). Dit mede op basis van reeds gerealiseerde projecten. Denkt U dat er al problemen zijn ontstaan als gevolg van landgebruiksveranderingen (bijv. niet goed ontwikkelen van 'doeltype', problemen met waterhuishouding etc.)?
14. Hoe zou de 'ideale' procedure/beslissingsmethode er volgens U kunnen uitzien en hoe verschilt deze van de manier waarop dit nu gebeurt (bijv meer integratie van onderzoek met uitvoering van projecten)?

Instantie: Provincie Gelderland, Dienst RWG
Gesprekspartner(s): Dhr. W.J. Drok
Datum: 26 april 1996

De Provincie Gelderland heeft binnen zijn grenzen een van de grootste diffuus verontreinigde gebieden van Nederland: de rivieruiterwaarden. Zowel Rijn-, Maas-, en IJssel hebben in deze provincie ongeveer 50.000 ha. aan uiterwaarden die voor een groot deel licht tot zwaar verontreinigd zijn met metalen en organische componenten (minimaal klasse 3).

Tegelijkertijd vinden in deze gebieden enkele grote natuurontwikkelingsprojecten plaats, o.a. Gelderse Poort, Noordoever Nederrijn, en, in samenwerking met de Provincie Noord-Brabant, Fort Sint Andries. De problemen gerelateerd aan de aanwezigheid van stoffen zijn dus tweeledig:

1. de hoge totaalgehalten (overschrijding bestaande normen); deze maken een vrij gebruik en transport van de grond voor een deel onmogelijk;
2. de mogelijke mobiliteitswijziging bij veranderend landgebruik.

In eerste instantie is de (onderzoeks)aandacht nu voornamelijk gericht op het vóórkomen van contaminanten in het kader van herinrichting van de uiterwaarden en het gebruik van uiterwaardmateriaal voor herstel van dijken. Vooralsnog richt het onderzoek zich niet op ecotoxicologische aspecten.

Bodemkwetsbaarheid is van belang bij een aantal ingrepen in de uiterwaarden:

1. Herstel waterdynamiek in oude geulen.

Om de stroming in de oude rivierarmen te bevorderen worden deze lokaal uitgegraven of wordt er contact gemaakt met de huidige rivierbedding. Deze waterlopen waren van oudsher al lagere delen en zijn dan ook relatief vaak overstroomd bij hoog water. Niet zelden worden in deze oude geulen (te) hoge concentraties aan metalen gevonden. Bij uitgraven wordt echter een belangrijk deel van de verontreiniging verwijderd. De toegenomen dynamiek, in dit geval een duidelijke vernatting, zal dus niet zoveel consequenties hebben daar een belangrijk deel van de contaminanten verwijderd wordt.

2. Vernatting als gevolg van stuwing.

In sommige rivieren (Nederrijn) vindt stuwing plaats. In combinatie hiermee worden lokaal plekken continu (bewust) vernat (bijv. Blauwe Kamer). Hier vind dus duidelijk een verschuiving plaats van een wisselend nat/droog systeem naar een meer permanent nat

systeem. In het algemeen geldt dat voor kationische metalen zoals Cd, Pb, Cu, en Zn permanente vernatting leidt tot een verlaagde beschikbaarheid als gevolg van een combinatie van een hogere pH (als gevolg van reductie-processen) en een vastlegging als sulfiden. Voor hooggechlorideerde verbindingen geldt dat ze onder gereduceerde omstandigheden vaak beter worden gedehalogeniseerd dan onder aërobe condities.

3. Een hogere doorstromingsnelheid van water in de kommen

Met name in de lagere komgedeelten van uiterwaarden is de depositie van slib erg hoog. Door verwijdering van de zomerkade wordt de doorstromingsnelheid van het water dat zich in de kommen bevindt verhoogd. Hierdoor zal de sedimentatiesnelheid van slib afnemen en de totale aanvoer van contaminanten ook. Wel zal er door de toename van de *overstromingsfrequentie* lokaal een toename van de depositie kunnen plaatsvinden.

4. Inrichten van depots binnen de uiterwaarden

Momenteel is een van de grootste knelpunten de bestemming van verontreinigd uiterwaardslib. Bij herinrichting zal dit ergens anders heen moeten, maar aangezien dit materiaal vaak klasse 4 materiaal betreft (hoogste verontreinigingsgraad) mag dit binnen de bestaande bodemsaneringswet niet vervoerd worden naar andere plaatsen. Andere oplossingen zoals verbranden zijn niet reëel gezien de grote hoeveelheid materiaal die het betreft. Een actuele optie is het inrichten van depots in de huidige uiterwaarden in oude zand- en grindwinplaatsen. Hierdoor zou een deel van het probleem opgelost kunnen worden. Voor een groot deel bevinden deze opslagplaatsen zich echter beneden het huidige waterniveau en het verontreinigd materiaal zou dus onder gereduceerde condities opgeslagen worden. Wat dit voor consequenties heeft voor de mobiliteit van stoffen is op dit moment nog niet duidelijk.

In het algemeen geldt dus dat een groot deel van de huidige uiterwaarden een relatief kleine verandering zal ondergaan in fysisch-chemische condities. Het is niet zo dat het merendeel van de uiterwaarden van licht-aëroob, continu anaëroob wordt: dit speelt slechts in kleine gebieden een rol (geulen). Door de verhoogde dynamiek zou het zelfs kunnen gebeuren dat de afwisseling nat-droog zal verschuiven richting droog: door de verhoogde afvoermogelijkheid zal water sneller afvloeien dan in het geval van aanwezigheid van zomerkaden (langere stagnatieduur).

Antwoorden op vragenlijst

1. De nieuwe bestemming van veel uiterwaardgebieden is vastgelegd in de Integrale Verkenning van de Rijntakken (RWS) waarin een karakterisering van de te vormen natuurdoeltypen gegeven wordt. In totaal valt ongeveer 1/3 van het uiterwaardgebied onder het Provinciaal beleid. Met name de gebieden die voor kleiwinning gebruikt zijn, kwamen in aanmerking voor herinrichting en (dus vaak) natuurontwikkeling. Hierdoor lagen de gebieden die voor natuurontwikkeling in aanmerking kwamen al min of meer vast; momenteel ligt er een verplichting bij ontgronders om al voorafgaand aan de ontginning met een herinrichtingsplan te komen. Hiertoe is o.a. ook Delgomij (onderdeel Grontmij) opgericht die zich speciaal bezighoudt met de koppeling tussen economische activiteiten (klei- en grindwinning) en herinrichting. Tevens vindt er ook een verschuiving van de (her)inrichtingsaandacht plaats naar nog niet afgegraven gebieden.
2. De belangrijkste ingang is nog steeds het Natuurdoeltype zoals vastgelegd in de EHS. Hierbij wordt wel gekeken naar de textuur van de betreffende stukken aangezien deze binnen de uiterwaarden nogal sterk wisselend kan zijn. In het algemeen geldt dat de beste grond voor de baksteenproductie in de lagere delen ligt. Dit zijn vaak zwaardere kleigronden; deze hebben door hun textuur een hoog bindingsvermogen voor contaminanten en bij herinrichting zullen deze niet al te gevoelig zijn. De oeverwallen zijn vaak wat zandiger en hebben daarom een laag bindingsvermogen. Ecologisch gezien zijn deze oeverwallen juist wel waardevol. Helaas zijn dit ook vaak de meest verontreinigde stukken, een groot deel van de in te richten oeverwallen bevat klasse 4 materiaal.
3. In het algemeen zal het onderhoud bestaan uit begrazing door runderen (extensief).
4. Gezien de dynamiek die binnen de uiterwaarden is opgetreden, is er een sterke verschuiving opgetreden gedurende de laatste honderd jaar (ligging geulen). Dit heeft geleid tot wisselende afzettingsmilieus. Om een goed beeld te krijgen, is het daarom noodzakelijk gedetailleerde opnamen te maken van de uiterwaarden, 'representatieve' monsternamen per gebied is door de hoge variabiliteit nauwelijks mogelijk. Door RWS is/wordt gewerkt aan een gedetailleerde kaart met de contaminantgehalten (indeling in klasse I t/m IV).
5. In het algemeen geldt dat het streven is om een herstel te bewerkstelligen van het oorspronkelijk systeem. Dit betekent dat de *overstromingsduur* bepaalt welk systeem zich waar zal bevinden c.q. ontwikkelen. Het bodemtype is dan van secundair belang. Alleen daar waar het streven is te komen tot een voedselrijk systeem speelt de samenstelling van de bodem een rol.

