

rivm

Rapport 711701077/2009

J. Spijker et al

Uitloging van grond

Een modelmatige verkenning

RIVM Rapport 711701077/2009

Uitloging van grond

Een modelmatige verkenning

J. Spijker
R.J.N. Comans, ECN
J.J. Dijkstra, ECN
B.-J. Groenenberg, Alterra
A.J. Verschoor

Contact:
Anja Verschoor
Laboratorium voor Ecologische Risicobeoordeling
anja.verschoor@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van VROM - DP, in het kader van project 711701, Risico's in relatie tot bodemkwaliteit

© RIVM 2009

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Inhoud

SAMENVATTING	5
LEESWIJZER	7
1 INLEIDING	9
2 METHODE	11
2.1 MAXIMALE WAARDEN; HET PRINCIPE VAN ANTROPOGENE TOEVOEGING EN UITLOOGBAARHEID	11
2.2 GEOCHEMISCHE MODELLEERING	12
2.3 GEVOELIGHEIDSANALYSE	15
2.4 TOETSING CHEMISCH MODEL	15
3 RESULTATEN	17
3.1 BEREKENDE POTENTIËLE GRONDWATERBELASTING	17
3.2 GEVOELIGHEIDSANALYSE	19
3.3 VERIFICATIE UITLOOGBARE FRACTIE	20
3.4 VERIFICATIE ORGANISCHESTOFFRACTIES	21
3.5 VERIFICATIE CHEMISCH MODEL	22
4 DISCUSSIE	25
5 CONCLUSIES	27
6 AANBEVELINGEN VERVOLGONDERZOEK	29
6.1 WEGNEMEN ONZEKERHEDEN	29
6.1.1 <i>Bodemchemische eigenschappen</i>	29
6.1.2 <i>Geografische variatie</i>	29
6.1.3 <i>Infiltratiesnelheid</i>	30
6.1.4 <i>Grondwaterspiegel</i>	30
6.2 VALIDATIE VAN MODELVOORSPELLINGEN	30
6.3 UITBREIDING VALIDATIE CHEMISCHE BINDING	31
LITERATUUR	33
BIJLAGE 1 AFLEIDING BRONTERM	37
B 1.1 METHODE	37
B 1.2 RESULTATEN	40
BIJLAGE 2 BEPALING ORGANISCHESTOFFRACTIE	43
B 2.1 METHODE	43
B 2.2 RESULTATEN	45
BIJLAGE 3 GEVOELIGHEIDSANALYSE	47
B 3.1 INLEIDING	47
B 3.2 MODELLEERING VAN SCENARIO'S	48
B 3.3 METHODE	48

B 3.4 RESULTATEN	50
<i>B 3.4.1 Gevoeligheid voor de voorlopige bronterm</i>	50
<i>B 3.4.2 Gevoeligheid voor bodemeigenschappen</i>	53
B 3.5 CONCLUSIES	58
BIJLAGE 4 VALIDATIE GEOCHEMISCHE MODELLERING EN EMPIRISCHE PARTITIERELATIES	59
B 4.1 INLEIDING	59
B 4.2 METHODE EN GEBRUIKTE DATA	60
B 4.3 RESULTATEN	61
B 4.4 CONCLUSIES	62
BIJLAGE 5 GEOCHEMISCHE MODELLERING	63
B 5.1 MODELLERING VAN SPECIATIE EN TRANSPORT	63
B 5.2 UITGANGSPUNTEN MODELLERING SPECIATIE EN TRANSPORT MET ORCHESTRA	63
B 5.3 GEDETAILLEERD OVERZICHT MODELLERING	64
<i>B 5.3.1 Keuzes met betrekking tot precipitatie van mineralen</i>	65
<i>B 5.3.2 Keuzes met betrekking tot pH en redoxtoestand</i>	66
<i>B 5.3.3 Keuzes met betrekking tot transport van DOC</i>	66
<i>B 5.3.4 Keuzes met betrekking tot de hydrologie en modeloutput</i>	66
BIJLAGE 6 RISICOGRENZEN EN MAXIMALE WAARDEN	68
B 6.1 MTT GRONDWATER	68
B 6.2 MAXIMALE WAARDEN	68
BIJLAGE 7 BODEMEIGENSCHAPPEN STANDAARDPROFIELEN	69

Samenvatting

De Europese Grondwater Dochterrichtlijn (GWDD) voorziet in de bescherming van de kwaliteit van het grondwater. Daarom is het belangrijk een goede inschatting te maken van de mate waarin het grondwater wordt beïnvloed door verschillende bronnen of activiteiten. Het grondwater staat in verbinding met de bodem en daarom is de kwaliteit van het grondwater mede afhankelijk van de bodemkwaliteit.

De GWDD geeft geen concrete criteria voor het toetsen van emissies naar het grondwater. De opdracht tot beperken en voorkomen van emissies naar het grondwater is in de GWDD opgenomen als maatregel voor het bereiken van een goede kwaliteit van het grondwater. Invulling van de maatlat voor toelaatbare emissies of toetscriteria in het grondwater wordt overgelaten aan de lidstaten. Gedifferentieerd beleid voor verschillende grondwaterlichamen behoort tot de mogelijkheden.

In deze verkennende studie is de uitloging van een aantal anorganische stoffen vanuit de bodem naar het grondwater onderzocht door gebruik te maken van een geochemisch rekenmodel. Het betreft de stoffen antimoon, arseen, barium, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lood, molybdeen, nikkel, tin, vanadium en zink. Het hiervoor ontwikkelde model is vrijwel identiek aan het model dat voor de emissies van stoffen uit steenachtige bouwmaterialen is ontwikkeld (Verschoor et al., 2006).

In dit onderzoek is de uitloging berekend uit de drie belangrijkste bodemtypen zand, klei en veen met voor de bovenste 0,5 meter een bodemconcentratie op het niveau van de maximale waarden wonen. Voor alle modelprofielen is uitgegaan van zuurstofhoudende omstandigheden en een grondwaterspiegel op 1 m diepte. De voorspelde concentraties in de bovenste meter van het grondwater beslaan een periode van 500 jaar. Dit is gedaan omdat uit het bouwstoffenonderzoek is gebleken dat 100 jaar te kort is om een goed beeld te krijgen van het concentratieverloop van minder mobiele stoffen. De berekeningen zijn niet van toepassing op situaties met kwel, oppervlakkige afspoeling of drainage, hogere of lagere grondwaterstand en anaeroob grondwater.

Voor de emissies uit de bodem is een bronterm opgesteld. Deze bronterm beschrijft getalsmatig de uitlogbare concentratie van stoffen in de bodem. Het is afgeleid door de bodemconcentratie door middel van een bodemtypecorrectie om te rekenen naar een bodemtypespecifiek gehalte. Door middel van correctie voor de natuurlijke achtergrondconcentratie is geschat welk deel van het totaalgehalte beschikbaar is voor uitloging. Metingen aan circa 600 bodemmonsters zijn verricht om deze werkwijze te verifiëren.

Op basis van het toegepaste model en de gekozen invoerparameters worden verhoogde metaalgehalten in het grondwater berekend. Bij de modellering van uitloging van stoffen naar het grondwater is een groot aantal invoerparameters betrokken. Sommige invoerparameters zijn van grote invloed op het eindresultaat, andere invoerparameters niet of nauwelijks. Uit een gevoeligheidsanalyse die op een aantal parameters in het model is uitgevoerd, blijkt dat het bodemtype, de pH en het organischestofgehalte (met name de verhouding tussen vaste en opgeloste organische stof) van grote invloed zijn op het concentratieverloop van stoffen in het grondwater. In deze studie is extra aandacht besteed aan de onzekerheid in de organischestoffracties van de drie bodemprofielen. Op basis van extra metingen zijn de invoerparameters voor opgeloste en vaste organischestoffracties ten opzichte van de standaardscenario's in het bouwstoffenproject aangepast en is de onzekerheid in deze belangrijke invoerparameters verkleind.

Een verificatie van de chemische processen in het model is uitgevoerd door de berekende concentraties van de geochemische modellering te vergelijken met gemeten concentraties in 'bodenvocht'-extracten van een groot aantal bodemonsters. Het blijkt dat voor cadmium, koper, nikkel en zink de concentraties niet systematisch over- of onderschat worden. De berekende loodconcentraties in de bodemoplossing zijn systematisch hoger dan de gemeten loodconcentraties. Uit controleberekeningen met empirische partitierelaties blijkt dat beide methoden (geochemische modellering en partitierelaties) voor deze stoffen grotendeels consistent zijn en geschikt voor het doorrekenen van reactieve processen in de bodem.

De modelberekeningen tonen aan dat, er voor bijna alle onderzochte stoffen kans bestaat op overschrijding van MTT-waarden¹ in het grondwater bij grond op het niveau van de maximale waarden wonen. Door onzekerheden in de modellering en de invoerparameters is het op basis van de huidige studie niet mogelijk om aan te geven in welk mate en op welke schaal dit in de praktijk kan voorkomen.

De in dit rapport gehanteerde rekenmethodiek wordt gebruikt bij verschillende beoordelingen van emissies naar grondwater zoals emissies van bouwstoffen en mest. Voor deze beleidskaders, die een meer preventief karakter hebben is het daarom relevant om nader onderzoek te doen aan modelvalidatie, zowel op landsdekkend als locatiespecifiek niveau. Realistische modelberekeningen voor deze gebieds-, en locatiespecifieke benadering kunnen waardevol zijn voor het inschatten van de toekomstige belasting van het grondwater.

¹ MTT: maximaal toelaatbare toevoeging. Voor stoffen met een natuurlijke achtergrondconcentratie is het maximale toelaatbare risiconiveau (MTR) de achtergrondconcentratie plus de concentratie van het MTT.

Leeswijzer

De uitloging uit de bodem is een complex onderwerp. Om de leesbaarheid van het rapport voor beleidsmakers te verhogen is ervoor gekozen de hoofdboodschap van het rapport te scheiden van de technische details van deelaspecten van het onderzoek. De hoofdtekst bevat de opzet van de methode (hoofdstuk 2), de resultaten (hoofdstuk 3), de discussie van de resultaten (hoofdstuk 4) en de conclusies (hoofdstuk 5). Daarnaast bevat hoofdstuk 6 aanbevelingen voor het vervolgonderzoek. De technische/wetenschappelijke details zijn weergegeven in de bijlagen.

In de bijlagen is de afleiding van de bronterm beschreven (Bijlage 1) en de wijze waarop de reactiviteit van de organischestoffractie is bepaald (Bijlage 2). De gevoeligheidsanalyse en validatie met meetwaarden zijn vermeld in respectievelijk Bijlage 3 en Bijlage 4. Bijlage 5 beschrijft de opzet van het geochemisch model. Bijlage 6 en 7 bevatten de toetswaarden in het grondwater, de maximale waarden en de gegevens van de gebruikte bodemprofielen.

1 Inleiding

Europese Dochterrichtlijn Grondwater

De bodemkwaliteit is van invloed op de grondwaterkwaliteit. In de Europese Dochterrichtlijn Grondwater (GWDD) worden richtlijnen gegeven ter bescherming van de kwaliteit en de kwantiteit van grondwater. Eén daarvan is het artikel ‘Prevent and limit’ (artikel 6), waarin lidstaten opgedragen wordt om maatregelen te nemen om emissies naar het grondwater te voorkomen of te beperken. Dat geldt zowel voor directe emissies als voor indirecte emissies naar het grondwater. Indirecte emissies naar het grondwater zijn emissies die via transport door of uit de bodem het grondwater bereiken.

Regeling Bodemkwaliteit

In de nieuwe Regeling Bodemkwaliteit zijn maatregelen opgenomen die invulling geven aan de eisen voortvloeiend uit de GWDD. Zo zijn er emissie-eisen voor bouwstoffen in opgenomen en maximale waarden voor de bodemkwaliteit. Er zijn maximale waarden voor de bodemfunctieklassen Wonen en Industrie vastgesteld die zijn gebaseerd op door het RIVM afgeleide referentiewaarden voor bodemtypen waarbij de bescherming van de mens, het ecosysteem en de landbouwproductie het uitgangspunt was (Dirven-van Breemen et al., 2007). Daarnaast is er een Achtergrondwaarde² vastgesteld waarbij alle functies mogelijk zijn. Behalve bescherming van mens en milieu hebben ook andere maatschappelijke overwegingen een rol gespeeld bij het vaststellen van de maximale waarden, zoals de kosten voor bodemtypensanering en mogelijkheden voor grondverzet.

Maximale waarden bodem en grondwaterkwaliteit

Of de maximale waarden de kwaliteit van het grondwater waarborgen is nog niet goed onderzocht. Door uitloging van stoffen kan deze kwaliteit mogelijk nadelig beïnvloed worden. Er zijn bij het afleiden van de referentiewaarden verkennende berekeningen uitgevoerd die een eerste schatting gaven van de invloed die deze referentiewaarden op het grondwater kunnen hebben. Op basis van de berekeningen kon niet uitgesloten worden dat concentraties in de bodem op het niveau van de maximale waarden leiden tot verslechtering van de grondwaterkwaliteit (Dirven-Van Breemen et al., 2007). Deze eerste berekeningen hebben geleid tot de beleidsmatige keuze om nader onderzoek te doen naar de mate van uitloging van stoffen uit de bodem en de invloed op de grondwaterkwaliteit. Dit onderzoek is verdeeld in twee fasen, de eerste, verkennende, fase wordt in dit rapport beschreven.

Doel onderzoek

Aanvankelijk was het doel van deze eerste fase om inzichtelijk te maken wat de potentiële grondwaterbelasting is door uitloging van grond met concentraties van de te beoordelen stoffen op het niveau van de maximale waarden wonen en maximale waarden industrie. In de loop van het project is dit beperkt tot de maximale waarden wonen omdat de modelontwikkeling en validatie meer tijd in beslag namen. De berekende concentraties representeren de bijdrage (toevoeging) van stoffen aan het grondwater door uitloging van de bovenste 50 cm van de bodem.

² Let wel, de Achtergrondwaarde uit de Regeling Bodemkwaliteit is afgeleid van de 95^e percentielwaarde uit een grote dataset met achtergrondconcentraties in door de mens beïnvloede bodem. De natuurlijke achtergrondconcentratie in de bodem is op de meeste plaatsen dus lager dan de Achtergrondwaarde in de Regeling Bodemkwaliteit²

Afbakening

De berekende concentraties zijn niet te relateren aan de huidige grondwaterkwaliteit in Nederland. Het model voorspelt toekomstige effecten van een hypothetische bodemkwaliteit. Bovendien zijn door de modelopzet bepaalde situaties niet meegenomen; dit zijn:

- kwel;
- oppervlakkige afspoeling of drainage;
- hogere of lagere grondwaterstand;
- anaeroob grondwater.

Op locaties waar nauwelijks infiltratie van regenwater optreedt maar slechts sprake is van oppervlakkige afspoeling of drainage, wordt de grondwaterkwaliteit niet beïnvloed door stoffen die in de toplaag van de bodem zitten. Soms wordt de grondwaterkwaliteit bepaald door kwelsituaties. Voor bijvoorbeeld arseen kan dit leiden tot hoge concentraties in het grondwater, doordat ijzeroxiden in de bodem worden gereduceerd waarbij arseen vrijkomt. Deze studie richt zich alleen op situaties waarbij er sprake is van een goede neerwaartse infiltratie van regenwater, waarbij dus uitloging van de bovengrond een effect kan hebben op de kwaliteit van het grondwater.

Eindpunten modellering

De potentiële grondwaterbelasting door uitloging van de bodem wordt uitgedrukt als de jaargemiddelde concentratie in de bovenste meter van het grondwater. De hoofdlijn van deze eerste fase is het opzetten van een geochemisch model. Dit model wordt toegepast op de drie belangrijkste bodemtypen zand, veen en klei. Daarnaast wordt onderzocht wat de gevoeligheid van bepaalde keuzes voor bodemeigenschappen in het model is. Het modelplatform (ORCHESTRA) en de bodemprofielen zijn gelijk aan die welke zijn gebruikt bij de afleiding van de kritische emissiewaarden voor bouwstoffen in de Regeling Bodemkwaliteit.

Toetsing

Er zijn geen getalsmatige toetscriteria in de GWDD opgenomen om de berekende grondwaterconcentraties aan te toetsen. De keuze voor het toetscriterium is deels arbitrair en niet wettelijk voorgeschreven; de uitkomsten van de modellering kunnen met verschillende toetswaarden worden vergeleken. Bij de beoordeling van emissies naar het grondwater is het in andere Nederlandse toetsingskaders gebruikelijk om voor preventief beleid te toetsen aan de Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT). Dit is ook gedaan bij het afleiden van kritische emissiewaarden voor bouwstoffen. Ook voor dit onderzoek is, in overeenstemming met de besluitvorming in NoBoWa (Wezenbeek, 2007), gekozen voor de MTT. Naar aanleiding van beleidsmatige ontwikkelingen kan ook achteraf voor een andere toetswaarde gekozen worden.

Vooruitblik

Als blijkt uit de eerste fase dat de kans bestaat dat de maximale waarden voor bodemtypen de grondwaterkwaliteit negatief kunnen beïnvloeden, dan zal een tweede fase uitsluitel moeten geven over de omvang van deze risico's. In deze tweede fase wordt het model toegepast op meerdere bodemprofielen en zal verfijning van het model en validatie van onderdelen van het model plaatsvinden.

2 Methode

In dit hoofdstuk worden globaal het hoe en waarom beschreven van:

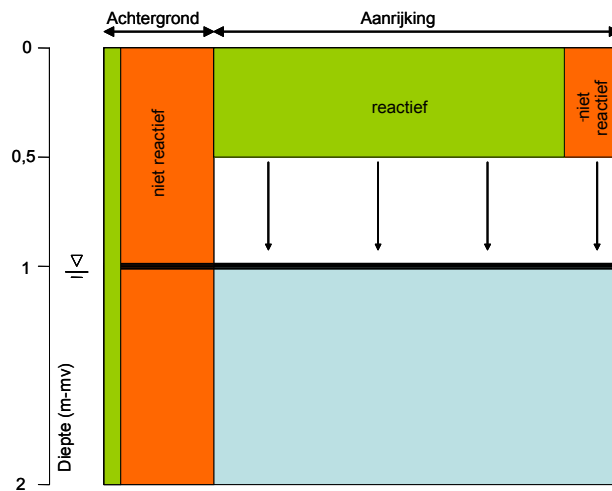
- het schatten van de uitloogbare fractie in de bodem (zie paragraaf 2.1);
- de geochemische modellering (zie paragraaf 2.2);
- een gevoeligheidsanalyse (zie paragraaf 2.3);
- de validatie van onderdelen van het model (zie paragraaf 2.4).

2.1 Maximale waarden; het principe van antropogene toevoeging en uitloogbaarheid

De maximale waarde kan opgesplitst worden in een achtergrondconcentratie en een antropogene toevoeging. De natuurlijke achtergrondconcentratie is de hoeveelheid van een stof (bijvoorbeeld een metaal) die van nature in de bodem aanwezig is. Met name boven in het profiel is de bodem meestal verrijkt met stoffen als gevolg van diffuse of lokale antropogene bronnen. Dit gedeelte noemen we de antropogene toevoeging of aanrijking. De natuurlijke achtergrond van een stof is doorgaans weinig tot niet uitloogbaar (reactief) en de antropogene toevoeging is dat grotendeels wel. Bij het beoordelen van de grondwaterbelasting wordt uitgegaan van het uitloogbare deel van de maximale waarde van een stof, die primair samenhangt met de antropogene toevoeging. Dit belangrijke uitgangspunt wordt hieronder nader toegelicht.

Van de aanwezige concentratie van een metaal in een bodem is slechts een deel chemisch reactief. Alleen dit deel doet mee aan de chemische processen in de bodem. Het niet-reactieve deel van de concentratie ligt opgesloten in inerte bodemmineralen. Voor de uitloging is het dus van belang om de reactieve concentratie van het metaal te kennen.

De tweedeling van toevoeging en natuurlijke achtergrond is geïllustreerd in Figuur 2.1. In de figuur is schematisch weergegeven dat de twee onderscheiden bronnen (natuurlijke achtergrond en antropogeen) een verschillende reactiviteit (kunnen) hebben. Er zijn slechts twee fracties mogelijk gesteld: een reactief, uitloogbaar deel en een niet-reactief deel. De fractie reactief metaal is in Figuur 2.1 groen weergegeven; dit is de uitloogbare fractie. Het gedeelte van de concentratie dat niet reactief is, wordt in elk van beide concentratiedelen rood weergegeven. De reactieve fractie van de bodem is de som van het reactieve deel van de achtergrond en de aanrijking.



Figuur 2.1 Illustratie van verschillen in beschikbaarheid in het natuurlijk achtergrondgehalte en het antropogene concentratiedeel

Voor deze studie is aangenomen dat de uitlogbare fractie in de bodem overeenkomt met de totale antropogene toevoeging: de aanrijking (inclusief het niet-reactieve deel) in Figuur 2.1. Hierbij is vervolgens het reactieve deel van de natuurlijke achtergrond verwaarloosd. Uit de metingen is gebleken dat deze reactiviteit in het algemeen slechts enkele procenten bedraagt. De achterliggende gedachte is dat toegevoegde stoffen geadsorbeerd zijn aan organische en minerale oppervlakken in de bodem, waardoor zij relatief gemakkelijk beschikbaar zijn. Deze aanname wordt in deze studie geverifieerd met metingen aan een groot aantal, landsdekkende, bodemonsters (paragraaf 3.1).

Op basis van bovenstaande aanname over de uitloogbaarheid van de bodem kan een voorlopige bronterm worden afgeleid. Door de maximale waarde te nemen (gecorrigeerd voor bodemtype) en daar de natuurlijke achtergrond van af te trekken krijgt men de aangerijkte fractie. Deze fractie wordt vervolgens volledig uitloogbaar verondersteld. Deze uitlogbare fractie wordt door desorptie in het infiltrerende schone regenwater opgelost. In de modellering wordt dit de bronterm genoemd. In Bijlage 1 is deze methode in detail uiteengezet.

2.2 Geochemische modellering

Kenmerken geochemische modellering

Uitgangspunt van de methodiek van chemische speciatie is dat binding en mobiliteit van stoffen in de bodem worden bepaald door een veelheid van chemische en fysische processen. De chemische processen hebben vooral betrekking op de verschijningsvorm van de stoffen in de bodem, ook wel aangeduid met de term 'speciatie'. Onder speciatie vallen processen zoals neerslagreacties en competitie tussen verschillende stoffen voor bindingsplaatsen aan reactieve oppervlakken zoals ijzer- en aluminium(hydr)oxiden en organische stof in de bodem. Veel van deze (deel)processen zijn goed te beschrijven met fundamentele, thermodynamische modellen die met name in de laatste decennia tot ontwikkeling zijn gekomen.

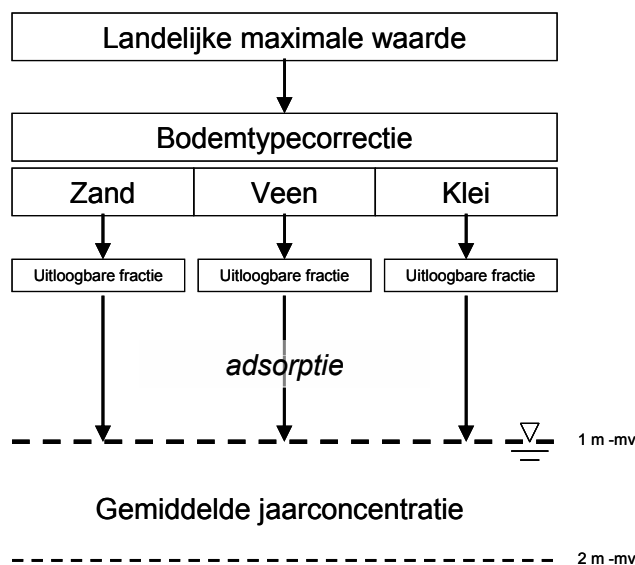
Modelopzet

Het doel van de modellering is om een globaal beeld te geven van de potentiële belasting van het grondwater door uitloging van de bovengrond, als die het concentratieniveau zou hebben van de

maximale waarde industrie of de maximale waarde wonen of op het niveau van de achtergrondwaarde. Bij de modellering is hetzelfde modelplatform en zijn zo veel mogelijk dezelfde uitgangspunten gebruikt als voor het afleiden van de kritische emissiewaarden voor het bouwstoffenbeleid (Verschoor et al., 2006).

Op het model is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd die inzicht geeft in de kritische invoerparameters en het effect van onzekerheden hierin (zie paragraaf 2.3). Vergelijking met meetgegevens geeft ten slotte een indruk van de nauwkeurigheden van (onderdelen van) het model (zie paragraaf 2.4).

Figuur 2.2 geeft de opzet van de modellering weer. Aan de hand van deze figuur worden de belangrijkste punten van de modellering hieronder kort beschreven.



Figuur 2.2 Schematische opzet modellering

Bronterm

Aan de bovenste 0,5 m van de bodemprofielen zijn de te beoordelen stoffen toegekend in een concentratie die overeenkomt met het uitloogbare deel van de maximale waarde. Dit wordt de bronterm genoemd. Hiervoor wordt voor elke bodemtype de generieke maximale waarde omgerekend naar een bodemtypespecifieke maximale waarde, volgens de bodentypecorrecties uit het Besluit Bodemkwaliteit. Van deze totaalconcentraties wordt de achtergrondconcentratie afgetrokken om het uitloogbare gedeelte van de maximale waarde te bepalen (zie paragraaf 2.1).

