

**Partitierelaties voor zware metalen (Cd, Cu, Pb, Zn) voor
diffuus verontreinigde Nederlandse bodems**

**J.G. Otte
P.F.A.M. Römken
A. Tiktak
W. de Vries**

RAPPORTEN PROGRAMMA GEÏNTEGREERD BODEMONDERZOEK

DEEL 30

Gegevens: Partitierelaties voor zware metalen (Cd, Cu, Pb, Zn) voor diffuus verontreinigde Nederlandse bodems - J.G. Otte *et al.* - Wageningen: Programmabureau Bodemonderzoek (Rapporten Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek; deel 30) - 44 p., 6 bijl., E. summ. - ISBN 90-73270-45-6.

Trefwoorden: bodemverontreiniging, zware metalen.

Verantwoording:

Het rapport behandelt de afleiding van empirische partitierelaties voor zware metalen in Nederlandse gronden op basis van de Freundlich-vergelijking. Voor de afleiding zijn in totaal 350 partitiegegevens gebruikt afkomstig van verschillende, recente datasets van DLO, RIVM en RIZA. De afleiding heeft ten doel om toepassingen waarin metaalbalansstudies een rol spelen te ondersteunen, zoals het afleiden van LAC-sigitaalwaarden, de beoordeling van risico's van diffuse bodemverontreiniging met zware metalen en het bepalen van de kans op uitspoeling van zware metalen naar het grondwater. Het rapport besluit met aanbevelingen voor verdere uitbouw en validatie van de verkregen dataset. Het project vloeit voort uit een gezamenlijk initiatief van medewerkers van de genoemde instituten in de vorm van een werkgroep voor deze problematiek.

Projectleiding en uitvoering:

Drs. J.G. Otte en dr. A. Tiktak, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Laboratorium voor Bodem en Grondwater), Postbus 1, 3720 BA Bilthoven; tel.: 030 - 2744419;

Dr.ir. P.F.A.M. Römkens en dr.ir. W. de Vries, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Postbus 47, 6700 AA Wageningen; tel. 0317 – 474200.

Dankwoord:

De leiding van het Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek dankt de leden van de werkgroep, bekend als het "partitie-overleg", voor de uitvoering en ondersteuning van het project, alsmede voor de begeleiding van het project namens het programma.

Het rapport is verkrijgbaar bij de Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB) in Gouda (Postbus 420, NL-2800 AK Gouda; telefoon: 0182 - 540690; telefax: 0182 - 540691; e-mail: skb@cur.nl) à f 40,--.

© 2000. Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek (Postbus 37, 6700 AA Wageningen).

omslag: Ernst van Cleef

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

Inhoudsopgave

Samenvatting	i
Summary	iii
1. Inleiding	1
1.1 Achtergrond	1
1.2 Probleemstelling en doel	3
1.3 Mogelijke partitierelaties voor de beschrijving van het gedrag van zware metalen in de bodem	4
1.3.1 Inerte en reactieve metaalfractie	5
1.3.2 Totale metaalconcentratie en vrije metaalactiviteit	6
1.3.3 Partitierelaties op basis van bodemeigenschappen en bodemvochtparameters	6
1.3.4 Veld- en lab-isothermen	6
1.4 Opzet rapport	7
2. Materiaal en methoden	8
2.1 Dataselectie	8
2.2 Databewerkingen	13
2.2.1 Berekening van bodemeigenschappen	13
2.2.2 Berekening vrije metaalconcentratie	13
2.3 Rekenprocedures	14
2.3.1 Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte	15
2.3.2 Partitievergelijkingen met inert en reactief metaalgehalte	16
3. Resultaten en discussie	18
3.1 Overzicht beschikbare partitievergelijkingen	18
3.2 Veld-isothermen	19
3.2.1 Bepaling inert metaalgehalte uit totaal metaalgehalte en bodemeigenschappen	19
3.2.2 Partitievergelijkingen voor het reactieve metaalgehalte	20
3.2.3 Partitievergelijkingen voor het totale metaalgehalte	23
3.2.4 Partitievergelijkingen voor de totale metaalconcentratie	24
3.3 Laboratorium-isothermen	26
3.3.1 Partitievergelijkingen van reactieve metaalgehalte met vrije metaalactiviteit	26
3.3.2 Partitievergelijkingen van het reactieve metaalgehalte met de totale metaalconcentratie	27
3.4 Validatie partitievergelijkingen	29

4.	Conclusies en aanbevelingen	37
5.	Referenties	41

Figuren:

1.	Verschillende fracties in het bodemsysteem	2
2.	Mogelijke partitierelaties tussen de verschillende fracties, aangegeven met pijlen	5
3.	Frequentieverdeling van de pH van het poriewater (a), de lutumgehalten (b) en van de organisch koolstofgehalten van de geheledataset (c)	11
4.	Bepaling van de reactieve en interte metaalfraction door middel van Aqua Regia destructie en 0.43 M HNO ₃ -extractie	17
5.	Vergelijking van de log-getransformeerde gemeten en berekende totaal metaalgehalten van de bodem (mg kg ⁻¹) met de metaalconcentraties van de bodemoplossing als predictorvariabele voor Cd (a), Cu (b), Pb (c) en Zn (d).	31
6.	Vergelijking van de log-getransformeerde gemeten en berekende totale metaalconcentraties van de bodemoplossing (mg l ⁻¹) met de metaalconcentratie van de bodemoplossing als predictorvariabele voor Cd (a), Cu (b), Pb (c) en Zn (d).	33
7.	Vergelijking van de log-getransformeerde gemeten en berekende totale metaalconcentraties van de bodemoplossing (mg l ⁻¹) met het metaalgehalte van de bodem als predictorvariabele voor Cd (a), Cu (b), Pb (c) en Zn (d).	35
8.	Toepassingsgebied poriewateractiviteits- of concentratierelaties	38
9.	Gebruik van partitierelaties in effect gebaseerde normstelling	39

Tabellen:

1.	Eigenschappen van de gebruikte datasets	9
2.	Het bereik van de pH, organische stof en lutumgehalten in de dataset van Peijnenburg/Bril en de gehele dataset	12
3.	Het bereik van de metaalconcentraties in de dataset van Peijnenburg/Bril	12
4.	Het bereik van de metaalconcentraties in de gehele dataset	12
5.	Associatie-constanten voor metaalcomplexen zoals gebruikt in MINEQL ⁺	13
6.	Overzicht van de verschillende typen partitievergelijkingen die in dit rapport gepresenteerd worden	18
7.	Partitievergelijkingen met inert metaalgehalte als responsvariabele en totaal metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 11.	19
8.	Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 9.	20

9.	Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit (M^{2+}) als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 9.	21
10.	Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 9.	21
11.	Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie in oplossing [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 9.	22
12.	Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 6.	23
13.	Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie in oplossing [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 7.	24
14.	Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactieve metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 12.	24
15.	Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactief metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele dataset met behulp van vergelijking 13.	25
16.	Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie in oplossing als responsvariabele en het totale metaalgehalte van de bodem als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele dataset met behulp van vergelijking 8.	25
17.	Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu en Zn afgeleid door Elzinga <i>et al.</i> (1997) en voor Pb door Bril (pers. comm.) met behulp van vergelijking 9, resp. 14	27
18.	Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie als predictorvariabele voor Cd, Cu en Zn afgeleid door Elzinga <i>et al.</i> (1997) met behulp van vergelijking 9, resp. 15	28

Bijlagen:

1.	Verklaring gebruikte symbolen	45
2.	Achtergrondinformatie over gebruikte velddatasets	46
3.	Regressieresultaten inert metaalgehalte als functie van totaalgehalte	49
4.	Regressieresultaten reactief metaalgehalte	50
5.	Regressieresultaten totaal metaalgehalte	54
6.	Regressieresultaten totale metaalconcentratie	56

Samenvatting

Zware metalen in de bodem kunnen risico's met zich meebrengen voor bodemkwaliteit, gewaskwaliteit en waterkwaliteit. Het is gebleken dat effecten als gewasopname, uitspoeling en interactie met het bodemleven beter zijn te relateren aan concentraties of activiteiten in de bodemoplossing dan aan totaalgehalten. Het meten van bodemvochtgehalten alsmede het bepalen van de speciatie over verschillende vormen is echter een langdurig en kostbaar karwei. Een alternatief voor het direct meten van de concentratie of activiteit in de bodemoplossing is het gebruik van zogenaamde partitierelaties. Dergelijke relaties geven aan hoe de metalen over de verschillende fasen in het bodemsysteem verdeeld zijn. De verdeling van de metalen over de verschillende fasen is een functie van bodemeigenschappen, met name het organischestofgehalte van de bodem, het kleigehalte, de pH, het gehalte aan opgeloste organische koolstof [DOC] en de calciumconcentratie of calciumactiviteit van de bodemoplossing. De doelstelling van het in dit rapport beschreven onderzoek is de afleiding van empirische partitierelaties op basis van een gecombineerde *in situ* (veld) partitiedataset, afkomstig van landbodems in gebruik voor landbouw en natuur (exclusief veengronden). Deze dataset heeft een spreiding van bodemeigenschappen (pH, textuur) welke representatief is voor de Nederlandse situatie, tenminste voor wat betreft metaalconcentraties als gevolg van *diffuse* verontreiniging. Bij de afleiding van de partitierelaties is, in tegenstelling tot voorgaande publicaties, rekening gehouden met het onderscheid tussen een inerte en een reactieve metaalfraction, aangezien alleen de reactieve fractie interessant is vanuit ecotoxicologisch oogpunt en met het oog op de bescherming van het grondwater.

Uit de studie is gebleken dat de reactieve fractie vrij redelijk kan worden ingeschat op basis van het totaalgehalte, het organischestofgehalte en het lutumgehalte. De reactieve fractie in de bodem zou gezien kunnen worden als de *potentieel (bio)beschikbare fractie*. Het vervolgens inschatten van de concentratie in het bodemvocht (de *actuele (bio)beschikbare fractie*) op basis van lutumgehalte, organischestofgehalte en pH is een stuk lastiger. Dit wordt – naast de complexiteit van het adsorptieproces – ook veroorzaakt door de beschikbare gegevens. Ondanks het feit dat zoveel mogelijk gegevens gebruikt zijn, was de dataset verre van ideaal. Het grootste probleem betreft de spreiding van de gegevens: Een belangrijk deel van de monsters is afkomstig uit bos- en natuurgronden. Deze liggen in het algemeen in gebieden met een lage pH en een laag lutumgehalte. Hierdoor waren de mogelijkheden voor het inschatten van de afhankelijkheid van de pH en van het lutumgehalte beperkt. Verder moet worden aangetekend dat de gegevens vooral verzameld zijn in gebieden met een relatief lage metaalbelasting (diffuus verontreinigde gronden). Dit betekent dat de afgeleide relaties minder geschikt zijn voor het gebied rond de interventiewaarde, maar wel voor toepassingen in het gebied rond de streefwaarde.

De in dit rapport beschreven systematiek past in de ontwikkeling van een effectgerichte normstelling. Gezien de beperkingen, die de beschikbare partitierelaties nu nog kennen, is het noodzakelijk om in de nabije toekomst de volgende onderzoeksactiviteiten te ondernemen:

1. nagaan voor welke blootstellingsroutes vanuit ecotoxicologisch oogpunt totaalgehalten van de bodem, dan wel metaalconcentraties, dan wel metaalactiviteiten van de bodemoplossing van belang zijn;
2. aanvullende bemonstering en analyse voor het verkrijgen van een bredere, meer evenwichtige dataset voor wat betreft lutum, pH en metaalgehalten om ook uitspraken te kunnen doen voor hogere concentratieniveaus (streefwaarden t/m interventiewaarden);
3. verbetering van het statistisch concept en herberekening van alle beschikbare datasets, waarbij net name rekening wordt gehouden met het grote verschil in de hoeveelheid metaal, die aanwezig is als reactieve fractie van de vaste fase en de hoeveelheid, die aanwezig is in de bodemoplossing en die ten opzichte van de bodempoule gering is. In de huidige situatie wordt het gebruik van partitierelaties als gevolg van een tekortschietend statistisch instrumentarium beperkt;
4. de ontwikkeling van een methode om ook rekening te kunnen houden met opgelost organisch koolstof (DOC). De voorspellingen voor koper en lood zullen daardoor naar verwachting zeer veel beter worden.

Summary

Partition relationships for heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in diffusely polluted soils in The Netherlands

Heavy metals in soil can impose risks to the quality of soils, crops and water bodies. The relationship between metal contents in the soil and effects is not unambiguous. Previous research has shown that crop uptake, leaching and effects on soil organisms can better be described on the basis of the soil solution concentration or free metal activities. The measurement of the soil solution composition is, however, a tedious and expensive job. An alternative to the measurement of the soil solution composition is to use the total metal content in combination with so-called pedotransfer functions or partition relationships. These relationships can be used to predict the metal concentration or the free metal activity on the basis of basic soil properties, such as the organic matter content, the clay content and the *pH*. More detailed relationships can also consider the concentration of dissolved organic matter and the calcium concentration in the soil solution. The aim of the research described in this report was to derive empirical partition relationships from a comprehensive *in situ* (i.e. field) dataset. This dataset contains information on the partitioning of metals over the various phases and metal fractions under field conditions. The range of soil properties and metals contents are representative for *diffusely* polluted Dutch soils. Contrary to previously published partition relationships, the partition relationships presented in this report consider three fractions, i.e. the total metal content, a reactive metal content and the soil solution concentration or free metal activity.

Results show that the reactive metal fraction can fairly well be described on the basis of the total metal content, the organic matter content and the clay content. This fraction can be considered as a *potentially (bio)available* pool. Contrary to the partition relationships describing the reactive metal fraction, the partition relationships that predict the soil solution composition (*the actual (bio)available fraction*) are still very uncertain. This uncertainty is caused, amongst others, by the complexity of the sorption process and the high temporal variability of the soil solution concentration. Another problem was that a large part of the dataset consisted of samples taken in forest soils, causing a bias towards low *pH* values and low clay contents. Moreover, it should be mentioned that the derived relationships cannot be used for heavily polluted soils, because virtually all samples have been taken in diffusely polluted soils.

The methodology described in this report can be used in approaches using effects based target values. In view of the limitations of the partition relationships presented in this report, the following research activities should be carried out in the near future:

1. It should be investigated for which exposure routes total heavy metal contents, reactive metal contents, metal concentrations, or free metal activities are relevant;
2. Additional sampling should be carried out to obtain a more balanced dataset, which also contain information about heavily polluted soils;

3. Advanced statistical methodologies should be considered. The current statistical approach cannot be used in “inverse mode”; i.e. the predictor variable and the regressor variables cannot be interchanged. This hampers the use of the partition relationships in effects based approaches;
4. A methodology should be developed to predict the concentration of dissolved organic matter. The prediction of the concentration and/or activity of lead and copper will significantly benefit from the use of dissolved organic matter as a predictor variable.

1. Inleiding

1.1 Achtergrond

Zware metalen in de bodem kunnen risico's met zich meebrengen voor bodemkwaliteit, gewaskwaliteit en waterkwaliteit. De relatie tussen totaalgehalten in de bodem en risico's en effecten is echter niet eenduidig en in sommige gevallen niet aanwezig. Het is gebleken dat effecten als gewasopname, uitspoeling en interactie met het bodemleven beter zijn te relateren aan concentraties of activiteiten in de bodemoplossing. Het meten van bodemvochtgehalten alsmede het bepalen van de speciatie over verschillende vormen is een langdurig en kostbaar karwei, nog afgezien van het feit dat voor het bepalen van gemiddelden grote bemonsteringscampagnes noodzakelijk zijn.

Een alternatief voor het direct meten van de concentratie of activiteit in de bodemoplossing is het gebruik van zogenaamde partitierelaties. Dergelijke relaties geven aan hoe de metalen over de verschillende fasen in het bodemsysteem verdeeld zijn. De verdeling van de metalen over de verschillende fasen is een functie van bodemeigenschappen, zoals het organischestofgehalte, het kleigehalte en de pH. Hiervan uitgaande zijn in het verleden partitierelaties opgesteld voor de metalen Cd, Cu, Pb en Zn (o.a. Reinds *et al.*, 1995; Janssen *et al.*, 1996; Elzinga *et al.*, 1997). Deze relaties berekenen ofwel de totaalconcentratie ofwel de activiteit van het vrije metaal-ion in de bodemoplossing uit de totaalgehalten in de bodem en een beperkt aantal (algemeen beschikbare) bodemkenmerken. Een voorbeeld van een partitierelatie is de zogenaamde uitgebreide Freundlich-adsorptie-isotherm:

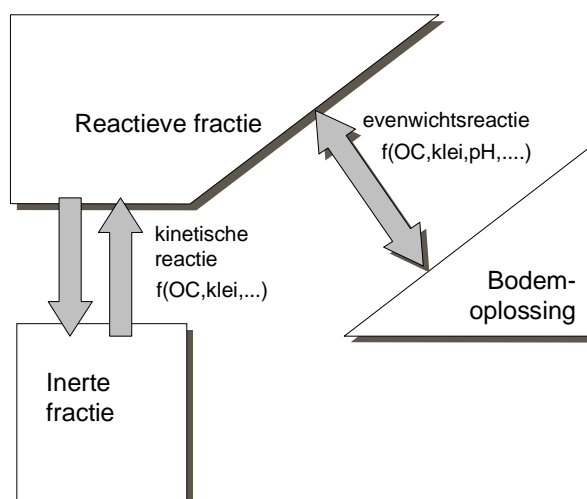
$$X_{\text{totaal}} = 10^p \{CEC\}^q \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s \{Ca^{2+}\}^t (H^+)^m \{M\}^n \quad [1]$$

waarin X_{totaal} (mg kg⁻¹) het totale metaalgehalte in de vaste fase is, {CEC} (mmol_c kg⁻¹) de kationenuitwisselingscapaciteit, {% OC} het massapercentage organische koolstof, {% lutum} het massapercentage lutum, {Ca²⁺} de vrije calciumconcentratie [Ca²⁺] of de vrije calciumactiviteit (Ca²⁺) (mol l⁻¹), (H⁺) (mol l⁻¹) de protonactiviteit en {M} (mg l⁻¹) de totale metaalconcentratie [M] in oplossing of de vrije metaalactiviteit (M²⁺) is. In paragraaf 1.3 worden de mogelijke partitierelaties besproken.