6. Op het gebied van onderzoek wordt veel uitbesteed in het planvormingsstadium. Dit betreft echter voornamelijk onderzoek gerelateerd aan hydrologische condities in relatie tot vegetatiesamenstelling.
7. Eigen onderzoek betreft met name ecologische inventarisaties. Monitoring van nieuwe ingerichte gebieden vind pas sinds kort plaats. Voor een deel wordt dit aan de beheerder overgelaten (Natuur en Landschap, Provinciale Landschappen, Natuurmonumenten).
- 8.
9. Alleen bij het uitgraven van geulen wordt de kwaliteit van het slib bepaald.
10. Alleen bij de (her)inrichting van beekdalen (buiten de uiterwaarden) wordt gekeken of er door het nieuwe beheer vermenging van water optreedt met verschillende kwaliteit; er wordt getracht menging van schoon en vuil water te voorkomen.
- 11/12. De belangrijkste veranderingen die in de uiterwaarden optreden als gevolg van een meer 'natuurlijk' waterregime zullen niet leiden tot drastische mobilisatieproblemen wat betreft zware metalen. Door de textuur hebben de meeste bodems een goed buffervermogen (hoog silt- en kleigehalte); bovendien zijn de bodems kalkrijk en vindt er steeds nieuwe aanvoer van kalk plaats, waardoor het probleem van mobilisatie door verzuring geen rol speelt. Als laatste geldt dat onder gereduceerde condities de mobiliteit van metalen gering zal zijn. Ook is de kwaliteit van het rivierwater gedurende de laatste 20 jaar sterk verbeterd, de aanvoer van verontreinigende stoffen is sterk gereduceerd. Toch geven de hoge totaalgehalten aanleiding tot effecten op organismen die hoog in de voedselketen staan, zoals de visarend en de otter. Deze hebben nog geen kans gezien zich weer te vestigen. Wat de lange termijn effecten op grazende runderen zal zijn, is nog niet bekend.
13. Ook bij de Provincie bestaat behoefte aan toepasbare kennis die al in het planvormingsstadium gebruikt zou kunnen worden. Dit betreft weer het eerder genoemde tekort aan kennis omtrent de dynamiek van chemie (organische stof, pH, redox, Fe/Mn-oxiden) in relatie tot aangebrachte veranderingen.

Instantie: Provincie Drenthe, Assen, Afdeling Water
Gesprekspartner(s): Dhr. W. Seinen
Mevr. T. Harmelink
Datum: 25 april 1996

De taak van de afdeling Water bestaat voor een groot deel uit de monitoring van de kwaliteit van het grondwater in relatie tot grondgebruik. Hiertoe is een meetnet opgezet dat de hele provincie bestrijkt en voornamelijk het diepere grondwater betreft, maar ook het ondiepe (tot -8m onder maaiveld).

Het thema bodemkwetsbaarheid in relatie tot natuurontwikkeling en diffuse belasting heeft binnen de Provincie nog niet veel opgang gemaakt. De grootste aandacht gaat nog steeds uit naar de aantasting van de grondwaterkwaliteit vanuit de gangbare landbouw. Binnen dit onderzoek staat de waterkwaliteit centraal. In de meeste gevallen wordt de interactie tussen vaste fase en waterfase nog niet meegenomen. Het doel van dit meetnet is dan ook voornamelijk om de water- en stofstroming in kaart te brengen.

Binnen het bestaande monitoring-netwerk is het bovendien vrij lastig om in te spelen op de verhoogde beschikbaarheid van stoffen in relatie tot uitspoeling. Het is niet of nauwelijks mogelijk binnen afzienbare tijd een monitoring-netwerk op te zetten dat daarop gericht is. Daarnaast zullen de veranderingen niet binnen afzienbare termijn optreden waardoor het langdurige metingen vereist om veranderingen op te merken. Wel zijn er thans enkele meetpunten die binnen of aan de rand van nieuw te ontwikkelen terreinen liggen.

Binnen de monitoring-punten van het ondiepe grondwater wordt wel de koppeling met de vaste fase gelegd. Dit betreft enkele bospercelen.

Binnen het gebied van de Drentse Aa worden wel een aantal parameters bepaald in relatie tot milieukwaliteit (o.a. zware metaal-gehalten bovengrond).

Mogelijke knelpunten die gesignaleerd worden betreffen de waterkwaliteit in beekdalen en in grondwaterbeschermingsgebieden. In het eerste geval betreft het vaak intensief bemeste gebieden die in het kader van natuurontwikkeling weer omgezet worden naar natuurterrein, waardoor de fysisch-chemische condities zodanig veranderen dat verhoogde uit- c.q. afspoeling plaats kan vinden (bijv. bij de aanleg van landgoed de Schipborg op het terrein van de gelijknamige boerderij).

Instantie: Provincie Noord-Brabant, Afdeling Water
Gesprekspartner(s): Dhr. A. Mol
Datum: telefonisch

Ook binnen de Provincie Noord-Brabant is de aanwezigheid van licht tot matig vervuild bodemmateriaal een groot probleem. In het kader van de EHS (her)inrichting worden ongeveer 30.000 ha als natuurgebied aangemerkt. Een groot deel hiervan bestaat uit beekdalen of bos/heideterrein. Met name in de Zuid(-Oost) hoek van de provincie is er een probleem met hoge Zn en Cd gehalten in de bodem.

Instantie: Rijkswaterstaat Directie Oost, Arnhem, afd. Herstel en Inrichting
Gesprekspartner(s): Dhr. F. van Kok
Datum: 26 april 1996

De hoofdtaak van RWS beslaat in principe alle activiteiten die te maken hebben met de (her)inrichting/instandhouding van de Rijntakken. Dit betreft de afvoer van sediment, het instandhouden van de vaarroutes en het ecologisch herstel binnen deze gebieden. Met name dit laatste is momenteel een van de hoofdbezigheden van de afdeling Herstel en Inrichting. Sinds de 'ontdekking' van de aanwezigheid van contaminanten in het milieu en met name de negatieve effecten daarvan op mens en dier (begin jaren '80) is ook in het kader van de natuurontwikkeling op verontreinigde gronden vooruitgang geboekt bij het evalueren van de aanwezigheid en effecten van zware metalen en organische microverontreinigingen in de uiterwaarden. Voorafgaand aan de uitvoering van natuurontwikkeling wordt een *gebiedsdekkend onderzoek* uitgevoerd naar de kwaliteit van de in te richten gebieden. Dit klinkt eenvoudig, maar is het in het geval van de uiterwaarden allerminst. Allereerst is er de variatie in bodemchemische parameters die de mate van binding van contaminanten beïnvloeden. Daarnaast is er de variatie in gehalten aan contaminanten die vaak gerelateerd zijn aan de overstromingsfrequentie. Dan bestaat het probleem van de representatieve monsternamen. Met name in een zo variabel gebied als de uiterwaarden is het moeilijk om met behulp van een beperkt aantal monsters een gebiedsdekkend overzicht te krijgen. Hiertoe is zelfs een apart protocol opgezet, het Voorlopig Protocol Zorgplicht, dat op uiterwaardniveau ($\pm 10 - 100$ hectare per gebied) de monsterstrategie vastlegt en de interpretatie van de resultaten inhoud geeft. Na de interpretatie van de resultaten van het gebiedsdekkend onderzoek wordt een planning voor de natuurontwikkeling gemaakt. Hierbij worden de mogelijke probleemgebieden (klasse 3 en 4 materiaal) uitgelicht. Deze vallen onder de Wet Bodembescherming waardoor het niet mogelijk is vrijelijk met dit materiaal om te gaan (in de zin van verplaatsen, of gebruiken bij dijkverzwaring). Bij klasse 4 materiaal is tevens de Wet Bodemsanering van toepassing. Deze fysische karakterisering is reeds gedeeltelijk gekoppeld aan een ecotoxicologische risicoschatting door onderzoek te doen naar de kritische grenzen van contaminanten voor bepaalde organismen (o.a. door BKH uit Delft). Hiervoor zijn proeflokaties uitgekozen die onder meer hoge concentraties aan PCB's, HCB's en Cd bevatten. Uit de voorlopige resultaten is geconcludeerd dat op klasse 3 slib wel natuurontwikkeling kan worden gepleegd maar met een WVO vergunning.