Aan het profiel tussen 0,5-2 m zijn geen concentraties toegekend. Dat wil zeggen dat deze onderlagen niet bijdragen aan de berekende grondwaterbelasting.

Samenstelling van het bodemvocht

Aan het bodemvocht worden in de modelberekening nog andere elementen toegevoegd die in de natuur veel voorkomen én die het gedrag van de te beoordelen stoffen beïnvloeden. Dat zijn ijzer, aluminium, calcium, kalium, natriumsulfaat, chloride, carbonaat en fosfaat (zie Bijlage 5.2 en 5.3).

Grondsoorten

De uitloging van deze stoffen uit grond wordt in deze eerste verkennende fase van het onderzoek berekend op basis van drie bodemprofielen die representatief zijn voor de meest voorkomende grondsoorten in Nederland: zand, klei en veen. De fysische en chemische parameters die samenhangen met de bodemprofielen zijn beschreven in Bijlage 7. Een invloedrijke parameter in de modelberekeningen is de redoxpotentiaal. Deze is voor alle grondsoorten constant gehouden op een waarde die representatief is voor goed geaereerde bodemtypen en zuurstofhoudend grondwater. Deze situatie past over het algemeen goed bij situaties waarbij een vlotte, neerwaartse infiltratie van regenwater plaatsvindt. De uitkomsten van de modelberekeningen zijn niet representatief voor situaties waar sprake is van anaerobe omstandigheden.

Model voor reactief transport

Voor de modellering van de speciatie en het transport van stoffen is uitgegaan van de belangrijkste bodemchemische evenwichtsprocessen in de vaste en vloeistoffase van de bodem. Deze evenwichten en het reactieve transport zijn vervolgens uitgerekend met het rekenmodel ORCHESTRA (Meeussen, 2003) waarin de diverse interacties tussen stoffen en bodemdeeltjes op mechanistische wijze zijn verdisconteerd (zie Bijlage 5).

Hydrologie

De hydrologie van de drie profielen is gebaseerd op een constante neerwaartse stroming als gevolg van een neerslagoverschot van 300 mm, waarbij een over het jaar gemiddelde waterverzadiging van het porievolume is aangenomen. Dit is een vereenvoudiging van de locatiespecifieke hydrologie in het veld. In de praktijk is de hydrologie zowel geografisch als in de tijd zeer gevarieerd. Er zijn gebieden/periodes met een hoge infiltratiesnelheid en gebieden/periodes waar nauwelijks infiltratie optreedt. De effecten van heterogene waterstroming (water stroomt preferent langs voorkeurskanalen zoals plantenwortels of scheuren), laterale stroming en kwel zijn vooralsnog in de huidige modelopzet niet meegenomen. Voor het grondwater is de gekozen voor een grondwaterspiegel op 1 m, een vereenvoudiging die *realistic worst case* is te noemen. In grote delen van Nederland ligt deze grondwaterspiegel lager.

Eindpunten

Er wordt gedurende 500 jaar berekend hoe de grondwaterbelasting door uitloging van de bovengrond zich ontwikkelt. Elk jaar wordt er een gemiddelde concentratie in de bovenste meter van het grondwater berekend. De maximum, jaargemiddelde concentratie wordt vergeleken met de MTT, dat als voorlopig toetscriterium wordt gebruikt. MTT-waarden zijn gegeven in Bijlage B 6.1.

Verificatie

De berekeningen bevatten een aantal keuzes, aannames en vereenvoudigingen die leiden tot onzekerheden in de uitkomst. De belangrijke aannames rond de uitloogbaarheid van de te beoordelen stoffen in de bodem (zie paragraaf 2.1 en 3.3) en van de reactiviteit van de organisch stof zijn getoetst aan metingen (zie Bijlage 2 en paragraaf 3.4). Daarnaast is de berekende binding getoetst door de modeluitkomsten voor enkele stoffen te vergelijken met gemeten poriewaterconcentraties en met een empirisch model gebaseerd op partitierelaties (zie paragraaf 2.4 en 3.5). De beschrijving van het hydrologische deel van het stoftransport wordt in dit rapport niet getoetst.

2.3 Gevoeligheidsanalyse

Om inzicht te krijgen in de gevoeligheid van de berekende grondwaterbelasting voor keuzes en onzekerheden in modelparameters is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd.

In verband met tijd is de gevoeligheidsanalyse uitgevoerd met de oorspronkelijke modelopzet conform het bouwstoffenproject. Op basis van metingen van de uitloogbare fractie en de opgeloste organische stof is het model waar nodig aangepast. De uiteindelijke berekeningen voor fase I zijn uitgevoerd met het aangepaste model.

De gevoeligheidsanalyse is gebaseerd op het modelleren van een groot aantal scenario's die voor een klein deel van elkaar verschillen. Zo zijn er bijvoorbeeld scenario's op te stellen waarbij voor ieder bodemtype gerekend wordt met het DOC-gehalte (dissolved organic carbon) op 70 % en op 130 % van de originele waarde. Zo zijn er ook variaties aangebracht in de waarden voor ijzeroxiden (en aluminiumoxiden), pH, kleigehalte en de bronterm. In totaal zijn een kleine 1000 scenario's opgesteld die gezamenlijk een goede indicatie geven van de verwachte variatie in de gekozen bodemprofielen en van de bronterm. In Bijlage 3 is een beschrijving gegeven van de gebruikte methode.

2.4 Toetsing chemisch model

Het gebruikte modelconcept is gedeeltelijk gevalideerd aan de hand van beschikbare metingen. Verificatie van het gehele systeem is als gevolg van de complexiteit en de tijdschaal waarop de processen spelen niet of slechts in beperkte mate mogelijk. Daarom is gekozen voor verificatie van belangrijke deelaspecten van het model. Dit onderzoek is gestart met de toetsing van een cruciaal onderdeel, namelijk de modelbeschrijving voor de chemische bindingsprocessen. Deze bepalen de verdeling van stoffen tussen de vaste bodem en bodemoplossing. De toetsing is uitgevoerd voor het in deze studie gebruikte geochemische model en voor een eenvoudiger modellering, waarbij gebruikgemaakt wordt van empirische partitierelaties (K_p-relaties²).

Het is van belang te weten hoe de resultaten van geochemische modellen en K_p-relaties zich ten opzichte van elkaar verhouden omdat mogelijk uit deze studie vereenvoudigde concepten afgeleid worden voor bijvoorbeeld de ontwikkeling van een grondwatermodule voor de risicotoolbox³. Het toepassen van K_p-relaties is een optie voor het invullen van de risicotoolbox. In dit onderzoek is de toetsing beperkt tot de vijf elementen cadmium, koper, nikkel, lood en zink, omdat alleen hiervoor partitierelaties en voldoende meetgegevens beschikbaar waren. Het model is getoetst door voor een groot aantal bodemmonsters een vergelijking te maken tussen de met deze modellen berekende concentraties en gemeten concentraties in 'bodemvocht'-extracten. De beschrijving van de toetsing is opgenomen in Bijlage 4.

² K_p-relaties berekenen één constante voor de binding van stoffen aan de bodem. In deze relaties is het statistische verband met enkele bodemeigenschappen gegeven, zoals met organische stofgehalte, pH en lutum. Competitie, neerslagvorming en invloed van concentratie en redoxpotentiaal worden daarin niet expliciet meegenomen.

³ Zie <http://www.risicotoolboxbodem.nl/>. De Risicotoolbox Bodem maakt onderdeel uit van het gebiedsspecifieke spoor van het nieuwe bodembeleid. In dit spoor kunnen decentrale bevoegde gezagen normen vastleggen voor de toepassing van grond en bagger.

3 Resultaten

In dit hoofdstuk wordt eerst getoond wat de geschatte grondwaterbelasting is door uitloging van de bovengrond (paragraaf 3.1). De resultaten van de gevoeligheidsanalyse worden beschreven in paragraaf 3.2.

Verschillende deelprocessen zijn geverifieerd:

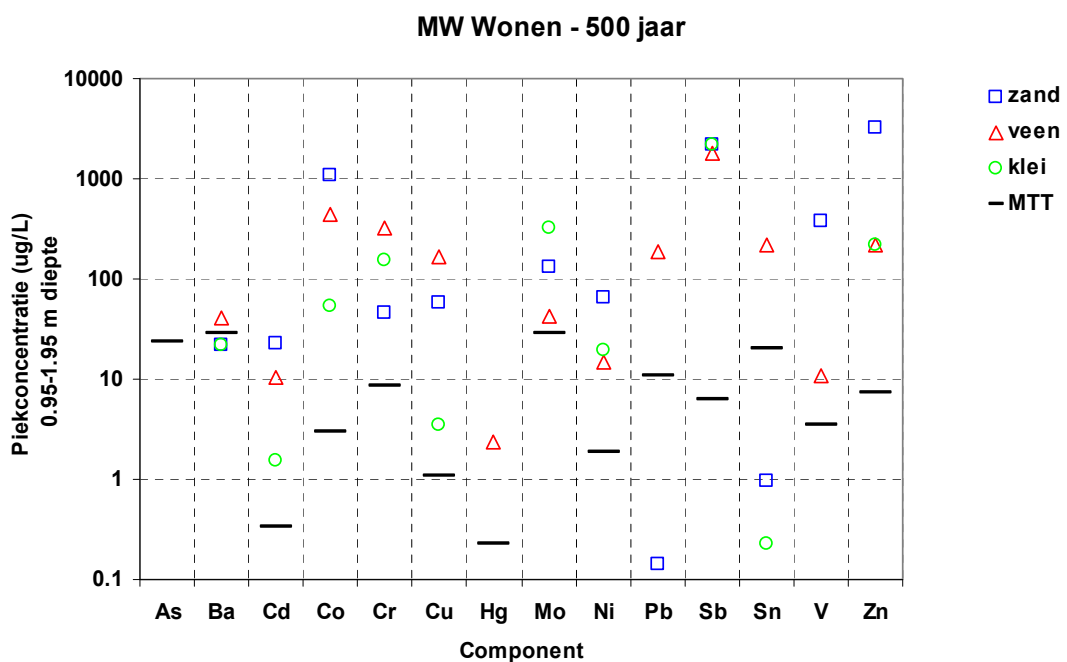
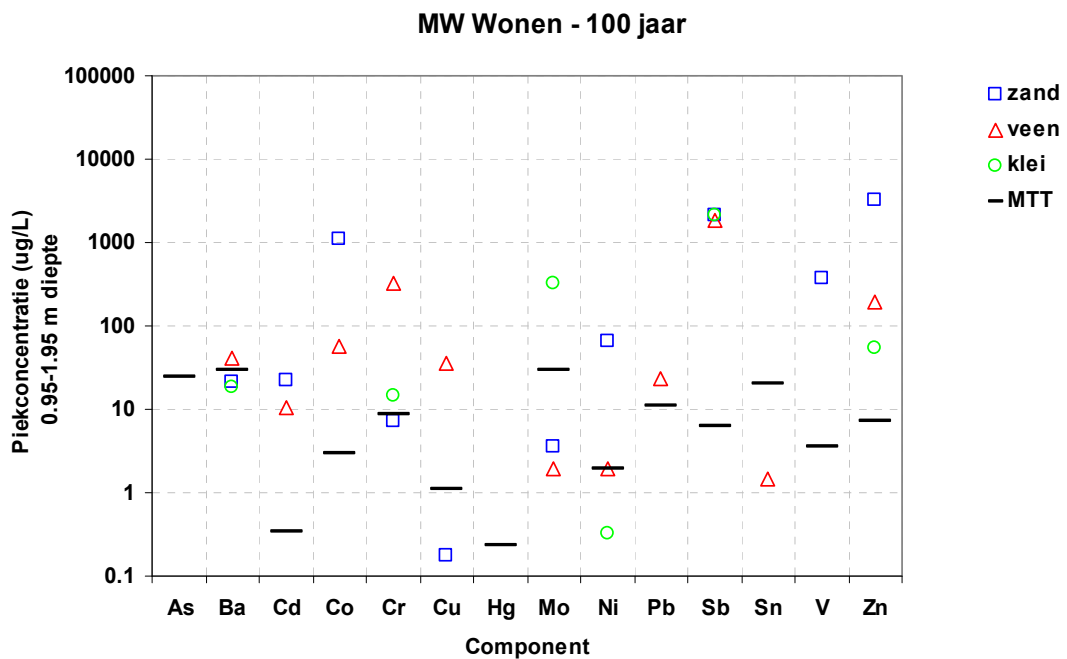
- Verificatie van de uitlogbare fractie wordt beschreven in paragraaf 3.3.
- Verificatie van de organischestoffracties wordt beschreven in paragraaf 3.4.
- Verificatie van de chemische binding wordt beschreven in paragraaf 3.5.

3.1 Berekende potentiële grondwaterbelasting

Figuur 3.1 laat de berekende grondwaterbelasting zien door uitloging van grond met kwaliteit van de maximale waarde wonen. Op een tijdschaal van 100 jaar wordt voor een aantal stoffen, ergens binnen het tijdsbestek 0-100 jaar, een (soms forse) overschrijding van de MTT-waarde in grondwater berekend. Dit is vooral voor de zandgrond het geval. Voor stoffen als nikkel, cadmium, kobalt en zink verandert dit beeld niet als de periode 0-500 jaar wordt beschouwd; dit komt doordat de maximum concentratie binnen 100 jaar al volledig is doorgebroken. Voor andere stoffen wordt de piekconcentratie pas in de periode na 100 jaar bereikt, zoals bijvoorbeeld voor molybdeen in de zandgrond. In zijn algemeenheid kunnen de verschillen tussen de piekconcentraties van de verschillende stoffen onderling en tussen de verschillende bodemtypen worden verklaard uit de verschillen in chemische en fysische eigenschappen van de betreffende stoffen en bodemtypen.

Het is van belang om bij de berekende overschrijdingen op te merken dat deze zijn gebaseerd op een aantal belangrijke generieke uitgangspunten waarvan de representativiteit voor het betreffende bodemtype en de frequentie van voorkomen nader dienen te worden vastgesteld in een vervolgonderzoek. Dit betreft onder andere de concentraties en eigenschappen van organische stof, waarvoor de berekeningen zeer gevoelig zijn, de reactiviteit van de bronterm (uitlogbare concentratie van de te beoordelen stoffen), de diepte van de bodemlaag waarin deze aanwezig is, en de diepte van het grondwater. De berekening van de concentratie in het grondwater bleek in een voorgaande studie (Dirven-van Breemen et al., 2007) zeer gevoelig te zijn voor de grondwaterstand. Voor de hier gerapporteerde berekeningen is de afstand tussen de onderkant van de bronterm en het grondwater slechts 50 cm, hetgeen kort en, met uitzondering van veengronden, waarschijnlijk meestal een *worstcase*-aanname is.

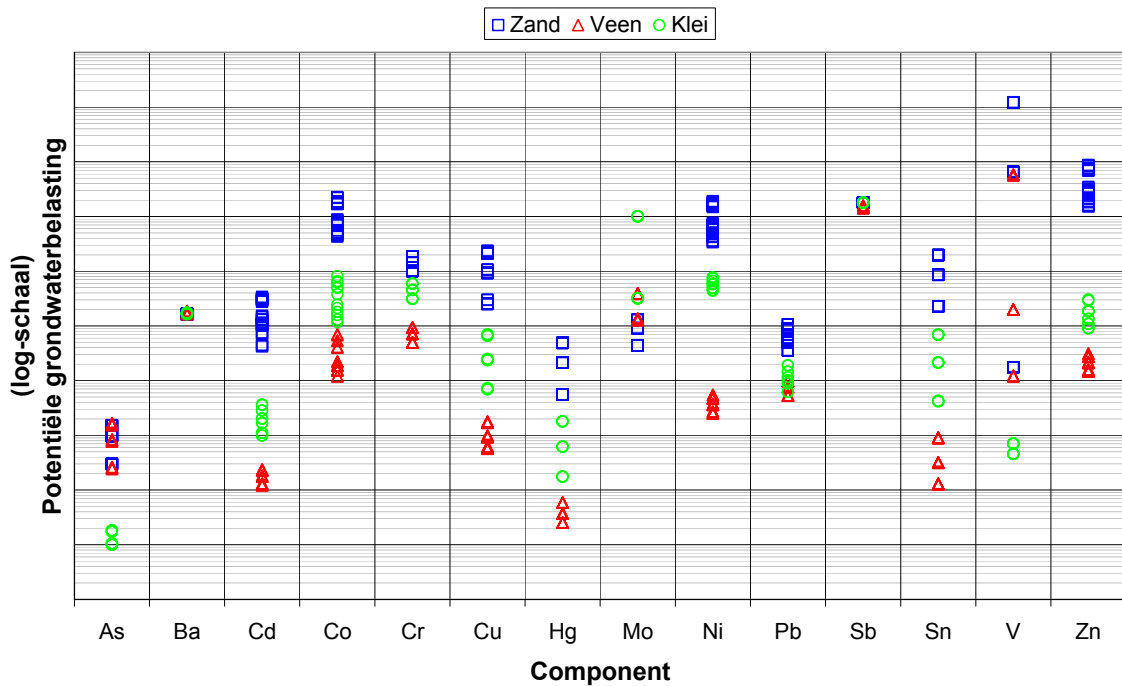
Voor de hier gepresenteerde potentiële grondwaterbelasting is het geochemische model opnieuw geparameteriseerd met betrekking tot bindingsprocessen aan organische stof. Voor de mobiliteit van stoffen is het belangrijk te weten of de organische stof bestaat uit humus- of fulvozuren. Op basis van de metingen wordt in het model nu expliciet onderscheid gemaakt tussen humus- en fulvozuren, die een verschillende affiniteit bezitten voor de binding van metalen. Daarnaast is ook de absolute hoeveelheid van opgeloste en vaste organische stof die als ‘reactief’ kan worden beschouwd (som van humus- en fulvozuren) significant anders dan in de eerdere modelberekeningen.



Figuur 3.1 De berekende maximumconcentratie van stoffen die optreedt in het bovenste grondwater in de periode 0-100 jaar (bovenste figuur) en 0-500 jaar (onderste figuur) in de zand-, veen- en kleigrond. Piekconcentraties die lager zijn dan 0,1 ug/L zijn worden niet weergegeven in de figuur (bijvoorbeeld voor arseen). Het model gaat uit van de vernieuwde parameterisering met betrekking tot de reactiviteit van vaste en opgeloste organische stof, op basis van de in dit project uitgevoerde metingen aan representatieve bodemprofielen.

3.2 Gevoeligheidsanalyse

Om inzicht te krijgen in de gevoeligheid van de berekende grondwaterbelasting voor keuzes en onzekerheden in modelparameters is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. De modelopzet waarmee de gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd, verschilt van de modelopzet waarmee de uiteindelijke berekeningen zijn uitgevoerd. In de modelopzet voor de uiteindelijke berekeningen (zie paragraaf 3.1) zijn nieuwe inzichten verwerkt⁴ zodat de concentraties van de gevoeligheidsanalyse vooral relatief ten opzichte van elkaar moeten worden beschouwd. De bandbreedte die in de gevoeligheidsanalyse wordt gevonden, geeft de ordegrootte van de onzekerheden rond de definitieve berekeningen.



Figuur 3.2 Gevoeligheid van de grondwaterconcentraties (1-2 m-mv) voor variatie in bodemeigenschappen. Concentraties bij uitloging van grond op het niveau van maximale waarden wonen over een periode van 100 jaar.

Figuur 3.2 laat de resultaten van de gevoeligheidsanalyse zien. Het blijkt dat gegeven de keuzemogelijkheden in de modelberekeningen, de concentraties vele ordegrottes kunnen variëren. Veelal ligt het voorlopige toetscriterium, de MTT, binnen de range aan mogelijke concentraties. Dit betekent dat het uitermate relevant is om de meeste bepalende invoerparameters zo nauwkeurig mogelijk te kennen. Bepaalde invoerparameters zijn van nature variabel en gekoppeld aan een geografische ligging. De resultaten laten zien dat een geografische modelbenadering noodzakelijk is om de relevantie van de voorspelde risico's aan te kunnen geven.

⁴ Door geringe wijzigingen in de bronterm, forse wijzigingen in de reactieve organische stoffracties en het al dan niet meenemen van uitloging van de ondergrond verschilt de absolute hoogte van de grondwaterbelasting in de gevoeligheidsanalyse ten opzichte van de definitieve berekeningen in Figuur 3.1. Derhalve is op de y-as geen absolute schaalverdeling weergegeven.

De antimoonconcentratie overschrijdt in alle doorgerekende varianten de MTT, terwijl arseen en barium in geen enkele van de doorgerekende varianten de MTT overschrijden. Let wel: dat wil niet zeggen dat het model voorspelt dat er voor arseen⁵ of barium nooit te hoge concentraties in het grondwater kunnen voorkomen of dat antimoon altijd in te hoge concentraties zal voorkomen. Buiten de randvoorwaarden van het model en veroorzaakt door andere bronnen of processen kunnen de concentraties hoger of lager zijn dan hier voorspeld.

In Bijlage 3 zijn de resultaten van de gevoeligheidsanalyse in detail opgenomen. Daaruit blijkt onder andere dat de elementen zink, nikkel en kobalt gevoelig zijn voor variatie in de pH. Hoe lager de pH, hoe eerder deze elementen uitspoelen en hoe hoger de maximale concentratie in het grondwater is.

Voor tin, koper, kwik, en chroom is DOC van groot belang. Bij een hogere DOC-concentratie ontstaat een hogere concentratie in het grondwater; daarnaast zal deze concentratie eerder worden bereikt.

Voor de gevoeligheidsanalyse zijn vooralsnog alleen parameters beschouwd die verband hielden met de keuze voor de bodemprofielen en de bronterm. Het model bevat een groot aantal andere parameters die ook grote invloed kunnen hebben op de uitkomsten. Bijvoorbeeld de hoogte van de grondwaterstand heeft direct invloed op het tijdstip waarop een stof het grondwater bereikt. Daarnaast heeft de hydrologische beschrijving van de bodemkolom grote invloed op de berekende doorstromingsnelheid van de stoffen. Van de hydrologie van de bodemkolom is aangenomen dat deze leidt tot homogene neerwaartse stroming. In werkelijkheid spelen processen zoals preferente stroming ook mee, maar de invloed hiervan is voor de huidige modelopzet niet onderzocht. De invloed van heterogeen transport van water op de mobiliteit van stoffen wordt aanbevolen voor vervolgonderzoek.

3.3 Verificatie uitloegbare fractie

In deze studie is aangenomen dat de antropogene aanrijking van de beoordeelde stoffen beschikbaar is voor uitloging. Om deze aanname te toetsen is van een zeer groot aantal locaties (circa 600) de uitloegbare⁶ concentratie gemeten van de te beoordelen stoffen in onder- en bovengrond.

Deze gemeten uitloegbare fractie wordt vergeleken met de aangerijkte fractie die voor dezelfde monsters kan worden berekend⁷. Uit recent onderzoek naar natuurlijke achtergrondwaarden (Spijker et al., 2008) is bekend geworden dat de elementen cadmium, lood, tin, zink, koper en antimoon in deze monsterset verhoogde concentraties hebben ten opzichte van de natuurlijke achtergrond. Als de aanrijking volledig reactief is, zoals aangenomen in deze studie, dan zal de berekende antropogene aanrijking van de aangerijkte elementen (cadmium, lood, zink, koper, antimoon, tin) overeen moeten komen met de gemeten uitloegbare fractie. Voor de overige te beoordelen elementen kan de aanname

⁵ Van arseen is bekend dat het in hoge concentraties in het grondwater kan voorkomen. Dat komt bijvoorbeeld voor in kwelsituaties of onder zuurstofarme omstandigheden. In die situaties kan door ijzerreductie arseen vrijkomen uit bodemdeeltjes. Dit specifieke proces valt niet onder de vraagstelling van dit project. Wellicht dat bij grondtoepassingen onder water wél rekening gehouden moet worden met dit verschijnsel.

⁶ De uitloegbare concentratie, ook wel chemische beschikbaarheid genoemd, is bepaald als de concentratie na extractie met 0,45 M HNO₃.

⁷ De natuurlijke achtergrondconcentratie in de diepere bodemlagen is gemeten. Deze gemeten achtergrondconcentraties blijken verband te houden met het lutumgehalte. Op die wijze kan het achtergrondgehalte van de bovengrond aan de hand van het lutumgehalte worden berekend, en kan onderscheid gemaakt worden tussen natuurlijke achtergrond en aanrijking.

niet worden getoetst omdat die in de dataset met 600 monsters geen verhoogde (aangerijkte) concentraties voorkomen.

In Bijlage 1, Figuur B1.1 is de relatie gegeven tussen de gemeten concentraties in de bovengrond en de met de methodiek van Spijker et al. (2008) berekende uitloogbare (aangerijkte) concentratie van de zes elementen. De gemeten uitloogbare concentratie van de elementen cadmium, lood, zink, koper vertonen een goede overeenkomst met de geschatte uitloogbare concentraties op basis van de antropogene aanrijking. Voor tin en antimoon is de gemeten uitloogbare concentratie lager dan wordt aangenomen op basis van de antropogene aanrijking.

