RIJKSINSTITUUT VOOR
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 719101019

# Literatuurstudie naar achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater.

M.A.G.T. van den Hoop

Augustus 1995

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling van het Ministerie voor Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, in het kader van het project 719101 (Exposure assessment).
This investigation has been performed in order and for account of the Directorate-General for Environmental Protection, Directorate for Chemicals, External Safety and Radiation Protection of the Ministry of Housing, Physical Planning and Environment.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven
tel. 030-749111, fax 030-742971

VERZENDLIJST

1 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid, Straling
2 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem
3 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman
4 Prof.Dr. C.J. van Leeuwen (DGM/SVS)
5 Dr. J.H.M. de Bruijn (DGM/SVS)
6 Drs. C.A.J. Denneman (DGM/Bo)
7 Dr. D. Jonkers (DGM/DWL/GB)
8 Ir. J. Robberse (DGM/Bo)
9 Dr. J. Vegter (DGM/Technische Commissie Bodembescherming)
10 Drs. M.M.H.E. van den Berg (Gezondheidsraad)
11 Drs. P. del Castilho (AB-DLO)
12 Dr. Ph. Ehlert (AB-DLO)
13 Dr. L. Gerringa (Centrum voor Estuarine en Ecologisch Onderzoek, IJerseke)
14 Dr. C. van Gestel (VU Amsterdam)
15 Dr. J. Middelburg (Centrum voor Estuarine en Ecologisch Onderzoek, IJerseke)
16 Prof.Dr. W.H. van Riemsdijk (LUW)
17 Dr. K. Smilde (AB-DLO)
18 Prof.Dr. N.M. van Straalen (VU Amsterdam)
19 Drs. B.W. Zuurdeeg (Geochem Research, Vianen)
20-39 Onderzoeksbegeleidingsgroep INS, d.t.v. Dr. J.H.M. de Bruijn (DGM/SVS)
40 Depôt van Nederlandse publicaties en Nederlandse bibliografiën
41 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
42 Sectordirecteur Stoffen en Risico's, Dr. Ir. G. de Mik
43 Hoofd Laboratorium voor Ecotoxicologie
44 Hoofd Laboratorium voor Anorganische Chemie
45 Hoofd Afdeling Voorlichting en Public Relations, Mw. Drs. J.A.M. Lijdsman-Schijvenaars
46 Drs. T. Aldenberg (RIVM/LWD)
47 Dr. P. van Beelen (RIVM/ECO)
48 Ir. R. van den Berg (RIVM/LBG)
49 Drs. P. Lagas (RIVM/LBG)
50 Drs. R. Luttik (RIVM/ACT)
51 Dr.ir. D. van de Meent (RIVM/ECO)
52 Drs. T. de Nijs (RIVM/LWD)
53 Dr. J. Notenboom (RIVM/ECO)
54 Dr.ir. W. Peijnenburg (RIVM/ECO)
55 Drs. E. van de Plassche (RIVM/ACT)
56 Ir. C. Roghair (RIVM/ECO)

57 Dr. W. Slooff (RIVM/MTV)
58 Dr. J. Struijs (RIVM/ECO)
59 Drs. T. Traas (RIVM/LWD)
60 Auteur
61 Bureau rapportenregistratie
62-63 Bibliotheek RIVM
64-70 Reserve-exemplaren LAC
71-85 Reserve exemplaren t.b.v. Bureau Rapportenbeheer

INHOUD

VERZENDLIJST . . . . . 2

INHOUD . . . . . 4

SUMMARY . . . . . 6

SAMENVATTING . . . . . 7

1. INLEIDING . . . . . 8
   1.1 Raamwerk en Doel . . . . . 8
   1.2 Literatuuronderzoek . . . . . 8
   1.3 Achtergrondgehalten . . . . . 9
   1.4 Indeling notitie . . . . . 9

2. PROBLEMEN BIJ DE BEPALING VAN ACHTERGRONDGEHALTEN VAN ZWARE METALEN IN HET MILIEU . . . . . 10
   2.1 Het natuurlijk achtergrondgehalte . . . . . 10
   2.2 Analyseprocedure . . . . . 10
   2.3 Contaminatie . . . . . 11
   2.4 Schatten van achtergrondgehalten . . . . . 11

3. BODEM . . . . . 13
   3.1 Inventarisatie achtergrondgehalten in bodems op wereldschaal . . . . . 13
   3.2 Invloed bodemsamenstelling op totaalgehalte . . . . . 15

4. SEDIMENT . . . . . 18
   4.1 Sediment als indicator voor achtergrondgehalten . . . . . 18
   4.2 Achtergrondgehalten in sedimenten . . . . . 18

5. OPPERVLAKTEWATER . . . . . 20
   5.1 Rivieren en meren . . . . . 20
   5.2 Noordzee . . . . . 23

6. GRONDWATER . . . . . 24

7. ACHTERGRONDGEHALTEN IN RELATIE TOT STREEFWAARDEN . . . . . 26

8. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN . . . . . 28

REFERENTIES . . . . . 30

## SUMMARY

In the frame of project Exposure assessment research is carried out with respect to risk assessment of heavy metals and arsenic at background concentrations. As part of it, for the compartments soil, sediment, surface water and groundwater, literature data of "natural" background concentrations were collected for cadmium, chromium, copper, mercury, lead, nickel, zinc and arsenic. The results are presented in this report and are meant to support the setting of "Integrated environmental quality objectives".

## SAMENVATTING

Ter ondersteuning bij Integrale Normstelling (INS) wordt in het project Exposure assessment onderzoek verricht naar het omgaan met achtergrondrisico's van zware metalen. In het kader van dit deelproject is een literatuurstudie uitgevoerd naar "natuurlijke" achtergrondgehalten van de zware metalen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink, en het metalloid arseen in de compartimenten bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater. Tevens is aandacht besteed aan de problemen bij de bepaling van achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in het milieu.

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van "voorgestelde" achtergrondgehalten van zware metalen en arseen voor de nederlandse situatie in de compartimenten bodem, sediment, (zoet/zout) oppervlaktewater en grondwater op basis van literatuurgegevens beschreven in dit rapport. De gehalten in bodem en grondwater zijn gebaseerd op analyses. Voor het compartiment sediment worden dezelfde waarden als voor bodem gebruikt en voor zoet oppervlaktewater is gebruik gemaakt van het "schone beken" model. De waarden voor de Noordzee zijn gebaseerd op getallen vermeld in eerdere overzichtstudies.

De relatie tussen de hier gepresenteerde achtergrondgehalten en de huidige streefwaarden is: (i) voor bodem en sediment zijn de waarden identiek, (ii) voor zoet ongefiltreerd oppervlaktewater is het achtergrondgehalte voor cadmium, kwik en zink hoger dan de streefwaarde, voor de overige elementen ligt het achtergrondgehalte onder de huidige streefwaarde, (iii) voor de Noordzee was reeds voorgesteld om de streefwaarden op het achtergrondgehalte te stellen, en (iv) voor grondwater liggen op chroom na alle achtergrondwaarden onder de huidige streefwaarde.

Tabel: Achtergrondgehalten van metalen in bodem, sediment, oppervlaktewater en grondwater.

| | bodem/sediment (mg $kg^{-1}$)<br>L = % lutum<br>H = % organische stof | standaard bodem<br>L=25%; H=10%<br>(mg $kg^{-1}$) | zoet ongefiltreerd oppervlaktewater<br>(µg $l^{-1}$) | Noordzee opgelost<br>(µg $l^{-1}$) | grondwater gefiltreerd<br>(µg $l^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Arseen | 15 + 0.4 (L + H) | 29 | 1.0 | - | 7.0 |
| Cadmium | 0.4 + 0.007(L + 3H) | 0.8 | 0.41 | 0.025 | 0.06 |
| Chroom | 50 + 2L | 100 | 1.6 | - | 2.4 |
| Koper | 15 + 0.6 (L + H) | 36 | 1.1 | 0.25 | 1.27 |
| Kwik | 0.2 + 0.0017 (2L + H) | 0.3 | 0.06 | 0.0025 | - |
| Nikkel | 10 + L | 35 | 4.1 | - | 2.11 |
| Lood | 50 + L + H | 85 | 3.1 | 0.02 | 1.64 |
| Zink | 50 + 1.5 (2L + H) | 140 | 12 | 0.35 | 24.2 |

- geen data beschikbaar

# 1. INLEIDING

## *1.1 Raamwerk en Doel*

Begin 1994 is in het kader van het project ECOROUTING een deelproject BODEMNORMEN ZWARE METALEN gestart, waarvan de projectbeschrijving is verwoord in ECO-notitie 94-01, mei 1994. De centrale vraag in dit deelproject is: " hoe om te gaan met de normstelling voor zware metalen gezien het feit dat deze stoffen van nature in het milieu voorkomen?". Het totale project bestaat uit 5 fasen: (1) opstellen startnotitie (ECO-notitie 94-01), (2) interviewronde van geselecteerd aantal experts, (3) literatuuronderzoek naar achtergrondgehalten, (4) tussenrapportage (ECO-notitie 94-05) en plenaire bespreking met geconsulteerde experts en (5) eindrapportage. Het onderhavige rapport beschrijft de bevindingen van fase 3: een literatuuronderzoek naar de achtergrondgehalten van zware metalen en arseen in bodem, sediment, zoet oppervlaktewater en grondwater. In de periode april 1995 tot en met augustus 1995 is het rapport driemaal onderwerp van gesprek geweest in de onderzoeksbegeleidingsgroep Integrale NormStelling (INS). Op verzoek van deze onderzoeksbegeleidingsgroep zijn o.a. achtergrondgehalten van de Noordzee toegevoegd. Over de "voorgestelde" achtergrondgehalten in de samenvatting is consensus bereikt binnen de onderzoeksbegeleidingsgroep.