Momenteel beslaat een deel van de activiteiten met name het completeren van het gebiedsdekkend onderzoek waarbij zowel de boven- als ondergrond worden geanalyseerd

(ook in verticaal opzicht is er sprake van grote variatie in gehalten). Met behulp van deze (recente) kaarten, in combinatie met historische bodem- en geomorfologische kaarten, wordt getracht een *bodemprognosekaart* te maken. Deze moet inzicht geven in de te verwachten bodemkwaliteit. Tevens wordt een bepaald betrouwbaarheidsniveau aangegeven met de verwachte marges in bodemkwaliteit in de toekomst.

Een verder probleem bij de inrichting van klasse 3 en 4 gebieden ligt in het gegeven dat er in de uiterwaarden niet veel plekken zijn waar de afstand van het maaiveld tot het bovenste grondwater meer dan 50 cm is. Dit is namelijk een voorwaarde om binnen de huidige wetgeving tot concentratie van (licht) verontreinigd materiaal over te gaan. In het geval van concentratie treden weliswaar mogelijk hogere concentraties op maar in het algemeen zal dit ook tot kortere contacttijden leiden. Bovendien zou dit leiden tot de vermindering van de verontreinigingsdruk in andere gebieden die dan wel zonder beperking (her)ingericht kunnen worden. Uit milieutechnisch oogpunt zou het dus een voordeel zijn om tot concentratie over te gaan maar vanwege de hoge grondwaterstanden in de uiterwaarden is dit wettelijk niet toegestaan.

Monitoring/Onderzoek

Een deel van het onderzoek binnen de uiterwaarden wordt uitgevoerd samen met andere instanties. Zo worden de afzettingen uit 1995 door het RIVM geanalyseerd en vindt in samenwerking met het RIZA zowel de monitoring van zandige afzettingen plaats alsmede de ecotoxicologische risicoanalyse. . Tevens vindt er nog steeds (re)evaluatie plaats van het monsterprotocol.

Problemen bij de huidige inrichtingswerkzaamheden

- 1.
2. De betrouwbaarheidsniveau's in het kader van de monitoring en data-analyse zijn nog onvoldoende.
3. Het gebruik van vaststaande normen gebaseerd op totaal contaminant niveaus biedt nog te weinig ruimte om tot een goede inrichting over te gaan. Zelfs bij hoge gehalten is het actueel risico klein als gevolg van de specifieke combinatie van bodemfysische en chemische condities.
4. Bij het maken van inrichtingsplannen (Provincie/Ministerie) wordt nog te veel aan juridische factoren vastgehouden (normoverschrijdingen). Dit staat een functionele inrichting in de weg. Een voorbeeld hiervan is de verwerking van klasse 3 en 4 slib.

Door de normoverschrijdende gehalten is het juridisch niet toegestaan deze te verplaatsen terwijl er ook geen alternatief geboden wordt.

5. Bij het opstellen van een beleidsplan wordt te weinig gekeken naar de aanwezige technische (milieu)gegevens. Eerst wordt een beleidsplan opgesteld. Daarna moeten de gegevens op 'uitvoeringsniveau' ingepast worden, waardoor vaak aanpassing van de plannen noodzakelijk wordt.

Instantie: Landelijk Adviescentrum BBL - Utrecht, afdeling Beheer
Gesprekspartner(s): Dhr. R. de Ridder
Dhr. W. Kok
Datum: 1 mei 1996

De taak van het cluster Beheer binnen de Dienst BBL (Bureau Beheer Landbouwgronden) is om te komen tot een afstemming tussen het geplande natuurdoeltype (vanuit LNV) en het te realiseren landschapsbeeld. Hiertoe worden per natuurdoeltype beheersystemen opgezet die moeten leiden tot de ontwikkeling van het gewenste beeld. De voornaamste activiteit is het ontwikkelen van natuur op voormalig landbouwterrein.

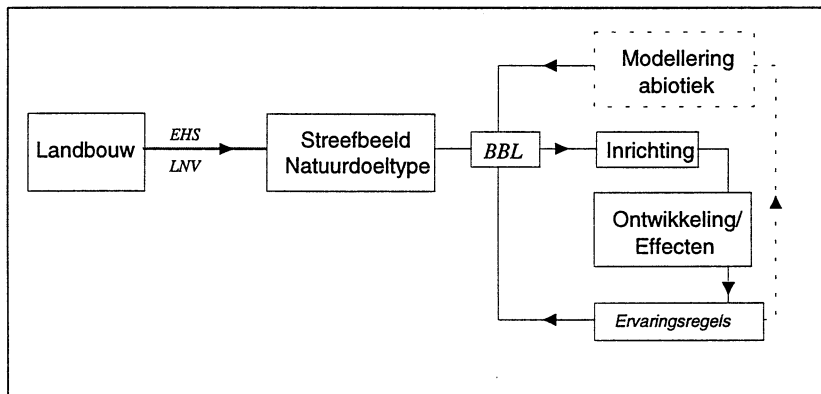
De belangrijkste standplaatsfactoren die momenteel in ogenschouw genomen worden bij het optimaliseren van het gewenste landschapsbeeld zijn *vochttoestand*, *voedselrijkdom* en *zuurgraad*. Andere bodemparameters zoals de aanwezigheid van milieuvreemde stoffen staan (nog) op het tweede plan. Dit is mede een gevolg van de lacunes in de kennis die er momenteel nog zijn: de relatie tussen nutriëntenstatus en ecologische structuur is beter bekend dan het verband tussen de aanwezigheid van contaminanten en vegetatietypen.

De gegevens over standplaatsfactoren en de daarbij behorende vegetatietypen worden opgeslagen en als databank gebruikt bij de ontwikkeling van nieuw in te richten gebieden. Momenteel is er een overzicht van plus minus 200 projecten die tussen 10 en 15 jaar 'oud' zijn. De gevonden verbanden tussen veranderingen in milieucondities en vegetatieontwikkeling kunnen worden opgeslagen in de vorm van *ervaringsregels*. Hierbij ligt dus de nadruk op de ontwikkeling van de vegetatie. Eventuele effecten op fauna worden niet geregistreerd. Op de volgende pagina wordt in figuur B4.1 de stroom van informatie weergegeven (ononderbroken lijnen).

Voor de overige stoffen bestaat nog geen risico-analyse. In de toekomst zal de Leidraad Bodembeoordeling zoals die door het RIVM wordt ontwikkeld, worden toegepast. In principe zou dit moeten leiden tot een inpassing van de dynamiek in de abiotische factoren (weergegeven in figuur B4.1, onderbroken lijnen). Door na verloop van tijd ook de abiotische componenten in een systeem te volgen kunnen ook op dit gebied 'ervaringsregels' worden opgesteld die gebruikt kunnen worden om de gebruikte modellen bij te stellen (zie figuur B4.1).

Deze aanpak moet leiden tot een beter inzicht in de vraag welke condities limiterend zijn voor de ontwikkeling van een systeem. Tot op heden is de relatie tussen limiterende condities en vegetatiesamenstelling slechts in beperkte mate bekend: met name de relatie tussen waterkwaliteit en vegetatie in graslanden is redelijk bekend (onderzoek KUN en RUG). Voor zowel zware metalen als organische microverontreinigingen ontbreken dergelijke verbanden.

Deze risico-analyse is dan ook pas mogelijk als er instrumenten zijn die het verloop van bodemchemische condities op lange termijn kunnen beschrijven.