Het grootste deel van de in het verleden afgeleide partitierelaties is afgeleid uit schudexperimenten in het laboratorium (Reinds *et al.*, 1995; Elzinga *et al.*, 1997). Het nadeel van het gebruik van dergelijke relaties is dat deze de partitiecoëfficiënt (de verhouding tussen het totaalgehalte en de metaalconcentratie in oplossing) systematisch onderschatten (Elzinga *et al.*, 1999; Tiktak, 1999). Eén van de oorzaken is dat de sorptie van zware metalen toeneemt met de tijd (o.a. Hinz and Selim, 1994). Laboratorium-partitierelaties worden in het algemeen afgeleid voor reactietijden van 48 uur, terwijl voor veldcondities reactietijden van ca. 100 dagen (Hinz and Selim, 1994; Tiktak, 1999) van belang zijn. Om deze reden zijn alternatieve partitierelaties afgeleid uit velddata (o.a. Van den Hoop, 1995 en Janssen *et al.*, 1996). Deze relaties geven het verband tussen het

totaalgehalte en de concentratie in de bodemoplossing. Het totaalgehalte werd hierbij bepaald met behulp van Aqua Regia- of HNO_3 -destructie. Uit een ruwe vergelijking tussen de laboratorium- en veldpartitierelaties bleek dat de partiticoëfficiënt in het laboratorium met een factor 2-10 onderschat werd (Elzinga *et al.*, 1999).

De door Van den Hoop (1995) en Janssen *et al.* (1996) afgeleide veldpartitierelaties hebben een aantal tekortkomingen. Allereerst is het aantal gebruikte waarnemingen gering, waardoor landsdekkende uitspraken met grote onzekerheden omkleed blijven. Daarnaast houden de tot dusverre afgeleide relaties géén rekening met een eventueel aanwezige niet-reactieve (inerte) metaalfractie (figuur 1). Bij destructie komen namelijk ook metalen vrij die ingebouwd zijn in klei of organische stof. Deze inerte fractie is vermoedelijk niet interessant vanuit een ecotoxicologisch perspectief (Gregor, 1999).



Figuur 1: Verschillende fracties in het bodemsysteem.

Een specifiek probleem bij de afleiding van partitierelaties is de wijze waarop de regressiecoëfficiënten voor de invloed van bodemeigenschappen en metaalconcentraties in oplossing op het metaalgehalte in de bodem (vaste fase) wordt geschat. Veelal gebeurt dit op basis van multiële lineaire regressie met log-getransformeerde waarden waarbij het metaalgehalte in de bodem de responsvariabele (y) is en de relevante bodemeigenschappen en metaalconcentraties in oplossing de predictorvariabelen (x) zijn (b.v.: Van den Hoop, 1995; Janssen *et al.*, 1996; Elzinga *et al.*, 1997). Dit betekent dat de regressie wordt geoptimaliseerd naar een minimale afwijking tussen het gemeten en geschatte metaalgehalte in de bodem. Een dergelijke toepassing is relevant wanneer er bijvoorbeeld ecotoxicologische normen zijn voor metaalconcentraties of vrije metaalactiviteiten in het poriewater. Veelal worden metaalpartitierelaties echter toegepast om een schatting van metaalconcentraties of vrije metaalactiviteiten in de bodemoplossing te maken bij een

gegeven metaalgehalte in de bodem. Voorbeelden hiervan zijn de berekening van metaalafvoer in dynamische modellen of het vaststellen van kritische depositieniveaus in steady-state modellen op basis van gehalten in de vaste fase. In die situatie zal de aldus afgeleide regressierelatie waarschijnlijk niet leiden tot een optimale concentratieschatting in de bodemoplossing bij een gegeven metaalgehalte in de bodem. Feitelijk is het zelfs niet toegestaan om een metaalconcentratie te schatten op basis van een regressierelatie die op deze wijze is afgeleid. In dit kader is het nodig dat de metaalconcentratie in oplossing de responsvariabele (y) is en de relevante bodemeigenschappen en het metaalgehalte in de bodem de predictorvariabelen (x).

De conclusie is dat de tot dusverre afgeleide veld- en laboratoriumpartitierelaties onvoldoende geschikt zijn voor praktijktoepassingen omdat ze:

- niet altijd specifiek zijn afgeleid en gevalideerd voor de Nederlandse situatie;
- niet consistent zijn afgeleid voor de verschillende metalen;
- onvoldoende rekening houden met het verschil in partitiegedrag onder laboratorium- en veldomstandigheden;
- de metaalconcentratie in oplossing als predictorvariabele gebruiken;
- niet alleen rekening houden met de invloed van bodemeigenschappen waarvan de regionale spreiding bekend is (pH , organische stof- en lutumgehalte), maar ook bodemvochtparameters meenemen, zoals de opgeloste calciumconcentratie, en
- géén rekening houden met een eventuele, inerte metaalfractie.

1.2. Probleemstelling en doel

De doelstelling van het in dit rapport beschreven onderzoek is de afleiding van empirische partitierelaties op basis van een gecombineerde *in situ* (veld) partitiedataset, afkomstig van landbodems in gebruik voor landbouw en natuur (exclusief veengronden). Deze dataset heeft een spreiding van bodemeigenschappen (pH , textuur) welke representatief is voor de Nederlandse situatie, tenminste voor wat betreft metaalconcentraties als gevolg van *diffuse* verontreiniging. Voor de metalen Cd, Cu, Pb en Zn zijn de volgende activiteiten ondernomen:

- vaststellen van een relatie tussen inerte metaalgehalten in de vaste fase als functie van het totaalgehalte en de gehalten aan lutum en organische stof;
- vaststellen van *in situ* partitievergelijkingen afgeleid met de vrije metaalactiviteit of de totale metaalconcentratie als de afhankelijke variabele;
- vergelijking van de nieuwe partitievergelijkingen afgeleid voor de velddataset met bestaande relaties afgeleid voor laboratoriumdatasets door Elzinga *et al.* (1997) en Brill (pers. comm.).

De verschillende vergelijkingen zijn gevalideerd door de gemeten en geschatte metaalgehalten van de bodem en metaalconcentraties in oplossing onderling te vergelijken.

De uiteindelijke doelstelling is om relaties af te leiden die empirische informatie verschaffen, zowel ten aanzien van de sterkte van het sorptieproces als de afhankelijkheid van bodemeigenschappen voor Nederlandse gronden in de veldsituatie.

1.3 Mogelijke partitierelaties voor de beschrijving van het gedrag van zware metalen in de bodem

Er zijn verschillende partitierelaties mogelijk. Allereerst kunnen er partitierelaties worden afgeleid voor verschillende bodemfracties (zie figuur 2). De volgende relaties zijn mogelijk:

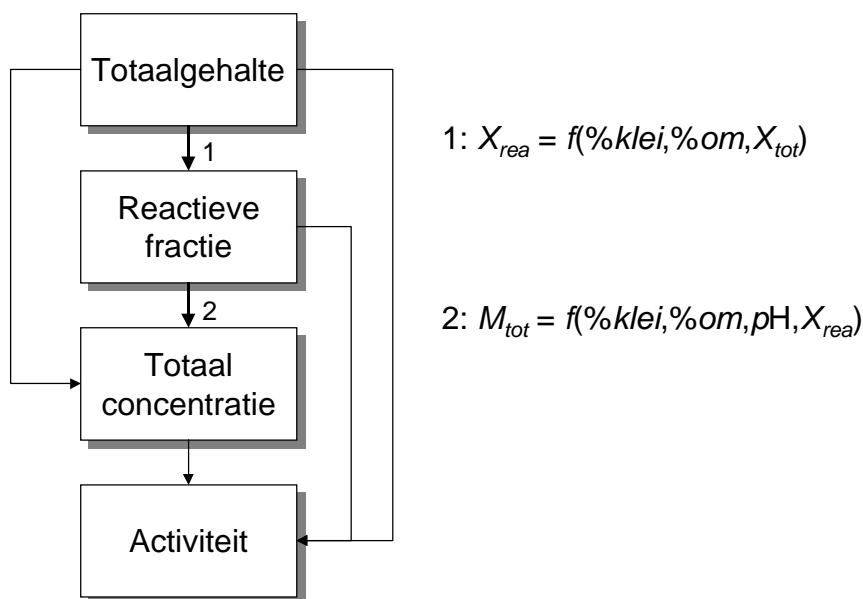
- Het *reactief metaalgehalte* als functie van het *totaal metaalgehalte* in de bodem;
- De *totale metaalconcentratie* in de bodemoplossing als functie van het *totaal metaalgehalte* in de bodem;
- De *vrije metaalactiviteit* in de bodemoplossing als functie van het *totaal metaalgehalte* in de bodem;
- De *totale metaalconcentratie* in de bodemoplossing als functie van het *reactieve metaalgehalte* in de bodem;
- De *vrije metaalactiviteit* in de bodemoplossing als functie van het *reactieve metaalgehalte* in de bodem.

Het gebruik van de totale metaalconcentratie of de vrije metaalactiviteit is afhankelijk van de toepassing. Relaties met de totale metaalconcentratie worden veelal gebruikt voor grondwaterkwaliteit en metaalbalansen. Relaties met de vrije metaalactiviteit worden gebruikt voor het bepalen van opname door aquatische organismen en planten.

Al deze relaties kunnen in verschillende vormen voorkomen. Het eerste onderscheid betreft de mate van detaillering van de relaties. De relaties kunnen zodanig worden opgesteld dat alleen rekening wordt gehouden met de invloed van bodemeigenschappen die algemeen (b.v. via de bodemkaart) beschikbaar zijn (*pH*, organische stof- en lutumgehalte). Indien specifiekere bodemparameters beschikbaar zijn, kan echter gebruik worden gemaakt van meer gedetailleerde relaties, die naast bovenvermelde drie parameters ook rekening houden met bodemvochtparameters, zoals opgeloste organische koolstof (DOC) en de calciumconcentratie.

Het tweede onderscheid betreft de experimentele bepalingsmethode. De relaties kunnen gebaseerd zijn op adsorptieproeven in het laboratorium of op *in situ* veldgegevens van de metaalconcentraties in de verschillende fasen.

In principe leidt dit tot 16 mogelijke partitierelaties. Daarbij dient wel te worden aangetekend dat feitelijk alleen de relatie tussen het reactieve metaalgehalte en de



Figuur 2: Mogelijke partitierelaties tussen de verschillende fracties, aangegeven met pijlen.

metaalactiviteit in de bodemoplossing een goede mechanistisch te verklaren beschrijving is van het adsorptieproces. In alle andere gevallen is sprake van een puur empirische beschrijving. In het onderstaande wordt hierop nader ingegaan.

1.3.1 Inerte en reactieve metaalfractie

Het metaal in de vaste fase kan in verschillende fracties worden onderscheiden: het metaal ingebouwd in de minerale bodemmatrix, metaal ingebouwd in de organische bodemmatrix, metaal vastgelegd in precipitaten en metaal geadsorbeerd aan de vaste fase (Elzinga *et al.*, 1997). Elk van deze fracties streeft naar evenwicht met het metaal in de vloeibare fase. Het evenwicht van adsorptiereacties is in de regel binnen enkele uren bereikt (Mattigod *et al.*, 1981). Daarnaast komen metalen in de minerale bodemmatrix op lange termijn vrij bij het oplossen van mineralen. Hoewel er van een groot aantal bodemmineralen geen kwantitatieve data zijn over de snelheid van oplossen, is wel bekend dat deze reactie veel minder snel is dan die van de uitwisselingsreacties tussen gesorbeerd metaal en metaal in oplossing (Mattigod *et al.*, 1981). Een ruwe schatting voor de afbraakconstante is 0.0001 per jaar (De Vries, 1994). Metalen ingebouwd in de organische bodemmatrix kunnen vrijkomen bij verdere afbraak van de organische stof. Metalen kunnen in de organische matrix ingebouwd worden tijdens humusvorming in de bodem (Bloom, 1981). Afbraak van humus verloopt, in vergelijking met de sorptiereacties, traag: een redelijke eerste aanname voor de afbraakconstante van stabiele organische stof is 0.01 per jaar (Janssen, 1984). Van

veel metaalprecipitaties zijn geen kwantitatieve data bekend over de snelheid waarmee ze oplossen of gevormd worden (Mattigod *et al.*, 1981; Elzinga *et al.*, 1997).

Uit het bovenstaande volgt dat een adsorptiereactie beperkt is tot het reactieve deel van het metaalgehalte, zoals dat met een milde zuurextractie (b.v. 0,43 N HNO₃) of met een complexerend reagens (b.v. EDTA) kan worden geëxtraheerd. Een deel van het totale metaalgehalte in de vaste fase is ingebouwd in kleimineralen en organische stof en waarschijnlijk niet-reactief op het poriewater. Derhalve is het van wezenlijk belang om te corrigeren voor een niet-reactief deel in veldpartitierelaties wanneer wordt uitgegaan van totale metaalgehalten. Relaties tussen totale metaalgehalten in de bodem en de bodemoplossing hebben geen enkele relatie met het werkelijk optredende adsorptieproces.

1.3.2 Totale metaalconcentratie en vrije metaalactiviteit

Adsorptievergelijkingen met de vrije metaalactiviteit kunnen het sorptiegedrag waarschijnlijk beter verklaren dan adsorptievergelijkingen met de totale metaalconcentratie als onafhankelijke parameter. De reden hiervoor is dat de vrije metaalactiviteit gecorrigeerd is voor de ionsterkte en (anorganische en organische) complexatie in oplossing. Adsorptie heeft in principe uitsluitend betrekking op de interactie tussen het vrije (niet gecomplexeerde) metaalion en het reactieve metaalgehalte in de bodem. Nadeel van een dergelijke benadering is wel dat complexatieberekeningen met alle bijbehorende onzekerheden (zie ook par. 2.2), nodig zijn om tot een vrije metaalactiviteit in oplossing te komen. Hieraan is echter niet altijd behoefte. Plant-opname en ecotoxicologische effecten op met name aquatische organismen worden waarschijnlijk eveneens beter beschreven op basis van relaties met de metaalactiviteit (zie ook: par. 4.1).

1.3.3 Partitierelaties op basis van bodemeigenschappen en bodemvochtparameters

Er kan onderscheid worden gemaakt in partitierelaties waarbij uitsluitend rekening wordt gehouden met de invloed van bodemeigenschappen en relaties waarin ook bodemvochtparameters worden meegenomen. In het algemeen kan worden gesteld dat op regionale schaal alleen de eerstgenoemde relaties toepasbaar zijn omdat de regionale spreiding van met name *pH*, organische stof en lutumgehalten bekend is. Op lokale schaal zijn ook de laatstgenoemde relaties bruikbaar, omdat dan ook bodemvochtparameters, zoals de opgeloste koolstof (DOC), de calciumconcentratie [Ca] en de CEC gemeten kunnen worden.

1.3.4 Veld- en lab-isothermen

Bij laboratoriumexperimenten is na verloop van tijd sprake van evenwicht tussen het metaal in oplossing en het metaal vastgelegd aan de vaste fase. Elk van de metaalfracties streeft naar evenwicht met het metaal in de vloeibare fase. De tijdsduur van de schudexperimenten en de kinetiek van de verschillende reacties bepalen in hoeverre dit evenwicht kan optreden. Het evenwicht van adsorptiereacties is in de regel binnen enkele uren bereikt (Mattigod *et al.*, 1981). Indien een schudexperiment van 48 uur wordt uitgevoerd, is het dan ook waarschijnlijk dat voor de reactieve metaalfracties evenwicht bereikt is met het metaal in de vloeibare fase. Daarom zou het metaalgehalte dat met een lab-isotherm wordt voorspeld, beschouwd kunnen worden als het reactieve deel van het totale metaalgehalte.

Dat er slechts sprake is van een relatie met het reactieve deel van het totale metaalgehalte in kort durende laboratoriumexperimenten blijkt ook uit het feit dat adsorptievergelijkingen, gebaseerd op laboratoriumdata, systematisch de gemeten totale metaalgehalten in het veld onderschatten (Elzinga *et al.*, 1999).

1.4 Opzet rapport

Dit rapport bestaat uit 4 hoofdstukken. In hoofdstuk 2 worden de materialen en methoden beschreven zoals de wijze van dataselectie, databewerkingen en regressietechnieken. In hoofdstuk 3 worden de resultaten gegeven van de uitgevoerde regressies. Tevens wordt een overzicht gepresenteerd van beschikbare veld- en lab-isothermen. Verder wordt in dit hoofdstuk aandacht besteed aan de validatie van de veldisothermen. Hoofdstuk 4 bestaat uit conclusies en aanbevelingen.

2. Materiaal en methoden

2.1 Dataselectie

In de negentiger jaren zijn bij het toenmalige AB-DLO, het toenmalige SC-DLO, RIVM en RIZA gegevens verzameld met betrekking tot zware metalen in zowel de vaste als vloeibare fase, bodemeigenschappen en bodemvochtparameters. De verschillende datasets variëren in de onderzochte metalen, de beschouwde bodemdiepten, de aanwezige bodemeigenschappen en bodemvochtparameters, de gebruikte extractiemethodieken, *etc.* Bij de selectie van de datasets is beoordeeld of er voldoende gegevens aanwezig zijn om de speciatie van de metalen in het bodemvocht te berekenen en vervolgens de activiteit van het vrije metaalion te relateren aan de totaalgehalten in de vaste fase middels een vertaalfunctie met de aanwezige bodemeigenschappen. Het criterium om een dataset te selecteren is de beschikbaarheid van de volgende parameters:

Vaste fase:

- totaal metaalgehalte;
- bodemeigenschappen: organischestof- en lutumgehalte.

Vloeistoffase:

- bodemvochtparameters: pH en DOC;
- metaalconcentratie;
- concentratie Ca, Cl, Fe, Mg, Na en SO₄.

Voor dit onderzoek zijn uiteindelijk de volgende datasets gebruikt:

- Landbouwgronden (Römkens, 1998);
- Peijnenburg/Bril (De Groot *et al.*, 1998; Bril, pers. comm.);
- Bosopstanden (De Vries, pers. comm.);
- Monitoring bosgronden (De Vries *et al.*, 1994);
- Bos- en landbouwgronden (Groenenberg en De Vries, pers.comm.);
- Achtergrondgehalten gronden (Van den Hoop, 1995);
- Verontreinigde gronden (Janssen *et al.*, 1996);
- Maasuitewaarden (Vink, 1999).

In tabel 1 zijn de belangrijke eigenschappen van de datasets weergegeven, zoals het aantal waarnemingen, het bereik in lutumgehalte, *etc.* In bijlage 2 is de achtergrondinformatie over de gebruikte datasets opgenomen. Van twee datasets is het lutumgehalte niet beschikbaar. Dit zijn de dataset Bosopstanden en de dataset Bos- en landbouwgronden. Het lutumgehalte is voor deze datasets geschat op 3 % vanwege het feit dat het voor het grootste gedeelte zandgronden zijn. Enkele sterk verontreinigde gronden zijn uit de uiteindelijke dataset gelaten. De uiteindelijke dataset bestaat uit ongeveer 350 monsters.