Hoewel de gehanteerde aanname met betrekking tot de uitloogbare concentratie niet voor alle stoffen kon worden getoetst, wordt voorsnog geconcludeerd dat er in deze eerste fase van het onderzoek geen aanleiding is voor herziening van de wijze waarop de bronterm is geschat. Voor de ondergrond geldt dat de gemeten reactieve concentraties, of de uitloogbaarheid, circa 5 tot 10 % van het totaalgehalte bedraagt. Gezien de variatie van uitloogbare concentraties is de uitloogbaarheid van de ondergrond verwaarloosbaar geacht ten opzichte van de uitloogbaarheid van de bovengrond.

3.4 Verificatie organischestoffracties

Uit de gevoeligheidsanalyse is gebleken dat organische stof, naast de pH, een van de belangrijkste bodemeigenschappen is die de uitloging en verspreiding van stoffen in de bodem bepaalt. Het gaat daarbij zowel om organische stof in de vaste bodemmatrix als om opgeloste organische stof (DOC) in de bodemoplossing. Het totale organischestofgehalte van bodemtypen wordt doorgaans standaard gemeten, maar DOC-gegevens zijn nog maar zeer beperkt beschikbaar. Beide hebben het vermogen om vooral metalen sterk te binden, waarbij binding aan vaste organische stof de verspreiding beperkt, terwijl binding aan DOC deze juist vergroot. Niet alle organische stof in de bodem is echter even reactief. De belangrijkste componenten van organische stof zijn humuszuren (HA) en fulvozuren (FA), waarbij humuszuren in het algemeen een grotere affiniteit voor de binding van stoffen hebben dan de fulvozuren.

De module die in ORCHESTRA wordt gebruikt voor de binding van metalen aan organische stof rekent met de HA- en FA-fracties, waarvoor ook goede bindingsparameters voor een groot aantal stoffen beschikbaar zijn. Om hiermee te kunnen rekenen moeten metingen beschikbaar zijn, of aannamen worden gedaan, van HA- en/of FA-concentraties in de vaste bodem en bodemoplossing.

Verskillende organischestoffracties zijn daarom gemeten in een aantal grondmonsters uit een zand-, klei- en veenprofiel op basis van een recent door ECN ontwikkelde procedure (Van Zomeren en Comans, 2007). Bij deze metingen is onderscheid gemaakt tussen de fracties humuszuren (HA), fulvozuren (FA), hydrofiele zuren (Hy) en hydrofobe neutrale organische verbindingen (HON). De hydrofiele zuren spelen in vergelijking tot HA en FA slechts een beperkte rol bij de binding van metalen. Van HON is nog relatief weinig bekend, maar naar de huidige inzichten kunnen deze verbindingen waarschijnlijk het beste worden geschaard bij de fulvozuren.

Op basis van de metingen blijkt ongeveer de helft van de DOC als reactief beschouwd te kunnen worden, waarbij in de modellering ongeveer 10 % als HA en 40 % als FA zou moeten worden aangenomen. Dit zijn belangrijke nieuwe inzichten, want bij de modellering van emissies uit bouwstoffen (Verschoor et al., 2006) is 100 % van de DOC als reactief en als HA aangenomen.

Van de totale hoeveelheid vaste organische stof, zoals bepaald op basis van het gloeiverlies, is ongeveer 23 % reactief, waarbij in de modellering ongeveer 17 % als HA en 5 % als FA zou moeten worden aangenomen (terwijl voor de organische stof in de vaste fase 50 % reactiviteit en HA is aangenomen bij de modellering van emissies uit bouwstoffen). Een volledige beschrijving van de gevolgde procedure en de resultaten is gegeven in Bijlage 2.

Zowel de absolute gehalten aan vaste en opgeloste organische stof als het relatieve aandeel humus- en fulvozuren blijken een grote variatie te vertonen tussen de drie bodemtypen. Het is daarom van belang om in een vervolgonderzoek aanvullende meetgegevens te verzamelen, op basis waarvan meer representatieve waarden kunnen worden afgeleid voor deze drie belangrijke Nederlandse bodemtypen.

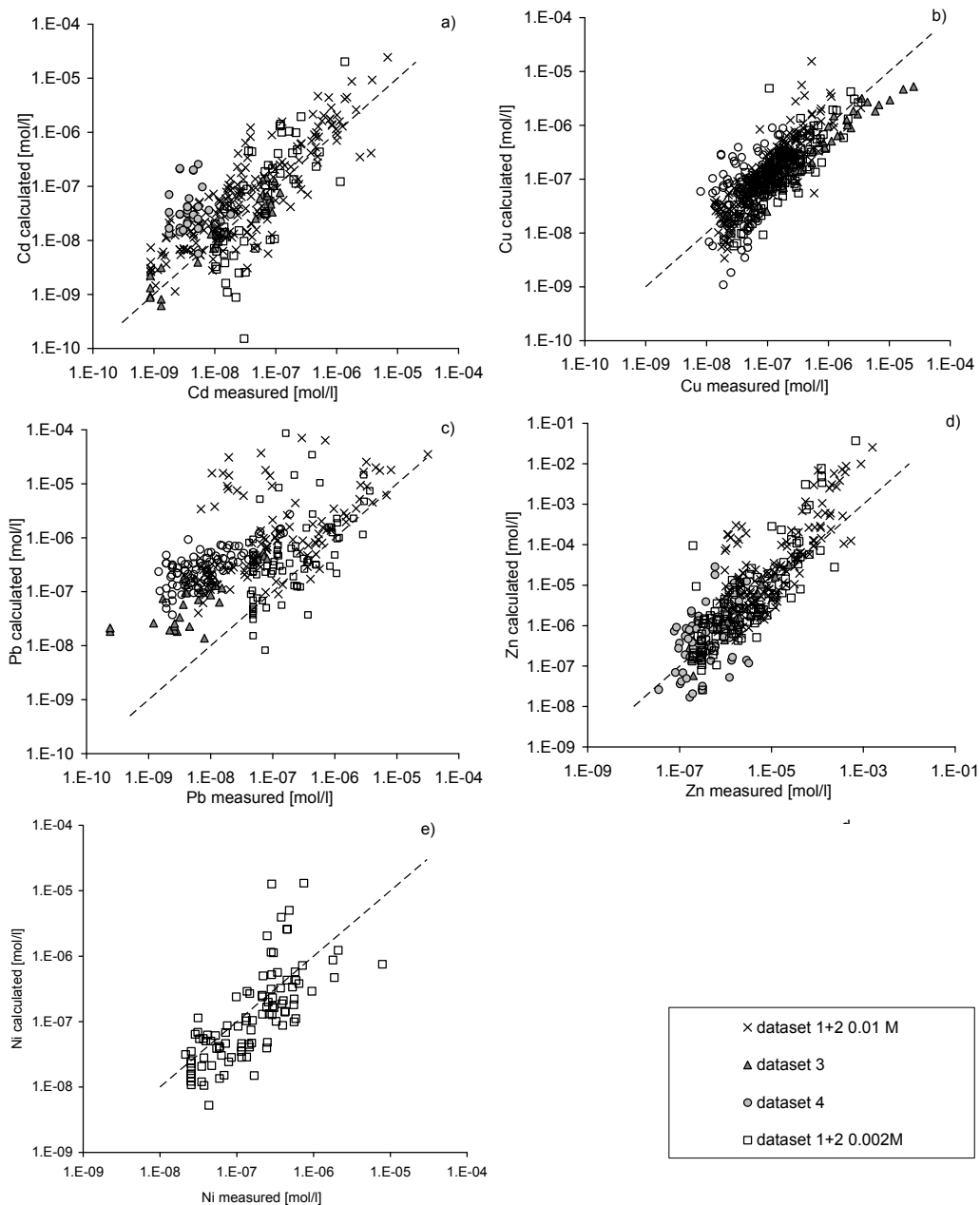
3.5 Verificatie chemisch model

Figuur 3.3 toont de vergelijking van de berekende concentraties met ORCHESTRA en de gemeten concentraties in 0,01 en 0,002 M CaCl₂-extracten (zie Bijlage 4 voor de details). CaCl₂-extracten geven een goed beeld van poriewaterconcentraties. Op gelijkwaardige wijze zijn ook de resultaten van de berekeningen met de partitievergelijkingen vergeleken met gemeten waarden (Figuur 3.4). De vergelijking laat zien dat beide modelconcepten de concentraties voor deze elementen in het algemeen binnen een factor 3 goed voorspellen. Beide methoden zijn dus geschikt om de verdeling van stoffen tussen de vaste bodem en bodemoplossing te berekenen. Daarbij moet worden opgemerkt dat de partitievergelijkingen (deels) zijn afgeleid aan de hand van dezelfde set van metingen, zodat de toetsing van de partitierelaties niet helemaal onafhankelijk is.

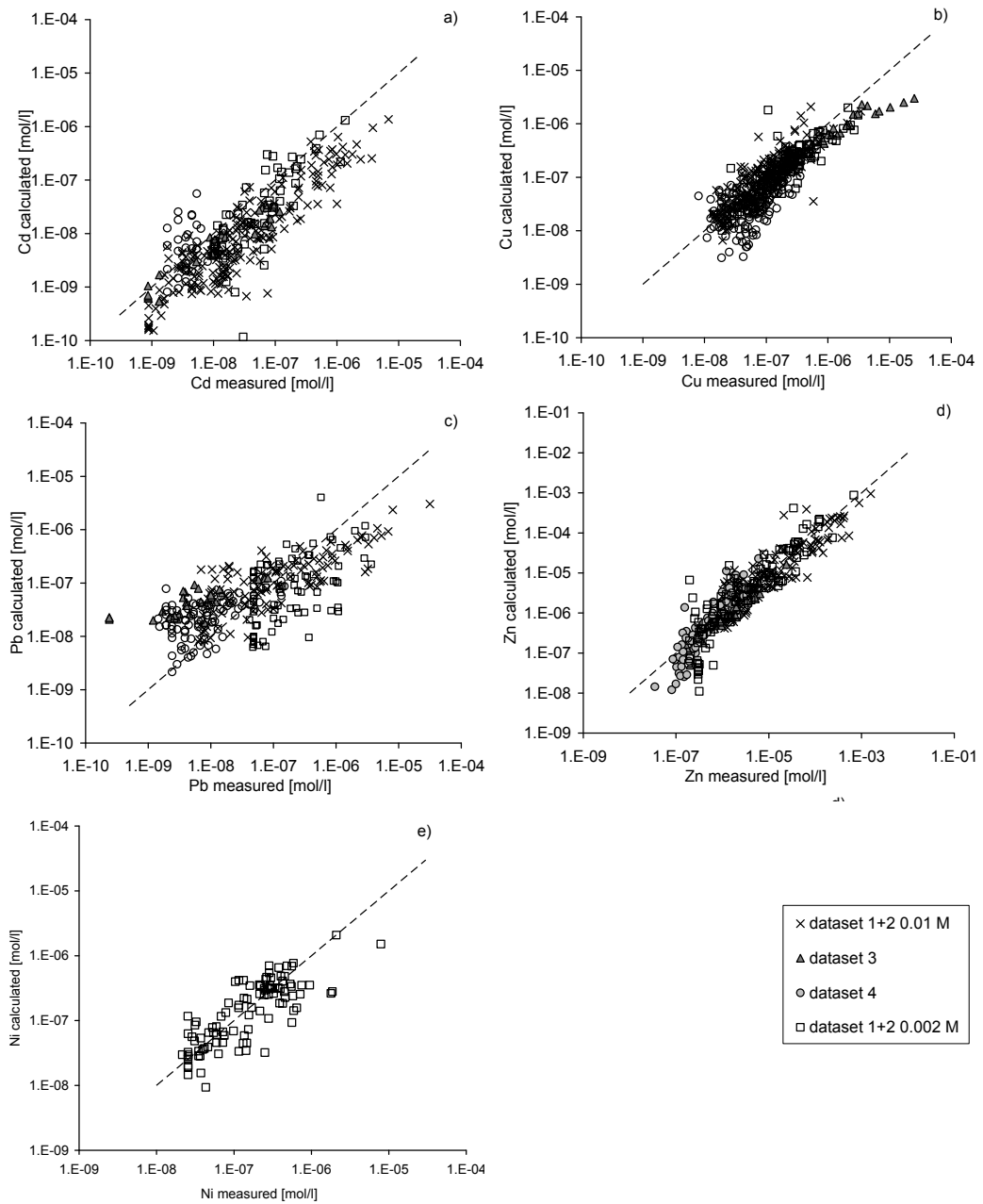
De hier beschreven toetsing is beperkt tot de toetsing van een evenwichtsituatie in het poriewater, dus zonder stoftransport. Verschillen tussen beide modellen, zoals competitie tussen stoffen en precipitatie, die expliciet deel uit maken van het geochemische model en slechts ten dele impliciet in de partitierelaties meegenomen worden, kunnen voor het reactieve transport van stoffen door de bodem van groot belang zijn.

Het is van belang een dergelijke toetsing uit te breiden met de overige te beoordelen stoffen, omdat voor die stoffen de chemische bindingsparameters zoals gebruikt in de geochemische modellering met ORCHESTRA minder goed bekend zijn dan de parameters van cadmium, koper, nikkel, lood en zink.

Voor het doorrekenen van het reactieve transport in de bodem met partitierelaties en ORCHESTRA zal daarom in een vervolgonderzoek verdergaande validatie in dynamische systemen noodzakelijk zijn.



Figuur 3.3 Vergelijking van met ORCHESTRA berekende concentraties en gemeten concentraties in de poriewateroplossing. Zie Bijlage 4 voor een toelichting van de resultaten.



Figuur 3.4 Vergelijking van met partitierelaties berekende concentraties en gemeten concentraties in de poriewateroplossing. Zie Bijlage 4 voor een toelichting van de resultaten.

4 Discussie

Het is mogelijk gebleken met geringe aanpassingen en verbeteringen op de bouwstoffenmethodiek te komen tot een modelopzet waarmee een risicobeoordeling voor de uitloging van grond uitgevoerd kan worden. De gebruikte modelopzet gaat uit van een gemiddelde zand-, veen- en kleibodem en transport en vereenvoudigde hydrologie. De uitkomsten moeten daarom vooral als een generieke voorspelling van de potentiële grondwaterbelasting worden gezien; voor specifieke situaties kunnen de voorspelde risico's niet van toepassing zijn. Het onderzoek is zodanig afgebakend dat de resultaten niet van toepassing zijn voor slecht waterdoorlatende bodemtypen of bodemtypen die afgedicht zijn, voor situaties met zeer ondiep grondwater of juist diep grondwater, voor situaties waarin kwel, oppervlakkige afspoeling of drainage naar oppervlaktewater optreedt en voor anaeroob grondwater.

De berekeningen zijn, door de vereenvoudigde hydrologie en de veronderstelling dat de uitloogbare fractie van de te beoordelen stoffen volledig deelneemt aan de chemische processen, waarschijnlijk aan de 'veilige' kant. De voorspelde concentraties zullen eerder een *realistic worst case*-situatie weergeven.

Binnen de randvoorwaarden is een groot aantal bodemeigenschappen gevarieerd, zodat een beeld is ontstaan van de bandbreedte van de potentiële grondwaterbelasting die door uitloging van grond op het niveau van de maximale waarden wonen kan ontstaan.

Een belangrijk onderdeel van de modellering vormt de bronterm waarmee het uitloogbare gedeelte van de stoffen is beschreven. Voor deze bronterm wordt aangenomen dat het uitloogbare deel wordt bepaald door de antropogene toevoeging van stoffen, bovenop de natuurlijke achtergrond. Deze aanname wordt bevestigd voor cadmium, lood, zink, en koper na metingen aan een groot aantal monsters. Voor tin en antimoon gaat de aanname niet op; voor deze elementen geeft de bronterm een overschatting van de uitloogbare fractie. Voor de overige elementen kan de aanname niet getoetst worden omdat zij niet in aangerijkte concentraties zijn aangetroffen in de onderzochte monsters. Er zijn vele vervuulende activiteiten waarbij metalen in verschillende vorm op de bodem worden gebracht. In deze studie is geen rekening gehouden met het vóórkomen van verschillende lokale vervuilingssituaties zoals bijvoorbeeld door het morsen van erts, verspreiding van jarosiet, lekken van chroombad et cetera. Ook voor deze specifieke situaties kan de uitloogbare fractie afwijken van wat is aangenomen in de modellering.

Als tweede belangrijke parameter (zie gevoeligheidsanalyse) is de organische stof in de drie standaardbodemprofielen onderzocht. Het totaal organischestofgehalte en het gehalte opgeloste organische stof zijn verder uitgesplitst naar de humus- en fulvozuren, die reageren met metalen, en de minder reactieve hydrofiële zuren. Gemiddeld genomen blijkt dat ongeveer de helft van de DOC als reactief kan worden beschouwd, waarbij in de modellering ongeveer 10 % als HA en 40 % als FA zou moeten worden aangenomen. Van de totale hoeveelheid organische stof zoals bepaald op basis van het gloeiverlies is ongeveer 23 % reactief, waarbij in de modellering ongeveer 17 % als HA en 5 % als FA zou moeten worden aangenomen. Uit de berekeningen blijkt dat het belangrijk is om dit onderscheid te maken.

Uit de gevoeligheidsanalyse blijkt dat de pH en het organischestofgehalte, en met name de verhouding tussen vaste en opgeloste organische stof, van grote invloed zijn op het concentratieverloop van stoffen in het grondwater. Uit de analyse bleek dat de gekozen variatie voor de gehalten aan ijzer en klei voor de bodemprofielen weinig invloed had op de einduitkomst. Omdat de opgelegde variatie kleiner is dan

de variatie tussen bodemtypen wordt verwacht dat deze parameters van groter belang zijn tussen verschillende bodemtypen. De bandbreedte in uitkomsten tussen de verschillende bodemtypen geeft dit ook deels aan.

Omdat de voorspelde concentratieniveaus in het grondwater duidelijk rondom de kritische waarden (MTT) liggen, is het noodzakelijk om onzekerheden verder te reduceren. Tijdens de gevoeligheidsanalyse is alleen gekeken naar (bodemchemische) parameters met betrekking tot de bodemprofielen en de bronterm. Er is bijvoorbeeld niet gekeken naar de invloed van verschillende grondwaterstanden of infiltratiesnelheden, noch naar verschillen veroorzaakt door variatie in de redoxtoestand. De berekening van de concentratie in het grondwater bleek in een voorgaande studie (Dirven-van Breemen et al., 2007) zeer gevoelig te zijn voor de grondwaterstand. Nader onderzoek moet aangeven welke parameters nog meer sterk van invloed zijn op de uitkomsten. Door deze parameters nauwkeuriger te schatten of af te leiden kunnen de huidige onzekerheden in het model gereduceerd worden.

Bij de berekening van uitspoeling van stoffen naar het grondwater worden modellen gebruikt voor de berekening van concentraties in de bodemoplossing. De concentraties in de bodemoplossing worden berekend uit de concentraties in de vaste fase en bodemeigenschappen. In deze studie is hiervoor gebruikgemaakt van mechanistische geochemische modellen die zijn geïmplementeerd in ORCHESTRA. In een eerdere studie waarbij voor een groot aantal combinaties van bodem, landgebruik en hydrologie de uitspoeling naar het grondwater is berekend, is gebruikgemaakt van partitierelaties (Dirven-van Breemen et al., 2007). Beide typen modellen zijn ook gebruikt voor het bouwstoffenbesluit (Verschoor et al., 2006).

In het onderhavige rapport zijn beide methoden op onderdelen kruiselings getoetst door een vergelijking te maken tussen de met deze modellen berekende concentraties en gemeten concentraties in 'bodenvocht'-extracten van een groot aantal bodemmonsters. Het blijkt dat voor cadmium, koper, nikkel en zink de concentraties niet systematisch sterk over- of onderschat worden. De voorspellingen van concentraties lood in oplossing zijn met ORCHESTRA systematisch hoger dan op basis van metingen wordt voorspeld. Voor de overige elementen zijn geen metingen beschikbaar om beide modellen aan te toetsen.

Geochemische modellen en partitierelaties blijken geschikte methoden voor het doorrekenen van de concentraties van genoemde stoffen in bodenvocht. Voor de partitierelaties is echter niet voor elke stof informatie voorhanden om de berekening uit te voeren. Voor de mechanistische benadering is die informatie er wel, hoewel voor een deel van de elementen de parameterisatie gebaseerd is op theoretische parameterschattingen. Het reactief transport kan in huidige modelopzet alleen uitgerekend worden met ORCHESTRA. Echter het transportonderdeel is voor deze modelopzet nog niet met metingen getoetst.

De huidige resultaten, met de huidige modelopzet, wijzen erop dat bodemtypen met concentraties aan metalen, arseen en antimoon op het niveau van de maximale waarden wonen kunnen leiden tot een negatieve beïnvloeding van de grondwaterkwaliteit. Echter deze studie toont ook aan dat er nog aanzienlijke onzekerheden bestaan met betrekking tot de gebruikte modellering. Deze onzekerheden worden in de volgende fase nader onderzocht. In hoofdstuk 6 worden daarvoor aanbevelingen gedaan.

5 Conclusies

Er is een generiek model toegepast dat inzicht geeft in de mate van uitloging veroorzaakt door de toevoeging van stoffen aan de bodem tot het niveau van de maximale waarden. De opzet van het model en de beoordeling van de berekende grondwaterbelasting door uitloging zijn consistent met de uitgangspunten zoals gehanteerd bij de eerdere berekening van kritische emissiewaarden voor bouwstoffen.

Het toepassingsbereik van het model beperkt zich tot goed doorlatende bodemtypen, met een grondwaterspiegel rond 1 m-mv, waar geen kwel, oppervlakkige afspoeling of drainage naar oppervlaktewater optreedt en waar over het algemeen sprake is van goed geaereerde omstandigheden. Binnen die randvoorwaarden is een groot aantal bodemeigenschappen gevarieerd, zodat een beeld is ontstaan van de bandbreedte van de potentiële grondwaterbelasting die door uitloging van grond op het niveau van de maximale waarden wonen kan ontstaan.

De modelberekeningen tonen aan dat, er voor bijna alle onderzochte stoffen kans bestaat op overschrijding van MTT-waarden in het grondwater bij grond op het niveau van de maximale waarden wonen. Door onzekerheden in de modellering en de invoerparameters is het op basis van de huidige studie niet mogelijk om aan te geven in welk mate en op welke schaal dit in de praktijk kan voorkomen.

In deze studie is experimenteel onderzoek gedaan, waardoor een aantal keuzes en aannames in de geochemische modellering beter kan worden onderbouwd.

- Er is aangenomen dat de antropogene aanrijking van stoffen tot de maximale waarden 100 % beschikbaar is voor uitloging. Deze aanname is getoetst en bleek valide voor de metalen lood, koper, zink en cadmium. Voor antimoon en tin leidde de aanname tot een overschatting. Van de overige stoffen is het nog niet mogelijk om de aanname te toetsen.
- Aannames rond de reactiviteit van de vaste en opgeloste organische stof in de drie bodemtypen zijn getoetst met metingen. Als gevolg hiervan is het model op dit onderdeel aangepast en maakt het nu gebruik van gemeten waarden in plaats van schattingen. Dit blijkt tot andere schattingen van de mobiliteit te leiden van stoffen die sterk kunnen binden aan organische stof.
- Voor een aantal elementen waren datasets aanwezig met poriewaterconcentraties en totaalconcentraties. Voor koper, zink, nikkel en cadmium kon worden vastgesteld dat de verdeling van stoffen over bodem en water goed berekend kan worden door het geochemische model. Voorts is voor deze elementen een grote mate van consistentie aangetoond met K_p -relaties. Voor lood is de chemische binding minder goed in overeenstemming met gemeten poriewaterconcentraties. Van de overige elementen zijn geen datasets beschikbaar.

Uit de gevoeligheidsanalyse van de gebruikte modelopzet is gebleken dat de bronterm (uitloogbare fractie van stoffen in de bodem), bodemtype, concentratie en reactiviteit van opgeloste en vaste organische stof en de pH de belangrijkste parameters zijn die van invloed zijn op de berekende grondwaterbelasting. Gebleken is dat tussen bodemprofielen van verschillende bodemtypen een grotere variatie van de uitloging voorspeld wordt dan binnen de drie afzonderlijke profielen die in deze fase zijn onderzocht.

De in dit rapport gehanteerde rekenmethodiek wordt gebruikt bij verschillende beoordelingen van emissies naar grondwater zoals emissies van bouwstoffen en mest. Voor deze beleidskaders, die een

meer preventief karakter hebben is het daarom relevant om nader onderzoek te doen aan modelvalidatie, zowel op landsdekkend als locatiespecifiek niveau. Realistische modelberekeningen voor deze gebieds-, en locatiespecifieke benadering kunnen waardevol zijn voor het inschatten van de toekomstige belasting van het grondwater.