## *1.2 Literatuuronderzoek*

Gedetailleerd onderzoek naar achtergrondgehalten van zware metalen in het milieu is een relatief nieuw item in het milieuonderzoek. Het ligt daarom in de verwachting dat nog slechts weinig "bruikbare" literatuurgegevens gemakkelijk te verkrijgen zijn. Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van een geautomatiseerde zoekaktie in de bestanden BIOSIS, ENVIROLINE, SCISEARCH en MEDLINE, op de trefwoorden 'heavy metal', 'trace metal', 'trace element' en 'metal', in combinatie met 'soil', 'sediment', 'water', 'lake', 'river', 'freshwater' en in combinatie met 'background level', 'background concentration', 'background value', 'base level', 'basal level', 'pre industrial', 'level', 'concentration', 'value', 'composition', 'background', 'base', 'basal', 'normal' of 'reference', over de laatste 10 jaar. Het 'grijze' literatuurcircuit wordt daarbij echter misgelopen. De geconsulteerde experts is gevraagd om mogelijk relevante literatuur te melden. Daarnaast is een oproep geplaatst in het nieuwsblad van de sectie milieuchemie van de KNCV. Helaas hebben beide laatste acties weinig aanvullend materiaal opgeleverd. Ook 'grijze' literatuur uit het buitenland hebben we hierbij voor een groot gedeelte misgelopen. In de onderhavige notitie hebben we ons in eerste instantie beperkt tot de elementen zoals genoemd in MILBOWA (1991), te weten: cadmium, koper, lood, nikkel, chroom, kwik, arseen en zink.

### *1.3 Achtergrondgehalten*

Tijdens de screening van mogelijk bruikbare literatuur kwam vrij snel naar voren dat verschillende onderzoekers de term achtergrondgehalte verschillend hanteren. Enerzijds wordt de term achtergrondgehalte gebruikt voor het van nature aanwezige gehalte, waarbij verondersteld wordt dat de beïnvloeding van de mens tot een minimum beperkt is gebleven. In publicaties wordt dit expliciet gemaakt door te spreken over *het natuurlijk achtergrondgehalte*. Anderzijds wordt met achtergrondgehalte een soort basiswaarde of aftelpunt bedoeld om meetresultaten in de tijd of in de ruimte mee te kunnen vergelijken. Als voorbeeld kunnen we noemen een inventarisatie van zwaar-metaalgehalten in stofdeeltjes in de lucht boven het voormalig Oost-Duitsland in de periode 1983-1988 (Marquardt e.a., 1990), waarbij het gemiddeld achtergrondgehalte vergeleken wordt met gehalten in de lucht boven diverse steden en fabrieken. Dit type artikelen wordt verder buiten beschouwing gelaten, waardoor het aantal bruikbare publicaties aanzienlijk werd gereduceerd.

### *1.4 Indeling notitie*

In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op een aantal problemen bij de analytische bepaling van (natuurlijke) achtergrondgehalten in de verschillende compartimenten. Verder wordt kort ingegaan op het schatten van achtergrondgehalten met behulp van o.a. modellen. De in de literatuur gevonden achtergrondgehalten van cadmium, koper, lood, nikkel, chroom, kwik, arseen en zink in de compartimenten bodem, sediment, oppervlaktewater (rivieren, meren en Noordzee) en grondwater worden beschreven in respectievelijk hoofdstuk 3, 4, 5 en 6. In elk van deze hoofdstukken worden eerst waarden uit diverse landen gepresenteerd en kort besproken. Vervolgens worden voor Nederland relevante data vermeld. Op basis hiervan wordt een voorstel gedaan welke waarde als algemeen dienend achtergrondgehalte gebruikt zou kunnen worden. In hoofdstuk 7 worden de achtergrondgehalten vergeleken met de huidige streefwaarden zoals vermeld in MILBOWA (1991). Conclusies en aanbevelingen worden in hoofdstuk 8 vermeld.

# 2. PROBLEMEN BIJ DE BEPALING VAN ACHTERGRONDGEHALTEN VAN ZWARE METALEN IN HET MILIEU

Problemen bij de bepaling van achtergrondgehalten van zware metalen in de diverse compartimenten zijn:

1) Zijn de gemeten gehalten wel of niet beïnvloed door menselijke activiteit, ofwel is het gemeten gehalte een natuurlijk of een operationeel achtergrondgehalte?
2) De detectielimiet van de meettechniek is niet laag genoeg, hetgeen met name een rol speelt voor waterige monsters.
3) Contaminatie van de monsters gedurende bemonstering en opwerking.

Hieronder wordt kort ingegaan op deze problemen. In de laatste paragraaf wordt ingegaan op het schatten van achtergrondgehalten.

## *2.1 Het natuurlijk achtergrondgehalte*

Onder het natuurlijk achtergrondgehalte wordt verstaan het gehalte dat van nature aanwezig is zonder enige beïnvloeding van de mens. De gevolgen van menselijke activiteiten op het natuurlijk achtergrondgehalte gaan terug tot in de Griekse en Romeinse oudheid. Het gebruik van lood in die tijd kon worden aangetoond in Zweedse sedimenten (Renberg e.a., 1994). Emissie van stoffen vanaf het begin van de industriële revolutie tot nu, hebben waarschijnlijk een nog veel grotere impact op het gehalte van van nature voorkomende elementen in de verschillende compartimenten. Dit betekent dat het maar de vraag is of natuurlijke achtergrondgehalten nog wel gemeten kunnen worden.

Daarnaast is het zo dat natuurlijke processen, zoals verwering van gesteenten, kunnen leiden tot veranderingen in het achtergrondgehalte. Dit is een dynamisch proces. Hoge metaalgehalten in zeer mineraalrijke gebieden zijn waarschijnlijk eerder het gevolg van natuurlijke processen dan van menselijke activiteit (Runnels e.a., 1992). Dit betekent dat het natuurlijk achtergrondgehalte sterk van plaats tot plaats kan variëren met als gevolg dat het onmogelijk is met één waarde voor elk element het natuurlijk achtergrondgehalte te beschrijven.

## *2.2 Analyseprocedure*

Bij de analyse van metalen in natuurlijke systemen op achtergrondniveau speelt de detectielimiet van de methodiek een belangrijke rol voor de uiteindelijke interpretatie van de gemeten getallen. Vooral in waterige systemen zijn de concentraties van zware metalen extreem laag. Dat wil zeggen dat ze beneden of op de huidig haalbare onderste analysegrens liggen. De betrouwbaarheid en daarmee de waarde van het gemeten getal wordt in deze regionen dubieus.

Verlaging van de onderste analysegrenzen is een continue proces, dat bereikt wordt door de introductie van nieuwe analysetechnieken, zoals ICP-MS, of door bijvoorbeeld preconcentrering (Nojiri e.a., 1985). De ontwikkelingen op het gebied van analysemetingen op zeer laag concentratieniveau zijn nog in een beginstadium. Dit betekent dat oudere literatuurdata van achtergrondmetingen met grote voorzichtigheid geïnterpreteerd dienen te worden.

Bij het vaststellen van het gehalte in de vaste fase dient men zich te realiseren dat afhankelijk van de toegepaste ontsluitings- of destructiemethode het totaalgehalte dan wel een fractie daarvan bepaald wordt. Bij de niet-destructieve neutronenactiveringsanalyse is sprake van een echte totaalbepaling. Echter leent deze techniek zich niet voor alle elementen. Daarnaast is het aantal beschikbare apparaten voor deze analyse in het algemeen beperkt. Een veel gebruikte "vervangende" methodiek is de ontsluiting met koningswater. Men dient zich te realiseren dat hierbij dus geen echte totaalbepaling plaats vindt. In dit rapport wordt analoog aan de behandeling van sporen metalen door De Bruijn en Denneman (1992) geen neutronenactiveringsdata maar ontsluitingswaarden gerapporteerd.

### *2.3 Contaminatie*

Contaminatie van monsters is een zeer groot probleem bij analyses op achtergrondniveau mede door het feit dat een ogenschijnlijk kleine toevoeging van een stof aan het testsysteem kan leiden tot een veelvoudige verhoging van de oorspronkelijke concentratie. Zo beschrijft Bergman (1986) in zijn artikel het verhaal van hoge goudgehalten in een bepaalde grond, waarvan de gouden ring van de bemonsteraar de oorzaak was. Dit betekent dat vanaf het tijdstip van bemonstering tot en met de analyse allerlei voorzorgsmaatregelen moeten worden getroffen om contaminatie te voorkomen. Daartoe dient in veel gevallen eerst gedetailleerd onderzoek te worden gedaan naar de mogelijke veroorzakers van contaminatie. Bijvoorbeeld uit onderzoek naar het uitlooggedrag van "plastic" bemonsteringsmateriaal voor grondwater blijkt dat aanzienlijke hoeveelheden metaal vrijkomen in vergelijking met concentraties in het grondwater en dus kunnen leiden tot een verkeerde interpretatie van gegevens met betrekking tot achtergrondgehalten (Bergman, 1986).