Tabel 1: Eigenschappen van de gebruikte datasets

Eigenschap	Datasets							
	Landbouwgronden	Peijnenburg/Bril	Bosopstanden	Monitoring bosgronden	Bos- en landbouwgronden	Gronden achtergrondgehalten	Verontreinigde gronden	Maasuitwaarden
Bronhouder	Alterra (AB-DLO)	RIVM/Alterra (AB-DLO)	Alterra (SC-DLO)	Alterra (SC-DLO)	Alterra (SC-DLO)	RIVM	RIVM	RIZA
Jaar	1994-1995	1997/1998	1995	1993	1996/1998	1993	1994	1999
Publicatie	ja ¹	ja ²	nee ³	ja ⁴	nee ⁵	ja ⁶	ja ⁷	ja ⁸
Aantal gebruikte waarnemingen	107	43	82	48	46	10	18	4
Landgebruik	Landbouw	Natuur/ (landbouw)	natuur	natuur	natuur/ (landbouw)	natuur/ (landbouw)	natuur/ (landbouw)	natuur
Bereik totale metaalgehalten in de bodem	lage metaalgehalten	zeer groot bereik aan metaalgehalten	lage metaalgehalten	lage metaalgehalten	lage metaalgehalten	natuurlijke achtergrondgehalten	groot bereik van verhoogde metaalgehalten	zeer hoge metaalgehalten
Bereik pH poriewater	4.9 – 6.7	3.5 – 7.7	3.2 – 7.5	3.2 – 4.5	3.3 – 6.5	3.2 – 7.9	3.4 - 7.9	7.1 - 7.5
Bereik organisch koolstof gehalte (%)	0.4 – 2.2	0.2 – 20.7	1.1 – 8.5	0.1 – 8.5	0.2 – 8.3	0.3 – 43.1	1.2 – 12.8	4.8 – 8.1
Bereik lutumgehalte (%)	2.0 – 2.7	0.2 – 51.5	3 (aangenomen)	1.6 – 4.8	3 (aangenomen)	1.4 – 64.9	0.8 – 33.8	26.9 – 33.4
Zware metalen	Cd, Cu en Zn	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn	Cd, Cr, Cu, Pb en Zn	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn	Cd, Cu, Ni, Pb en Zn	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn
Bemonsteringsdiepte (cm –maaiveld)	0-80	0-20	0-10	0-100	0-100	0-20	0-20	0-30

¹ Römken (1998)

² De Groot *et al.* (1998); Bril (pers. comm.)

³ De Vries (pers. comm.)

⁴ De Vries *et al.* (1994)

⁵ Groenberg en De Vries (pers. comm.)

⁶ Van den Hoop (1995)

⁷ Janssen *et al.* (1996)

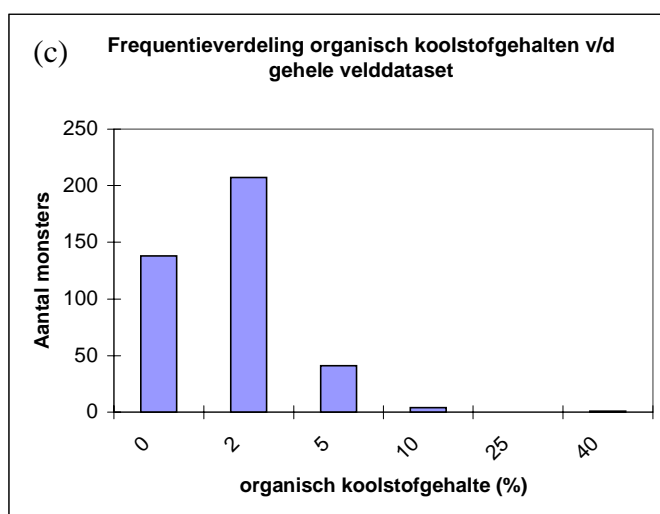
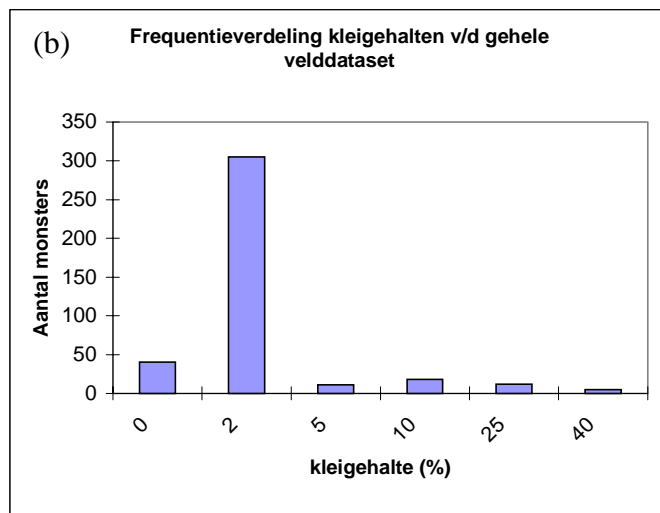
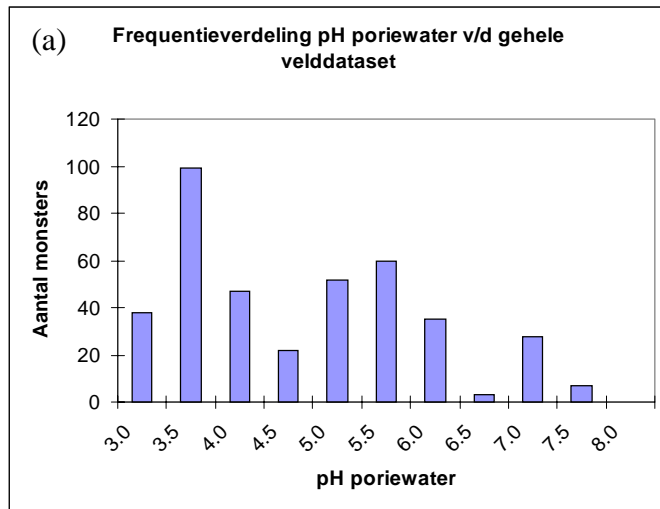
⁸ Vink (1999)

De opbouw van de uiteindelijke dataset is geanalyseerd door middel van frequentieverdelingen van de pH van het poriewater, het lutumgehalte en het organisch koolstofgehalte van de monsters (figuur 3).

Uit figuur 3a blijkt dat het bereik van de pH van het poriewater groot is, maar dat de lage pH -waarden overheersen. Dit wordt veroorzaakt doordat er veel bosgronden, en dus zure gronden, in de gehele dataset voorkomen. Bossen komen vooral voor op zandgronden, vandaar dat ook lage lutumgehalten in de gehele velddataset overheersen (figuur 3b). Het organisch koolstofgehalte is daarentegen redelijk representatief voor Nederland (figuur 3c). Uit tabel 1 blijkt dat de gehele velddataset voor een groot deel bestaat uit bodemonsters met een laag totaal metaalgehalte in de bodem. De datasets van Peijnenburg/Bril (De Groot *et al.*, 1998; Bril, pers. comm.), Verontreinigde gronden (Janssen *et al.*, 1996) en Maasuitwaarden (Vink, 1999) kenmerken zich wel door een groot bereik aan metaalgehalten maar dit is minder dan een kwart van de gehele velddataset.

De dataset (Peijnenburg/Bril) bevat niet alleen totaal metaalgehalten, maar ook reactieve metaalgehalten op basis van een 0,43 HNO_3 -extractie. Deze dataset is o.a. gebruikt voor het afleiden van de relatie tussen de inerte (immobiele) metaalgehalten en de totaalgehalten, rekening houdend met verschillen in het gehalte aan organische stof en pH . Op basis van deze set zijn tevens apart partitierelaties afgeleid. In de tabellen 2, 3 en 4 zijn verschillende statistische kengetallen weergegeven waarmee de frequentieverdelingen van belangrijke bodemeigenschappen (pH van het poriewater, het lutumgehalte en het organisch koolstofgehalte) en van metaalgehalten van de beperkte dataset van Peijnenburg en Bril en van de volledige dataset zijn weergegeven. Dit is gedaan om informatie te hebben over de spreiding van de respons- en predictorvariabelen, waarmee de regressieanalyse is uitgevoerd aangezien een regressierelatie in principe niet mag worden toegepast buiten het bereik van de predictorvariabelen.

Figuur 3: Frequentieverdeling van de pH van het poriewater (a), de lutumgehalten (b) en de organisch koolstofgehalten van de gehele dataset (c).



Tabel 2: *Het bereik van de pH, organische stof en lutumgehalten in de dataset van Peijnenburg/Bril (43 monsters) en de gehele dataset (ca. 350 monsters).*

Dataset	Bodemeigenschap	min.	5 %	50 %	95 %	max
Peijnenburg/Bril	pH	3.5	4.0	6.2	7.5	7.7
	Lutum gecorrigeerd	0.2	0.5	5.5	46	57
	OC	0.2	0.7	2.7	8.9	21
Gehele dataset	pH	3.2	3.5	5.2	7.4	7.9
	Lutum (%)	0.2	1.8	3.0	23	65
	OC (%)	0.1	0.4	2.2	6.6	43

Tabel 3: *Het bereik van de metaalconcentraties in de dataset van Peijnenburg/Bril (43 monsters).*

Element	Waarde	min.	5 %	50 %	95 %	max.
Cd	gehalte (mg/kg)	0.13	0.18	0.72	5.98	16
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	2.25	2.25	3.94	26	30
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	1.63	1.64	3.34	24	24
Cu	gehalte (mg/kg)	0.79	1.19	9.19	57	98
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	14	29	86	198	252
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.03	0.03	0.68	57	115
Pb	gehalte (mg/kg)	3.99	8.44	30	182	378
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	2.13	2.13	7.45	120	466
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.00	0.01	0.71	42	131
Zn	gehalte (mg/kg)	0.30	2.29	31	412	744.3
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	13	26	176.5	3734	4426
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	9.13	22	146.9	3315	3905

Tabel 4: *Het bereik van de metaalconcentraties in de gehele dataset (ca. 350 monsters).*

Element	Waarde	min.	5 %	50 %	95 %	max.
Cd	gehalte (mg/kg)	0.01	0.01	0.10	1.96	49
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.18	0.33	1.69	18	92
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.04	0.17	1.04	12	52
Cu	gehalte (mg/kg)	0.18	0.25	3.70	43	135
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	4.00	11	44	184	870
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.00	0.02	0.98	19	115
Pb	gehalte (mg/kg)	1.40	1.87	12	199	537
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.46	2.25	19	238	817
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0.00	0.00	3.28	47	279
Zn	gehalte (mg/kg)	1.99	3.00	10	280	1702
	concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	9.00	39	215	1254	7620
	activiteit ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	5.06	25	145	952	4531

2.2 Databewerkingen

2.2.1 Berekening van bodemeigenschappen

Een aantal bodemeigenschappen van de gebruikte datasets is omgerekend naar andere eenheden. Het totale metaalgehalte in de vaste fase is indien nodig omgerekend naar mg kg^{-1} en de totale metaalconcentratie in oplossing is omgerekend naar mg l^{-1} . Voor de berekening van de vrije metaalconcentratie in MINEQL⁺ (Schecher and McAvoy, 1991) is de totale concentratie in oplossing van alle stoffen omgerekend naar mol l^{-1} . De kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) is omgerekend naar mmol kg^{-1} .

Een aantal bodemeigenschappen is niet voor iedere dataset beschikbaar zoals het organisch koolstofgehalte en de totale concentratie van organische anionen. Deze eigenschappen zijn berekend door gebruik te maken van andere bodemeigenschappen. Het organisch koolstofgehalte is berekend door het organisch stofgehalte door een waarde van 1.7 te delen (Janssen *et al.*, 1996). De totale concentratie organische anionen ($\mu\text{molc l}^{-1}$) in de bodemoplossing is gerelateerd aan de concentratie opgeloste organische stof (mg l^{-1}):

$$[A_t] = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A^0] = m \text{ DOC} \quad [2]$$

waarin m de hoeveelheid organische anionen is als fractie van DOC (m is $5.5 \mu\text{molc mg}^{-1}$, volgens Henriksen and Seip (1980) en Tiktak (1999)).

2.2.2 Berekening vrije metaalconcentratie

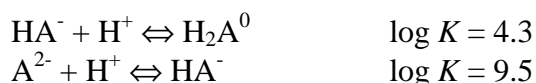
Het programma MINEQL⁺ is gebruikt om de vrije metaalconcentratie te berekenen uit de totale metaalconcentratie in oplossing. MINEQL⁺ kan de verdeling van chemische species in een waterig systeem berekenen (Schecher and McAvoy, 1991). De volgende componenten zijn geselecteerd:

H ₂ O	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ⁺	K ⁺	Zn ²⁺
Ca ²⁺	Mg ²⁺	DOC ²⁻	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺
CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cu ²⁺	Pb ²⁺		

Tabel 5: Associatieconstanten voor metaalcomplexen zoals gebruikt in MINEQL⁺

Species	log K			
	Cd	Cu	Pb	Zn
MA ⁰	6.10	10.00	9.70	6.10
MHA ⁺	2.60	3.90	3.70	2.70

De MINEQL⁺-database bevat geen dissociatieconstanten voor organische complexen, daarom zijn deze constanten toegevoegd. De associatie van organische zuren is beschreven door:



waarin A²⁻ het organische anion is. De associatieconstanten zijn ontleend aan Mantoura *et*

al. (1978) (tabel 5).

De temperatuur van de oplossing is 15°C verondersteld. De vrije activiteit van elke species k is gekoppeld aan de berekende vrije metaalconcentratie via de activiteitscoëfficiënt, $f_k (-)$, als volgt:

$$(X) = f_k [X] \quad [3]$$

waarin (X) de metaalactiviteit is en $[X]$ de metaalconcentratie. f_k is berekend met de Davies-extensie van de Debye-Hückel-vergelijking:

$$\log f_i = -0.51z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad [4]$$

$$I = 0.5 \sum_{i=1}^m z_i^2 c_i \quad [5]$$

waarin z_i de valentie van ion i in oplossing is, I de ionsterkte van de bodemoplossing en m het aantal species (Stumm and Morgan, 1981).

2.3 Rekenprocedures

Er zijn verschillende partitievergelijkingen afgeleid (zie ook par. 1.3).

Allereerst zijn er vergelijkingen afgeleid waarin de concentratie of activiteit in de bodemoplossing rechtstreeks beschreven wordt als functie van het totale metaalgehalte. In de rest van de tekst wordt deze benadering aangeduid als *één-trapsbenadering*. Daarnaast zijn er partitievergelijkingen afgeleid waarin de concentratie of activiteit in de oplossing beschreven wordt als functie van het reactief metaalgehalte. Het reactief metaalgehalte wordt op zijn beurt weer beschreven als functie van het totale metaalgehalte. Deze benadering wordt verder de *twee-trapsbenadering* genoemd.

In het verleden afgeleide partitierelaties (o.a. Elzinga *et al.*, 1999) beschrijven het totaalgehalte of het reactieve metaalgehalte als functie van de concentratie of activiteit in oplossing. Statistisch gezien betekent dit dat de concentratie in oplossing één van de *predictor*variabelen is. Indien we de concentratie in oplossing willen weten, moet dit echter de *respons*variabele zijn. Zoals in hoofdstuk 3.4 zal worden aangetoond, is dit statistisch gezien niet hetzelfde. Om deze reden worden daarom twee soorten partitievergelijkingen afgeleid:

- (1) de concentratie of activiteit in oplossing is de *predictor*variabele, en
- (2) de concentratie of activiteit in oplossing is de *respons*variabele.

De eerste groep partitievergelijkingen kan gebruikt worden om een op effecten gebaseerde norm om te rekenen naar een totaalgehalte. De tweede groep vergelijkingen kan gebruikt worden om, uitgaande van het totaalgehalte, de poriewaterconcentratie te berekenen.

2.3.1. Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte

Er zijn verschillende typen partitievergelijkingen afgeleid. Bij het eerste type is het totale metaalgehalte geoptimaliseerd als functie van de vrije metaalactiviteit (M^{2+}) of de totale metaalconcentratie [M]:

$$X_{\text{totaal}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m (M^{2+})^n \quad [6]$$

$$X_{\text{totaal}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m [M]^n \quad [7]$$

Bij het tweede type is de totale metaalconcentratie in oplossing geoptimaliseerd als functie van het totale metaalgehalte in de bodem. Deze variant is wegens tijdgebrek niet uitgevoerd met vrije metaalactiviteit als responsvariabele:

$$[M] = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m (X_{\text{totaal}})^n \quad [8]$$

waarin X_{totaal} (mg kg^{-1}) het totale metaalgehalte in de vaste fase is, $\{\% OC\}$ het massapercentage organische koolstof, $\{\% lutum\}$ het massapercentage lutum, (H^+) (mol l^{-1}) de protonactiviteit, (M^{2+}) (mg l^{-1}) de vrije metaalactiviteit en $[M]$ de totale metaalconcentratie [M] in oplossing.

Deze partitievergelijkingen zijn afgeleid met behulp van de gehele velddataset. Het totale metaalgehalte is bepaald door middel van een Aqua Regia-destructie. In de bovenstaande partitievergelijkingen zijn bodem- en poriewatereigenschappen opgenomen die vaak gemeten worden in meetcampagnes, zoals het lutumgehalte, het organisch koolstofgehalte en de H^+ -activiteit. Deze vergelijkingen kunnen voor regionale toepassingen worden gebruikt. Indien men voor een lokale toepassing méér bodem- en poriewatereigenschappen ter beschikking heeft, kan men beter een uitgebreide partitievergelijking gebruiken (zie ook par. 1.3.3).

Bij het afleiden van de partitievergelijkingen is in enkele gevallen ook de partitievergelijking zonder uitschieters afgeleid. De uitschieters zijn bepaald door de volgende grafieken te maken:

- het gemeten versus het berekende totale metaalgehalte in de vaste fase, waarbij het berekende gehalte verkregen is met lineaire regressie;
- de residuen versus het berekende totale metaalgehalte in de vaste fase, waarbij de residuen berekend worden als het verschil tussen het gemeten en het berekende totale metaalgehalte;
- de residuen versus de kwantielen van de Standaard Normaal, waarbij gecontroleerd wordt of de regressieberekening aan de verwachting voldoet dat de residuen groter worden naarmate de berekende waarden groter worden;
- de Afstand van Cook versus het monsternummer. De Afstand van Cook is een maat voor de invloed van elk datapunt op de regressievergelijking (SPlus 4, 1998).