6 Aanbevelingen vervolgonderzoek

6.1 Wegnemen onzekerheden

De scenario's die in deze studie zijn gebruikt, hebben ook ten grondslag gelegen aan het berekenen van kritische emissie-eisen voor steenachtige bouwmaterialen (Verschoor et al., 2006). In deze scenario's zijn drie bodemprofielen (gemiddelde zand-, klei- en veengrond) gebruikt voor de modellering in ORCHESTRA. Met dit model wordt de belasting van grondwater berekend als gevolg van uitloging van de bodem met concentraties op het niveau van de maximale waarden. Deze set van drie bodemprofielen gaat steeds meer gebruikt worden als referentie in risicobeoordelingen voor uitloging van stoffen en voor risicobeoordelingen van emissies. Hoewel deze profielen zorgvuldig zijn geselecteerd als maatgevend voor de drie belangrijkste Nederlandse bodemtypen, is de representativiteit ervan voor het Nederlandse bodemareaal nog onbekend. De aanbevelingen om de onzekerheden te verkleinen worden in de volgende paragrafen verder uitgewerkt.

6.1.1 Bodemchemische eigenschappen

De gemiddelde zand-, klei- en veengrond zijn zorgvuldig geselecteerd als maatgevend voor de drie belangrijkste Nederlandse bodemtypen. Echter belangrijke, en door de gevoeligheidsanalyse aangeduide, bodemchemische eigenschappen zullen substantieel variëren, ook binnen hetzelfde bodemtype. Hierbij gaat de aandacht in het bijzonder uit naar de pH, het gehalte aan (reactieve) organische stof en de concentratie en reactiviteit van opgeloste organische stof in de bodem. Met name van deze laatste parameter is nog nauwelijks informatie beschikbaar, terwijl deze een bepalende rol speelt bij de uitloging en het transport van stoffen naar het grondwater. Deze informatie is niet alleen van belang in het UMG-project maar ook in vele andere projecten, bijvoorbeeld voor biobeschikbaarheid. Daarom is binnen het RIVM budget gereserveerd om in een groot aantal monsters het organischestofgehalte en de verdeling over de verschillende reactieve fracties te laten meten. ECN (Energieonderzoek Centrum Nederland) heeft recentelijk een nieuwe en snellere meetmethode ontwikkeld (Van Zomeren en Comans, 2007), die hiervoor ingezet kan worden. Ten slotte is ook het gehalte en de reactiviteit van ijzer- en aluminium(hydr)oxiden in de bodem van belang, in het bijzonder in de ondergrond (met weinig organische stof) en voor anionen bij variërende redoxtoestand. Deze informatie is ten dele af te leiden uit de STONE-database (zie hieronder), maar vraagt waarschijnlijk ook om aanvullende metingen.

6.1.2 Geografische variatie

Door middel van een analyse van de STONE-database kan aangegeven worden hoe groot de spreiding is van de genoemde parameters die van bepalende invloed zijn op de uitloging van stoffen uit de bodem en het transport naar het grondwater. Hiermee kan dan een beter beeld geschetst worden van de representativiteit van de drie bodemprofielen en genoemde parameters.

Voor een kwantitatieve inschatting van de representativiteit van deze drie bodemprofielen en het bijbehorende beschermingsniveau is het noodzakelijk om zo veel mogelijk bodemprofielen door te rekenen. De STONE-database omvat 465 bodemprofielen en onderscheidt daarnaast onder andere diverse grondwaterniveaus en het type bodemgebruik (Kroon et al., 2001). Het combineren van al deze factoren leidt tot circa 6400 unieke plots. Hoewel deze allemaal doorgerekend zouden kunnen worden,

vraagt dit bijzonder veel rekentijd. Uit andere projecten, zoals de ontwikkeling van Geoparl, is gebleken dat men met een selectie van deze 6400 plots een betrouwbaar ruimtelijk beeld kan genereren voor de uitspoeling van bestrijdingsmiddelen (Tiktak et al., 2003). Fase 2 zal daarom worden gericht op het doorrekenen van een representatieve selectie van de plots geselecteerd voor het berekenen van de uitspoeling van anorganische contaminanten uit de STONE-database teneinde statistisch en ruimtelijk een beter beeld te krijgen van het effect van grond op de grondwaterkwaliteit.

In dit proces zal ook duidelijk worden hoe groot de invloed van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht is. Deze is met name van invloed op de mobiliteit van stoffen die als oxyanionen voorkomen, zoals bijvoorbeeld arseen. De fosfaatconcentratie was in de in dit rapport gepresenteerde berekeningen relatief laag hetgeen geleid kan hebben tot onderschatting van de uitspoeling van arseen. In landbouwgebieden kan de fosfaatconcentratie en derhalve de arseenuitspoeling hoger zijn.

6.1.3 Infiltratiesnelheid

In fase 1 is standaard gerekend met een gemiddelde netto-infiltratiesnelheid van 300 mm/jaar. Hierbij is een over het jaar gemiddelde mate van waterverzadiging van het porievolume aangenomen. Deze parameters zijn echter afhankelijk van factoren als grondsoort, bodemgebruik en locatie en zijn beschikbaar in de STONE-database.

6.1.4 Grondwaterspiegel

In fase 1 is standaard gerekend met een vaste grondwaterspiegel op 1 m diepte. De werkelijke grondwaterdiepte in de Nederlandse bodem vertoont echter grote variatie. Deze informatie is eveneens beschikbaar in de STONE-database.

6.2 Validatie van modelvoorspellingen

Validatie van modelvoorspellingen is in zijn algemeenheid van belang, maar hier in het bijzonder vanwege de gevoeligheid van de voorspelde grondwaterkwaliteit voor specifieke chemische en fysische bodemeigenschappen. In fase 2 wordt beoogd om deze aspecten te beoordelen onafhankelijk van locatiespecifieke factoren in het veld. De validatie zal daarom primair gericht zijn op de toetsing van de modelbeschrijving voor de chemische bodemprocessen die de verdeling van stoffen tussen de vaste bodem en bodemoplossing bepalen. Dit is mogelijk door modelvoorspellingen te vergelijken met metingen op basis van laboratoriumexperimenten. Daarnaast zal voorspelling van het reactief transport van stoffen in de bodem zo veel mogelijk worden getoetst aan (dynamische) kolomproeven, waarvan echter minder gegevens beschikbaar zijn. Hoewel dit reeds gedeeltelijk heeft plaatsgevonden, geldt dit nog niet voor het gehele stoffenpakket en alle drie de bodemtypen. Daarbij wordt getoetst in hoeverre de bovengenoemde inspanningen met betrekking tot het verkrijgen meer representatieve parameters ook leiden tot een betere validatie en/of verbetering van de modelvoorspellingen.

Bij de validatie van het model zal ook aandacht worden besteed aan de onzekerheden in het model, onder andere ten gevolge van aannames omtrent en/of metingen van belangrijke parameters en heterogeniteit van chemische en fysische eigenschappen (bijvoorbeeld voorkeursstroombanen). Dit zal onder meer betekenen dat de uitkomsten van het model met een zekere bandbreedte /onzekerheidsmarge zullen worden gepresenteerd.

Er is voorgesteld om een aantal activiteiten ter validatie van de ORCHESTRA-berekeningen uit te voeren in een deels door het SKB (Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem) te financieren project (Comans, 2008). Daarin wordt ook beoogd de gevoeligheid van modelvoorspellingen vast te stellen voor een realistischer beschrijving van het watertransport in het (onverzadigd) bodemprofiel, inclusief het effect van heterogeniteit (optreden van preferente stroming).

Ten slotte zal in het validatieonderzoek ook worden geïnventariseerd of, en op welke wijze, het effect van eventuele anaerobe condities in het grondwater dient te worden meegenomen in de beoordeling van de grondwaterbelasting door uitloging van grond. Dit betreft inventarisatie van gegevens van (ondiep) grondwater met betrekking tot onder meer de redoxpotentiaal en de aanwezigheid van sulfide. Er zal modelmatig worden onderzocht hoe (frequent optredende) anaerobe condities doorwerken op de concentraties van uitgeloopte stoffen in het grondwater.

De beoogde validatieactiviteiten komen zowel ten goede aan de onderbouwing van de kritische emissiewaarden voor steenachtige bouwmaterialen als aan de uitloging van grond als aan geochemische modellering in het algemeen.

6.3 Uitbreiding validatie chemische binding

Met het oog op de invulling van een grondwatermodule in de risicotoolboxbodem, waarmee het bevoegd gezag lokale maximale waarden moeten kunnen vaststellen, is het nodig om nu alvast te zoeken naar mogelijkheden en aanknopingspunten om de geochemische berekeningen zoals verricht met ORCHESTRA te kunnen simuleren met een vereenvoudigd model. Dit model moet aansluiten op de uitgangspunten die bij het toetsen van de landelijke maximale waarden zijn ontwikkeld. Partitie (K_p)-relaties, ook wel transferfuncties genoemd, zouden hiervoor mogelijk geschikt zijn. Deze zijn ook gebruikt in fase 1 van het UMG-project ten behoeve van de kruisvalidatie met ORCHESTRA-berekeningen. In aanvulling op de reeds beschikbare K_p -relaties voor enkele metalen dienen relaties te worden afgeleid voor de overige stoffen. Vergelijking van voorspellingen op basis van ORCHESTRA- en K_p -relaties moet vervolgens duidelijk maken hoe een vereenvoudigd model toegepast kan worden voor de grondwatermodule. Daarbij kan worden aangegeven binnen welke randvoorwaarden het gebruik van de eenvoudigere (partitie)modellen al dan niet verantwoord is.

Literatuur

Allison, J. D., D.S. Brown en K.J. Novo-Gradac (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, Geochemical assessment model for environmental systems: version 3.11 databases and version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, US-EPA, Athens, GA.

Bonten, L.T.C., J. E. Groenenberg, L. Weng, W. H. van Riemsdijk Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils. GEODERMA, 146, p.303-310

Bonten, L.T.C. en J.E. Groenenberg (2008) Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied. Modelberekeningen ten behoeve van Emissieregistratie 2008. Alterra Rapport 1695

Comans, R.N.J. (2008) Inventarisatie van bodemproceskennis in relatie tot gevoeligheden en onzekerheden in modellen voor uitloging en reactief transport van stoffen in de bodem. SKB Project-Idee Technologie, 1 februari 2008, nr. PI8042.

Dijkstra, J.J., H.A. van der Sloot, R.N.J. Comans (2002) Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash. Waste Management, 22, pp. 531-541.

Dijkstra, J.J., J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans (2004) Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. Environmental Science & Technology, 38, pp. 4390-4395.

Dijkstra, J.J., H.A. van der Sloot, R.N.J. Comans (2006) The leaching of MSWI bottom ash as a function of pH and time. Applied Geochemistry, 21, pp. 335-351.

Dirven-van Breemen, E.M., J.P.A. Lijzen, P.F. Otte, P.L.A. van Vlaardingen, J. Spijker, E.M.J. Verbruggen, F.A. Swartjes, J.E. Groenenberg, M. Rutgers (2007) Landelijke referentiewaarden ter onderbouwing van maximale waarden in het bodembeleid. RIVM rapport 711701053, RIVM, Bilthoven.

Groenenberg, J.E., J. Luster, T. Pampura, P.F.A.M. Romkens, L. Shotbolt, E. Tipping, W. De Vries. Transferfunctions for solid solution partitioning of cadmium, lead, copper, and zinc: II Validation. In preparation.

Groot, A.C. de, W.J.G.M. Peijnenburg, M.A.G.T. van den Hoop en R.P.M. van Veen (1998) Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning. RIVM rapport 607220001, RIVM, Bilthoven.

Hosick, T. J., R.L. Ingamells, S.D. Machemer (2002) Determination of tin in soil by continuous hydride generation and inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, vol. 456, no. 2, pp. 263-269.

Kroon, T., P. Finke, I. Peereboom, A. Beusen (2001) Redesign STONE. De nieuwe schematisatie voor STONE: de ruimtelijke indeling en de toekenning van hydrologische en bodemchemische parameters. RIZA report 2001.017, Lelystad. Beschikbaar op: http://www.rijkswaterstaat.nl/rws/riza/home/publicaties/rapporten/2001/2001_017.htm.

- Meeussen, J.C.L. (2003) ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environmental Science & Technology*, 37, pp. 1175-1182.
- Meima, J.A., R.N.J. Comans (1998). Application of surface complexation/precipitation modelling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology*, 32, pp. 688-693.
- Mol, G. en J. Spijker (2007) *Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in de Nederlandse bodem*. Alterra rapport 1460., Wageningen
- Milne, C.J., D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, E. Tipping (2003) Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environmental Science Technology*, 37, pp. 958-971.
- Römken, P.F.A.M., J.E. Groenenberg, L.T.C. Bonten, W. de Vries, J. Bril (2004) Derivation of partition relationships to calculated cadmium, koper, nikkel, lood and zink solubility and activity in soil solutions. *Alterra-report 305*, Wageningen.
- Schröder, T., T. Hiemstra, J.P.M. Vink, S.E.A.T.M. van der Zee (2005) Modeling of the Solid-Solution Partitioning of Heavy Metals and Arsenic in Embanked Flood Plain Soils of the Rivers Rhine and Meuse. *Environmental Science & Technology*; 39 (18), pp. 7176-7184.
- Spijker, J. P.L.A. van Vlaardingen (2006) Implicaties van voorgestelde bodemnormwaarden uit 'Achtergrondwaarden 2000' in relatie tot risico's, RIVM Rapport 711701052. RIVM, Bilthoven.
- Spijker, J., P.L.A. van Vlaardingen, G. Mol (2008) Achtergrondconcentraties en relatie met bodemtype in de Nederlandse bodem, RIVM rapport 711701074, RIVM, Bilthoven.
- Swift, R.S. (1996) Organic matter characterization. In: *Methods of soil analysis. Part 3, Chemical methods*. Sparks, D. L., ed. Soil Science Society of America.: Madison, Wisconsin USA, pp. 1011-1069.
- Tiktak, A., A.M.A. van der Linden, J.J.T.I. Boesten (2003) *The Geoparl model. Description, applications and manual*. RIVM rapport 716601007, RIVM, Bilthoven.
- Thurman, E.M., R.L. Malcolm (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 15, pp. 463-466.
- Van der Veer, G. (2006) *Geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assessment of natural and anthropogenic enrichment factors*. Netherlands Geographical Studies edn, Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.
- Verschoor, A.J., J.P.A. Lijzen, H.H. van den Broek, R.F.M.J. Cleven, R.N.J. Comans, J.J. Dijkstra, P.H.M. Vermij (2006) *Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen. Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen*, RIVM rapport 711701043, RIZA rapport 2006.029, Bilthoven.
- VROM (2000), *Circulaire streef- en interventiewaarden*. Ministerie van VROM, DBO/0749013.

VROM (2007a) Besluit van 22 november 2007, houdende regels inzake de kwaliteit van de bodem (Besluit bodemkwaliteit). Staatsblad 469, gepubliceerd 3 december 2007.

VROM (2007b) Regeling van 13 december 2007, houdende regels voor de uitvoering van de kwaliteit van de bodem (Regeling bodemkwaliteit). Staatscourant nr. 247, gepubliceerd 20 december 2007.

Wezenbeek (2007) Ken uw (water)bodemkwaliteit. De risico's inzichtelijk. Grontmij kenmerk:3BODM0704.

Weng, L., E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, W.H. van Riemsdijk (2002) Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in sandy soil, *Environmental Science & Technology*, 36, pp. 4804-4810.

Zomeren, A. van, R.N.J. Comans (2007) Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental Science & Technology*, 41, pp. 6755-6761.

Bijlage 1 Afleiding bronterm

De bronterm beschrijft de reactieve fase van het bodemprofiel. Deze reactieve fase is de concentratie van de uitloobbare stoffen in de vaste fase. Omdat de drie gekozen bodemprofielen standaardprofielen zijn welke geen concentraties van stoffen op het niveau van maximale waarden hebben, zal de bronterm geschat moeten worden. Voor iedere bodemfunctieklaas zal een bronterm worden geschat die concentraties in de reactieve fase van die klasse weergeeft.

Uit praktische overwegingen en gezien het tijdsad is er voor gekozen om eerst een voorlopige bronterm af te leiden voor de eerste modelberekeningen en de gevoeligheidsanalyse. Parallel hieraan zijn vervolgens de metingen verricht van de reactieve fase in bodemtypen. Met de metingen wordt de voorlopige bronterm gevalideerd en waar nodig bijgesteld, resulterend in de definitieve bronterm. De definitieve bronterm is gebruikt voor de definitieve berekening.

B 1.1 Methode

Wanneer gerekend wordt met totaalgehalten, zoals gebruikelijk in de dagelijkse bodempraktijk, wordt de uitspoeling naar het grondwater overschat, omdat een belangrijk deel van de te beoordelen stoffen irreversibel in de bodem gebonden is. De bodemmatrix bestaat uit een complex mengsel van (onzuivere) mineralen; in dit mengsel is bijna elk element uit het periodiek systeem vertegenwoordigd. Naast de vaste fase van mineralen is er ook de vloeibare fase waarin de elementen in opgeloste vorm (of opgeloste complexen) voor kunnen komen. De vloeibare fase is verantwoordelijk voor het transport van de elementen door de bodem en naar het grondwater.

De mate van oplossen en complexatie van elementen is afhankelijk van de reactiviteit. Elementen die opgesloten zijn in slecht oplosbare minerale matrices (zoals bijvoorbeeld zirkoon en bariet), zijn niet reactief en zullen ook niet oplossen. Elementen die in of aan een meer reactief mineraal zijn gebonden, zoals metaal(hydr)oxiden en -sulfiden, kunnen wel oplossen en uitspoelen.

Het met 0,43 M HNO₃ extraheerbaar metaalgehalte lijkt een goede maat voor het chemisch reactieve metaalgehalte (zie onder andere Dijkstra et al., 2004). In de verkennende studie (Dirven-van Breemen et al., 2007) zijn empirische relaties gebruikt voor de omrekening van het totaalgehalte naar het reactieve gehalte. Deze relaties zijn echter afgeleid van een aantal monsters voor een beperkte set metalen. De ontwikkeling van dergelijke relaties voor een landsdekkende set bodemtypen voor de complete set anorganische verbindingen uit de stoffenlijst is daarom noodzakelijk. Gebruikmakend van de meest recente informatie is het mogelijk om onderscheid te maken tussen natuurlijke achtergrondconcentraties en antropogeen aangerijkte concentraties. Uit onderzoek blijkt dat antropogeen aangerijkte concentraties voor een veel groter deel reactief zijn dan de achtergrondconcentraties. Validatie van beide methoden door analyses aan bodemmonsters uit het bodemmonsterarchief van Alterra en TNO vormt daarom onderdeel van het project.

Aangenomen wordt dat de natuurlijke mineralogie, verantwoordelijk voor de natuurlijke achtergrondconcentratie, relatief weinig reactief is. De antropogene toevoeging van elementen aan de bodem wordt grotendeels reactief verondersteld. Bijvoorbeeld, lood afkomstig uit atmosferische depositie zal zich door middel van adsorptie hechten aan de bodemmineralen, terwijl natuurlijk lood zich in de minerale matrix bevindt. Het antropogene lood zal daarom eerder beschikbaar zijn voor chemische reacties (of complexatie) dan het natuurlijk lood. Hieruit volgt dat aangenomen kan worden

dat de antropogene toevoeging grotendeels de mate van reactiviteit bepaalt van de bodem. Voor elementen zoals lood, koper, cadmium en zink zijn in bestaande datasets en de literatuur nog geen redenen gevonden om aan te nemen dat deze redenering onjuist is. Deze benadering is relatief simpel ten opzichte van de werkelijkheid, maar lijkt een goed uitgangspunt voor een voorlopige bronterm.

Voor een bodem met concentraties op het niveau van de maximale waarde (zie Bijlage 6) is het mogelijk om met behulp van bovenstaande redenering de reactiviteit te berekenen. Om de reactieve fractie te berekenen wordt de natuurlijke achtergrondconcentratie afgetrokken van de maximale waarde. De natuurlijke achtergrondconcentratie is af te leiden uit het geochemische baselinemodel waarin onder andere de natuurlijke achtergrondconcentratie wordt uitgedrukt als een functie van het lutumgehalte. Dit model wordt ontwikkeld door het RIVM in het project 'Achtergrondwaarden en bodemtypecorrectie' en ziet er als volgt uit:

$$(1) C_{\text{aanrijking}} = C_{\text{MW}} - (aL + b)$$

In bovenstaande vergelijking wordt de aangerijkte concentratie $C_{\text{aanrijking}}$ (mg/kg) berekend als de maximale waarde C_{MW} min de natuurlijke concentratie volgens het natuurlijk achtergrondwaardenmodel. Deze natuurlijke achtergrondconcentratie wordt door dit model geschat op basis van het lutumgehalte (L) in procenten. De variabelen a en b zijn respectievelijk de richtingscoëfficiënt en de intercept. Deze regressiecoëfficiënten zijn opgenomen in Tabel B 1.1. Het model is voor dit doel enigszins vereenvoudigd; de volledige beschrijving van het model is te vinden in Spijker et al. (2008).

Tabel B1.1 Regressiecoëfficiënten gebruikt voor de schatting van de definitieve bronterm

Element	Intercept (b)	Richtingscoëfficiënt (a)
arseen	4,09	0,27
barium	61,5	3,7
cadmium	-0,0311	0,0041
chrom	29,1	0,18
koper	3,69	0,25
molybdeen	0,0601	0,0076
nikkel	8,11	0,85
lood	4,71	0,53
antimoon	0,161	0,0047
tin	0,676	0,041
vanadium	10,1	2,1
zink	30,9	1,6

Bovenstaand baselinemodel is afgeleid uit de relatie tussen aluminiumsilicaten (gemeten als Al_2O_3), lutum en de sporenelementen. De regressie is gebaseerd op deze relaties voor alle bodemtypen tezamen en is daarom toegepast op zowel de zand-, veen- en kleigrond (er zijn ook per bodemtype afzonderlijke regressies). Het model is nog niet volledig uitgewerkt en bevat nog wel enkele tekortkomingen – zie Spijker et al. (2008). Eén van deze artefacten van de huidige methode voor het afleiden van de baselines is de mogelijkheid dat een negatieve achtergrondconcentratie wordt berekend. In dat geval wordt een standaardwaarde gebruikt. Gezien het feit dat de bronterm achteraf gecontroleerd wordt op basis van metingen vonden we het verantwoord om toch het model toe te passen.

Voor de maximale waarden zijn de waarden gekozen uit het Besluit Bodemkwaliteit behorende bij de bodemgebruikstypen wonen met tuin, landbouw/natuur en industrie. Als bodemprofielen zijn de profielen gekozen die ook gebruikt zijn voor de afleiding van de kritische emissies uit bouwstoffen, namelijk een gemiddelde zand-, veen- en kleigrond uit de STONE-database. Voor de berekening van de natuurlijke achtergrondwaarden zijn uit de voorlopige resultaten van het achtergrondwaardeproject de baselines gekozen op basis van het lutumgehalte. Voor het omrekenen van de maximale waarde voor standaardbodem is gebruikgemaakt van de bodemtypecorrectie uit de Circulaire streef- en interventiewaarden (2000).

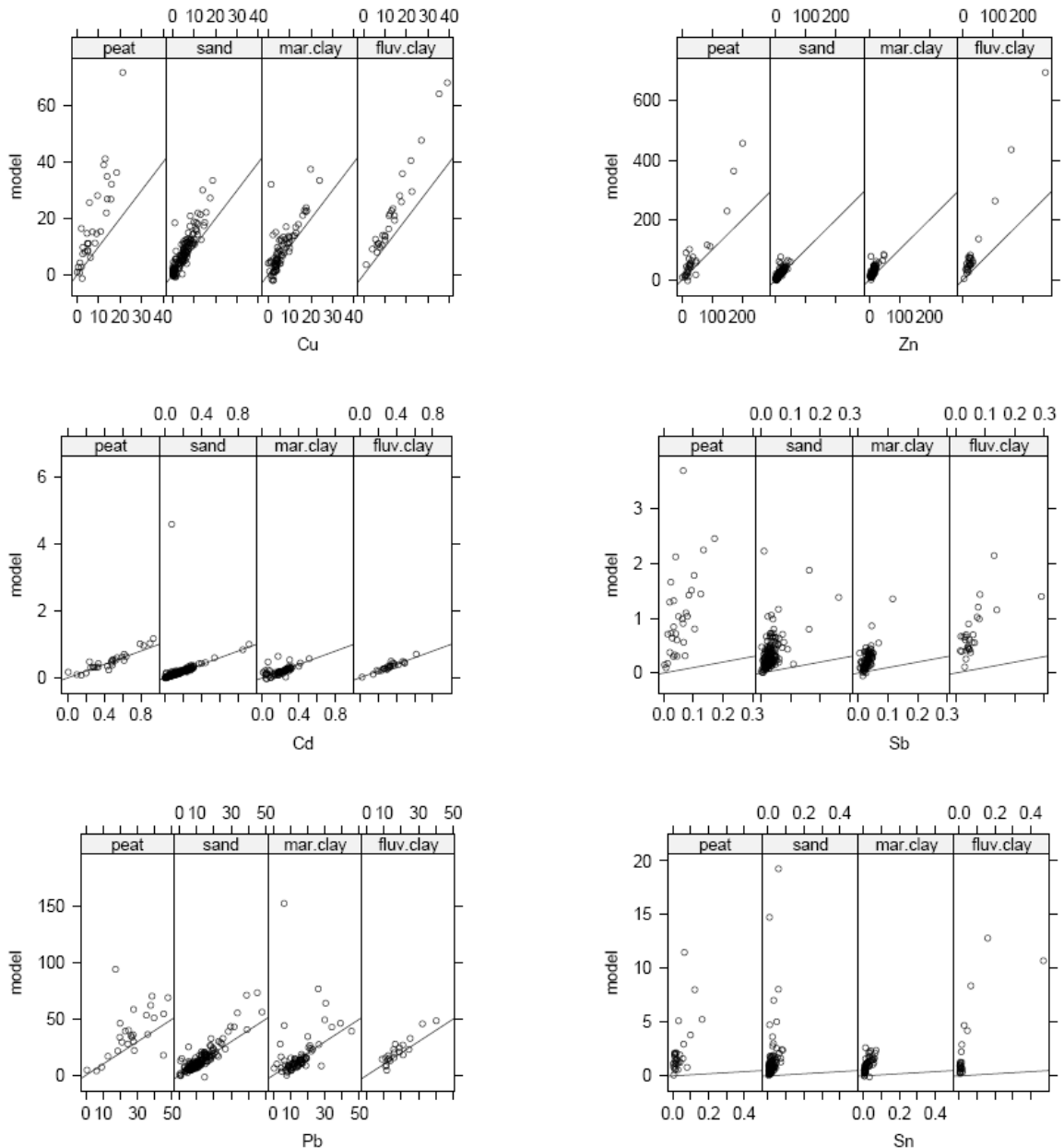
De drie bodemprofielen omvatten een diepteprofiel van maaiveld tot 2 m diep. Voor de bovenste 0,5 m is de bodemtype-afhankelijke maximale waarde berekend gebruikmakend van het ongewogen gemiddelde van de lutum- en organisch stofgehalten van de eerste 6 lagen uit het profiel. Dit is een niet zo nauwkeurige maar pragmatische aanpak, die voor het vaststellen van een voorlopige bronterm volstaat.