Figuur B4.1 Toepassing van ervaringsregels bij landinrichting

Antwoorden op vragenlijst

1. De uitgevoerde projecten strekken zich uit van enkele tot vele honderden hectares.
2. De eerste ingang is vanuit de planologische indeling in combinatie met de EHS; bijstelling van de oorspronkelijke plannen is wel mogelijk.
3. Al bij de voorbereiding worden voor het in te richten gebied de nodige (her)inrichtingsmaatregelen vastgesteld. Soms wordt het terrein nog in pacht gegeven om bepaalde maatregelen gedurende zekere tijd te kunnen doorvoeren ('uitmijnen', andere bemesting). Wanneer daar geen aanleiding toe is wordt het terrein meteen aan de beheerder overgedragen.
4. Onbekendheid van de voorgeschiedenis is vaak een van de knelpunten bij de ontwikkeling; vaak zijn er niet genoeg gegevens (in het geval van contaminanten), en is het verkrijgen ervan op het gewenste schaalniveau te duur.
5. De beschikbare kennis wordt, zover toepasbaar wel gebruikt, bijv. de relatie hydrologie - vegetatie; met betrekking tot het gedrag van stoffen bij veranderend landgebruik is dat nog niet zo. De beoordeling vindt plaats op grond van totaalgehalten en niet op basis van de mogelijke verandering in de mobiliteit en beschikbaarheid. De kennis op dit gebied is nog niet praktisch toepasbaar.
6. Ja, onderzoeksinstituten en universiteiten.
7. In het geval van vooronderzoek wordt dit vaak uitbesteed. Het betreft hier de metingen aan vegetatie, bodem, hydrologie en hoogteverloop binnen de aangekochte objecten (\pm 1000 kf per jaar). Hiertoe wordt op basis van voorkennis beslist of deze metingen noodzakelijk zijn. Ook hier betreft het met name ecologisch relevante metingen, niet in het kader van het gedrag van contaminanten.

8.

9. de milieunormen zoals gedefinieerd bij de LAC-sigitaalwaarden (zie volgend interview).

10.

11. De relatie tussen verschillende standplaatsfactoren en het functioneren van de vegetatie is vrij duidelijk. Knelpunten doen zich nu met name voor op het gebied van voedselarme vegetaties, de nalevering vanuit de bodem, c.q. de aanvoer via atmosfeer is nu nog te groot om voedselarme vegetaties in stand te houden. De optie van fyto-remediatie i.p.v. afgraven is nu een belangrijk thema. Het vrijkomen van andere, potentieel schadelijke, stoffen is nog geen thema.

Instantie: Landelijk Adviescentrum BBL, Utrecht, taakgroep Milieu
Gesprekspartner(s): Mevr. J. Pijnenburg
Datum: 1 mei 1996

De taakgroep milieu heeft als doel de signalering van mogelijke problemen met betrekking tot het vóórkomen van contaminanten in de aangekochte terreinen. Hiertoe worden in de aangekochte gebieden bemonsteringen uitgevoerd en de totaalgehalten bepaald van zware metalen en (soms) organische microverontreinigingen (PAK's). Deze werkwijze is sinds 1994 ingevoerd in het kader van het Stappenplan waarbij aankopen geanalyseerd worden als daar aanleiding toe is. Bij de beoordeling van de uitkomsten wordt gebruik gemaakt van de LAC-sigitaalwaarden (LNV, 1991); op basis van deze analyse wordt een uitspraak gedaan omtrent de kwaliteit van het in te richten gebied. Hierbij worden drie klassen onderscheiden:

1. concentraties *beneden de streefwaarde*; geen verdere maatregelen/onderzoek, contaminantgehalten zijn niet beperkend voor inrichting;
2. concentraties *tussen de streefwaarde en de interventiewaarde*;
3. concentratie *boven de interventiewaarde*; hierbij wordt een (verplicht) vervolgonderzoek ingesteld.

Met name de concentraties tussen streef- en interventiewaarden kunnen tot problemen leiden. Dit betreft vaak de diffuus verontreinigde gronden. Om een verder onderscheid te maken binnen deze klasse wordt er een 'tussenwaarde' geformuleerd:

$$\text{Tussenwaarde} = \frac{\text{streefwaarde} + \text{interventiewaarde}}{2}$$

Wanneer de gevonden concentraties hoger zijn, dan deze tussenwaarde dan kan er alsnog nader onderzoek plaatsvinden. In het algemeen vindt er na aankoop en eenmalige analyse van (een representatief?) monster geen verdere monitoring plaats.

Instantie: Bureau Beheer Landbouwgronden - Groningen
Gesprekspartner(s): Dhr. A. Vreugdenhil, afd. Ontwikkeling en Evaluatie
Dhr. J. Smit, hfd. afd. Civiele Techniek
Datum: 17 april 1996

Het Bureau Beheer Landbouwgronden, BBL, heeft als taken de aankoop, het beheer en het doorleveren van agrarische terreinen. De (her)inrichting van deze terreinen kan zowel gebeuren met het oog op landinrichtingsprojecten als voor de realisatie van natuurterreinen en recreatiegebieden, en zelfs voor de aanleg van militaire terreinen. Het merendeel van de aankopen van BBL betreft inrichtingsprojecten met een 'natuur'-doel. Dit betreft ongeveer 150.000 hectare landbouwgebied waarvan 100.000 ha. reservaatgebied en 50.000 ha natuurontwikkelingsproject. De door BBL gekochte terreinen worden na het opstellen van een beleidsplan doorgegeven aan inrichtings- en beheersinstanties zoals Staatsbosbeheer, Natuurmonumenten en de Provinciale Landschappen. Bij het opstellen van een natuurdoeltype wordt in principe de inrichting gevolgd zoals die door het ministerie van LNV wordt voorgesteld (in het kader van de EHS). Hierin neemt BBL dus niet zelf het voortouw.

Binnen de afdeling Noord van BBL is men zowel bezig met het ingrijpen in- en uitbreiden van reservaatgebieden alsmede het opstellen van natuurontwikkelingsplannen (bv. Westerwolde, aanleg van natuurterrein op voormalig landbouwterrein en herinrichting Ruiten Aa dal). Bij het opstellen van inrichtingsplannen wordt ook hier nog geen rekening gehouden met de aanwezigheid van contaminanten. Wel wordt nu al gekeken naar de aanwezigheid van nutriënten die de ontwikkeling van bepaalde voedselarme ecosystemen in de weg zou kunnen staan (bijv. in het Midden-Groningen project, aanleg van moeras-vegetatie op voormalig grasland). Hiertoe wordt samengewerkt met o.a. AB-DLO, SC-DLO, en RIVM. In de meeste gevallen worden nu nog slechts hydrologische kenmerken in ogenschouw genomen bij het nemen van beslissingen omtrent de te realiseren natuurdoeltypen.

Een belangrijke factor in de beslissingsstructuur die moet leiden tot het gewenste streefbeeld is *tijd*. Enerzijds is er de mogelijkheid om het streefbeeld op relatief korte termijn te realiseren, dit is echter direct gekoppeld aan grootschalige (= dure) inrichtingsmaatregelen zoals het verwijderen van de bouwvoor om het overschot aan nutriënten te verwijderen. Daarnaast valt het streefbeeld ook op langere termijn (30 tot 50 jaar) te verwezenlijken; hierbij zijn verschillende opties mogelijk:

- door gebruik te maken van de natuurlijke uitloging naar het grondwater; hierbij treedt het risico van eutrofiëring van het grondwater op (NO_3^- , PO_4^{3-}), zeker in intensief bemeste gebieden. De waarde van de te realiseren natuurterreinen moet in dat geval zeker afgewogen worden tegen het mogelijk, (langdurig) aanwezig zijn van nutriënten in het

grondwater. Hierbij speelt ook nog een rol dat de aanblik van het landschap dus voor langere tijd niet aan het streefbeeld zal voldoen;

- door kortere of langere tijd gebruik te maken van planten die een (groot) deel van de aanwezige stoffen uit de bodem verwijderen via opname (fytoremediatie).

Met name de keuze tussen beide opties (intensief, duur vs. langdurig, extensief) moet in de toekomst worden ondersteund met modellen die uitspraken kunnen doen omtrent de gevolgen van bijv. natuurlijke uitloging: zijn de concentraties die zullen optreden acceptabel?

Gedurende welke periode (hoe lang) zullen verhoogde concentraties optreden? Hoe lang zal er een onttrekkingsgewas moeten worden verbouwd om een reductie te bewerkstelligen die leidt tot de gewenste nutriëntniveau's. Dit geldt natuurlijk evengoed voor het gedrag van contaminanten.