2.3.2 Partitievergelijkingen met inert en reactief metaalgehalte

Om de hypothese te bevestigen dat slechts een deel van het totale metaalgehalte in de vaste fase reactief is met het poriewater is een tweede type model afgeleid, bestaande uit een partitievergelijking met een reactieve fractie:

$$X_{\text{reactief}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m \{M\}^n \quad [9]$$

of:

$$X_{\text{reactief}} = X_{\text{totaal}} - X_{\text{inert}} \quad [10]$$

waarbij het niet-reactieve of inerte metaalgehalte berekend is als:

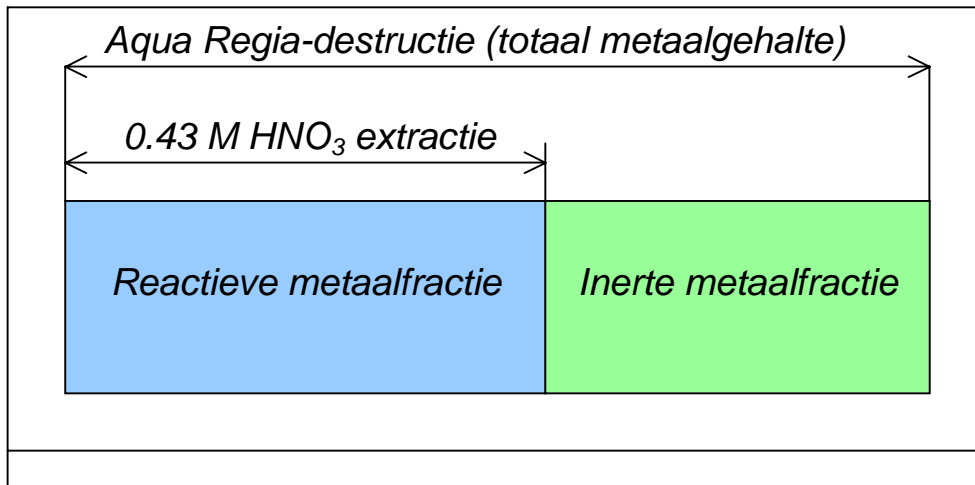
$$X_{\text{inert}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (X_{\text{totaal}})^n \quad [11]$$

waarin X_{inert} (mg kg^{-1}) het inerte metaalgehalte in de vaste fase is, X_{reactief} (mg kg^{-1}) het reactieve metaalgehalte in de vaste fase en $\{M\}$ (mg l^{-1}) de vrije metaalactiviteit (M^{2+}) of de totale metaalconcentratie $[M]$ in oplossing.

Deze partitievergelijkingen zijn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset (De Groot *et al.*, 1998; Bril, pers. comm.). Deze dataset is in feite een deelset van de gehele velddataset. De reden dat alleen de Peijnenburg/Bril-dataset gebruikt is voor het afleiden van deze typen partitievergelijkingen, is dat voor deze bodemmonsters een 0.43 M HNO_3 -extractie is uitgevoerd waarmee het reactieve metaalgehalte bepaald kan worden. Op deze manier kunnen partitievergelijkingen voor het inerte en het reactieve metaalgehalte worden afgeleid.

Om te controleren of deze vergelijkingen ook gelden voor de gehele velddataset zijn tevens vergelijkingen voor de reactieve metaalfractie afgeleid voor de gehele velddataset. Daartoe is eerst voor elk monster van de gehele velddataset het reactieve metaalgehalte bepaald door het inerte metaalgehalte uit te rekenen met de partitievergelijking afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset en deze vervolgens van het totale metaalgehalte af te trekken. Het reactieve metaalgehalte is gekoppeld aan bodem- en poriewater-eigenschappen door middel van lineaire regressie.

De reactieve metaalfracties van de Peijnenburg/Bril-dataset zijn bepaald door middel van een 0.43 M HNO_3 -extractie. Deze extractie is zwakker dan de Aqua Regia-destructie, waarmee het totale metaalgehalte in de bodem bepaald wordt. In dit onderzoek is er van uitgegaan dat de 0.43 M HNO_3 -extractie het deel van het totale metaalgehalte in de bodem extraheert dat relatief snel beschikbaar is voor bijvoorbeeld opname door planten. De inerte metaalfractie is bepaald door het verschil te nemen tussen de Aqua Regia-destructie en de 0.43 M HNO_3 -extractie. Voor Cd en Pb is het bij enkele monsters voorgekomen dat dit verschil negatief is. In deze gevallen is in plaats van de Aqua Regia-destructie, de uitkomst van de 2 M HNO_3 -extractie genomen. In figuur 6 is de samenhang van de inerte en de reactieve fractie schematisch weergegeven.



Figuur 4: Bepaling van de reactieve en inerte metaalfractie door middel van Aqua Regia-destructie en 0.43 M HNO₃-extractie.

3. Resultaten

3.1 Overzicht van beschikbare partitievergelijkingen

In tabel 6 wordt een overzicht gegeven van de verschillende typen partitievergelijkingen die in dit rapport worden gepresenteerd.

Tabel 6: Overzicht van de verschillende typen partitievergelijkingen die in dit rapport gepresenteerd worden.

Meetmethode	Gebruikte dataset	Responsvariabele	Predictorvariabele	Lokale/regionale voorspelling	Paragraaf	Vergelijking	
Veld	Peijnenburg/ Bril	Inert metaalgehalte	Totaal metaalgehalte	regionaal	3.2.1	11	
		Reactief metaalgehalte	Vrije metaalactiviteit	regionaal	3.2.2	9	
			Totale metaalconcentratie	regionaal	3.2.2	9	
	gehele dataset	Reactief metaalgehalte	Vrije metaalactiviteit	regionaal	3.2.2	9	
			Totale metaalconcentratie	regionaal	3.2.2	9	
		Totaal metaalgehalte	Vrije metaalactiviteit	regionaal	3.2.3	6	
			Totale metaalconcentratie	regionaal	3.2.3	7	
		Peijnenburg/ Bril gehele dataset	Totale metaalconcentratie	Reactief metaalgehalte	regionaal	3.2.4	12
			Totale metaalconcentratie	Reactief metaalgehalte	regionaal	3.2.4	13
	Lab	Elzinga	Reactief metaalgehalte	Vrije metaalactiviteit	regionaal	3.3.1	9
				Vrije metaalactiviteit	lokaal	3.3.1	14
		Bril	Reactief metaalgehalte	Vrije metaalactiviteit	lokaal	3.3.1	14
Totale metaalconcentratie				regionaal	3.3.2	9	
Elzinga		Reactief metaalgehalte	Totale metaalconcentratie	lokaal	3.3.2	15	

Allereerst wordt de meetmethode weergegeven die gebruikt is voor de bodemmonsters van de dataset waarvoor de partitievergelijking is afgeleid. Naast partitievergelijkingen afgeleid voor velddatasets worden resultaten weergegeven van partitievergelijkingen afgeleid voor lab-datasets. In de tweede kolom van tabel 6 staat welke dataset gebruikt is voor het afleiden van de partitievergelijking. De partitievergelijkingen voor de velddatasets zijn in

dit onderzoek afgeleid. De partitievergelijkingen van lab-datasets zijn in eerdere onderzoeken afgeleid door Elzinga *et al.* (1997) en Bril (pers. comm.). Vervolgens is in tabel 6 weergegeven wat de responsvariabele van de partitievergelijking is: het totale metaalgehalte, het inerte metaalgehalte, het reactieve metaalgehalte of de totale metaalconcentratie. Verder is de gebruikte predictorvariabele weergegeven: het totale metaalgehalte, het reactieve metaalgehalte, de totale metaalconcentratie of de vrije metaalactiviteit. In de vijfde kolom staat of de partitievergelijking voor regionale of lokale voorspelling bedoeld is. In een partitievergelijking voor een regionale voorspelling zijn bodem- en poriewatereigenschappen opgenomen, die vaak gemeten worden, zoals het lutumgehalte, het organisch koolstofgehalte en de pH. In een partitievergelijking voor lokale voorspelling zijn tevens bodemeigenschappen, zoals de CEC, de calciumactiviteit en DOC opgenomen, die minder vaak gemeten worden.

3.2 Veld-isothermen

3.2.1. Bepaling inert metaalgehalte uit totaal metaalgehalte en bodemeigenschappen

In tabel 7 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de regressievergelijkingen met inert metaalgehalte (verschil Aqua Regia of 2 M HNO₃- en 0.43 M HNO₃-extractie) als responsvariabele en totaal metaalgehalte (Aqua Regia of 2 M HNO₃) als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 11. In bijlagen 3 en 4 zijn de gedetailleerde regressieresultaten voor de inerte en reactieve metaalfractie weergegeven.

Tabel 7: *Partitievergelijkingen met inert metaalgehalte als responsvariabele en totaal metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 11.*

Metaal	Regressiecoëfficiënten				R ²	N
	p	r	s	n		
Cd	-1.150	0.280	0.404	0.388	0.898	36
Cu	-0.287	-0.020	0.050	0.894	0.948	38
Pb	-1.346	-0.081	0.403	1.055	0.890	35
Zn	0.061	-0.298	0.299	0.755	0.952	40

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Uit tabel 7 blijkt het volgende:

- de verklaarde variantie is voor alle metalen hoog;
- de parameter organisch koolstofgehalte is niet significant voor Cu en Pb, de coëfficiënt voor organisch koolstof is negatief voor Cu, Pb en Zn.

Bekend is dat:

- het inerte deel van het Cu-gehalte een vaste fractie is van het totaalgehalte en de inerte fractie iets afneemt bij toenemend metaalgehalte;
- de inerte Pb-fractie sterk afhangt van het lutumgehalte en onafhankelijk is van het totaal Pb-gehalte;
- de inerte Cd- en Zn-fractie beide afhangen van het organisch koolstofgehalte en het lutumgehalte; de inerte fracties nemen duidelijk af met toenemend metaalgehalte (Groenberg, pers comm.).

3.2.2 Partitievergelijkingen voor het reactieve metaalgehalte

In tabel 8 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen met reactieve metaalgehalte (0.43 M HNO₃-extractie) als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit (M²⁺) als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 9.

Tabel 8: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 9.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R ²	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-1.307	0.335	0.198	-0.315	0.345	0.891	19
Cu	-2.409	0.522	0.178	-0.779	0.641	0.771	38
Pb	0.291	-0.005	0.216	-0.351	0.274	0.491	26
Zn	-2.557	1.107	-0.181	-0.674	0.554	0.786	40

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Uit tabel 8 blijkt het volgende:

- de verklaarde variantie voor Cd, Cu en Zn is hoog; voor Pb is deze veel lager;
- de parameter lutumgehalte is voor geen van de metalen significant;
- de parameter organisch koolstofgehalte is niet significant voor Cd en Pb.

In tabel 9 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen met reactieve metaalgehalte (0.43 M HNO₃-extractie) als responsvariabele en vrije metaalactiviteit (M²⁺) als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 9. Het reactief metaalgehalte is bepaald als het verschil tussen het totaal metaalgehalte (mg/kg) en het inert metaalgehalte (regressievergelijking bepaald met Peijnenburg/Bril-dataset, zie tabel 7).

Uit tabel 9 blijkt het volgende:

- de verklaarde variantie is het hoogst voor Zn, daarna achtereenvolgens voor Cu, Pb en Cd;
- de coëfficiënt voor de vrije metaalactiviteit (n) is zeer laag voor Cu en Pb;
- de parameter lutumgehalte is niet significant voor Cd en Cu.

Tabel 9: *Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit (M^{2+}) als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 9.*

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R^2	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-1.688	1.162	0.279	-0.410	0.731	0.428	256
Cu	-1.604	0.960	0.047	-0.404	0.135	0.586	352
Pb	-0.129	0.707	0.316	-0.284	0.171	0.517	235
Zn	-2.032	0.880	0.492	-0.536	0.700	0.680	271

cursief = niet significant bij $p = 0.05$; N is het aantal waarnemingen

Uit een vergelijking met resultaten van de partitievergelijkingen met vrije metaalactiviteit afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset (tabel 8) blijkt, dat:

- de verklaarde variantie hoger is voor de partitievergelijkingen afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset voor de metalen Cd, Cu en Zn. Voor Pb is deze ongeveer gelijk;
- de coëfficiënt voor de vrije metaalactiviteit (n) veel lager is voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de gehele dataset voor Cu en Pb;
- de coëfficiënt voor de H^+ -activiteit (m) lager is voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de gehele dataset voor Cu, Pb en Zn (absolute waarde);
- de parameter lutumgehalte voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset voor geen van de metalen significant is. Voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de gehele dataset is het lutumgehalte wel significant voor Pb en Zn.

In tabel 10 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen met het reactieve metaalgehalte (0.43 M HNO_3 -extractie) als responsvariabele en de totale metaalconcentratie [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 9.

Tabel 10: *Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 9.*

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R^2	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-1.282	0.330	0.199	-0.305	0.340	0.888	19
Cu	-0.520	0.396	0.215	-0.270	0.538	0.698	38
Pb	1.078	-0.001	0.200	-0.187	0.363	0.537	26
Zn	-2.507	1.089	-0.171	-0.659	0.562	0.787	40

cursief = niet significant bij $p = 0.05$; N is het aantal waarnemingen

Uit tabel 10 blijkt het volgende:

- de verklaarde variantie voor Cd is het hoogst, daarna volgen resp. Zn, Cu en Pb;

- de parameter lutumgehalte is niet significant voor alle metalen;
- de parameter organisch koolstofgehalte is niet significant voor Cd, Cu en Pb.

Uit een vergelijking van de resultaten voor de partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als predictorvariabele (tabel 10) en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele (tabel 8) blijkt dat:

- de verklaarde variantie vergelijkbaar is voor alle metalen;
- de regressiecoëfficiënten voor alle metalen redelijk vergelijkbaar zijn. De absolute waarde van de regressiecoëfficiënt voor de H^+ -activiteit (coëfficiënt m) is voor de regressievergelijking met totale metaalconcentratie veel lager voor Cu en Pb. Dit is een gevolg van het niet meenemen van complexatie in oplossing.

In tabel 11 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen met reactieve metaalgehalte (0.43 M HNO_3 -extractie) als responsvariabele en totale metaalconcentratie in oplossing [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 9. Het reactief metaalgehalte is bepaald als het verschil tussen het totaal metaalgehalte (mg/kg) en het inert metaalgehalte (regressievergelijking bepaald met Peijnenburg/Bril-dataset, zie tabel 7).

Tabel 11: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie in oplossing [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 9.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R^2	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-1.510	1.215	0.207	-0.391	0.811	0.446	256
Cu	-1.352	0.968	0.091	-0.296	0.118	0.580	352
Pb	0.278	0.703	0.310	-0.167	0.207	0.514	235
Zn	-1.998	0.835	0.495	-0.513	0.735	0.681	271

cursief = niet significant bij $p = 0.05$; N is het aantal waarnemingen

Uit tabel 11 blijkt het volgende:

- de verklaarde variantie is het hoogst voor Zn, daarna volgen resp. Cu, Pb en Cd;
- de coëfficiënt voor de totale metaalconcentratie (n) is zeer laag voor Cu en Pb;
- de parameter lutumgehalte is niet significant voor Cd en Cu;

Uit een vergelijking met resultaten voor de partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als predictorvariabele afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset (tabel 10) blijkt dat:

- de verklaarde variantie hoger is voor de partitievergelijkingen afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset voor alle metalen, met name voor Cd;
- de coëfficiënt voor de totale metaalconcentratie (n) veel lager is voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de gehele dataset voor Cd en Zn;

- de parameter lutumgehalte voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset voor geen van de metalen significant is. Voor de regressievergelijkingen afgeleid voor de gehele dataset is het lutumgehalte wel significant voor Pb en Zn.

3.2.3 Partitievergelijkingen voor het totale metaalgehalte

In tabel 12 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 6. In bijlage 5 zijn de gedetailleerde regressieresultaten voor het totale metaalgehalte weergegeven.

Tabel 12: Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 6.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R ²	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-1.377	1.093	0.448	-0.299	0.563	0.611	323
Cu	-1.169	0.848	0.093	-0.370	0.126	0.593	352
Pb	-0.127	0.703	0.372	-0.288	0.174	0.529	235
Zn	-0.833	0.404	0.713	-0.382	0.544	0.738	356

cursief = niet significant bij $p = 0.05$; N is het aantal waarnemingen

Uit tabel 12 blijkt het volgende:

- de verklaarde variantie voor Zn is het hoogste, daarna volgen Cd, Cu en Pb;
- bijna alle parameters zijn significant voor alle metalen, met uitzondering de parameters voor het lutumgehalte bij Cu en de coëfficiënt p voor Pb;
- de coëfficiënten voor de H⁺-activiteit (m) en de vrije metaalactiviteit (n) zijn relatief laag, met name de waarde voor n bij Cu en Pb.

In tabel 13 zijn de regressieresultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie in oplossing als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 7.

Uit een vergelijking van resultaten voor de partitievergelijkingen met vrije metaalactiviteit (tabel 12) en totale metaalconcentratie (tabel 13) blijkt, dat:

- de verklaarde variantie vergelijkbaar is voor alle metalen;
- de regressiecoëfficiënten voor alle metalen vergelijkbaar zijn.

Tabel 13: Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie in oplossing [M] als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 7.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R ²	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-1.270	1.096	0.408	-0.279	0.602	0.620	323
Cu	-0.932	0.855	<i>0.134</i>	-0.269	<i>0.111</i>	0.587	352
Pb	0.287	0.698	0.365	-0.168	0.210	0.526	235
Zn	-0.813	0.396	0.702	-0.361	0.552	0.736	356

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Er zijn tevens regressievergelijkingen afgeleid met de totale metaalconcentratie, waarbij alleen de monsters meegenomen zijn met totale metaalgehalten boven de streefwaarde voor bodemsanering. Uit de regressievergelijkingen is gebleken dat de regressiecoëfficiënten voor de H⁺-activiteit (m) en de totale metaalconcentratie (n) zeer laag zijn voor alle metalen. Voor Cu en Pb is de totale metaalconcentratie zelfs niet significant. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door het meenemen van zwaar verontreinigde monsters zoals uiterwaarden van de Maas, waarbij de bodemmatrix verstoord is.

Verder is gebleken dat de verklaarde variantie van de regressievergelijkingen sterk afhankelijk is van het al of niet meenemen van uitschieters. Deze resultaten zijn om deze redenen niet opgenomen in dit rapport.

3.2.4 Partitievergelijkingen voor de totale metaalconcentratie

In de tabellen 14, 15 en 16 zijn de regressieresultaten samengevat voor de partitievergelijkingen voor Cd, Cu, Pb en Zn met de totale metaalconcentratie in oplossing als responsvariabele. De uitgebreide resultaten zijn vermeld in bijlage 6.