### *2.4 Schatten van achtergrondgehalten*

Runnels e.a. (1992) geven drie manieren aan hoe je het achtergrondgehalte in het grondwater van een zeer mineraalrijk gebied met veel mijnbouw redelijkerwijs kunt schatten: (1) bestuderen van historische documenten, (2) vergelijken met natuurlijke achtergrondconcentraties in mineraalrijke gebieden zonder mijnbouw en (3) toepassen van theoretische geochemische modellering. Historische documenten en oude benamingen, zoals 'Copper Creek', kunnen veelal een kwalitatief inzicht geven of van nature hoge concentraties aan bepaalde elementen voorkomen. Volgens Runnels e.a. (1992) is het vergelijken van gehalten van een locatie met behoorlijke invloed van menselijke activiteit en een locatie met

minimale invloed de meest bruikbare manier om het natuurlijk achtergrondniveau te karakteriseren. De derde en laatste methodiek, geochemische modellering, kan inzicht geven in realistische maximale concentraties van chemische componenten, die men mag verwachten in waterige systemen die in evenwicht zijn met mineralen (Runnels e.a., 1992).

Op basis van geochemische modellering hebben Van der Weijden en Middelburg (1989) de verontreiningsfactor van de rivier de Rijn tussen Basel en de duits-nederlandse grens geschat. Hierbij werd uitgegaan van de verwering van diverse gesteenten (aluminosilicaat en kalksteen) in het brongebied van de Rijn. Met een simpel "steady-state" (dynamisch evenwicht) model werden de bijdragen van deze gesteenten aan de belasting van de Rijn geschat. In combinatie met recente en historische gegevens van de chemie van de rivier de Rijn, konden de natuurlijke 'belasting' niveaus van diverse elementen, waaronder zware metalen, worden berekend. Dit model wordt ook wel het "kaasschaaf" model genoemd (Zuurdeeg e.a., 1992).

Het nadeel van modellen is dat deze meestal gepaard gaan met onzekerheden in de modelaannames en de daarbij gehanteerde parameters, zeker als er onvoldoende experimentele gegevens zijn om deze te verifiëren. Het op deze basis vaststellen van natuurlijke achtergrondgehalten wordt hierdoor zeer moeilijk. Zuurdeeg e.a. (1992) hebben getracht dit probleem te omzeilen door de introductie van het "schone beken" model voor het schatten van de achtergrondconcentratie in oppervlaktewater. In het model zijn criteria vastgesteld die kenmerkend zijn voor schoon oppervlaktewater. Het gaat hierbij o.a. om het gehalte aan ammonium, zuurstof, nitraat, chloor en zink. Op basis van een databestand van oppervlaktewateren in Nederland en het Noordeuropees laagland die aan de betreffende criteria voldeden, zijn hieruit achtergrondconcentraties voor zware metalen 'gedestileerd' (Zuurdeeg e.a., 1992).

# 3. BODEM

*3.1 Inventarisatie achtergrondgehalten in bodems op wereldschaal*

Angelone en Bini (1992) hebben een literatuurstudie verricht naar de verspreiding van metalen in bodems in West-Europa. Zij maken de opmerking dat de gepresenteerde data betrekking hebben op "normale" totaalgehalten in niet verontreinigde grond. De gemiddelde en ranges van totaalgehalten van een zestal zware metalen in verschillende Europse landen staan vermeld in tabel 3.1. Specifieke informatie over bodemtype, bemonstering, voorbehandeling en analyse zijn niet door Angelone en Bini (1992) vermeld. Opvallend is dat voor sommige elementen in vrijwel alle landen eenzelfde gemiddelde waarde wordt gevonden. Bijvoorbeeld voor koper ligt deze waarde rond de 20 mg $kg^{-1}$. Evenwel de minimaal en maximaal gevonden gehalten liggen in vele gevallen aanzienlijk uiteen. De metaalgehalten in Griekenland zijn vele malen hoger omdat hierin ook de gehalten gevonden in bodems in de buurt van de mijnbouw zijn verdisconteerd. Voor arseen en kwik zijn relatief weinig data voorhanden.

Kabata-Pendias e.a. (1992) hebben 124 bodems (onderverdeeld in 4 typen) in Polen geanalyseerd op totaal metaalgehalten (zie tabel 3.2). Er zijn geen data vermeld voor arseen en kwik. Ze veronderstellen dat deze gehalten als achtergrondwaarden gezien kunnen worden omdat de gehalten goed overeenkomen met gehalten in verweringsgesteenten. Czarnowska en Gworek (1990) hebben ook achtergrondgehalten bepaald in Poolse gronden (n=293) en vonden gemiddelde gehalten voor Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn van 0.27, 30, 8.8, 12.7, 10.3 en 36 mg $kg^{-1}$, hetgeen aardig in overeenstemming is met de waarden van Kabata-Pendias e.a. (1992).

'Normale' achtergrondwaarden voor Cd, Pb en Zn in het noorden van Somerset (Engeland) zijn 0.6 mg $kg^{-1}$ (Cd), 17-50 mg $kg^{-1}$ (Pb) en 33-60 mg $kg^{-1}$ (Zn) (Davies en Ballinger, 1990).

Chen e.a. (1991) hebben voor ruim 4000 locaties in China het bodemmateriaal geanalyseerd op 62 elementen, pH, organische stof en granulaire samenstelling. Voor As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn vonden zij een gemiddelde waarde van respectievelijk 9.2, 0.074, 54, 20, 0.04, 23, 24, en 67 mg $kg^{-1}$, hetgeen in dezelfde orde van grootte ligt als gehalten in Europa (zie tabel 3.1 en 3.2).

Kuhad e.a. (1989) onderzochten het zwaar-metaal achtergrondgehalte van negen bodems in India en vonden voor Cd, Cu, Ni, Pb en Zn in de toplaag de volgende ranges: 0.50-1.25 (Cd), 25-100 (Cu), 20-40 (Ni), 10.0-32.5 (Pb) en 15.0-53.4 (Zn) mg $kg^{-1}$. Geen data zijn vermeld voor kwik en arseen.

Tabel 3.1: Gemiddelden en ranges van totaalgehalten (in mg $kg^{-1}$) van een aantal zware metalen en arseen in West-Europa (Angelone en Bini, 1992). Nadere toelichting in de tekst.

| Land | Cu | Zn | Ni | Cr | Pb | Cd | As | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| België | 17<br>8-30 | 57<br>14-130 | 33<br>1-151 | 90<br>10-300 | 38<br>15-94 | 0.33<br>0.12-0.54 | -<br>- | -<br>- |
| Denemarken | 11<br>1.5-24 | 7<br>7-15 | 7<br>1.5-25 | 21<br>10-39 | 16<br>2-31 | 0.24<br>0.10-0.84 | -<br>- | -<br>- |
| Duitsland[a)] | 22 | 83 | 15 | 55 | 56 | 0.52 | - | - |
| Engeland & Wales[a)] | 15.6 | 78.2 | 22.1 | 44 | 48.7 | 0.70 | 17.5 | 0.25 |
| Frankrijk | 13<br>3-20 | 16<br>5-38 | 35<br>24-56 | 29<br>2.5-56.0 | 30<br>22-40 | 0.74<br>0.05-2.00 | -<br>- | 0.04<br>0.03-0.05 |
| Griekenland[b)] | 1588<br>117-4509 | 1038<br>80-10547 | 101<br>33-212 | 94<br>17-228 | 398<br>23-7349 | 7.4<br>5.0-45.0 | -<br>- | -<br>- |
| Italië[a)] | 51 | 89 | 46 | 100 | 21 | 0.53 | 16 | 0.4 |
| Nederland | 18.6<br>4-110[c)] | 72.5<br>9-1020[c)] | 15.6<br>2-39 | 25.4<br>2-76 | 60.2<br>6-270 | 1.76<br>0.10-5.30 | -<br>- | -<br>- |
| Noorwegen | 19<br>10-40 | 60<br>40-100 | 61<br>? | 110<br>? | 61<br>10-140 | 0.95<br>0.4-2.0 | 4.4<br>? | -<br>- |
| Oostenrijk | 17<br>10-300[c)] | 65<br>6-8900[c)] | 20<br>1-57 | 20<br>1-50 | 150<br>2-3190[c)] | 0.20<br>0.01-0.71 | -<br>- | -<br>- |
| Portugal[a)] | 24.5 | 58.4 | - | - | - | - | - | - |
| Schotland | 23<br><1-2500 | 58<br>0.7-987 | 37.7<br>0.5-5000 | 150<br>0.5-10000 | 19<br>1-1000 | 0.47<br>0.01-2.40 | 8.4<br>? | 0.12<br>0.01-1.71 |
| Spanje | 14<br>4-400 | 59<br>10-109 | 28<br>12-300 | 38<br>6-3640 | 35<br>8-58 | 1.70<br>0.04-4.00 | -<br>- | 0.2<br>? |
| Zweden[a)] | 8.5 | 182 | 4.4 | 2.3 | 69 | 1.20 | - | - |

a) Geen range aangegeven.

b) Inclusief bodems in mijnbouw-districten.

c) Hoogste waarde niet in gemiddelde meegenomen.