Antwoorden op vragenlijst

1. Zie bijlage.
2. In eerste instantie voldoen aan EHS, daarbij rekening houdend met hydrologische kenmerken.
3. In het algemeen ligt de begrenzing van de in te richten terreinen vast (perceelsgewijs, per regio). Sturing is mogelijk via bestuurlijke discussies. Aan beheer wordt niet veel gedaan, alleen via begrazing wordt enige onderhoud gepleegd.
4. De voorkennis blijft beperkt tot de informatie van het landbouwbedrijf dat ter plekke actief is geweest. Soms wordt op streekniveau wel milieuonderzoek gepleegd.
5. De enige manier waarop terugkoppeling van plan naar uitvoering plaatsvindt is via de Milieu Effect Rapportages (MER's). Dit betreft voornamelijk hydrologische aspecten; overige milieuaspecten worden momenteel nog niet meegenomen.
6. Samenwerking geschiedt momenteel met AB-DLO, SC-DLO, en RIVM. Verder vindt er monitoring van nieuw ingerichte gebieden plaats op landelijk niveau, maar dit behoort tot de taak van de beheerder (SBB, Provinciale Landschappen etc.).
7. Echte voorstudies in het veld worden nauwelijks uitgevoerd, alleen deskstudies.
8. Een voorbeeld van 'integratie' is de huidige modelstudie Midden-Groningen waar met behulp van een simulatiemodel geprobeerd wordt een beeld te krijgen van de fosfaatdynamiek bij de aanleg van een natte vegetatie op voormalig weiland.
9. Momenteel worden deze niet gebruikt, enerzijds omdat de gegevens vaak niet beschikbaar zijn, en anderzijds omdat de bestaande normen niet in relatie staan tot het landgebruiksdoel of niet ecotoxicologisch onderbouwd zijn.

10. Alleen bij het opstellen van een beheersadvies worden de belangrijkste veranderingen meegenomen (met name hydrologische veranderingen).
11. De voornaamste knelpunten bij het ontwikkelen van inrichtingsplannen betreft de *verandering van 'droog naar nat'*. Momenteel is weinig bekend over de dynamiek van stoffen (organische stof, nutriënten, metalen) bij de overgang van gedraineerd grasland of akker naar een 'nat' systeem (natgrasland, moerasvegetatie). Ook de *tijdsduur* waarbinnen deze veranderingen optreden is nog onbekend.
13. Het ideale beslissingsmodel bestaat uit een planningsfase waarin de hoofdlijnen worden vastgelegd, gevolgd door een "chemisch-biologische" evaluatie. Hierin worden de voorgestelde plannen doorgerekend en mogelijk effecten berekend (concentratieveranderingen). Deze worden vervolgens vergeleken met de bestaande NOEC-concentraties voor de meest relevante soorten. Indien de berekende concentraties niet tot problemen leiden, kan het plan tot uitvoering gebracht worden. In het geval van overschrijding van de maximaal acceptabele concentratie kan er een herevaluatie van het originele plan plaatsvinden met eventueel een bijstelling van de doelstellingen of een wijziging in de voorgenomen condities en/of beheersmaatregelen.

Instantie: Staatsbosbeheer District Noord, Groningen
Gesprekspartner(s): Dhr. H. Hut, districtshoofd
Datum: 13 mei 1996

De taak van Staatsbosbeheer op districtsniveau bestaat zowel uit het onderhoud en beheer van reeds bestaande natuurterreinen als uit de verdere invulling van nieuw verworven terreinen. Dit laatste omvat onder andere aanplant van bos op (voornamelijk) zandgronden, herstel en ontwikkeling van (schraal)graslanden en rivierdalsystemen (o.a. Drentse Aa, Ruiten Aa). De uitvoering van projecten binnen het kader van de Ecologische hoofdstructuur (EHS) kan plaatsvinden binnen de zgn. Kerngebieden of Natuurontwikkelingsgebieden. De Kerngebieden omvatten terreinen met in (inter)nationaal opzicht waardevolle, duurzaam te behouden ecosystemen (bijv. Drentse Aa gebied) terwijl de Natuurontwikkelingsgebieden terreinen omvatten met goede natuurontwikkelingskansen (o.a. Schildmeergebied). Binnen de afdeling Groningen zijn de volgende grotere projecten in uitvoering: Zuidwesterkwartier (ontwikkeling Veenweidegebied, 1200 ha.); Midden-Groningen (vernatting graslandsystemen, 'moeras'-aanleg, uitbreiding Schildmeer); en Westerwolde (project Ruiten Aa, uitbreiding heideterrein). Vanuit het landelijk SBB-centrum en het Ministerie van LNV worden de belangrijkste doelstellingen voor een bepaald gebied geformuleerd (natuurdoeltypen in het kader van de EHS), waarna de taak van SBB is te komen tot een gebiedsgericht plan en de invulling van de subdoeltypen per gebied. De specifieke invulling op hectareniveau vindt dan weer plaats middels de definiëring van subcomponenten en vegetatietypenkeuze. Tot voor enkele jaren was de invulling van de plannen vnl. gebaseerd op de gewenste EHS-doelstelling en veel minder op de aanwezige (hydrologische en bodemchemische) kenmerken. Gedurende de laatste jaren is hierin verandering gekomen en heeft men met name hydrologische kenmerken als grondslag gebruikt om tot de inrichting van een bepaald gebied te komen. Dit is enerzijds gebaseerd op kwantitatieve grootheden zoals grondwaterpeil en -stroming, en anderzijds op kwalitatieve karakteristieken zoals de chemische samenstelling van het aanwezige grondwater. In samenwerking met de RUG en KUN wordt bijv. onderzoek gedaan naar de invloed van de grondwatersamenstelling op het vegetatietype. Bodemchemische karakteristieken worden, met uitzondering in het geval van bosaanleg waar met name naar de bodem-pH wordt gekeken, (nog) niet meegenomen. Momenteel wordt echter gewerkt aan een gedetailleerde karakterisering van biotische en abiotische randvoorwaarden per subdoeltype. Per natuurdoeltype wordt een landelijke inventarisatie gemaakt van de noodzakelijke (fysisch-chemische en biologische) randvoorwaarden per subdoeltype. Doel van deze inventarisatie is het opzetten van een beoordelingssysteem voor nieuw verworven terreinen om sneller en beter een gebiedsgericht plan te kunnen maken, gebaseerd op de huidige (en toekomstige) condities in

het terrein (bodem en grondwater). Bij de inventarisatie werd vastgesteld dat met name bij de karakterisering van bossen de aanwezige kennis nog niet voldoende is. In het volgende overzicht is aangegeven dat niet alle condities van even groot belang zijn voor alle 'natuurdoeltypes'.

Tabel B4.2 Belangrijkste processen als functie van natuurdoeltype

natuurdoeltype	belangrijkste conditie	kennis omtrent dynamiek
grasland	hydrologie	
	kwalitatief	-/+
	kwantitatief	+
heide	nutriënten	-/+
bos	bodem	-

Met name op het gebied van nutriënten in de bodem en (in iets mindere mate) het effect van verzuring bestaat nog onduidelijkheid met betrekking tot de bodemchemische dynamiek.

Momenteel zijn er nog geen instrumenten om een uitspraak te kunnen doen omtrent het verloop van gehalten van in de bodem aanwezige eutrofiërende stoffen (NO_3^- , PO_4^{3-}). Vooral bij de ontwikkeling van 'voedselarme' systemen (schraalgraslanden, heideterreinen) is dit een probleem. De meest drastische oplossing (verwijdering van de nutriëntenrijke bovengrond) vormt geen praktisch toepasbare oplossing op grote schaal.

Andere oplossingen bestaan wel ('uitmijnen' m.b.v. maïs, braakleggen), maar omtrent de duur en effectiviteit bestaan nog vraagtekens, mede in relatie tot bodemeigenschappen. Bij de huidige inrichting wordt niet of nauwelijks rekening gehouden met de aanwezigheid van contaminanten.

Vragen vanuit SBB

De relatie tussen bodemchemie (vaste fase) en de samenstelling van het grondwater is nog een 'grijs' gebied; bij de bepaling van de in te richten subcomponenten en vegetatietypen is kennis van de abiotische dynamiek zeer gewenst. Deze kan zowel gebruikt worden om tot een beter inrichting te komen als om te dienen als een handvat bij de terugkoppeling naar het beleid toe. Deze kennis-'module' zou zeer goed aan kunnen sluiten bij de spoedig gereed zijnde subdoeltypekarakterisering. Deze combinatie kan dienen als inrichtingsinstrument voor uitvoerders.