Tabel 14: Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactieve metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van vergelijking 12.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R ²	N
	p	r	s	m	n		
Cd	<i>-0.859</i>	<i>-0.207</i>	<i>-0.343</i>	<i>0.196</i>	0.765	0.487	19
Cu	<i>-0.238</i>	-0.381	<i>0.186</i>	0.160	<i>0.165</i>	0.309	38
Pb	-1.281	<i>0.262</i>	<i>-0.200</i>	0.199	<i>0.215</i>	0.690	26
Zn	2.148	<i>-0.085</i>	-0.384	0.517	0.472	0.742	40

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Tabel 14 bevat de resultaten van de lineaire regressie met de totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactieve metaalgehalte als predictorvariabele gefit op de Peijnenburg/Bril-dataset met behulp van het model:

$$[M] = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (H^+)^m (X_{reactief})^n \quad [12]$$

In tabel 15 zijn de resultaten vermeld van de lineaire regressie met eveneens de totale metaalconcentratie als responsvariabele, maar met het reactief metaalgehalte als predictorvariabele, bepaald als verschil tussen het totale en het inerte metaalgehalte (afgeleid met de partitievergelijking afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset, tabel 7). Deze regressie is uitgevoerd met de gehele velddataset met behulp van het model:

$$[M] = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (H^+)^m (X_{\text{totaal}} - X_{\text{inert}})^n \quad [13]$$

Tabel 15: Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactief metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele dataset met behulp van vergelijking 13.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R ²	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-0.868	-0.622	0.149	0.278	0.271	0.440	256
Cu	-1.436	-0.081	0.129	0.001	0.084	0.034	352
Pb	-0.769	0.003	-0.469	0.230	0.229	0.355	235
Zn	1.213	-0.175	-0.379	0.361	0.384	0.615	271

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

In tabel 16 staan de resultaten van de lineaire regressie met de totale metaalconcentratie als responsvariabele en het totale metaalgehalte als predictorvariabele afgeleid voor de gehele velddataset met behulp van vergelijking 8.

Tabel 16: Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie in oplossing als responsvariabele en het totale metaalgehalte van de bodem als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn afgeleid voor de gehele dataset met behulp van vergelijking 8.

Metaal	Regressiecoëfficiënten					R ²	N
	p	r	s	m	n		
Cd	-0.711	-0.511	-0.180	0.278	0.444	0.454	323
Cu	-1.458	-0.083	0.123	0.002	0.097	0.035	352
Pb	-0.736	-0.146	-0.427	0.246	0.294	0.361	235
Zn	0.922	-0.008	-0.571	0.379	0.569	0.649	356

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Wanneer men de regressievergelijkingen [12], [13] en [8] herschrijft met de totale metaalconcentratie als predictorvariabele zoals in respectievelijk vergelijkingen [9] en [7], dan blijkt dat de twee typen partitievergelijkingen andere coëfficiënten opleveren. Dit betekent dat een partitievergelijking met totale metaalconcentratie als predictorvariabele en bijvoorbeeld totaal metaalgehalte als responsvariabele niet gebruikt kan worden om de totale metaalconcentratie te berekenen als deze niet bekend is. Dit type vergelijking is namelijk zo afgeleid dat het totale metaalgehalte zo goed mogelijk voorspeld kan worden uit onder meer de totale metaalconcentratie. Wanneer men juist de totale metaalconcentratie

wil voorspellen, moet een partitievergelijking gebruikt worden waarbij de totale metaalconcentratie de responsvariabele is.

3.3 Laboratorium-isothermen

3.3.1 Partitievergelijkingen van reactieve metaalgehalte met vrije metaalactiviteit

De isothermen gebaseerd op laboratoriumgegevens die in dit rapport worden weergegeven zijn afgeleid door:

- Elzinga *et al.* (1997, 1999): De adsorptiegegevens voor Cd, Cu en Zn zijn gebaseerd op een brede selectie van literatuurbronnen. De gegevens zijn verkregen uit de originele bronnen door het digitaliseren van grafische isothermen of door het evalueren van isothermplots. De originele gegevens zijn metaalconcentratiegegevens. Deze zijn omgezet tot vrije metaalactiviteiten door correctie voor zoutsterkte en complexatie-effecten. De benodigde CEC- en DOC-gegevens zijn afgeleid uit het lutum- en organische stofgehalte. In de regressieanalyse zijn alle punten beschouwd als onafhankelijke observaties. De partitievergelijkingen zijn afgeleid met metaalconcentraties en –activiteiten als onafhankelijke parameter. Over het algemeen zijn de regressiecoëfficiënten sterk afhankelijk van het feit of er concentratie- of activiteitsgegevens zijn gebruikt, maar de verklaarde variantie verandert niet veel.
- Bril (pers. comm.): De adsorptiegegevens zijn gebaseerd op een beperkte selectie van literatuurbronnen. Er is alleen gebruikgemaakt van gemeten metaalactiviteiten. De regressieprocedure gaat in drie stappen. Eerst is de gemiddelde Freundlich-coëfficiënt bepaald (coëfficiënt n). Vervolgens zijn de gegevens van elke individuele isotherm gefit met een vaste n , wat een regressieconstante opleverde. Tenslotte zijn de regressieconstanten gefit op de bodem- en poriewaterparameters. In dit rapport worden alleen de resultaten voor Pb gepresenteerd.

De CEC-waarden van de datasets van Bril en Elzinga *et al.* zijn de gebufferde CEC-waarden, bepaald bij een pH van 7 of 8. Bij deze pH -waarden nemen niet alleen de niet-specifieke maar ook de specifieke sorptieplaatsen van de vaste fase deel aan de CEC-meting (Mott, 1988).

In tabel 17 zijn de resultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen voor Cd, Cu en Zn door Elzinga *et al.* (1997) en Pb door Bril (pers. comm.), met reactief metaalgehalte als responsvariabele en vrije metaalactiviteit als predictorvariabele afgeleid met lineaire regressie en twee modellen. De bovenste regel in de tabel heeft telkens betrekking op de uitkomsten van de berekening volgens het eenvoudige model (vergelijking 9, blz. 16), die gebruikmaakt van de gemakkelijk meetbare bodemeigenschappen pH , lutumgehalte en het organische stofgehalte. De onderste regel in de tabel heeft telkens betrekking op de uitkomsten van de uitgebreidere versie van deze partitievergelijking (vergelijking 14), waarin ook de CEC en de calciumactiviteit (Ca^{2+}) zijn opgenomen.

$$X_{reactief} = 10^p \{CEC\}^q \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (Ca^{2+})^t (H^+)^m (M^{2+})^n \quad [14]$$

Tabel 17: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu en Zn afgeleid door Elzinga *et al.* (1997) en voor Pb door Brill (*pers. comm.*) met behulp van vergelijking 9 (bovenste regel), resp. 14 (onderste regel).

Metaal	Regressiecoëfficiënten							R ²	N
	p	q	r	s	t	m	n		
Cd	-0.862		0.160	0.310		-0.381	0.608	0.438	1254
	-2.84	0.878	-0.108	-0.277	-0.270	-0.449	0.828	0.706	1016
Cu	-1.58		0.434	-0.015		-0.829	0.673	0.626	421
	-1.40	0.979	-0.063	-0.382	0.516	-0.701	0.666	0.668	322
Pb	-3.055	0.624	0.462		-0.27	-0.60	0.55		
Zn	-0.726		0.462	0.370		-0.436	0.727	0.834	415
	-1.67	1.37	0.176	-0.751	0.276	-0.418	0.691	0.891	215

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Uit tabel 17 blijkt, dat:

- de verklaarde variantie het hoogst is voor Zn; daarna volgen Cd en Cu. De verklaarde variantie voor Pb is niet opgenomen, omdat deze partitievergelijking volgens de hiervoor besproken drie-stappen procedure is bepaald en niet geheel bekend is. Het meenemen van de parameters CEC en calciumactiviteit leidt tot een verhoging van de verklaarde variantie voor Cd;
- bij het uitgebreide model voor Cd, Cu en Zn de coëfficiënt voor het lutumgehalte negatief is.

3.3.2 Partitievergelijkingen van het reactieve metaalgehalte met de totale metaalconcentratie

In tabel 18 zijn de resultaten weergegeven voor de partitievergelijkingen voor Cd, Cu en Zn door Elzinga *et al.* (1997), met reactief metaalgehalte als responsvariabele en totale metaalconcentratie als predictorvariabele afgeleid met lineaire regressie. Ook nu is gebruikgemaakt van twee modellen: een eenvoudige vergelijking met alleen organische stof, lutum en de protonenactiviteit als variabelen (vergelijking 9, blz. 16) en een meer uitgebreide vergelijking, waarin ook de CEC en calciumactiviteit zijn opgenomen (vergelijking 15):

$$X_{\text{reactief}} = 10^p \{CEC\}^q \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s [Ca^{2+}]^t (H^+)^m [M]^n \quad [15]$$

Tabel 18: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie als predictorvariabele voor Cd, Cu en Zn afgeleid door Elzinga *et al.* (1997) met behulp van vergelijking 9 (bovenste regel), resp. 15 (onderste regel).

Metaal	Regressiecoëfficiënten							R ²	N
	p	q	r	s	t	m	n		
Cd	-1.09		0.097	0.273		-0.371	0.562	0.392	1254
	-3.49	0.856	-0.079	-0.311	-0.447	-0.469	0.856	0.700	1016
Cu	0.548		0.624	-0.226		-0.359	0.741	0.625	421
	1.63	0.685	0.010	-0.396	0.881	-0.226	0.672	0.678	322
Pb									
Zn	-0.313		0.373	0.477		-0.289	0.716	0.793	415
	-2.41	1.70	0.131	-0.880	-0.038	-0.284	0.690	0.895	215

cursief = niet significant bij $p = 0.05$; N is het aantal waarnemingen

Uit een vergelijking van resultaten voor de partitievergelijkingen met vrije metaalactiviteit (tabel 17) en totale metaalconcentratie (tabel 18) blijkt dat:

- de verklaarde variantie vergelijkbaar is voor de metalen Cd, Cu en Zn. Pb is niet bepaald;
- de regressiecoëfficiënten voor de onderzochte metalen vergelijkbaar zijn.

Uit een vergelijking van resultaten voor de partitievergelijkingen voor de reactieve metaalfractie met vrije metaalactiviteit en totale metaalconcentratie afgeleid door Elzinga *et al.* (tabellen 17 en 18) en de vergelijkingen afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset in dit onderzoek (tabellen 8 en 10) blijkt dat:

- de verklaarde variantie voor de partitievergelijkingen van Elzinga *et al.* lager is voor Cd en hoger voor Cu en Zn;
- de metaalafhankelijkheid (regressiecoëfficiënt n) veel hoger is voor de partitievergelijkingen van Elzinga *et al.* voor alle metalen;
- de pH-afhankelijkheid (coëfficiënt m) hoger is voor Elzinga *et al.* voor Cd en Cu en lager voor Zn;
- de regressieconstanten hoger zijn voor de partitievergelijkingen van Elzinga *et al.* voor alle metalen;
- de parameter voor het lutumgehalte voor de partitievergelijkingen van Elzinga *et al.* alleen niet significant is voor Cu. De coëfficiënt voor het lutumgehalte is in veel gevallen negatief. Voor de partitievergelijkingen afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset is het lutumgehalte voor geen van de metalen significant.

Uit een vergelijking van resultaten voor de partitievergelijkingen voor de reactieve metaalfractie met vrije metaalactiviteit en totale metaalconcentratie afgeleid door Elzinga *et al.* (tabel 17 en 18) en vergelijkingen afgeleid voor de gehele velddataset (tabel 9 en 11) blijkt dat:

- de verklaarde variantie voor de partitievergelijkingen van Elzinga *et al.* hoger is voor alle metalen;

- de metaalafhankelijkheid en de *pH*-afhankelijkheid veel hoger is voor Elzinga *et al.* voor Cu;
- de regressieconstanten hoger zijn voor de partitievergelijkingen van Elzinga *et al.* voor alle metalen.

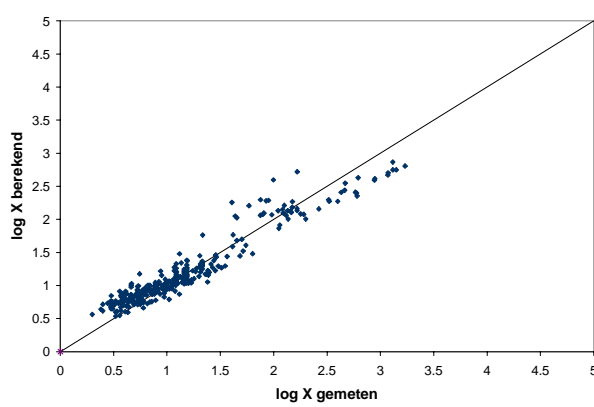
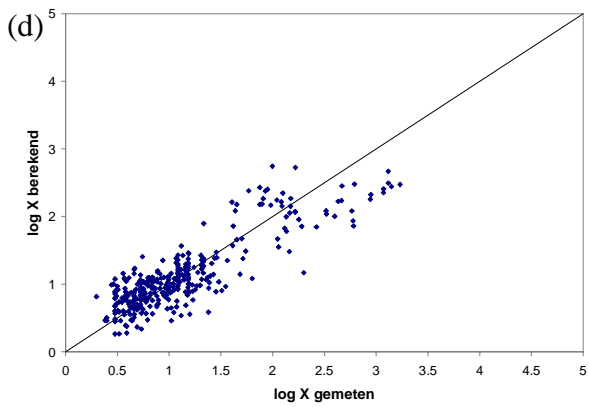
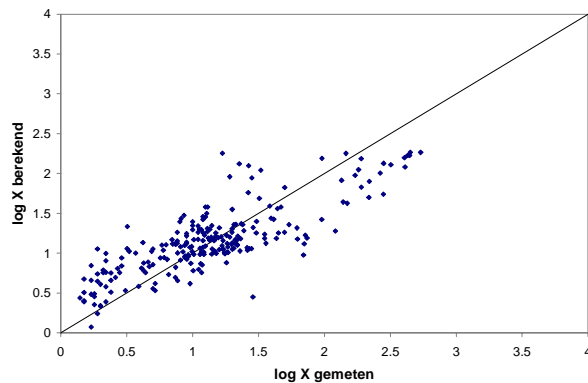
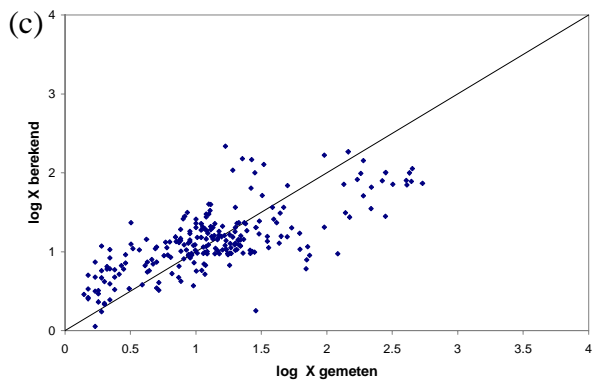
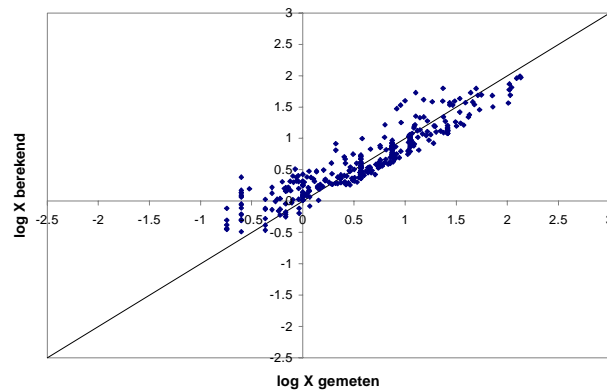
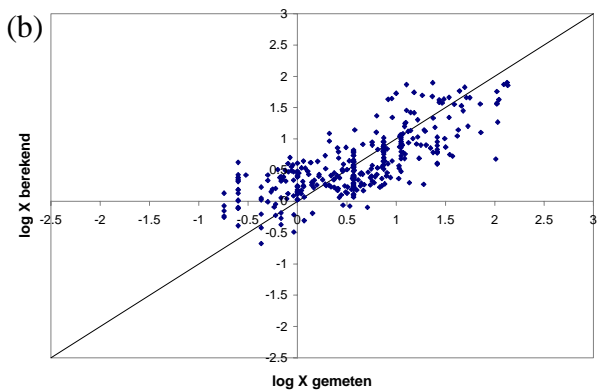
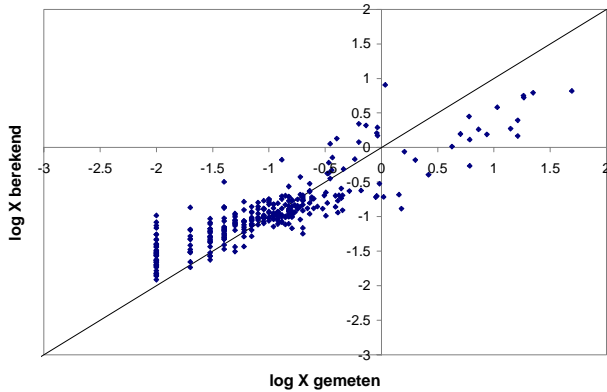
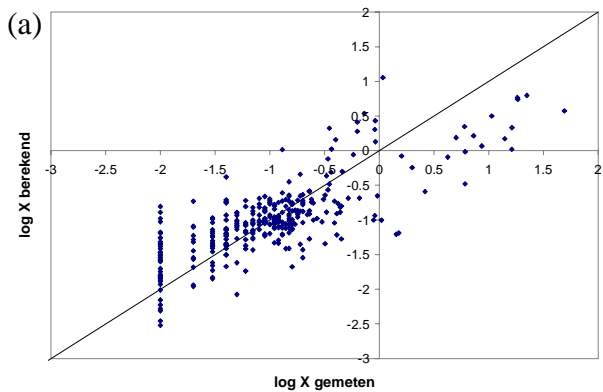
3.4 Validatie partitievergelijkingen

Door middel van een validatie is onderzocht welke partitievergelijkingen het beste de totale metaalgehalten van de bodem en de totale concentratie in de bodemoplossing kunnen voorspellen. Daartoe zijn als eersten de totaalgehalten van de bodem berekend met gebruikmaking van het kleigehalte, het organische stofgehalte, de *pH* en de gemeten metaalconcentratie in de bodemoplossing als predictorvariabelen met de gehele velddataset. De bewerking is zowel uitgevoerd voor berekening van de totale metaalgehalten als responsvariabele via de 1-trapsvergelijking (vergelijking 7) als via het 2-trapssysteem (vergelijkingen 9 en 11), waarbij de uitkomsten van de partitievergelijkingen voor het reactieve deel van de metaalfractie (vergelijking 10) en voor het inerte deel (vergelijking 11) zijn gesommeerd. De op deze wijze berekende gehalten zijn samen met de gemeten waarden weergegeven in figuur 7a-d.