Tabel 3.2: Gemiddelden en ranges van totaalgehalten (in mg $kg^{-1}$) van een aantal zware metalen in Poolse bodems (Kabata-Pendias e.a., 1992).

| | Podzol | n=31 | Luvisol | n=34 | Cambisol | n=51 | Fluvisol | n=8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metaal | gem. | range | gem. | range | gem. | range | gem. | range |
| Zn | 36.87 | 3-762 | 34.36 | 12-120 | 58.02 | 24-725 | 83.58 | 46-110 |
| Cu | 5.33 | 1-14 | 5.37 | 1-20 | 9.71 | 5-24 | 15.92 | 7-31 |
| Cr | 11.79 | 4-22 | 14.06 | 4-26 | 28.60 | 12-68 | 47.50 | 27-67 |
| Ni | 5.31 | 1-18 | 6.00 | 3-19 | 12.30 | 4-57 | 21.56 | 2-68 |
| Cd | 0.39 | 0.1-0.5 | 0.35 | 0.1-1.8 | 0.45 | 0.1-6.5 | 0.48 | 0.4-1.0 |
| Pb | 17.52 | 5-286 | 15.29 | 8-55 | 20.43 | 9-225 | 22.28 | 15-28 |

### *3.2 Invloed bodemsamenstelling op totaalgehalte*

Voor Poolse, Nederlandse en Indiase bodems is gevonden dat het totaalgehalte afhankelijk is van de bodemsamenstelling (Kabata-Pendias e.a., 1992; Edelman, 1984; De Wilde e.a., 1992; Kuhad e.a., 1989). Met betrekking tot dit onderwerp zijn weinig gedetailleerde onderzoeken in de literatuur beschikbaar. Significante correlaties tussen Pb en pH, organische stof en Co, kationuitwisselcapaciteit (CEC) en Co werden door Kuhad e.a. (1989) voor een negental Indiase bodems gevonden. Edelman (1984) heeft voor een veertigtal Nederlandse bodems gevonden dat het totaalgehalte sterk gecorreleeerd kan zijn met het lutum- en/of het organisch stofgehalte. In de huidige nederlandse normstelling van metalen voor bodems in termen van streefwaarden wordt rekening gehouden met correlaties tussen totaalgehalten en bodemparameters (MILBOWA, 1991).

De Wilde e.a. (1992) hebben 19 van de Edelmangronden opnieuw bemonsterd en via een koningswaterontsluiting het gehalte aan een serie elementen gemeten. In tabel 3.3 staan voor deze gronden de elementgehalten van As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn en Hg na koningswaterontsluiting. Tevens zijn het percentage organisch koolstof en het lutumgehalte in de tabel opgenomen. De gehalten hebben betrekking op de bodemlaag 0-10 cm. Conform de resultaten van Edelman (1984) werd in dit onderzoek ook een verband gevonden tussen metaalgehalten op basis van koningswaterontsluiting en de bodemparameters lutum en organische stof.

Tabel 3.3: Elementgehalten (in mg $kg^{-1}$) na koningswaterdestructie en het percentage organisch koolstof en het lutumgehalte van nederlandse referentiegronden (De Wilde e.a., 1992).

| lokatie | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | Hg | oc (%) | lutum (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Duin en Kruidberg | 7.1 | 0.33 | 5.1 | 4.1 | 3.2 | 32 | 26 | 0.20 | 3.9 | 0.7 |
| Het Wildrijk | 1.2 | 0.06 | 1.0 | 0.9 | 0.3 | 23 | 6.5 | 0.06 | 4.7 | 0.8 |
| Drunense heide | 6.2 | <0.02 | 3.2 | 0.4 | 1.3 | 10.4 | 6.8 | 0.08 | 2.0 | 1.1 |
| Norgerholt | 1.7 | 0.04 | 2.0 | 1.7 | 0.6 | 26 | 0.6 | 0.11 | 12.1 | 1.3 |
| Spelderholt | 5.4 | 0.14 | 4.1 | 2.0 | 3.3 | 19.3 | 12.3 | 0.13 | 2.6 | 1.5 |
| Eerachterbroek | 1.2 | 0.10 | 2.2 | 4.1 | 1.1 | 12.5 | 4.5 | 0.14 | 3.1 | 1.9 |
| Fochteloërveen | 2.6 | 0.13 | 3.7 | 2.3 | 1.9 | 7.6 | 6.9 | 0.19 | 4.9 | 2.0 |
| Filosofendal | 5.5 | 0.31 | 6.3 | 3.3 | 3.7 | 29 | 15.2 | 0.14 | 2.2 | 2.2 |
| Harense Wildernis | 7.9 | 0.74 | 8.6 | 12.3 | 5.0 | 95 | 46 | 0.38 | 33.1 | 2.7 |
| Hernense bos | 4.6 | 0.07 | 3.9 | 4.9 | 2.1 | 30 | 14.1 | 0.13 | 3.8 | 2.7 |
| Middachten | 7.8 | 0.17 | 5.9 | 7.1 | 3.5 | 46 | 16.8 | 0.22 | 4.9 | 3.0 |
| Korenburgerveen | 9.7 | 0.84 | 9.8 | 6.0 | 7.0 | 51 | 27 | 0.29 | 13.5 | 3.7 |
| Het Kleibos | 8.6 | 0.03 | 5.6 | 5.7 | 3.8 | 30 | 4.4 | 0.14 | 4.2 | 8.2 |
| Bibos | 17.9 | 0.21 | 20 | 12.1 | 10.5 | 95 | 41 | 0.26 | 4.8 | 8.5 |
| Zegveld | 24 | 1.27 | 21 | 16.1 | 17.7 | 89 | 40 | 0.33 | 27.3 | 16.0 |
| Lettelberter Petten | 0.9 | 0.53 | 25 | 10.9 | 11.7 | <1 | 40 | 0.29 | 17.7 | 25.5 |
| Beverweert | 23 | 0.08 | 38 | 36 | 40 | 50 | 98 | 0.17 | 3.0 | 28.2 |
| Linschoten | 41 | 0.56 | 45 | 27 | 43 | 57 | 118 | 0.30 | 4.5 | 40.8 |
| Eendenkooi 't Broek | 37 | 0.74 | 47 | 31 | 43 | 55 | 127 | 0.28 | 6.5 | 47.0 |

Het verband tussen het elementgehalte enerzijds en de gehalten aan lutum en organisch koolstof anderzijds kan beschreven worden met een referentielijn van het type:

elementgehalte = $b_0 + b_1$*lutum + $b_2$*organisch koolstof

De parameters $b_1$ en $b_2$ zijn regressiecoëfficiënten die via stapsgewijze regressie bepaald kunnen worden. In tabel 3.4 zijn regressiecoëfficiënten voortkomende uit het onderzoek van De Wilde e.a. (1992) en zoals vermeld in MILBOWA (1991) opgenomen. De MILBOWA regressiecoëfficiënten zijn afgeleid op basis van o.a. het onderzoek van Edelman (1984). Voor alle in tabel 3.4 vermelde elementen, behalve lood zijn significante correlaties gevonden met het lutumgehalte. Significante correlaties met het organisch koolstofgehalte worden op basis van o.a. de dataset van Edelman gevonden voor As, Cd, Cu, Pb, Zn en Hg. De Wilde e.a. (1992) vinden voor minder elementen een significante regressiecoëfficiënt voor het organisch koolstofgehalte. Verschillen in de absolute waarden van de regressiecoëfficiënten tussen het onderzoek van De Wilde e.a. (1992) en zoals gepresenteerd in MILBOWA (1991) zijn waarschijnlijk het gevolg van verschillen in:

- bepalingsmethode (neutronenactiveringsanalyse versus koningswaterontsluiting)
- aantallen monsters (minimaal 40 versus 19)
- heterogeniteit van de bodem
- de monsterlokatie (het is immers onmogelijk om op exact dezelfde plek te bemonsteren)

Opvallend is echter dat de gevonden ranges van totaalgehalten voor de diverse elementen in het onderzoek van Edelman (1984) en De Wilde e.a. (1992) vergelijkbaar zijn. Concluderend kan gesteld worden dat het achtergrondgehalte in nederlandse gronden gerelateerd is aan het lutum en organisch koolstofgehalte en beschreven kan worden met een regressielijn. Bij de afleiding van milieukwaliteitsdoelstellingen in termen van streefwaarden is naast de gevonden correlaties tevens het 90 percentiel principe gehanteerd. D.w.z. dat referentielijnen zijn afgeleid op een dusdanige wijze dat ongeveer 90% van de gemeten gehalten onder de referentielijn vallen. Dit is een beleidsmatige keuze en staat los van de absolute achtergrondwaarde van diverse elementen in de bodem. Wel kan gesteld worden dat de referentielijn een soort maximaal te verwachten achtergrondwaarde geeft.