Instantie: Heidemij Realisatie Groningen
Gesprekspartner(s): Dhr. P. Nammensma - projectleider
Dhr. J. Haanstra - uitvoerder
Datum: 4 april 1996

Heidemij Realisatie houdt zich o.a. bezig met de uitvoeringskant van bebossingsprojecten op voormalige landbouwterreinen. De activiteiten op dit gebied zijn in eerste instantie ontstaan uit de aanplant van bos op landbouwterrein van boeren die hiervoor subsidie van de EG krijgen (fl 1500,- per ha.). De rol van Heidemij betreft zowel de advisering (welk soort bos) als de aanleg van het bos. Per jaar omvat de maximale hoeveelheid land die op deze manier omgezet wordt 1200 ha. Hiervan wordt alleen in Groningen en Drenthe al 800 ha/jaar gerealiseerd. Dit betreft met name minder produktieve percelen waar vnl. snelgroeiend bos aangeplant wordt.

Bij de aanvang van de subsidieregeling (ongeveer 10 jaar geleden) kwamen de initiatieven vnl. direct van de boeren die 'ergens' nog wel wat land hadden dat op deze manier anders gebruikt kon worden. Deze bosaanleg was dus duidelijk *niet gerelateerd aan natuurontwikkelingsplannen*, maar kende alleen *economische* motieven. Om deze ontwikkeling, die geen rekening hield met inpassing van het bos in het landschap, af te remmen, is in de loop der jaren meer lijn gekomen in het aanleggen van dit soort bossen op initiatief van een aantal uitvoerende instanties (Heidemij, Oranjewoud, Grontmij) en in overleg met de Provincie. De aanleg gebeurt nu in het kader van het ontwikkelingsplan voor de provincie, waarmee tevens aansluiting mogelijk wordt bij het provinciaal (natuurontwikkelings)beleid.

Het merendeel van deze bossen wordt, of is, aangelegd op zandgrond. Op kleigrond zijn slechts lokaal enkele bossen aangelegd (o.a. Damsterdiep-gebied). De belangrijkste reden hiervoor is dat de kleigronden in het algemeen voldoende produktief zijn. Met name op de zandgronden vindt selectie door de boer plaats op grond van opbrengstmotieven, de slechtste stukken worden meestal uitgekozen. Gedurende de laatste jaren vindt echter ook selectie plaats in het kader van natuurontwikkeling. Een voorbeeld is de aanleg van een bos bij Stadskanaal (Oostermeerproject), waar een aantal landbouwers land afstaan voor de aanleg van een bos met een recreatieve functie (landgoed). In ruil hiervoor wordt ook grond toegekend ter bebouwing (bouwkavel); dit in afwijking van het oorspronkelijke streekplan voor dit gebied.

Criteria die gebruikt worden bij landgebruiksverandering

Bij de advisering omtrent het aan te leggen bos wordt in eerste instantie gebruik gemaakt van de bodemkaart van Nederland. Belangrijkste kenmerken waarop gelet wordt zijn *textuur*, *organische stofgehalte* en *waterhuishouding*. Voor het merendeel van de terreinen is geen verdere informatie beschikbaar omtrent de aanwezigheid van contaminanten in de bodem.

Antwoorden op de vragenlijst

1. 1200 ha landelijk, 800 Groningen /Drenthe.
2. Toekomstig landgebruik is vnl. bebossing; op kleine schaal wordt ook vershraling uitgevoerd in opdracht van o.a. de NAM (kleinschalige natuurontwikkelingsprojecten). Gehanteerde criteria: bodemtype - grondwaterstand.
3. Nazorg: geen, soms beheersmaatregelen.
4. Voorkennis komt van landbouwer, de enige 'problemen' zijn vaak gerelateerd aan te hoge grondwaterstanden.
5. Alleen in gevallen van twijfel worden metingen verricht. Dit komt slechts zeer sporadisch voor en alleen in kleine gebieden (lokale verontreiniging).
6. Voor advisering wordt soms met de LUW samengewerkt (bosbouw).
7. Nee.
8. Nauwelijks.
9. Bodemtype.
10. Nee.
12. De bossen die op dit moment worden aangelegd zijn in principe produktiebos. Dit betekent dat ze zodanig worden aangelegd dat ze na verloop van tijd weer geoogst kunnen worden. Nu al is echter duidelijk dat een deel van de huidige bosaanplant langer zal blijven staan dan nu voorzien. Met name voor de structuur van de toekomstige bossen is dit dus niet zo ideaal, aangezien zij duidelijk het karakter van een produktiebos hebben. Knelpunten uit milieuoogpunt worden niet direct verwacht.

Toekomstig onderzoek

Met name de waterschappen (Dollard en Zijlvest) zijn geïnteresseerd in het gebruik van bos als hulpmiddel bij de drainage. Zij willen het bos gaan gebruiken als natuurlijk verdampingsmedium, waardoor de maalactiviteiten in de beboste gebieden beperkt zouden kunnen worden.

Bijlage 5 Samenvatting symposia

Naast de gehouden interviews met betrokkenen uit de beleids- en praktijkwereld, is er deelgenomen aan een tweetal workshops die betrekking hadden op het thema bodemkwetsbaarheid in relatie tot beschikbaarheid van contaminanten. De eerste workshop betrof een bijeenkomst van de KNCV, sectie Milieuchemie, met als thema's speciatie, modellering en opname. Hier stond met name de vraag centraal welke de sturende factoren in de bodem zijn die het gedrag van zware metalen bepalen met betrekking tot toxische effecten, opname, en verspreiding in het milieu. De tweede workshop was georganiseerd door het RIKZ en gericht op organische verbindingen met als doel te komen tot een inventarisatie en afbakening van de kennis op het gebied van biodegradatie. De vraag werd gesteld in hoeverre de bestaande kennis toereikend is om uitspraken te doen over de praktische toepasbaarheid van microbiologische afbraakprocessen, dit ook weer in relatie tot bodem- en sediment parameters. Beide symposia zullen hier kort worden samengevat.

KNCV-MC werkgroep Speciatie, 6 mei 1996, Ede

Sprekers en samenvattingen lezingen.

Dr. Blust, *RUCA Antwerpen*, Chemische speciatie en biologische beschikbaarheid van metalen in aquatische ecosystemen.

Voor twee metalen (Cu en Cd) is gekeken naar factoren die de opname door organismen beïnvloeden. Hierbij werden alleen experimenten in de vloeistoffase uitgevoerd, een vaste fase was dus afwezig. De opname van Cu kon niet geheel verklaard worden door de aanwezigheid van Cu^{2+} , maar met name ook door CuOH^+ , en $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ -complexen in de berekening mee te nemen. Grotere complexen, bijv. $\text{Cu}(\text{HCO}_3)^+$ en CuCO_3^0 -complexen zijn te groot om nog aan opname-processen door membranen te kunnen deelnemen. Voor Cd werd wel een positief verband gevonden tussen de metaalactiviteit (Cd^{2+}) en de opname door organismen. De belangrijkste conclusie was dat de hypothese dat metaalopname (en toxiciteit) voor een groot deel gerelateerd is aan de activiteit van een metaal, niet altijd correct is.

Dr. Ir. L.M. van der Heijdt, *RIZA Dordrecht*, Speciatie/partitie in waterkwaliteitsmodellen. In deze lezing werd vooral ingegaan op 3 processen die de speciatie van organische verbindingen beïnvloeden: 1. sorptie, 2. vervluchtiging, en 3. afbraak. Het doel van de studie was om te zien of de informatie die nodig is om alle processen te kunnen beschrijven wel in alle gevallen nuttig is om in berekeningen mee te nemen. Dit werd geïllustreerd met een drietal voorbeelden. In het geval van de verdeling over vaste en vloeistoffase zijn ruwweg 3 fasen van belang: a. in oplossing (niet gecomplexed), b. gebonden aan DOC, en c. geadsorbeerd aan organisch materiaal. Met name de binding aan DOC blijkt belangrijk te kunnen zijn bij stoffen met een hoge K_{OC} . Stoffen met een $\log K_{OC}$ rond 3 zullen voor het grootste deel in vrije vorm voorkomen, de aanwezigheid van DOC zal hier weinig invloed hebben. Bij stoffen met een $\log K_{OC} > 7$ wordt de binding aan DOC echter belangrijk en kan er tussen 20 en 60% van de totale hoeveelheid gebonden zijn aan (oplosbaar) DOC. Met name de karakterisering van de bindingsmechanismen tussen organische verbindingen en DOC is nog niet toereikend. De rol van afbraakprocessen werd geïllustreerd aan de hand van verschillende systemen met duidelijk verschillende verblijftijden. Met name in systemen met een korte verblijftijd (Rijn, 3 dagen) is de bijdrage van microbiële afbraak gering voor stoffen met een halfwaardetijd van meer dan 20 dagen. Alleen bij systemen met een lange verblijftijd (Ketelmeer, 120 dagen) kunnen stoffen met een halfwaardetijd van meer dan 100 dagen in significante mate afgebroken worden (criterium: $C_{final} < 0.9 \cdot C_{initial}$). In het algemeen werd gesteld dat het nuttig is om eerst de meest relevante factoren vast te stellen voordat een risicoanalyse wordt uitgevoerd, of voor alle processen alle benodigde parameters worden bepaald.