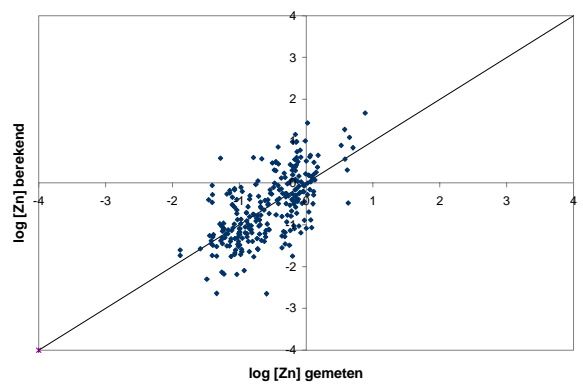
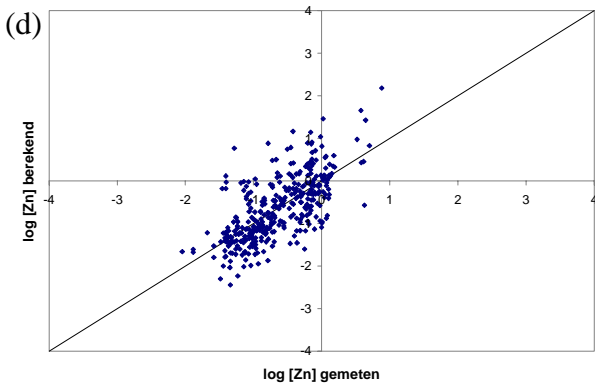
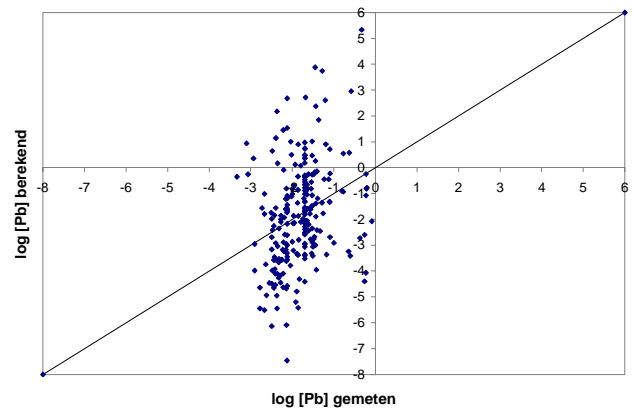
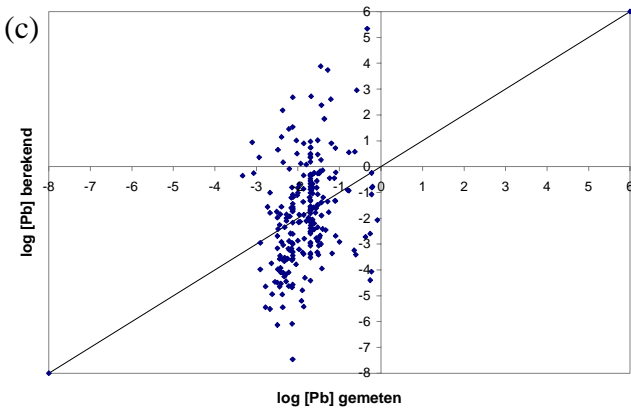
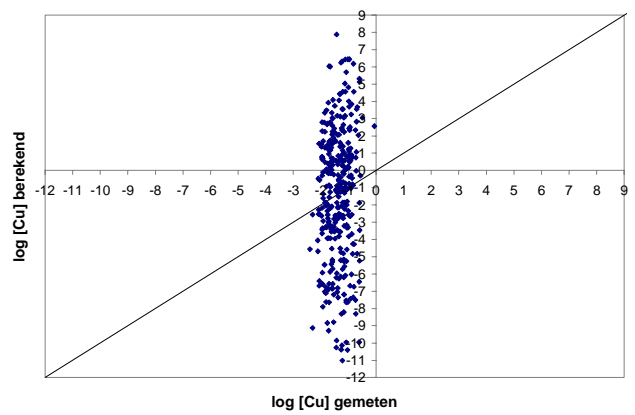
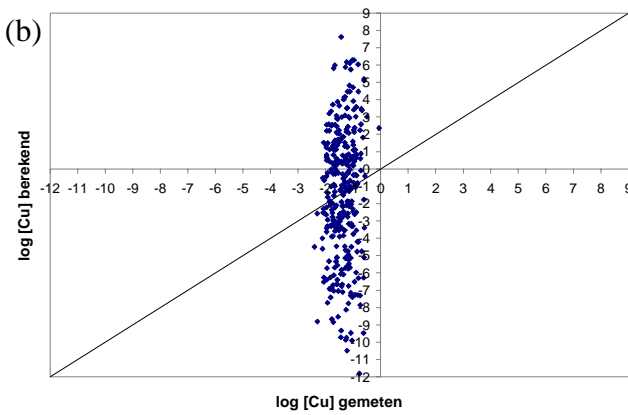
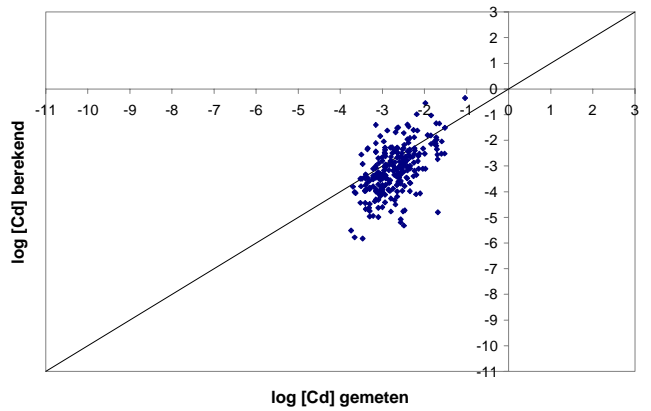
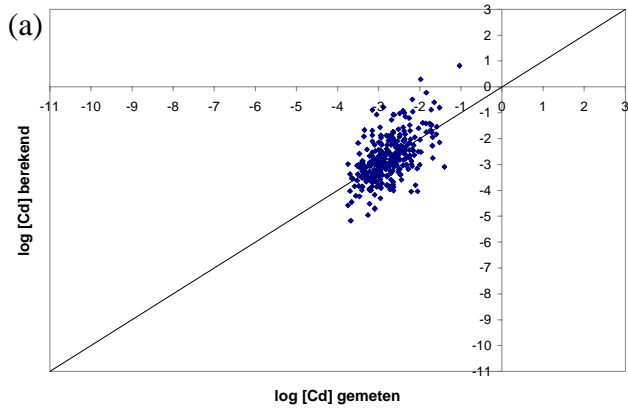
Vervolgens zijn met de gehele velddataset de totale concentraties in de bodemoplossing berekend, waarbij gebruik is gemaakt van vergelijking 7. In deze vergelijking is de totale metaalconcentratie in de bodemoplossing de predictorvariabele en het totale metaalgehalte van de bodem de responsvariabele. De berekening is eveneens uitgevoerd met het totale metaalgehalte van de bodem als responsvariabele via het 2-trapssysteem, waarbij de inerte en de reactieve metaalfractie zijn gesommeerd. De uitkomsten zijn samen met de gemeten waarden weergegeven in figuur 8a-d.

Als laatste is de gehele velddataset gebruikt om de totale metaalconcentraties in het bodemvocht te simuleren, maar met gebruikmaking van partitievergelijking 8, waarin het totale metaalgehalte van de bodem de predictorvariabele is en de totale metaalconcentratie in de bodemoplossing de responsvariabele. De berekening is eveneens uitgevoerd met het reactieve metaalgehalte van de bodem als predictorvariabele (vergelijking 13; 2-traps-systeem). De uitkomsten zijn weergegeven in figuur 9a-d tezamen met de gemeten waarden.

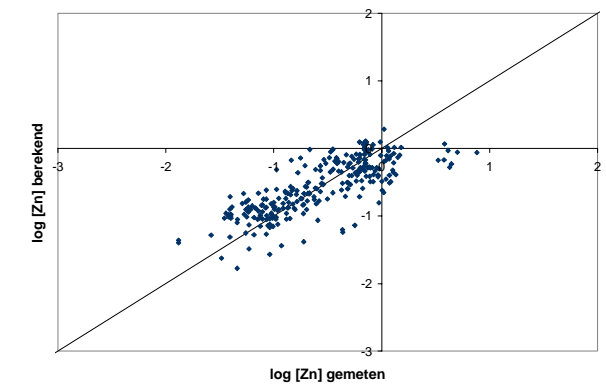
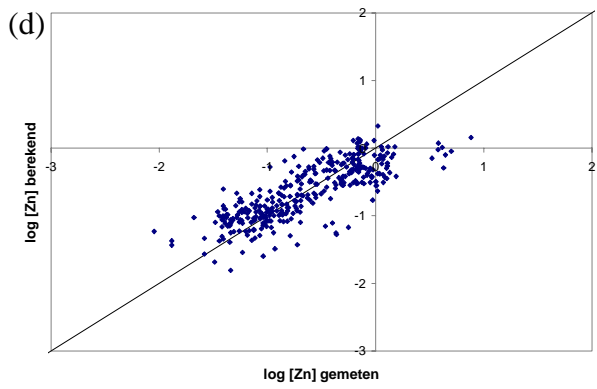
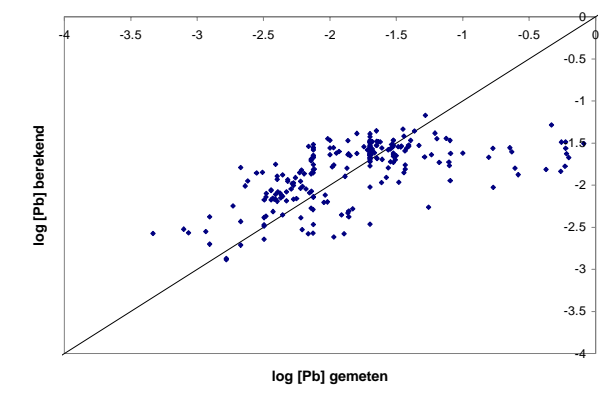
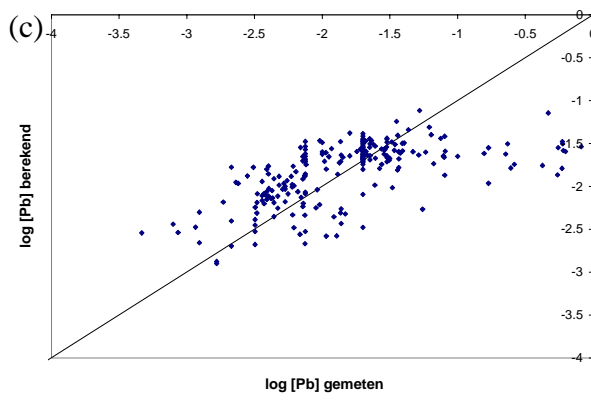
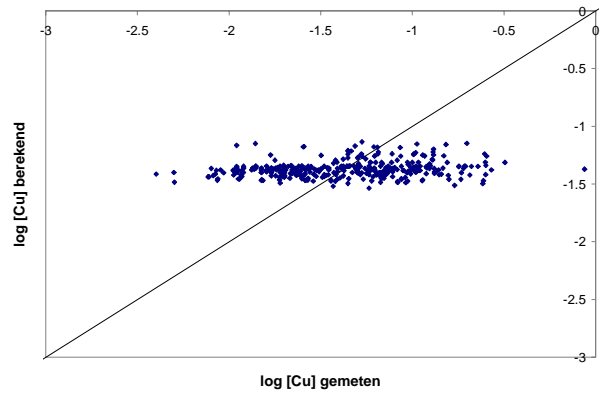
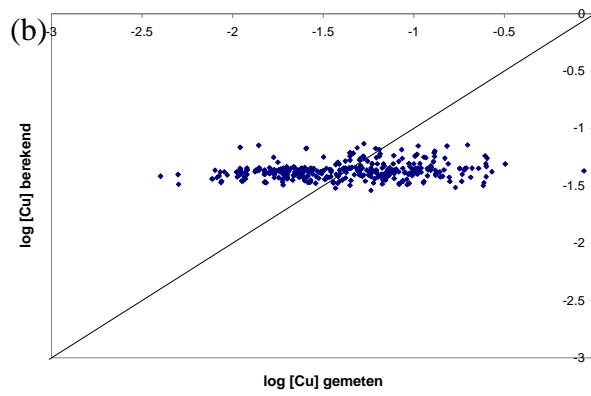
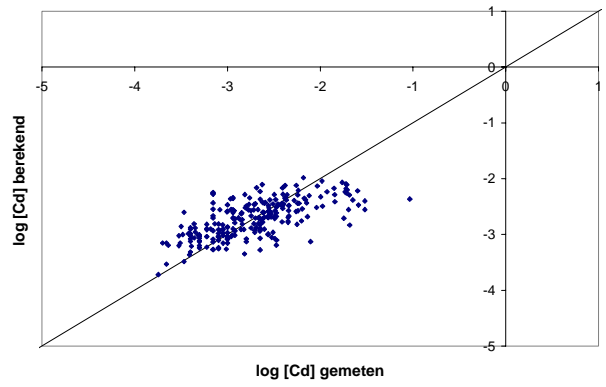
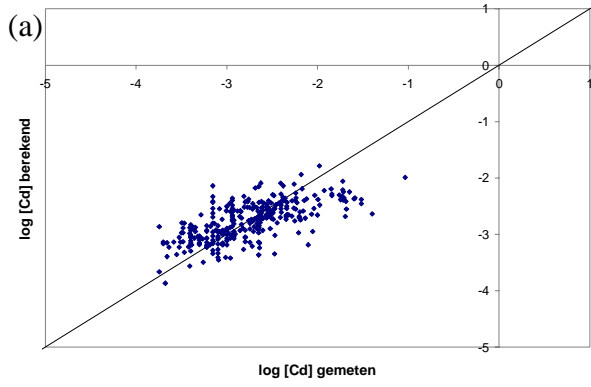
Figuur 5: Vergelijking van de log-getransformeerde gemeten en berekende totaal metaalgehalten van de bodem (mg kg^{-1}) met de metaalconcentraties van de bodemoplossing als predictorvariabele via het 1-trapssysteem (links) en het 2-trapssysteem (rechts) voor Cd (a), Cu (b), Pb (c) en Zn (d).



Figuur 6: Vergelijking van de log-getransformeerde gemeten en berekende totale metaalconcentraties van de bodemoplossing (mg l^{-1}) met de metaalconcentratie van de bodemoplossing als predictorvariabele via het 1-trapssysteem (links) en het 2-trapssysteem (rechts) voor Cd (a), Cu (b), Pb (c) en Zn (d).



Figuur 7: Vergelijking van de log-getransformeerde gemeten en berekende totale metaalconcentraties van de bodemoplossing (mg l^{-1}) met het metaalgehalte van de bodem als predictorvariabele via het 1-trapssysteem (links) en het 2-trapssysteem (rechts) voor Cd (a), Cu (b), Pb (c) en Zn (d).



Uit voorgaande figuren blijkt dat het totale metaalgehalte over het algemeen het beste voorspeld kan worden met de 2-trapspartitievergelijking (de som van het inerte en reactieve metaalgehalte). De 1-trapspartitievergelijking met het totale metaalgehalte als responsvariabele voorspelt het totaalgehalte minder goed vanwege een grotere spreiding (figuur 5a-5d). Bij alle metalen is er sprake van een onderschatting van de lage gehalten en een overschatting van de hoge gehalten ten opzichte van de gemeten waarden in veldmonsters.

De metaalconcentraties in het poriewater blijken niet goed voorspeld te kunnen worden met behulp van de 1- en 2-trapspartitievergelijkingen met de metaalconcentratie in het poriewater als predictorvariabele en totaal metaalgehalte als responsvariabele (figuur 6a-d). Met name voor Cu en Pb is er totaal geen verband tussen de gemeten en de berekende metaalconcentraties. Voor Zn is er wel sprake van enige correlatie, althans op het oog (figuur 6d). De voorspelling van de metaalconcentratie in de bodemoplossing wordt voor Cd, Pb en Zn sterk verbeterd wanneer de 1- en 2-trapspartitievergelijking met de metaalconcentratie wordt gebruikt (figuren 7a, 7c en 7d). Voor Cu is er geen verband tussen de gemeten en berekende metaalconcentratie (figuur 7b). Mogelijk kan dit verbeterd worden door het meenemen van het DOC-gehalte in de partitievergelijking. Overigens maakt het bij de partitievergelijkingen met het metaalgehalte als predictorvariabele weinig uit of de 1-traps- of 2-trapsbenadering gevolgd wordt.

4. Conclusies en aanbevelingen

Het belangrijkste doel van dit onderzoek was de afleiding van empirische partitierelaties op basis van een zo volledig mogelijke *in situ* partitiedataset. Hiertoe zijn gegevens van het RIVM, het toenmalige SC-DLO, het toenmalige AB-DLO en RIZA gecombineerd. Partitierelaties voorspellen de concentratie of vrije activiteit van metalen in de bodemoplossing op basis van het totaalgehalte en een aantal algemeen beschikbare bodemgegevens, zoals *pH*, organische stofgehalte en lutumgehalte. Bij de afleiding van de *in situ* partitierelaties is in dit onderzoek, in tegenstelling tot voorgaande exercities, rekening gehouden met een eventueel aanwezige niet-reactieve (inerte) metaalfractie.

Potentieel beschikbare fractie

Uit de studie is gebleken dat de reactieve fractie vrij redelijk kan worden ingeschat op basis van het totaalgehalte, het organischestofgehalte en het lutumgehalte bij lage concentraties. De reactieve fractie in de bodem zou gezien kunnen worden als de *potentieel (bio)beschikbare fractie*.

Actueel beschikbare fractie

Het vervolgens inschatten van de bodemvochtconcentratie (de *actuele (bio)beschikbare fractie*) op basis van lutumgehalte, organischestofgehalte en *pH* is een stuk lastiger. Dit wordt – naast de complexiteit van het adsorptieproces – ook veroorzaakt door de beschikbare gegevens. Ondanks het feit dat zoveel mogelijk gegevens gebruikt zijn, was de dataset verre van ideaal. Het grootste probleem betreft de spreiding van de gegevens: Een belangrijk deel van de monsters is afkomstig uit bos- en natuurgronden. Deze liggen in het algemeen in gebieden met een lage *pH* en een laag lutumgehalte. Hierdoor waren de mogelijkheden voor het inschatten van de afhankelijkheid van de *pH* en het lutumgehalte beperkt. Verder moet worden aangetekend dat de gegevens vooral verzameld zijn in gebieden met een relatief lage metaalbelasting (diffuus verontreinigde gronden). Dit betekent dat de in dit onderzoek afgeleide relaties toepasbaar zijn in het concentratiegebied rond de streefwaarde, maar minder geschikt zijn voor het gebied rond de interventiewaarde.