Tabel 3.4: Regressiecoëfficiënten m.b.t. de bodemparameters lutum en organisch koolstof voor diverse elementen gebaseerd op elementanalyse in nederlandse referentiegronden (Edelman, 1984; MILBOWA, 1991; De Wilde e.a., 1992). Tevens zijn de gevonden ranges vermeld. Zie tekst voor toelichting.

| Element | lutum ($b_1$) | | organisch koolstof ($b_2$) | | range (mg $kg^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | MILBOWA | De Wilde | MILBOWA | De Wilde | Edelman | De Wilde |
| As | 0.4 | 0.7 | 0.4 | - | 1.4-33 | 0.9-41 |
| Cd | 0.007 | 0.006 | 0.021 | 0.03 | 0.05-1.8 | 0.02-1.27 |
| Cr | 2.0 | 1.0 | - | - | 11-117 | 1.0-47 |
| Cu | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 0.83-50 | 0.4-36 |
| Ni | 1.0 | 0.95 | - | - | 0.5-47 | 0.3-43 |
| Pb | 1.0 | - | 1.0 | 2.1 | 3.1-200 | <1-95 |
| Zn | 3.0 | 2.2 | 0.6 | - | 6.4-189 | 0.6-127 |
| Hg | 0.0051 | 0.002 | 0.0017 | 0.009 | 0.02-0.51 | 0.06-0.38 |

# 4. SEDIMENT

## *4.1 Sediment als indicator voor achtergrondgehalten*

Sedimenten lenen zich uitermate goed om op basis van profielonderzoek (i.e. metaalgehalte als functie van de diepte) een schatting te maken van de verontreinigingshistorie en daarmee het achtergrondgehalte. Door sedimentatie uit bovenstaand water neemt de dikte van een sedimentlaag toe. De sedimenterende deeltjes en de daarin aanwezige of daaraan geadsorbeerde metalen reflecteren het metaalgehalte in een bepaalde periode in het bovenstaande water. Concentraties van metalen op grotere diepte weerspiegelen de situatie van tientallen tot honderen jaren geleden en zouden gezien kunnen worden als een maat voor het natuurlijk achtergrondgehalte. Dit moet wel met enige voorzichtigheid gebeuren. Zo vonden Kramer e.a. (1991) in een onderzoek naar het verloop van Pb-210 en Cs-137 in een Nederlands sediment dat bij de bovenomschreven aanpak het ongeluk met de kerncentrale in Chernobyl in 1963 had moeten plaatsvinden. Door evenwel menging van de toplaag van het sediment t.g.v. biologische activiteit (bioturbatie) in de berekeningen mee te nemen, waren Kramer e.a. (1991) in staat om het Chernobyl ongeluk juist te dateren.

In een onderzoek naar pre-industriële verontreiniging onderzochten Renberg e.a. (1994) sedimenten in 19 meren in Zweden tot op zeer grote diepte. Zij vonden dat atmosferische depositie van lood reeds meer dan 2600 jaar geleden was toegenomen. Deze toename was niet het gevolg van natuurlijke neerslagverstoringen, zoals die veroorzaakt kunnen worden door bosbranden of vulkaanuitbarstingen (Renberg e.a., 1994). Sedimentlagen van voor het industriële tijdperk (begin negentiende eeuw) bevatten 10 tot 30 maal meer lood dan het achtergrondgehalte. Zij verklaren dit door een intensieve productie en gebruik van lood in Europa beginnende bij de Griekse en Romeinse culturen. Zij concluderen dat de resultaten niet alleen voor lood hoeven te gelden maar ook voor andere metalen, hetgeen kan leiden tot een andere kijk op het 'schone' pre-industriële milieu.

## *4.2 Achtergrondgehalten in sedimenten*

Net als voor de referentiegronden van Edelman (1984) hebben Hanson e.a. (1993) een goede correlatie gevonden tussen het organisch koolstofgehalte, lutumgehalte en het zwaarmetaalgehalte in estuarine en kustsedimenten. De correlatie met het aluminiumgehalte was in alle gevallen hetzelfde of beter. Op basis hiervan hebben Hanson e.a. (1993) een model ontwikkeld om op basis van het aluminiumgehalte van sedimenten het natuurlijk achtergrondgehalte te schatten. Zij hebben het model geverifieerd aan de hand van gegevens voor niet verontreinigde sedimenten afkomstig van o.a. de kust voor Georgia, South Carolina en Florida en het Erie Meer.

Metaalgehalten in het sediment van het brongebied van de Yangtze Rivier in China, dat als niet verontreinigd kan worden beschouwd, zijn gepubliceerd door Licheng en Kezhun (1992). Gemiddelde (n=12) As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn gehalten in deze sedimenten zijn 18.06, 0.123, 35.96, 17.37, 0.024, 20.97, 10.90 en 61.50 mg $kg^{-1}$.

Eyers en Pugh-Thomas (1978) rapporteren metaalranges van 17-19, 37-53 en 123-130 mg $kg^{-1}$ voor Cu, Pb en Zn in het sediment van de als niet verontreinigd geclassificeerde rivier Lune in Engeland. Cadmium en loodgehalten in het sediment van een tweetal andere niet verontreinigde rivieren in Engeland (Brett en Chelmer) varieren van 0.12 tot 2.62 (Cd) en 17.4 tot 128 (Pb) mg $kg^{-1}$ (Barak en Mason, 1989).

Timmermans e.a. (1991) onderzochten metaalgehalten in het sediment van het Maarsseveense meer. Zij vonden net als Edelman (1984) dat het metaalgehalte toenam met het percentage organische stof en lutum. Op basis van de in MILBOWA (1991) gedefinieerde referentiebodem, bestaande uit 10% organisch koolstof en 25% lutum, classificeerden Timmermans e.a. (1991) de gevonden metaalgehalten (Cd: 0.06-0.65; Cu:1.7-20.8; Pb:2.5-28.8 en Zn:12-62 mg $kg^{-1}$) op het niveau van achtergrondconcentraties.

Voor als pre-antropogeen aan te merken Rijnsedimenten zijn door Salomons (1983) "voorlopige base-line" waarden voor een aantal zware metalen gerapporteerd: Cd 0.25 mg $kg^{-1}$; Cr 72 mg $kg^{-1}$; Cu 13 mg $kg^{-1}$; Ni 29 mg $kg^{-1}$; Pb 21 mg $kg^{-1}$; Zn 68 mg $kg^{-1}$. Vergelijkbare waarden zijn gerapporteerd door Breukel (1993). De gevonden gehalten liggen binnen de ranges voor bodem zoals gerapporteerd door Edelman (1984) en De Wilde e.a (1992) (zie tabel 3.4). Voor alle metalen werd een toename in het totaalgehalte waargenomen met toenemend percentage deeltjes kleiner dan 16 µm.

Voor Waddenzee sediment zijn achtergrondgehalten opgenomen in Laane (1992): Cd 0.5 mg $kg^{-1}$; Cr 84 mg $kg^{-1}$; Cu 22 mg $kg^{-1}$; Hg 0.067 mg $kg^{-1}$; Ni 37 mg $kg^{-1}$; Pb 37 mg $kg^{-1}$; Zn 103 mg $kg^{-1}$. Deze waarden liggen in dezelfde orde van grootte als de hierboven beschreven "voorlopige base-line" waarden voor Rijnsedimenten.

Gezien het beperkte aantal beschikbare gegevens zeker wat de Nederlandse situatie betreft, is het moeilijk om op basis hiervan achtergrondgehalten voor het compartiment sediment af te leiden. Echter mag men verwachten dat het achtergrondgehalte net als in de bodem gecorreleerd is aan bodemparameters, zoals lutum en organisch koolstof. Voorgesteld wordt om de voor de bodem gevonden regressielijnen te gebruiken om het achtergrondgehalte in het sediment te schatten.

# 5. OPPERVLAKTEWATER

## *5.1 Rivieren en meren*

Metaalconcentraties in het brongebied van de Yangtze Rivier in China zijn gerapporteerd door Licheng en Kezhun (1992). Dit gebied is zo goed als niet beïnvloed door menselijke activiteit. Er is bemonsterd op 14 verschillende locaties. Metaalconcentraties in ongefiltreerd water waren significant hoger dan in gefiltreerde watermonsters (< 0.45 μm), waarschijnlijk door de aanwezigheid van metaalhoudende colloidale deeltjes. Gemiddelde As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn concentraties zijn 3.05, 0.037, 0.26, 0.68, 0.003, 0.33, 1.12 en 0.99 μg $l^{-1}$ in gefiltreerd water. Uit de meetgegevens hebben Licheng en Kezhun (1992) achtergrondgehalten afgeleid (helaas zonder toelichting) die iets lager zijn dan de gemiddelde gemeten waarden.

Nojiri e.a. (1985) hebben metaalconcentraties gemeten van meer Mashu in Japan zonder de monsters te filtreren en door gebruik te maken van een preconcentreringstechniek. In tabel 5.1 staan de resultaten vermeld samen met door Nojiri e.a. (1985) zelf geselecteerde literatuurgegevens over achtergrondgehalten van zware metalen in oppervlaktewater.

Tabel 5.1: Referentie data van metaalconcentraties (μg $l^{-1}$) in meren. Data overgenomen van Nojiri e.a. (1985). Referenties a t/m g staan in Nojiri e.a. (1985) vermeld.

| Locatie | | Cd | Cu | Ni | Pb | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 170 High Sierra Lakes [a] | range<br>median | <3-33<br><3 | 0.4-5.0<br>1.2 | <0.3-1.8<br><0.3 | <0.3-4.0<br>0.5 | 0.3-100<br>1.5 |
| Lake Constance[b] | mean | <0.1 | <1 | - | <1 | 5 |
| Norwegian Pristine Lakes[c] | range<br>median | 0.1-0.5<br>0.3 | <0.5-2.0<br>1 | - | <0.5-2.0<br>1.5 | 0.5-12<br>5 |
| Lake Superior[d] | range<br>mean | 0.006-0.034<br>0.019 | 0.5-3.4<br>1.25 | - | 0.10-0.30<br>0.18 | - |
| Masurian Lake District[e] | range<br>median | <0.1-0.2<br><0.1 | 0.1-4.5<br>0.5 | - | 0.3-1.2<br>0.7 | 0.5-9.7<br>1.9 |
| Lake Windermere[f] | mean | <0.05 | 0.3 | - | <0.1 | 2.1 |
| Lake Ontario[g] | range | 0.033-0.069 | 1.10-1.65 | 0.85-1.13 | <0.43 | - |
| Lake Mashu[h] | mean | <0.006 | 0.069 | 0.027 | 0.05 | 0.63 |

[a] Bradford e.a. (1968); [b] Hegi (1976); [c] Henriksen and Wight (1978); [d] Poldoski and Glass (1978); [e] Wieclawski (1972); [f] Davison (1980); [g] Nriagu e.a. (1981); [h] Nojiri e.a. (1985).