Ir. P. Römken en Drs. J. Bril, *AB-DLO & RUG, Haren/Groningen*, Koperspeciatie in de bodem, meting en modelontwikkeling.

De interactie tussen Cu^{2+} en DOC is van belang om uitspraken te kunnen doen over de koperactiviteit in de bodem. In deze studie is getracht deze interactie vast te stellen, gebruik makend van 'natuurlijk' DOC en het daaraan gebonden koper. Met behulp van een thermodynamisch speciatieprogramma is de verdeling van koper over de verschillende fasen gesimuleerd. Gebruik makend van een relatief eenvoudig model dat uitgaat van een aantal reactieve groepen aan het DOC, en de interactie tussen zowel Ca als Cu en deze reactieve groepen, konden de waarnemingen goed worden beschreven. Vervolgens werd het gecali-breerde model gebruikt om de invloed van verschuivingen (pH-daling, stijging DOC, lager Ca-gehalte) te berekenen die zich in geval van landgebruiksveranderingen (akker - bos) zullen voordoen. De resultaten laten zien dat bij afnemende totaalgehalten (als gevolg van uitspoeling

en plantopname), de Cu^{2+} -activiteit niet of nauwelijks zal stijgen ondanks een dalende bodempH. Bij gelijkblijvende of zelfs stijgende gehalten zal de activiteit echter met een factor 10 tot 40 kunnen stijgen binnen 50 jaar.

Dr. K. van Gestel, *VU Amsterdam*, Invloed van bodemeigenschappen op de toxiciteit van cadmium voor de springstaart *Folsomia candida*.

Het belangrijkste doel van deze studie was te toetsen of de opname van Cd door *Folsomia candida* gecontroleerd werd door de activiteit in oplossing. Hiertoe werden dieren blootgesteld aan verschillende Cd gehalten bij verschillende pH. De desorptie van Cd kon goed worden beschreven met een Freundlich vergelijking die een pH-term bevat. Het effect van de pH op de LC_{50} was niet zo groot als verwacht, al steeg de LC_{50} van ± 700 bij pH 3.5 naar 1200 bij pH 6.5. Van de gemeten biologische parameters bleek alleen het intern Cd-gehalte redelijk tot goed gecorreleerd te zijn met de concentratie van Cd in de vaste fase. Er kon geen eenduidige relatie gelegd worden tussen de verschillende fysisch-chemische parameters en de Cd-activiteit in het bodemvocht enerzijds, en de LC_{50} anderzijds. Dit geeft aan dat, ondanks de verwachte relatie tussen de concentratie in de meest mobiele fase (bodemvocht) en de opname door organismen, er (nog) geen eenduidig verband bestaat tussen het functioneren van organismen en de activiteit in oplossing.

Dr. J. Griffioen, *TNO Institute of Applied Geoscience, Delft*, Vermesting, verspreiding en speciatie van metalen in een grondwatermilieu.

Om een inschatting te kunnen maken van de risico's van veranderende condities voor de mobiliteit van stoffen in de bodem is het noodzakelijk te weten in welke vorm deze aanwezig zijn. Verder is het nodig te processen te kennen die van invloed zijn op de bindingsvorm van stoffen. Door de verhoogde depositie van metalen gedurende een aantal decaden is de concentratie aan enkele zware metalen in de bodem zodanig gestegen dat deze de streefwaarden overschrijden. Met name Cu en Zn worden in verhoogde concentraties aangetroffen terwijl ook Cd-concentraties de streefwaarden voor grondwater benaderen. In deze studie werd het belang van speciatie van de vaste fase aangetoond. Met behulp van een sequentiële extractie werd de verdeling van metalen over de verschillende geëxtraheerde componenten uit een sediment vastgesteld. Hieruit bleek dat vooral de binding aan de organische fase met de diepte toeneemt "ten koste" van de Fe-gebonden fractie. De aanwezigheid van nitraat in het grondwater veroorzaakte de oxidatie metaalhoudende Fe-sulfiden waardoor het metaal vrijkwam. Het belang van verzuring en de aanwezigheid van CaCO_3 werd aangetoond middels een simulatie

waarbij Zn-houdend zuur ‘bodemwater’ in aanraking komt met een kalkhoudende geologische afzetting. Door de aanwezigheid van CaCO_3 werd de pH gebufferd en de Zn-concentratie verlaagd. De getoonde voorbeelden gaven aan dat kennis van de (fysisch-chemische) samenstelling van sedimenten (middels sequentiële extracties) in combinatie met proceskennis (kationenuitwisseling, redoxchemie) een goed beeld kunnen geven van de te verwachten grondwaterkwaliteit.

Drs. J. Meima, *ECN, Petten*, Modellerings van de uitloging van zware metalen en molybdeen uit verouderde AVI-bodemassas.

Om het gedrag van metalen in aanwezigheid van een vaste fase te beschrijven zijn een aantal processen (gelijktijdig) van belang: 1. matrixverwerking waardoor metalen vrijkomen; 2. adsorptieprocessen, en 3. precipitatie/oplossings-reacties. Vooral in sterk gecontamineerde systemen (zoals vliegias) kan neerslagvorming van belang zijn. Met name in verouderde vliegias, zullen adsorptieprocessen bij neutrale pH van groot belang zijn bij de verdeling van metalen tussen vaste en vloeibare fase. Echter met behulp van een adsorptiemodel waarin zowel de specifieke lading van het oppervlak als de interactie tussen metalen en oppervlak wordt meegenomen, kon geen afdoende beschrijving gegeven worden van de binding van metalen. Hierbij moet gezegd worden dat dit eventueel wel bereikt had kunnen worden door het bijstellen van modelparameters. Het was echter de bedoeling om te zien of een redelijke beschrijving mogelijk zou zijn zonder al te veel fitwerk. Blijkbaar zijn algemene adsorptiemodellen wel in staat een goede beschrijving te geven van adsorptieprocessen, maar zijn daarbij wel stofafhankelijke parameters voor nodig.

Dr. J. Struijs, *RIVM, Bilthoven*, Normstelling zware metalen: omgaan met achtergrondrisico. De voorgaande lezingen gaven een beeld van de huidige kennis bij de beschrijving van het gedrag van stoffen in afhankelijkheid van bodem- en sedimentparameters. De laatste bijdrage trachtte hierop aan te sluiten door het presenteren van een idee om toxiciteitsnormen te koppelen aan milieukwaliteitsdoelstellingen. In de meest gevallen is een deel van de in de bodem aanwezige stoffen niet beschikbaar voor organismen. In eerste instantie moet de risico-evaluatie gebeuren op basis van de *beschikbare* fractie. Het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) is dan te definiëren als $MTR = C_{\text{beschikbaar}} + C_{\text{additioneel}}$. Uitgaande van een bescherming van 95% van alle soorten bij het vaststellen van de MTR, kan de bijdrage van C_{add} berekend worden uit het al bestaand risico (uit $C_{\text{beschikbaar}}$) en de nog “openstaande” rest. De uiteindelijke belastbaarheid van een systeem is dan een functie van de reeds aanwezige hoeveelheid en de

beschikbaarheid ervan, de aan- en afvoer van de stof in kwestie en de gevoeligheid van een populatie of systeem voor die stof.

Symposium Biodegradatie, RIKZ, 9 mei 1996, Den Haag.

Gezien de verscheidenheid aan onderwerpen worden hier alleen de resultaten en conclusies besproken van de meest relevante bijdragen. Een volledig overzicht van de besproken thema's is te vinden in het symposiumverslag (Symposium Biodegradatie, afbraak van verontreinigingen in het milieu: een voorspelbaar proces? Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat, RIKZ, Den Haag).