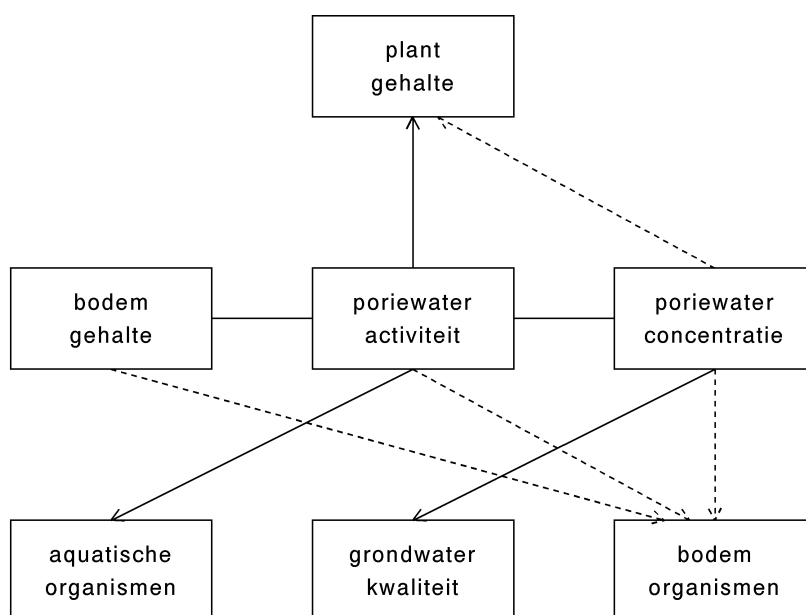
Vrije metaalactiviteit

Zoals reeds in de inleiding is besproken, zijn zowel de totale metaalconcentraties als de vrije metaalactiviteiten voorspeld. Dit, omdat plantopname en ecotoxicologische effecten op organismen beter kunnen worden beschreven op basis van relaties met de metaalactiviteit, terwijl voor het opstellen van metaalbalansen en critical loads totale concentraties van belang zijn (figuur 8). Aangezien alleen de relatie tussen het reactieve metaalgehalte en de metaalactiviteit in de bodemoplossing een mechanistische beschrijving van het adsorptieproces levert (Boekhold, 1992), werd verwacht dat de verklaarde variantie voor deze relaties het hoogst zou liggen. Dit bleek echter niet het geval. Vermoedelijk werd de winst die geboekt werd door een betere theoretische beschrijving teniet gedaan door grote onzekerheden bij het berekenen van de vrije metaalactiviteiten (o.a. door onzekerheden in de associatieconstanten van de organische complexen). Voorlopig lijken partitierelaties die de totale metaalconcentratie voorspellen het maximaal haalbare. Deze

conclusie werd ook getrokken tijdens de internationale workshop “Effect based approaches for critical effects of heavy metals” te Schwerin (Gregor, 1999).

Statistische valkuilen

Een belangrijk probleem dat in de loop van de studie naar voren gekomen is, betreft de wijze waarop de regressiecoëfficiënten zijn afgeleid. De meeste partitierelaties worden met behulp van regressie bepaald, waarbij het metaalgehalte in de bodem de responsvariabele (y) is en de relevante bodemeigenschappen en metaalconcentratie of activiteit van de bodemplossing de predictorvariabelen (x). Indien echter de concentratie uit het reactief gehalte moet worden voorspeld, is het nodig dat de metaalconcentratie van de bodemplossing de responsvariabele (y) is en het metaalgehalte van de bodem de predictorvariabele (x). Uit regressies die op deze manier zijn uitgevoerd bleek dat de voorspellende waarde van de vergelijkingen een stuk geringer is (R^2 tussen de 0.034 voor Cu en 0.62 voor Zn). Dit lag in de lijn der verwachting, aangezien de concentratie in de bodemplossing laag is ten opzichte van de reactieve fractie en bovendien veel variabeler in de tijd. Er dient te worden aangetekend dat dit statistisch probleem sterk onderschat is: vrijwel alle tot dusverre gepubliceerde partitierelaties zijn “verkeerd om” voorspeld. Om deze reden moeten in de nabije toekomst ook de partitierelaties die zijn gevonden op basis van laboratoriumonderzoek (Elzinga *et al.*, 1999) worden geheranalyseerd. Verder moet



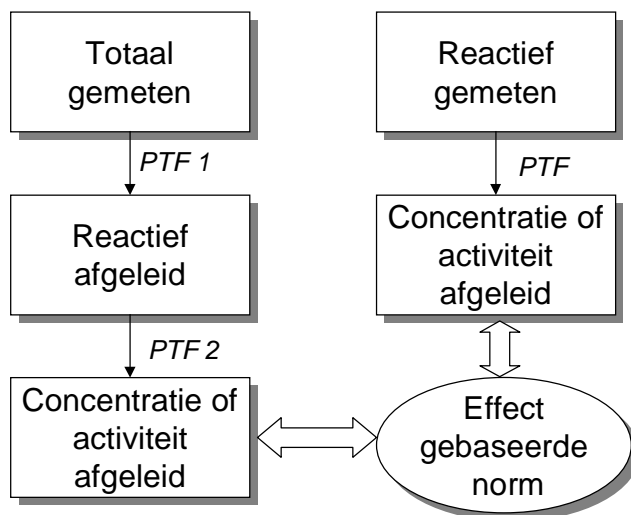
Figuur 8: Toepassingsgebied poriewateractiviteits- of concentratierelaties.

worden onderzocht of regressietechnieken die rekening houden met de fout in zowel de afhankelijke als de onafhankelijke variabele(n) kunnen worden afgeleid. Met behulp van relaties die op deze manier zijn afgeleid kan wel “heen-en-weer” worden gerekend. Een voorbeeld (“total least squares method”) is beschreven door Nievergelt (1994); dergelijke

methoden zijn echter niet zonder meer beschikbaar in standaardstatistische pakketten als *SPlus* en vergen daarom een grotere investering.

Noodzakelijk geachte ontwikkelingen

Uit diverse discussies (Gregor, 1999) is het duidelijk geworden dat effectgerichte normstelling de toekomst heeft. In een dergelijke benadering worden effecten direct gerelateerd aan concentraties en/of activiteiten in de bodemoplossing en worden partitierelaties gebruikt om de concentratie in de bodemoplossing te berekenen. Afhankelijk van de beschikbare gegevens kan uitgegaan worden van de reactieve fractie, of moet de “2-trapsbenadering” worden gevolgd (resp. rechter- en linkerzijde van figuur 9).



PTF = pedo-transfer functie (partitierelatie)

Figuur 9: Gebruik van partitierelaties in effect gebaseerde normstelling.

Het is duidelijk dat de in dit rapport beschreven systematiek nog niet voldoende is uitgekristalliseerd om geloofwaardig te kunnen worden ingezet in praktijksituaties. Dit betekent dat in de nabije toekomst (< 5 jaar) de volgende activiteiten moeten worden uitgevoerd:

1. Allereerst moet worden uitgezocht welke normen van toepassing geacht worden. Hierbij gaat het voor een belangrijk deel om de ecotoxicologische onderbouwing.

Vragen die beantwoord moeten worden zijn o.a. (i) voor welke blootstellingsroutes zijn totaalgehalten relevant, voor welke blootstellingsroutes zijn activiteiten van belang en voor welke blootstellingsroutes zijn concentraties in oplossing van belang, (ii) wat is de waarde van normen of *critical limits*.

2. Hoewel de voor deze studie gebruikte dataset een goede basis vormt, dient een aanvullende bemonstering te worden uitgevoerd. Doel van deze aanvullende bemonstering is het verkrijgen van een breder en meer evenwichtig pH en lutumtraject. Het concentratiebereik zal verbreed moeten worden om ook uitspraken te kunnen doen voor hogere concentratieniveaus (streefwaarde t/m interventiewaarde).
3. In de toekomst moeten alle partitierelaties herzien worden volgens een aangepast statistisch concept (b.v. total least squares; Nievergelt, 1994). Deze methode moet het – in tegenstelling tot de huidige relaties – mogelijk maken één en weer te rekenen (dus zowel van reactief naar oplossing als vice versa).
4. De voorspelling voor Cu en Pb kan waarschijnlijk een stuk beter worden door rekening te houden met de opgeloste organische koolstof (DOC). Aangezien de DOC-concentratie op een landelijke schaal niet beschikbaar is, moeten methoden onderzocht worden om de DOC-concentratie te voorspellen.

5. Referenties

- Bloom, P.R., 1981. *Metal-organic matter interactions in soil*. In: Chemistry in the Soil Environment. ASA Special Publication Number 40 (129-150).
- Boekhold, A.E. 1992. *Field Scale Behaviour of Cadmium in Soil*. Ph.D. Thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, pp. 181.
- Elzinga, E.J., B. van den Berg, J.J.M. van Grinsven en F.A. Swartjes, 1997. *Freundlich-partitievergelijkingen voor Cd, Cu en Zn in de bodem op basis van literatuurgegevens*. RIVM report no. 711501001, Bilthoven, The Netherlands.
- Elzinga, E.J., J.J.M. van Grinsven and F.A. Swartjes, 1999. *General purpose Freundlich isotherms for Cd, Cu and Zn in soils*. European Journal of Soil Science, March 1999, 50 (139-149).
- Gregor, H.D., 1999. *Proceedings of the Workshop on effects – based approaches for heavy metals, Schwerin, Germany, 12-15 October 1999*. Umwelt Bundes Amt, Berlin, Germany.
- Groot, A.C. de, W.J.G.M. Peijnenburg, M.A.G.T. van den Hoop, R. Ritsema en R.P.M. van Veen, 1998. *Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning*. RIVM report no. 607220001, Bilthoven, The Netherlands.
- Henriksen, A. and H.M. Seip, 1980. *Strong and weak acids in surface waters in southern Scotland*. Water Res. 14 (809).
- Hinz, C., and H.M. Selim, 1994. *Transport of Zinc and Cadmium in Soils: Experimental evidence and modeling approaches*. Soil Sci. Soc. Am. J. 58 (1316-1327).
- Hoop, M.A.G.T. van den, 1995. *Metal speciation in Dutch soils: Field-based partition coefficients for heavy metals at background levels*. RIVM report no. 719101013, Bilthoven, The Netherlands.
- Janssen, B.H., 1984. *A simple method for the calculation of decomposition and accumulation of “young” soil organic matter*. Plant and Soil 76 (297-304).
- Janssen, R.P.T., P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg and 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 report no. 719101023, Bilthoven, The Netherlands.
- Makaske, G.B., H.A. Vissenberg, J.J.M. van Grinsven, A. Tiktak and F.J. Sauter, 1995. *SOTRAS report 4 METRAS: A one-dimensional model for assessment of leaching*

- of trace metals from soil. Model description and results of a case study for Cd in "De Kempen".* Bilthoven, RIVM, reportno. 715501 005.
- Mantoura, R.F.C., A. Dickson and J. P. Riley, 1978. *The complexation of metals with humic materials in natural waters.* Estuarine and Coastal Marine Science, 10 (1-56).
- Mattigod, S.V., G. Sposito and A.L. Page, 1981. *Factors affecting the solubilities of trace metals in soils.* In: Chemistry on the Soil Environment. ASA Special Publication Number 40 (203-221).
- Mott, C.J.B., 1988. *The inorganic components of the soil.* In: A. Wilde (ed.) Russell's Soil Conditions and Plant Growth. 11th edition. (264-269).
- Nievergelt, Y., 1994. *Total least squares: State of the art regression in numerical analysis.* Society for Industrial and Applied Mathematics. Vol. 36, No. 2 (258-264).
- Reinds, G.J., J. Bril, W. de Vries, J.E. Groenenberg and A. Breeuwsma, 1995. *Critical and present loads of cadmium, copper and lead for European forest soils.* Wageningen, the Netherlands, DLO Winand Staring Centre for Integrated Land Soil and Water Research, Report 96, 91 pp.
- Römkens, P.F.A.M., 1998. *Effects of land use changes on organic matter dynamics and trace metal solubility in soils.* PhD thesis. Rijksuniversiteit Groningen.
- Schecher, W.D. and D.C. McAvoy, 1991. MINEQL⁺: *A Chemical Equilibrium Program for Personal Computers.* User's Manual. Version 2.1.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry.* Wiley-Interscience, New York, NY.
- SPlus 4, 1998. *Guide to Statistics.* Data Analysis Products Division, Mathsoft Inc., Seattle, Washington.
- Tiktak, A., 1999. *Modeling non-point source pollutants in soils.* Applications to the Leaching and Accumulation of Pesticides and Cadmium. PhD thesis. University of Amsterdam.
- Vink, J.P.M., 1999. *Beschikbaarheid van zware metalen in Maas-uiteerwaarden en in reducerend sediment.* RIZA/AKWA rapport 99.014, Lelystad.
- Vries, W. de, L.J.M. Boumans, A. Olsthoorn en E.E.J.M. Leeters, 1994. *Chemische samenstelling van naalden, bodem, bodemvocht en grondwater van twaalf monitoring-locaties onder bos. De uitgangstoestand in 1992.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, Rapport 370.1, 55 pp.

Vries, W. de, 1994. *Soil response to acid deposition at different regional scales*. PhD-thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

Bijlage 1: Verklaring gebruikte symbolen

Symbol	Eenheid	Omschrijving
X_{totaal}	mg kg^{-1}	het totale metaalgehalte in de vaste fase
X_{inert}	mg kg^{-1}	het inerte metaalgehalte in de vaste fase
X_{reactief}	mg kg^{-1}	het reactieve metaalgehalte in de vaste fase
(M^{2+})	mg l^{-1}	de vrije metaalactiviteit in oplossing
$[M]$	mg l^{-1}	de totale metaalconcentratie in oplossing
{%OC}	%	het massapercentage organische koolstof
{%lutum}	%	het massapercentage lutum
{CEC}	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	de kationenuitwisselingscapaciteit
(Ca^{2+})	mol l^{-1}	de vrije calciumactiviteit in oplossing
$[\text{Ca}^{2+}]$	mol l^{-1}	de vrije calciumconcentratie in oplossing
(H^+)	mol l^{-1}	de protonactiviteit

Bijlage 2: Achtergrondinformatie over gebruikte velddatasets

Dataset Landbouwgronden (auteur: Römken, 1998)

De bodemmonsters zijn genomen in oktober 1994 en april 1995 op landbouwgronden in Haren in Nederland. De grondsoort van de locatie is lemig zand met een laag organisch stofgehalte en een laag lutumgehalte. Het landgebruik van de locatie is landbouw en op de locatie wordt vruchtwisseling toegepast met verschillende behandelingen zoals dierlijke mest en kunstmest. Op zes verschillende tijdstippen zijn metingen uitgevoerd. Monsters zijn verkregen uit zeven bodemlagen (0-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70 en 70-80 cm). Alleen de metalen Cd, Cu en Zn zijn gemeten. Het DOC-gehalte is berekend als het verschil tussen het totale koolstofgehalte en het anorganische koolstofgehalte. De totale metaalgehalten zijn bepaald door middel van destructie met een mengsel van 15 ml geconcentreerd H₂SO₄, HNO₃ en HClO₄ (in de verhouding 1:4:0.1) met herhaalde toevoeging van HNO₃. De metaalconcentraties in oplossing zijn normaal tot hoog. De totale metaalgehalten in de bodem zijn laag.

Dataset Peijnenburg/Bril (auteur: De Groot *et al.*, 1998; Bril, pers. comm.)

De bodemmonsters zijn genomen tussen september en december 1997 op 46 verschillende locaties, waarvan 43 in Nederland, twee in België en één in Duitsland. De locaties zijn geselecteerd op basis van de volgende criteria:

- zowel verhoogde metaalgehalten als natuurlijke achtergrondgehalten;
- weinig of geen invloed van landbouw;
- bemonstering moet heel Nederland bedekken in geografisch opzicht;
- bodemeigenschappen moeten variëren per locatie.

De totale metaalgehalten van de vaste fase zijn verkregen na destructie van de bodemmonsters met Aqua Regia (De Groot *et al.*, 1998). Tevens zijn diverse extracties uitgevoerd door het voormalige AB-DLO, waaronder de 0.43 M HNO₃-extractie (Bril, pers. comm.).

De bemonsteringslocaties van deze dataset zijn voor een deel dezelfde als die van de datasets Achtergrondgehalten gronden (Van den Hoop, 1995) en Verontreinigde gronden (Janssen *et al.*, 1996). Omdat het om andere monsters gaat worden toch alle monsters meegenomen.

Dataset Bosopstanden (herkomst: De Vries, pers. comm.)

De bodemmonsters zijn genomen in Nederland in 1995 in het kader van het meetnet vitaliteit en verdroging. Er is bemonsterd op een diepte tot 10 cm onder het maaiveld op 200 locaties door heel Nederland. Het betreffen echter vrijwel uitsluitend zure zandgronden met een pH van het poriewater die varieert van 3.2 – 7.5. De metingen betreffen totaalgehalten (Aqua Regia) en opgeloste concentraties (verkregen middels centrifugeren) aan Pb, Cd, Cu, Zn, Ni en Cr. In de bodemoplossing is naast pH en DOC tevens de concentratie aan alle belangrijke kat- en anionen gemeten (Al, Ca, Mg, K, Na, Cl, SO₄, NO₃, NH₄). Tevens zijn de gehalten aan organische stof en de CEC gemeten. Het lutumgehalte is niet bepaald. De totale metaalgehalten in de bodem zijn laag, de opgeloste concentraties veelal hoog.

Bijlage 2: Achtergrondinformatie over gebruikte velddatasets (vervolg)

Dataset Monitoring bosgronden (auteur: De Vries *et al.*, 1994)

De bodemmonsters zijn genomen in 1993 in het kader van een monitoringsprogramma op 48 locaties in bossen. De bemonsteringsdiepte varieert tussen 0 en 100 cm onder het maaiveld. De totale metaalgehalten zijn laag. De pH en het lutumgehalte zijn eveneens laag (De Vries *et al.*, 1994).

Dataset Bos- en landbouwgronden (herkomst: Groenenberg en De Vries, pers.comm.)

De monsters zijn genomen in Groningen, Drenthe en Brabant op landbouwgronden en bosgronden. Het bodemtype op deze locaties is overwegend podzol. De monsters zijn mengmonsters van 20 monsters uit een grid van 20 bij 20 meter. De monsters in Groningen zijn in maart/april 1996 genomen in een chronosequentie van landbouwgrond (een profiel in duplo) tot een bos van over de 100 jaar (5 profielen in duplo). Deze monsters hebben zeer lage totaalgehalten aan metalen. De meting van de vaste en vloeibare fase heeft plaatsgevonden in 1996 en is herhaald in 1998. De monsters van landbouwgronden en bosgronden in Drenthe en Brabant heeft plaatsgevonden in maart/april 1998. Deze monsters hebben sterk verhoogde metaalgehalten. Het zijn uitsluitend zandgronden met een pH die in de chronosequentie afneemt van ca. 5.5 - 3.5 als gevolg van veranderend landgebruik. De vaste fase metingen betreffen totaalgehalten (Aqua Regia) en EDTA extraheerbare gehalten aan Pb, Cd, Cu, Zn, Ni en Cr, gehalten aan organische stof en de CEC. De kationen zijn bepaald met ICP (crossflow). De zware metalen zijn tevens met AAS bepaald vanwege de lage concentraties voor met name Cd en Pb.