Shafer e.a. (1992) hebben voor een vijftal elementen (Cd, Cu, Pb, Zn en Al) de achtergrondconcentratie gemeten in diverse oppervlaktewateren in Winsconsin, VS (zie tabel 5.2). De gemiddelde filtreerbare concentraties zijn een factor 2 tot 10 lager dan de waarden gevonden door Licheng en Kezhun (1992) voor het brongebied van de Yangtze Rivier in China. Het kopergehalte vormt hier een uitzondering op, dat ligt op een vergelijkbaar niveau.

Tabel 5.2: Gemiddelden en ranges van achtergrondconcentraties (µg $l^{-1}$) van Cd, Cu, Pb, Zn en Al (totaal en filtreerbaar <0.4 µm) in oppervlaktewater in Winconsin, VS (Schafer e.a. 1992).

| Element | Totaal gem. (µg $l^{-1}$) | Totaal range (µg $l^{-1}$) | Filtreerbaar gem. (µg $l^{-1}$) | Filtreerbaar range (µg $l^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Cd | 0.0212 | 0.0054-0.790 | 0.0091 | 0.0043-0.0247 |
| Cu | 1.071 | 0.178-2.51 | 0.832 | 0.113-1.80 |
| Pb | 0.668 | 0.139-1.88 | 0.109 | 0.050-0.246 |
| Zn | 2.13 | 0.410-6.99 | 0.496 | 0.163-0.892 |
| Al | 395 | 10.3-1610 | 12.9 | 1.66-50.5 |

In het oppervlaktewater van het Maarsseveense meer, waarvan de metaalgehalten in sediment volgens Timmermans e.a. (1991) op het achtergrondniveau liggen, werden door dezelfde auteurs metaalconcentraties gerapporteerd van lager dan de onderste analysegrens (Cd<0.02 µg $l^{-1}$; Cu<0.3 µg $l^{-1}$; Pb<0.2 µg $l^{-1}$ en Zn<2.0 µg $l^{-1}$).

Gemiddelde achtergrondconcentraties van As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn in zweedse niet-zure oligothrofe oppervlaktewateren liggen in de orde grootte van respectievelijk 0.3, 0.03, 0.3, 0.7, 0.001, 0.5, 0.4 en 3 µg $l^{-1}$ (Lithner, 1989).

Door antropogene invloeden is het voor de nederlandse oppervlaktewateren vrijwel onmogelijk om achtergrondconcentraties van diverse elementen experimenteel te bepalen. Om alsnog een schatting te maken van het achtergrondgehalte zou men op basis van modellen een uitspraak kunnen doen. In tabel 5.3 staan geschatte natuurlijke achtergrondconcentraties (ongefiltreerd) van zware metalen in oppervlaktewater op basis van het 'kaasschaaf' model van Van der Weijden en Middelburg (1989) en het 'schone beken' model van Zuurdeeg e.a. (1992). Voor een uitgebreide discussie m.b.t. tot de "ins" en "outs" van beide modellen wordt de lezer verwezen naar De Bruijn en Denneman (1992). De met het kaasschaaf model afgeleide waarden liggen in het algemeen een stuk lager dan de waarden afgeleid met het schone beken model. Een van de oorzaken is dat bij de afleiding van het schone beken model een kleine bijdrage van antropogene aard zit. Een vergelijk tussen experimenteel gemeten

achtergrondconcentraties in zweedse oppervlaktewateren en het schone beken model laat eenzelfde trend zien. Het lijkt er dus op dat toepassing van het schone beken model leidt tot een overschatting van het achtergrondgehalte.

Tabel 5.3: Geschatte natuurlijke achtergrondconcentraties (µg $l^{-1}$) van zware metalen en arseen in ongefiltreerd oppervlaktewater (=totaal) op basis van het 'kaasschaaf' model van Van der Weijden en Middelburg (1989) en het 'schone beken' model van Zuurdeeg e.a. (1992).

| Concentratie (µg $l^{-1}$) | kaasschaaf model | schone beken model[a] | range (10-90%) |
|---|---|---|---|
| As | 0.20 | 1.0 | <0.5 - 2.5 |
| Cd | 0.0067 | 0.41 | 0.2 - 1.2 |
| Cr | 5.02 | 1.6 | <0.3 - 6.3 |
| Cu | 1.33 | 1.1 | 0.6 - 3.0 |
| Hg | 0.0065 | 0.06 | <0.03 - 0.11 |
| Ni | 1.87 | 4.1 | 1.0 - 9.0 |
| Pb | 2.09 | 3.1 | 1.0 -5.0 |
| Zn | 2.71 | 12 | 4.0 - 35 |

[a] Noordeuropees Laagland (Zuurdeeg e.a., 1992).

Analoog aan de afleiding van milieukwaliteitsdoelstellingen voor bodem zou bij het vaststellen van deze doelstelling voor oppervlaktewater uitgegaan moeten worden van het 90 percentiel percentage. Echter, zo melden De Bruijn en Denneman (1992) in hun achtergrondstudie voor negen sporen metalen, mogen de gehalten uit "schone beken" niet geheel vrij worden beschouwd van anthropogene beïnvloeding en worden de geometrisch gemiddelde waarden als zijnde meest representatief voor de nederlandse achtergrondsituatie beschouwd.

Tevens geven Zuurdeeg e.a (1992) ook concentraties voor de opgeloste fractie. Deze worden hier echter buiten beschouwing gelaten omdat het totaalgehalte vanuit analytisch oogpunt als meest betrouwbaar is aan te merken. Indien gewenst kan men vanuit de hier gepresenteerde totaalgehalten, voor standaardcondities opgeloste fracties schatten gebruikmakend van een gegeven zwevend stofgehalte en partitiecoëfficiënten voor de diverse elementen.

*5.2 Noordzee*

In tabel 5.4 staan (ranges van) achtergrondgehalten in termen van opgeloste fractie van zware metalen in de Noordzee, zoals voorgesteld door Van Eck e.a. (1985). Deze waarden zijn gebaseerd op analyses van water afkomstig van het Engelse Kanaal en de Duitse Baai. Tevens zijn achtergrondgehalten voor de Atlantische Oceaan, zoals verzameld door Laane (1992), in tabel 5.4 opgenomen.

Tabel 5.4: Ranges van opgeloste achtergrondconcentraties (in $\mu g\ l^{-1}$) zware metalen in de Noordzee (Van Eck e.a., 1985) en de Atlantische Oceaan (Laane, 1992).

| | Noordzee | Atlantische Oceaan |
|---|---|---|
| Cd | 0.02-0.03 | 0.004±0.009 |
| Cu | 0.2-0.3 | 0.070±0.013 |
| Hg | 0.0025 | 0.0005±0.0001 |
| Pb | 0.02 | 0.033±0.015 |
| Zn | 0.3-0.4 | 0.13±0.40 |

Opvallend is dat de achtergrondconcentraties van zware metalen in de Noordzee ongeveer een factor 5 tot 100 lager zijn dan de geschatte natuurlijke achtergrondconcentraties in gefiltreerd oppervlaktewater (= opgeloste fractie) op basis van het schone beken model (Zuurdeeg e.a., 1992). Door Jonkers en Everts (1992) zijn voor een aantal zware metalen totaalgehalten in de Noord Atlantische Oceaan gerapporteerd, die iets hoger liggen dan de door Laane (1992) vermelde waarden. Dit is in overeenstemming met de verwachting, daar de opgeloste fractie per definitie altijd gelijk aan of kleiner is dan het totaalgehalte. Voorgestelde achtergrondconcentraties voor de Noordzee (Van Eck e.a., 1985) zijn hoger dan die voor de Atlantische Oceaan. Redenen hiervoor kunnen zijn dat, gezien deze getallen aan het begin van de jaren tachtig zijn verkregen, er sprake is van anthropogene invloeden en dat detectiemogelijkheden in die tijd hoger lagen dan nu het geval is. Voor de getallen van de Atlantische Oceaan geldt dat deze voor het grootste gedeelte afkomstig zijn uit de periode 1988-1992 (Laane, 1992), een periode waarin betere analytische prestaties bereikt werden. Daarnaast is het zo dat men mag verwachten dat mogelijke anthropogene invloeden in de Atlantische Oceaan geringer zullen zijn door een groter volume (verdunning) en mengeffecten (Wezel, mond. mede.). Vooralsnog worden de gemiddelden van de waarden die door Van Eck e.a. (1985) zijn gerapporteerd als achtergrondconcentratie voor de Noordzee voorgesteld. Gezien voorgaande discussie zijn nieuwere metingen voor de Noordzee gewenst om een betere schatting van het achtergrondgehalte te maken.

# 6. GRONDWATER

Op een drietal locaties in Zweden (Götland, Svealand en Norrland) heeft Bergman (1986) grondwater onderzocht op concentraties cadmium, lood, koper en zink. In dit onderzoek is getracht om contaminatie enerzijds en uitloging uit bemonsteringsapparatuur anderzijds te minimaliseren. Aangezien het om een beperkt aantal metingen gaat, ziet Bergman (1986) de resultaten als een indicatie van natuurlijke achtergrondgehalten.