Dr. Ir. G. Schraa, *Vakgroep Microbiologie, LUW*. Biodegradatie: resultante van vele factoren. Het verloop van microbiële afbraakprocessen is sterk afhankelijk van de fysisch-chemische condities in de bodem. Onder gecontroleerde omstandigheden in laboratoria zijn reeds vele organismen geïsoleerd die in staat zijn organische verbindingen geheel of gedeeltelijk af te breken. Over de capaciteit onder veldomstandigheden is veel minder bekend. Belangrijke parameters die de snelheid en aard van de afbraak (geheel, gedeeltelijk) bepalen zijn o.a. pH, redox (aërobe/anaërobe afbraakmechanismen), temperatuur en vochtgehalte. Gezien de temporele en ruimtelijke variabiliteit van een deel van deze factoren is het onmogelijk een goed beeld te geven van de afbraakcapaciteit in een bepaald gebied gedurende een bepaalde periode. Een conclusie die hieruit getrokken kan worden met betrekking tot het bepalen van de toelaatbaarheid van stoffen, was dat dit niet op grond van halfwaardetijden kan gebeuren: deze is afhankelijk van de condities die de afbraak bepalen.

Dr. J.C. Gottschal en J. Gerritse, *vakgroep Microbiologie, RUG, Haren*. Invloed van zuurstof- en redoxcondities op microbiële afbraak van chloorverbindingen. Een duidelijke illustratie van de relatie tussen afbreekbaarheid en chemische condities werd gegeven. De afbraak van gechloreerde verbindingen is een functie van de redoxpotentiaal: hooggechloreerde verbindingen worden onder anaërobe condities wel gereduceerd terwijl laaggechloreerde verbindingen juist onder aërobe condities beter worden ontdaan van hun chlooratomen. Dit heeft te maken met de elektronendruk (uitgedrukt als pe) die onder gereduceerde condities hoger is dan onder geoxideerde omstandigheden. Stoffen met een hoog Cl-gehalte hebben bij een hoge elektronendruk (lage pe) eerder de neiging elektronen op te

neme dan stoffen met een laag Cl-gehalte. Dit heeft tot gevolg dat bij veranderende condities (bijv. van tijdelijk nat naar permanent geïnundeerd, of andersom) de afbreekbaarheid sterk toe- of afneemt. Niet alleen verandert hiermee de *potentiële* afbreekbaarheid, maar tevens ook de *actuele* afbreekbaarheid: de microbiologische populatie die aangepast is aan een chemisch milieu zal bij dit soort fysisch-chemische conditiewijzigingen ook aangepast worden. Met name deze veranderingen in de microbiële populatiesamenstelling, in relatie tot milieuveranderingen en afbreekbaarheid, zijn nog nauwelijks bekend.

Dr. Ir. J.E.M. Beurskens, *RIVM-LWD, Bilthoven*, Omzetting van PCB's en chloorbenzenen in waterbodems.

Een voorbeeld van *in situ* omzetting van gechloreerde verbindingen (HCB) werd gegeven voor het Ketelmeersediment. Door depositie van verontreinigd slib is de concentratie van HCB's sterk gestegen. Desalniettemin blijken de micro-organismen in het sediment in staat om een groot deel van de HCB's om te zetten in TCB's. Uit geochronologisch onderzoek bleek dat het merendeel van de afgezette HCB's sinds 1970 omgezet is in TCB's. Deze verbindingen zijn echter niet mobiel; de concentratie van TCB's is in sedimenten uit 1970 dan ook hoger dan op grond van depositieniveaus in die tijd mag worden verwacht. Uit deze proef bleek dat in het veld de halfwaardetijd van HCB's in de orde van grootte van jaren ligt. Dit in tegenstelling tot laboratoriumexperimenten met wetland-bodems waar de omzetting van HCB's naar lager gechloreerde verbindingen binnen 18 weken dagen voor 50 tot 60% compleet was. Uit de vergelijking tussen laboratorium- en velddata blijkt dat een natuurlijk systeem weliswaar 'zelfreinigend' kan werken maar dat de snelheid waarmee dit gebeurt vaak niet uit laboratoriumgegevens te herleiden is; deze ligt onder veldcondities vaak een tot meerdere orden van grootte lager.

Ir. J.P.M. Vink, *RIZA, Lelystad*, Biotransformatie van pesticiden in bodem, water en sediment: een systeemanalyse.

De invloed van redoxcondities werd bestudeerd in 3 systemen: een aërobe bodem, ($E_h = +330$ mV); laag-aërobe bodem ($E_h = +180$ mV) en een anaëroob sediment ($E_h = -120$ mV). De redoxpotentiaal was zowel van invloed op de *snelheid* waarmee de verbindingen werden omgezet als op de *reactieproducten*.

Om een inzicht te krijgen in de factoren die de omzetting van organische verbindingen onder veldcondities beïnvloeden, is in een aantal waterlopen van verschillende orde (kavelsloot, tocht, vaart en meer), de transformatiesnelheid van o.a. atrazin en aldicarb bepaald, in afhankelijkheid

van fysisch-chemische en biologische parameters. Het blijkt dat 3 belangrijke (combinaties van) parameters de waargenomen afbraak voor > 80% verklaren. Dit zijn biorespiratie (o.a. O₂-verbruik, kiemgetal, 41% verklaarde variantie); macro- en micronutriënten (Mg, Mn, Fe, Ca, 32% verklaarde variantie) en fosfaat (11% verklaarde variantie). Deze kennis van de invloed van variabele condities op de omzetting van stoffen is van groot belang om onder veldcondities uitspraken te kunnen doen omtrent de afbreekbaarheid van stoffen.

Ing. J.H. Smelt, *SC-DLO, Wageningen*, Modelling persistentie en uitspoeling van pesticiden: sleutelrol voor afbraakgegevens?

Modellen die gebruikt worden om de afbraak en uitspoeling van pesticiden uit landbouwgronden te voorspellen zijn vaak gebaseerd op 1^e orde kinetische afbraakcurven. De waarde van de ingevoerde snelheidsconstante is daarom van zeer grote invloed op de uiteindelijk uitkomst als gevolg van een exponentieel verband tussen de afbraak en de snelheidsconstante. Met name variatie in fysisch-chemisch condities (vochtgehalte, temperatuur) die een sterk effect hebben op de eerder genoemde 'constante' leiden daarom tot grote afwijkingen in de voorspellingen. Het gebruik van de concentratie in het bodemvocht in plaats van de totaalgehalten van de bodem bleek een betere basis te vormen voor voorspellingen. Niet alleen de gebruikte concentratie (vaste fase vs. vloeistoffase) is van invloed, ook de beginconcentratie en de voorgeschiedenis (eerdere toedieningen van hetzelfde middel) blijken van invloed op de uiteindelijk afbraaksnelheid in de bodem. Bij herhaald gebruik van een middel blijkt de afbraaksnelheid snel toe te nemen, o.a. als gevolg van adaptatie van de microbiële populatie. Met name de lag-fase, de tijdsduur waarin geen afbraak plaatsvindt en een middel dus effectief is, neemt in dat geval af. Verder blijkt ook de grondsoort een (nog onbegrepen) rol te spelen in de relatie tussen middel en afbreekbaarheid. De conclusie van deze presentatie is dan ook dat er wel modellen zijn die de afbreekbaarheid van stoffen kunnen beschrijven, maar dat deze vrij conditioneel zijn en vaak aangepast moeten worden als gevolg van variatie in bodemtype, bodemcondities en bij herhaald gebruik van een middel.

Dr. J. Struijs, *RIVM, Bilthoven*, Extrapolatie van standaardtoetsen naar aërobe milieus.

Een manier om de toelaatbaarheid van stoffen te toetsen is het bepalen van de afbreekbaarheid binnen een vastgesteld aantal dagen, het zgn. "window" (RBT test, 10 dagen tussen 10% en 60% mineralisatie). In een poging om dit toepasbaar te maken voor bodems werd een indeling gemaakt op basis van een combinatie tussen de halfwaardetijd voor de afbraak ($t_{1/2}$) en de partiticoëfficiënt van stoffen in de bodem (K_p). Twee redenen kunnen worden aangegeven

waarom dit waarschijnlijk niet toepasbaar is. Ten eerste de aanname dat alle organismen die deelnemen aan afbraakprocessen zich in de *waterfase* bevinden en ten tweede het constant houden van halfwaardetijden ongeacht de milieuchemische condities. De overige presentaties laten duidelijk zien dat dit laatste niet correct is. Ook de eerste aanname is een zodanige (niet correcte) vereenvoudiging van de werkelijkheid dat de resultaten van deze poging waarschijnlijk niet toereikend zullen zijn.