Voor alle lagen uit het profiel is vervolgens een natuurlijke achtergrondconcentratie berekend met behulp van eerder genoemd geochemisch baselinemodel. Hiervoor is het lutumgehalte van iedere laag afzonderlijk gebruikt. Voor de eerste 6 lagen (0-0,5 m) is de reactiviteit berekend door de geschatte natuurlijke achtergrondconcentratie af te trekken van de berekende maximale waarde. Bij het ontbreken van een baseline of in geval van een berekende negatieve natuurlijke achtergrondconcentratie is gekozen voor een standaardwaarde. Deze standaardwaarde komt grofweg overeen met een gemiddelde gemeten concentratie voor het bodemtype in Nederland.

Voor de diepere lagen (0,5-2 m) is voor de eerste berekeningen de reactiviteit geschat door 10 % van de natuurlijke achtergrond als reactief te veronderstellen. Naar aanleiding van de gemeten reactiviteit is deze aanname tijdens het onderzoek herzien. Voor de definitieve berekening is aangenomen dat de natuurlijke achtergrond niet bijdraagt aan de MTT.

B1.2 Resultaten

In Figuur B1.1 zijn de resultaten gegeven van de vergelijking tussen de gemodelleerde bronterm en de gemeten reactiviteit. De aanname bij de gemodelleerde bronterm was dat de toevoeging bovenop de natuurlijke achtergrond grotendeels de reactiviteit van de bodem bepaalt. Figuur B1.1 bevestigt deze aanname voor koper, zink, cadmium en lood.



Figuur B1.1 Vergelijking tussen gemeten reactieve concentraties (0,43M extractie) en gemodelleerde aanrijking. De data zijn opgedeeld in vier bodemtypensoorten. De lijn in de figuren geeft de $y=x$ -waarden weer.

Uit recent onderzoek naar natuurlijke achtergrondwaarden is bekend geworden dat de elementen cadmium, lood, tin, zink, koper en antimoon verhoogde concentraties hebben ten opzichte van de natuurlijke achtergrond. Deze verhoging wordt 'aanrijking' genoemd (Spijker et al., 2008) Deze concentraties zijn veroorzaakt door niet-natuurlijke processen. In Figuur B1.1 is te zien dat er voor deze elementen een verband (correlatie) bestaat tussen de gemeten reactiviteit en de gemodelleerde aanrijking. Bij de overige elementen, die niet aangerijkt zijn, bestaat een dergelijk verband niet.

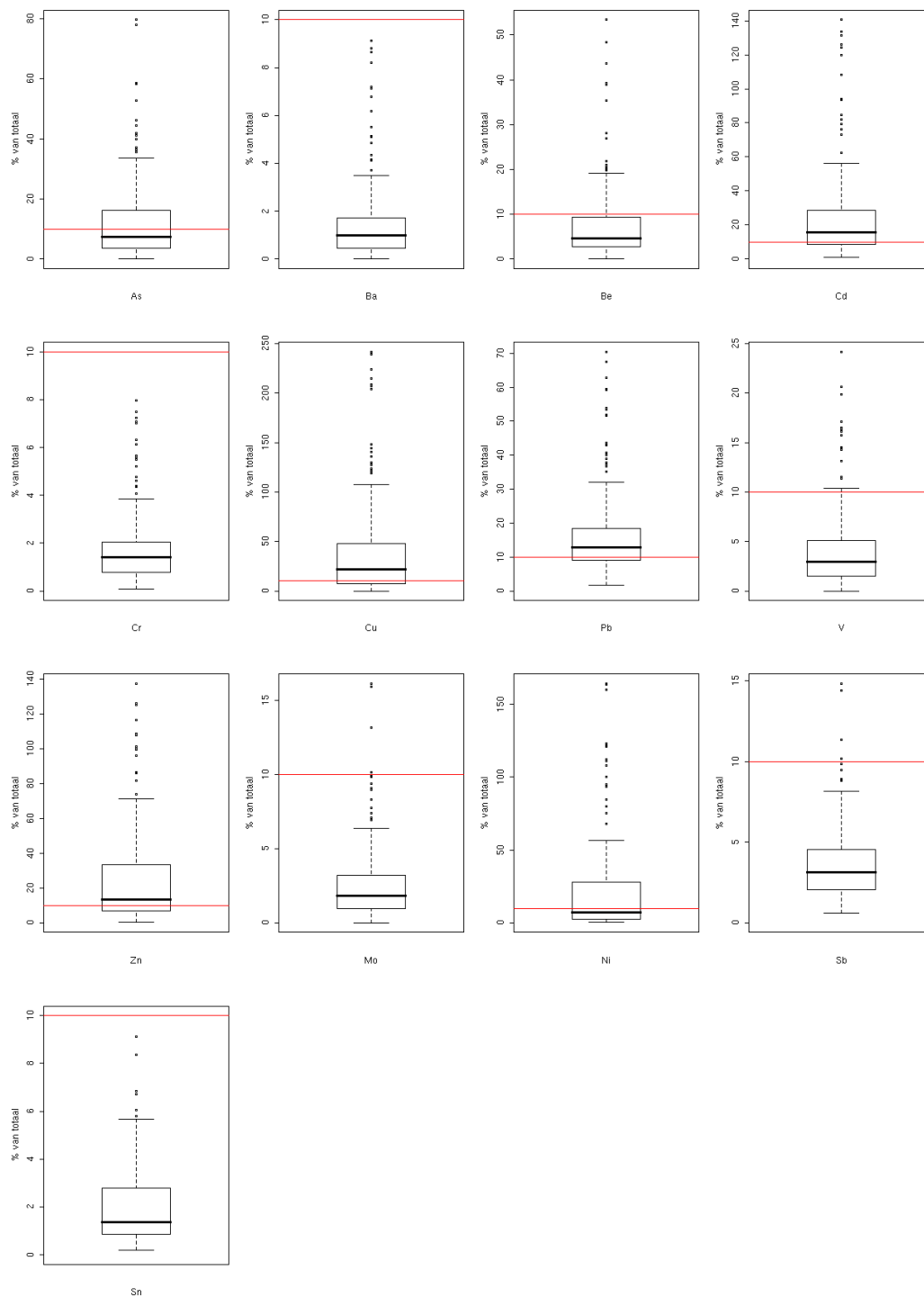
Het aangetoonde verband betekent dat er een relatie is tussen aanrijking en reactiviteit op het niveau van landelijke achtergrondwaarden. De hier getoonde verbanden worden bevestigd door de metingen uitgevoerd bij Alterra, die ook gegevens van vervuilde locaties bevatten. Die metingen zijn eerst gecorrigeerd omdat zij niet zijn gebaseerd op totaalconcentraties maar op koningswaterextracties (resultaten niet weergegeven).

Uit het verband tussen reactiviteit en aanrijking blijkt dat er voor cadmium en lood een duidelijk een-op-eenrelatie aanwezig is (de punten lopen langs de 1:1-lijn). Dit bevestigt dat de aanname met betrekking tot de bronterm voor cadmium en lood juist is. Voor zink en koper geeft de gemodelleerde aanrijking een lichte overschatting van de reactiviteit. Dit heeft enerzijds te maken met de onzekerheden van het gebruikte model en anderzijds is dit mogelijk gerelateerd aan de reactiviteit van de natuurlijke achtergrond.

Voor antimoon en tin wordt de reactiviteit met meer dan een factor 10 overschat. Wat opvalt bij deze elementen is dat de gemeten reactieve concentratie zeer laag is. Beide elementen hebben, naast algemene sorptie aan de bodemmatrix, een voorkeur voor binding aan organisch stof of precipitatie met sulfiden. Zowel sulfides en sorptiecomplexen zoals organisch stof worden aangevallen door het 0,43 M HNO₃-extract. De gemeten reactieve concentraties zijn echter veel lager dan verwacht. Dit betekent dat antropogeen toegevoegd tin en antimoon worden vastgelegd in een nog onbekende fase welke niet oplost in een 0,43 M HNO₃-extract. Echter, het is ook mogelijk dat hier sprake is van artefacten tijdens de chemische analyse. Het kan zijn dat er tijdens de analyse neerslagen ontstaan van deze elementen of dat er vervluchtiging optreedt. Voor het eerste geval, vastlegging in een onbekende fase, zijn geen aanwijzingen gevonden in de literatuur; voor het tweede zijn deze aanwijzingen er wel (Hosick et al., 2002).

Geconcludeerd wordt dat de aanname dat aanrijking een goede schatter is voor de uitloogbaarheid van de grond klopt voor koper, lood, zink en cadmium. De meetgegevens uit zowel het laboratorium van TNO als dat van Alterra tonen dit aan. Voor tin en antimoon lijkt de aanrijking een grove overschatting te geven van de reactiviteit; er zijn echter aanwijzingen dat de meting van de reactiviteit voor deze elementen artefacten kan vertonen waardoor deze aanname niet getoetst kan worden. In deze fase van het onderzoek is er geen aanleiding voor herziening van de gekozen wijze om de bronterm te schatten.

Voor de ondergrond is voor de eerste berekeningen aangenomen dat 10 % van de concentraties reactief is. In Figuur B1.2 is door middel van *box-and-whisker* plots aangegeven hoe deze aanname zich verhoudt tot de gemeten concentraties. Voor chroom, vanadium, antimoon, barium, molybdeen, tin, thallium blijkt de 10 % een overschatting van een factor 2 tot 5 te zijn. Voor cadmium, lood, nikkel, zink, seleen, arseen is 10 % een reële waarde.



Figuur B1.2 *Box-and-whisker*plots van het percentage reactieve gehalte ten opzichte van het totaalgehalte voor alle elementen in de ondergrond; de rode horizontale lijn geeft het niveau aan van 10 %

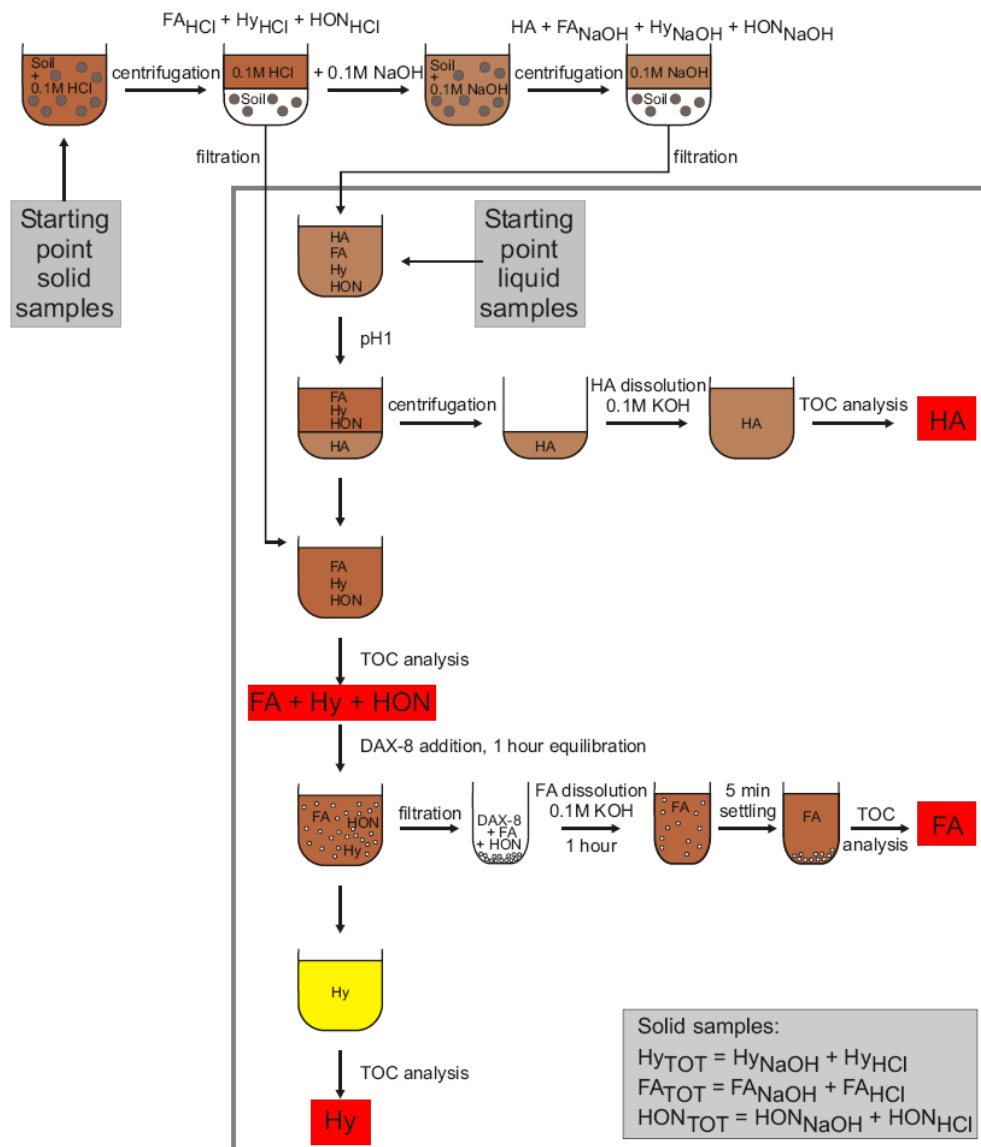
Bijlage 2 Bepaling organischestoffractie

Organische stof vormt naast de pH een van de belangrijkste bodemeigenschappen die bepalend zijn voor de verspreiding van stoffen in de bodem. Het gaat daarbij zowel om organische stof in de vaste bodemmatrix als om opgeloste organische stof (DOC) in de bodemoplossing. Beide hebben het vermogen om met name metalen sterk te binden, waarbij binding aan de vaste organische stof de verspreiding beperkt, terwijl binding aan DOC deze juist kan vergroten. Het is dus vooral van belang om de verhouding tussen de vaste en opgeloste organische stof in de bodem te kennen. Niet alle organische stof in de bodem is echter even reactief met betrekking tot de binding van metalen; het aandeel humuszuur (HA) en fulvozuur (FA) speelt hierbij de belangrijkste rol. Het zogenaamde NICA model dat in ORCHESTRA wordt gebruikt voor de binding van metalen aan organische stof gaat expliciet uit van de HA- en FA-fracties en omvat een (kwalitatief goede) set met generieke bindingsparameters voor een groot aantal stoffen. Om hiermee te kunnen rekenen moeten metingen beschikbaar zijn, of aannamen worden gedaan, met betrekking tot de concentraties HA en/of FA in de vaste bodem en bodemoplossing.

Het totale organischestofgehalte van bodemtypen wordt doorgaans standaard gemeten, maar DOC-gegevens zijn aanzienlijk minder frequent beschikbaar. Het reactieve aandeel humus- en fulvozuren wordt zelden gemeten, vooral omdat de methodiek daarvoor tot voor kort zeer bewerkelijk en kostbaar was. Vanwege het belang van representatieve schattingen van deze reactieve organischestoffracties voor de modellering van het reactief transport van stoffen in de bodem, zoals ook gebleken uit gevoeligheidsberekeningen in het kader van het Bouwstoffenproject, zijn deze fracties gemeten in een aantal grondmonsters uit een zand-, klei- en veenprofiel.

B 2.1 Methode

In negen grondmonsters uit een zand- (Haren), klei- (Wageningen) en veenprofiel (Zegveld) is de samenstelling bepaald van de organische stof in de vaste fase en van de opgeloste organische stof of DOC (schudtest bij L/S = 10 l/kg) met zowel gedemineraliseerd water als 10^{-3} M CaCl_2). Hiervoor is een recentelijk bij ECN ontwikkelde snellebatchprocedure gebruikt (Van Zomeren en Comans, 2007). Met deze methode wordt het gehalte humus- en fulvozuur, alsmede een neutrale hydrofobe fractie (HON) en de meer hydrofiele (Hy) restfractie van organisch koolstof bepaald in waterige oplossingen en vaste stoffen. De procedure is afgeleid van de procedure van de International Humic Substances Society (IHSS) om humus- en fulvozuur uit bodem (Swift, 1996) en water (Thurman en Malcolm, 1981) te extraheren en te zuiveren en is gebaseerd op het oplosgedrag van humuszuur (vlokt uit bij $\text{pH} < 1$) en de adsorptie van fulvozuren aan een polymere hars (DAX-8). Voor de bepaling van reactief organisch koolstof in de bodemmatrix is vooraf een sequentiële extractie gebruikt van 0,1 M HCl gevolgd door 0,1 M NaOH, conform de voorgeschreven procedure van de IHSS (zie Swift, 1996). In de HCl- en NaOH-oplossingen zijn vervolgens met de bovengenoemde procedure de hoeveelheden HA, FA, Hy en HON bepaald. Figuur B2.1 toont een flowschema van de gevolgde methodiek.



Figuur B2.1 Grafische weergave van de gebruikte methodiek voor organische stof; fractionering van opgeloste en vaste organische stof (Bron: Van Zomeren en Comans, 2007)

B 2.2 Resultaten

Tabel B.2.1 en B.2.2 tonen de concentraties van humuszuren (HA), fulvozuren (FA), hydrofiele zuren (Hy) en hydrofobe neutrale organische verbindingen (HON) in respectievelijk de bodemoplossing en de vaste bodem. Gemiddeld over alle metingen (Tabel B2.1) omvat het aandeel HA 10 ± 9 %, FA 18 ± 13 %, Hy 53 ± 18 % en HON 19 ± 15 % van de totale DOC-concentratie. De hydrofiele zuren spelen in vergelijking tot HA en FA slechts een beperkte rol bij de binding van metalen. Van HON is nog relatief weinig bekend, maar naar de huidige inzichten kunnen deze waarschijnlijk het beste worden geschaard bij de fulvozuren. Gemiddeld genomen is dan ongeveer de helft van de DOC als reactief te beschouwen, waarbij in de modellering ongeveer 10 % als HA en 40 % als FA zou moeten worden aangenomen. Bij de modellering van emissies uit bouwstoffen is 100 % van de DOC als reactief en als humuszuur beschouwd; deze aanname is ook gebruik bij de berekeningen ten behoeve van de gevoeligheidsanalyse.

Gemiddeld over alle metingen (Tabel B2.2) is de relatieve samenstelling van de vaste organische stof als volgt: HA 17 ± 16 %, FA $2,1 \pm 2,4$ %, Hy $4,5 \pm 2,0$ % en HON $3,6 \pm 2,9$ %. Van de totale hoeveelheid organische stof zoals bepaald op basis van het gloeiverlies is dus ongeveer 23 % reactief, waarbij in de modellering ongeveer 17 % als HA en 5 % als FA zou moeten worden aangenomen. Bij de modellering van emissies uit bouwstoffen is 50 % van het totale organischestofgehalte als reactief en als humuszuur beschouwd.

Het is ten slotte van belang om op te merken dat zowel de absolute gehalten aan vaste en opgeloste organische stof, als het relatieve aandeel humus- en fulvozuren, een grote variatie vertonen tussen de drie bodemtypen⁸. Het is daarom van belang om aanvullende meetgegevens te verzamelen op basis waarvan meer representatieve waarden kunnen worden afgeleid voor deze drie belangrijke Nederlandse bodemtypen.

⁸ Voor de vaste organische stof varieert de relatieve samenstelling tussen HA = 3-37%, FA = 0,5-3,7%; Hy = 2,5-6% en HON = 1,3-5,7%, voor de opgeloste organische stof tussen HA = 3-13%, FA = 6-32%; Hy = 40-65% en HON = 3-27%. Opvallend is het zeer lage percentage reactieve vaste organische stof in de kleigrond (Wageningen): 5,5% HA + FA (+ HON).

Tabel B2.1 Fractionering van opgeloste organische stof

Bodem, diepte, extractiemiddel	HA	FA	Hy	HON	DOC	Massabalans
	(mg C/L)	(mg C/L)	(mg C/L)	(mg C/L)	(mg C/L)	(%)
Extractie met CaCl₂						
Haren 0-30 cm CaCl ₂	10,31	6,36	37,93	20,91	75,51	82,3
Haren 30-60 cm CaCl ₂	3,44	26,86	62,78	20,98	114,07	104,8
Haren 60-90 cm CaCl ₂	0,00	0,46	5,25	7,51	13,22	89,6
Haren 90-120 cm CaCl ₂	2,06	3,13	6,60	6,00	17,80	120,4
Wageningen 0-40 cm CaCl ₂	0,48	4,38	12,60	6,74	24,20	91,8
Wageningen 40-80 cm CaCl ₂	3,48	0,00	6,71	4,21	14,41	127,3
Wageningen 80-120 cm CaCl ₂	3,06	0,00	18,48	0,00	21,53	201,8
Zegveld 0-15 cm CaCl ₂	26,38	292,51	494,98	21,58	835,46	96,6
Zegveld 10-40 cm CaCl ₂	16,59	195,26	366,59	5,86	584,30	96,9
Extractie met H₂O						
Haren 0-30 cm H ₂ O	11,76	23,11	41,72	24,38	100,96	94,4
Haren 30-60 cm H ₂ O	8,58	42,69	75,69	36,66	163,62	95,3
Haren 60-90 cm H ₂ O	15,67	27,06	17,59	12,57	72,89	84,1
Haren 90-120 cm H ₂ O	21,61	14,41	14,24	11,98	62,24	84,0
Wageningen 0-40 cm H ₂ O	1,36	4,48	14,91	5,03	25,77	90,2
Wageningen 40-80 cm H ₂ O	1,40	0,00	7,92	5,33	14,65	107,0
Wageningen 80-120 cm H ₂ O	0,88	0,00	20,34	0,00	21,22	208,3
Zegveld 0-15 cm H ₂ O	19,00	378,76	715,18	103,31	1216,25	104,1
Zegveld 10-40 cm H ₂ O	45,98	212,27	520,27	0,00	778,52	104,8

HA= Humuszuur

FA=Fulvozuur

Hy= Hydrofiele restfractie

HON= Neutrale hydrofobe fractie

DOC= Opgeloste organische stof = HA+FA+Hy+HON

Massabalans= som van opgeloste organischestoffracties/totaal organisch koolstof in opgeloste fase

Tabel B2.2 Fractionering van organische stof in de vaste fase; concentraties mg/kg zijn per droge massa

Bodem, diepte,	HA	FA	Hy	HON	TOC	LOI ^a
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
Haren 0-30 cm	3441,25	450,48	1756,88	1184,56	6890,12	3
Haren 30-60 cm	6322,53	595,40	2801,85	1896,61	11675,95	4,45
Haren 60-90 cm	32,76	272,31	315,47	459,26	1108,05	0,49
Haren 90-120 cm	32,49	147,61	136,70	123,14	480,88	0,23
Wageningen 0-40 cm	1036,66	276,20	1487,82	464,12	3305,00	4,33
Wageningen 40-80 cm	385,29	155,95	594,51	849,16	2012,18	3,91
Wageningen 80-120 cm	53077,68	2218,88	17387,05	7855,20	80607,46*	2,38*
Zegveld 0-15 cm	121715,52	1832,36	10687,92	2350,68	136676,93	35,62
Zegveld 10-40 cm	3441,25	450,48	1756,88	1184,56	6890,12	55,69

^aLOI: Loss On Ignition, gloeiverlies

Bijlage 3 Gevoeligheidsanalyse

B 3.1 Inleiding

In de eindfase van het project ‘Kritische emissiewaarden voor steenachtige bouwmaterialen’ (Verschoor et al., 2006) is begonnen met een gevoeligheidsanalyse van de in ORCHESTRA geïmplementeerde modellen voor de invloed van pH en opgelost organische stof in de bodem op de kritische emissiewaarde. De resultaten daarvan konden niet meer in dat rapport worden meegenomen (Verschoor et al., 2006). Voor de matig mobiele stoffen (barium, cadmium, kobalt en zink) bleek dat pH en DOC een duidelijke invloed hadden op de mate van uitloging. Het onderzoek toonde ook het belang aan van een gevoeligheidsanalyse. De volledige resultaten van de gevoeligheidsanalyse van het bouwstoffenscenario zijn opgenomen in Tabel B3.1. Naar aanleiding van dat onderzoek is ook in dit onderzoek een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd.