Tabel 6.1: Gemiddelde achtergrondconcentraties ($\mu g\ l^{-1}$) van metalen in grondwater op een drietal locaties in Zweden (Bergman, 1986).

| | Götland | Svealand | Norrland |
|---|---|---|---|
| | (n=14) | (n=5) | (n=30) |
| Cd | 2.07 | 0.78 | 0.12 |
| Pb | 2.15 | 1.45 | 0.43 |
| Cu | 3.4 | 1.6 | 16.4 |
| Zn | 15.8 | 15.2 | 11.5 |

Meer recent is het overzichtsverhaal van Ledin e.a. (1989) waarin de resultaten van het Zweeds milieu monitoring programma over de periode 1985-1987 worden gepresenteerd. In dit monitoring programma is op 126 niet verontreinigde plaatsen de grondwaterkwaliteit gemeten. Voor Cd, Cr, Cu, Pb en Zn zijn gemiddelde waarden van 0.03, 0.2, 1, 0.08 en 10 $\mu g\ l^{-1}$ gevonden, hetgeen lager is dan de resultaten van Bergman (1986; zie tabel 6.1). De metaalgehalten in het grondwater waren kwalitatief gerelateerd aan de bijbehorende geologische matrix die in contact stond met het grondwater. Verder vonden Ledin e.a. (1989) dat de metaalconcentratie in het grondwater bleek toe te nemen met afnemende pH.

Een belangrijk aspect in de dynamiek van grondwaterchemie komt tot uitdrukking in het onderzoek van Freedman e.a. (1994), die het sorptiegedrag van metalen in een watervoerende laag (aquifer) in Israel onder ongestoorde veldcondities hebben bepaald. Zij vonden dat voor diverse mineralen (kwartz, calciet, kaoliniet en bentoniet) simultaan verrijking van de mineralen (adsorptie) met bepaalde metalen en verarming met andere metalen (desorptie) kan plaatsvinden. Deze gegevens impliceren dat de samenstelling van het grondwater afhankelijk is van de "onderweg" gepasseerde minerale samenstelling.

In het kader van het landelijk meetnet voor de grondwaterkwaliteit is onderzoek gedaan naar het voorkomen van enkele tientallen spoorelementen in het grondwater tussen 8 en 30

meter beneden maaiveld (Beugelink e.a., 1989). De grondwatermonsters werden na filtratie over 0.45 μm filters geanalyseerd. Het gaat hierbij dus om opgeloste concentraties. Voor As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn werden gemiddelde waarden in de orde grootte van respectievelijk 3.5, 0.4, 0.6, 1.3, 11.3, 2.0 en 65 μg $l^{-1}$ gerapporteerd (Beugelink e.a., 1989). Deze getallen zijn echter reeds eerder beoordeeld als minder betrouwbaar (analyseproblemen) en de 90% percentielen zijn moeilijk te achterhalen (Bronswijk, mond. mede.). Recente data (gemiddelden en 90%-percentielen) van het landelijk meetnet grondwater (Cr, 1991; rest 1992) zijn voor As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn in tabel 6.2 vermeld (Drecht e.a., 1995). Ondanks dat de data van 1989 minder betrouwbaar zijn, valt op dat de gemiddelde concentraties in 1991/1992 gelijk zijn aan of lager zijn dan de gemiddelde waarden uit 1989. Een reden hiervoor kan zijn dat zowel verbetering in detectie als in bemonstering in de afgelopen jaren heeft plaatsgevonden, waardoor "juistere" getallen zijn verkregen (zie ook hoofdstuk 2). Voor Ni en Zn is het 90%-percentiel kleiner dan het gemiddelde. Dit is het gevolg van een aantal uitschieters met een relatief hoge concentratie, die daardor de gemiddelde waarde sterk verhogen, maar door het beperkte aantal monsters bijna geen invloed hebben op het 90%-percentiel. Conform de gedachtengang in De Bruijn en Denneman (1992) worden de 90%-percentiel getallen vooralsnog aangehouden als achtergrondgehalten.

Tabel 6.2: Gemiddelde en 90-percentiel achtergrondconcentraties (allen in μg $l^{-1}$) in het nederlands grondwater in 1992, behalve Cr 1991. Waarden afkomstig van het landelijk meetnet grondwater (Drecht e.a., 1995). Tussen haakjes is het aantal waarnemingen vermeld.

| Element | As (451) | Cd (451) | Cr (438) | Cu (451) | Ni (451) | Pb (451) | Zn (512) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| gemiddelde | 3.2 | 0.06 | 1.5 | 0.91 | 4.00 | 1.05 | 69.6 |
| 90%-percentiel | 7.0 | 0.06 | 2.4 | 1.27 | 2.11 | 1.64 | 24.2 |

# 7. ACHTERGRONDGEHALTEN IN RELATIE TOT STREEFWAARDEN

De op basis van deze literatuurstudie 'afgeleide' achtergrondgehalten van zware metalen en arseen voor de nederlandse situatie in de compartimenten bodem, sediment, zoet oppervlaktewater en grondwater, zijn samengevat in tabel 7.1. Hierbij dient opgemerkt te worden dat:

- voor het compartiment bodem het achtergrondgehalte gerelateerd is aan de bodemparameters lutum en organische stof. In de daarbij behorende referentielijn wordt rekening gehouden met het 90 percentiel principe, d.w.z. dat ongeveer 90% van de gemeten achtergrondgehalten onder de referentielijn valt. De in tabel 7.1 gepresenteerde referentielijnen geven daarom een soort maximaal te verwachten achtergrondwaarde weer.
- bij gebrek aan voldoende gegevens voor het compartiment sediment, achtergrondgehalten vooralsnog gelijk gesteld zijn aan die voor het compartiment bodem.
- voor zoet oppervlaktewater uitgegaan is van een modelmatige afleiding, waarbij niet het 90 percentieel principe, maar het geometrisch gemiddelde is gehanteerd. De reden hiertoe is dat de ingangswaarden van het 'schone beken' model niet geheel vrij mogen worden beschouwd van anthropogene beïnvloeding. De in tabel 7.1 vermelde waarden hebben betrekking op het totaalgehalte.
- voor grondwater 90-percentiel waarden zijn genomen. Deze waarden zijn afkomstig van het landelijk meetnet grondwater. Het gaat hierbij om gefiltreerde monsters.
- voor het compartiment Noordzee slechts voor een beperkt aantal metalen voldoende informatie voorhanden is. Waarden hebben betrekking op opgeloste fracties.

Tabel 7.1: Achtergrondgehalten en huidige streefwaarden (MILBOWA, 1991) van zware metalen en arseen in bodem, sediment, zoet oppervlaktewater, Noordzee en grondwater. Voor toelichting zie tekst. L = % lutum; H = % organische stof.

| | bodem/sediment (mg $kg^{-1}$) | | zoet ongefiltreerd oppervlaktewater (µg $l^{-1}$) | | Noordzee opgelost (µg $l^{-1}$) | grondwater gefiltreerd (µg $l^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | achtergrond/streefwaarde | | achtergrond | streefwaarde | achtergrond | achtergrond | streefwaarde |
| As | 15 + 0.4 (L + H) | 29* | 1.0 | 5 | - | 7.0 | 10 |
| Cd | 0.4 + 0.007 (L + 3H) | 0.8* | 0.41 | 0.05 | 0.025 | 0.06 | 1.5 |
| Cr | 50 + 2L | 100* | 1.6 | 5 | - | 2.4 | 1 |
| Cu | 15 + 0.6 (L + H) | 36* | 1.1 | 3 | 0.25 | 1.27 | 15 |
| Hg | 0.2 + 0.0017 (2L + H) | 0.3* | 0.06 | 0.02 | 0.025 | - | 0.05 |
| Ni | 10 + L | 35* | 4.1 | 9 | - | 2.11 | 15 |
| Pb | 50 + L + H | 85* | 3.1 | 4 | 0.02 | 1.64 | 15 |
| Zn | 50 + 1.5 (2L + H) | 140* | 12 | 9 | 0.35 | 24.2 | 150 |

* Waarden voor standaardbodem H=10%, L=25%

In tabel 7.1 zijn tevens de huidige streefwaarden zoals vermeld in MILBOWA (1991) opgenomen. Voor het compartiment Noordzee is voorgesteld om streefwaarden gelijk te stellen aan achtergrondgehalten (Wezel, mond. mede.). Derhalve zijn alleen achtergrondgehalten voor de Noordzee in tabel 7.1 vermeld. Voor de compartimenten bodem en sediment zijn achtergrondgehalten en streefwaarden gelijk omdat de huidige streefwaarden afgeleid zijn op basis van de onder andere in dit rapport opgenomen literatuurgegevens van Edelman (1984). In het geval van zoet oppervlaktewater blijkt dat voor de elementen cadmium, kwik en zink het afgeleide achtergrondgehalte groter is dan de huidige streefwaarde en wel respectievelijk een factor 8, 3 en 1.3. Voor lood ligt het achtergrondgehalte op het niveau van de huidige streefwaarde; voor de overige elementen ligt het achtergrondgehalte een factor 2 tot 5 lager dan de streefwaarde. De achtergrondgehalten voor het compartiment grondwater liggen op chroom na allemaal onder de huidige streefwaarden.

# 8. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

1. Het experimenteel bepalen van natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen in het milieu is ingewikkeld i.v.m. (i) het vinden van lokaties die niet door de mens zijn beïnvloed, (ii) analytische detectieproblemen en (iii) het gevaar van contaminatie van de te onderzoeken monsters. Mede hierdoor kunnen grote variaties ontstaan in meetwaarden. Op basis van modellen kan een schatting gemaakt worden. Ondanks de onzekerheden in aannamen in de bestaande modellen voor oppervlaktewater en sediment komen de resultaten hiervan vrij goed overeen met experimentele gegevens. Uitbreiding van bestaande of nieuwe modellen naar andere compartimenten lijkt daarom zeer zinvol. Belangrijk hierbij blijft dat het model experimenteel verifieerbaar moet zijn.

