

**Nadere beschouwing  
achtergrondconcentraties  
oppervlaktewater**

met aanvulling van kobalt in sediment





# **Nadere beschouwing achtergrondconcentraties oppervlaktewater**

**met aanvulling van kobalt in sediment**

Gerlinde Roskam  
Leonard Osté

1220098-017



**Titel**

Nadere beschouwing achtergrondconcentraties oppervlaktewater

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving Locatie Lelystad	1220098-017	1220098-017-BGS-0003	71

**Trefwoorden**

Achtergrondconcentraties, metalen, waterkwaliteit, KRW,

**Samenvatting**

Voor de toetsing van metalen voor de KRW is in 2015 standaard overgegaan op het corrigeren van de metaalconcentraties met natuurlijke achtergrondconcentraties. Gebleken is dat er sprake is van meerdere locaties met normoverschrijdingen van metalen waarvan verwacht wordt dat die weinig antropogene toevoeging kennen. Dat roept de vraag op of er voor deze metalen wel echt een probleem is of dat de natuurlijke achtergrondconcentratie hoger is dan de officieel vastgestelde achtergrondconcentratie. Bovendien zijn er voor enkele metalen geen achtergrondconcentraties beschikbaar, waardoor er helemaal geen correctie kon plaatsvinden.

In deze studie wordt een nadere analyse uitgevoerd waarbij de volgende vragen worden beantwoord:

1. Is het voor stoffen waarvoor tot nu toe geen achtergrondconcentratie kon worden afgeleid nu mogelijk om dat te doen?
2. Is er geografische variatie in achtergrondconcentraties?
3. Is het 10 percentiel voor alle metalen een juiste keuze? De aanname in de gebruikte afleidingsmethode dat een lage waarde in de meetreeks (10 percentiel) de natuurlijke achtergrondconcentratie weergeeft, is aanvechtbaar voor metalen met een zeer lage antropogene belasting. Het kiezen van een ander percentiel voor dergelijke metalen is verdedigbaar, mits duidelijk is dat er sprake is van een lage antropogene belasting.
  - a. Kan het gebruik van tracers helpen om natuurlijke of juist antropogene bijdragen aan de totale concentratie vast te stellen.
  - b. Kan via het vergelijken van pre-industrieel sediment met huidig sediment inzicht verkregen worden in hoeverre er antropogene belasting van stoffen heeft plaatsgevonden?
4. In welke mate verandert de achtergrondconcentratie als een ander percentiel wordt gehanteerd, bijvoorbeeld een 25 of 50 percentiel?

Op basis van data-analyse van oppervlaktewatermonitoring, data uit de Geochemische Atlas van Nederland en aanvullende sedimentdata zijn deze vragen als volgt beantwoord:

1. Er kunnen 4 nieuwe achtergrondconcentraties worden afgeleid op basis van P10 waarden:
  - Kobalt (Co) in overige wateren: 0,03 µg/l.
  - Zilver (Ag) in overige wateren (o.b.v. data 2014): 0,017 µg/l.
  - Kwik (Hg) in overige wateren: 0,000035 µg/l
  - Kwik (Hg) in zoete rijkswateren: 0,00025 µg/l.
2. Een aantal stoffen vertoont een regionale spreiding. Dat geldt voor As in overige wateren. Dichtbij de riviermondingen van de Schelde en de Eems zijn de concentraties hoger. Dit kan door antropogene belasting komen, maar vanwege de relatie met vanadium, kan een natuurlijke verhoging niet worden uitgesloten. In zoete wateren is de arseenconcentratie verhoogd in kleigebieden (met name in Fryslân). Verder is de Ba-concentratie in het Rijnstroomgebied hoger dan in het Maasstroomgebied, waarbij de concentraties in Flevoland en Groot-Salland het

# Deltares

## Titel

Nadere beschouwing achtergrondconcentraties oppervlaktewater

<b>Opdrachtgever</b> Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving Locatie Lelystad	<b>Project</b> 1220098-017	<b>Kenmerk</b> 1220098-017-BGS-0003	<b>Pagina's</b> 71
---	-------------------------------	--	-----------------------

hoogst zijn. Co & U zijn in de regio hoger dan in de rijkswateren. Voor veel andere elementen is het lastig om een goede regionalisering te maken vanwege het hoge percentage monsters < rapportagegrens in regionale wateren.

3. Er is een grote variatie tussen de metalen ten aanzien van de gehalten in onder- en bovengrond. Er zijn vijf categorieën gedefinieerd:
- Boven- en ondergrond gelijk: Li, Be, Cs, Rb, Sn (Rijn), Ti, U, V (Rijn)
  - Bovengrond licht verhoogd: Ba, Cr (Maas), Ni, Nb, Sn (Maas), Tl, V (Maas)
  - Bovengrond sterk verhoogd: Cd, Cr (Rijn) Cu, Mo, Pb, Sb, Se, Zn
  - Nader te verklaren: As, Co, Sr, Zr.

Dat betekent dat voor sommige metalen kan worden gesteld dat er zeer weinig antropogene belasting plaatsvindt, hetgeen een hoger percentiel dan P10 zou rechtvaardigen. Er is een eerste gedachte geformuleerd over hoe dit kwantitatief zou kunnen worden ingevuld, maar hierover moet nog nadere discussie plaatsvinden.

4. Een verhoging van de achtergrondconcentratie van een P10 naar een P25 resulteert in een factor 1-2 hogere achtergrondconcentratie, een P50 geeft ten opzichte van de P10 een factor 2-4 hogere waarde.

Versie	Datum	Auteur
7	nov. 2016	Leonard Osté
		Gerlinde Roskam

Paraaf	Goedkeuring
	Sacha de Rijk

**Status**  
definitief

## Inhoud

<b>1 Kader en doel van deze studie</b>	<b>1</b>
1.1 Inleiding	1
1.2 Ontwikkelingen in de afgelopen jaren	1
1.3 Gebruik achtergrondconcentraties voor de KRW-waterlichamen	2
1.4 Probleemstelling	3
1.5 Doel	3
<b>2 Aanpak</b>	<b>5</b>
<b>3 Resultaten</b>	<b>9</b>
3.1 Afleiden ontbrekende achtergrondconcentraties	14
3.1.1 Ag in zoete wateren	14
3.1.2 Hg in zoete wateren	14
3.1.3 Co in overige wateren	15
3.1.4 Ag in overige wateren	16
3.1.5 Hg in overige wateren	17
3.2 Geografische spreiding	18
3.2.1 Arseen in overige wateren	18
3.2.2 Arseen in zoete wateren	19
3.2.3 Barium in zoete wateren	21
3.2.4 Kobalt in zoete wateren	23
3.2.5 Seleen in zoete wateren	25
3.2.6 Thallium in zoete wateren	26
3.2.7 Uraan in zoete wateren	26
3.2.8 Vanadium in zoete wateren	27
3.3 Onderbouwing natuurlijke en/of antropogene bijdrage in oppervlaktewater.	29
3.3.1 Gebruik van tracers om de natuurlijke achtergrond te schatten	29
3.3.2 Onderbouwing antropogene bijdrage op basis van sedimentkwaliteit	32
3.3.3 Het effect van een ander percentiel	36
<b>4 Discussie</b>	<b>38</b>
4.1 Het afleiden van nieuwe achtergrondconcentraties	38
4.2 Geografische verschillen	39
4.2.1 Arseen	39
4.2.2 Barium	40
4.2.3 Kobalt	40
4.2.4 Seleen	40
4.2.5 Thallium	40
4.2.6 Uraan	40
4.2.7 Vanadium	41
4.3 Verschillen in ondergrond- en bovengrondkwaliteit in het rivierbed	41
4.3.1 Vertaling van sediment naar oppervlaktewater	41
4.3.2 Voor welke periode is de bovengrond indicatief?	41
4.3.3 Variëren in het percentiel voor bepaling achtergrondconcentratie	42
<b>5 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>44</b>
5.1 Conclusies	44

5.1.1	Beantwoording van de vier vragen:	44
5.1.2	Stand van zaken voor de relevante metalen uit Tabel 3.3	45
5.1.3	Overige conclusies	45
5.2	Aanbevelingen	46
<b>6</b>	<b>Referenties</b>	<b>48</b>



# 1 Kader en doel van deze studie

## 1.1 Inleiding

Voor de toetsing van metalen voor de KRW is in 2015 standaard gecorrigeerd op basis van de landelijke achtergrondconcentraties (Helpdesk Water<sup>1</sup>). Deze stap is ingebouwd in Aquokit en wordt toegepast op alle metalen waarvoor correctie voor achtergrondconcentraties is toegestaan. Verder is in de toetsing van 2015 gebruik gemaakt van nieuwe normen. Dat betekent dat nu alle metaalnormen zijn gedefinieerd als opgeloste concentratie (na filtratie) en niet meer als totale concentratie in water of concentratie in gestandaardiseerd water.

Ondanks bovengenoemde werkwijze is uit de toestandsbepaling in 2015 gebleken dat op meerdere locaties sprake is van normoverschrijdingen van metalen, ook metalen waarvan verwacht wordt dat die weinig antropogene toevoeging kennen. Dat is aanleiding voor het nader beschouwen van afgeleide achtergrondconcentraties.

## 1.2 Ontwikkelingen in de afgelopen jaren

In 1998 zijn achtergrondconcentraties voor metalen vastgesteld voor zoete en zoute oppervlaktewateren (Min V&W, 1998). Voor de afleiding is gebruik gemaakt van de methode 'clean streams approach': de concentraties in (zo goed als) onbelaste wateren in Noordwest Europa, vooral in Scandinavië en Tsjechië/Polen worden gezien als natuurlijke achtergrondconcentratie (Zuurdeeg et al., 1992). Achtergrondconcentraties zijn door Zuurdeeg et al. (1992) afgeleid voor totaal water, omdat er niet genoeg data voor opgeloste concentraties beschikbaar waren. Crommentuijn e.a. (1997) hebben deze waarden met behulp van generieke partiticoëfficiënten omgezet naar opgeloste concentraties. Voor een aantal metalen ontbrak echter een achtergrondconcentratie. Naar aanleiding daarvan heeft Deltares de opdracht gekregen om nieuwe achtergrondconcentraties af te leiden op een eenduidige manier. Hierover is een drietal rapporten verschenen:

- 1 Osté, L.A., J. Klein, G.J. Zwolsman, 2012. Inventory of methods to derive natural background concentrations of metals in surface water. Deltares/KWR-report 1206111.005.
- 2 Osté, L.A., 2013. Derivation of dissolved background concentrations in Dutch surface water based on a 10-percentile of monitoring data. Deltares-report 1206111.005-2.
- 3 Osté en Van Duijnhoven, 2014. Toetsing consequenties achtergrondconcentraties. Deltares-rapport 1208756.

In het eerste rapport zijn verschillende methoden vergeleken. Aan de hand van deze studie, en na advies van de wetenschappelijke klankbordgroep normstelling, is door I&M een methode gekozen om nieuwe achtergrondconcentraties voor metalen in de zoete en zoute wateren af te leiden, nl. de 'monitoring data benadering'. Dat houdt een 10-percentielwaarde van alle recente monitoringsdata wordt gekozen als achtergrondconcentratie. Aanname is dat de laagste waarden uit de database de natuurlijke achtergrondconcentraties vertegenwoordigen. De laagste waarden kunnen afkomstig zijn van bepaalde (laag- of onbelaste) locaties of kunnen gemeten zijn in een bepaalde periode (seizoensfluctuatie). Belangrijkste voordeel van deze methode was dat hij goed uitvoerbaar is en dat hij niet tot grote rekenfouten kan leiden. Bovendien hanteert ook het Verenigd Koninkrijk deze methode.

<sup>1</sup> <http://www.helpdeskwater.nl/algemene-onderdelen/structuur-pagina/zoeken-site/@37919/landelijke/>

In het tweede rapport is deze 'monitoring data benadering' uitgewerkt voor alle metalen waarvoor dit mogelijk was. Daarbij is van alle beschikbare data het 10-percentiel genomen als achtergrondwaarde. Dit heeft geleid tot een tabel met nieuw afgeleide waarden voor de achtergrondconcentraties voor zoete en zoute wateren in Nederland. De nieuw afgeleide achtergrondconcentraties zijn vergeleken met de reeds bestaande achtergrondconcentraties van NW4 (Min. V&W, 1998). In een aantal gevallen vielen de nieuwe waarden hoger uit dan de reeds bestaande (bijvoorbeeld voor seleen), maar er werden ook lagere waarden gevonden (bijvoorbeeld voor barium). De tabel met oude en nieuw afgeleide achtergrondconcentraties is in dit rapport opgenomen in bijlage A.

In het derde rapport is beoordeeld in hoeverre de nieuw afgeleide achtergrondconcentraties tot meer of minder overschrijdingen van de norm leiden in alle Nederlandse KRW-waterlichamen. Uit dat rapport blijkt dat voor stoffen die vroeger geen achtergrondconcentratie hadden, de nieuwe waarden leiden tot een sterke daling van het aantal overschrijdingen voor de elementen B en U in zoute wateren. Voor stoffen met een hogere nieuw afgeleide achtergrondconcentratie toont Se een sterke daling van het aantal overschrijdingen in zoete wateren. Aan de andere kant werd een beperkte stijging van de normoverschrijdingen voor Cd, Co en Tl berekend en een forse toename van de normoverschrijding van Ba in zoete wateren.

De werkgroep normstelling heeft de landelijke achtergrondwaarden in 2014 vastgesteld. Daarbij is ervoor gekozen de waarden van 1998 te handhaven en alleen nieuw afgeleide waarden toe te voegen voor metalen, waarvoor eerder nog geen waarde was afgeleid. De vastgestelde waarden zijn te vinden via de Helpdesk Water<sup>1</sup>. Bijlage A geeft de in 1998 vastgestelde waarden, de in 2013 berekende waarden en de huidige vastgestelde waarde. In deze bijlage is eenvoudig af te leiden voor welke stoffen de waarde uit 1998 is gehanteerd en welke nieuwe waarden in 2014 zijn toegevoegd. Een overzicht van metalen waarvoor in 2013 geen achtergrondconcentratie kon worden afgeleid, inclusief de reden, is te vinden in Osté (2013).

### 1.3 Gebruik achtergrondconcentraties voor de KRW-waterlichamen

De correctie voor achtergrondconcentraties betekent in de praktijk dat de achtergrondconcentratie wordt afgetrokken van de gemeten concentratie voordat wordt getoetst aan de norm. Er zijn echter uitzonderingen (zie tabel voor de metalen waarom het gaat), nl:

- voor metalen waarvoor wordt gecorrigeerd met de BLM-tool PNEC.pro mag niet gecorrigeerd worden voor achtergrondconcentratiecorrectie;
- indien er geen achtergrondconcentratie is vanwege te weinig metingen (boven de rapportagegrens);
- indien de norm is gebaseerd op humane risico's. In dat geval is de achtergrondconcentratie reeds in de norm verwerkt;
- Indien de afgeleide norm (zie vorig punt) lager is dan de achtergrondconcentratie, is de eerstelijns norm opgehoogd tot de achtergrondconcentratie van dat metaal. Er mag vervolgens niet nog een keer worden gecorrigeerd voor de achtergrondconcentratie. Tot nu toe is deze ophoging alleen voorgekomen voor normen die gebaseerd zijn op humane risico's.

Tabel 1.1 Metalen die niet gecorrigeerd mogen worden voor achtergrondconcentraties.

Reden	Zoete wateren	Overige wateren
BLM	Cu, Ni, Zn	
Geen AC	Ag, Te, Ti	Ag, Co, Cr, Ti
AC o.b.v. humane risico's	Mo, Ni, Sb, Se, Tl, V	
Norm lager dan AC	Ba, Co,	

#### 1.4 Probleemstelling

Er worden overschrijdingen vastgesteld voor metalen waarvan weinig of geen antropogene bronnen bekend zijn. Voorbeelden van deze metalen zijn: As, Ba en U. Dat roept de vraag op of er voor deze metalen wel echt een probleem is, of dat de natuurlijke achtergrondconcentratie hoger is dan de officieel vastgestelde achtergrondconcentratie. Bovendien zijn er enkele metalen (Ag, Co) waarvoor geen achtergrondconcentraties beschikbaar, waardoor er helemaal geen correctie kan plaatsvinden.

#### 1.5 Doel

Om meer grip te krijgen op de robuustheid van voorheen afgeleide achtergrondconcentraties, is Deltares gevraagd om een aantal aanvullende analyses uit te voeren. De kern van deze analyses is om scherp te krijgen of de afgeleide achtergrondconcentraties een goede weergave geven van de natuurlijk aanwezige metaalconcentratie in het betreffende waterlichaam. De analyses worden uitgevoerd voor zowel zoete en overige rijkswateren als voor regionale wateren.

Meer specifiek heeft deze studie als doel om de volgende vragen te beantwoorden:

1. Is het voor stoffen waarvoor tot nu toe geen achtergrondconcentratie kon worden afgeleid nu mogelijk om dat te doen?
2. Is er geografische variatie in achtergrondconcentraties?  
De achtergrondconcentraties zijn landelijk afgeleid volgens afgesproken regels. Gebleken is, dat er in bepaalde (stroom)gebieden in Nederland overschrijdingen voorkomen van bepaalde metalen. Is het aan te tonen dat de normoverschrijdingen het gevolg zijn van landelijk of regionaal verhoogde achtergrondconcentraties?
3. Is het 10 percentiel voor alle metalen een juiste keuze? De aanname in de afleidingsmethode conform Osté (2013), dat een lage waarde in de meetreeks (10 percentiel) de natuurlijke achtergrondconcentratie weergeeft, is aanvechtbaar voor metalen met een zeer lage antropogene belasting. Vanuit dat oogpunt zou het kiezen van een ander percentiel voor dergelijke metalen verdedigbaar zijn, maar dan moet wel duidelijk zijn dat er sprake is van een lage antropogene belasting.
  - a. Kan het gebruik van tracers helpen om natuurlijke of juist antropogene bijdragen aan de totale concentratie vast te stellen.
  - b. Kan via het vergelijken van pre-industrieel sediment met huidig sediment inzicht worden verkregen in hoeverre er antropogene belasting van stoffen heeft plaatsgevonden?
4. In welke mate verandert de achtergrondconcentratie als een ander percentiel wordt gehanteerd, bijvoorbeeld een 25 of 50 percentiel in plaats van een P10?

#### Afbakening

Het nader beschouwen van de achtergrondconcentraties is een van de richtingen die RWS onderzoekt met betrekking tot de normoverschrijdingen. Daarnaast wordt gekeken in hoeverre er emissies bekend zijn diverse metalen en is via de werkgroep normstelling aan het RIVM gevraagd de onzekerheden in de metaalnormen in beeld te brengen. Die acties vallen buiten de scope van deze studie.



## 2 Aanpak

Deltares is gestart met het inventariseren van de relevante kenmerken voor elk metaal in zoete en overige wateren. De inventarisatie omvat voor elk metaal de meest recente normen (JG en MAC), de vastgestelde achtergrondconcentratie en de overschrijdingsfrequentie.

Vervolgens worden de activiteiten beschreven waarmee de 4 doelen (paragraaf 1.5) beantwoord zijn. Belangrijke basis voor de activiteiten vormen de waterkwaliteitsmetingen. De meetwaarden op de RWS meetpunten zijn opgevraagd via de Servicedesk Water van RWS (zoet en zout, 2012-2014); voor de regio zijn de waarden opgevraagd bij het Informatiehuis Water (2011-2013). Daarnaast maken we gebruik van de ondergronddata van de Geochemische Atlas (Mol et al., 2012). Deze zijn ooit verzameld door Van der Veer (2006) en digitaal beschikbaar bij Deltares.

### Ad.1: afleiden nieuwe achtergrondconcentraties

In Osté (2013) is niet voor alle metalen en compartimenten een AC afgeleid, omdat de dataset onvoldoende data boven de rapportagegrens bevatte. Mogelijk is er verbetering in de meest recente database (vaker gemeten of lager gerapporteerd). Daarom zijn nieuwe data opgevraagd. Er zal beoordeeld worden of Ag en Hg (zoete & overige wateren) en Co (overige wateren) nu aan de criteria voldoen om wel een norm af te leiden. Voor de overige wateren is alleen gebruik gemaakt van de data op de RWS locaties in zoute wateren. Eventuele data van meetlocaties van de waterschappen die zich in overige wateren bevinden, zijn niet gebruikt.

### Ad.2: geografische variabiliteit

De volgende acties zijn uitgevoerd op de dataset:

- a. Check op datakwaliteit en volledigheid. Naast de standaard-items (rapportagegrens, extreme waarden, eenheden, etc.) zijn ook de chlorideconcentraties > 500 µg/l verwijderd uit de database voor zoete wateren. Er is ook gecheckt op hoge ijzer- (> 1000 µg/l) en aluminium- (> 500 µg/l) concentraties als indicator voor colloïdaal materiaal dat het filter is gepasseerd, maar uiteindelijk zijn er geen monsters verwijderd.
- b. Koppeling van meetpuntID met beheerder en type ondergrond.
- c. Weergave van een ruimtelijk beeld van de data.
- d. Indien nodig is een statistische analyse uitgevoerd om aan te tonen of er verschillen tussen (deel)stroomgebieden, beheerdertypen en watertypen.
- e. Berekening van P10/25/50/90 voor de totale database, maar ook voor significant verschillende deelverzamelingen. Het berekenen van meer dan alleen het 10 percentiel wordt uitgevoerd in het kader van discussie over de percentielkeuze in het derde doel.

### Ad.3: onderbouwing van de natuurlijke of antropogene bijdrage aan de totale concentratie.

Voor de bepaling van een achtergrondconcentratie op basis van een 10-percentiel wordt verondersteld dat er sprake is van een grote antropogene belasting ten opzichte van de achtergrondconcentratie. Het is echter relevant om vast te stellen of die aanname wel geldt voor alle metalen. Juist het probleem dat het natuurlijke aandeel in oppervlaktewater nauwelijks wetenschappelijk onderbouwd is vast te stellen, heeft geleid tot de pragmatische P10-methode. In dit rapport onderzoeken we twee manieren om in eerste instantie kwalitatief een indruk te krijgen of er sprake is van een grote dan wel kleine antropogene bijdrage.

Vervolgens wordt verkend of op basis van deze methoden ook kwantitatief een betere onderbouwing van de achtergrondconcentratie mogelijk is.

#### 1. Onderbouwing antropogene versus natuurlijke bijdrage met behulp van tracers

Sommige stoffen kunnen indicatief zijn voor andere metalen, omdat ze van nature in bepaalde verhouding voorkomen. Als van één van de twee stoffen bekend is dat deze niet van antropogene oorsprong is, kan op basis van de natuurlijke verhouding tussen deze twee elementen de natuurlijke achtergrondconcentratie worden berekend. Alles boven die natuurlijke achtergrond mag beschouwd worden als antropogene belasting. De volgende combinaties zijn bekeken:

- Aluminium en ijzer als indicator voor colloïdaal materiaal en de daaraan gebonden stoffen (m.n. Ba-Al en As-Fe).
- Selenium vertoont in hoge mate hetzelfde gedrag als zwavel. Slecht oplosbaar (als selen of selenide) onder anaerobe omstandigheden en goed oplosbaar (als seleniet en vooral selenaat) onder aerobe omstandigheden. Het is mogelijk dat er een relatie is tussen natuurlijke concentraties zwavel en selenium.
- Uranium. Door chemisch identiek gedrag van vanadium en uraan zou de [V]/[U]-ratio potentieel gebruikt kunnen worden om de natuurlijke achtergrondconcentratie te bepalen. Er zal een verkenning worden uitgevoerd naar de verhouding van deze twee elementen en de bruikbaarheid als indicator voor natuurlijke achtergrondconcentraties.

#### 2. Onderbouwing antropogene versus natuurlijke bijdrage op basis van verschillen tussen onder- en bovengrond in sediment.

Er zijn in Nederland twee grote studies beschikbaar die de bodemkwaliteit in de onder- en bovengrond bestuderen: de AW2000 studie (Lamé et al., 2004) en de Geochemische Atlas (Mol et al., 2012).

In AW2000 is een groot aantal stoffen gemeten in 100 boven- en ondergrondmonsters. De ondergrond mag beschouwd worden als onbelast, de bovengrond betreft monsters in laag-belaste (landbouw)gebieden. De locaties zijn zo gekozen dat ze een representatieve weergave zijn van de Nederlandse bodem; er zijn geen nadere analyses gemaakt van deelgebieden in Nederland. Omdat deze studie de normen voor grondverzet moest onderbouwen, is gemeten conform de gangbare methoden. Voor metalen zijn de bodems geëxtraheerd met koningswater. De Achtergrondwaarden in het Besluit bodemkwaliteit zijn direct afgeleid van de bovengrondanalyses in de AW2000 studie.