Tabel B3.1 Emissiewaarden volgens de risicobenadering (MTT) (mg/kg bij L/S = 10) voor niet-vormgegeven bouwstoffen met een open toepassing van 0,5 m hoogte, op basis van ORCHESTRA-berekeningen (kolom 2). De laatste vier kolommen tonen emissiewaarden die zijn afgeleid voor de zandgrond, waarbij de pH door het hele bodemprofiel met een halve eenheid is verlaagd of verhoogd of waarbij de opgeloste organische stof (DOC) met een factor 2 is verlaagd of verhoogd.

Stof	EL/S=10 (mg/kg)	Kritische grondsoort	EL/S=10 (mg/kg)	EL/S=10 (mg/kg)	EL/S=10 (mg/kg)	EL/S=10 (mg/kg)
			zand, pH-0,5	zand, pH+0,5	zand, DOC/2	zand, DOC*2
antimoon	0,03	veen	~	~	~	~
arseen	0,45	zand+klei&	0,45	0,45	0,45	0,45
barium	1,6	zand	0,36	37	1,23	1,81
cadmium	0,28	zand	0,028	0,73	0,03	1,36
chromium	0,63	zand+klei&	0,63	0,63	0,81	0,59
kobalt	0,54	zand	0,065	3,2	0,15	1,02
koper	3,4	zand	3,4	3,4	0,13	5,4
kwik	0,79	zand	0,79	0,79	0,03	2,44
lood	77	zand+klei&	77	77	77	77
molybdeen	64	zand+klei&	63	63	63	63
nikkel	0,44	zand+klei&	0,18	0,44	0,17	0,42
seleen	0,15	zand+klei&	0,15	0,15	0,15	0,15
tin	39	zand+klei&	39	39	2,43	37
vanadium	0,76	zand+klei&	0,77	0,76	0,76	0,76
zink	5,5	zand	0,60	15	0,65	21

& Voor deze stoffen waarbij de MTT-bodem maatgevend is, zijn de emissiewaarden gebaseerd op de zand- en kleigrond, die een vergelijkbare dichtheid hebben. Vanwege de sterk afwijkende (lage) dichtheid van de veengrond zijn de kritische emissiewaarden voor deze stoffen niet gebaseerd op deze grondsoort. Zou dat wel zijn gedaan, dan zouden deze emissiewaarden ongeveer een factor 2 lager uitkomen.

~ Deze stoffen, waarvoor andere grondsoorten dan de zandgrond kritisch waren in de oorspronkelijke berekeningen (kolom 2) zijn op deze waarden ingevoerd en verder niet geïtereerd.

Op basis van bovengenoemde resultaten is besloten om de gevoeligheid van met ORCHESTA berekende grondwaterconcentraties voor bodemeigenschappen uitgebreider te onderzoeken voor de uitloging van maximale waarden. Hiervoor zijn meer parameters gekozen die gevarieerd zijn.

B 3.2 Modelling van scenario's

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd door een aantal scenario's vast te stellen en deze scenario's door te rekenen. Door het beperkte aantal scenario's, maximaal 1000, ontstaat er voldoende inzicht in de mogelijk variatie die kan optreden door variatie in invoerparameters terwijl de berekeningen binnen een redelijke tijd uitgevoerd kunnen worden.

Om de verschillende scenario's samen te stellen zijn invoerparameters vermenigvuldigd met een factor tussen de 0,5 en 1,5. Door voor iedere geselecteerde parameter een factor te kiezen waardoor de waarde iets onder en iets boven de standaardwaarde komt te liggen, ontstaat er een aantal scenario's die de onzekerheden aangeven van deze invoerparameters. De selectie van parameters en de keuze met welke factor zij vermenigvuldigd worden, is gebaseerd op veronderstelde variatie in het veld. De gebruikte factoren zijn hiervoor vergeleken met de bandbreedtes van de parameters in de STONE-database. De factoren kwamen goed overeen met de bandbreedte van het gemiddelde in de STONE-database (data niet weergegeven). Kanttekening bij deze methode van het modelleren van scenario's is dat alle combinaties van parameters in de scenario's worden meegenomen. Niet iedere combinatie hoeft realistisch te zijn. Op basis van de resultaten zoals beschreven in onderliggende rapportage en op basis van landsdekkende gegevens kunnen in fase 2 meer nauwkeurige keuzes gemaakt worden.

B 3.3 Methode

Onderdeel van het bouwstoffenscenario is een schematisatie van de in Bijlage 7 beschreven bodemprofielen. Deze bodemprofielen bevatten gegevens over de bulksamenstelling (organische stof, DOC, ijzeroxiden et cetera) en spore-elementen. Aan deze bodemprofielen wordt een hoeveelheid aan stoffen toegevoegd volgens de berekende bronterm. Van zowel de invoerparameters met betrekking tot de bodemprofielen als die met betrekking tot de bronterm zijn de onzekerheden onderzocht.

De geselecteerde parameters voor de gevoeligheidsanalyse zijn voornamelijk gerelateerd aan het bodemtype. Het gaat daarbij om parameters die representatief zijn voor de chemische bulksamenstelling of waarvan wordt aangenomen dat zij sturend zijn voor transportprocessen. Verwacht werd dat de geselecteerde parameters kritisch zijn ten opzichte van de uitkomsten van het model. De geselecteerde parameters zijn gegeven in Tabel B3.2. De betekenis van de parameters uit Tabel B3.2 is als volgt:

- **profiel:** de keuze van het bodemprofiel is zeer bepalend voor de uitkomsten van het model. Het is bekend dat de meeste stoffen in een zandgrond veel sneller percoleren dan in een kleigrond. Het bodemprofiel bepaalt ook het uitgangspunt voor de overige parameters zoals DOC en pH.
- **pH:** de zuurgraad van de bodem heeft een grote invloed op de uitwisseling van stoffen met de vaste fase en DOC. Kleine verschillen in de pH kunnen al leiden tot grote verschuivingen in de chemische evenwichten. Algemeen wordt aangenomen dat bij een lage pH de meeste metalen mobieler worden in de bodem.
- **DOC:** vooral metaalkationen kunnen zeer sterke complexen vormen met DOC (opgeloste organische stof). Hoge DOC-concentraties kunnen zorgen dat sommige metalen mobieler

worden. Omdat voor de vaste organische stof wordt aangenomen dat deze even sterke complexen vormt met metaalkationen als de opgeloste organische stof (bijvoorbeeld Dijkstra et al., 2004) zal de verhouding opgeloste/vaste organische stof bepalend zijn voor het transport van stoffen in de bodem. Een verhoging van DOC met een factor 1,5 levert bij benadering gelijke uitkomsten op als een verlaging van de vaste organische stof met een factor 1,5. Metingen van de reactieve fracties van de opgeloste en vaste organische stof (zie ook Bijlage 2) moeten uitwijzen of deze aanname terecht is.

- **ijzer- en aluminium(hydr)oxiden:** deze fasen zijn een onderdeel van de vaste fase met een groot reactief oppervlak waaraan kat- en anionen kunnen absorberen.
- **bronterm:** de bronterm is hierboven al besproken; ook voor dit onderdeel van de gevoeligheidsanalyse is de bronterm meegenomen. Hiermee worden onder andere de onzekerheden in de aannames bij de voorlopige bronterm inzichtelijk gemaakt.
- **kleigehalte:** kleimineralen hebben in het algemeen een permanent negatief oppervlak waaraan positief geladen metaalionen kunnen binden. Een hoger kleigehalte zal dan ook zorgen dat deze metalen minder mobiel zijn. De invloed van kleioppervlakken op de binding van metalen is echter klein in vergelijking tot organische stof en ijzer- en aluminium(hydr)oxiden (Dijkstra et al., 2004). Het kleigehalte is tevens een onderdeel van de berekening van de bronterm, dus variatie in het kleigehalte houdt impliciet ook variatie in de bronterm in (zie Bijlage 1).

De variatie van deze parameters is gebaseerd op de verwachte variabiliteit van deze parameters onder natuurlijke omstandigheden binnen eenzelfde bodemprofiel. Iedere afzonderlijke parameter is gevarieerd door het te vermenigvuldigen met een factor. Deze factor is naast de parameters vermeld in Tabel B3.2. De combinatie van parameters en factoren leverden een aantal scenario's op. Voor elk afzonderlijk scenario is het model gedraaid en zijn de uitkomsten opgeslagen.

Tabel B3.2 Parameters en factoren

Parameter	Factor	Betekenis
Profiel	Zand - Veen - Klei	type bodemprofiel
pH	0,9 - 1,0 - 1,1	pH bodem
DOC	0,7 - 1,0 - 1,3	opgelost organische koolstof
Ijzeroxiden	0,7 - 1,0 - 1,3	ijzeroxiden
Bronterm	0,7 - 1,0 - 1,3	concentratie in de bronterm
kleigehalte	0,5 - 1,0 - 1,3	lutumgehalte en onzekerheden in berekening bronterm

In totaal zijn 243 scenario's doorgerekend voor de drie bodemprofielen en de drie maximale waarden voor natuur/landbouw, wonen en industrie over een tijdsduur van 100 jaar. Hierbij zijn alleen de pH, kleigehalte en de DOC gevarieerd. Daarnaast zijn 726 scenario's doorgerekend voor een tijdsduur van 500 jaar voor de maximale waarde voor natuur/landbouw op zandgrond. Hierbij zijn alle parameters gevarieerd. Deze laatste run leverde 29.160.000 waarden op en de totale rekentijd bedroeg circa 6 dagen.

De resultaten van de modelruns zijn beoordeeld op de maximale concentratie die in de looptijd van het model in de eerste meter van het grondwater berekend wordt. Daarnaast is de tijd berekend waarop deze maximale concentratie wordt bereikt.

B 3.4 Resultaten

De resultaten van de gevoeligheidsanalyse zijn opgedeeld naar gevoeligheid voor de bronterm en gevoeligheid voor de gebruikte bodemeigenschappen. Als eindpunten van de gevoeligheidsanalyses is de gemiddelde concentratie in de eerste meter van het grondwater genomen.

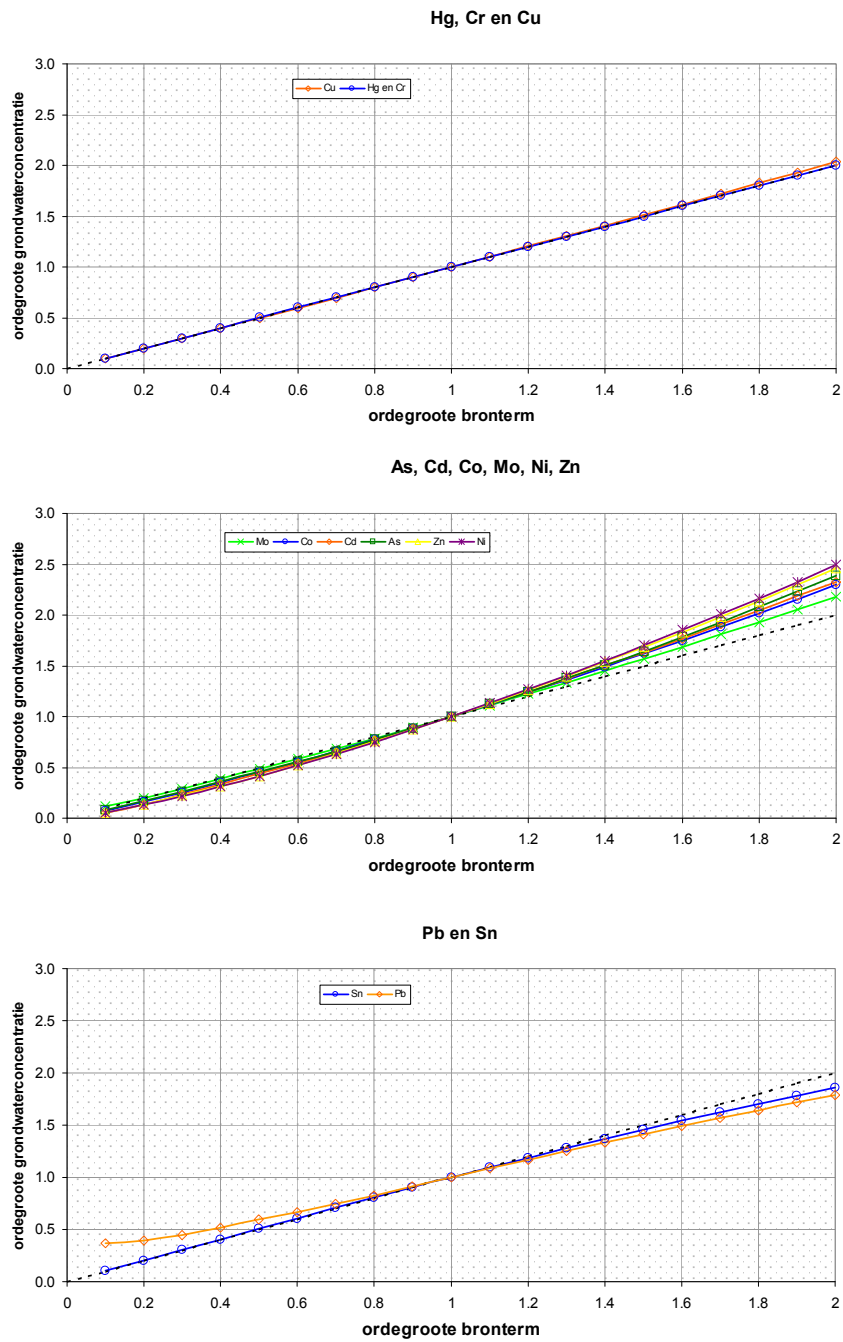
De hier gerapporteerde afhankelijkheden en gevoeligheden hangen af van model- en beleidskeuzes, zoals de gekozen eindpunten (toetsdiepte, tijdperiode, middelen concentraties tussen 1 en 2 m diepte) en de gehanteerde 'maximale waarden'. Gerapporteerde (on)gevoeligheden, bijvoorbeeld met betrekking tot het belang van specifieke parameters voor de mobiliteit van stoffen in de bodem, kunnen daarom niet als algemeen verondersteld worden, maar zijn specifiek voor de huidige opzet van het model, de parameterisering daarvan en de bijbehorende (beleids-)keuzes en eindpunten.

B 3.4.1 Gevoeligheid voor de voorlopige bronterm

De reactieve fractie van metalen in de bodem is geschat volgens de methode beschreven in Bijlage 1. In een gevoeligheidsanalyse is getest in welke mate de grondwaterconcentraties veranderen als de reactieve fracties veranderen. Hiervoor is uitgegaan van de zandgrond en maximale waarde wonen. Voor alle elementen is de bronterm vermenigvuldigd met factoren tussen 0,1 en 2 en de factor waarmee de grondwaterconcentratie meeverandert is aangegeven in Figuur B3.1 en B3.2. In alle figuren is door een stippellijn het lineaire verband tussen reactieve fractie en grondwaterconcentraties aangegeven. De meeste elementen vertonen in de geteste concentratierange een vrijwel lineair verband. Uitzonderingen daarop zijn:

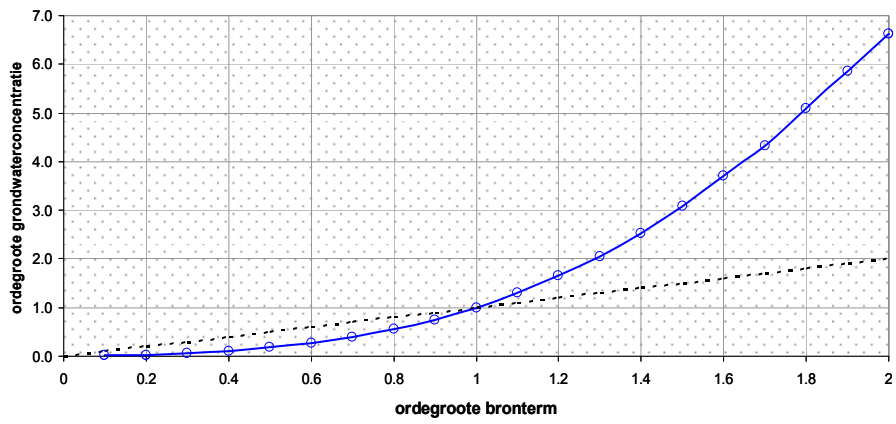
- **vanadium:** er is sprake van een meer dan proportionele toename van de grondwaterconcentraties als de reactieve fractie toeneemt.
- **barium:** de grondwaterconcentraties zijn ongevoelig voor veranderingen in de bronterm.
- **antimoon:** de grondwaterconcentraties veranderen alleen in het lagere concentratiegebied; er lijkt bij hogere concentraties sprake van een oplosbaarheidsbeperkend (sorptie/precipitatie)proces.

Figuur B3.1 geeft aan dat het goed kennen van de bronterm belangrijk is voor een juiste inschatting van de concentraties in het grondwater.

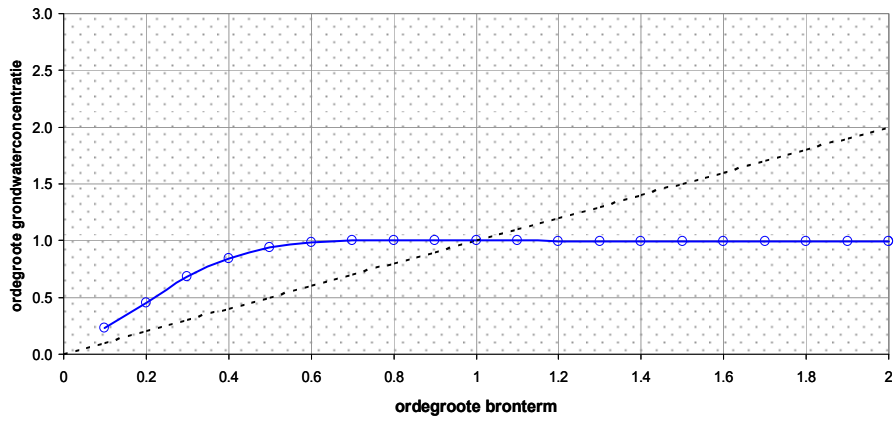


Figuur B3.1 Relatie tussen onzekerheid in de bronterm (MW-wonen) en grondwaterconcentraties na 100 l in zandgrond.

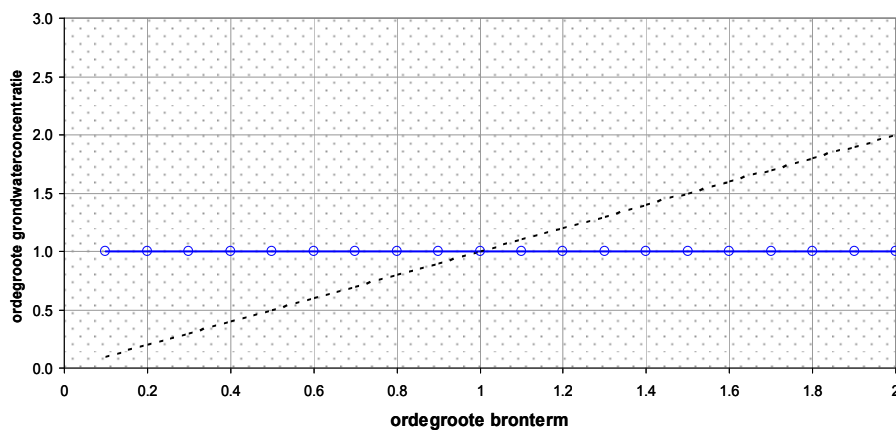
V



Sb



Ba



Figuur B3.2 Relatie tussen onzekerheid in de bronterm (MW-wonen) en grondwaterconcentraties berekend over een tijdsperiode van 100 jaar in zandgrond.

B 3.4.2 Gevoeligheid voor bodemeigenschappen

De gevoeligheid van met ORCHESTA berekende grondwaterconcentraties voor bodemeigenschappen wordt voor de uitloging van maximale waarden uitgebreider onderzocht aan de hand van de 726 scenario's. Uitgangspunt van de uitlogingsberekeningen zoals hier gepresenteerd vormt de voorlopige bronterm op basis van maximale waarden voor de bodemfunctie wonen. Hierbij zijn in de drie grondsoorten zand, veen en klei de concentraties in het grondwater over een periode voor 100 jaar berekend. Deze periode is gelijk aan die van de berekeningen van de kritische emissiewaarden (Verschoor et al., 2006), echter in 100 jaar is de maximale concentratie voor veel stoffen nog niet bereikt.

In Figuur 3.2, (paragraaf 3.2), zijn de resultaten getoond van 27 varianten per grondsoort. Hierbij zijn de pH, de DOC-concentratie en de 3 kleigehalten gevarieerd (zie Tabel B3.2 voor de factoren). Voor elke variant is de bronterm aangepast volgens de bodemtypecorrectie die op de maximale waarden wordt toegepast en het lutumgehalte voor het berekenen van de reactieve fractie.

Wat onmiddellijk opvalt is dat in zandgrond in het algemeen de hoogste grondwaterconcentraties worden berekend en in veen in het algemeen de laagste concentraties. Uitzonderingen vormen arseen en vanadium waarbij de laagste concentraties onder de kleigrond worden berekend en molybdeen waar de hoogste concentraties onder veengrond worden gevonden.

De variatie tussen verschillende grondsoorten leidt tot 3 tot 4 ordegrootten verschil in grondwaterconcentraties. Binnen grondsoorten blijft de variatie overwegend kleiner dan 1 ordegrootte. De gevoeligheidsanalyse is uitgebreid voor een periode van 500 jaar, omdat veel elementen niet binnen 100 jaar hun maximale concentratie hebben bereikt.

Dat de variatie tussen grondsoorten van belang is, blijkt als de resultaten worden vergeleken met MTT-waarden. Als alle berekende concentraties lager zijn dan het MTT dan is de precieze keuze van bodemeigenschappen of het genereren van landsdekkende berekeningen niet van belang. De conclusie dat de MW-wonen binnen 100 jaar *geen* bedreiging vormt voor het grondwater lijkt, bij de aangenomen bronterm en voor de gebruikte modellering, alleen op te gaan voor de elementen arseen en barium.

Voor de overige elementen zijn er in bepaalde grondsoorten wel overschrijdingen te verwachten. Berekeningen met de STONE-database zijn daarvoor aan te bevelen, omdat daarmee ingeschat kan worden waar kwetsbare gebieden liggen en hoeveel areaal die kwetsbare gebieden kunnen beslaan.

Om inzicht te geven in de doorbraakcurven van de 729 scenario's zijn 9 representatieve scenario's opgenomen in Figuur B3.3 tot en met Figuur B3.5. In deze 3 figuren is steeds 1 parameter gevarieerd; voor de overige parameters zijn de standaardwaarde genomen. Afgezien van Figuur B3.3, die de variatie tussen grondsoorten laat zien, zijn alle figuren gebaseerd op de uitloging uit zandgrond. Binnen iedere figuur zijn de x- en y-as van de doorbraakcurven gelijk gehouden zodat de ordegrootte van de verschillen tussen de elementen duidelijk te zien is.

Figuur B3.3 laat de doorbraakcurven zien voor de 3 verschillende bodemprofielen (factor profiel, zie Tabel B3.2). In deze curve is het verloop van de concentratie van de elementen (species) in het grondwater uitgezet tegen de tijd. Wat direct opvalt is dat er tussen de profielen grote verschillen bestaan en dat voor het klei- en veenprofiel over het algemeen geen maxima worden bereikt binnen een periode van 500 jaar. Uitzondering hierop zijn molybdeen en vanadium: door de vorming van anoxyionen vertonen deze elementen een sterk afwijkend gedrag.