2. Gemiddelde achtergrondgehalten van zware metalen in het compartiment bodem op verschillende locaties op de wereld lijken vrij aardig met elkaar overeen te komen. Het is echter niet mogelijk om "het achtergrondgehalte" van een specifiek metaal in één waarde weer te geven. De reden hiervoor is dat de spreiding in het achtergrondgehalte van metalen in het algemeen groot is, waarschijnlijk ten gevolge van de spreiding in het voorkomen van bodemparameters, zoals het lutum- en het organisch koolstofgehalte. Schattingen van achtergrondgehalten kunnen daarom ook het best gedaan worden op basis bekende correlaties tussen metaalgehalte en bodemparameter(s).

3. Sedimenten lenen zich uitermate goed om veranderingen in metaalgehalte gedurende de tijd te volgen. Uit diepteprofielen zou een natuurlijk achtergrondgehalte geschat kunnen worden. Net als in het compartiment bodem is de variatie in het metaalgehalte groot. Er zijn indicaties dat deze spreiding gecorreleerd is aan verschillende bodemparameters. In het verlengde hiervan is in de literatuur een model beschreven om achtergrondgehalten van zware metalen te schatten op basis van het aluminiumgehalte.

4. Gemeten metaalconcentraties in oppervlaktewater variëren zeer sterk en lijken af te nemen met het voortschrijden van de jaren. Dit is naar alle waarschijnlijkheid het gevolg van het minimaliseren van contaminatie van de monsters en het gebruik van geavanceerdere analytische technieken, waarvan de onderste analysegrens de afgelopen jaren is afgenomen. Daarom wordt voor het compartiment Noordzee aangeraden om nieuwe metingen te verrichten en op basis hiervan een betere schatting van het achtergrondgehalte te maken. Natuurlijke achtergrondconcentraties in ongefiltreerd oppervlaktewater lijken aardig geschat te kunnen worden met bestaande modellen. In het kader van beschikbaarheidstudies zou uitbreiding van deze modellen naar opgeloste fracties aan te bevelen zijn.

5. Natuurlijke achtergrondconcentraties in het grondwater lijken in dezelfde orde van grootte te liggen als in het oppervlaktewater. Er zijn indicaties dat de samenstelling van het grondwater sterk afhankelijk is van de vaste matrix. Veralgemenisering van deze trends is niet mogelijk door een gebrek aan voldoende gegevens.

## REFERENTIES

Angelone, M. and C. Bini, Trace element concentrations in soils and plant of western Europe, in Adriano, D.C. (Ed.), Advances in trace substances research: biogeochemistry of trace metals. First international conference on metals in soils, waters, plants and animals, Orlando, Florida, USA, April 30 - May 3, 1990. Lewis Publishers, Baco Raton, Florida, USA, 1992, p 19-60.

Barak, N.A.-E and C.F. Mason, Heavy metals in water, sediment and invertibrates from rivers in eastern England, Chemosphere, 10/11 (1989) 1709.

Bergman, G., Prelimanary background values of metals in groundwarer in Sweden, Water Quality, October (1986) p.187.

Beugelink, G.P., L.J.M. Boumans, W. van Duijvenbooden, H.A.C. Denier van der Gon, G. van Drecht, A.M. van Dijk-Looyaard, A.A.M. Kusse, P. Lagas, A.M.A. van der Linden, J.H.C. Mülschlegel, A.A. Peeters en H. Prins, De kwaliteit van het grondwater in Nederland, RIVM rapport nr 728820001, mei 1989.

Breukel, R.M.A., Natuurlijke achtergrondgehalten van de Nederlandse rivieren, een keuze uit literatuurgegevens, RIZA, werkdocument 93.139x, 1993.

De Bruijn, J.H.M. en C.A.J. Denneman, Achtergrondgehalten van negen sporen-metalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van Nederland, Publicatiereeks bodembescherming nr. 1992/1 (1992).

Chen, J., F. Wei, C. Zheng, Y. Wu and D.C. Adriano, Background concentrations of elements in soils of China, Water, Air and Soil Pollut., 57-58 (1991) 699.

Czarnowska, K. and B. Gworek, Geochemical background values for trace elements in arable soils developed from sedimentary rocks of glacial origin, Environ. Geochem. and Health, 12 (1990) 289.

Davies, B.E. and R.C. Ballinger, Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in Mendips, Environ. Geochem. Health, 12 (1990) 291.

Van Drecht, G., H.F.R. Reijnders, L.J.M. Boumans en W. van Duijvenbooden, Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit 1984-1993, gemiddelde waarden, overschrijding van streeefwaarden en verandering van de grondwaterkwaliteit per type grondgebruik, grondsoort en gebied, RIVM rapport nr 714801005, 1995 (in voorbereiding).

Van Eck, G.Th.M., H. van 't Sant en E. Turkstra, Voorstel referentiewaarden fysisch-chemische waterkwaliteitsparameters Nederlandse zoute wateren, VROM-DGMH, RWS-RIZA/DDMI Report No. 1984 (1985).

Edelman, Th., Achtergrondgehalten van een aantal anorganische stoffen in de bodem van Nederland: een eerste verkenning, Reeks Bodembescherming 34, Staatsuitgeverij Den Haag, 1984.

Eyers, J.P. and Pugh-Thomas, Heavy metal pollution of the river Irwell (Lancashire, UK) demonstrated by analysis of substrate material and macroinvertabrate tissue, Environ. Pollut., 16 (1978) 129.

Freedman, Y.E., M. Magaritz, G.L. Long and D. Ronen, Interaction of metals with minerals in a natural groundwater environment, Chem. Geol., 116 (1994) 111.

Hanson, P.J., D.W. Evans, D.R. Colby and V.S. Zdanowicz, Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments, Marine Environ. Res., 36 (1993) 237.

Jonkers, D.A. and J.W. Everts, Seaworthy: derivation of micropollutant risk levels for the North Sea and Wadden Sea, Publicatiereeks gebiedsgericht beleid nr 1992/3 (1992).

Kabata-Pendias, A., S. Dudka, A. Chlopecka and T. Gawinowska, Background Levels and environmental influences on trace metals in soils of temperate humid zone of Europe, in Adriano, D.C. (Ed.), Advances in trace substances research: biogeochemistry of trace metals. First international conference on metals in soils, waters, plants and animals, Orlando, Florida, USA, April 30 - May 3, 1990. Lewis Publishers, Baco Raton, Florida, USA, 1992, p 61-84.

Kramer, K.J.M., R. Misdorp, G. Berger and R. Duijts, Maximum pollutant concentrations at the wrong depth: a misleading pollution history in a sediment core, Marine Chem., 36 (1991) 183.

Kuhad, M.S., R.S. Malik, A. Singh and I.S. Dahiya, Backgroundlevels of heavy metals in agricultural soils of Indo-Gangetic Plains of Haryana, J. Indian Soc. Soil Sci., 37 (1989) 700.

Laane, R.W.P.M. (ed.), Background concentrations of natural compounds in rivers, sea awter, atmosphere and mussels, Report DGW-92.033, 1992.

Ledin, A., C. Petterson, B. Allard and M. Aastrup, Background concentration ranges of heavy metals in Swedisch groundwater from crystalline rocks: a review, Water, Air and Soil Pollut., 47 (1989) 419.

Licheng, Z. and Z. Kezhun, Background values of trace elements in the source area of the Yangtze River, Sci. Total Environm., 125 (1992) 391.

Lithner, G., Some fundamental relationships between metal toxicity in freshwater, physicochemical properties and background levels, Sci. Total Environ., 87/88 (1989) 365.

Marquardt, D., P. Lüderitz und S. Leppin, Konzentrationen von Schwermetallen im Staubniederschlag und Einschätzung der Belastungssituation der DDR, Z. gesamte Hyg., 36 (1990) 530.

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water, Tweede Kamer, 1990-1991, 21990 nr 1.

Nojiri, Y., T. Kawai, A. Otsuki and K. Fuwa, Simultaneous multielement determination of trace metals in lake waters by ICP emission spectrometry with preconcentration and their background levels in Japan, Water Res., 19 (1985) 503.

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

Runnels, D.D., T.A. Shepherd and E.E. Angino, Metals in determining natural background concentrations in mineralized areas water, Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 2316.

Salomons, W., Voorlopige base-line voor Cd, Zn, Ni, Pb, Cu en Cr in nederlandse sedimenten, Delft, WL-rapport R1703, 1983.

Schafer, M., H. Phillips, M. Walker and D. Armstrong, Background concentrations of trace metals in Wisconsin surface waters, Final Data Report, University of Wisconsin-Madison, USA, May 1992.

Timmermans, K.T., B. van Hattum, W. Peeters and K. Davids, Trace metals in the benthic habitat of Maarsseveen lakes system, the Netherlands, Hydrobiol. Bull., 24 (1991) 153.

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

De Wilde, P.G.M., J. Keijzer, G.L.J. Janssen, Th.G. Aalbers en C. Zevenbergen, Beoordeling van gereinigde grond: 1. Uitloogkarakteristieken en chemische samenstelling van referentiegronden, RIVM-rapport nr. 216402001, 1992.

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