Dataset Achtergrondgehalten gronden (auteur: Van den Hoop, 1995)

De bodemmonsters zijn genomen op 14 verschillende locaties die in gebruik zijn voor natuur in Nederland tussen 23 april en 20 juli 1993. De locaties zijn geselecteerd op basis van de volgende criteria:

- de zware metaalgehalten moeten dichtbij achtergrondgehalten liggen;
- de bodemmonsters moeten verschillend zijn met betrekking tot organisch koolstofgehalte, lutumgehalte, pH en kalkgehalte.

De totale metaalconcentraties van de vaste fase zijn verkregen door middel van GFAAS of ICP-AES na destructie van de bodemmonsters met geconcentreerd salpeterzuur.

Dataset Verontreinigde gronden (auteur: Janssen *et al.*, 1996)

De bodemmonsters zijn genomen op 20 verschillende locaties die in gebruik zijn voor natuur in Nederland in oktober en november 1994. De locaties zijn geselecteerd op basis van de volgende criteria:

- locaties dichtbij verontreinigingsbronnen met verhoogde metaalconcentraties;
- weinig of geen invloed van landbouw;
- bodemeigenschappen moeten variëren per locatie.

Om te totale hoeveelheid metaal te verkrijgen, heeft een destructie plaatsgevonden van de bodemmonsters met 15M HNO₃.

Bijlage 2: Achtergrondinformatie over gebruikte velddatasets (vervolg)

Dataset Maasuiteerwaarden (auteur: Vink, 1999)

De bodemmonsters zijn genomen in april 1999 in de uiterwaarden van de Maas op de oostelijke oever nabij Beesel. Het landgebruik op deze locaties is overwegend natuur en grasland. De bemonsteringsdiepte varieert van 10 tot 160 cm onder het maaiveld. De totale metaalgehalten zijn bepaald met een Aqua Regia-destructie. De poriewateranalyses zijn uitgevoerd met ICP-MS en de DOC-analyses met een TOC-analyser. De nutriënten en macro-ionen zijn bepaald met een Auto-analyser en organisch koolstof is bepaald uit elementair koolstof na vriesdrogen. De pH en de redoxpotential zijn bepaald door een *in situ* meting. De totale metaalgehalten in de bodem zijn zeer hoog. De pH heeft een groot bereik.

Bijlage 3: Regressieresultaten inert metaalgehalte als functie van totaalgehalte

Tabel 1: Partitievergelijkingen met inert metaalgehalte (verschil Aqua Regia- en 0.43 M HNO₃-extractie) als responsvariabele en totaal metaalgehalte (Aqua Regia) als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset. Per metaal wordt steeds als eerste het resultaat vermeld van de totale bovengenoemde dataset, daarna wordt het resultaat gegeven van deze dataset exclusief uitschieters. Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{inert}} = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (X_{\text{totaal}})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten				R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	n			
Cd	β	-1.328	0.372	0.517	0.150	0.703	0.352	39
	St.er.	0.132	0.203	0.148	0.175			
	t ratio	-10.083	1.826	3.492	0.857			
Cd	β	-1.150	0.280	0.404	0.388	0.898	0.191	36
	St.er.	0.081	0.116	0.083	0.109			
	t ratio	-14.184	2.408	4.891	3.557			
Cu	β	-0.302	0.027	0.003	0.916	0.923	0.138	41
	St.er.	0.057	0.085	0.062	0.055			
	t ratio	-5.273	0.316	0.040	16.663			
Cu	β	-0.287	-0.020	0.050	0.894	0.948	0.115	38
	St.er.	0.048	0.072	0.055	0.048			
	t ratio	-5.963	-0.278	0.917	18.578			
Pb	β	-1.305	-0.078	0.344	1.038	0.797	0.299	38
	St.er.	0.198	0.194	0.119	0.124			
	t ratio	-6.583	-0.399	2.885	8.354			
Pb	β	-1.346	-0.081	0.403	1.055	0.89	0.222	35
	St.er.	0.155	0.148	0.096	0.099			
	t ratio	-8.671	-0.550	4.198	10.657			
Zn	β	0.172	-0.507	0.568	0.614	0.894	0.203	43
	St.er.	0.107	0.111	0.082	0.063			
	t ratio	1.610	-4.547	6.937	9.698			
Zn	β	0.061	-0.298	0.299	0.755	0.952	0.124	40
	St.er.	0.069	0.074	0.060	0.043			
	t ratio	0.876	-4.045	4.956	17.388			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 4: Regressieresultaten reactief metaalgehalte

Tabel 1: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte (0.43 M HNO₃-extractie) als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset. Per metaal wordt steeds als eerste het resultaat vermeld van de totale bovengenoemde dataset, daarna wordt het resultaat gegeven van deze dataset exclusief uitschieters. Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{reactief}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m (M^{2+})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-1.235	0.519	0.172	-0.329	0.435	0.807	0.269	22
	St.er.	0.451	0.261	0.177	0.067	0.160			
	t ratio	-2.741	1.993	0.971	-4.910	2.725			
Cd	β	-1.307	0.335	0.198	-0.315	0.345	0.891	0.171	19
	St.er.	0.311	0.171	0.113	0.046	0.117			
	t ratio	-4.201	1.963	1.749	-6.794	2.950			
Cu	β	-2.013	0.583	0.106	-0.644	0.491	0.575	0.369	41
	St.er.	0.624	0.285	0.194	0.185	0.195			
	t ratio	-3.225	2.047	0.545	-3.484	2.512			
Cu	β	-2.409	0.522	0.178	-0.779	0.641	0.771	0.265	38
	St.er.	0.460	0.240	0.147	0.138	0.146			
	t ratio	-5.234	2.172	1.213	-5.650	4.396			
Pb	β	-0.056	0.205	0.095	-0.449	0.342	0.359	0.370	29
	St.er.	0.517	0.263	0.187	0.149	0.135			
	t ratio	-0.107	0.779	0.510	-3.016	2.539			
Pb	β	0.291	-0.005	0.216	-0.351	0.274	0.491	0.261	26
	St.er.	0.386	0.216	0.140	0.111	0.100			
	t ratio	0.755	-0.022	1.545	-3.162	2.740			
Zn	β	-2.342	1.066	-0.187	-0.632	0.503	0.703	0.446	43
	St.er.	0.450	0.288	0.210	0.082	0.144			
	t ratio	-5.203	3.701	-0.892	-7.758	3.490			
Zn	β	-2.557	1.107	-0.181	-0.674	0.554	0.786	0.390	40
	St.er.	0.398	0.263	0.185	0.072	0.127			
	t ratio	-6.432	4.210	-0.978	-9.319	4.367			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 4: Regressieresultaten reactief metaalgehalte (vervolg)

Tabel 2: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte (0.43 M HNO₃-extractie) als responsvariabele en de totale metaalconcentratie als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de Peijnenburg/Bril-dataset. Per metaal wordt steeds als eerste het resultaat vermeld van de totale bovengenoemde dataset, daarna wordt het resultaat gegeven van deze dataset exclusief uitschieters. Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{reactief}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m [M]^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-1.217	0.515	0.173	-0.318	0.426	0.804	0.271	22
	St.er.	0.462	0.263	0.179	0.067	0.161			
	t ratio	-2.634	1.959	0.966	-4.756	2.648			
Cd	β	-1.282	0.330	0.199	-0.305	0.340	0.888	0.173	19
	St.er.	0.322	0.173	0.115	0.046	0.119			
	t ratio	-3.976	1.909	1.735	-6.625	2.862			
Cu	β	-0.524	0.514	0.116	-0.272	0.544	0.560	0.376	41
	St.er.	0.384	0.285	0.198	0.068	0.246			
	t ratio	-1.365	1.804	0.585	-3.981	2.212			
Cu	β	-0.520	0.396	0.215	-0.270	0.538	0.698	0.304	38
	St.er.	0.321	0.274	0.169	0.056	0.209			
	t ratio	-1.619	1.447	1.275	-4.818	2.577			
Pb	β	0.966	0.228	0.074	-0.249	0.493	0.445	0.344	29
	St.er.	0.376	0.244	0.174	0.076	0.148			
	t ratio	2.565	0.932	0.423	-3.268	3.341			
Pb	β	1.078	-0.001	0.200	-0.187	0.363	0.537	0.249	26
	St.er.	0.278	0.204	0.134	0.059	0.113			
	t ratio	3.884	-0.002	1.495	-3.167	3.215			
Zn	β	-2.300	1.048	-0.177	-0.620	0.512	0.704	0.444	43
	St.er.	0.444	0.288	0.210	0.079	0.145			
	t ratio	-5.181	3.639	-0.844	-7.808	3.528			
Zn	β	-2.507	1.089	-0.171	-0.659	0.562	0.787	0.389	40
	St.er.	0.392	0.263	0.185	0.071	0.128			
	t ratio	-6.389	4.138	-0.923	-9.351	4.389			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 4: Regressieresultaten reactief metaalgehalte (vervolg)

Tabel 3: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaal activiteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de gehele dataset. Het reactief metaalgehalte is bepaald als het verschil tussen het totaal metaalgehalte (mg/kg) en het inert metaalgehalte (regressievergelijking bepaald met Peijnenburg/Bril-dataset). Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{totaal}} - X_{\text{inert}} = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (H^+)^m (M^{2+})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-1.688	1.162	0.279	-0.410	0.731	0.428	0.653	256
	St.er.	0.229	0.162	0.175	0.045	0.094			
	t ratio	-7.385	7.179	1.592	-9.141	7.796			
Cu	β	-1.604	0.960	0.047	-0.404	0.135	0.586	0.452	352
	St.er.	0.108	0.073	0.099	0.042	0.046			
	t ratio	-14.882	13.227	0.476	-9.574	2.921			
Pb	β	-0.129	0.707	0.316	-0.284	0.171	0.517	0.390	235
	St.er.	0.121	0.070	0.091	0.046	0.042			
	t ratio	-1.071	10.138	3.454	-6.165	4.058			
Zn	β	-2.032	0.880	0.492	-0.536	0.700	0.680	0.444	271
	St.er.	0.132	0.129	0.105	0.030	0.069			
	t ratio	-15.350	6.836	4.695	-17.821	10.142			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 4: Regressieresultaten reactief metaalgehalte (vervolg)

Tabel 4: Partitievergelijkingen met reactief metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de gehele dataset. Het reactief metaalgehalte is bepaald als het verschil tussen het totaal metaalgehalte (mg/kg) en het inert metaalgehalte (regressievergelijking bepaald met Peijnenburg/Bril-dataset). Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{totaal}} - X_{\text{inert}} = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (H^+)^m [M]^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-1.510	1.215	0.207	-0.391	0.811	0.446	0.643	256
	St.er.	0.234	0.160	0.174	0.042	0.097			
	t ratio	-6.467	7.581	1.191	-9.269	8.401			
Cu	β	-1.352	0.968	0.091	-0.296	0.118	0.580	0.455	352
	St.er.	0.145	0.073	0.098	0.022	0.063			
	t ratio	-9.320	13.251	0.927	-13.362	1.859			
Pb	β	0.278	0.703	0.310	-0.167	0.207	0.514	0.391	235
	St.er.	0.108	0.070	0.092	0.026	0.054			
	t ratio	2.566	10.029	3.383	-6.394	3.870			
Zn	β	-1.998	0.835	0.495	-0.513	0.735	0.681	0.443	271
	St.er.	0.131	0.129	0.105	0.029	0.072			
	t ratio	-15.273	6.472	4.725	-17.940	10.219			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 5: Regressieresultaten totaal metaalgehalte

Tabel 1: Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de vrije metaalactiviteit als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de gehele dataset. Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{totaal}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m (M^{2+})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St.err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-1.377	1.093	0.448	-0.299	0.563	0.611	0.434	323
	St.error	0.139	0.078	0.100	0.027	0.055			
	t ratio	-9.885	13.95	4.476	-11.29	10.32			
Cu	β	-1.169	0.848	0.093	-0.370	0.126	0.593	0.409	352
	St.error	0.098	0.066	0.089	0.038	0.042			
	t ratio	-11.99	12.91	1.041	-9.690	3.012			
Pb	β	-0.127	0.703	0.372	0.288	-0.174	0.529	0.392	235
	St.error	0.121	0.070	0.092	0.046	0.042			
	t ratio	-1.045	10.00	4.035	6.210	-4.108			
Zn	β	-0.833	0.404	0.713	-0.382	0.544	0.738	0.304	356
	St.error	0.077	0.050	0.064	0.019	0.043			
	t ratio	-10.81	8.116	11.09	-19.81	12.81			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 5: Regressieresultaten totaal metaalgehalte (vervolg)

Tabel 2: Partitievergelijkingen met totaal metaalgehalte als responsvariabele en de totale metaalconcentratie als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de gehele dataset. Het volgende model is gebruikt:

$$X_{\text{totaal}} = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m [M]^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-1.270	1.096	0.408	-0.279	0.602	0.620	0.429	323
	St.er.	0.143	0.078	0.099	0.025	0.056			
	t ratio	-8.910	14.146	4.130	-11.137	10.770			
Cu	β	-0.932	0.855	<i>0.134</i>	-0.269	<i>0.111</i>	0.587	0.412	352
	St.er.	0.131	0.066	<i>0.089</i>	0.020	<i>0.057</i>			
	t ratio	-7.098	12.936	<i>1.509</i>	-13.425	<i>1.941</i>			
Pb	β	0.287	0.698	0.365	-0.168	0.210	0.526	0.394	235
	St.er.	0.109	0.071	0.092	0.026	0.054			
	t ratio	2.628	9.886	3.953	-6.401	3.883			
Zn	β	-0.813	0.396	0.702	-0.361	0.552	0.736	0.305	356
	St.er.	0.077	0.050	0.064	0.018	0.044			
	t ratio	-10.590	7.898	10.910	-19.662	12.677			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 6: Regressieresultaten totale metaalconcentratie

Tabel 1: Partitievergelijkingen met de totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactieve metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de Peijnenburg dataset. Per metaal wordt steeds als eerst het resultaat vermeld van de totale bovengenoemde dataset, daarna wordt het resultaat gegeven van deze dataset exclusief uitschieters. Het volgende model is gebruikt:

$$[M] = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (H^+)^m (X_{reactief})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-0.422	-0.415	-0.170	0.272	0.686	0.377	0.345	22
	St.er.	0.689	0.355	0.229	0.111	0.259			
	t ratio	-0.613	-1.167	-0.742	2.440	2.648			
Cd	β	-0.859	-0.207	-0.343	0.196	0.765	0.487	0.286	19
	St.er.	0.620	0.307	0.208	0.100	0.240			
	t ratio	-1.385	-0.677	-1.646	1.956	3.182			
Cu	β	-0.236	-0.285	0.135	0.168	0.220	0.304	0.239	41
	St.er.	0.247	0.183	0.124	0.044	0.100			
	t ratio	-0.954	-1.556	1.082	3.826	2.212			
Cu	β	-0.238	-0.381	0.186	0.160	0.165	0.309	0.212	38
	St.er.	0.230	0.168	0.115	0.043	0.095			
	t ratio	-1.037	-2.268	1.626	3.691	1.731			
Pb	β	-0.884	-0.355	0.000	0.346	0.644	0.555	0.393	29
	St.er.	0.451	0.275	0.200	0.077	0.193			
	t ratio	-1.960	-1.289	-0.000	4.478	3.341			
Pb	β	-1.281	0.262	-0.200	0.199	0.215	0.690	0.226	26
	St.er.	0.275	0.191	0.121	0.051	0.130			
	t ratio	-4.659	1.371	-1.649	3.899	1.654			
Zn	β	1.937	-0.248	-0.243	0.493	0.482	0.637	0.431	43
	St.er.	0.466	0.322	0.202	0.095	0.137			
	t ratio	4.154	-0.772	-1.203	5.189	3.528			
Zn	β	2.148	-0.085	-0.384	0.517	0.472	0.742	0.377	40
	St.er.	0.420	0.294	0.183	0.085	0.122			
	t ratio	5.112	-0.288	-2.097	6.107	3.856			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 6: Regressieresultaten totale metaalconcentratie (vervolg)

Tabel 2: Partitievergelijkingen met de totale metaalconcentratie als responsvariabele en het reactieve metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de gehele dataset. Het reactief metaalgehalte is bepaald als het verschil tussen het totaal metaalgehalte (mg/kg) en het inert metaalgehalte (regressievergelijking bepaald met Peijnenburg dataset). Het volgende model is gebruikt:

$$[M] = 10^p \{ \%OC \}^r \{ \%lutum \}^s (H^+)^m (X_{totaal} - X_{inert})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-0.868	-0.622	0.149	0.278	0.271	0.440	0.372	256
	St.er.	0.135	0.095	0.100	0.022	0.032			
	t ratio	-6.424	-6.553	1.492	12.598	8.401			
Cu	β	-1.436	-0.081	0.129	0.001	0.084	0.034	0.384	352
	St.er.	0.113	0.076	0.082	0.023	0.045			
	t ratio	-12.691	-1.077	1.559	0.042	1.859			
Pb	β	-0.769	0.003	-0.469	0.230	0.229	0.355	0.468	235
	St.er.	0.123	0.009	0.113	0.029	0.065			
	t ratio	-6.274	0.295	-4.146	8.037	3.505			
Zn	β	1.213	-0.175	-0.379	0.361	0.384	0.615	0.320	271
	St.er.	0.106	0.100	0.075	0.021	0.038			
	t ratio	11.436	-1.752	-5.040	16.953	10.219			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen

Bijlage 6: Regressieresultaten totale metaalconcentratie (vervolg)

Tabel 3: Partitievergelijkingen met totale metaalconcentratie als responsvariabele en het totale metaalgehalte als predictorvariabele voor Cd, Cu, Pb en Zn, afgeleid voor de gehele dataset. Het volgende model is gebruikt:

$$[M] = 10^p \{\%OC\}^r \{\%lutum\}^s (H^+)^m (X_{\text{totaal}})^n$$

Metaal		Regressiecoëfficiënten					R ²	Res. St. err.	N
		p	r	s	m	n			
Cd	β	-0.711	-0.511	-0.180	0.278	0.444	0.454	0.369	323
	St.er.	0.131	0.080	0.087	0.020	0.041			
	t ratio	-5.426	-6.377	-2.076	13.902	10.770			
Cu	β	-1.458	-0.083	0.123	0.002	0.097	0.035	0.384	352
	St.er.	0.105	0.075	0.083	0.023	0.050			
	t ratio	-13.883	-1.106	1.491	0.094	1.941			
Pb	β	-0.736	-0.146	-0.427	0.246	0.294	0.361	0.466	235
	St.er.	0.122	0.099	0.109	0.030	0.076			
	t ratio	-6.033	-1.470	-3.904	8.325	3.883			
Zn	β	0.922	-0.008	-0.571	0.379	0.569	0.649	0.310	356
	St.er.	0.075	0.055	0.069	0.018	0.045			
	t ratio	12.353	-0.145	-8.260	21.199	12.678			

cursief = niet significant bij p = 0.05; N is het aantal waarnemingen