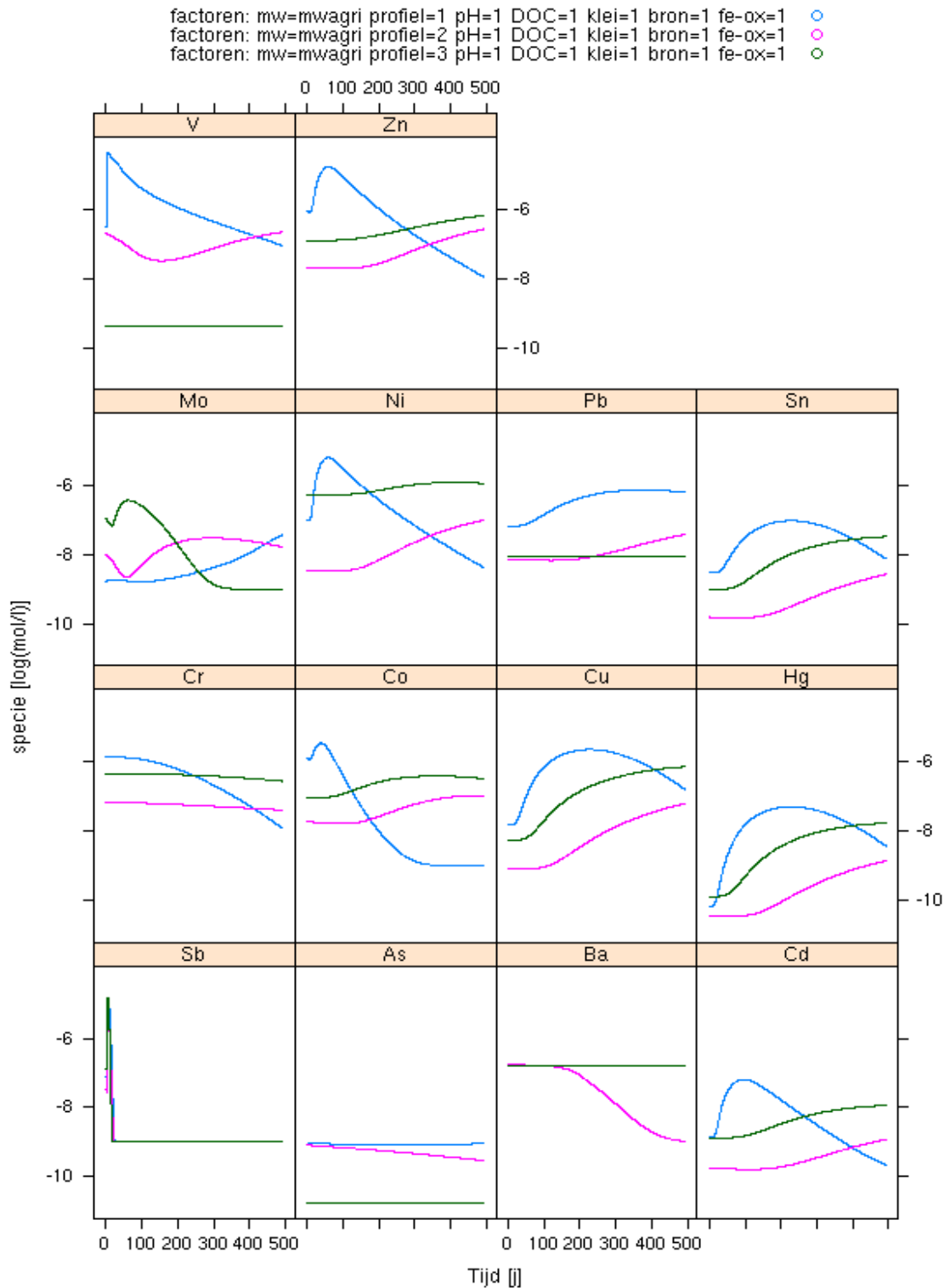
De doorbraakcurven in Figuur B3.4 laten de variatie zien als gevolg van variërend DOC-gehalte (factor DOC, zie Tabel B 3.2). Voor zink, kobalt en nikkel blijft de maximale concentratie in orde grootte gelijk. Voor tin, koper, kwik, lood en chroom is naast een verschil in retardatie ook een verschil in piekhoogte te zien. Cadmium zit ongeveer tussen deze twee groepen in. Deze verschillen zijn toe te schrijven aan verschillen in bindingsaffiniteit met organische stof.

In Figuur B3.5 zijn de doorbraakcurven gegeven waarbij de pH is gevarieerd (factor pH, zie Tabel B 3.2). Nu is duidelijk te zien dat zink, nikkel en kobalt gevoelig zijn en tin, koper, kwik en chroom juist niet. Dit is het omgekeerde van de doorbraakcurven waarbij DOC is gevarieerd. Vanadium vertoont extreme verschillen, die zonder nadere analyse van de berekende speciatie niet is te verklaren

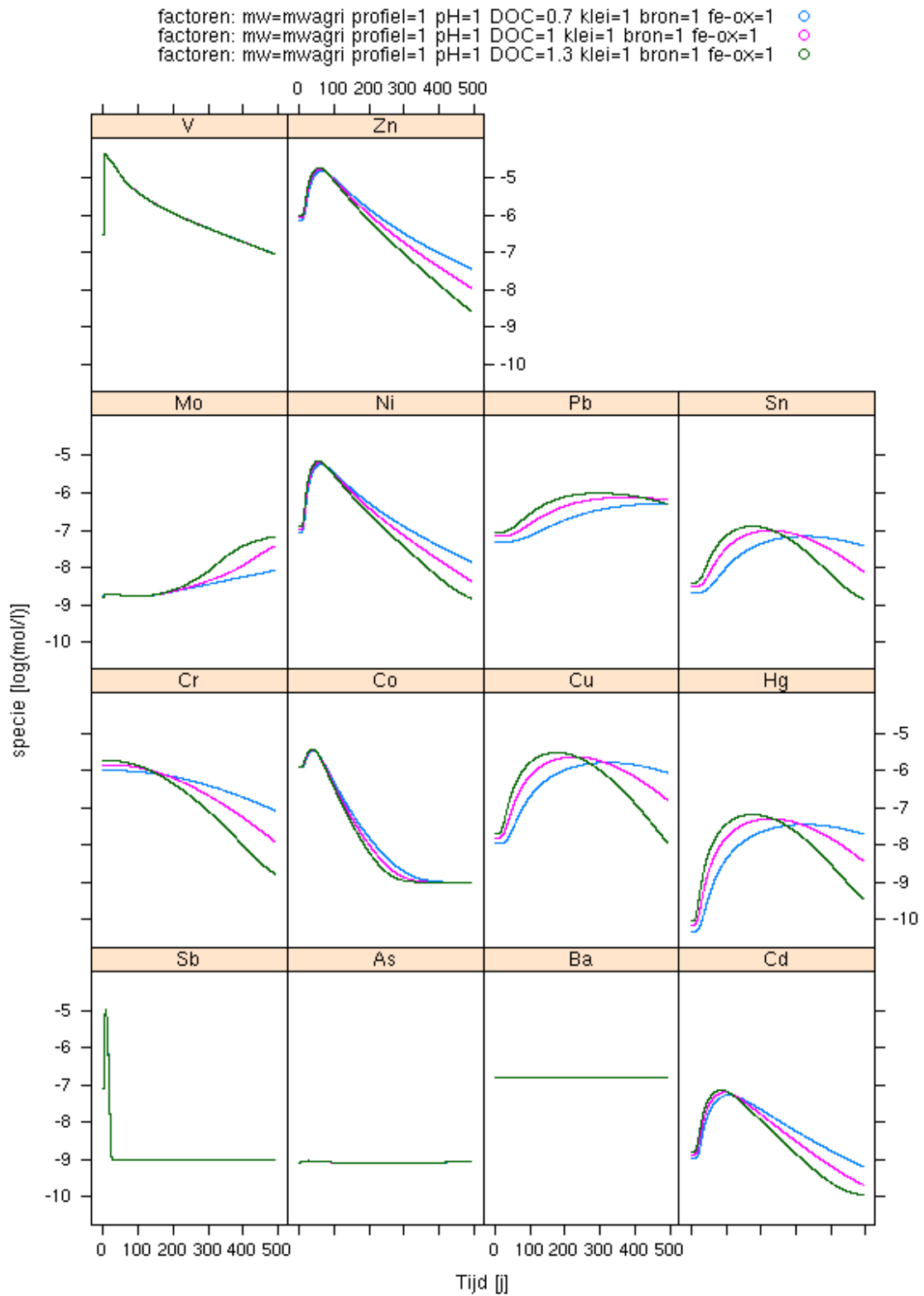
In Figuur B3.3 tot en met Figuur B3.5 is er weinig verschil te zien voor de elementen antimoon, arseen en barium. Antimoon is zeer mobiel onder de gemodelleerde omstandigheden en bereikt in alle gevallen al snel de maximale concentratie in het grondwater. Voor arseen en barium geldt dat zij nauwelijks mobiel zijn onder de gemodelleerde omstandigheden. Voor barium wordt ook geen hoge mobiliteit verwacht onder andere omstandigheden. Van arseen is het bekend dat deze in het bijzijn van P (fosfaat) mobieler wordt. Bij het berekenen van emissienormen voor bouwstoffen is geconstateerd dat het effect van fosfaat op de adsorptie van arseen klein is (zie discussie in Verschoor et al., 2006). Daarnaast kan arseen mobiel worden onder reducerende omstandigheden. Het model gaat uit van licht oxische omstandigheden.

Uit de analyse bleek ook dat er weinig verschillen te zien zijn tussen de verschillende scenario's voor klei en ijzer- en aluminium(hydr)oxide (data niet getoond). Dit betekent echter niet dat deze parameters in zijn algemeenheid niet belangrijk zouden zijn voor adsorptieprocessen; de resultaten van de gevoeligheidsanalyse hangen namelijk sterk af van onder andere de gekozen eindpunten (toetsdiepte, tijdperiode).

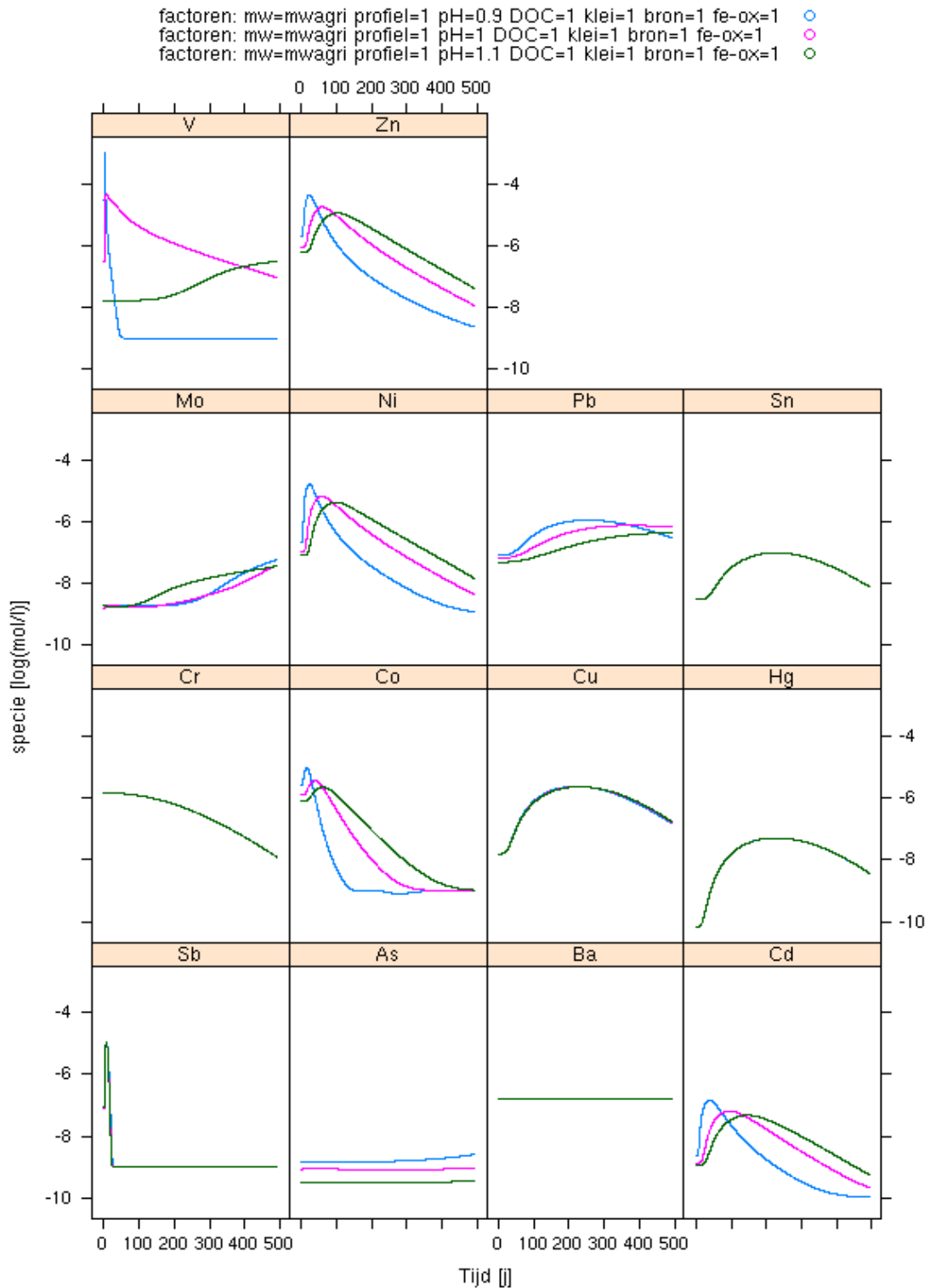
Uit de resultaten kan afgeleid worden dat de variaties tussen bodemtypen voornamelijk worden veroorzaakt door variatie in pH en DOC, eigenschappen die verschillend zijn voor ieder bodemtype. Echter, de gevoeligheidsanalyse is gebaseerd op de gekozen modelopzet en eindpunten. Daarnaast moet in acht worden genomen dat de variatie van de overige parameters, zoals klei en ijzeroxide, tussen bodemtypen vele malen groter is dan de gebruikte factoren. Deze factoren zijn immers vastgesteld als schatting voor de onzekerheden binnen de gekozen profielen.



Figuur B3.3 Invloed van bodemtypen zand, veen en klei op het concentratieverloop in het grondwater. Profiel 1 is zandprofiel, 2 is veenprofiel en 3 is kleiprofiel.



Figuur B3.4 Invloed van DOC (factor DOC) op het concentratieverloop in het grondwater. Bodemprofiel is zandbodem.



Figuur B3.5 Invloed van pH (factor PH) in zand op het concentratieverloop in het grondwater. Bodemprofiel is zandbodem.

B 3.5 Conclusies

De gevoeligheidsanalyse is uitgevoerd met de voorlopige bronterm voor de eerste modelopzet en de bijbehorende model- en beleidsmatige keuzes. De gevoeligheidsanalyse geeft dus alleen de gevoeligheden aan voor het huidige model; zij kunnen niet zomaar algemeen toegepast worden op bijvoorbeeld stofgedrag of mobiliteit van stoffen in de bodem. De eindpunten van de gevoeligheidsanalyse, de concentratie gemiddeld over het bovenste grondwater na 100 jaar, geven een range aan van de ordegrootte van de onzekerheden rond de definitieve berekeningen met de gekozen modelopzet.

De maximale concentratie berekend met de huidige modelopzet overschrijdt voor de meeste stoffen regelmatig de MTR. Antimoon overschrijdt altijd de MTR, arseen en barium overschrijden nooit de MTR. De variatie van de concentraties is 2 tot 4 ordegrootten tussen bodemtypen en circa 1 ordegrootte binnen een bodemtype. Voor alle elementen geldt dat de hoogte van de bronterm grote invloed heeft op de voorspelde uitspoeling. Het nauwkeurig schatten van de bronterm is daarom van groot belang voor de modellering. De elementen zink, nikkel en kobalt zijn gevoelig voor variatie in de pH. Hoe lager de pH hoe eerder deze elementen uitspoelen en hoe hoger de maximale concentratie in het grondwater is. Voor tin, koper, kwik, en chroom is DOC van groot belang. Bij een hogere DOC-concentratie ontstaat ook een hogere concentratie in het grondwater; daarnaast zal deze concentratie eerder worden bereikt.

Bodemparameters zoals ijzeroxide- en kleigehalte zijn in de gekozen modelopzet van minder belang. Hierbij geldt wel dat de variatie tussen bodemtypen (of verschillende bodemprofielen) groter is dan de gekozen variatie voor de gevoeligheidsanalyse.

Op basis van onder andere deze resultaten van deze gevoeligheidsanalyse is het uiteindelijke model aangepast.

Bijlage 4 Validatie geochemische modellering en empirische partitierelaties

B 4.1 Inleiding

Bij de berekening van uitspoeling van contaminanten naar het grondwater worden modellen gebruikt voor de berekening van concentraties in de bodemoplossing. De concentraties in de bodemoplossing worden berekend uit de concentraties uit de vaste fase en bodemeigenschappen. In deze studie is hiervoor gebruikgemaakt van mechanistische modellen zoals geïmplementeerd in ORCHESTRA. Dezelfde modellen zijn ook gebruikt voor het bouwstoffenbesluit (Verschoor et al., 2006). In een eerdere studie waarbij voor een groot aantal combinaties van bodem, landgebruik en hydrologie de uitspoeling naar het grondwater is berekend, is gebruikgemaakt van empirische partitierelaties (Dirven van Breemen et al., 2007). Dergelijke partitierelaties zijn vooral bruikbaar voor berekeningen op regionale en landelijke schaal en voor toepassing in eenvoudigere modellen, zoals bijvoorbeeld in de Risicotoolbox Bodem. Het is van belang te weten hoe de resultaten van beide methoden zich ten opzichte van elkaar verhouden omdat mogelijk uit deze studie vereenvoudigde concepten afgeleid worden bijvoorbeeld voor de ontwikkeling van een grondwatermodule voor de risicotoolbox. Hier worden beide methoden gevalideerd door een vergelijking te maken tussen de met deze modellen berekende concentraties en gemeten concentraties in ‘bodenvocht’-extracten van een groot aantal bodemmonsters. Deze validatie behelst alleen de chemie die gebruikt wordt in de verschillende methoden maar niet het transport van deze stoffen.

Dijkstra et al. (2004) hebben de prestatie van de gebruikte mechanistische modellering in ORCHESTRA onderzocht door modelberekeningen te vergelijken met de concentraties gemeten in extracten van acht bodemtypen met een verschillende verontreinigingsniveau en -historie, door middel van uitloogproeven over een breed pH-bereik (pH 0.4 – 12). Een vergelijking van de mechanistische modelbenadering met gemeten concentraties in batchextracten met water en verdunde zoutoplossingen staat beschreven in Bonten et al. (2008). In de studie door Bonten et al. is echter gebruikgemaakt van een enigszins afwijkende parameterisatie van de modellen met betrekking tot de reactiviteit van organische stof (in bodem en oplossing) en een aantal bindingsconstanten ten opzichte van de modellering binnen UMG. Een vergelijking van partitierelaties met metingen in batchextracten en bodenvochtextracten is beschreven door Groenenberg et al. (2008). Deze vergelijking met partitievergelijkingen kon aan meer datasets uitgevoerd worden omdat deze partitievergelijkingen minder invoerdata nodig hebben. Voor een uitgebreide beschrijving van de methode, de gebruikte datasets en de partitierelaties wordt verwezen naar deze publicaties en Römkens et al. (2004).

In deze vergelijking is voor de mechanistische modellen gebruikgemaakt van de ‘UMG-parameterisatie’ en de vergelijking is voor beide methoden uitgevoerd met dezelfde datasets. De partitierelaties zijn afgeleid van een deel van de data (dataset 1 en 2, zie B 4.2) waarmee nu de prestatie van de modellen gevalideerd wordt. De validatie is voor het partitiemodel dus niet helemaal onafhankelijk; de validatie van het mechanistische model in ORCHESTRA is daarentegen wel onafhankelijk van de gebruikte dataset.

B 4.2 Methode en gebruikte data

Bij de berekening van uitspoeling van contaminanten naar het grondwater worden modellen gebruikt voor de berekening van concentraties in de bodemoplossing. De concentraties in de bodemoplossing worden berekend uit de concentraties uit de vaste fase en bodemeigenschappen. In deze studie is hiervoor gebruikgemaakt van mechanistische modellen zoals geïmplementeerd in ORCHESTRA. Dezelfde modellen zijn ook gebruikt voor het bouwstoffenbesluit (Verschoor et al., 2006). In een eerdere studie waarbij voor een groot aantal combinaties van bodem, landgebruik en hydrologie de uitspoeling naar het grondwater is berekend, is gebruikgemaakt van partitierelaties (Dirven-van Breemen et al., 2007). Hier worden beide methoden gevalideerd door een vergelijking te maken tussen de speciatiebenadering zoals toegepast in ORCHESTRA en de partitiemodellen. De berekende concentraties worden vergeleken met de gemeten concentraties in 'bodenvocht'-extracten van een groot aantal bodemmonsters.

Er is gebruikgemaakt van 4 datasets. Dataset 1 is een set van 46 monsters van de bovengrond op verschillende locaties in Nederland (De Groot et al., 1998; Römkens et al., 2004). De set bevat schone tot sterk gecontamineerde gronden. Dataset 2 is een set van 69 monsters van alle diagnostische horizonten van 11 locaties (Römkens et al., 2004). Van deze beide datasets zijn zowel de 0,01 en 0,002 mol/L CaCl_2 -batch extractiedata gebruikt met verschillende vast-vloeistofverhoudingen (LS2, LS4 en LS10). Dataset 3 bestaat uit 32 monsters van een zandrond op 1 locatie op verschillende dieptes van een proefveld bij Wageningen waar het kopergehalte in een deel van de proefvakken is verhoogd met kopersulfaat en de pH is verlaagd door toediening van zwavelpoeder (Weng et al.; 2002). Dataset 4 bestaat uit 206 monsters van 40 verschillende bosgronden in Zwitserland (Groenenberg et al., 2008). De metaalconcentraties in deze set zijn gemeten in extracten met demiwater.

Van alle gronden is het reactief gehalte metaal gebruikt als invoer voor het model. Voor dataset 1 en 2 is dit 0,43 M HNO_3 ; voor dataset 3 is dit 2 M HNO_3 en voor dataset 4 is dit 0,02 M EDTA gebufferd op pH 4,65 met een 0,5 M $\text{NH}_4\text{AC}/\text{HAC}$ -oplossing. Het organischestofgehalte is voor alle datasets bepaald met gloeiverlies. Voor de modellering van adsorptie aan organische stof is uitgegaan dat hiervan 50 % reactief is en zich gedraagt als humuszuur. De gebruikte kleigehalten zijn gravimetrisch bepaald. Voor de binding aan Fe- en Al-oxides is gebruikgemaakt van oxalaatextraheerbare gehalten. In de modelberekeningen is gebruikgemaakt van de DOC-gehalten en pH gemeten in de extracten. In de modellering is DOC gemodelleerd als humuszuur waarbij bij omrekening van C naar humuszuur uitgegaan is van een C-gehalte van 50 %. Tabel B 4.1 geeft een overzicht van de ranges van bodemeigenschappen en metaalgehalten in de verschillende datasets.

Tabel B4.1 Vaste fase karakteristieken en pH en DOC in oplossing van de gebruikte datasets

dataset nr.		OM	clay	Fe-ox	Al-ox	DOC	pH	cadmium	koper	lood	zink
		%		mmol/kg		mg C/L		mg/kg			
1 (n=46)	10-p	2,0	0,8	6,6	6,6	7,7	3,7	0,19	1,2	10,4	3,2
	mediaan	4,9	4,5	44	24	17	5,6	0,82	9,6	35	47
	90-p	13,3	27,0	155	58	43	7,3	4,2	32	219	638
2 (n=69)	10-p	0,5	1,0	11,4	1,3	5,1	4,1	0,04	0,46	0,9	1,5
	mediaan	2,9	7,0	39	38	15	5,0	0,31	4,4	12,9	14,6
	90-p	36	42	117	160	152	6,6	1,6	17,5	73	115
3 (n=32)	10-p	0,4	2,5	3	7	8	3,9	0,008	0,6	1,2	0,9
	mediaan	1,1	3,3	11	16	15	5,5	0,07	6,9	2,5	3,3
	90-p	4,1	4,8	38	34	26	5,9	0,25	106,7	24,1	10,2
4 (n=206)	10-p	0,2	5,0	12	21	4,3	4,3	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.
	mediaan	2,7	17,1	41	60	25	5,2	< d.l.	0,77	3,3	0,85
	90-p	19,7	41,0	111	255	137	8,2	0,61	3,0	18,1	10,4

< d.l. = beneden detectie limiet

Voor het berekenen van concentraties in oplossing met partitierelaties is gebruikgemaakt van de partitierelaties van Römken et al. (2004). Hierin wordt de totaalconcentratie in oplossing gerelateerd aan de pH, DOC, metaalgehalte, klei en organisch stofgehalte volgens:

$$\log(C_{Me}) = a + b \cdot \log(Q_{Me}) + c \cdot \log(OS) + d \cdot \log(\text{klei}) + e \cdot \text{pH} + f \cdot \log(\text{DOC})$$

met: C_{Me} = concentratie in oplossing (mmol/L), Q = concentratie reactief metaal (mol/kg), OS het organischestofgehalte (%), klei = het kleigehalte (%), pH = de pH in oplossing en DOC in mg/L. Tabel B 4.2 geeft de gebruikte coëfficiënten a tot en met f :

Tabel B4.2 Coëfficiënten transferfunctie

	a	b	c	d	e	f
cadmium	4,91	1,27	-0,73	-0,48	-0,39	0,08
koper	-0,24	0,82	-0,56	-0,33	-0,08	0,55
nikkel	2,78	0,91	-0,68	-0,22	-0,40	0,28
lood	-0,22	0,69	-0,73	-0,34	-0,20	0,35
zink	4,26	1,08	-0,46	-0,51	-0,50	0,21

B 4.3 Resultaten

In Figuur 3.3 en Figuur 3.4 (paragraaf 3.5) zijn de met ORCHESTRA en partitierelaties berekende concentraties in oplossing uitgezet tegen de gemeten concentraties. De resultaten van dataset 1 en 2 zijn samengevoegd, maar apart weergegeven voor de verschillende extractie oplossingen. De fit van de modellen is berekend met de gemiddelde absolute fout (MAE=mean average error) en de gemiddelde fout (ME=mean error). De MAE geeft de gemiddelde afwijking van de modelresultaten ten opzichte van de gemeten concentratie. De ME geeft aan of het model gemiddeld een overschatting (ME is positief), een onderschatting (ME is negatief) of gemiddeld goed voorspeld (ME=0) is. Het aantal waarnemingen is verschillend voor de metalen omdat een deel van de metingen beneden de

detectielimiet lag, nikkel is alleen gemeten in dataset 1 en 2. De gemeten concentraties nikkel van de 0,01 M-extracten in dataset 1 en dataset 2 zijn door problemen bij de meting niet erg betrouwbaar en daarom uit de vergelijking weggelaten.