De Geochemische Atlas (Mol et al., 2012) is het resultaat van enkele studies naar de bodemkwaliteit in Nederland. In deze studie zijn 358, voor Nederlands representatieve, bodemmonsters genomen in het landelijk gebied. Er is een onderscheid gemaakt in 5 bodemtypen (veen, zand, mariene klei, fluviatiele klei en löss). Omdat deze studie een wetenschappelijk doel had, zijn meerdere extractiemethoden gebruikt. Voor het bepalen van de natuurlijke achtergrond is gebruik gemaakt van destructie met HF of van XRF. Deze methoden zijn sterker dan koningswater en ontsluiten ook alle metalen die in de minerale matrix zijn ingebouwd. Uit deze studie bleek dat de natuurlijke metaalgehalten (gehalten in de ondergrond die als onbelaste wordt beschouwd) sterk gerelateerd zijn aan aluminium, vooral afkomstig uit de minerale matrix. Ook in beleidsondersteunende rapporten gerelateerd aan dit onderzoek wordt voorgesteld om de gemeten achtergrondconcentratie te corrigeren voor aluminium (Spijker et al., 2007) op de volgende wijze:  $C_{Me} = a \times Al_2O_3 + b$ .

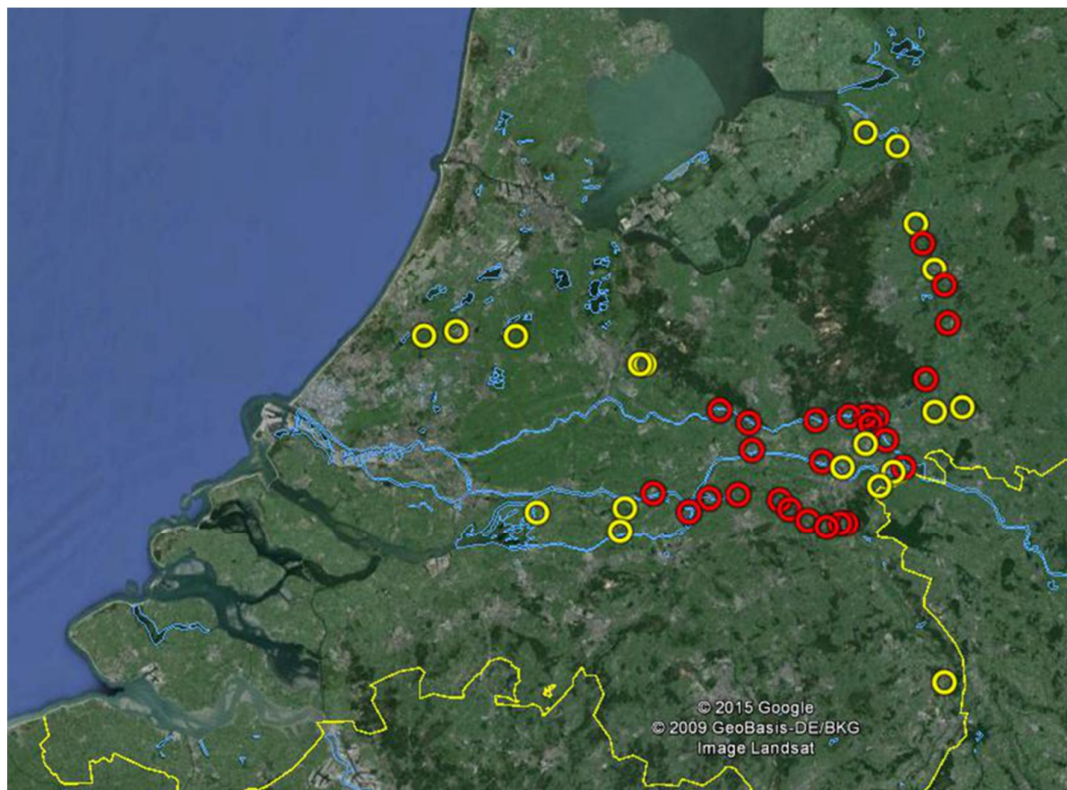
Voor dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van de Geochemische Atlas om de volgende redenen:

- Voor natuurlijke achtergrondconcentraties is het van belang om alle metalen te extraheren en te kunnen corrigeren voor aluminium. Dat kan niet met een koningswaterextractie.
- De Geochemische atlas heeft meer locaties en heeft een specifieke deelverzameling van 25 locaties in fluviaatiele kleigebied

In beide onderzoeken zijn in de bovengrond laag-belaste landbodems geanalyseerd, terwijl voor dit onderzoek sediment met recente rivierbelasting nodig is. Om die reden moest sowieso aanvullend worden bemonsterd.

Zoals gezegd liggen de meeste 'fluviaatiele klei locaties' van de Geochemische Atlas in landbodembied waar de (onder)grond bestaat uit fluviaatiele kleiafzettingen. In bovengrondmonsters is dus vooral het effect te zien van additieven op de bodem (bijv. mest) en depositie. Dit is niet gelijk aan de antropogene belasting van sediment door de rivier.

Om een beeld te krijgen van de antropogene belasting die via rivieren wordt aangevoerd, zijn een sub-set van de ondergrondmonsters uit de Geochemische atlas gebruikt (zie Figuur 2.1 voor de locaties). Ten opzichte van de huidige rivieren liggen de monsters in het gebied van de IJssel (4x), de Oude IJssel (2x), de Rijn (13x), de Oude Rijn (5x) en de Maas (2x). Deze fluviaatiele ondergronddata worden vergeleken met recent sediment in de grote rivieren (IJssel, Rijn, Waal en Maas). Dit geeft weliswaar geen 'gepaarde' waarnemingen op exact gelijke locaties, maar of onder- en bovengrond op gelijke locaties wel gepaarde waarnemingen betreft, is eveneens discutabel.



Figuur 2.1 Monsterlocaties buitendijkse gebied (in rood) en herkomst rivierklei monsters uit Geochemische atlas (geel)

Er zijn veel metingen verricht aan sediment in de toplaag van het rivierengebied, maar de metalen in die monsters zijn allemaal bepaald middels een koningswaterextractie. In een koningswaterextractie worden de metalen die zijn ingebouwd in mineralen maar deels geanalyseerd. Aangezien in de ondergrondmonsters een werkelijk totaal is gemeten met XRF of HF, moet dezelfde methode gehanteerd worden voor de bovengrondmonsters. Bovendien moet er normalisatie plaatsvinden op basis van aluminium. Aluminium kan niet goed worden bepaald met een koningswaterextractie. Daarom zijn 25 buitendijkse locaties bezocht in het rivierengebied (zie Figuur 2.1). Op alle locaties is 1 mengmonster van de toplaag (10 cm) samengesteld uit 5 steekmonsters in een straal van 10 m. Op 12 locaties is op ca. 20 m afstand een tweede mengmonster genomen. Hierop zijn de volgende analyses uitgevoerd:

- drogen + zeven + malen
- TGA (organische stof en kalk)
- CS (koolstof en zwavel)
- XRF parel (aluminium)
- HF-ontsluiting gevolgd door ICP-OES (macroparameters) + ICP-MS (zware metalen).

Ad. 4: Het getalsmatige effect van een ander percentiel

Er is een tabel gemaakt waarin voor alle metalen in de database de P10, P25, P50 en P90 worden gepresenteerd. Vervolgens wordt de oude database vergeleken met de nieuwe database die voor onderdeel 1 is gemaakt.

#### **Kobalt**

De monsters die zijn gebruikt voor de Geochemische Atlas waren gemalen in een kobalthoudend maalvat. Daardoor waren de kobaltanalyses niet betrouwbaar en hadden we alleen betrouwbare toplaaggehalten voor kobalt. Omdat kobalt een beleidsmatig belangrijk element bleek te zijn, zijn de bewaarde ongemalen rivierkleimonsters van de Geochemische Atlas opnieuw geëxtraheerd en geanalyseerd op kobalt en een aantal elementen ter controle. De resultaten van deze analyses zijn toegevoegd aan dit rapport, hetgeen wordt aangeduid door middel van de ondertitel.



### 3 Resultaten

In Tabel 3.1 en Tabel 3.2 is per metaal de huidige situatie weergegeven voor respectievelijk zoete en overige wateren. Het gaat om de volgende kenmerken:

- Welke KRW-normen zijn er?
  - o een norm op basis van de jaargemiddelde concentratie; JG-MKE,
  - o een norm op basis van de maximale concentratie; MAC-MKE .
- De onderbouwing van de JG-MKE is gebaseerd op:
  - o ecologische risico's,
  - o humane risico's,
  - o de achtergrondconcentratie, indien de afgeleide norm onder de achtergrondconcentratie ligt.
- De waarde en onderbouwing van de achtergrondconcentratie
  - o op basis van NW4, 1998 (schone beken methode),
  - o op basis van Osté, 2013 (10-percentiel van de beschikbare meetdata tussen 2005 en 2011).
- Of er een biobeschikbaarheidscorrectie bestaat voor een metaal
  - o Biotic ligand model op basis van PNEC-pro<sup>2</sup>,
  - o Hardheidscorrectie zoals opgenomen in de Richtlijn prioritare stoffen (EU, 2013).
- De mate van overschrijding in de rijks- en regionale wateren. Hierbij zijn de volgende categorieën onderscheiden.
  - o Percentage overschrijdingen van de JG-MKE in de zoete rijkswateren (n=32)
  - o Percentage overschrijdingen van de MAC-MKE in de zoete rijkswateren (n=32)
  - o Percentage overschrijden voor een metaal in de regionale wateren (zonder onderscheid tussen JG- of MAC-MKE, omdat dit niet vermeld wordt in de IHW-bestanden) (n=655, maar voor geen van de metalen zijn alle waterlichamen in de database opgenomen).
  - o Percentage overschrijdingen van de JG-MKE in de overige rijkswateren (n=22)
  - o Percentage overschrijdingen van de MAC-MKE in de overige rijkswateren (n=22)

Er zijn verschillende redenen waarom een nadere beschouwing van de achtergrondconcentratie zinvol is. De algemene voorwaarde is dat er sprake moet zijn van normoverschrijdingen en dat de achtergrondconcentratie op een over andere manier een rol speelt in de normafleiding of normtoetsing. Per metaal verschilt dit voor zoete en overige wateren, maar ook voor JG-MKE en MAC-MKE.

De volgende metalen tonen een hoog percentage overschrijdingen: Co, Hg, Se, U en Zn. Ni lijkt vooral een rijkswaterprobleem te zijn. Een aantal metalen overschrijdt geregeld: Ag, As, Ba en Cu; of slechts enkele keren: B<sup>3</sup>, Cd, Pb, Sn en V. Voor de overige metalen zijn geen overschrijdingen geconstateerd.

In overige wateren (zout water en overgangswater) overschrijden Ag, As, Co, Cu en Hg frequent de norm; Zn een paar keer.

<sup>2</sup> [www.pnec-pro.com](http://www.pnec-pro.com)

<sup>3</sup> Vooral in waterlichamen met invloed van zout water.

Tabel 3.1 Overzicht voor alle genormeerde metalen in zoete wateren van: de norm (incl. de basis), de achtergrondconcentraties (incl. de referentie) en het percentage waterlichamen dat overschrijdt.

Stofnaam metaal	Normen			Achtergrondconcentratie			Percentage WL met normoverschrijding (%)		
	JG-MKE	JG-MKE obv	MAC-MKE	waarde	obv	correctie?	RWS: JG-MKE	RWS: MAC-MKE	Regio: MKE of MAC
Ag	0.01	eco	0.01	-	-	-		6	5 (n=190)^
As	0.5	eco	8	0.8	NW4, 1998	-	6		9 (n=349)
B	180	eco	450	26	Osté, 2013	-	3	10	1 (n=144)
Ba**	73	AC	148	73	NW4, 1998	-	22		11 (n=215)
Be	0.08	eco	0.813	0.02	NW4, 1998	-			
Cd	0.08	eco	0.45	0.08	NW4, 1998	hardheid			2 (n=463)
Co***	0.2	AC	1.36	0.2	NW4, 1998	-	50		35 (n=217)
Cr	3.4	eco	-	0.2	NW4, 1998	-			
Cu	2.4	BLM	-	0.4	NW4, 1998	BLM	31		8 (n=594)
Hg	7.00E-05	eco (biota)	0.07	0.01	NW4, 1998	-	97		23 (n=485)
Mo	136	humanaan	340	1.4	NW4, 1998	-			
Ni	7.3	humanaan	34	3.3	NW4, 1998	BLM	66		17 (n=584)
Pb	1.2	eco	14	0.2	NW4, 1998	-			1 (n=533)
Sb	5.6	humanaan	200	0.3	NW4, 1998	-			
Se	0.052	humanaan	24.6	0.04	NW4, 1998	-	100		62 (n=170)
Sn	0.6	eco	36	0.0002	NW4, 1998	-			1 (n=197)
Te	100	eco	-	-	-	-			
Ti	20	eco	-	-	-	-			
Tl^	0.05	sec. pois.	0.76	0.04	NW4, 1998	-	3		6 (n=215)
U	0.17	eco	8.6	0.33	Osté, 2013	-	63		94 (n=144)
V	4.3	humanaan	-	0.8	NW4, 1998	-			3 (n=248)
Zn	7.8	eco	15.6	2.8	NW4, 1998	BLM	3	22	47 (n=601)

\* altijd gebaseerd op ecologische risico's, dus altijd AC-correctie mogelijk  
 \*\* humane norm is 9.3 --> opgehoogd naar AC  
 \*\*\* humane norm is 0.089 --> opgehoogd naar AC  
 ^ humane norm van 0.013 niet betrouwbaar--> opgehoogd naar norm secondary poisoning, maar geen correctie voor AC toegestaan  
 ^^ tussen haakjes het aantal waterlichamen waarop het percentage overschrijdingen is gebaseerd  
 AC-correctie toegestaan

Tabel 3.2 Overzicht voor alle genormeerde metalen in overige wateren (alleen RWS; n=22) van: de norm (incl. de basis), de achtergrondconcentraties (incl. de referentie) en het percentage waterlichamen dat overschrijdt.

Stofnaam	Normen			Achtergrondconcentratie		BLM	WL met normoverschrijding (%)	
	JG-MKE	JG-MKE obv	JG-MAC*	waarde	obv	beschikbaar?	JG-MKE	JG-MAC
Ag	0.081	eco	0.081	-	-			68
As	0.6	eco	1.1	0.62	Osté, 2013		32	45
B	-	-	-	3000	Osté, 2013			
Ba	-	-	-	8.9	Osté, 2013			
Be	-	-	-	-	-			
Cd	0.2	eco	0.45	0.03	NW4, 1998	hardheid voor MAC		
Co	-	-	0.21	-	-			27
Cr	0.6	eco	-	-	-			
Cu	1.1	eco	-	0.3	NW4, 1998		32	
Hg	7.00E-05	eco (biota)	0.07	0.003	NW4, 1998			
Mo	-	-	-	8.8	Osté, 2013			
Ni	8.6	eco	34	0.25	Osté, 2013			
Pb	1.3	eco	14	0.02	NW4, 1998			
Sb	-	-	-	0.14	Osté, 2013			
Se	-	-	2.6	0.059	Osté, 2013			
Sn	-	-	-	0.025	Osté, 2013			
Ti	-	-	-	-	-			
Tl	-	-	0.76	-	-			
U	-	-	-	2.7	Osté, 2013			
V	-	-	-	1.1	Osté, 2013			
Zn	3	eco	15.6	0.4	NW4, 1998			9

\* altijd gebaseerd op ecologische risico's, dus altijd AC-correctie mogelijk

AC-correctie mogelijk

Tabel 3.3 toont op basis van bovenstaande informatie voor welke metalen een nadere analyse zinvol is. De stof is relevant als:

1. er geen biobeschikbaarheidscorrectie bestaat;
2. de norm niet op basis van humane risico's is afgeleid,
3. de norm niet is opgehoogd naar de AC

De metalen in deze groep die geen normoverschrijdingen kennen, hebben vanuit de KRW minder prioriteit. Een uitzondering op bovenstaande regels vormt seleen in zoete wateren. De norm is weliswaar op humane risico's gebaseerd; toch is Se in het rapport wel meegenomen, omdat de achtergrondconcentratie maar net boven de norm ligt.

Voor de stoffen die voldoen aan de vier genoemde criteria (en voor Se in zoete wateren), is vervolgens aangekruist welke van de drie opties voor nadere analyse (zie Tabel 3.3) kansrijk is:

- een nieuwe AC hoeft alleen te worden afgeleid als er nog geen AC bestaat;
- geografische spreiding is voor alle metalen kansrijk waarvoor een nationale waarde niet voldoet.
- het kiezen van een ander (hoger) percentiel is alleen gerechtvaardigd als er een zeer lage of geen antropogene belasting bekend is. Als dat (mogelijk) het geval is, wordt de stof meegenomen.

De meeste acties in dit rapport zijn voor alle metalen uitgevoerd, dus regelmatig zullen meer metalen in het rapport worden besproken dan in Tabel 3.3 zijn aangekruist.

Tabel 3.3 Relevantie, aangegeven met een X, voor de verschillende aspecten van de nadere beschouwing van de achtergrondconcentraties. Elementen in rood zijn probleemstoffen (overschrijden in een of meerdere KRW-waterlichamen), voor elementen in grijs is geen norm. Een grijs X betekent dat er geen AC beschikbaar is, maar dat er vanuit de KRW geen noodzaak is voor afleiding (mogelijk wel voor vergunningverlening).

Zoete wateren				Overige wateren			
Me-taal	Nieuwe AC afleiden	Regionale spreiding	Percentiel verhogen	Me-taal	Nieuwe AC afleiden	Regionale spreiding	percentiel verhogen
Ag	X			Ag	X		
As		X		As		X	X
B				B			
Ba		X	X	Ba			
Be				Be	X		
Cd				Cd			
Co		X	X	Co	X		
Cr				Cr	X		
Cu				Cu		X	X
Hg	X*			Hg	X*		
Mo				Mo			
Ni				Ni			
Pb				Pb			
Sb				Sb			
Se		X	X	Se			
Sn	X			Sn			
Te	X			Te	X		
Ti	X			Ti	X		
Tl		X	X	Tl	X		
U		X	X	U			
V		X	X	V			
Zn				Zn			

\* voor Hg is een achtergrondconcentratie beschikbaar, maar niet conform de nieuwe methodiek.

Na een beschrijving van de gebruikte dataset, zullen de resultaten worden besproken aan de hand van de 4 vragen:

- 3.1 Kunnen nieuwe achtergrondconcentraties worden afgeleid?
- 3.2 Is er geografische spreiding in P10-waarden?
- 3.3 Kunnen natuurlijke of antropogene bijdragen aan de totale concentratie in water worden onderbouwd?
- 3.4 Wat is het kwantitatieve effect van een gewijzigd percentiel?

Uit de waterkwaliteitsgegevens van het Informatiehuis Water (regionale data 2011-2013) en de Servicedesk Water (RWS zoet en zout, 2012-2014) zijn alleen de data na filtratie geselecteerd. Waterschap Reest & Wieden heeft in de jaren 2011-2013 niet na filtratie gemeten; voor dit waterschap zijn data uit 2014-2015 toegevoegd aan de dataset. Vervolgens zijn 583 monsters uit de zoetwater-dataset verwijderd omdat de chlorideconcentratie meer dan 500 mg/l betrof. Er zijn geen monsters verwijderd vanwege een hoge Al- of Fe-concentratie (zie box hieronder).

### Aluminium en ijzer in oppervlaktewatermonsters

Aluminium en ijzer komen in opgeloste vorm nauwelijks voor in oppervlaktewatermonsters met een pH tussen de 5 en 9. De oplosbaarheidsproducten zijn zeer laag. Toch komen Fe en Al frequent voor in behoorlijke concentraties in het oppervlaktewater. Er zijn 4 fracties te onderscheiden:

- Vrije opgeloste Fe/Al-ionen; tussen pH 5 en 9: Fe en Al zijn verwaarloosbaar.
- DOC-gebonden Fe/Al; tussen pH 5 en 9: Fe < 15 µg/l per mg DOC/l
- Colloïdaal gebonden Fe/Al; niet te voorspellen
- Particulair gebonden Fe/Al; mag in principe niet voorkomen in een na-filtratie monster.

In bijlage B zijn de Al en Fe-concentraties in de gebruikte database uitgezet tegen de pH. De doorgetrokken lijnen representeren de concentraties ijzer, die gebonden zijn aan DOC (voor 10, 20 en 50 mg DOC/l). Alle meetdata boven die lijnen liggen, bevatten dus colloïdaal Fe (of zelfs particulier Fe). Dat er aanzienlijke hoeveelheden colloïden in gefiltreerde oppervlaktewatermonsters kunnen voorkomen is bekend (Van Moorlegheem et al, 2011). Met filters die een kleinere poriëgrootte hebben, kan die colloïdale fractie verwijderd worden (Van der Grift, submitted).

In de figuren in bijlage B blijkt dat in heel veel monsters een zekere hoeveelheid colloïdaal Fe wordt aangetroffen. Omdat de grens van respectievelijk 500 en 1000 µg/l arbitrair is, en omdat er geen scherpe scheiding tussen wel en geen colloïdaal materiaal is te zien, is besloten geen monsters te verwijderen vanwege een hoge Al- en/of Fe-concentratie.

Er zijn grote verschillen tussen de hoeveelheid data die door de verschillende waterschappen bij het Informatiehuis Water zijn aangeleverd. Waterschappen met grote aantallen data van met name de minder gangbare elementen (V, Ti, U) zijn Wetterskip Fryslân (WFR), Waterschap Groot Salland (WGS), Waterschap Vallei en Veluwe (WVV) en Waterschap Zuiderzeeland (WZZ). Voor een lijst met de overige gebruikte afkortingen, zie bijlage C; voor een overzicht van het aantal datapunten per waterbeheerder, zie bijlage D. Andere waterschappen meten vooral de gangbare zware metalen, zoals Ni, Cd, Cu, Zn en Pb. Deze verdeling is ook terug te zien in de data die beschikbaar zijn voor de verschillende stroomgebieden. In het Eemsstroomgebied zijn alleen Al, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn gemeten, terwijl in het Scheldestroomgebied wel meer elementen zijn gemeten maar het aantal metingen is kleiner dan 30 keer en afkomstig van een tweetal RWS-monsterlocaties.

Tenslotte is aan een groot deel van de monsterlocaties van regionale waterbeheerders een bodemtype toegekend aan de hand van de BOFEK2012 (De 'nieuwe' BodemFysische Eenhedenkaart). De bodemtypen zijn gegroepeerd in veengronden, moerige gronden, zandgronden, kleigronden, leemgronden, bebouwing en water. Er is geen bodemtype gekoppeld aan monsterpunten in de rijkswateren, omdat er naar verwachting weinig verband bestaat tussen de concentraties in het water en de lokale grondsoort. Daarnaast zijn alle monsterlocaties aan een stroomgebied toegekend, waarbij onderscheid is gemaakt tussen monsterpunten in de rijkswateren en monsterpunten van de regionale waterbeheerders.

### 3.1 Afleiden ontbrekende achtergrondconcentraties

Voor het afleiden van een achtergrondconcentratie moeten er minimaal 100 datapunten zijn. Waarden onder de rapportagegrens worden met 0,5 vermenigvuldigd. Wanneer minder dan 25% onder de rapportagegrens is gemeten, kan de P10 worden gebruikt. Wanneer meer dan 75% van de data lager is dan de rapportagegrens, kan er geen achtergrondconcentratie worden afgeleid. Wanneer het percentage tussen de 25 en 75% ligt, hangt het van de verdeling van de data af of een AC kan worden afgeleid (Osté, 2013). Normaal verdeelde gegevens leveren in een probability plot<sup>4</sup> een rechte lijn op. Monsters gerapporteerd op de rapportagegrens leveren een plateau in het (stijgende) verloop op. Onder de aanname dat de meetwaarden onder de rapportagegrens dezelfde verdeling volgen als de overige data, is het mogelijk om de P10 waarde uit de probability plot af te leiden door de rechte lijn te extrapoleren.

#### 3.1.1 Ag in zoete wateren

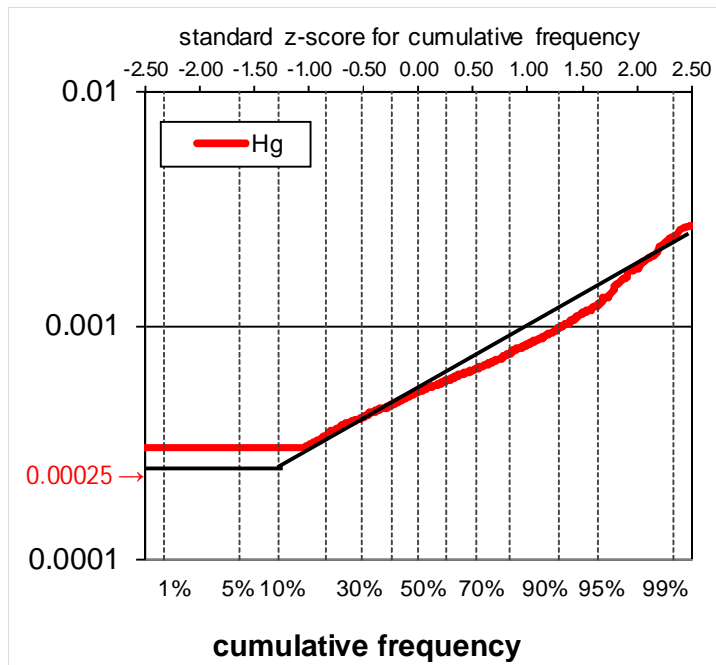
In de zoete wateren zijn ruim voldoende data voor zilver (meer dan 5000), maar 98% van de zilverconcentraties is lager dan de rapportagegrens. Het laboratorium van RWS heeft in de loop van de jaren de rapportagegrens verlaagd van 0,1 in 2012 en 2013 naar 0,009 in 2014, maar ondanks deze verlaging is ook in 2014 97% van de metingen lager dan de rapportagegrens. Het afleiden van een achtergrondconcentratie is hierdoor niet mogelijk.

#### 3.1.2 Hg in zoete wateren

In de zoete wateren is 10661 keer kwik gemeten, maar 83% van de gemeten waarden zijn lager dan de rapportagegrens. RWS rapporteert echter maar 15% van de meetwaarden onder de rapportagegrens van 0,0003 µg/l, en daarmee is het mogelijk om een achtergrondconcentratie voor de rijkswateren af te leiden. De probability plot (Figuur 3.1) levert een achtergrondconcentratie in rijkswateren van 0,00025 µg/l op.

---

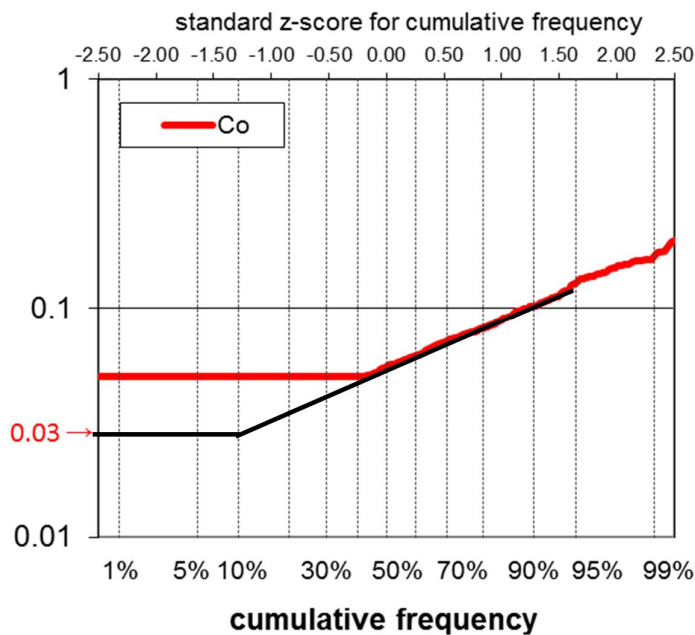
<sup>4</sup> Een probability plot is een grafisch hulpmiddel waarmee kan worden nagegaan of waarnemingen mogelijk uit een normale verdeling afkomstig zijn. De schaalverdeling is zodanig dat bij het uitzetten van een normale verdeling een rechte lijn ontstaat. Als langs de ene as log (concentratie) wordt uitgezet en langs de andere as de bijbehorende cumulatieve relatieve frequenties, dan zullen de punten min of meer op een rechte lijn liggen.



Figuur 3.1 Verdeling van de kwikconcentraties in zoete rijkswateren.

### 3.1.3 Co in overige wateren

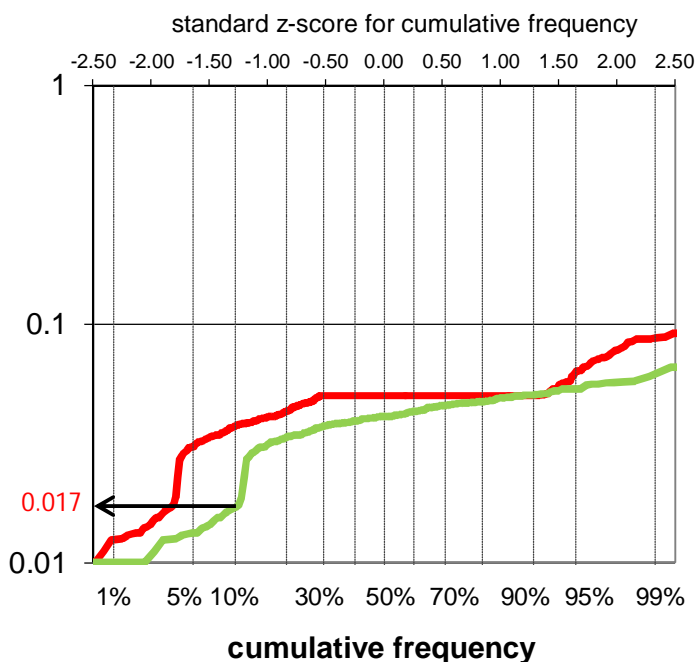
In de overige wateren is 42% van de kobaltconcentraties lager dan de rapportagegrens en het afleiden van de achtergrondconcentratie hangt daarmee af van verdeling. De probability plot (Figuur 3.2) toont een rechte lijn die geëxtrapoleerd kan worden naar de P10; dit levert een achtergrondconcentratie van 0,03 µg/l op.



Figuur 3.2 Verdeling van de kobaltconcentraties in overige wateren.

### 3.1.4 Ag in overige wateren

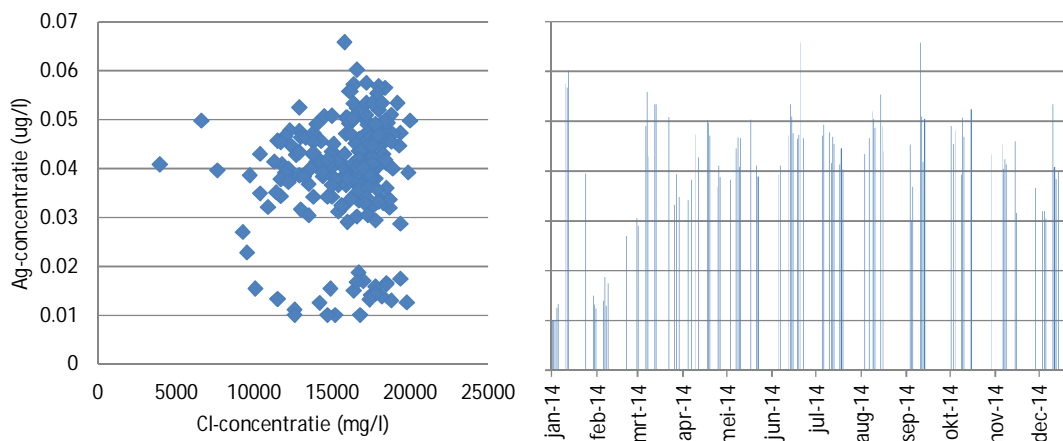
In de overige wateren is 62% van de zilverconcentraties lager dan de rapportagegrens, maar er is een duidelijk plateau in de data aanwezig dat duidt op rapportagegrenzen die hoger zijn dan een aantal van de gemeten waarden (Figuur 3.3). De rapportagegrens blijkt in 2014 gedaald te zijn van 0,05 naar 0,01 µg/l. In 2014 is daardoor slechts in 2% van de monsters sprake van een concentratie lager dan de rapportagegrens. In 2014 zijn er voldoende meetdata beschikbaar om een voorlopige achtergrondconcentratie vast te stellen, al zit er wel een vreemde knik in de probability plot (Figuur 3.2). Het extrapoleren van de rechte lijn gevormd door de hogere concentraties zou uitkomen op een P10 van ca. 0,025 µg/l. Het snijpunt van de meetwaarden met de P10 is echter een meetwaarde (geen rapportagegrens) van 0,017 µg/l. Omdat de concentraties rond de P10 geen rapportagegrenzen betreffen en omdat deze waarde conservatiever is (een beperktere correctie op basis van de achtergrondconcentraties), wordt op basis van de 2014 data een achtergrondconcentratie van 0,017 µg/l afgeleid.



Figuur 3.3 Verdeling van de zilverconcentraties in overige wateren. In rood alle data, in groen alleen de data van 2014 (232 datapunten).

Aangezien de norm voor zilver afhankelijk is van de saliniteit, ligt een correctie met een achtergrondconcentratie die rekening houdt met de saliniteit wellicht voor de hand. Echter, in de huidige dataset komen lage concentraties zowel bij hoge als bij lage Cl-concentraties voor (Figuur 3.4). De lage concentraties (< 0,02 µg/l) komen alleen in januari en februari voor. Het patroon in de data geeft onvoldoende basis voor een zoutafhankelijke achtergrondconcentratie.

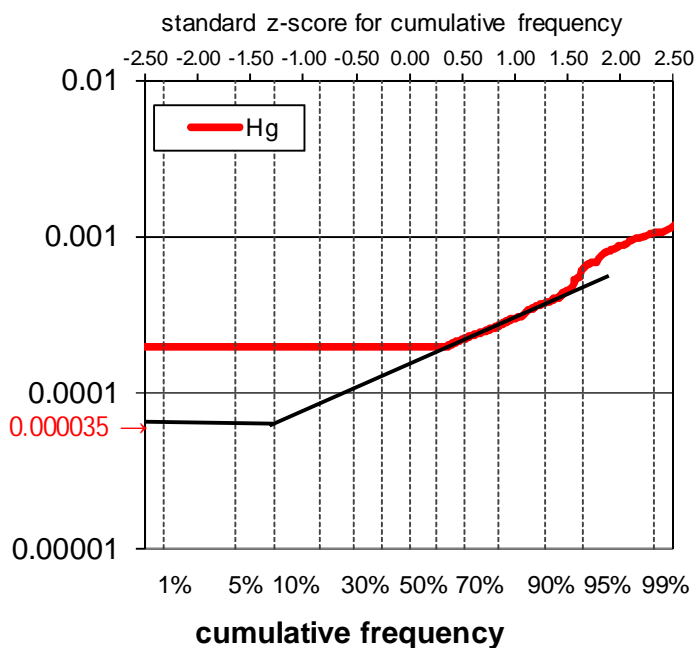




Figuur 3.4 Links: Ag-concentratie ten opzichte van de Cl-concentratie (gegevens RWS meetpunten in 2014). Rechts: Verloop van de Ag-concentraties gedurende 2014. Y-as is gelijk in beide figuren.

### 3.1.5 Hg in overige wateren

Er zitten 678 kwikanalyses in overige wateren in de dataset; hiervan is 64% lager dan de rapportagegrens van 0,0002 µg/l. Het afleiden van de achtergrondconcentratie hangt daarmee af van verdeling. De probability plot (Figuur 3.5) vertoont een rechte lijn tussen 65 en circa 95% en daarboven weer een rechte lijn maar dan op een hoger niveau. Door het lage traject te extrapoleren naar de P10, is een achtergrondconcentratie van 0,000035 µg/l afgeleid. Deze waarde heeft een relatief grote onzekerheid, maar in elk geval ligt de AC onder 0,0002 µg/l, aanzienlijk lager dan de huidige AC van 0,01.



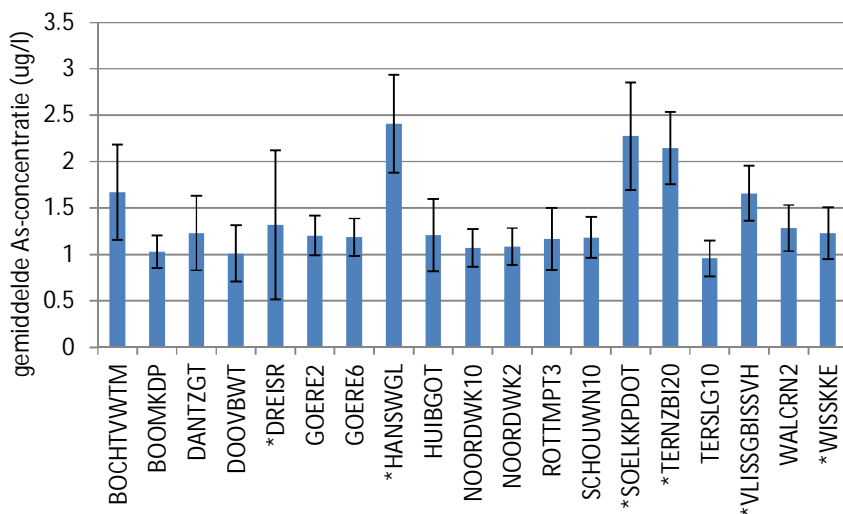
Figuur 3.5 Verdeling van de kwikconcentraties in µg/l in overige wateren.

## 3.2 Geografische spreiding

Voor een aantal elementen is het interessant om na te gaan of er regionale verschillen aanwezig zijn. Dit geldt voor arseen, barium, kobalt, seleen, thallium, uraan en vanadium in zoete wateren en voor arseen in de overige wateren (zie Tabel 3.3). In de overige wateren is het aantal monsterpunten beperkt en is gekeken naar de gemiddelde concentratie per monsterpunt. Voor de zoete wateren is gezocht naar verschillen wanneer de data worden uitgesplitst naar beheerder, type ondergrond en stroomgebied.

### 3.2.1 Arseen in overige wateren

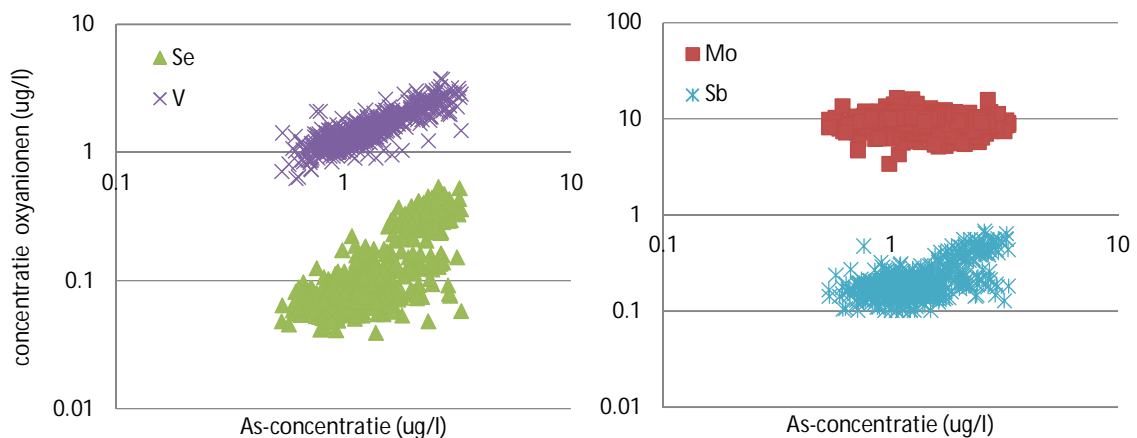
De arseenconcentraties op de verschillende (zoute) meetlocaties (alleen RWS-data) vertonen duidelijk verschillen (Figuur 3.6). Vanuit de weergave op kaart (Figuur 3.7) komt naar voren dat met name de concentraties in de monding van de Schelde hoger zijn, en in iets mindere mate de concentraties rondom de monding van de Eems. Dat verschil kan niet worden verklaard door de invloed van de rivier, want de achtergrondconcentratie in zoet water zijn nagenoeg gelijk aan die van overige wateren. Er kan sprake zijn van een lokale verontreiniging of van een natuurlijk proces. Bij een natuurlijk proces is het mogelijk dat andere elementen die vergelijkbaar gedrag vertonen, ook in hogere concentraties voorkomen. Bij antropogene bronnen is dat ook niet ondenkbaar, maar ligt het minder in de lijn der verwachting. In Figuur 3.8 is het verband weergegeven tussen verschillende elementen die evenals arseen als oxoanion voorkomen. Er is geen verband tussen arseen en molybdeen, maar er is een duidelijk verband met vanadium en (in mindere mate) met seleen en antimoon. Door de concentraties van arseen en de overige oxoanionen in het oppervlaktewater te vergelijken met de concentraties in het grondwater, kan meer helderheid verkregen met betrekking tot de bron van arseen. In 2010 is een studie uitgevoerd naar de spreiding van de arseenconcentraties in het Nederlandse grondwater (Vink et al., 2010), waarin de hoge concentraties in het grondwater in Zeeland ook naar voren komen.



Figuur 3.6 Gemiddelde arseenconcentratie per (zout) meetpunt. De Zeeuwse meetpunten (maar niet die op de Noordzee voor Zeeuwse kust) hebben een \*. Error bars geven de standaarddeviatie weer.



Figuur 3.7 Ruimtelijke verdeling van de arseenconcentraties.  
Blauw < 1,1 µg/l; Geel 1,1 - 1,4 µg/l; Oranje 1,4 - 2 µg/l; Rood > 2 µg/l

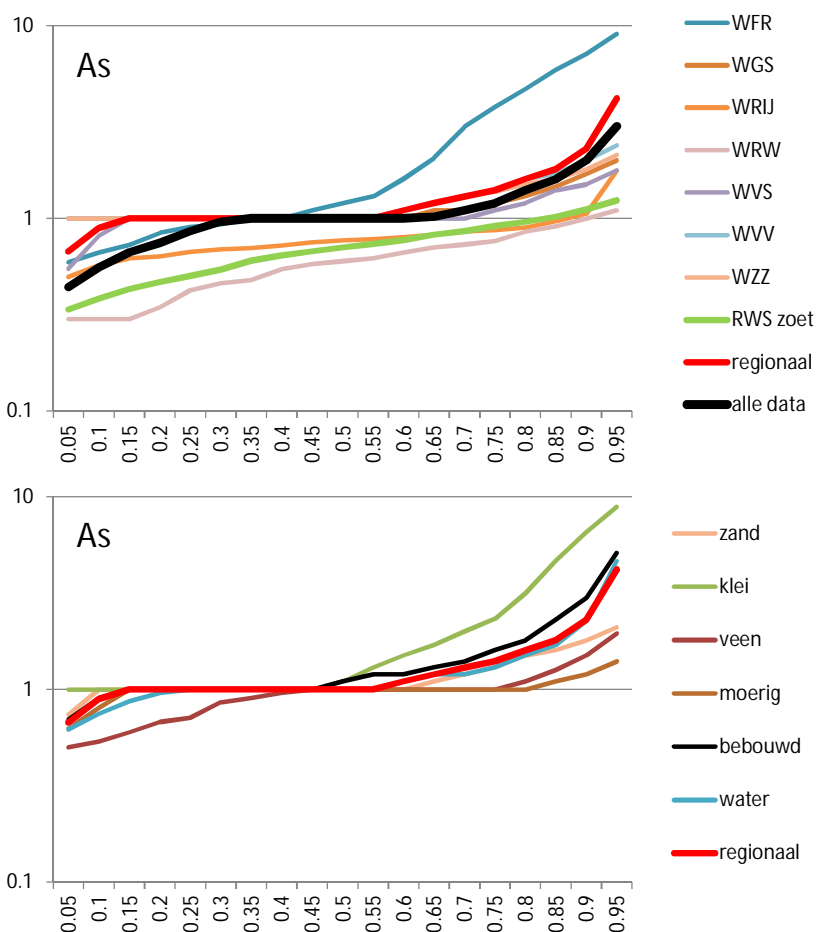


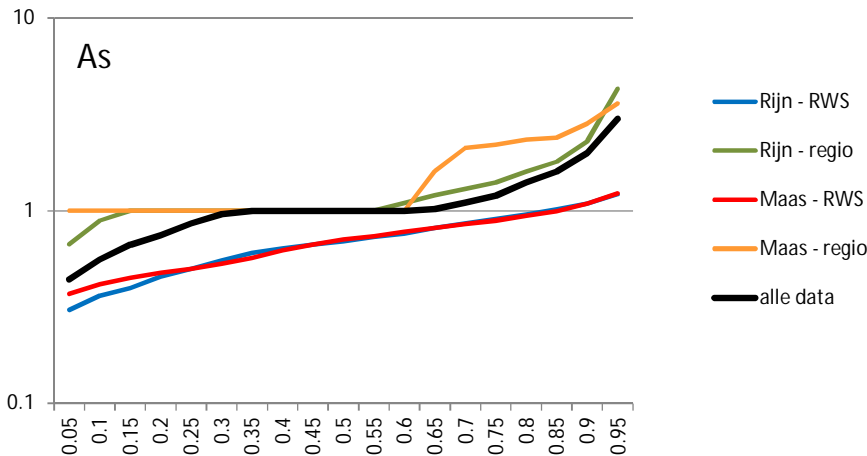
Figuur 3.8 Verband tussen verschillende oxoanionen en arseen in overige wateren.

### 3.2.2 Arseen in zoete wateren

Er zijn 3973 meetwaarden beschikbaar voor arseen, deze zijn met name afkomstig van RWS, WFR, WGS, WVV en WZZ, met ieder een bijdrage van 12 tot 26% aan de data (voor verdeling van datapunten over de waterschappen die Bijlage D). De regionale waterbeheerders rapporteren 39% van de meetwaarden onder de rapportagegrens, voor RWS zijn alle gemeten concentraties binnen het meetbereik. In Figuur 3.9 zijn de vereenvoudigde percentielen weergegeven voor de gehele dataset (bovenste figuur, zwarte lijn), uitgesplitst naar RWS en regionaal (bovenste figuur, respectievelijk groen en rood) en naar waterschap (overige kleuren). In de middelste figuur is voor de regionale data een

uitsplitsing naar bodemtype gemaakt, ter referentie zijn de percentielen voor de regionale dataset weergegeven. In de onderste figuur zijn de concentraties in het Rijn- en Maasstroomgebied weergegeven, daarbinnen zijn ze opgesplitst naar RWS en de regionale waterbeheerders. Van de overige stroomgebieden (Schelde en Eems) waren niet voldoende data beschikbaar. Wanneer er veel meetwaarden kleiner dan de rapportagegrens aanwezig zijn, levert dit rechte lijnen op in de figuren.



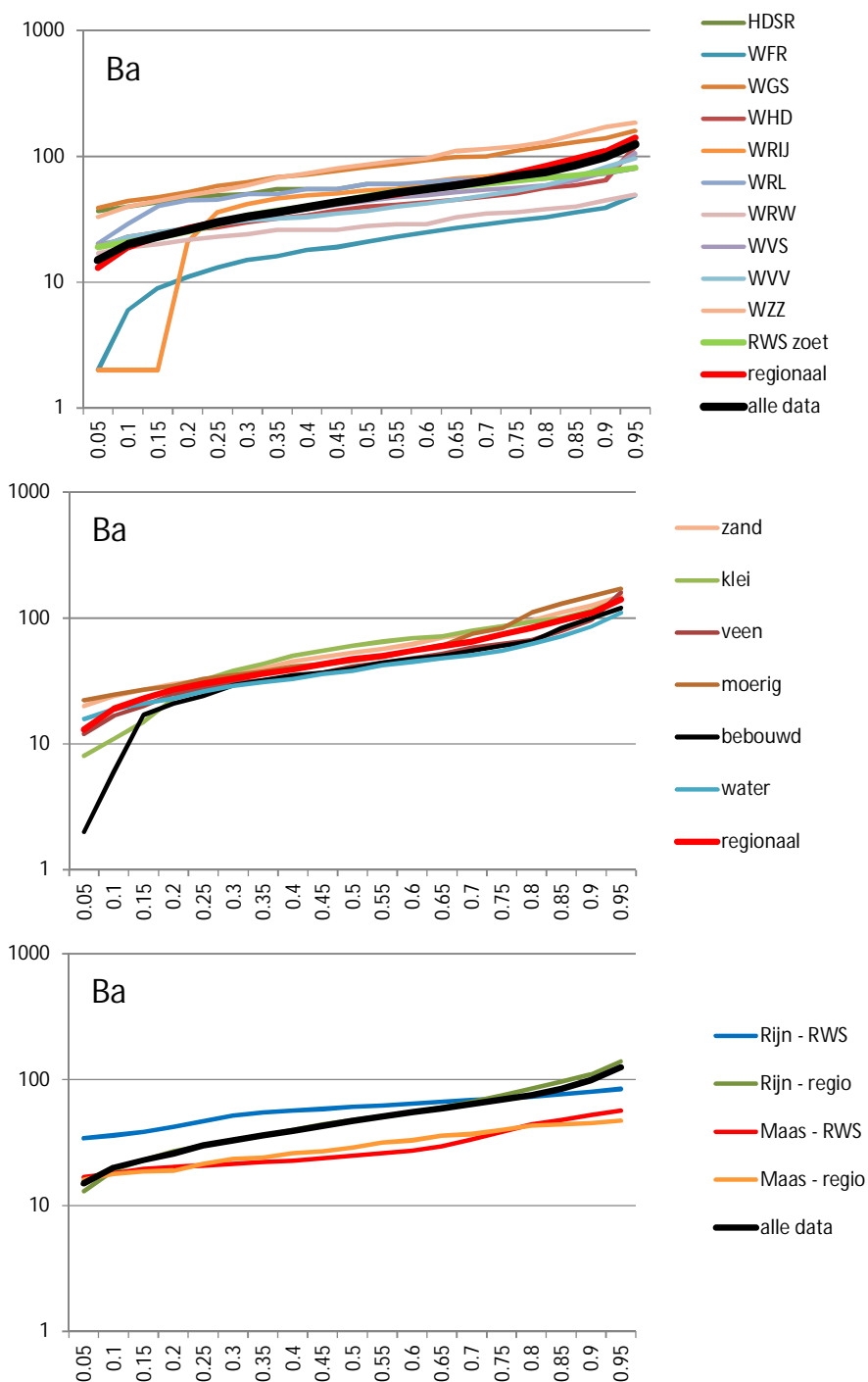


Figuur 3.9 Vereenvoudigde percentielen (19 punten per weergegeven lijn) voor arseen in zoete wateren. Concentraties in  $\mu\text{g/l}$ . In de bovenste figuur de percentielen voor de gehele dataset (in zwart), uitsplitst naar RWS en regionaal (respectievelijk in groen en rood) en naar gebiedsbeheerder. In de middelste figuur is voor de regionale data een uitsplitsing naar bodemtype gemaakt, ter referentie zijn in deze figuur de percentielen voor de gehele regionale dataset weergegeven (in rood). In de onderste figuur is onderscheid gemaakt tussen stroomgebied (Rijn en Maas) en beheerder (RWS en regionale waterbeheerders). In alle figuren zijn in principe alleen de lijnen weergegeven die zijn gebaseerd op meer dan 50 datapunten (Maas-regio voor As slechts 27 datapunten). Rapportagegrenzen zijn ongewijzigd opgenomen (dus niet  $0,5 \times \text{rg}$ ).

De arseenconcentraties in de regionale wateren zijn hoger dan in de rijkswateren, in het bijzonder bij WFR worden hoge concentraties aangetroffen. Uitgesplitst naar bodemtype is de invloed van de hoge concentraties bij WFR zichtbaar in de concentraties op (zee)kleiondergrond; een derde van de As-concentraties op klei is afkomstig uit het beheergebied van WFR. Bij uitsplitsing van de data naar stroomgebied plus rijk/regio, komt wederom het verschil tussen rijks- en regionale wateren naar voren, maar geen duidelijk verschil tussen de beide stroomgebieden.

### 3.2.3 Barium in zoete wateren

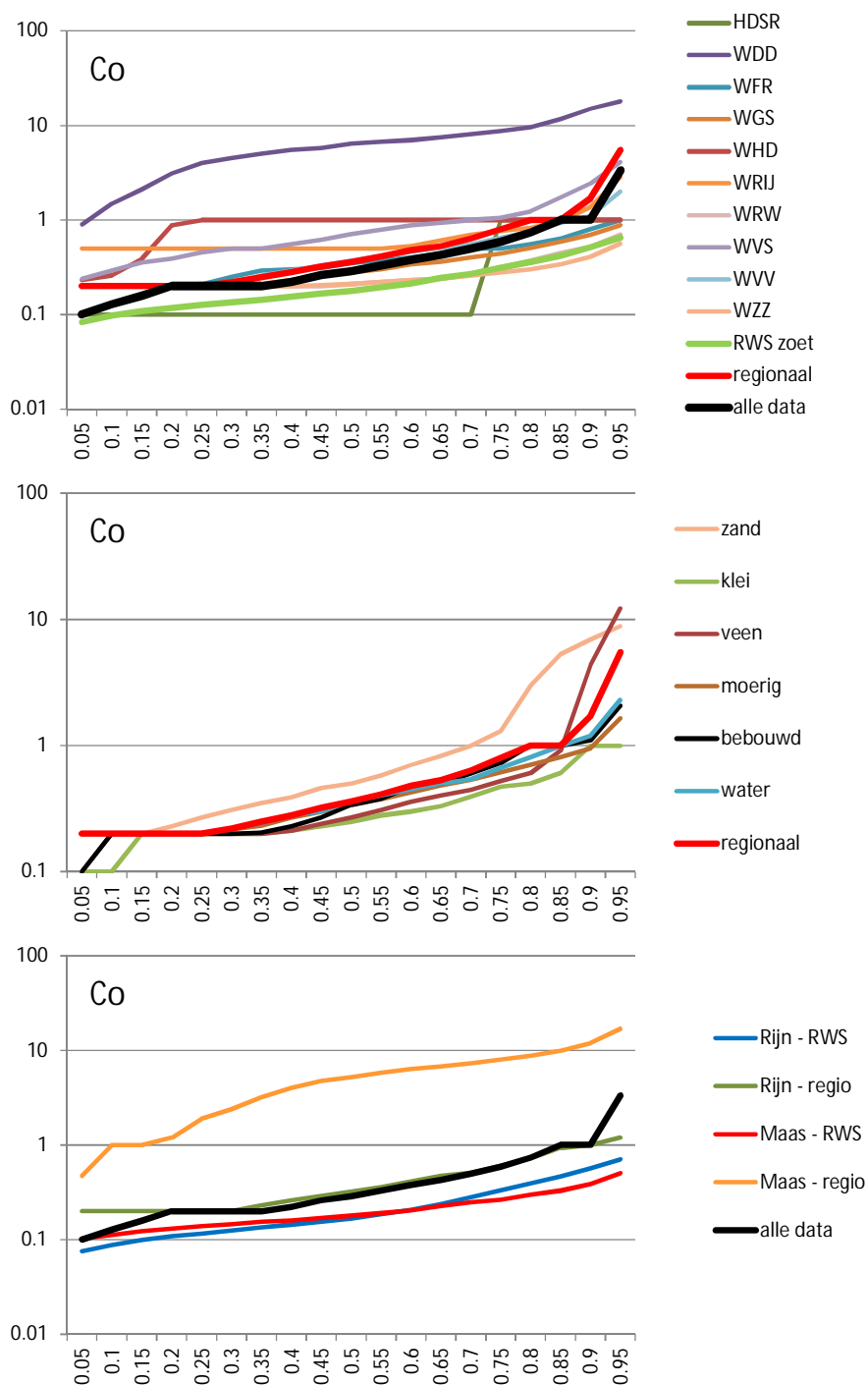
Er zijn 4968 meetwaarden beschikbaar voor barium, hiervan is slechts 1% lager dan de rapportagegrens. De beschikbare data voor barium zijn met name afkomstig van RWS, WFR, WGS, WVV en WZZ, met ieder een bijdrage van 10 tot 28% aan de data. Er is geen onderscheid tussen regionale wateren en rijkswateren (Figuur 3.10), maar de concentraties liggen bij WGS en WZZ gemiddeld over alle percentielen 1,8 x hoger, terwijl ze gemiddeld 2,6 keer lager liggen bij WFR. Onderscheid naar bodemtype levert geen aanvullend inzicht op met betrekking tot de verschillen, onderscheid naar stroomgebied wel (Figuur 3.10, onderste figuur). De concentraties in de Rijn (Rijn - RWS) liggen hoger dan in de Maas (Maas - RWS). De concentraties in de regionale wateren rondom de Maas zijn vergelijkbaar met de concentraties in de Maas zelf. De spreiding in de Ba-concentraties in het stroomgebied van de Rijn is groter dan in de Rijn zelf.



Figuur 3.10 Percentielen voor barium in zoete wateren. Voor nadere toelichting zie Figuur 3.9.

#### 3.2.4 Kobalt in zoete wateren

Er zijn 4849 meetwaarden beschikbaar voor kobalt, de data zijn met name afkomstig van RWS, WFR, WGS, WVV en WZZ, met ieder een bijdrage van 9 tot 28% aan de data. Bij de regionale waterbeheerders valt 34% van de meetwaarden buiten het meetbereik, RWS rapporteert geen waarden lager dan de rapportagegrens. De kobaltconcentraties liggen gemiddeld 2 keer lager in rijkswateren dan in regionale wateren (Figuur 3.11). Onder de waterschappen valt WDD op met hoge concentraties. De concentraties op zandgronden zijn hoger dan op de andere bodemtypen. De concentraties in de Maas en de Rijn zijn vergelijkbaar, maar waar de concentraties in de regionale wateren van het Rijnstroomgebied gemiddeld twee keer zo hoog liggen als in de Rijn, liggen de concentraties in het Maasstroomgebied gemiddeld twintig keer hoger dan in de Maas. De concentraties in het Maasstroomgebied worden gedomineerd door de metingen van WDD (75% van de data).

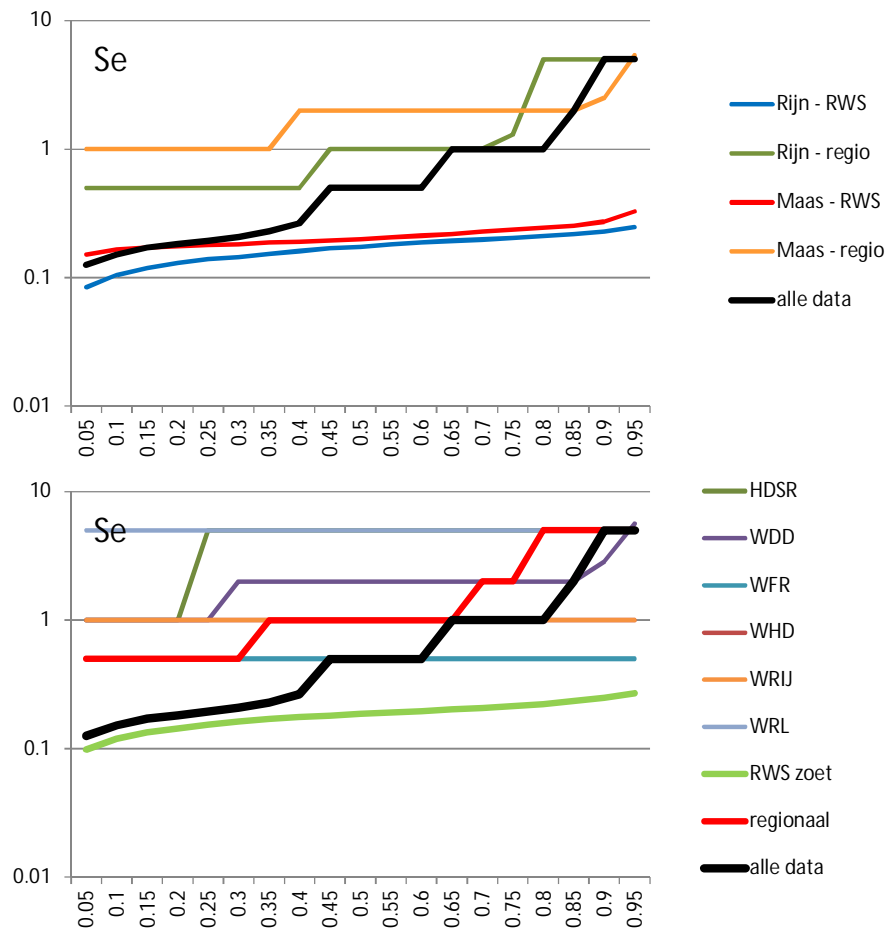


Figuur 3.11 Percentielen voor kobalt in zoete wateren. Voor nadere toelichting zie Figuur 3.9.



### 3.2.5 Seleen in zoete wateren

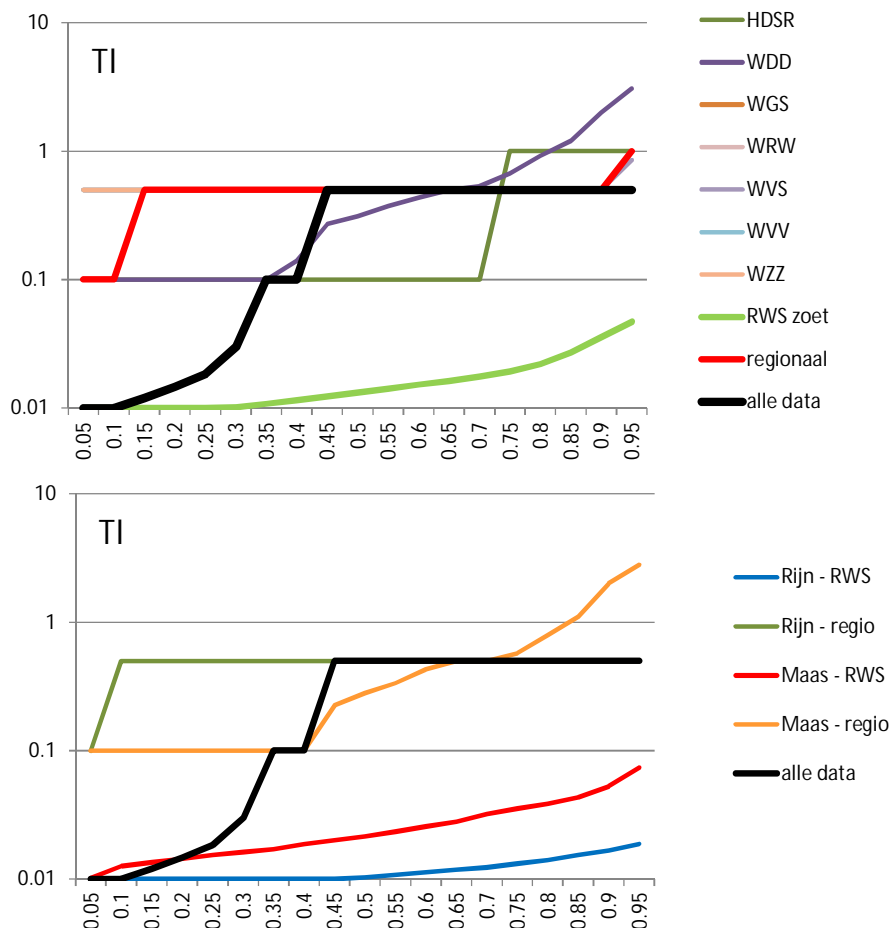
Er zijn 2472 meetwaarden beschikbaar voor seleen, hiervan is 55% lager dan de rapportagegrens. De beschikbare data voor seleen zijn met name afkomstig van RWS (42%), HDSR, WDD, WFR en WHD (ieder 9 - 20%). Opvallend is dat binnen de RWS-data geen enkele waarde lager dan de rapportagegrens is, terwijl de regionale waterbeheerders 95% lager dan de rapportagegrens moeten rapporteren. Binnen de waterschappen vallen de grote verschillen in rapportagegrenzen op (rechte lijnen in Figuur 3.12). Maar zelfs de laagste rapportagegrens (van WFR) is nog hoger dan de concentraties in de rijkswateren. Een verdere uitsplitsing naar bodemtype heeft geen toegevoegde waarde in verband met het grote aantal datapunten onder de rapportagegrens. De verdeling over stroomgebieden toont dat de concentraties in de Maas gemiddeld iets hoger liggen dan in de Rijn.



Figuur 3.12 Percentielen voor seleen in zoete wateren. Voor nadere toelichting zie Figuur 3.9.

### 3.2.6 Thallium in zoete wateren

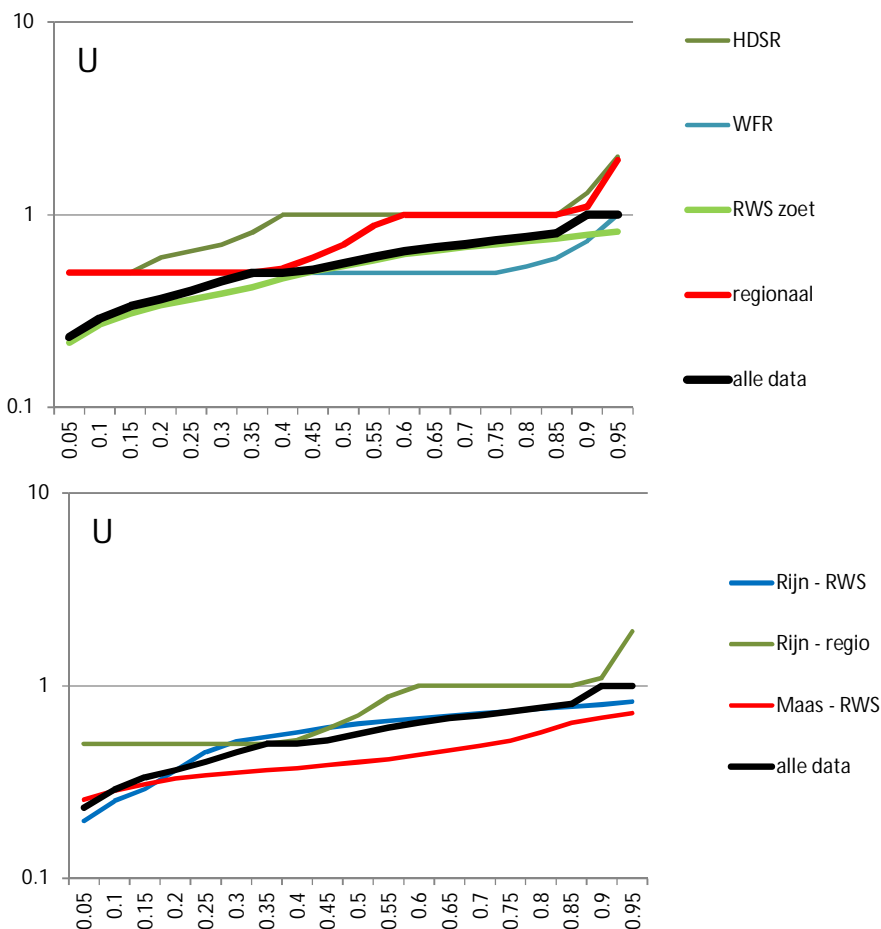
Er zijn 3963 meetwaarden beschikbaar voor thallium, de data zijn met name afkomstig van RWS (35%), WGS, WVV en WZZ (ieder 11 - 20%). Binnen de RWS-data is 29% lager dan de rapportagegrens, terwijl de regionale waterbeheerders 94% lager dan de rapportagegrens moeten rapporteren. De meetwaarden van RWS liggen een factor 10 lager dan de rapportagegrenzen van de regionale waterbeheerders (Figuur 3.13). Een verdere uitsplitsing naar bodemtype heeft geen toegevoegde waarde in verband met het grote aantal datapunten onder de rapportagegrens. De concentraties in de Maas liggen gemiddeld twee keer zo hoog als in de Rijn (data RWS).



Figuur 3.13 Percentielen voor thallium in zoete wateren. Voor nadere toelichting zie Figuur 3.9.

### 3.2.7 Uraan in zoete wateren

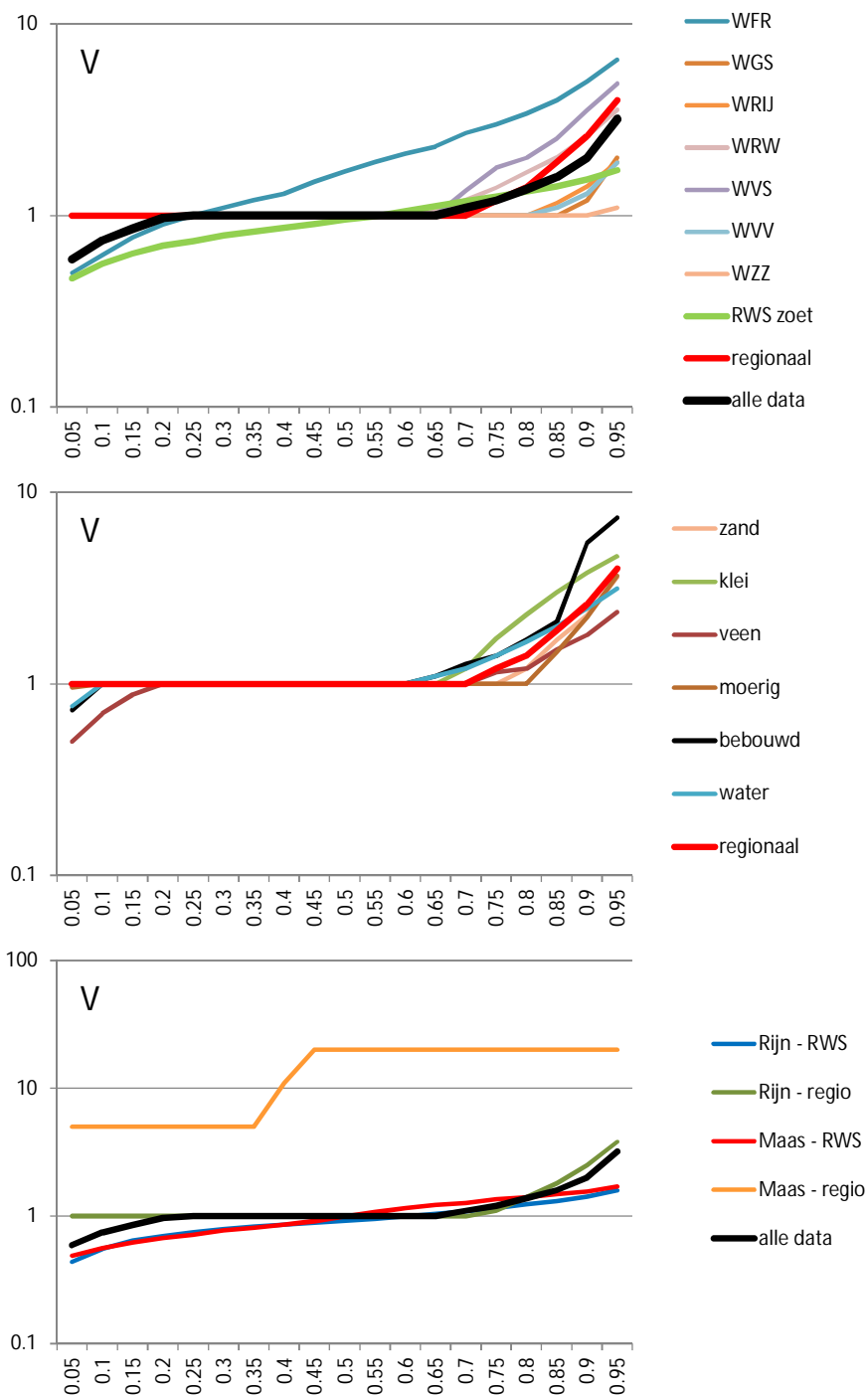
Er zijn 1745 meetwaarden beschikbaar voor uraan, de data zijn met name afkomstig van RWS (79%), HDSR en WFR (7 - 14%). RWS treft geen concentraties lager dan hun rapportagegrens aan, terwijl de regionale waterbeheerders 59% lager dan de rapportagegrens rapporteren. De concentraties bij HDSR liggen hoger dan bij WFR (Figuur 3.14). De concentraties in de Rijn zijn gemiddeld circa 30% hoger dan in de Maas.



Figuur 3.14 Percentielen voor uraan in zoete wateren. Voor nadere toelichting zie Figuur 3.9.

### 3.2.8 Vanadium in zoete wateren

Er zijn 4284 meetwaarden beschikbaar voor vanadium, deze zijn met name afkomstig van RWS, WFR, WGS, WVV en WZZ (ieder 11 - 32%). Wederom is er een groot verschil in het percentage kleiner dan de rapportagegrens tussen de regionale waterbeheerders en RWS (67% versus 0%). Opvallend bij de uitsplitsing naar waterbeheerder is dat de concentraties bij WFR duidelijk hoger liggen dan de gemiddelde concentraties (Figuur 3.15). Een uitsplitsing naar bodemtype levert alleen voor de hoogste percentielen verschillen op (moerig, klei en bebouwd hoger dan gemiddeld). Uitsplitsing naar stroomgebieden toont dat er geen verschil in de concentraties tussen Maas en Rijn is, maar dat de concentraties in de regionale wateren in de hoogste percentielen boven die in de rijkswateren liggen.

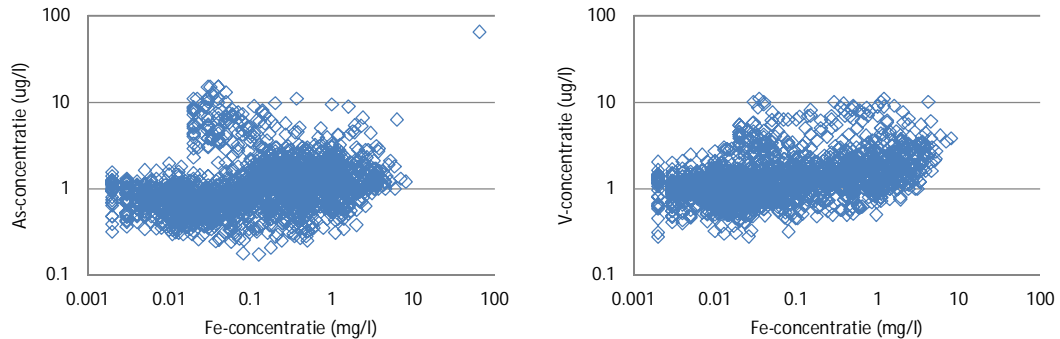


Figuur 3.15 Percentielen voor vanadium in zoete wateren. Maas-regio betreft slechts 20 datapunten. Voor nadere toelichting zie Figuur 3.9.

### 3.3 Onderbouwing natuurlijke en/of antropogene bijdrage in oppervlaktewater.

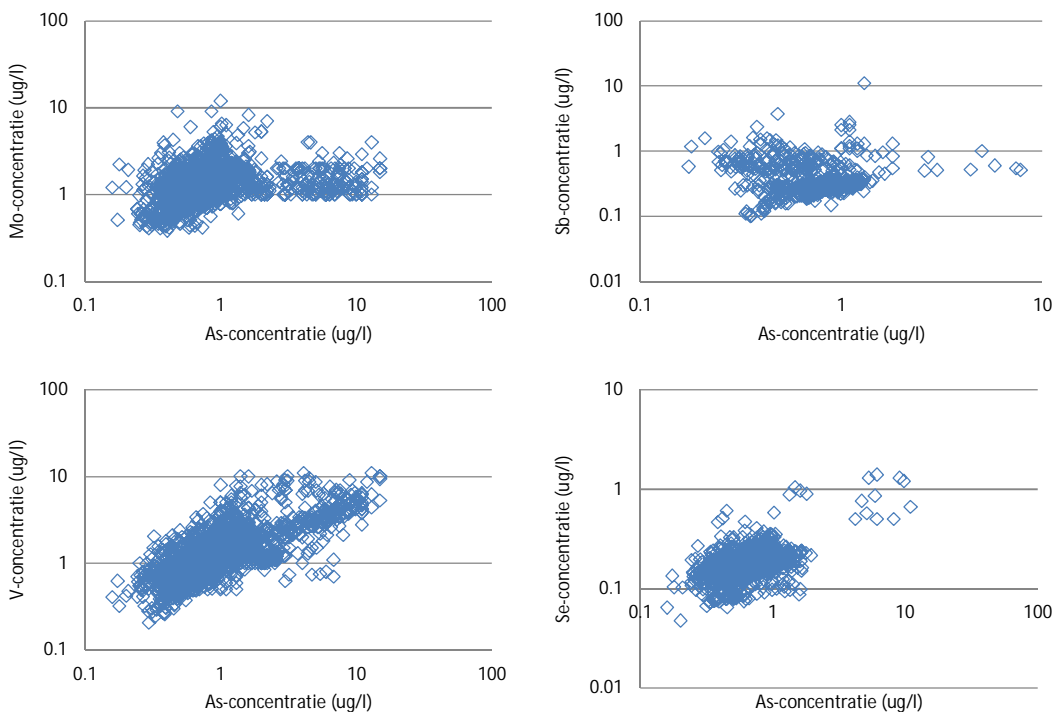
#### 3.3.1 Gebruik van tracers om de natuurlijke achtergrond te schatten

Een aantal (sporen)elementen heeft behalve een potentiële antropogene herkomst, ook een mineralogische achtergrond. Wanneer hetzelfde mineraal een ander element bevat dat geen antropogene bronnen kent, kan vanuit de verhouding tussen beide elementen inzicht worden verkregen in de antropogene belasting.



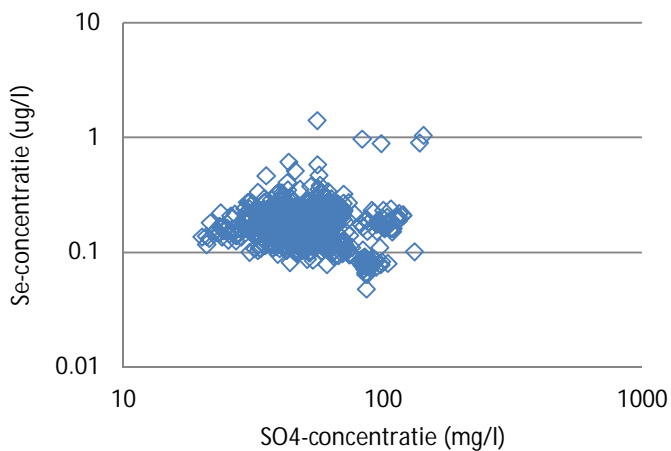
*Figuur 3.16 De As- (links) en V-concentratie (rechts) ten opzichte van de Fe-concentratie. Alleen metingen boven de rapportagegrens.*

In Figuur 3.16 zijn voor alle metingen boven de rapportagegrens de arseen- en vanadiumconcentratie uitgezet tegen de ijzerconcentratie. Er is een licht positief verband tussen vanadium en ijzer; dit kan een aanwijzing zijn richting gereduceerd grondwater als bron. Door de oxidatie van pyriet in de ondergrond kan het vrijkomen van ijzer gepaard gaan met een verhoging van met name arseen, maar dit verband blijkt niet duidelijk uit de meetgegevens. Ook andere elementen die als oxoanion (kunnen) voorkomen, zijn gevoelig voor veranderingen in de ijzerconcentratie. Arseen en vanadium tonen een sterk onderling verband (Figuur 3.17); de relatie tussen arseenconcentraties en de overige oxoanionen is beperkt (molybdeen en seleen) of afwezig (antimoon).



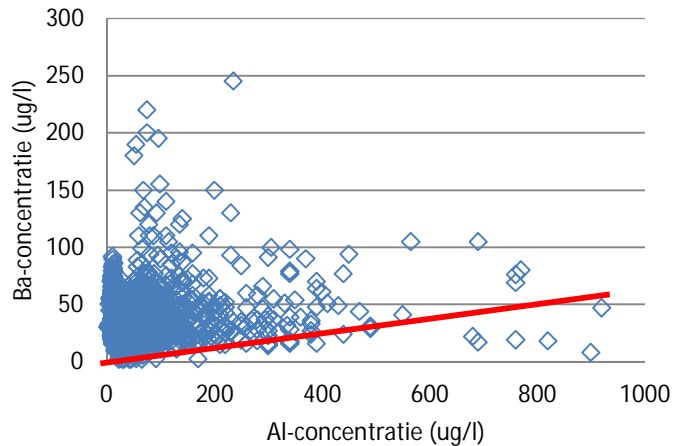
Figuur 3.17 De concentraties van Mo, Sb, V en Se ten opzichte van de As-concentratie (data > rapportagegrens).

Seleen vertoont hetzelfde gedrag als sulfaat; slecht oplosbaar onder gereduceerde omstandigheden, en goed oplosbaar in aanwezigheid van zuurstof. Uit de beschikbare dataset (911 bemonsteringen waarin beide parameters zijn gemeten waarvan 520 met beide parameters boven de rapportagegrens), komt een verband tussen de concentraties van beiden echter niet naar voren (Figuur 3.18).



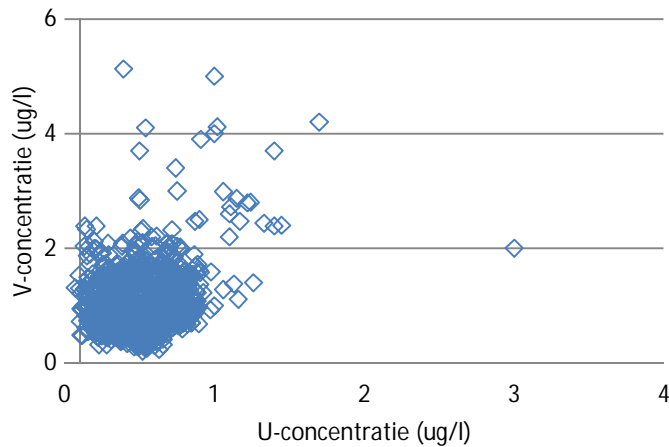
Figuur 3.18 De seleenconcentratie ten opzichte van de sulfaatconcentratie

Kleimineralen bevatten zowel barium als aluminium, en uit de verhouding tussen barium en aluminium zou deze mineralogische herkomst van barium naar voren kunnen komen. In Figuur 3.19 is de bariumconcentratie uitgezet tegen de aluminiumconcentratie. De rode lijn geeft een basislijn weer die een weerspiegeling zou kunnen zijn van de mineraalsamenstelling. Deze lijn is te verifiëren op basis van de theoretische samenstelling van mineralen, maar een vergelijking met de samenstelling van grondwater levert vermoedelijk beter inzicht op in de herkomst van barium.



Figuur 3.19 De Ba-concentratie ten opzichte van de Al-concentratie. De rode lijn geeft een mogelijk basislijn weer.

Ook vanadium en uraan vertonen chemisch vergelijkbaar gedrag. Tussen deze beide elementen is echter geen verband aangetroffen (Figuur 3.20)

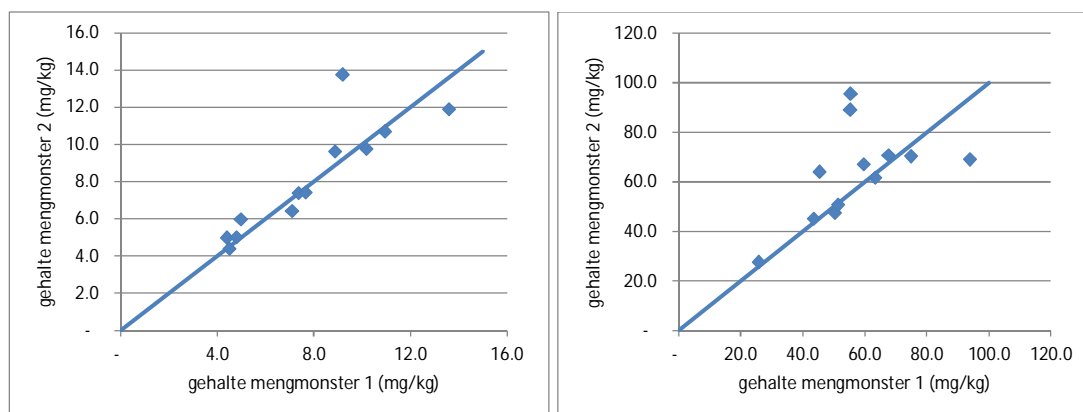


Figuur 3.20 De V-concentratie ten opzichte van de U-concentratie

### 3.3.2 Onderbouwing antropogene bijdrage op basis van sedimentkwaliteit

#### Duplo's

Op alle locaties is een mengmonster genomen uit 5 steekmonsters, maar op 12 locaties is op ca. 30 m afstand een tweede mengmonster genomen. De vraag is echter of dergelijke mengmonsters wel als duplo moeten worden gezien of gewoon als 2 onafhankelijke monsters. Een tweezijdige T-toets op basis van gepaarde waarnemingen (ook als log-waarden worden gebruikt) geeft voor alle metalen een  $P > 0,05$ , wat wil zeggen dat er voor geen van de elementen een significant verschil is tussen de twee mengmonsters. Figuur 3.21 geeft het verband tussen de twee mengmonsters op dezelfde locatie grafisch weer voor Cs en Cu. De duplo's moeten gezien worden metingen voor 1 locatie en zijn dus gemiddeld voordat verdere bewerkingen zijn uitgevoerd.



Figuur 3.21 Gehalten voor Cs (links) en Cu (rechts) in de duplo-monsters op de 12 locaties waar 2 monsters zijn genomen.

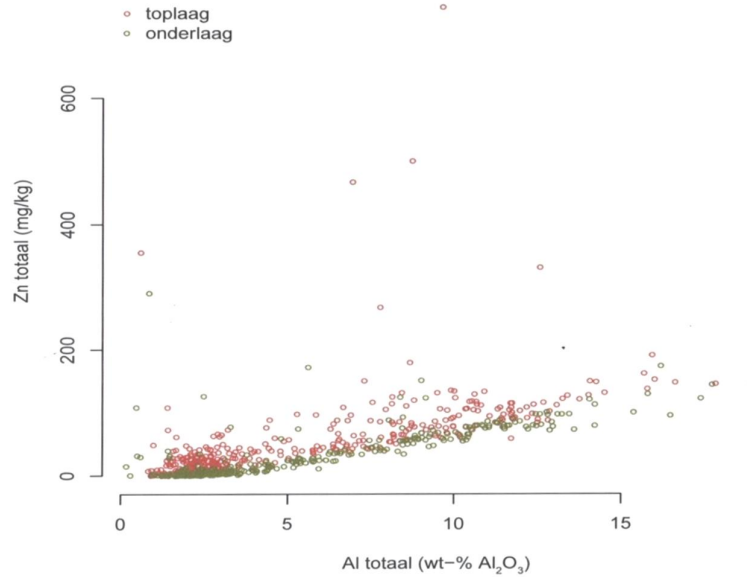
#### Ondergrondlocaties

Voor de Geochemische atlas is geen onderscheid gemaakt tussen de verschillende rivieren. Voor geen enkel element is echter een relatie te vinden met de herkomst (Maas, Rijn, Oude Rijn, IJssel, Oude IJssel). Daarom zijn de ondergrondmonsters als één groep weergegeven.

#### Verschillen tussen onder- en bovengrond

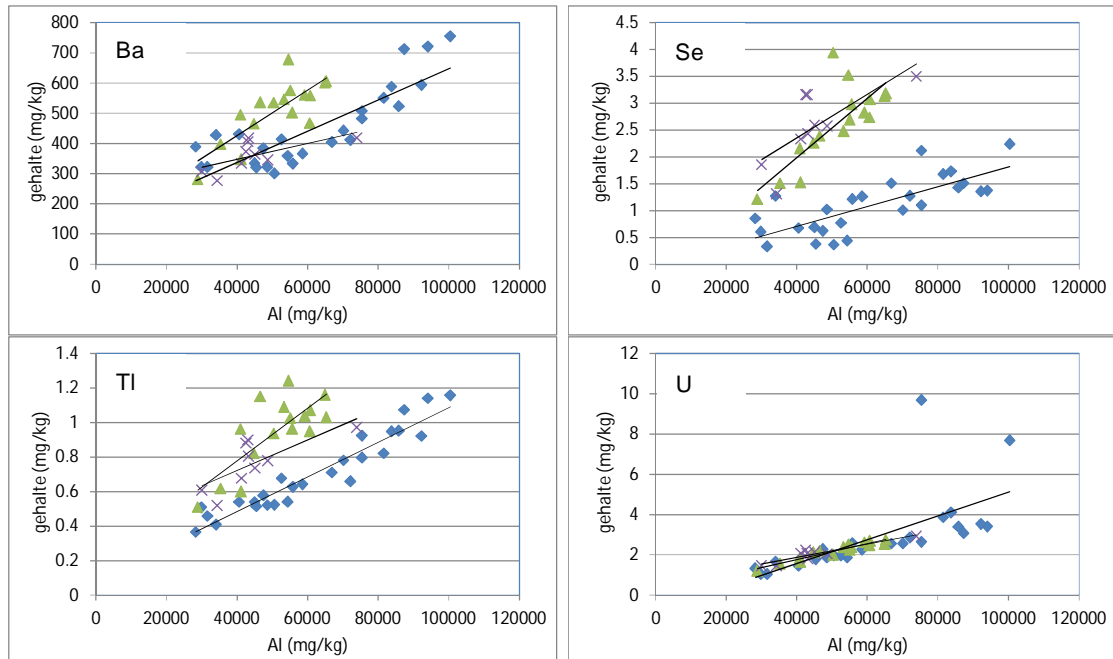
In de Geochemische atlas worden alle natuurlijke achtergrondconcentraties genormaliseerd op basis van aluminium. De mineralen in Nederlandse sedimenten zijn verweringsproducten van primaire silicaten uit gesteenten in het achterland. Bij het ontstaan van deze gesteenten zijn vele kleine tot zeer kleine gehalten van sporenelementen ingebouwd. Tijdens de verwerking blijft de verhouding tussen hoofdbestanddelen (o.m. Al) en sporenelementen grotendeels bestaan.

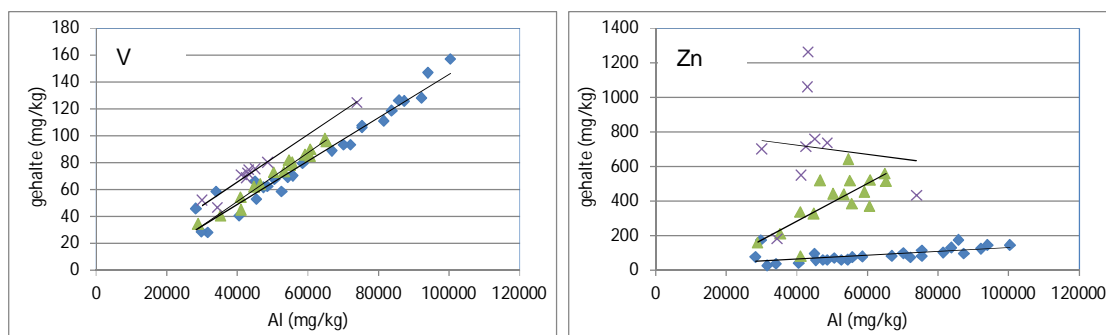




Figuur 3.22 Normalisatie op basis van aluminium (data uit de Geochemische atlas)

Als we dergelijke figuren maken voor de fluviatiele klei ondergrondmonsters en de geanalyseerde bovengrondmonsters van de uiterwaarden, levert dat de grafieken in Figuur 3.23 op (overige elementen zijn weergegeven in Bijlage G). Ba, Se, Tl, U en V zijn gekozen vanwege de beleidsmatige relevantie (zie Tabel 3.3) en Zn is relevant als metaal met een grote bekende antropogene belasting.



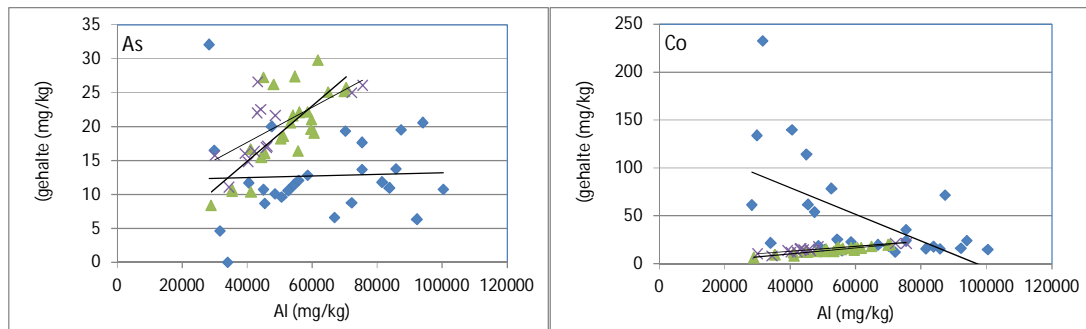


Figuur 3.23 Totaalgehalten in de ondergrond (fluviaatle klei) en bovengrond (huidige winterbed Rijn en Maas) voor de metalen Ba, Se, Tl, U, V en Zn. Voor alle figuren geldt:  $\blacklozen$  = ondergrond (Rijn+Maas),  $\blacktriangledup$  = Rijn bovengrond,  $\times$  = Maas bovengrond.

Er zijn duidelijke verschillen te zien tussen de elementen. Uranium toont de kleinste verschillen tussen onder- en bovengrond in Figuur 3.23. Alle punten voor Maas en Rijn liggen op één lijn, behalve twee punten in de ondergrond. Het betreft twee westelijke punten in het Rijnstroomgebied, maar nabijgelegen punten kennen geen hoge U-waarden. Er is dus geen duidelijke verklaring voor de afwijkende datapunten.

De grootste verschillen tussen onder- en bovengrond vinden we voor de klassieke metalen, zoals Zn. Bovendien is er in de bovengrond van de Maas ook geen relatie met Al meer zichtbaar. Deze twee aspecten duiden op een sterke antropogene bijdrage. De overige metalen in Figuur 3.23 zitten er tussen in: Ba kent een lichte aanrijking in de Rijn. V lijkt iets verhoogd in de Maas. Se en Tl kennen in het hele riviergebied enige aanrijking in de bovengrond. Bij Se lijkt ook de aanrijking in de bovengrond een relatie met Al te geven, omdat de helling afwijkt van de ondergrond. Voor Zn in de Rijn lijkt ook een dergelijk verband te bestaan, maar voor de overige elementen met antropogene verhoging in Figuur 3.23 (Ba, Tl en V) is de antropogene bijdrage een min of meer vaste waarde bovenop de natuurlijke achtergrond, die niet afhankelijk is van het Al-gehalte in de bodem.

Enkele elementen geven een afwijkend beeld. Soms is dat verklaarbaar; arseen is reactief in de ondergrond en vormt geen goede relatie met aluminium (Figuur 3.24). Voor Zr heeft het te maken met methoden (XRF-meting vs HF-destructie) en voor Sr vormen alle metingen een puntenwolk. Kobalt geeft echter een merkwaardig beeld: de toplaagmonsters geven een sterke relatie met aluminium, hetgeen duidt op een lage antropogene bijdrage. De ondergrondmonsters geven echter een totaal ander beeld. Vooral ondergrondmonsters met minder dan 50 g Al/kg tonen opvallend hoge kobaltconcentraties. Er is geen relatie met andere elementen zoals Ca, S (pyriet) of Fe. Ook is er geen geografische concentratie van deze verhoogde gehalten, behalve dat ze in de IJsseltak niet voorkomen. Tenslotte zou het mogelijk zijn dat er met de monstersselectie wat is misgegaan, maar de controle-elementen komen overeen met de eerdere metingen.



Figuur 3.24 Totaalgehalten in de ondergrond (fluviaale klei) en bovengrond (huidige winterbed Rijn en Maas) voor de metalen As en Co (♦ = ondergrond (Rijn+Maas), ▲ = Rijn bovengrond, x = Maas bovengrond).

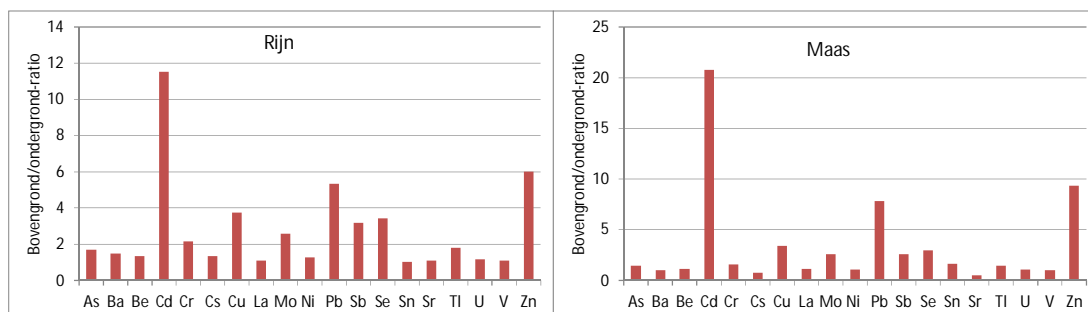
Voor de overige elementen (zie bijlage G) is de volgende indeling te maken:

- Boven- en ondergrond gelijk: Ti, Li, Be, Rb, Cs, Sn (Rijn), U, V (Rijn)
- Bovengrond licht verhoogd: Cr & V (Maas), Ba, Ni, Nb, Sn (Maas) TI
- Bovengrond sterk verhoogd: Cr (Rijn) Cu, Mo, Cd, Sb, Se, Pb, Zn
- Nader te verklaren: As, Co, Sr, Zr.

#### *Kwantificering van de antropogene belasting in sediment*

In de voorgaande tekst is bepaald of de bovengrond wel of geen verhoogde metaalconcentraties bevat. De volgende stap is een meer kwantitatieve analyse. Voor een eerlijke vergelijking van de metalen moeten de gehalten gecorrigeerd worden voor aluminium, of moet het gemiddelde aluminiumgehalte in onder- en bovengrond ongeveer gelijk zijn. Er is gekozen voor het laatste, omdat correctie toch relatief veel spreiding geeft, m.n. in de bovengrond. Daarom zijn de hoge Al-gehalten in de ondergrond verwijderd uit de database. Daardoor blijven er nog 19 ondergrondmonsters over. De gemiddelde Al-ratio tussen boven- en ondergrond is dan ongeveer 1.

Vervolgens zijn bovengrond/ondergrond-ratio's voor metalen berekend op basis van P50 (Figuur 3.25). Cadmium steekt ver boven de andere metalen uit. De verhouding bovengrond/ondergrond is in de Rijn 10 en in de Maas zelfs 20. Daarna volgen de bekende metalen, zoals: Cu (Rijn), Pb en Zn, maar vooral in de Rijn ook enkele andere elementen, namelijk Mo, Sb en Se. De P10 en P90 tonen hetzelfde beeld als de mediaan.



Figuur 3.25 Bovengrond/ondergrond-ratio in Rijn- en Maassediment op basis van mediane waarden. De waarden voor kobalt zijn 0,6 voor zowel Rijn als Maas.

### 3.3.3 Het effect van een ander percentiel

In 2013 zijn voor zo veel mogelijk metalen P10-waarden berekend die als achtergrondconcentraties zijn voorgesteld (Osté, 2013). De keuze voor een P10 komt voort uit de aanname dat de laagste waarden uit de database de natuurlijke achtergrondconcentraties vertegenwoordigen en dat er sprake is van significante antropogene belasting. In het uiterste geval, als er geen enkele antropogene belasting zou zijn voor een bepaald metaal, overschrijdt 90% van de data de achtergrondconcentratie, terwijl in werkelijkheid alle monsters alleen maar achtergrondconcentratie bevatten. Voor metalen met een relatief lage antropogene belasting is het verdedigbaar om een hoger percentiel te kiezen. De vraag is echter hoe dat uitpakt? Tabel 3.4 geeft voor de interessante metalen (zie kruisjes in Tabel 3.3) het verschil weer tussen de verschillende percentielen. De overige metalen zijn opgenomen in bijlage E. De tabellen tonen in de bovenste helft in hoeverre de data voldoen aan de criteria om een achtergrondconcentratie te berekenen. Er zijn voldoende data voor alle stoffen, maar voor Se en Ti is het aantal waarden onder de rapportagegrens zodanig hoog dat er geen betrouwbare percentielen zijn te berekenen. De achtergrondconcentraties zijn daarom afgeleid uit een probability plot (zie voetnoot 4).

We zien grofweg een factor 1 tot 2 verschil tussen de P25 en P10 en een factor 2 tot 4 tussen de P50 en P10. Voor de overige metalen (bijvoorbeeld Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) zie we vergelijkbare factoren.

Tabel 3.4 Verschillende percentielen voor relevante metalen op basis van de huidige studie. Rood weergegeven waarden zijn afgeleid uit de probability plot. De overige metalen zijn vermeld in bijlage E. Grijs gearceerde cellen bevatten getallen die volledig door rapportagegrenzen worden bepaald.

	Ba	Co	Se	Tl	U	V
aantal metingen	4876	4757	2472	3871	1745	4192
crit 1: aantal data > 1	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	36	1146	1359	2750	222	1888
%<	1	24	55	71	13	45
Crit. 2: %< groter dan	nee	ja	ja	ja	nee	ja
crit. 2a: %< groter dan 50%		nee	ja	ja		nee
waarde afgeleid?						
5-percentiel	15.00	0.09	0.13	0.01	0.23	0.50
10-percentiel	20.00	0.10	0.15	0.01	0.25	0.50
25-percentiel	30.00	0.12	0.19	0.02	0.34	0.50
50-percentiel	48.00	0.29	0.30	0.25	0.52	0.64
90-percentiel	100.00	1.03	0.55	0.25	0.81	2.00

Tabel 3.4 is gebaseerd op data van 2012-2014. Eerder zijn data gebruikt over de periode 2005-2011 (Osté, 2013). Deze zijn weergegeven in Tabel 3.5 (en bijlage F). De nieuwe data geven iets lagere waarden voor Co, Se en U. Dit kan vele oorzaken hebben: andere geografische verdeling van de data, wijzigingen van bemonstering- en analysemethoden. Als alle metalen worden vergeleken, liggen de percentielen dichtbij elkaar. Er is geen duidelijk stijgende of dalende trend waarneembaar tussen de perioden 2005-2011 en 2011-2014.

Tabel 3.5 Verschillende percentielen voor relevante metalen op basis van de studie in 2013 (Osté et al., 2013).

De overige metalen zijn vermeld in bijlage E. Grijs gearceerde cellen bevatten getallen die volledig door rapportagegrenzen worden bepaald.

	Ba	Co	Se	Tl	U	V
aantal metingen	2994	4134	1296	3445	1699	3303
crit 1: aantal data > 1	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	9	1723	637	1849	56	1434
%<	0	42	49	54	3	43
Crit. 2: %< groter dan	nee	ja	ja	ja	nee	ja
crit. 2a: %< groter dan		nee	nee	ja		nee
waarde afgeleid?	ja	ja	ja	ja	ja	ja
5-percentiel	15.00	0.12	0.18	0.01	0.28	0.50
10-percentiel	20.00	0.14	0.20	0.01	0.33	0.50
25-percentiel	29.00	0.22	0.25	0.02	0.44	0.50
50-percentiel	46.00	0.50	0.50	0.25	0.61	0.88
90-percentiel	110.00	2.58	2.50	0.50	0.81	1.90

## 4 Discussie

### 4.1 Het afleiden van nieuwe achtergrondconcentraties

Het afleiden van nieuwe achtergrondconcentraties wordt sterk beperkt door het hoge aantal monsters dat onder de rapportagegrens wordt gemeten. Echter, RWS rapporteert voor diverse elementen een veel kleiner percentage onder de rapportagegrens dan de regionale waterbeheerders (Tabel 4.1). Er zijn meerdere mogelijke oorzaken te bedenken; zo kan er een verschil in de toegepaste meettechnieken bestaan, maar ook bijvoorbeeld een verschil in het afleiden van de rapportagegrens. Afstemming tussen de diverse laboratoria kan ervoor zorgen dat de data beter met elkaar te vergelijken zijn, daarnaast zou kennisoverdracht vanuit de RWS-laboratoria naar de laboratoria van de regionale waterbeheerders de kwaliteit van de analyses mogelijk ten goede komen.

Tabel 4.1 Verschil in het aantal monsters dat onder de rapportagegrens wordt gemeten tussen RWS en de regionale waterbeheerders (verschil > 20% geel gemarkeerd).

	RWS		regionaal	
	# metingen	% < rg	# metingen	% < rg
Ag	1372	99	2287	98
As	1047	0	2834	40
B	1372	0	138	1
Ba	1370	0	3506	1
Cd	1370	67	18531	76
Co	1372	0	3385	34
Cr	1372	61	16250	67
Cu	1372	0	16167	18
Hg	1148	15	9421	92
Li	1370	1	18	6
Mn	1372	2	6189	3
Mo	1370	0	3040	76
Ni	1372	0	23914	14
Pb	1370	58	17526	80
Sb	1372	59	2643	97
Se	1047	0	1425	95
Sn	1369	91	2386	99
Sr	1359	0	2329	0
Te	1372	100	1919	69
Ti	1372	72	103	82
Tl	1370	29	2501	94
U	1370	0	375	59
V	1372	0	2820	67
Zn	1370	8	25936	41

De achtergrondconcentratie die voor zilver in overige wateren is afgeleid, houdt geen rekening met de saliniteit, terwijl de norm voor zilver wel een correctie voor saliniteit kent. De reden is dat de metingen, waarop de achtergrondconcentratie is gebaseerd, geen relatie tonen met de saliniteit.

#### 4.2 Geografische verschillen

Geografische verschillen kunnen aanleiding zijn voor het vaststellen van regionale achtergrondconcentraties. In principe maakt het voor de percentiel-methode niet uit of er een verklaring voor is voor de regionale verhoging. Er wordt aangenomen dat een laag percentiel de natuurlijke achtergrondconcentratie benadert, zonder een inhoudelijk onderbouwing dat het daadwerkelijk een natuurlijke achtergrondconcentratie betreft. Toch hebben we in geval van regionale verschillen gekeken of dit logischerwijze veroorzaakt kan worden door natuurlijke of antropogene bronnen.

Hieronder worden de relevante metalen (Tabel 3.3) besproken. De eerder genoemde beperking van het aantal data en het percentage van de data dat onder de rapportagegrens ligt, beperkt ook de mogelijkheden om te bepalen voor welke elementen een regionale achtergrondconcentratie gerechtvaardigd zou zijn. Daarnaast varieert de meetintensiteit, zowel het aantal meetlocaties als de frequentie van bemonsteren, sterk per beheerder. Bij het vaststellen van een regionale achtergrondconcentratie op basis van alle beschikbare data, domineren intensief bemonsterde gebieden het resultaat. Dit effect kan mogelijk beperkt worden door eisen te stellen aan de meetfrequentie van de locaties en door te werken met de mediane concentratie per locatie.

##### 4.2.1 Arseen

In de zoute wateren zijn de arseenconcentraties dicht aan de kust (met name in de monding van de Schelde) verhoogd. Gezien het verband met vanadium en in mindere mate seleen lijkt een geologische/geochemische verklaring realistisch, en ook in het zoete oppervlaktewater zien we een verband tussen dezelfde elementen. Een vergelijking met de grondwaterconcentraties zou hier meer duidelijkheid in kunnen verschaffen. Op basis van de grondwaterconcentraties kunnen regio's worden geïdentificeerd met een hogere belasting vanuit het grondwater, waarna voor deze gebieden een regionale achtergrondconcentratie kan worden afgeleid op basis van de concentraties in het (regionale) oppervlaktewater. Uit een eerder rapport over achtergrondconcentraties (Oste et al., 2012) is echter gebleken dat het relateren van concentraties in (anaeroob) grondwater en oppervlaktewater heel lastig is, vanwege de sterke redoxgradiënt in het grensvlak grond/oppervlaktewater.

Regionale wateren worden sterker beïnvloed door grondwater dan de rijkswateren; dit zou (een van de) oorzaken kunnen zijn van de hogere (gemiddeld een factor 1,9 x) concentraties in regionale wateren ten opzichte van de rijkswateren. Niet elk bodemtype heeft hetzelfde effect; met name een klei-ondergrond laat verhoogde arseenconcentraties zien. De concentraties in de Maas en de Rijn zijn vergelijkbaar en ook in de regionale wateren van beide stroomgebieden zijn geen duidelijke verschillen waarneembaar. In het beheergebied van WFR bestaat een grote variatie in de arseenconcentraties. In deze studie is niet gekeken of er binnen dit beheersgebied een verband tussen de grondwaterconcentraties en/of bodemtype en de arseenconcentraties bestaat.

#### 4.2.2 Barium

Binnen een stroomgebied liggen de bariumconcentraties op een vergelijkbaar niveau in de rijkswateren en regionale wateren, maar de concentraties in de Rijn liggen twee keer zo hoog als in de Maas. In de regionale wateren is het verschil tussen de stroomgebieden kleiner, maar nog steeds aanwezig. Het is niet ondenkbaar dat hier mineralogische verschillen in het bovenstroomse gebied aan ten grondslag liggen, maar de Ba:Al ratio in het ondergrondsediment laat geen verschillen zien. Een mineralogische oorzaak zou ook terug te zien moeten zijn in de zwevend stof samenstelling van de Rijn en Maas. Door het zwevend stof te onderwerpen aan een zwak zure extractie waarbij de beschikbare Ba-fractie wordt vrijgemaakt en vervolgens aan een totaal destructie waarbij ook de mineralogische structuren worden afgebroken, is het verschil in de beschikbare fractie Ba vast te stellen. Bovenstaande betekent dat vanuit de pragmatische percentielen-methode een regionale achtergrond voor Rijn en Maas verdedigbaar is, maar dat er tot nu toe geen bewijs is dat het verschil door natuurlijke achtergrondconcentraties wordt veroorzaakt.

Er zijn enkele waterschappen waar hogere concentraties worden gemeten (WGS en WZZ), terwijl bij WFR lagere concentraties voorkomen. Indeling naar bodemtype levert geen helderheid op. Opvallend hoge concentraties zijn aanwezig in het noordelijk deel van de IJssel, maar in hetzelfde gebied komen ook monsterpunten met relatief lage concentraties voor. Ook voor dit element leveren de grondwaterconcentraties mogelijk inzicht op in de herkomst. In dit gebied is nader onderzoek nodig naar de geohydrologie om te beoordelen of de regionalisering te onderbouwen en af te bakenen.

#### 4.2.3 Kobalt

Zowel in het Rijn- als in het Maasstroomgebied liggen de kobaltconcentraties hoger in de regionale wateren, maar in het Rijnstroomgebied scheelt dit een factor twee, terwijl in het Maasstroomgebied de concentraties in het regionale wateren een factor twintig hoger liggen. De Co-data van regionale wateren in het Maasstroomgebied worden gedomineerd door metingen van WDD, dat een aantal monsterpunten in een beperkt gebied intensief heeft gemonitord. De ruimtelijke verdeling van de Co-concentraties in het oppervlaktewater levert weinig extra inzicht op. Op basis van analyseresultaten van grondwater is een mogelijk verband tussen de verschillende grondsoorten en de kobaltconcentraties beter aan te tonen.

#### 4.2.4 Seleen

De interpretatie van de seleenconcentraties wordt sterk beperkt door het beperkte aantal metingen boven de rapportagegrens. De concentraties in de Maas zijn gemiddeld iets hoger dan in de Rijn.

#### 4.2.5 Thallium

De interpretatie van de thalliumconcentraties wordt ook sterk beperkt door het beperkte aantal metingen boven de rapportagegrens. De rapportagegrenzen van de regionale waterbeheerders ligt een factor 10 hoger dan de meetwaarden van RWS. Uit een vergelijking van de RWS-data komt naar voren dat de concentraties in de Maas een factor twee hoger liggen dan in de Rijn.

#### 4.2.6 Uraan

Bij uraan valt op dat de concentraties in het Maasstroomgebied gemiddeld 30% lager liggen dan in het Rijnstroomgebied. Een vergelijkbare strategie als voor barium (analyse van zwevend stof met zwak zure extractie en totaal destructie) kan inzicht verschaffen in de mineralogische invloed op dit element.



#### 4.2.7 Vanadium

De vanadiumconcentraties laten een beeld zien dat sterke overeenkomsten vertoond met arseen: hogere concentraties in de regionale wateren ten opzichte van de rijkswateren, en sterk oplopende concentraties in het beheergebied van WFR. Een koppeling met grondwaterconcentraties zal vermoedelijk meer inzicht opleveren in de herkomst van dit element.

### 4.3 Verschillen in ondergrond- en bovengrondkwaliteit in het rivierbed

#### 4.3.1 Vertaling van sediment naar oppervlaktewater

In de eerste plaats zijn de sedimentmonsters genomen om vast te stellen of er sprake is van een verhoogde metaalconcentratie in de bovengrond. Er zijn metalen die in de bovengrond duidelijk verhoogd voorkomen en metalen die geen verschil tonen. Er is ook een categorie 'Ondergrond hoger dan bovengrond'. Ook in de Geochemische atlas zijn deze elementen voor de fluviaatiele kleimonsters in de onderlaag licht hoger dan in de toplaag. Dat suggereert dat de herkomst van water en zwevend stof in de tijd is veranderd of dat er chemische processen in de ondergrond hebben plaatsgevonden. Waarom dit het geval is, vraagt nader onderzoek. Afhankelijk van de oorzaak zou dit ook effecten op andere metalen kunnen hebben.

Voor de bepaling van een achtergrondconcentratie op basis van een 10-percentiel wordt aangenomen dat er sprake is van een grote antropogene belasting ten opzichte van de achtergrondconcentratie. Het is daarom relevant om vast te stellen of die aanname wel geldt voor alle metalen. Voor stoffen zoals Be en U, die helemaal geen aanrijking in het sediment kennen, moet dus gesteld worden dat alle sedimentmonsters voornamelijk natuurlijk metaal bevatten. Een P90 zou voor deze metalen in sediment een veel logischer percentiel zijn, net zoals dat voor landelijke achtergrondwaarden bodem wordt gehanteerd (Min. van VROM, 2008).

Bovenstaande geldt voor sediment, maar kan deze redenering zo maar vertaald worden naar oppervlaktewater? Met andere woorden: is de natuurlijke bijdrage aan de opgeloste concentratie in oppervlaktewater evenredig aan de natuurlijke bijdrage in sediment?

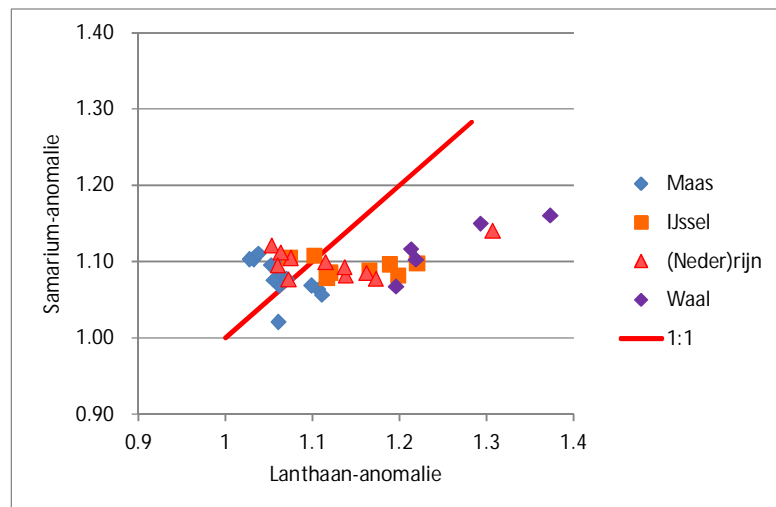
Het gehalte in sediment wordt met behulp van een evenwichtsconstante omgerekend naar oppervlaktewater. Deze evenwichtsconstante is afhankelijk van de bodemeigenschappen en de milieucondities (redox, pH). Het is mogelijk dat de evenwichtspartitie in de bovengrond anders is dan (ooit) in de ondergrond. Aangezien de herkomst van het sediment en de basale sedimentatieprocessen niet essentieel anders zijn, is deze kans voor de natuurlijke achtergrondconcentratie niet zo groot. Voor het antropogene deel kan wel degelijk gelden dat de partitie anders is dan voor de natuurlijke achtergrond. Het maakt geen deel uit van de matrix, maar is daar later aan gebonden. Dat leidt tot de veronderstelling dat antropogeen toegevoegd metaal 'beschikbaarder' is dan natuurlijk aanwezig metaal. Dat heeft als gevolg dat de antropogene toevoeging in sediment wat lager is dan in oppervlaktewater.

#### 4.3.2 Voor welke periode is de bovengrond indicatief?

Bij de vergelijking tussen onder- en bovengrond, geldt de ondergrond als indicatie voor het pre-industriële tijdperk. De monsters in de bovengrond zijn genomen in de uiterwaarden die geregeld onderlopen, maar het sediment dat daar is afgezet is niet noodzakelijkerwijs heel recent (bijv. na 2000). Er zijn enkele manieren om een indicatie te krijgen van de leeftijd van het toplaagsediment. Wetenschappelijk zijn er diverse dateringstechnieken ontwikkeld, maar dit onderzoek had geen specifiek doel om het toplaagsediment exact te dateren. Een

eenvoudige inschatting van de leeftijd van Rijnsediment (zonder meerkosten) is mogelijk op basis van de zeldzame aardelementen. Een katalysatorfabriek in Duitsland loost vermoedelijk sinds 1998 (maar in ieder geval sinds 2008) lanthaan in de Rijn (Roskam en Verheul, 2013). Door die lozing heeft sediment dat na die datum is gesedimenteerd een afwijkend La-gehalte (een anomalie). Door naar de verhouding van La en andere niet geloosde zeldzame aardelementen te kijken, kan die anomalie worden gekwantificeerd. De La-anomalie wordt sinds april 2011 vergezeld van een samarium (Sm)-anomalie. De hoeveelheid antropogeen-Sm is een tiende van de hoeveelheid antropogeen-La. De La-anomalie in het zwevend stof bij Lobith varieert van 1,4 tot 4, de Sm-anomalie varieert van 1,3 tot 2,5. De hoogste anomalieën treden op bij de laagste debieten. Voor sediment in het zomerbed dichtbij Lobith zijn geen anomalieën bekend.

In het sediment in deze studie wordt een lage anomalie gemeten (Figuur 4.1). Zoals verwacht vertonen de metingen in de Maas geen significante anomalie ( $La < 1,14$ ;  $Sm < 1,11$ ). Ook de meeste punten in de Rijn vertonen geen anomalie, maar een drietal punten in de (Neder)Rijn en Waal vertonen een La-anomalie groter dan 1,25. Die punten vertonen ook een beperkte Sm-anomalie.



Figuur 4.1 Gemeten Sm en La-anomalieën in sediment in de bovengrond.

De metingen van de zeldzame aardelementen wijzen uit dat een beperkt aantal sedimentmonsters van de bovenlaag echt recent (na 2008) sediment bevatten. Het grootste deel van deze monsters bestaat echter grotendeels ouder materiaal. De antropogene belasting van de gangbare metalen in de grote rivieren is in de loop van de tijd gedaald; voor de niet-gangbare metalen is daar weinig over bekend. De sedimentmonsters in deze studie zullen deze positieve ontwikkeling niet of slechts in beperkte mate reflecteren. De inschatting van de antropogene belasting op basis van het sediment valt mogelijk hoger uit dan wanneer een beoordeling op basis van de huidige zwevend stofkwaliteit zou worden uitgevoerd.

#### 4.3.3 Variëren in het percentiel voor bepaling achtergrondconcentratie

Uit voorgaande paragrafen blijkt dat bij het vertalen van de mate van belasting in sediment naar oppervlaktewater voorzichtigheid geboden is. Het alternatief is echter een vaste percentielwaarde zonder nadere onderbouwing. Het is daarom toch de moeite waard om te bekijken of de informatie over antropogene belasting in sediment een rol kan spelen in de

onderbouwing van de achtergrondconcentraties in oppervlakteater. De onderstaande tekst moet gezien worden als een eerste vingeroefening.

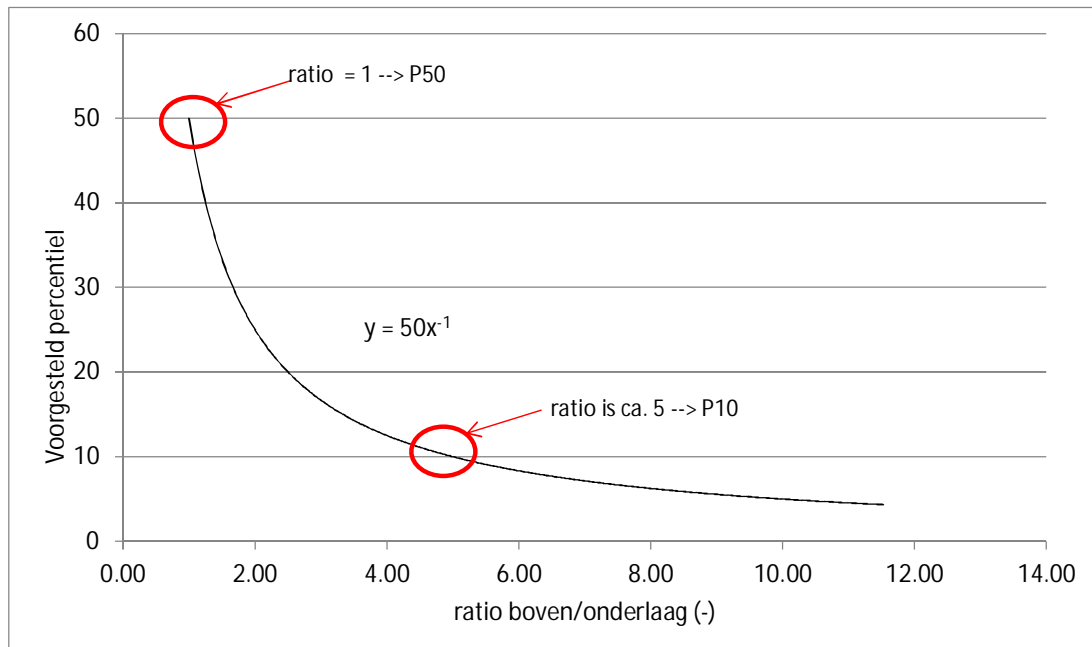
Voor berekening van de percentielwaarde die gekozen wordt als basis voor het afleiden van een achtergrondconcentratie zijn de volgende uitgangspunten gekozen:

- Hoewel theoretisch een P100 gekozen zou kunnen worden, indien er geen enkele antropogene belasting is, wordt uit voorzorg een P50 als maximale waarde gekozen voor elementen die in de boven- en ondergrond gelijk zijn.
- Voor metalen waarvan we weten dat er sprake is van een flinke antropogene belasting wordt de beleidsmatig reeds geaccepteerde P10 gekozen.

Op die manier zijn er twee punten op de curve vastgesteld:

1. Voor metalen zoals Cu, Pb en Zn in de Rijn geldt een P10. De bovengrond/ondergrond-ratio voor deze metalen is ca. 5.
2. Voor metalen zoals U en Be (geen antropogene belasting in sediment) gebruiken we een P50.

Vervolgens moet een rekenkundige formule, zonder mechanistische waarde, worden opgesteld om de overige metalen in te delen. Dat kan niet via een rechte lijn, omdat stoffen met grotere ratio geen percentiel onder 0 kunnen hebben. De functie wordt beschreven via de formule:  $\text{Percentiel} = 50/\text{ratio}$



Figuur 4.2 Curve die gebruikt kan worden voor bepaling van het percentiel dat de basis vormt voor de achtergrondconcentratie in oppervlaktewater

Als het percentiel voor deze metalen wordt berekend conform de vergelijking  $y=50/x$  variëren de metalen van een P2 tot een P77. Er zijn namelijk enkele stoffen die in de bovengrond significant lager zijn dan in de ondergrond. Een suggestie zou kunnen zijn om een indeling te maken in categorieën, bijvoorbeeld P10, P25 en P50 als uitgangspunt.

## 5 Conclusies en aanbevelingen

### 5.1 Conclusies

In de conclusies zullen we allereerst de vier vragen beantwoorden in algemene zin. Vervolgens zullen we voor de metalen die in de praktijk relevant zijn specifiekere conclusies formuleren. Tenslotte volgen overige conclusies.

#### 5.1.1 Beantwoording van de vier vragen:

1. Er kunnen 4 nieuwe achtergrondconcentraties worden afgeleid op basis van P10 waarden:

- Kobalt (Co) in overige wateren: 0,03 µg/l.
- Zilver (Ag) in overige wateren (o.b.v. data 2014): 0,017 µg/l.
- Kwik (Hg) in overige wateren: 0,000035 µg/l
- Kwik (Hg) in zoete rijkswateren: 0,00025 µg/l.

Formeel voldoen de afleiding van Ag in overige wateren (metingen van 1 jaar) en Hg in zoete Rijkswateren (geen regionale metingen) niet aan de voorwaarden om als generieke achtergrondconcentratie te worden vastgesteld. Dat neemt niet weg dat ze waarschijnlijk een goede indicatie geven van de waarde op basis van een langere periode of geografische completere database.

2. Er blijken twee redenen te zijn om regionalisering te overwegen: A. Stoffen die in de regio hoger/lager voorkomen dan in de grote rivieren. Dit heeft mogelijk te maken met de mate waarin de grondwaterkwaliteit bijdraagt aan de waterkwaliteit. B. Stoffen die in het Maas- en Rijnstroomgebied verschillende concentraties in oppervlaktewater tonen. Dit verschil is nooit teruggevonden in de sediment-ondergrondmonsters. Het is dus de vraag of een verschil in oppervlaktewaterconcentraties veroorzaakt wordt door de achtergrondconcentratie. De conclusies over individuele stoffen worden vermeld in paragraaf 5.1.2.

3. Voor verschillen in metaalgehalten tussen de onder- en bovenlaag is de volgende indeling te maken:

- Boven- en ondergrond gelijk: Li, Be, Cs, Rb, Sn (Rijn), Ti, U, V (Rijn)
- Bovengrond licht verhoogd: Ba, Cr (Maas), Ni, Nb, Sn (Maas), Tl, V (Maas)
- Bovengrond sterk verhoogd: Cd, Cr (Rijn) Cu, Mo, Pb, Sb, Se, Zn
- Nader te verklaren: As, Co, Sr, Zr.

De verschillen tussen onder- en bovengrond gelden in veel gevallen voor de hele range aan data. De ratio boven-/ondergrond is ongeveer gelijk voor P10, P50 en P90.

De vertaling van antropogene toevoeging in sediment naar antropogene toevoeging in oppervlaktewater kent wel een aantal complicaties, nl:

- dat de chemische beschikbaarheid van antropogeen toegevoegd metaal waarschijnlijk hoger is vergeleken met het natuurlijk aanwezig metaal,
- dat de bemonsterde toplaag representatief is voor een langere periode (tot enkele decennia) dan de 3 jaar die voor waterkwaliteit wordt gebruikt.

Tenslotte is het vertalen van de mate van concentratietoename in sediment naar een percentiel dat als basis dient voor de achtergrondconcentratie geen vanzelfsprekendheid. In dit rapport is een eerste gedachte ontwikkeld hoe dat zou kunnen, waarbij is uitgegaan van een P50 als maximale waarde en een P10 voor gangbare metalen zoals Cu, Pb en Zn in de Rijn.

4. Een verhoging van de achtergrondconcentratie van een P10 naar een P25 resulteert grofweg in een factor 1-2 hogere achtergrondconcentratie, een P50 geeft ten opzichte van de P10 een factor 2-4 hogere waarde, al varieert dat natuurlijk per metaal.

#### 5.1.2 Stand van zaken voor de relevante metalen uit Tabel 3.3

Zilver: voor zoete wateren kon nog geen achtergrondconcentratie worden afgeleid, maar door een verlaging naar de rapportagegrens van RWS in 2014, zou dat binnen een paar jaar wel mogelijk kunnen zijn. Voor overige wateren kon al wel een achtergrondconcentratie worden afgeleid, maar op basis van 1 meetjaar.

Arseen: in de overige wateren zijn de concentraties op locaties in de estuaria (riviermondingen) hoger dan op locaties voor de kust. Dat kan zowel veroorzaakt worden door natuurlijke oorzaken als door antropogene belasting. De correlatie met vanadium suggereert dat natuurlijke oorzaken niet moeten worden uitgesloten, maar er is meer onderzoek nodig om dit definitief vast te stellen. In de zoete wateren liggen de concentraties in de regionale wateren hoger, met name in zeeleigebieden. De bijdrage van grondwater is een mogelijke oorzaak. De ondergrond/bovengrond aanpak werkt voor arseen niet erg goed. De ondergrond en bovengronddata (bijlage G) toont een zeer grote spreiding, al lijken de bovengrondmonsters in de Rijn wel verhoogd te zijn.

Barium (zoet): voor barium is een duidelijk verschil te zien tussen de concentraties in het Rijn- en Maasstroomgebied. De ondergronddata tonen echter geen verschil tussen Rijn- en Maassediment, hetgeen mineralogische verschillen als verklaring onwaarschijnlijk maakt. De boven- en ondergrondmonsters bevestigen het verschil tussen Rijn en Maas, maar dat wordt veroorzaakt door de bovengrondmonsters, dus een hogere antropogene belasting.

Kobalt (zoet): net als voor As liggen de concentraties in regionale wateren hoger, mogelijk door beïnvloeding van grondwater.

Seleen, thallium, uraan en vanadium: deze metalen hebben gemeen dat in de regionale wateren vaak onder de rapportagegrens is gemeten. Dat maakt eigenlijk alleen een vergelijking tussen de grote rivieren Rijn en Maas mogelijk. TI is in de Maas hoger terwijl U in de Rijn hoger is. Se en V liggen ongeveer gelijk. Ook voor TI en U geldt dat de ondergronddata voor Rijn en Maas niet verschillen, maar ook de bovengrondmonsters bevestigen het beeld niet. U vertoont geen enkel verschil. TI lijkt zelfs voor de Rijn wat hoger dan in de Maas. Voor deze vier stoffen is op basis van de huidige data geen reden om te regionaliseren. De sedimentdata laten wel grote verschillen zien. Se, TI tonen duidelijk antropogene belasting, U niet en voor V laat het Maassediment een lichte verhoging in de bovengrond zien.

#### 5.1.3 Overige conclusies

Voor een aantal stoffen zou een regionale achtergrondconcentratie kunnen worden afgeleid. Dat geldt voor As (hoger in regionale wateren in kleigebieden), Ba (verhoogd in de Flevopolder en Groot-Salland), Co & U (regio hoger dan Rijk). In deze studie zijn echter geen regionale achtergrondconcentraties afgeleid. Belangrijke reden daarvoor is dat het beeld voor de regio incompleet is, omdat slechts een beperkt aantal waterschappen meetdata voor niet-gangbare metalen heeft gerapporteerd in landelijke bestanden. Op basis van de data, kan over enkele metalen (Se, TI en V) helemaal geen uitspraak worden gedaan. Wanneer regionalisering van de achtergrondconcentraties wenselijk is omdat verschillen in bodemtype, grondwaterconcentraties of beheerder (rijk versus regionaal) van invloed zijn op de achtergrondconcentratie, verdient het de aanbeveling om deze regionale

achtergrondconcentraties alleen vast te stellen wanneer deze is gebaseerd op gegevens van een groter aantal beheerders. Daarnaast heeft een verlaging van de rapportagegrens een gunstig effect op de kwaliteit van de afgeleide achtergrondconcentratie.

Er is een groot verschil tussen RWS en de regionale waterbeheerders in het aantal monsters dat onder de rapportagegrens wordt gerapporteerd, met name voor de meer exotische elementen zoals selenium, uraan en vanadium. Afstemming en kennisuitwisseling zal de kwaliteit en vergelijkbaarheid van de data ten goede komen.

## 5.2 Aanbevelingen

De nieuw berekende achtergrondconcentratie voor Ag in overige wateren is gebaseerd op 2014. Het zou goed zijn om over twee jaar een definitieve achtergrondconcentratie vast te stellen op basis van 2014-2016. Wellicht is het dan ook mogelijk om een achtergrondconcentratie voor zoete wateren af te leiden.

Enkele aanbevelingen komen voort uit zorgpunten over de kwaliteit van de data.

1. Uit de data blijkt dat er behoorlijk wat colloïdaal materiaal het filter passeert. Het zou goed zijn na te gaan welke invloed dat heeft op de gemeten metaalconcentraties, vooral voor stoffen met een hoge affiniteit voor ijzer. Een alternatief zou het filtreren met kleinere filters zijn, maar dit kent wel praktische beperkingen (verstopping).
2. RWS rapporteert voor diverse elementen een veel kleiner percentage onder de rapportagegrens dan de regionale waterbeheerders. De oorzaak hiervan is onbekend, maar het verdient de aanbeveling om na te gaan waar dit verschil door wordt veroorzaakt (type analyseapparatuur, kwaliteit data verwerking, afleiden rapportagegrens) zodat het vervolgens mogelijk is de toegepaste methodes te optimaliseren en synchroniseren.
3. Een aantal waterschappen rapporteert een uitgebreid pakket, maar een groot aantal rapporteert slechts een zeer beperkte selectie van elementen. Daarnaast rapporteert een aantal waterschappen alleen de resultaten van een zeer beperkt aantal monsterpunten. Een betere verdeling over Nederland zou de kwaliteit van de landelijke achtergrondconcentratie ten goede komen. Het verdient de aanbeveling dat alle waterschappen (eventueel op een deel van de monsterpunten) een uitgebreid pakket van elementen rapporteren. Mogelijk kunnen de laboratoria hierbij gebruik maken van elkaars diensten, om de kwaliteit van de analyseresultaten te optimaliseren (zie ook punt 2). Daarnaast is het zinvol om alle beschikbare data via het waterkwaliteitsportaal beschikbaar te stellen.

Op de bemonsterde rivierlocaties werd in een beperkt aantal gevallen een kleine lanthaan- en samariumanomalie vastgesteld. De top laagmonsters representeren dus een langere (en oudere) periode met mogelijk andere belasting dan nu. Voor klassieke metalen is bekend dat de belasting veelal is afgenomen, maar voor de nieuwere metalen op de lijst, zoals Se en U, is dat onbekend. Voor een betere benadering van de actuele waterkwaliteit kan op meer dynamische plaatsen de bovenste paar centimeter bemonsterd worden of kunnen zwevend stof monsters worden geanalyseerd. I.v.m. de vergelijkbaarheid met de ondergrond en de benodigde correctie voor aluminium moeten de monsters wel met HF ontsloten worden. Daarnaast kan op basis van de elementgehalten in zwevend stof (beschikbare data, mogelijk aangevuld met nieuwe analyses) inzicht worden verkregen in wijzigingen in de antropogene belasting.

Om een idee te krijgen van de beschikbaarheid van de natuurlijke achtergrond ten opzichte van de beschikbaarheid van antropogene verontreinigingen zouden de monsters met  $\text{CaCl}_2$  kunnen worden geëxtraheerd. Dit is voor de ondergrondmonsters reeds uitgevoerd. Op die manier kan de verhouding achtergrond/antropogeen in sediment beter vertaald worden naar oppervlaktewater.

Voor de elementen waar duidelijke verschillen tussen de Maas en de Rijn aanwezig zijn (As, Ba, Co, U) is het interessant om de samenstelling van het zwevend stof te bestuderen. Door te kijken naar het verloop in de tijd (jaren), de variatie in de samenstelling met het debiet, de verhouding met mineralogische parameters (bijvoorbeeld Al, K) en de beschikbaarheid van elementen (zwak zure extractie versus totaal destructie) is nog veel inzicht in de herkomst van elementen te winnen.

Voor verschillende relevante elementen blijft het nog onzeker hoe groot de beïnvloeding van het oppervlaktewater door het grondwater is. Een beeld van de ruimtelijke verdeling van de grondwaterconcentraties gekoppeld aan de oppervlaktewaterconcentraties zou meer inzicht kunnen verschaffen. Daarnaast kunnen op basis van de grondwaterconcentraties mogelijk regio's gedefinieerd worden die een regionale achtergrondconcentratie behoeven.

## 6 Referenties

Crommentuijn, T., Polder, M.D., Van de Plassche, E.J., 1997. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM report no. 601501 001.

EU, 2013. Richtlijn prioritaire stoffen. Richtlijn 2013/39/EU.

Lamé, F.P.J. et al., 2004. Achtergrondwaarden 2000. TNO-rapport NITG 04-242-A

Min. van Verkeer en waterstaat, 1998. Vierde nota Waterhuishouding.

Min. van VROM, 2008. NOBO: Normstelling en bodemkwaliteitsbeoordeling: Onderbouwing en beleidsmatige keuzes voor de bodemnormen in 2005, 2006 en 2007. VROM-uitgave 8395.

Mol, G, Spijker, J, Van Gaans, P, Römkens, P. (red.), 2012. Geochemische Bodematlas van Nederland. ISBN: 978-90-8686-186-6. Wageningen Academic Publishers, Wageningen. <http://edepot.wur.nl/212043>.

Osté, L.A., J. Klein, G.J. Zwolsman, 2012. Inventory of methods to derive natural background concentrations of metals in surface water. Deltares/KWR-report 1206111.005.

Osté, L.A., 2013. Derivation of dissolved background concentrations in Dutch surface water based on a 10-percentile of monitoring data. Deltares-report 1206111.005-2.

Osté en Van Duijnhoven, 2013. Toetsing consequenties achtergrondconcentraties. Deltares-rapport 1208756.

Roskam, G.D. en M. Verheul, 2013. Zeldzame aardelementen in de Rijn. Is er een lanthaananomalie aanwezig? Deltaresrapport 1206591

Spijker J., Vlaardingen P.L.A. van, Mol G., 2007. Achtergrondconcentraties en relatie met bodemtype in de Nederlandse bodem. RIVM Rapport 711701074

B. van der Grift, T. Behrends, L.A. Osté, P.P. Schot, M.J. Wassen, J. Griffioen, submitted. Fe hydroxyphosphate precipitation and Fe(II) oxidation kinetics upon aeration of Fe(II) and phosphate-containing synthetic and natural solutions.

Van Moorlegem, C. Six, L., Degryse, F., Smolders, E., Merckx, R., 2011. Effect of organic P forms and P present in inorganic colloids on the determination of dissolved P in environmental samples by the diffusive gradient in thin films technique, ion chromatography, and colorimetry. Analytical Chemistry 83 (13) 5317-5323

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. PhD thesis Utrecht University.

Vink, J.P.M., B. van der Grift, C. Schmidt (2010). Arseen in het lokale grondwater van Nederland en indelingen voor regionale beoordeling. Deltares rapport 1203842-000-BGS-004, Utrecht.



Zuurdeeg, B.W., Van Enk, R.J., Vriend, S.P., 1992. Natuurlijke Achtergrond gehalten van zware metalen en enkele andere sporenelementen in Nederlands oppervlaktewater. Geochem-Research, Utrecht.



## A Tabel met afgeleide achtergrondconcentraties in diverse studies

Element (µg/l)	Derived BC Inland surface waters, Oste, 2013	Former BC Inland surface waters, NW4 1998	Former BC Other surface waters, Oste, 2013	Existing BC Other surface waters, NW4 1998	Current BC Inland surface waters**	Current BC Other surface waters**
As	0.5	0.8	0.62	-	0.8	0.62
B	26	-	3000	-	26	3000
Ba	20	73	8.9	-	73	8.9
Be	-	0.02	-	-	0.02	-
Cd	0.005	0.08	0.020	0.03	0.08	0.03
Co	0.14	0.2	-	-	0.2	-
Cr	-	0.2	-	-	0.2	-
Cs	0.03	-	-	-	0.03	-
Cu	0.5	0.4	0.40	0.3	0.4	0.3
Li	3.5	-	120	-	3.5	120
Mo	0.5	1.4	8.8	-	1.4	8.8
Hg-inorg.	-	0.01	-	0.003	0.01	0.003
Hg-org	-	0.01	-	-	0.01	-
Ni	1.2	3.3	0.25	-	3.3	0.25
Pb	-	0.2	-	0.02	0.2	0.02
Rb	2.3	-	88	-	2.3	88
Sb	-	0.3	0.14*	-	0.3	0.14*
Se	0.2	0.04	0.059*	-	0.04	0.059*
Sn	-	0.0002	0.025	-	0.0002	0.025
Sr	110	-	-	-	110	-
Tl	0.01	0.04	-	-	0.04	-
U	0.33	-	2.7	-	0.33	2.7
V	0.5	0.8	1.1	-	0.8	1.1
Zn	0.7	2.8	0.15	0.4	2.8	0.4

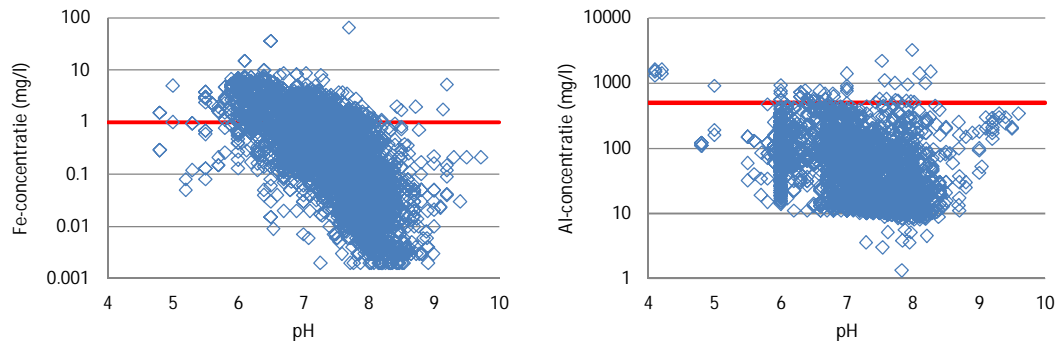
\* values based on <100 data

\*\*vermeld op: <http://www.helpdeskwater.nl/algemene-onderdelen/structuur-pagina/zoeken-site/@37919/landelijke/>

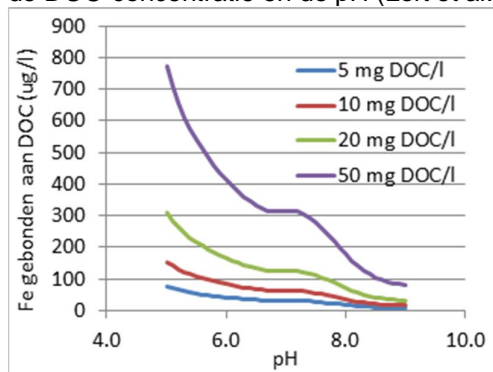


## B Aluminium en ijzer in oppervlaktewatermonsters

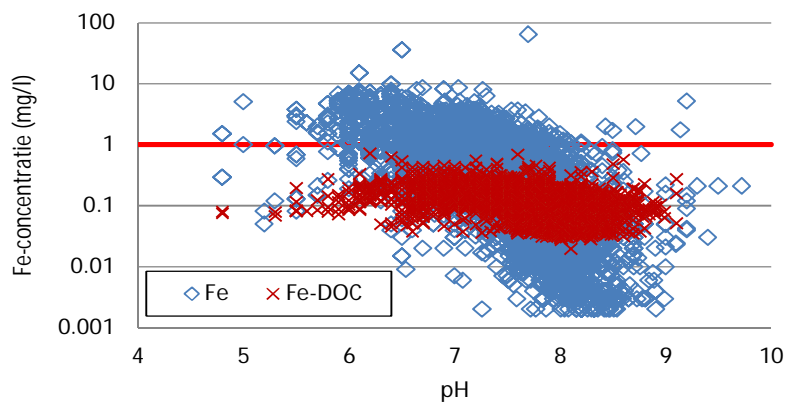
Een hoge aluminium- en/of ijzerconcentratie kan aanleiding zijn om een monster te verwijderen, omdat colloïdaal ijzer/aluminium metalen kan binden en daardoor de achtergrondconcentratie kan beïnvloeden van metalen die sterk binden aan ijzer(hydr)oxides, zoals arseen. Een arbitraire grens van 500 µg/l Al en 1000 µg/l Fe, zoals in de aanpak voorgesteld, is lastig te onderbouwen.



Voor ijzer is er relatief veel onderzoek beschikbaar naar de binding van ijzer aan DOC. De onderstaande figuur toont de Fe-binding berekend met het WHAM (VI)-model afhankelijk van de DOC-concentratie en de pH (Loft et al. Aquat Geochem (2008) 14:337–358).



Als deze mate van binding wordt toegepast op de dataset Als de meetdata gecorrigeerd worden voor Fe gebonden aan DOC, levert dat de rode kruisjes in onderstaande figuur op. Het overige Fe moet dus colloïdaal ijzer zijn.



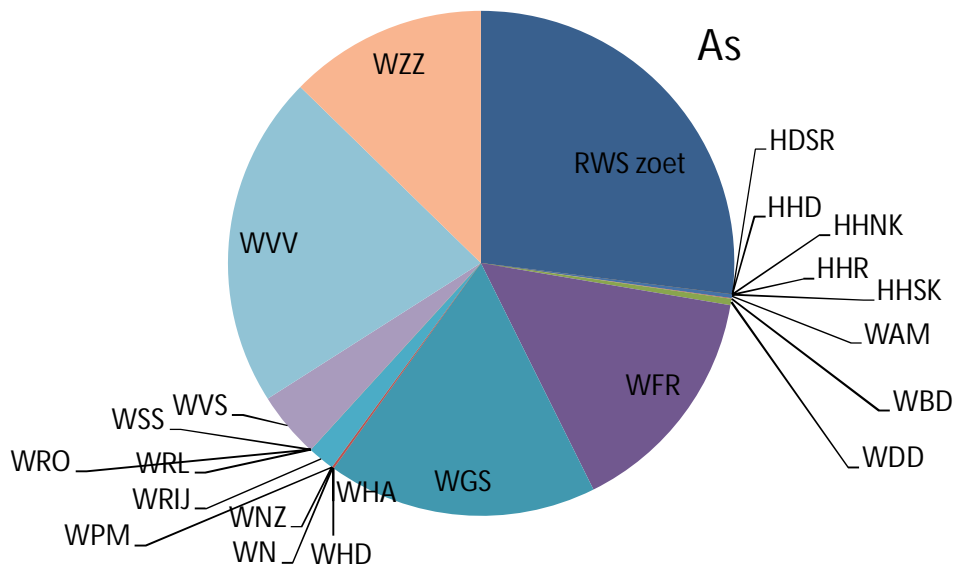
## C Tabel met toegepaste afkortingen voor de waterbeheerders

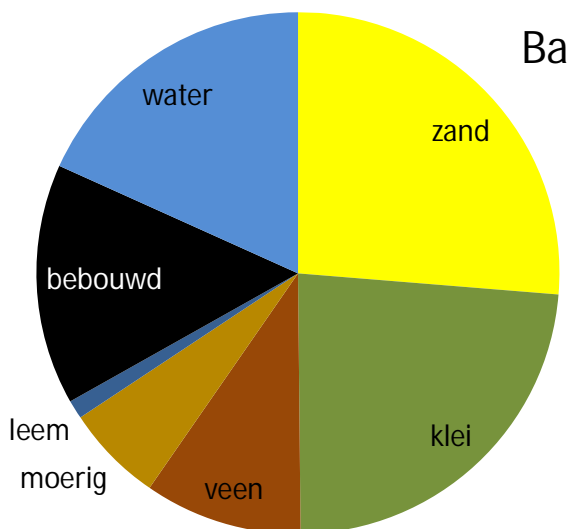
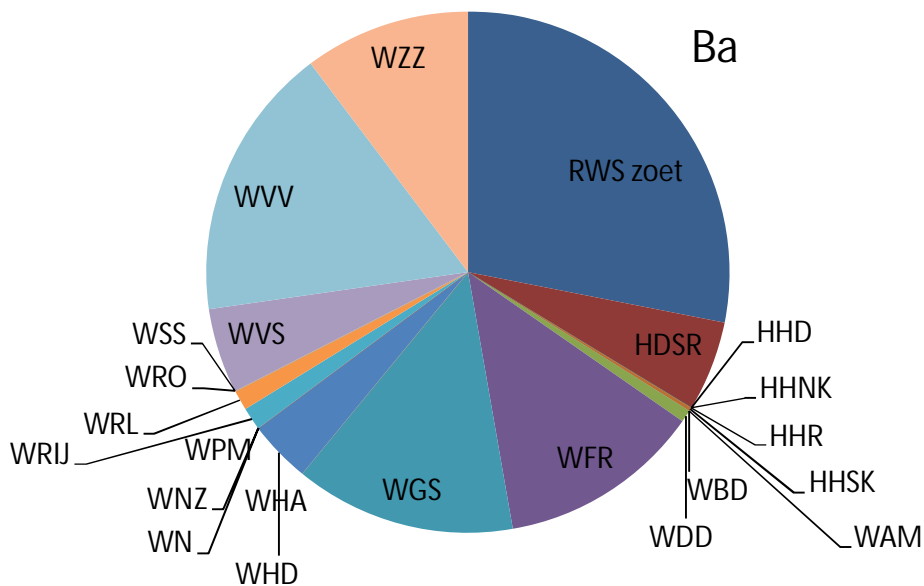
	<b>Afktoring</b>	<b>Waterbeheerder</b>
1	HDSR	Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden
2	HHD	Hoogheemraadschap Delfland
3	HHNK	Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
4	HHR	Hoogheemraadschap Rijnland
5	HHSK	Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard
6	WAM	Waterschap Aa en Maas
7	WBD	Waterschap Brabantse Delta
8	WDD	Waterschap De Dommel
9	WFR	Wetterskip Fryslân
10	WGS	Waterschap Groot Salland
11	WHA	Waterschap Hunze en Aa's
12	WHD	Waterschap Hollandse Delta
13	WN	Waternet
14	WNZ	Waterschap Noorderzijlvest
15	WPM	Waterschap Peel en Maasvallei
16	WRIJ	Waterschap Rijn en IJssel
17	WRL	Waterschap Rivierenland
18	WRO	Waterschap Roer en Overmaas
19	WRW	Waterschap Reest en Wieden
20	WSS	Waterschap Scheldestromen
21	WVS	Waterschap Vechtstromen
22	WVV	Waterschap Vallei en Veluwe
23	WZZ	Waterschap Zuiderzeeland
24	RWS	Rijkswaterstaat

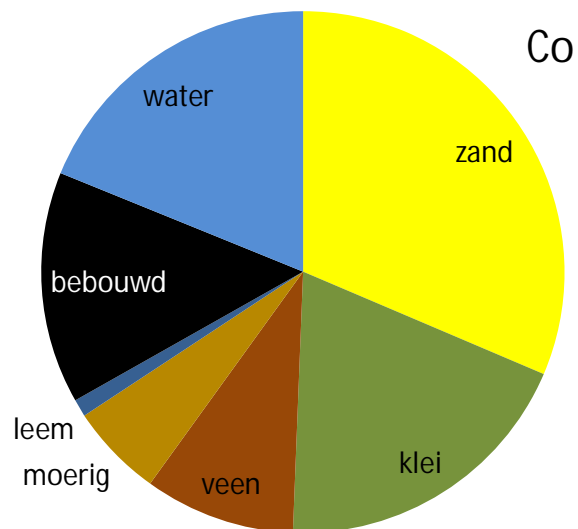
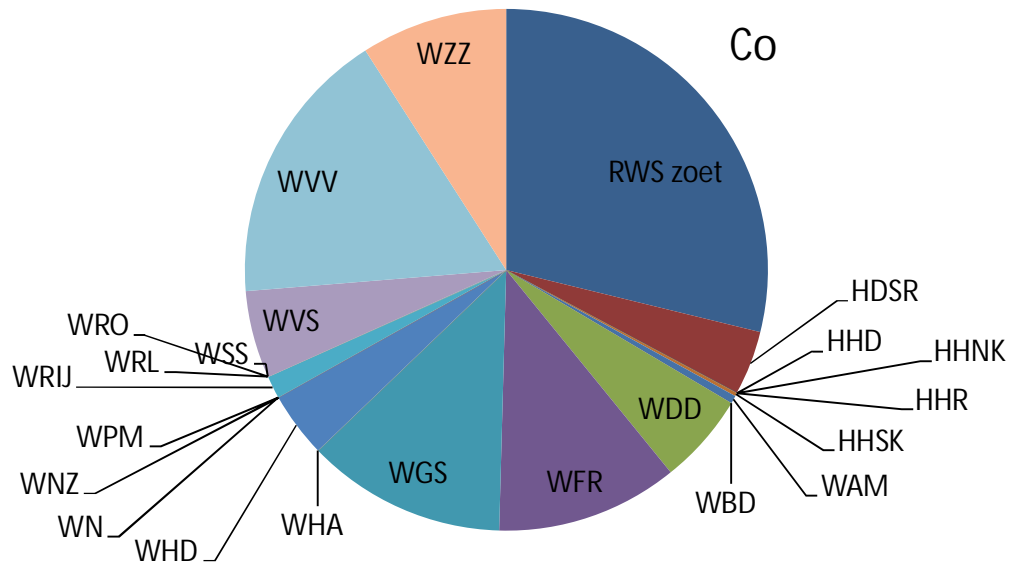


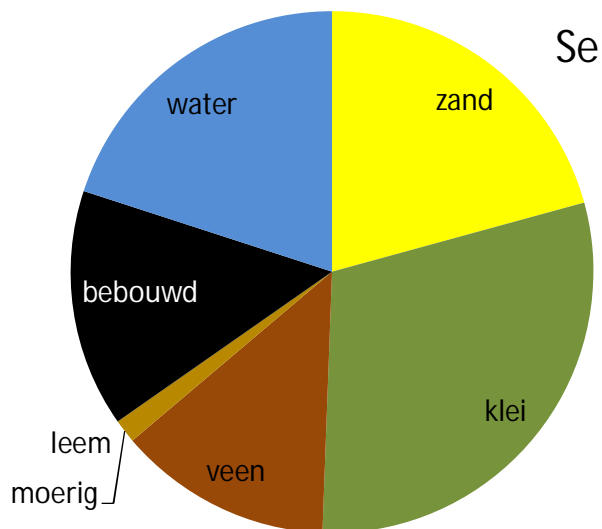
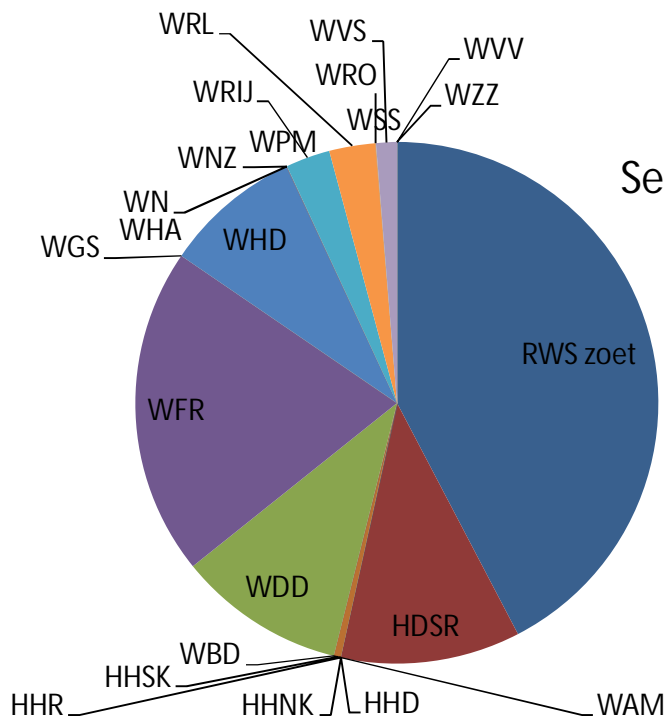


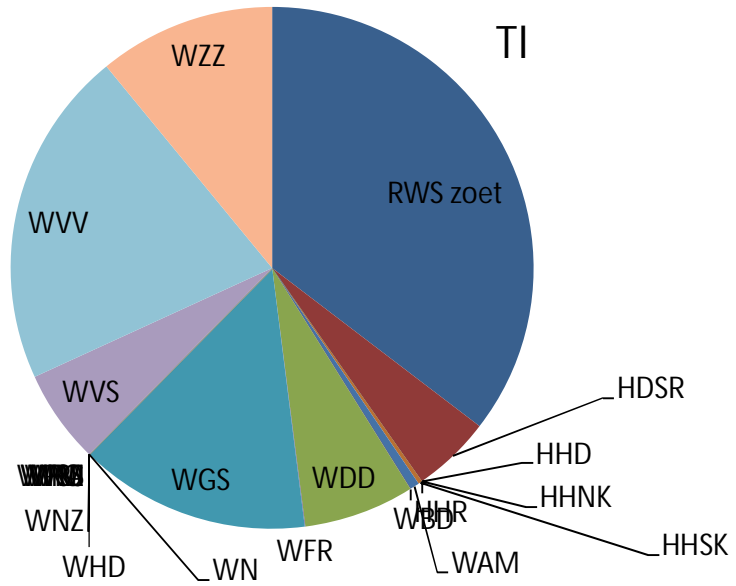
**D Bijdrage per waterbeheerder en per bodemtype aan de elementen in de dataset**

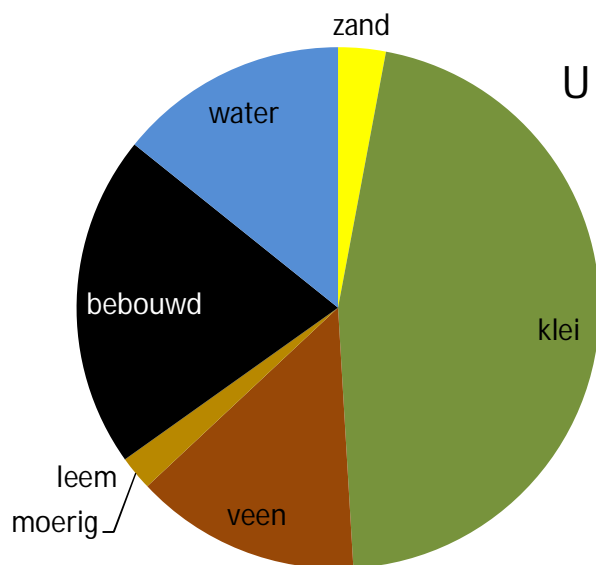
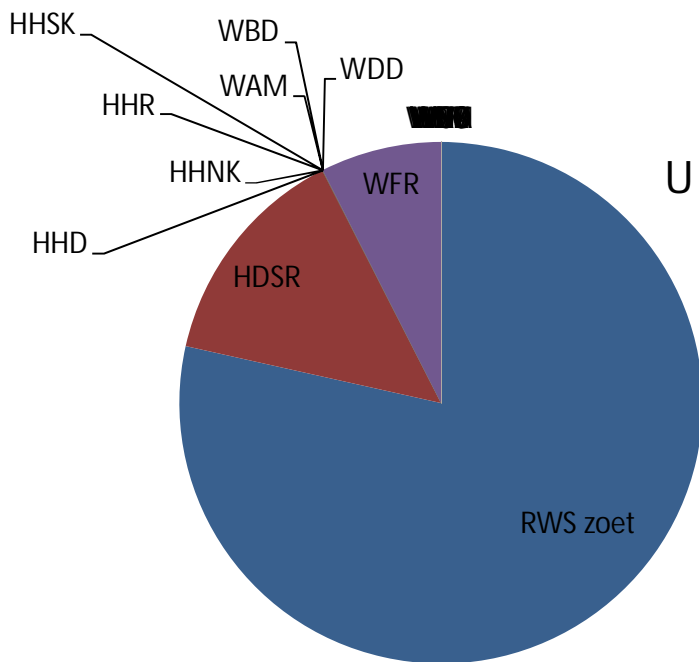


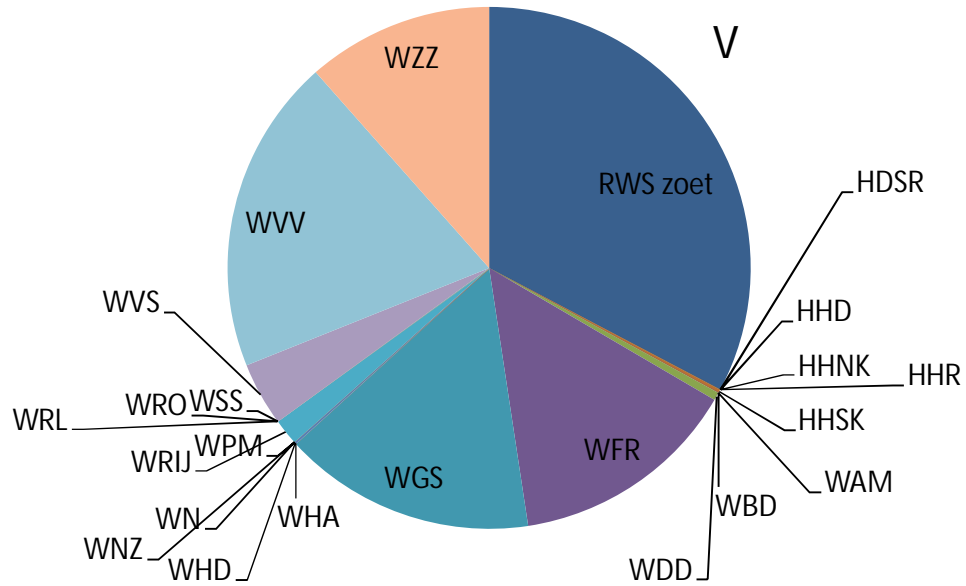
















## **E Percentielen voor alle metalen in de periode 2011-2013 (regio) en 2012-2014 (RWS).**

Grijs gemarkeerde velden in tabel: minder betrouwbare percentielen

Rood gedrukte percentielwaarden: afgeleid uit probability plot

Opmerkingen ten aanzien van onderstaande percentielen:

- Al: meerdere plateaus (tot 90-percentiel) door detectielimieten; percentielen onbetrouwbaar
- As: detectielimieten van 30 tot 60-percentiel; percentielen onbetrouwbaar
- Co: detectielimieten aanwezig tot 90-percentiel; percentielen vermoedelijk in juiste orde van grootte.
- Cr: detectielimieten van 5- tot 30-percentiel en van 45- tot 90-percentiel. Geen percentielen te berekenen.
- Cs: detectielimieten tot 45-percentiel; lagere percentielen afgeleid uit probability plot
- Cu: detectielimieten tot 30-percentiel; lagere percentielen afgeleid uit probability plot
- Mo: detectielimieten van 5- tot 60-percentiel; deze percentielen afgeleid uit plot
- Se: detectielimieten van 40- tot 100-percentiel. Geen percentielen te berekenen.
- Ti: detectielimieten onder 10-percentiel en tussen 30- en 95-percentiel. Geen percentielen te berekenen.
- Tl: detectielimieten in diverse trajecten oplopend tot boven het 90-percentiel. Geen percentielen te berekenen.
- V: detectielimieten van circa 20- tot 70-percentiel; percentielen afgeleid uit plot
- Zn: gros detectielimieten lager dan 50-percentiel; lage percentielen afgeleid uit plot.

Row Labels	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr
aantal metingen	3659	9069	3881	1510	4876	4002	19901	4757	17622
crit 1: aantal data > 100?	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	3592	6169	1135	1	36	3895	15030	1146	11806
%<	98	68	29	0	1	97	76	24	67
Crit. 2: %< groter dan 25%	ja	ja	ja	nee	nee	ja	ja	nee	ja
crit. 2a: %< groter dan 75%	ja	nee	nee			ja	ja		nee
5-percentiel		5.00	0.45	23.86	15.00			0.09	
10-percentiel		5.00	0.50	28.20	20.00			0.10	
25-percentiel		25.00	0.50	39.00	30.00			0.12	
50-percentiel		25.00	0.80	50.00	48.00			0.29	
90-percentiel		110.00	2.00	96.75	100.00			1.03	

Row Labels	Cs	Cu	Hg	Li	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb
aantal metingen	1370	17539	10569	1388	4410	25286	18896	1372	4015
crit 1: aantal data > 100?	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	444	2983	8820	10	2315	3265	14863	0	3357
%<	32	17	83	1	52	13	79	-	84
Crit. 2: %< groter dan 25%	ja	nee	ja	nee	ja	nee	ja	nee	ja
crit. 2a: %< groter dan 75%	nee		ja		nee		ja		ja
5-percentiel	0.013	0.55		3.25	0.28	1.00		2.03	
10-percentiel	0.018	0.70		3.93	0.35	1.10		2.46	
25-percentiel	0.031	1.00		5.26	0.52	1.90		3.26	
50-percentiel	0.06	1.80		8.77	0.82	2.80		4.05	
90-percentiel	0.18	4.00		15.00	1.92	12.00		6.88	

Row Labels	Se	Sn	Sr	Te	Ti	Tl	U	V	Zn
aantal metingen	2472	3755	3688	3291	1475	3871	1745	4192	27306
crit 1: aantal data > 100?	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	1359	3594	2	2694	1070	2750	222	1888	10843
%<	55	96	0	82	73	71	13	45	40
Crit. 2: %< groter dan 25%	ja	ja	nee	ja	ja	ja	nee	ja	ja
crit. 2a: %< groter dan 75%	nee	ja		ja	nee	nee		nee	nee
waarde afgeleid?									
5-percentiel			95.00				0.10	0.10	0.50
10-percentiel			120.00				0.15	0.15	0.85
25-percentiel			199.00				0.28	0.28	2.00
50-percentiel			320.00				0.58	0.58	5.00
90-percentiel			545.10				0.81	2.00	33.00

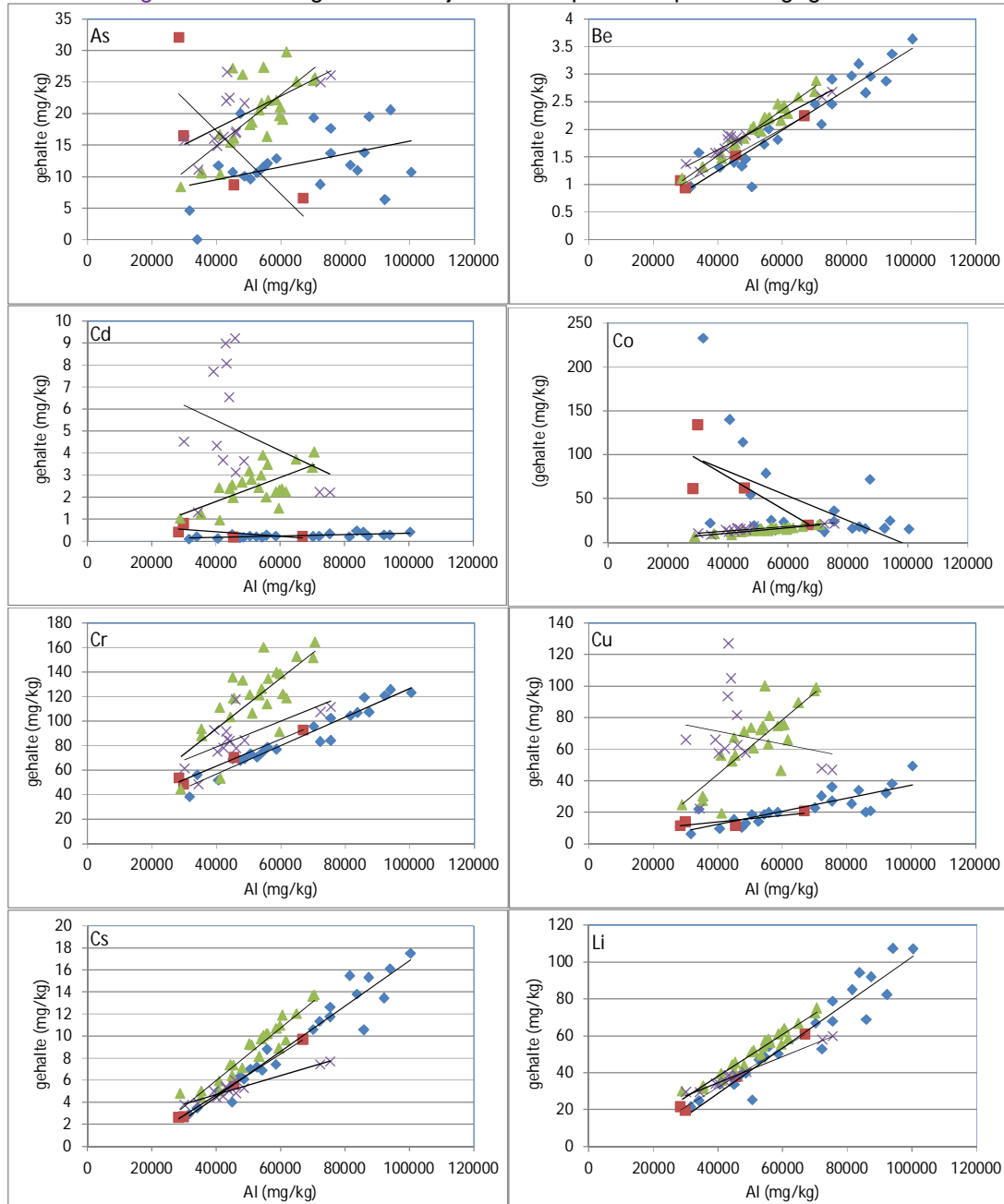
## F Percentielen voor alle metalen voor de periode 2005-2011 (Osté, 2013)

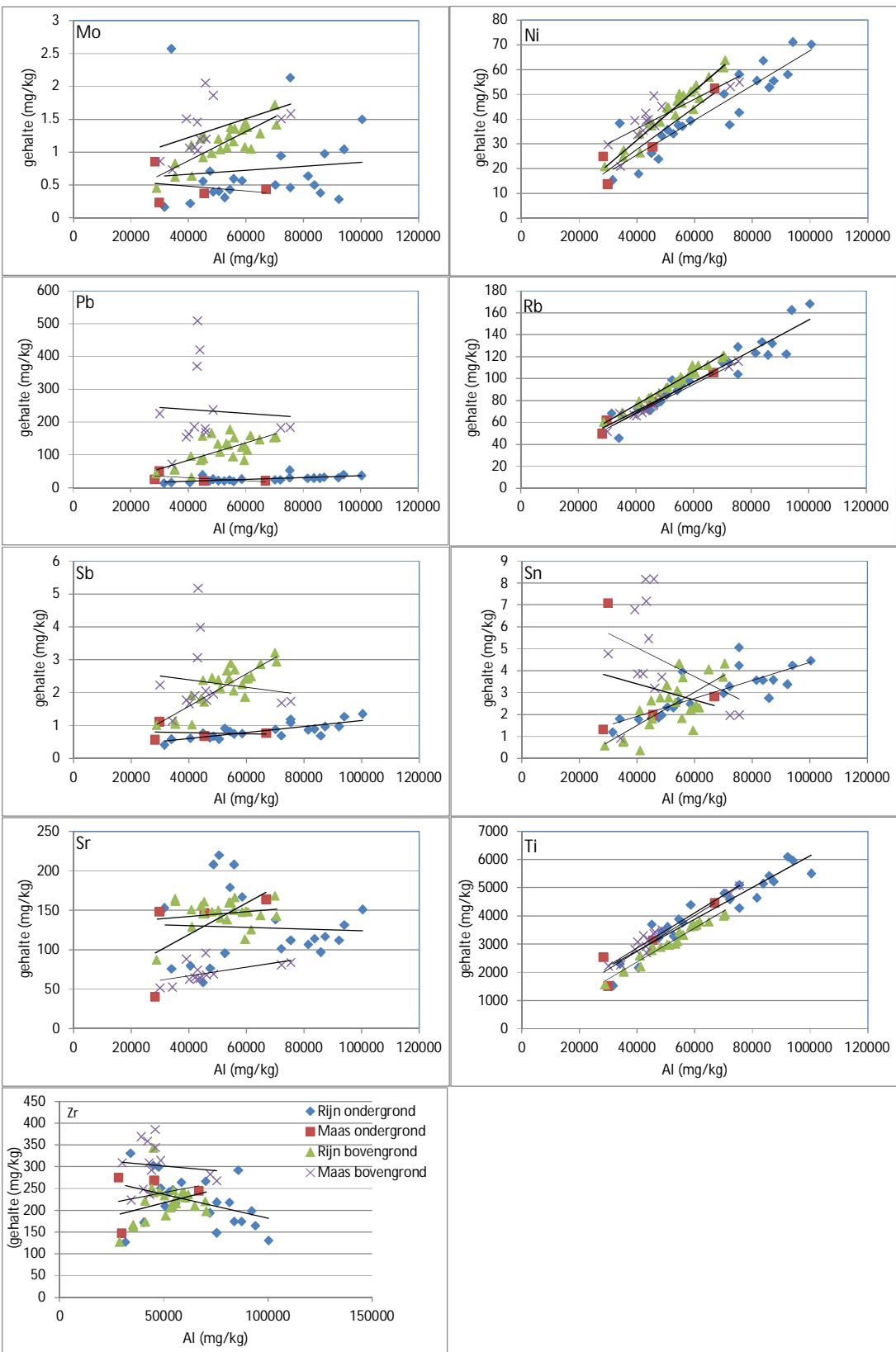
Row Labels	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr
aantal metingen	2806	7734	5279	2111	2994	1814	19037	4134	16020
crit 1: aantal data > 100?	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	2794	5652	1506	16	9	1700	11037	1723	10629
%<	100	73	29	1	0	94	58	42	66
Crit. 2: %< groter dan 25%	ja	ja	ja	nee	nee	ja	ja	ja	ja
crit. 2a: %< groter dan 75%	ja	nee	nee			ja	nee	nee	nee
5-percentiel		24.00	0.50	20.00	15.00		0.01	0.12	0.25
10-percentiel		25.00	0.50	26.00	20.00		0.01	0.14	0.25
25-percentiel		25.00	0.50	38.00	29.00		0.03	0.22	0.25
50-percentiel		25.00	1.00	53.00	46.00		0.05	0.50	0.50
90-percentiel		120.00	2.30	85.60	110.00		0.20	2.58	1.30
Row Labels	Cs	Cu	Hg	Li	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb
aantal metingen	807	18847	8209	1276	3814	25477	18614	807	3083
crit 1: aantal data > 100?	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	155	2970	6718	292	1625	2021	13751		2847
%<	19	16	82	23	43	8	74	0	92
Crit. 2: %< groter dan 25%	nee	nee	ja	nee	ja	nee	ja	nee	ja
crit. 2a: %< groter dan 75%			ja		nee		nee		ja
5-percentiel	0.03	0.50		3.50	0.50	0.92	0.05	2.11	
10-percentiel	0.03	0.50		3.50	0.50	1.20	0.10	2.46	
25-percentiel	0.06	1.20		3.50	0.50	2.00	0.17	3.54	
50-percentiel	0.09	1.92		8.62	1.20	3.10	0.50	4.28	
90-percentiel	0.28	4.30		16.75	3.00	12.00	2.50	6.60	
Row Labels	Se	Sn	Sr	Te	Ti	Tl	U	V	Zn
aantal metingen	1296	3229	1878	3288	1604	3445	1699	3303	23110
crit 1: aantal data > 100?	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
aantal <	637	2984		2813	1475	1849	56	1434	6968
%<	49	92	0	86	92	54	3	43	30
Crit. 2: %< groter dan 25%	ja	ja	nee	ja	ja	ja	nee	ja	ja
crit. 2a: %< groter dan 75%	nee	ja		ja	ja	nee		nee	nee
5-percentiel	0.18		98.80			0.01	0.28	0.50	2.00
10-percentiel	0.20		110.00			0.01	0.33	0.50	2.00
25-percentiel	0.25		150.00			0.02	0.44	0.50	2.50
50-percentiel	0.50		275.00			0.25	0.61	0.88	6.20
90-percentiel	2.50		570.00			0.50	0.81	1.90	45.00



## G Grafieken van de metaalgehalten in onder- en bovengrond voor overige metalen uitgezet tegen aluminium.

Voor alle figuren geldt: ◆ = Rijn ondergrond, ■ = Maas ondergrond, ▲ = Rijn bovengrond, × = Maas bovengrond. Alle mengmonsters zijn hier als apart meetpunt weergegeven.





Voor Y bevatten de ondergrondmonsters hogere gehalten. Dit komt hoogstwaarschijnlijk doordat Nb, Y en Zr niet volledig worden ontsloten door HF. Voor Zr kon worden teruggevallen op XRF data, maar voor Nb en Y niet. Voor Nb levert dit geen onverwacht beeld op, maar voor Y en Zr wel. Vooral nog gaan we niet uit van een daadwerkelijk hoger gehalte in de ondergrond, omdat de bovengronddata voor Nb en Y (geen XRF beschikbaar) onbetrouwbaar worden geacht.