Voor de meeste metalen ligt de MAE (Tabel B4.3) beneden of rond de 0,5, op logschaal, voor zowel de modellering in ORCHESTRA als de partitierelaties; dit betekent een gemiddelde spreiding met een factor 3. De ME geeft aan dat voor de meeste metalen de concentraties niet systematisch sterk over- of onderschat worden. Uitzonderingen zijn de voorspellingen van lood met ORCHESTRA waarbij de concentraties in oplossing systematisch overschat worden met ongeveer 1 orde van grootte. Een overschatting van lood met vergelijkbare modellen is gerapporteerd in meerdere studies (Meima en Comans, 1998; Schröder et al., 2005; Weng et al., 2002).

Bij de transferfuncties worden de cadmiumconcentraties in oplossing onderschat; dit is met name het geval voor de extractie met 0,01 M CaCl₂ dat duidelijk meer cadmium in oplossing brengt dan oplossingen met lagere zoutgehalten en water. Voor cadmium is dit effect sterker dan voor andere metalen omdat, naast het effect van de zoutsterkte, cadmium complexeert met chloride.

Tabel B4.3 Mean Average Error (MAE) en Mean Error (ME)

Element	n	ORCHESTRA		Transferfunctie	
		MAE	ME	MAE	ME
Cadmium	337	0,52	0,31	0,83	-0,76
Koper	546	0,43	-0,09	0,38	-0,26
Nikkel	100	0,48	-0,22	0,25	-0,05
Lood	310	1,08	1,01	0,55	0,11
Zink	388	0,75	-0,11	0,27	-0,26

B 4.4 Conclusies

Uit de validatie kan worden geconcludeerd dat de prestatie van het mechanistische model in ORCHESTRA en de partitierelaties voor wat betreft het voorspellen van de oplosbaarheid in beide gevallen voldoende is. Uitzonderingen zijn lood (ORCHESTRA) en cadmium bij hoge CaCl₂-concentraties (partitierelaties).

Er kan worden geconcludeerd dat het gebruik van partitierelaties en het geochemische model geschikte methoden zijn om de oplosbaarheid van stoffen in de bodem te berekenen voor de hier onderzochte elementen cadmium, koper, nikkel, lood en zink. Voor de overige elementen is een validatie vereist, zeker omdat juist voor een deel van de overige elementen de parameterisatie van het geochemische model gebaseerd is op theoretische schattingen (Milne et al., 2003). Voor een dergelijke validatie ontbreken nu echter de benodigde data. De hier beschreven validatie is beperkt tot een statisch systeem voor bodemtypen waarin de binding aan organische stof verreweg het belangrijkste is (Bonten et al., 2008). Bij zeer lage organischestofgehalten (relatief ten opzichte van de concentratie van een contaminant) neemt het belang van de binding aan organische stof af en het belang van binding aan oxiden toe. De partitierelaties, die met name afgeleid zijn voor systemen waarin de binding aan organische stof bepalend is, geven hier waarschijnlijk een overschatting van de concentraties in oplossing (Bonten en Groenenberg, 2008). Partitierelaties houden maar ten dele rekening met multicomponenteffecten zoals competitie (alle voor de belangrijkste competitor H⁺) die voor reactief transport van belang zijn. Voor het doorrekenen van reactief transport in de bodem met partitierelaties en ORCHESTRA zal daarom een verdergaande validatie in dynamische systemen noodzakelijk zijn.

Bijlage 5 Geochemische modellering

Uitgangspunten van de methodiek van chemische speciatie is dat binding en mobiliteit van stoffen in de bodem wordt bepaald door een veelheid van chemische en fysische processen. De chemische processen hebben vooral betrekking op de verschijningsvorm van de stoffen in de bodem, ook wel aangeduid met de term ‘speciatie’. Onder speciatie vallen processen zoals neerslagreacties en competitie tussen verschillende stoffen voor bindingsplaatsen aan reactieve oppervlakken zoals ijzer- en aluminium(hydr)oxiden en organische stof in de bodem. Veel van deze (deel)processen zijn goed te beschrijven met fundamentele, thermodynamische modellen die in met name de laatste decennia tot ontwikkeling zijn gekomen. De modellen zijn onderdeel van de geochemische modellering.

B 5.1 Modellering van speciatie en transport

De geochemische modellering is uitgevoerd met een zogenaamd geochemisch speciatiemodel. Dit model berekent op basis van de chemische evenwichtsvergelijking de concentraties van stoffen in de verschillende fasen. Daarnaast is een transportmodel gebruikt voor het stoftransport door de bodemkolom. De opzet van het speciatie- en transportmodel is uitgevoerd in ORCHESTRA en is vrijwel identiek aan de opzet zoals gebruikt bij het berekenen van kritische emissiewaarden voor bouwstoffen (Verschoor et al., 2006). Hieronder zal een korte beschrijving worden gegeven van de uitgangspunten van het model, alsmede van kleine aanpassingen die specifiek noodzakelijk waren voor het gebruik van het model in dit project. Voor een gedetailleerde beschrijving en verantwoording van de gekozen opzet wordt daarom verwezen naar Verschoor et al. (2006). Voorts wordt verwezen naar een recente wetenschappelijke publicatie waarin de modelopzet met betrekking tot de speciatie in detail is verantwoord (Dijkstra et al., 2004).

B 5.2 Uitgangspunten modellering speciatie en transport met ORCHESTRA

De modelbenadering in ORCHESTRA is gebaseerd op het combineren van deze *state-of-the-art* thermodynamische modellen, en gaat ervan uit dat stoffen in de bodem kunnen binden aan de belangrijkste reactieve oppervlakken, te weten organische stof, ijzer- en aluminium(hydr)oxiden en kleioppervlakken. Voor elk van deze oppervlakken is een adsorptiemodel gekozen waarvoor intrinsieke thermodynamische parameters beschikbaar zijn voor het stoffenpakket binnen dit project. De mechanistische adsorptiemodellen omvatten de belangrijkste interacties (effect van niet-lineaire binding, pH, competitie, complexatie, et cetera) die de oplosbaarheid en het transport van metalen in de bodem bepalen. Daarnaast houdt het model rekening met de vorming van anorganische en organische complexen van stoffen in de bodemoplossing, en de vorming van neerslagen zoals hydroxiden en carbonaten.

Met een speciatiemodel is het mogelijk om berekeningen uit te voeren voor verschillende bodemtypen op basis van de specifieke bodemchemische eigenschappen. Voor het Bouwstoffenproject (Verschoor et al., 2006) is gebruikgemaakt van drie typisch Nederlandse bodemprofielen (zand, klei en veen). In dit project is wederom van deze drie bodemprofielen gebruikgemaakt, zij het met enkele aanvullingen met betrekking tot in de bodem aanwezige stoffen (zie onder). Voorts is, evenals in het Bouwstoffenproject, gerekend met een neerwaarts watertransport van netto 300 mm/jaar (netto

neerslagoverschot). De ‘eindpunten’ zijn eveneens identiek: de concentraties van stoffen worden beoordeeld op grond van de gemiddelde grondwaterconcentratie tussen 1 en 2 m diepte (de bovenste meter van het grondwater).

Hieronder zullen de verschillen in de modelopzet tussen het Bouwstoffenproject (Verschoor et al., 2006) en het huidige project worden toegelicht.

Verschillen modelopzet met het Bouwstoffenproject (Verschoor et al., 2006)

- In het Bouwstoffenproject is uitgegaan van een samenstelling van het in de bodem infiltrerende water overeenkomend met een generieke bouwstof (zogenoemde ‘kappa functies’). In het huidige project is aangenomen dat het infiltrerende ‘regenwater’ initieel geheel schoon is, dat wil zeggen de concentraties van zowel hoofdelementen (Ca, SO₄, Cl, Na, CO₃, et cetera) als verontreinigende stoffen is nihil. De verantwoording hiervan berust op het feit dat in de huidige berekeningen de toplaag van het bodemprofiel wordt opgeladen tot het niveau van een maximale waarde (wonen, industrie); daarom is de berekende bijdrage van additionele (diffuse) bronnen op de concentraties in het grondwater te verwaarlozen. Door de specifieke aannames omtrent de hoofdelementsamenstelling in het bodemvocht (zie onder) maakt de hoofdelementsamenstelling van het infiltraat geen noemenswaardig verschil. Aangezien de specifieke invloed van nitraat en ammonium op de binding van metalen aan de diverse oppervlakken in de bodem klein is, en in het bijzonder bij de huidige hoge metaalconcentraties, zijn deze stoffen niet meegenomen in het model.
- In het Bouwstoffenproject werd verondersteld dat deze bodemprofielen initieel ‘schoon’ waren, dat wil zeggen de achtergrondconcentratie van stoffen is nihil. In het huidige project is wederom van deze drie bodemprofielen gebruikgemaakt, zij het dat aan ieder laagje in het model tot een bepaalde diepte ‘maximale waarden’ van stoffen zijn toegewezen, zoals elders in dit rapport beschreven is.
- Evenals in het Bouwstoffenproject bestaat de hoofdelementsamenstelling in het bodemvocht uit Fe en Al, waarvan de concentraties worden opgelegd door de oplosbaarheid van ferrihydriet (Fe(OH)₃) en gibbsiet (Al(OH)₃). De concentratie carbonaat wordt wederom bepaald door een CO₂(g)-spanning van 10-2,5 atm, tienmaal hoger dan atmosferisch. De opgeloste concentratie van Ca en SO₄ in het bodemvocht zijn echter vastgelegd op constante niveaus van 2E-3M; van Na en Cl op 1E-3M. Deze concentraties vallen in de range van concentraties die men normaal in uitloogproeven van bodemtypen vindt (op basis van de dataset Dijkstra et al., 2004) en zorgen ervoor dat de oplossing bij benadering electroneutraal wordt.
- Met betrekking tot de fysische parameters (hydrologie, dispersie, et cetera) zijn er geen verschillen tussen het bouwstoffenproject (Verschoor et al., 2006) en het huidige project.

B 5.3 Gedetailleerd overzicht modellering

De geochemische en fysische eigenschappen van de geselecteerde bodemtypen zoals weergegeven in Bijlage 7 zijn zonder wijzigingen in het ORCHESTRA-model ingevoerd. In feite is het mechanistische model dus in drievoud opgezet, namelijk voor de gemiddelde zandbodem, de kleibodem en veenbodem. Om dit te bewerkstelligen is er een laagdikte van 10 cm aangehouden, tot een diepte van 3 m, waarin alle beschikbare profielgegevens zijn ingevoerd.

Naast de parameters zoals pH en de diverse adsorptieoppervlakken dient er een aanname te worden gedaan voor de concentratie van belangrijke hoofdelementen die voor competitie kunnen zorgen met de stoffen die vanuit de bronterm inspoelen in de bodem. De belangrijkste competitoren voor de binding aan organische stof (veruit het belangrijkste adsorptieoppervlak voor kationen zoals zware metalen) zijn Fe^{3+} , Al^{3+} en Ca^{2+} ; de laatste speelt ook een belangrijke rol bij adsorptie aan (hydr)oxideoppervlakken. Voor Fe^{3+} en Al^{3+} worden de opgeloste en geadsorbeerde concentraties in het model gereguleerd door de aanwezigheid van ferrihydriet ($\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$) en gibbsiet ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$), welke oplossen of neerslaan onder invloed van bodemparameters zoals pH en organische stof. De concentratie Ca in bodemtypen met een pH lager dan circa 7 wordt meestal niet door het oplossen van mineralen bepaald, omdat deze onder die condities niet stabiel zijn (carbonaten en dergelijke). Als (initiële) achtergrondconcentratie in oplossing is daarom 0,001 M Ca aangenomen; deze concentraties worden in de loop van de berekening verdrongen door de concentraties die inspoelen vanuit de bronterm.

Omdat in het hierboven beschreven systeem ook anionen mogen adsorberen, zoals MoO_4^{2-} en SbO_3^- , is in separate modelruns de mogelijke competitieve invloed van fosfaat op de adsorptie van andere anionen geëvalueerd. Hieruit bleek dat fosfaat, in de lage concentraties zoals opgelegd door hydroxyapatiet ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), nauwelijks invloed had op de mobiliteit van anionen.

In vergelijking met een meer compleet systeem van gemeten concentraties hoofdelementen die voor competitie/complexatie kunnen zorgen (Mg^{2+} , Sr^{2+} et cetera) blijkt dat modelvoorspellingen althans voor opgeloste concentraties zware metalen uit Dijkstra et al. (2004), dat wil zeggen nikkel, koper, zink, cadmium en lood, behoorlijk goed kunnen worden voorspeld met het hierboven beschreven 'vereenvoudigde' systeem van achtergrondconcentraties van hoofdelementen.

Om rekening te houden met de meestal hogere $\text{CO}_2(\text{g})$ -spanning in bodemtypen ten gevolge van respiratie is in alle bodemprofielen een vaste $\text{CO}_2(\text{g})$ -spanning aangenomen van 10-2,5 atm, tienmaal hoger dan atmosferisch. Deze waarde wordt door het standaardwerk van Lindsay (1979) als referentiewaarde voor bodemtypen gehanteerd. De $\text{CO}_2(\text{g})$ -spanning reguleert de concentraties opgelost carbonaat in de bodemoplossing, hetgeen met name bij de wat hogere pH's ($\sim > \text{pH } 7$) als complexvormer kan fungeren voor metalen die minder sterk binden aan opgeloste organische stof (doorgaans het belangrijkste ligand voor metalen in oplossing). Daarnaast zorgt CO_3^{2-} gebonden aan (hydr)oxideoppervlak voor competitie met andere anionen.

B 5.3.1 Keuzes met betrekking tot precipitatie van mineralen

Voor precipitatie van minerale fasen in de bodem is uit de thermodynamische database MINTeqa2 (Allison et al., 1991) en aanvullingen (Dijkstra et al.; 2002, 2006) een selectie gemaakt op basis van de waarschijnlijkheid waarmee de mineralen gevormd kunnen worden en doorgaans goede beschrijvingen opleveren van de oplosbaarheid van de betreffende stoffen in bouwstoffen en/of bodem (zie onder andere Meima en Comans, 1998; Dijkstra et al., 2004; 2006). Hierbij moet worden opgemerkt dat uit metingen en modellering is gebleken dat onder oxische omstandigheden adsorptie veruit het belangrijkste vastleggingsproces lijkt te zijn voor de meeste metalen en oxyanionen in de bodem, en precipitatie van mineralen dus in veel gevallen van ondergeschikt belang zal zijn. Niettemin kunnen bij hoge beladingen soms precipitaten gevormd worden, zoals ook is geconstateerd in de berekeningen. De minerale fasen waarvan precipitatie in het model werd toegelaten, zijn vermeld in Tabel B 5.1. Precipitaten die ontstaan onder anoxische omstandigheden, zoals sulfides, zijn voorspeld buiten beschouwing gelaten.

Tabel B5.1 Geselecteerde minerale fasen waarvan precipitatie/oplossen is toegestaan in het ORCHESTRA-model

Barite (BaSO ₄ (s))	Gibbsite[C] (Al(OH) ₃ (s))
Ca ₂ V ₂ O ₇	Gypsum (CaSO ₄ (s))
Ca ₃ [VO ₄] ₂	HgCO ₃
CaMoO ₄ [c]	Malachite (CuCO ₃ (s))
CaSb[OH] ₆ [s] ₂	Montroydite (Hg(OH) ₂ (s))
CaSeO ₃ ·2H ₂ O	NiCO ₃ [s]
Ca_Vanadate	Ni[OH] ₂ [s]
Calcite (CaCO ₃ (s))	Otavite (CdCO ₃ (s))
Cd[OH] ₂ [C]	Pb ₂ V ₂ O ₇
Cerussite (PbCO ₃ (s))	Pb ₃ [VO ₄] ₂
Cr[OH] ₃ [C]	PbMoO ₄ [c]
Cu[OH] ₂ [s]	Pb[OH] ₂ [C]
Ferrihydrite (Fe(OH) ₃ (s))	Witherite (BaCO ₃ (s))
Fluorite (CaF ₂ (s))	Zincite (ZnO(s))

B 5.3.2 Keuzes met betrekking tot pH en redoxtoestand

De pH is in het model vastgelegd als functie van de diepte in de bodem, conform de gebruikte bodemeigenschappen uit het STONE-bestand. Verder is in het model een mild oxidatieve redoxtoestand aangehouden overeenkomend met $pH + pe = 15$, waardoor de redoxtoestand in de bodem afhankelijk is van de pH en met de diepte verandert. Dezelfde problematiek als geschetst voor de pH geldt ook voor de redoxtoestand en redoxbuffercapaciteit in de bodem, namelijk dat het niet mogelijk is om een generieke bronterm voor oxiderende/reducerende capaciteit op eenduidige wijze in het model te verdisconteren, gegeven de randvoorwaarde dat de risicobeoordeling van maximale waarden generiek van aard is. Ook zijn de modelmogelijkheden om de redoxtoestand van de bodem dynamisch te laten veranderen nog in het ontwikkelingsstadium.

B 5.3.3 Keuzes met betrekking tot transport van DOC

De DOC-concentraties in oplossing (zie Bijlage 2) zijn voor elke cel in het transportmodel vastgelegd. Tijdens de transportberekeningen liggen de DOC-concentraties als functie van de diepte dus vast, maar voor berekening van transport van stoffen wordt wel gebruikgemaakt van de aan DOC gebonden mobiele fractie. Hoewel op deze manier het transport van DOC zelf niet wordt beschreven (de vorming, adsorptie en afbraak van DOC in de bodem zijn als het ware met elkaar in evenwicht), wordt het effect van aanwezig DOC op transport van overige stoffen wel berekend.

B 5.3.4 Keuzes met betrekking tot de hydrologie en modeloutput

Het transportmodel bestaat uit cellen van 10 cm elk tot een diepte van 3 m (alleen de bovenste 2 m wordt gebruikt). Er is een constante neerwaartse flux aangenomen van 300 mm/jaar (gemiddeld Nederlands neerslagoverschot) en er is rekening gehouden met de waarde van de fysische parameters als functie van de diepte (zie Bijlage 7). Als eindpunten worden berekend doorbraakcurve en gemiddelde concentraties over de bovenste meter van het grondwater.

De dispersie wordt in de huidige modelopzet gecontroleerd door numerieke dispersie, die ongeveer 10 cm bedraagt (dispersielengte). Er is in het model niet gerekend met frontspreiding door diffusie; een separate berekening waarin dit wel is gedaan, gaf geen noemenswaardige verschillen.

Dispersie en diffusie hebben in een percolatieregime geen invloed op het moment van doorbraak, alleen op de spreiding van het concentratiefront. Voorts is het zo dat voor de hier doorgerekende eindpunten (middeling van de concentraties over de bovenste meter van het grondwater en de bodem) de effecten van diffusie/dispersie enigszins worden gedempt. Dispersie speelt bij sterk adsorberende stoffen geen belangrijke rol.

Bijlage 6 Risicogrenzen en Maximale waarden

B 6.1 MTT grondwater

Tabel B6.1 MTT-waarden voor het grondwater

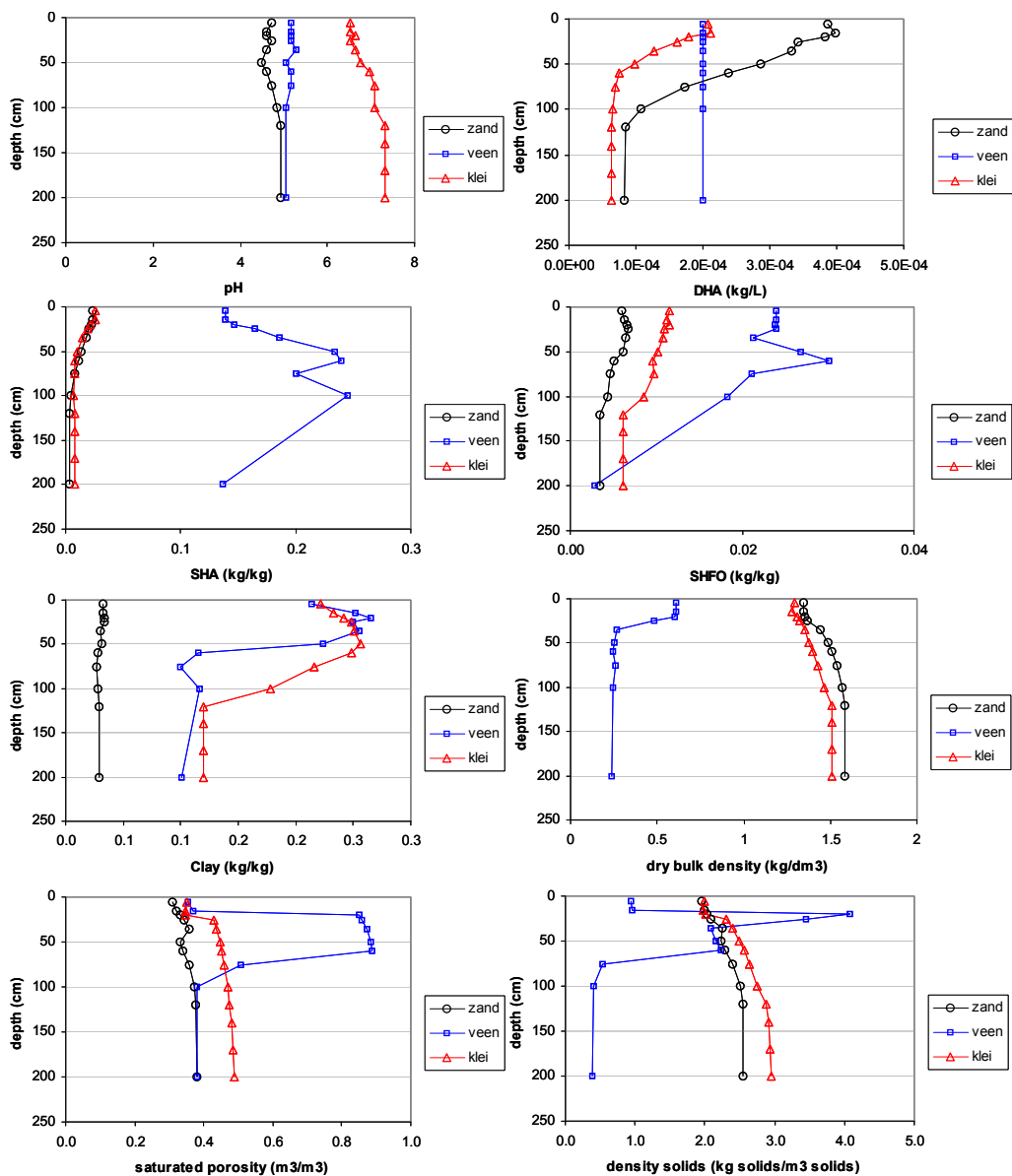
Component	MTT grondwater (µg/l)
arsen	24
barium	29
cadmium	0,34
kobalt	2,6
chrom	8,7
koper	1,1
kwik	0,23
molybdeen	29
nikkel	1,9
lood	11
antimoon	6,2
tin	20
vanadium	3,5
zink	7,3

B 6.2 Maximale waarden

Tabel B6.2 Maximale waarden voor verschillende bodemfunctieklassen (uit Regeling Bodemkwaliteit, 2007, Bijlage B Tabel 1)

	natuur en landbouw (achtergrondwaarde) mg/kg d.s.	wonen	industrie
arsen	20	27	76
barium	190	550	920
cadmium	0,60	1,2	4,3
chrom	55	62	180
kobalt	15	35	190
koper	40	54	190
kwik	0,15	0,83	4,8
lood	50	210	530
molybdeen	1,5	88	190
nikkel	35	39	100
antimoon	4,0	15	22
tin	6,5	180	900
vanadium	80	97	250
zink	140	200	720

Bijlage 7 Bodemeigenschappen standaardprofielen



Figuur B7.1 Eigenschappen van de geselecteerde bodemtypen uit de STONE-database (typische Nederlandse zand-, veen-, en kleibodem). Chemische parameters zijn uitgedrukt in de eenheid waarmee zij in ORCHESTRA zijn ingevoerd; DHA = humuszuur in de bodemoplossing in kg HA/l poriewater (afgeleid van DOC, zie tekst), SHA = humuszuur in de vaste fase (afgeleid van organischestofpercentage, zie tekst), SHFO = som van ijzer- en aluminium(hydr)oxiden, afgeleid van geëxtraheerd Fe en Al (zie tekst) en kleigehalte. Daarnaast droge bulkdichtheid, watergevuuld porievolume en (daaruit berekende) dichtheid van de vaste fase.

RIVM

Rijksinstituut
voor Volksgezondheid
en Milieu

Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl