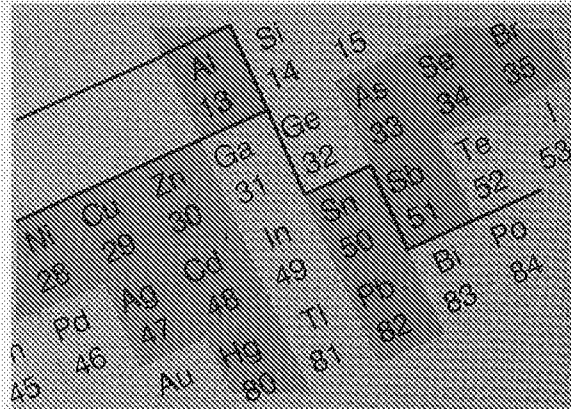
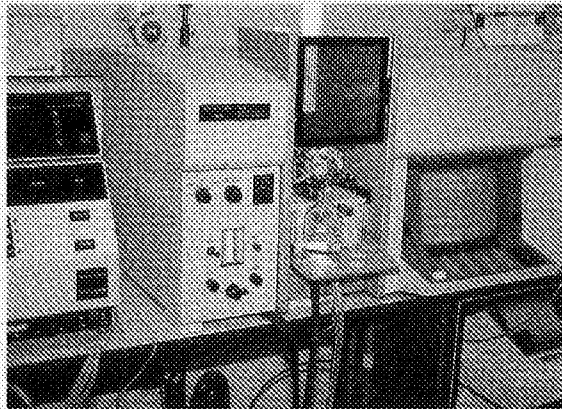


mededeling
nummer **118**

sporenelementen in grondwater



mededeling
nummer **118**

sporenelementen in grondwater

Eindredactie:
ir. C.G.E.M. van Beek
drs. P.J. Stuyfzand

KIWA N.V.
Nieuwegein, december 1991

mededeling
nummer 118

sporenelementen in grondwater

Eindredactie:
ir. C.G.E.M. van Beek
drs. P.J. Stuyfzand

KIWA N.V.
Nieuwegein, december 1991

kiwa

KIWA N.V.

Certificatie en Keuringen
Sir Winston Churchill-laan 273
Postbus 70
2280 AB Rijswijk
Telefoon (070) 395 35 35
Telefax (070) 395 34 20
Telex 32480 kiwa nl

Onderzoek en Advies
Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
Telefoon (03402) 6 95 11
Telefax (03402) 6 11 65

Foto's voorkant:

Foto linksboven *Zinkfabriek (prof. dr. F.A.M. de Haan, LUW)*

Foto rechtsboven *Uitrijden van drijfmest (Floor Lem, Hollandse Rading)*

Foto linksonder *Analyse van sporenelementen m.b.v. AAS-vlam (KIWA)*

Foto rechtsonder *Periodiek systeem der elementen (KIWA)*

INHOUDSOPGAVE

Verantwoording	4
Samenvatting en conclusies	5
Aanbevelingen	11
1 Inleiding	13
C.G.E.M. van Beek	
2 Beknopte chemie van sporenelementen	21
C.G.E.M. van Beek	
2.1 Inleiding	21
2.2 Overgang deeltje-oplossing	22
2.3 Vorming van neerslagen	22
2.4 Wijze van voorkomen in oplossing	23
2.5 Ionenwisseling	23
2.6 Adsorptie/desorptie en coprecipitatie	27
2.7 Synthese	31
2.8 Literatuur	33
3 Problemen en aandachtspunten bij bemonstering	35
F.A.M. Hettinga & P.J. Stuyfzand	
3.1 Inleiding	35
3.2 Algemeen overzicht	37
3.3 Effecten van aanleg van nieuwe putten	38
3.4 Interactie met materialen	39
3.5 Gevolgen van beluchting bij bemonstering	41
3.6 Eliminatie van meebemonsterd gesuspendeerd materiaal	41
3.7 Monsterbehandeling	42
3.8 Voorbeelden	43
3.8.1 <i>Effecten aanleg putten</i>	43
3.8.2 <i>Effecten filtratie</i>	46
3.8.3 <i>Overige effecten bemonstering</i>	51
3.9 Enkele conclusies en aanbevelingen	51
3.10 Literatuur	52

4	Analysemethoden voor sporenelementen in grondwater, atoom spectrometrie in het bijzonder	53
	H. van der Jagt & P.J. Stuyfzand	
4.1	Inleiding	53
4.2	Enkele definities	54
4.3	De belangrijkste analysetechnieken in vogelvlucht	55
4.4	Vergelijking van populaire analysemethoden	57
4.5	Storende invloeden specifiek voor grondwater	60
4.6	Preventieve en curatieve maatregelen t.b.v AAS	62
4.7	Algemene kwaliteitsborging	64
4.8	Conclusies en aanbevelingen	64
4.9	Literatuur	65
5	Sporenelementen in het onttrokken grondwater	67
	A.J. Vogelaar	
5.1	Achtergronden en doel van de inventarisatie	67
5.2	Verzameling van gegevens	68
5.3	Presentatie meetresultaten	68
	5.3.1 <i>Cumulatieve frequentiediagrammen</i>	69
	5.3.2 <i>Toetsing aan het Waterleidingbesluit</i>	69
	5.3.3 <i>Resultaten voor Be, Co en V, waarvoor geen MTC geldt</i>	74
5.4	Interpretatie	75
	5.4.1 <i>Opsplitsing naar winningstypen</i>	75
	5.4.2 <i>Invloed van zuurgraad en landgebruik</i>	79
	5.4.3 <i>Invloed van materiaal van pompputfilters</i>	84
5.5	Conclusies	86
5.6	Aanbevelingen	88
5.7	Literatuur	89
6	Sporenelementen in ondiep grondwater	91
	C.G.E.M. van Beek	
6.1	Inleiding	91
6.2	Bronnen van sporenelementen	92
	6.2.1 <i>Externe bronnen</i>	92
	6.2.2 <i>Interne bronnen</i>	93
6.3	Keuze van de grondwaterwingebieden	96
6.4	Beschikbare gegevens	98
6.5	Resultaten	99
6.6	Interpretatie	106
6.7	Evaluatie	109
6.8	Conclusies	112
6.9	Literatuur	113

7	Sporenelementen in het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit	115
	W. van Duijvenbooden & H. Prins	
7.1	Inleiding	115
7.2	Methoden	116
7.3	Resultaten	117
7.4	Conclusies	127
8	Sporenelementen in Rijnsoevergrondwater	129
	P.J. Stuyfzand	
8.1	Inleiding	130
8.2	Situatie	131
8.3	Het aanvullende Rijnwater	135
8.4	Rijnsoevergrondwater	139
	8.4.1 <i>Het onttrokken water anno 1989</i>	139
	8.4.2 <i>Effecten van verschillen in redox niveau</i>	142
	8.4.3 <i>Kwaliteitsveranderingen langs stroombanen</i>	144
8.5	Vergelijking Rijnsoeverfilteraat met stuwwalgrondwater	148
8.6	Toetsing Rijnsoevergrondwater aan normen	151
8.7	Enkele conclusies	151
8.8	Literatuur	152
9	Sporenelementen in duinwater en kunstmatig geïnfiltriseerd oppervlaktewater in de kuststreek	155
	P.J. Stuyfzand	
9.1	Inleiding	156
9.2	Situatie	157
9.3	Duinwater	161
	9.3.1 <i>Het aanvullende regenwater</i>	161
	9.3.2 <i>Het onttrokken water</i>	161
	9.3.3 <i>Kwaliteitsveranderingen langs een stroombaan</i>	165
	9.3.4 <i>Invloed van het type begroeiing</i>	167
9.4	Geïnfiltriseerd oppervlaktewater	169
	9.4.1 <i>Het aangevoerde infiltratiewater</i>	169
	9.4.2 <i>Het onttrokken water</i>	169
	9.4.3 <i>Kwaliteitsveranderingen langs stroombanen</i>	174
	9.4.4 <i>Accumulatie</i>	178
	9.4.5 <i>Sporenelementen als tracers</i>	179
9.5	Toetsing grondwater aan normen	182
9.6	Enkele conclusies	183
9.7	Literatuur	184

Verantwoording

Kader

Voorliggende mededeling is opgesteld in het kader van het speurwerkprogramma van de VEWIN, dat aan KIWA is opgedragen. Één van de aandachtsgebieden binnen dit speurwerkprogramma wordt gevormd door "Onderzoek Bescherming Waterwingebieden". Daarbinnen vormen sporenelementen een apart thema, net zoals bestrijdingsmiddelen en nitraat.

Uitvoering

De hoofdstukken van deze mededeling zijn opgesteld door medewerkers van KIWA en RIVM en zijn binnen de ad hoc Werkgroep "Verzuring" getoetst aan informatie beschikbaar bij en aan ervaringen en inzichten binnen de waterleidingbedrijven. Ieder hoofdstuk vormt een afgerond geheel en is daardoor op zich leesbaar.

Begeleiding

Het onderzoek is begeleid door de ad hoc Werkgroep "Verzuring". De samenstelling van deze werkgroep is als volgt:

dr. F.G. Mulder (NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland), voorzitter;

ing. A.J. Vogelaar (KIWA NV), secretaris; en de leden:

drs. W.C.M. Bakkum (NV Waterleiding Maatschappij Gelderland)

ir. C.G.E.M. van Beek (KIWA NV)

ing. G.D.J. Doedens (NV Waterleidingbedrijf Midden-Nederland)

ir. W. van Duijvenbooden (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne)

drs. L.A.C. Feij (Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid)

ir. J.F. Kragt (NV Waterleiding Maatschappij Limburg)

A. de la Mar (Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid) gedurende najaar 1990

mevr. drs. A.W.M. Schoonderbeek (Waterleiding Maatschappij Overijssel NV) vanaf mei 1991

drs. P.J. Stuyfzand (KIWA NV)

H. van der Zouwen (tot mei 1991 Waterleiding Maatschappij Overijssel NV)

Dankwoord

De werkgroep is de waterleidingbedrijven en de laboratoria erkentelijk voor hun medewerking bij het verschaffen van de gegevens die in deze mededeling zijn verwerkt.

Samenvatting en conclusies

In een synthese worden in dit hoofdstuk eerst dwarsverbanden tussen de verschillende hoofdstukken gelegd, en meer algemene conclusies geformuleerd. Vervolgens komen de conclusies uit de afzonderlijke hoofdstukken aan de orde.

Doelstelling

Voorliggende mededeling vormt het resultaat van een inventarisatie van de aanwezigheid van sporenelementen in grondwater gebaseerd op bij de waterleidingbedrijven, KIWA, RIVM en in literatuur beschikbare informatie. **De inventarisatie dient te resulteren in het signaleren van die elementen die aanleiding tot problemen kunnen geven.** Deze problemen kunnen betrekking hebben op de zuivering, doordat drinkwaternormen in het onttrokken grondwater worden overschreden, op de bewaking van de grondwaterkwaliteit en op de chemische samenstelling van de gevormde drinkwaterslibben. Nader onderzoek zal gedetailleerde informatie dienen te verschaffen over de herkomst van die sporenelementen en over de processen van belang voor de mobiliteit, opdat voorspellingsberekeningen mogelijk worden.

Aanleiding tot het onderzoek vormt de informatie dat sporenelementen ten gevolge van verontreiniging in het milieu worden gebracht en/of onder invloed van verzuring mobiel worden gemaakt. Enkele waterleidingbedrijven worden al geconfronteerd met problemen ten gevolge van verontreiniging door sporenelementen.

Synthese

Het onderzoek is beperkt tot de sporenelementen genoemd in het Waterleidingbesluit (1984) en in de Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water, Milbowa (Min. VROM 1991).

Uit het onderzoek blijkt dat in het onttrokken oevergrondwater en het onttrokken duin(infiltratie)water de Maximaal Toelaatbare Concentraties, MTC, voor drinkwater niet worden overschreden. Dit is wel het geval voor enkele elementen in het onttrokken grondwater op enkele kwetsbare winningen. In het ondiepe grondwater worden in waarnemings- en in minifilterputten op grote schaal hoge concentraties sporenelementen aangetroffen. Derhalve dient in het onttrokken grondwater op kwetsbare winningen met stijgende concentraties rekening te worden gehouden; dat wil zeggen op meer winningen zullen meer sporenelementen MTC's voor drinkwater gaan overschrijden. Dit zal aanvullende zuiveringen noodzakelijk maken en aanleiding geven tot de vorming van drinkwaterslibben, die op grotere schaal als chemisch afval zullen worden geclassificeerd.

Hoge concentraties van meerdere sporenelementen worden onder andere aangetroffen rond het "redoxfront" dat ontstaat ten gevolge van de oxydatie van ijzersulfiden onder invloed van nitraat. Sporenelementen, die van nature in deze ijzersulfiden aanwezig zijn, gaan hierbij in oplossing. De aanwezigheid van deze nauw begrensde zone met hoge concentraties is niet in tegenspraak met de resultaten van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit. Vanwege de geringe trefkans van het "redoxfront" worden slechts incidenteel hoge concentraties aangetroffen; blijkbaar bevindt het putfilter zich alleen in dat geval ter hoogte van het "redoxfront".

Indien een toenemende sulfaatconcentratie als een indicatie voor oxydatie van sulfiden mag worden beschouwd, met een bijbehorende toename in de concentratie van sporenelementen, **moet op maximaal 25% van de door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde winningen met problemen veroorzaakt door sporenelementen rekening worden gehouden. Het betreft in het bijzonder arseen, cadmium, cobalt, nikkel en zink.** Het werkelijke percentage zal minder zijn doordat sporenelementen in een zeer gereduceerde en in een kalkrijke omgeving minder mobiel zijn. Ook maatregelen die de vermisting terugdringen zullen een gunstig effect hebben.

Daarnaast worden sporenelementen aangevoerd met atmosferische depositie en met kunst- en drijfmest en met zuiveringsslib. Meerdere elementen vertonen verhoogde concentraties juist onder de grondwaterspiegel. Voor deze elementen is de buffercapaciteit van de bodem overschreden en is "doorslag" opgetreden. Mogelijk speelt ook het optreden van de "zoutshok" een rol.

Atmosferische depositie omvat tevens zure neerslag. Op kalkloze zandgronden wordt de verzurende werking tegengegaan door het in oplossing gaan van aluminiumhydroxyden. De hierin vastgelegde sporenelementen zullen daarbij vrijkomen. Hoge concentraties van aluminium worden vooral aangetroffen in natuurgebieden op kalkloze zandgronden met een ondiepe grondwaterspiegel. Deze situatie blijkt rond 22 puttenvelden voor te komen. **Dit betekent dat circa 10% van de door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde winningen met problemen veroorzaakt door aluminium te maken kan krijgen.**

Tot welke concentraties de sporenelementen in het onttrokken grondwater zullen oplopen, en op welke (lange) termijn deze concentraties bereikt zullen worden, dient nader onderzoek uit te wijzen. Wel zal bij een mogelijke aanscherping van MTC's deze termijn korter worden.

Voor meerdere sporenelementen bestaat een relatie tussen de concentratie en de pH. Tijdens het onderzoek bleek voor meerdere elementen een grote spreiding aanwezig in deze relatie. Deze spreiding ontstaat, naast variaties in algehele chemische samenstelling van het grondwater, onder andere door verschillen in al of niet filtreren, monsterneming, materiaalkeuze en analysemethode. De lage concentraties, vaak beneden de onderste analysegrens, de gevoeligheid van de chemische analyse en de risico's van introductie van verontreinigingen tijdens monsterneming en analyse, stellen hoge eisen aan het onderzoek van sporenelementen. Aangezien ook hoge concentraties van nature mogelijk zijn, is het vaak onmogelijk zogenaamde "uitbijters" te herkennen. Alleen herbemonstering en analyse kunnen daarop een antwoord geven. **Hoewel sporenelementen tot zeer lage concentraties nauwkeurig kunnen worden geanalyseerd, zijn de resultaten onbruikbaar indien monsterneming en chemische analyse niet correct worden uitgevoerd.**

Beknopte chemie van sporenelementen (hoofdstuk 2)

Het chemisch gedrag van sporenelementen in bodem en grondwater wordt door vele factoren bepaald, zoals zuurgraad, redoxpotentiaal, interactie met de aanwezige vaste fasen zoals klei, humus, ijzer-, mangaan- en aluminiumhydroxyden en kalk en door de chemische samenstelling van het grondwater. **De processen, die voor het gedrag van belang zijn, zijn wel redelijk bekend, maar de getalswaarden voor de corresponderende procesparameters veel minder.**

Problemen en aandachtspunten bij bemonstering (hoofdstuk 3)

Sporenelementen komen in het grondwater zowel volledig opgelost als in de vorm van (colloidale) deeltjes voor. Deze deeltjes komen van nature voor of worden mobiel gemaakt tijdens de aanleg van de put of bij de monsterneming. De bemonstering van grondwater dient daarom afgestemd te zijn op de aard van de analyse.

De monsterneming ten behoeve van de bepaling van de concentratie van sporenelementen in oplossing vereist, wegens de aanwezigheid in slib, daarom extra zorg. Dit probleem treedt vooral op bij nieuwe (waarnemings)putten. Zorgvuldig voerpompen en filtreren van de watermonsters is de remedie.

Door de vaak lage concentraties is ook afgifte of adsorptie aan materialen en monstername-apparatuur kritisch. Bovendien kunnen door beluchting en neerslag van ijzer enkele sporenelementen uit oplossing verdwijnen. Al met al bestaat de kans dat door fouten bij de bemonstering, monsterbehandeling en -conservering een niet representatief monster wordt verkregen waaraan alle energie en tijd voor analyse, en voor advisering, verspild is.

Om betrouwbare en onderling vergelijkbare resultaten van chemische analyses te verkrijgen dienen laboratoria te beschikken over een kwaliteitssysteem en bij de uitvoering van monsterneming en analyse gebruik te maken van werkinstructies dan wel "Standard Operating Procedures (SOP)".

Analysemethoden (hoofdstuk 4)

Van de bepalingsmethoden voor sporenelementen in grondwater, zoals AAS-vlam, AAS-oven, AES-ICP, ICP-MS, neutron activeringsanalyse, polarografie, röntgen-fluorescentie en selectieve elektroden, worden de algemene voor- en nadelen besproken in termen van gevoeligheid, detectiegrens, benodigd monstervolume, noodzaak tot preconcentratie en mogelijkheid van simultaananalyse.

Voor de, in waterleidinglaboratoria en elders, populaire atomaire adsorptie spectrometrie met grafietoven (AAS-oven), wordt voor 25 sporenelementen aangegeven met welke wijzigingen in de erkende analysevoorschriften een hogere precisie en juistheid gehaald kunnen worden. Het betreft vooral de additie van zogenaamde matrixmodificers ter onderdrukking van spectrale interferenties, de toevoeging van reductoren ter omzetting van redox-gevoelige elementen in een enkele redox-variant, en achtergrondcorrecties met deuteriumlamp en/of Zeemantetechniek.

Sporenelementen in het onttrokken grondwater (hoofdstuk 5)

Het door de waterleidingbedrijven onttrokken gemengde grondwater laat op enkele puttenvelden een overschrijding van een Maximaal Toelaatbare Concentratie (MTC) in drinkwater volgens het Waterleidingbesluit (1984) zien, en op vele puttenvelden een overschrijding van de Meldingswaarde van aluminium en arseen. **Aluminium, arseen, nikkel en zink overschrijden de concentratie overeenkomend met 50% van de MTC op twee tot zes puttenvelden**, barium, koper en lood op één. De concentratie overeenkomend met 10% van de MTC wordt door aluminium, arseen, barium, koper, fluoride, nikkel en zink op meer dan tien puttenvelden overschreden, door lood op vier en door

cadmium, chroom, kwik en cyaniden op één à twee. Circa 80% van de 240 puttenvelden waren in het onderzoek betrokken. Van enkele sporenelementen waren echter weinig analyse resultaten beschikbaar, zodat mogelijk een te gunstig beeld wordt geschetst.

Voor vijf sporenelementen is een negatieve correlatie met de pH aangetoond.

Het bleek niet mogelijk een verband te leggen tussen de concentratie van sporenelementen in het onttrokken grondwater en het landgebruik. Wellicht spelen de verblijftijd en overschaduwning door menging bij onttrekking hierbij een rol.

Bij een overschrijding van de concentratie overeenkomend met 10% van de MTC kan geen onderscheid gemaakt worden tussen puttenvelden op basis van ouderdom en herkomst van het onttrokken grondwater. Wel worden hoge concentraties aluminium, nikkel en zink vooral op de ondiepe freatische winningen op de zandgronden gemeten.

Sporenelementen in ondiep grondwater (hoofdstuk 6)

Uit het totaal aantal puttenvelden zijn, verspreid over het zandgebied, 10 puttenvelden geselecteerd, met verschillen in fysisch-chemisch karakter van het grondwater en in omringend landgebruik, teneinde de conclusies getrokken op basis van het onttrokken grondwater te kunnen aanscherpen.

In het concentratieverloop met de diepte zijn enige patronen te onderscheiden.

Voor aluminium, cadmium, koper, nikkel, lood, vanadium en zink bevindt een maximum in concentratie zich ter hoogte van de grondwaterspiegel. Deze elementen worden van bovenaf aangevoerd en/of in de bodem gemobiliseerd. Blijkbaar is in die gevallen de capaciteit van de bodem om sporenelementen vast te leggen of zuur te bufferen overschreden en treedt "doorslag" op. Dit ontstaat door een samenspel tussen belasting en buffercapaciteit van de bodem voor het betreffende element.

Chroom, kwik, antimoon en seleen zijn in het grondwater over de gehele diepte altijd in lage concentratie aanwezig, dat wil zeggen $<0,1 \times \text{MTC}$. Blijkbaar is voor deze elementen de aanvoer gering of is de buffercapaciteit van de bodem voor deze elementen nog zodanig dat het grondwater niet wordt bereikt.

Voor andere sporenelementen is een maximum in concentratie op enige diepte onder de grondwaterspiegel aanwezig. Deze diepte valt samen met de positie van een "redoxfront"; boven dit front is nitraat, eronder zijn sulfiden in de vaste fase aanwezig. Ter plaatse van dit front worden van nature aanwezige ijzersulfiden door nitraat, afkomstig van vermesting, geoxydeerd tot sulfaat, en komen de **in deze ijzersulfiden aanwezige sporenelementen hierbij vrij. Het betreft arseen, cadmium, cobalt, nikkel en zink, waarbij overschrijdingen optreden $>10 \times \text{MTC}$.** De ligging van het "redoxfront" is met behulp van minifilterputten getraceerd.

Sporenelementen in landelijk meetnet grondwaterkwaliteit (hoofdstuk 7)

In het landelijk meetnet wordt de MTC voor aluminium (200 $\mu\text{g/l}$) veelvuldig, voor chroom de referentiewaarde voor een goede bodemkwaliteit (1 $\mu\text{g/l}$) zeer frequent, en in zandgebieden de referentiewaarde voor nikkel (15 $\mu\text{g/l}$) regelmatig overschreden.

Verschillen in concentraties van sporenelementen tussen de onderscheiden bodemtypen en vormen van landgebruik kunnen primair verklaard worden door verschillen in pH-waarde. Ditzelfde geldt voor verschillen tussen de onderzochte diepten. **Het blijkt dat de meeste sporenelementen, in een zuur milieu, negatief zijn gecorreleerd met de pH. Het betreft onder andere aluminium, barium, cadmium, koper, nikkel, lood en zink. Voor negatief geladen sporenelementen, zoals arseen, molybdeen, wolfraam en uranium, geldt een positieve correlatie met de pH.**

Sporenelementen in Rijnsoevergrondwater (hoofdstuk 8)

De concentraties van sporenelementen in het onttrokken Rijnsoevergrondwater overschrijden nergens de MTC; van vele elementen bevindt de concentratie zich rond de onderste analysegrens. De concentraties zijn lager dan in het oppervlaktewater, hetgeen wijst op vastlegging in de ondergrond tijdens het transport van rivier naar puttenveld. De gunstige pH (7-8) en vastlegging in bodemslib, dat periodiek weer door de rivier wordt opgeruimd, en in klei-, veen-, en zandpakketten garanderen de komende decennia wellicht een prolongatie van de (zeer) lage niveaus sporenelementen en cyanide in Rijnsoeverfilteraat, althans als de samenstelling van Rijnwater niet wezenlijk verslechtert. Het grote sorberend vermogen van de ondergrond en vastlegging in sulfides spelen daarbij een essentiële rol.

Uit onderzoek aan representatieve pompputten op verschillende afstanden tot de rivieroever en in verschillende geohydrochemische milieus (qua redox niveau), is gebleken dat Rijnsoeverfilteraat rijk aan methaan significant hogere concentraties barium, bromide, jodide en vanadium, alsmede lagere molybdeen concentraties vertoont, dan de sulfaat-stabiele tegenhanger. Mobilisatie vanuit organische stof (bromide, jodide, vanadium), het oplossen van bariet (BaSO_4) en precipitatie van molybdeen als sulfide zijn hier waarschijnlijk debet aan.

Voor Rijnsoeverfilteraat, bemonsterd via waarnemingsputten, zijn de variaties in concentraties sporenelementen iets groter, vooral t.a.v. arseen ($<0,5-200 \mu\text{g/l}$). Het vertoont langs een stroombaan in het eerste watervoerend pakket bij Opperduit langs de Lek, met verblijftijden oplopend tot 5 jaar, fraaie doorslagpatronen voor met name cobalt, koper, nikkel en lood. Aluminium, cadmium, chroom, kwik en zink varieerden grillig rond hun onderste analysegrens.

In vergelijking met onttrokken stuwwalgrondwater zijn de niveaus in recent Rijnsoeverfilteraat in 1989 alleen voor barium en mangaan significant hoger.

Sporenelementen in duinwater en kunstmatig geïnfilterd oppervlaktewater in de kuststreek (hoofdstuk 9)

De concentraties van sporenelementen in het onttrokken duinwater en het teruggewonnen infiltratiewater overschrijden nergens de MTC, bij vele elementen bevindt de concentratie zich rond de onderste analysegrens. De concentraties in het teruggewonnen infiltraat zijn over het algemeen lager dan in het aangevoerde infiltratiewater. Dit wijst op vastlegging van deze elementen in het duin. Verdere voorzuivering van het infiltratiewater heeft in meerdere gebieden geleid tot uitspoeling van geaccumuleerde elementen, met name arseen en fluoride.

Voor de meeste sporenelementen zijn de komende eeuw geen grote problemen te verwachten met betrekking tot de kwaliteit van het ruwe water met als bestemming de drinkwatervoorziening, of het nu duingrondwater of duinfiltraat betreft. In diep ontkalkte duingebieden zit er waarschijnlijk in alle gevoelige waterwingebieden nog voldoende kalkrijk sediment tussen ondiep verzuurd duinwater en het onttrekkingsniveau, om via pH-buffering tot aanzienlijke reductie van gemobiliseerde sporenelementen te leiden. Op langere termijn (vele eeuwen) kan eerst Al ook hier een probleem worden.

In vergelijking met onttrokken duinwater zijn de niveaus in teruggewonnen infiltraat in 1989 alleen voor arseen en borium en mogelijk vanadium significant hoger.

Voor duingrondwater en infiltraat bemonsterd via waarnemingsputten, zijn de variaties in concentraties sporenelementen zeer aanzienlijk, met overschrijdingen van MTC's en van natuurlijke referentiewaarden.

Duingrondwater vertoont verhoogde concentraties sporenelementen vooral in de volgende situaties:

- * Lithium en fluoride in NaHCO_3 -verzoetingswater op plaatsen waar het duinwater brak tot zout grondwater verdringt c.q. verdrong;
- * Arseen en uranium in de zone van denitrificatie en ijzeroplossing;
- * Koper, fluoride, vanadium en zink, waarschijnlijk vooral van atmosferische origine, in de bovenste meter(s) in kalkrijke duinen;
- * Aluminium, rubidium, cobalt en lithium, vooral afkomstig van duinzand, en koper, nikkel, lood, vanadium en zink, waarschijnlijk hoofdzakelijk van atmosferische oorsprong, in de bovenste meters zuur water (pH 4,1-5,5) in ontkalkte duinen; en
- * Bromide, koper, lithium en zink, en mogelijk ook arseen, borium, nikkel en strontium onder hoge en dichte begroeiingstypen als dennen, zowel in kalkrijke als kalkarme duinen.

Infiltraat vertoont langs stroombanen in het eerste watervoerend pakket, met verblijftijden oplopend tot 17 jaar, fraaie doorslagpatronen voor met name fluoride, lithium, nikkel, vanadium en zink, en waarschijnlijk ook voor de meeste andere sporenelementen, aluminium en arseen uitgezonderd. Het gaat niet om zeer hoge concentraties, maar om verhoogde niveaus stammend van aangevoerd infiltratiewater, ten opzichte van oorspronkelijk duinwater op enkele meters onder de grondwaterspiegel. Ongeveer 5 maal doorspoeling met infiltraat leidt in duinzand meestal tot volledige doorslag voor fluoride. Voor de overige sporenelementen, bromide uitgezonderd (1 maal voldoet net als chloride, daar bromide net zo snel is als water), is het vereiste aantal doorspoelingen aanzienlijk groter. Voor arseen zijn desorptieverschijnselen als gevolg van verdere voorzuivering duidelijk zichtbaar.

De gedeeltelijke verwijdering van sporenelementen uit aangevoerd infiltratiewater tijdens bodempassage leidt tot een meetbare ophoping in bodemslib en de eerste 1 à 5 meter duinzand. De hoogste gehalten worden hierbij in het bodemslib gemeten; de grootste hoeveelheid is echter in de eerste meter duinzand geaccumuleerd.

Aanbevelingen

Gedrag van sporenelementen

Om informatie te verkrijgen

- * over het gedrag van sporenelementen in grondwater van belang voor het uitvoeren van voorspelingsberekeningen, en mogelijk ook voor verwijdering tijdens de zuivering;
 - * met betrekking tot de bevestiging van de op enige puttenvelden waargenomen relatie tussen de toename van de concentratie van sulfaat en van sporenelementen; en
 - * over het totaal aantal puttenvelden dat met problemen te maken kan krijgen,
- is onderzoek noodzakelijk naar:
- * de belasting met verzurende stoffen en sporenelementen aan maaiveld;
 - * de mobilisatie van sporenelementen door het in oplossing gaan van mineralen en door de "zoutshok";
 - * de "doorslag" van sporenelementen van maaiveld naar grondwater door overschrijding van de buffercapaciteit van de bodem;
 - * de snelheid waarmee het "zuurfront" (aluminium) zich neerwaarts en zijdelings in de richting van het puttenveld beweegt;
 - * de snelheid waarmee sporenelementen en het "redoxfront" zich neerwaarts en zijdelings in de richting van het puttenveld bewegen;
 - * de reactiekinetiek van vorming van en de afzettingmogelijkheden voor $\text{Al}(\text{OH})_3$ colloïden, in verband met het optreden van putverstopping en met de interpretatie van concentraties in het ruwe water;
 - * het verband tussen de concentratie van sporenelementen en fysisch-chemische omstandigheden; en
 - * het gehalte van mobiliseerbare sporenelementen in ijzersulfiden en andere reactieve bodembestanddelen.

Dergelijk onderzoek kan het best in het veld plaatsvinden met behulp van enkele minifilterputten tot de basis van het watervoerend pakket. Om de verbreiding van zowel het "zuurfront" als het "redoxfront" te kunnen volgen, dienen deze putten langs stroombanen met verschillende vormen van landgebruik te worden gezet. Om snel informatie te verkrijgen, ter toetsing van hypothesen en voor simulatie van diverse omstandigheden is het nuttig het veldonderzoek vergezeld te laten gaan van kolomonderzoek en circulatie-experimenten. Laatstgenoemde bestaan uit een infiltratie en onttrekking tussen twee op korte afstand van elkaar gelegen putten.

Meetsysteem grondwaterkwaliteit

Evaluatie van beschikbare gegevens maakt duidelijk dat sporenelementen onder nauw begrensde fysisch-chemische omstandigheden in hoge concentraties kunnen voorkomen. Hierbij dient bij de opzet van een meetsysteem rekening te worden gehouden.

Kwik en seleen zijn tot nu toe altijd in zeer lage concentraties aangetroffen. Het is dus niet zinvol deze elementen routinematig te meten. Waar hoge concentraties werden aangetroffen,

bleken deze veroorzaakt te zijn door hetzij artefacten, hetzij aanwijsbare puntbronnen van verontreiniging.

Evenzo is het niet zinvol de concentratie van aluminium te meten in waarnemings- en minifilterputten indien $5,5 < \text{pH} < 8$. In productieputten dient de ondergrens door menging van watertypen bij een hogere pH gelegd te worden.

Uit het onderzoek blijkt tevens dat er aanwijzingen zijn om een uitgebreider programma sporenelementen te analyseren bij hoge sulfaatconcentraties of bij lage pH ($< 5,5$), in het bijzonder bij kwetsbare winningen.

De beschikbare resultaten van chemische analyses bevatten "uitbijters", enerzijds door fouten bij bemonstering, monstervoorbehandeling en conservering en anderzijds door fouten tijdens de analyse. Sommige van deze "uitbijters" zijn duidelijk fout, terwijl andere correct zouden kunnen zijn. Het is moeilijk bestaande gegevensbestanden te "corrigeren" voor deze dubieuze waarden.

Om de kans op fouten tijdens monsterneming en chemische analyse te minimaliseren dienen de laboratoria te beschikken over een kwaliteitssysteem en dient bij monsterneming en analyse gebruik te worden gemaakt van werkinstructies dan wel "Standard Operating Procedures, SOP". Op deze wijze kunnen kwalitatief goede en onderling vergelijkbare resultaten worden verkregen.

Vele sporenelementen komen in concentraties voor onder de norm. Om op betrouwbare wijze resultaten van chemische analyses te toetsen aan normen, dienen analysemethoden een onderste analysegrens te hebben van ten hoogste 10 à 50% van de norm.

Vanwege zijn bijzondere chemische samenstelling is de analyse in grondwater gecompliceerder dan in drink- en oppervlaktewater. Er dient ernstig rekening gehouden te worden met allerlei storingen door speciale matrix-effecten en redox-problemen.

Zuivering

Op meerdere winningen worden in het onttrokken grondwater al verhoogde concentraties van aluminium, nikkel en zink aangetroffen. Uit het onderzoek blijkt dat onder invloed van verzuring de concentratie van aluminium in het onttrokken grondwater van freatische winningen zal toenemen. Ook zal onder invloed van vermesting op freatische winningen, waar ijzersulfiden aanwezig zijn, de concentratie van arseen, cobalt, nikkel en zink toenemen. Onderzoek naar de bruikbaarheid en optimalisatie van de bestaande zuiveringsmethoden en eventueel ontwikkeling van nieuwe methoden is daarom noodzakelijk.

Bij een conventionele zuivering van grondwater tot drinkwater, bestaande uit een beluchting gevolgd door filtratie, worden drinkwaterslibben gevormd die zeer wel in staat zijn sporenelementen vast te leggen. Bij toenemende concentraties kunnen de drinkwaterslibben zodanig hoge gehalten sporenelementen gaan bevatten dat het gevormde slib als chemisch afval zal worden gekwalificeerd. Dit noodzaakt tot periodieke analyse van het gevormde slib en toetsing aan de normen zoals vastgelegd in het Besluit Aanwijzing Chemische Afvalstoffen ex Wca.

Indien normen worden overschreden zal naar een afvoermogelijkheid voor het slib gezocht moeten worden.

1 Inleiding

C.G.E.M. van Beek, *KIWA NV*

Kader van het onderzoek

Waterleidingbedrijven onttrekken grondwater aan een "reservoir" dat voortdurend door neerslag en oppervlaktewater wordt aangevuld. Met deze aanvoer worden ook allerlei stoffen meegevoerd die de bodem binnendringen. Gedurende de laatste decennia is daar de verontreiniging ten gevolge van menselijke beïnvloeding bijgekomen. Afhankelijk van de vegetatie, mineralogische samenstelling van het doorstroomde materiaal, en tijd verkrijgt het grondwater een zeer specifieke chemische samenstelling.

Deze mededeling behandelt het voorkomen van sporenelementen in het (onttrokken) grondwater. In deze mededeling komen aan de orde de sporenelementen genoemd in het Waterleidingbesluit (1984) en de Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water (Min. VROM, 1991). Daarnaast komen enkele andere elementen incidenteel ter sprake.

In deze mededeling worden de belasting, het gedrag en het transport in globale termen besproken. In figuur 1.1 is het kader van het onderzoek aangegeven; hieruit volgt dat de resultaten van het onderzoek van belang zijn voor het meetsysteem grondwaterkwaliteit en voor de zuivering.

Het inventariserend onderzoek beperkt zich tot resultaten van chemische analyses van het (onttrokken) grondwater die bij de waterleidingbedrijven, KIWA en RIVM beschikbaar zijn.

Normering

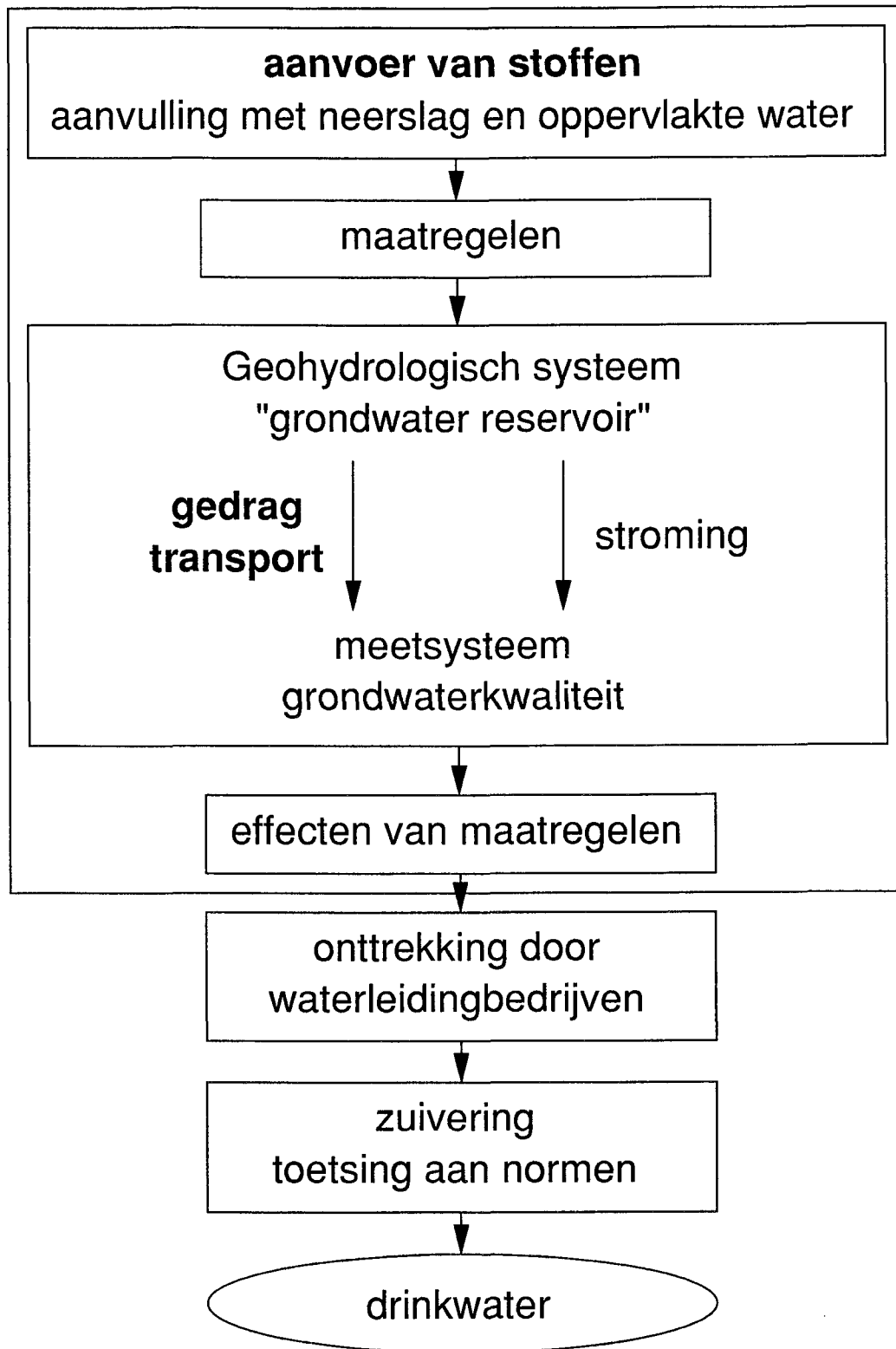
In het Waterleidingbesluit (1984) worden aan drinkwater normen gesteld met betrekking tot meerdere sporenelementen en cyaniden. Sporenelementen worden ook wel anorganische micro-parameters of, onvolledig, zware metalen genoemd. Sporenelementen zijn in het grondwater gewoonlijk maximaal in microgrammen per liter aanwezig, sommige tot maximaal milligrammen per liter.

Naast de voor de waterleidingbedrijven van direct belang zijnde sporenelementen, waarvoor in het Waterleidingbesluit Maximaal Toelaatbare Concentraties (MTC's) worden genoemd, bevat het besluit ook enkele parameters, waarvoor geen MTC is gesteld, maar waarvan de concentratie wel regelmatig bepaald moet worden.

Grondwater zou in milieuhygiënisch opzicht dienen te voldoen aan bepaalde kwaliteitseisen. Daarom zijn tevens de streef- of referentiewaarden voor grondwater zoals vermeld in de Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water (Min VROM, 1991) en in de Leidraad Bodemsanering (1988) opgenomen.

Tabel 1.1 geeft een overzicht van de normstelling van sporenelementen die voor de waterleidingbedrijven van belang zijn.

Bescherming waterwingebieden



Figuur 1.1 Kader van het onderzoek naar sporenelementen binnen het aandachtsgebied "onderzoek bescherming waterwingebieden".

Tabel 1.1 *Overzicht van normstelling met betrekking tot de aanwezigheid van sporenelementen in drink- en grondwater, in µg/l.*

Parameter	Waterleidingbesluit (1984)		VEWIN (1985)	Milbowa (1991)
	meldingswaarde (1)	MTC (1)	RN (2)	streefwaarde (3)
Ag zilver	-	10	-	-
Al aluminium	30	200	30(50)	-
As arseen	5	50	-	10
B boor	-	1000	-	-
Ba barium	-	500	100	50
Be beryllium	-	+	-	-
Br bromide	-	-	-	300
Cd cadmium	1	5	-	1,5
CN cyaniden	-	50	-	-
totaal vrij	-	-	-	5
totaal complex	-	-	-	10
Co cobalt	-	+	-	20
Cr chroom	-	50	-	1
Cu koper	-	100	-	15
F fluoride	-	1100	-	500
Hg kwik	0,2	1	-	0,05
Mo molybdeen	-	-	-	5
Ni nikkel	-	50	-	15
Pb lood	15	50	-	15
Sb antimoon	-	10	-	-
Se seleen	-	10	-	-
Sn tin	-	-	-	10
V vanadium	-	+	-	-
Zn zink	-	100	-	150

- : geen waarde vermeld of parameter niet opgenomen in betreffende overzicht.

+ : parameter wel opgenomen, maar geen waarde vermeld.

(1) Waterleidingbesluit (1984)

(2) Aanbevelingen van de VEWIN (1985)

(3) Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water, Min VROM (1991)

Aanleiding

Aanleiding tot het onderzoek vormt informatie dat onder invloed van de milieuverontreiniging sporenelementen in het milieu worden gebracht dan wel mobiel worden gemaakt. Hierbij kan gedacht worden aan atmosferische depositie (Stuyfzand, 1984; RIVM, 1988), aanvoer met drijf- en kunstmest en zuiveringslib (Ferdinandus, 1989) en mobilisatie uit bodembestanddelen (Appelo, 1982; Jenne, 1977) onder invloed van verzuring en vermesting.

Het blijkt dat waterleidingbedrijven al worden geconfronteerd met problemen veroorzaakt door de sporenelementen aluminium, nikkel en zink (VEWIN, 1991).

Doelstelling

Doelstellingen van het onderzoek zijn: 1) inventarisatie van de mate van aanwezigheid van sporenelementen in grondwater van belang voor de openbare drinkwatervoorziening, en 2) signalering van die elementen die aanleiding tot problemen kunnen geven. Indien de resultaten van dit onderzoek daartoe aanleiding geven, zal nader onderzoek worden uitgevoerd naar de herkomst van de relevante sporenelementen en naar de processen die van belang zijn voor hun mobiliteit, met als doel voorspellingsberekeningen mogelijk te maken.

Indeling sporenelementen

Tot de sporenelementen behoren vele zware metalen, enkele lichte metalen en meerdere niet-metalen. Figuur 1.2 toont het periodiek systeem der elementen met deze onderverdeling. Tevens zijn in deze figuur de parameters, die in het Waterleidingbesluit (1984) worden genoemd, aangegeven. Bovendien wordt in deze mededeling aandacht besteed aan cyaniden.

Onder zware metalen worden alle metalen gerekend waarvan de dichtheid meer dan 5000 kg/m³ bedraagt. De zware metalen omvatten ook de zeldzame aarden (Lanthaniden) en de radio-actieve elementen (Actiniden). Van de zware metalen komt alleen ijzer in relatief grote hoeveelheden in de aardkorst voor; de overige komen in lage gehalten voor, gemiddeld over de gehele aardkorst minder dan 0,1 gewichtsprocent, in veel gevallen aanzienlijk minder. De zware metalen worden daarom geochemisch als sporenelementen beschouwd. Meerdere zware metalen vormen een essentieel bestanddeel van de voeding; zij zijn in geringe hoeveelheden nodig en worden daarom micronutriënten genoemd. Een te lage concentratie leidt tot gebreksziekten, een te hoge concentratie tot schadelijke effecten (Lexmond en de Haan, 1987). Een bekend voorbeeld hiervan uit de groep der niet-metalen vormt fluoride: een te lage concentratie geeft aanleiding tot het optreden van tandbederf, een te hoge concentratie tot het optreden van vlekken op tanden.

Uit figuur 1.2 blijkt dat niet alleen zware metalen voor de waterleidingbedrijven van belang zijn, maar ook uit de groep der lichte metalen beryllium, aluminium en barium en uit de groep der niet-metalen borium, arseen, seleen, antimoon en fluor. Cyanide vormt, als enige verbinding in plaats van een element, een uitzondering.

Periodiek systeem der elementen

H 1	niet-metalen																He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12	lichte metalen										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	#	Ku 104	Ha 105													
zware metalen																	
* Lanthaniden		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	
# Actiniden		Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	

41144 N 01 40

GN

Figuur 1.2 Periodiek systeem der elementen, waarin de onderverdeling naar lichte metalen, zware metalen en niet-metalen is aangegeven. De sporenelementen genoemd in het Waterleidingbesluit (1984) en in de Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water (Min. VROM, 1991) zijn met behulp van een arcering aangegeven.

Synopsis

Eerst wordt de chemie van sporenelementen beknopt besproken, dat wil zeggen de meest relevante parameters die van belang zijn voor het gedrag van sporenelementen in bodem en grondwater.

Sporenelementen komen in geringe concentraties voor. Daarom worden hoge eisen gesteld aan toegepaste putconstructie, monsterneming, -behandeling, transport en opslag en aan de chemische analyse. Hierbij kunnen allerlei fouten optreden die de resultaten van de chemische analyse minder betrouwbaar maken. Daarom zal aan deze aspecten bijzondere aandacht worden besteed.

Vervolgens wordt op de aanwezigheid in grondwater ingegaan. Het onttrokken grondwater is van zeer verschillende herkomst en ouderdom. Daarom wordt bij de bespreking van deze resultaten onderscheid gemaakt naar deze beide criteria.

De chemische samenstelling van het grondwater kan ruimtelijk een grote variatie vertonen. Indien dat het geval is rond een puttenveld bestaat het op één puttenveld onttrokken grondwater uit een mengsel van verschillende concentraties. Door deze menging worden grote verschillen in hoge concentratie genivelleerd. Daarom zijn 10 puttenvelden geselecteerd waar ook analyseresultaten van grondwater afkomstig van afzonderlijke productie-, waarnemings- en minifilterputten zijn verzameld. Het is dan mogelijk wat dieper op het voorkomen en de processen in te gaan. Vervolgens geven de resultaten van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit een algemeen overzicht van de aanwezigheid van sporenelementen in het ondiepe grondwater.

Tot slot wordt het voorkomen van sporenelementen in Rijnsoevergrondwater en in duinwater en kunstmatig geïnfilterd oppervlaktewater in de kuststreek behandeld. Aangezien aan deze beide onderwerpen al veel onderzoek is uitgevoerd, geven deze beide hoofdstukken een uitgebreid en gedetailleerd overzicht van het voorkomen van sporenelementen in deze beide systemen.

Literatuur

- APPELO, C.A.J. (1982): Verzuuring van het grondwater op de Veluwe, H₂O, 15 (18) 464-468.
- EG (1980): Council directive of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption (80/778/EEC), Official J. European Communities, No L229/11.
- FERDINANDUS, H.N.M. (1989): Berekening van zware-metaalbalansen voor de bodem, Technische Commissie Bodembescherming.
- JENNE, E.A. (1977): Trace element sorption by sediments and soil; sites and processes, in W.R. CHAPPELL & K.K. PETERSEN (eds): Molybdenum in the environment, p. 425-553, Marcel Dekker.
- LEXMOND, Th.M. & F.A.M. DE HAAN (1987): Zware metalen, in C. VAN DEN BERG, F.A.M. DE HAAN & D.A. ZEILMAKER (red): Handboek voor milieubeheer, deel IV Bodembescherming.
- Leidraad Bodemsanering, Staatsuitgeverij, 's Gravenhage, afl. 4, november 1988, Referentiewaarde voor grondwater uit de toetsingstabel voor beoordeling van de concentratieniveaus van diverse verontreinigende stoffen in de bodem (A waarde).
- Milieuprogramma 1988-1991, voortgangsrapportage Tweede Kamer, vergaderjaar 1987-1988, 20202, nrs. 1-2, p. 121: Referentiewaarden voor anorganische verbindingen.
- MINISTERIE VAN VOLKSHUISVESTING, RUIMTELIJKE ORDENING EN MILIEUBEHEER (1991): Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water, Tweede Kamer der Staten-Generaal 21990 nr 1.

- PREMAZZI, G., G. GHIAUDANI & G. ZIGLIO (1989): Scientific assessment of EC standards for drinking water quality, Commission of the European Communities, Joint Research Centre, EUR 12427, 200 pp.
- RIVM (1988): Zorgen voor morgen, nationale milieuverkenning 1985-2010, Samsom Tjeenk Willink.
- STUYFZAND, P.J. (1984): Groundwater quality evolution in the upper aquifer of the coastal dune area of the western Netherlands, IAHS publ. 150, pp. 87-98.
- VEWIN (1991): VEWIN Milieuplan.
- VEWIN (1985): Aanbevelingen van de VEWIN voor het bedrijfsbeleid in technisch-hygiënisch opzicht, Rijswijk 1985.
- WATERLEIDINGBESLUIT (1984) Staatsblad 220.

2 Beknopte chemie van sporenelementen

C.G.E.M. van Beek, *KIWA NV*

Samenvatting

Het gedrag van sporenelementen in grondwater wordt enerzijds bepaald door de chemische samenstelling van het grondwater en anderzijds door de fysisch-chemische eigenschappen van de vaste fase van de bodem. Deze interactie bepaalt in hoge mate de mobiliteit, en dus de verspreiding in het milieu, van sporenelementen. Van groot belang hierbij is de aanwezigheid van reactieve bodembestanddelen, zoals kleimineralen, organisch materiaal, en ijzer-, mangaan- en aluminium(hydr)oxyden. Met behulp van gegevens uit de literatuur kan worden afgeleid dat van de beschouwde elementen lood en koper over het algemeen het minst mobiel en cadmium, cobalt, nikkel en zink meer mobiel zijn.

2.1 Inleiding

Alvorens over te gaan tot de uitvoering van het onderzoek, namelijk de inventarisatie van het voorkomen van sporenelementen in grondwater, zullen in dit hoofdstuk enkele begrippen van belang voor het gedrag van sporenelementen in bodem en grondwater worden toegelicht.

De relatie tussen vaste fase van de bodem en sporenelementen in oplossing in grondwater is van groot belang voor de mobiliteit en dus voor de verspreiding van die elementen in het milieu. Zolang een element niet mobiel is, kan dit zich niet verder in het milieu verspreiden. Een ion met vele sterke interacties met de vaste fase, bijvoorbeeld fosfaat met ijzer- en aluminiumhydroxyden, is nagenoeg immobiel, in tegenstelling tot bijvoorbeeld chloride, dat geen interactie met de vaste fase vertoont.

Het gedrag van sporenelementen in grondwater wordt bepaald door de eigenschappen van het betreffende ion, door de chemische samenstelling van het grondwater en door de vaste fase van het watervoerend pakket (Hem, 1977). Hierbij kunnen worden onderscheiden: 1) het evenwicht met de vaste fase, dat wil zeggen het in oplossing gaan of de vorming van neerslagen, 2) de wijze van voorkomen in grondwater, en de interactie met de vaste fase van de bodem door 3) ionenwisseling, 4) adsorptie/desorptie en 5) coprecipitatie.

2.2 Overgang deeltje-oplossing

De overgang tussen een stof aanwezig in oplossing en aanwezig als (uiterst) klein deeltje (colloïd) is zeer geleidelijk. In de praktijk wordt de grens tussen deeltjes (vaste fase) en oplossing gelegd bij 0,45 μm . Het resultaat van de chemische analyse die wordt uitgevoerd in het filtraat na passage over een 0,45 μm filter wordt geacht de concentratie in oplossing te zijn. Voor meerdere sporenelementen maakt het een groot verschil of het monster grondwater voor chemische analyse al of niet is gefiltreerd (zie hoofdstuk 3: "Problemen en aandachtspunten bij bemonstering").

Recentelijk zijn aanwijzingen gevonden voor transport van sporenelementen als deeltje, bijvoorbeeld geadsorbeerd aan colloïden (Mills *et al.*, 1991, McCarthy & Zachara, 1989). Op deze wijze kunnen sporenelementen in een lage concentratie in een omgeving aanwezig zijn, waar ze op grond van hun chemische eigenschappen niet verwacht zouden worden. Dit kon met behulp van radioactieve stoffen (Champ *et al.*, 1984) en verontreinigingen worden aangetoond.

2.3 Vorming van neerslagen

Indien het grondwater oververzadigd is met betrekking tot een vaste fase, dat wil zeggen het oplosbaarheidsprodukt wordt overschreden, kan een neerslag worden gevormd. Indien het omgekeerde het geval is zal een vaste fase in oplossing gaan. Voor aluminium-hydroxyde kan dit als volgt worden uitgeschreven:



Hierin geeft (s) aan dat we te maken hebben met een vaste fase. Het oplosbaarheidsprodukt, K_{sp} , is gelijk aan:

$$K_{\text{sp}} = (\text{Al}^{3+})(\text{OH}^-)^3 \approx 10^{-33,5} \quad (2.2)$$

waarin () de activiteit van het betreffende ion is.

Het oplosbaarheidsprodukt van aluminium-hydroxyde is afhankelijk van de structuur van de vaste fase; de zeer goed uitgekristalliseerde vorm (gibbsiet) heeft een geringere oplosbaarheid dan de amorfe vorm.

Uit (2.2) kan worden afgeleid dat hoe lager de pH is, dat wil zeggen hoe hoger de concentratie van H^+ , des te hoger de concentratie van aluminium in het grondwater zal zijn.

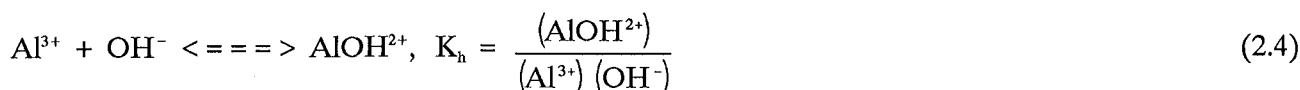
Voor de oplosbaarheid van ijzer en mangaan geldt hetzelfde.

2.4 Wijze van voorkomen in oplossing

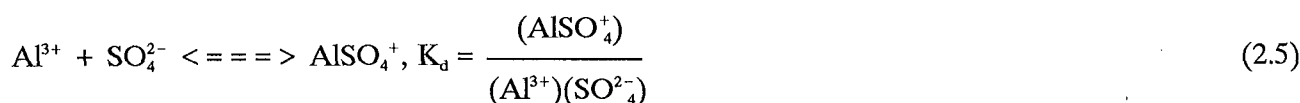
Vormen waarin sporenelementen, opgelost in water, kunnen voorkomen zijn: als ion (kation of anion), als ionpaar en als complex. Voorbeelden voor aluminium zijn: als ion als Al^{3+} , als ionpaar als AlOH^{2+} , AlSO_4^+ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlF^{2+} , etcetera en als complex als ALL, waarbij L staat voor organisch materiaal. De totale concentratie van aluminium is derhalve gelijk aan de som van de concentraties van het ion, de ionparen en de complexen:

$$[\text{Al}_T] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + \dots + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{AlSO}_4^+] + \dots + [\text{AlF}^{2+}] + \dots + [\text{ALL}] \quad (2.3)$$

De concentratie van AlOH^{2+} kan worden berekend met behulp van de hydrolyse-constante:



en van AlSO_4^+ met behulp van de ionpaar-constante:

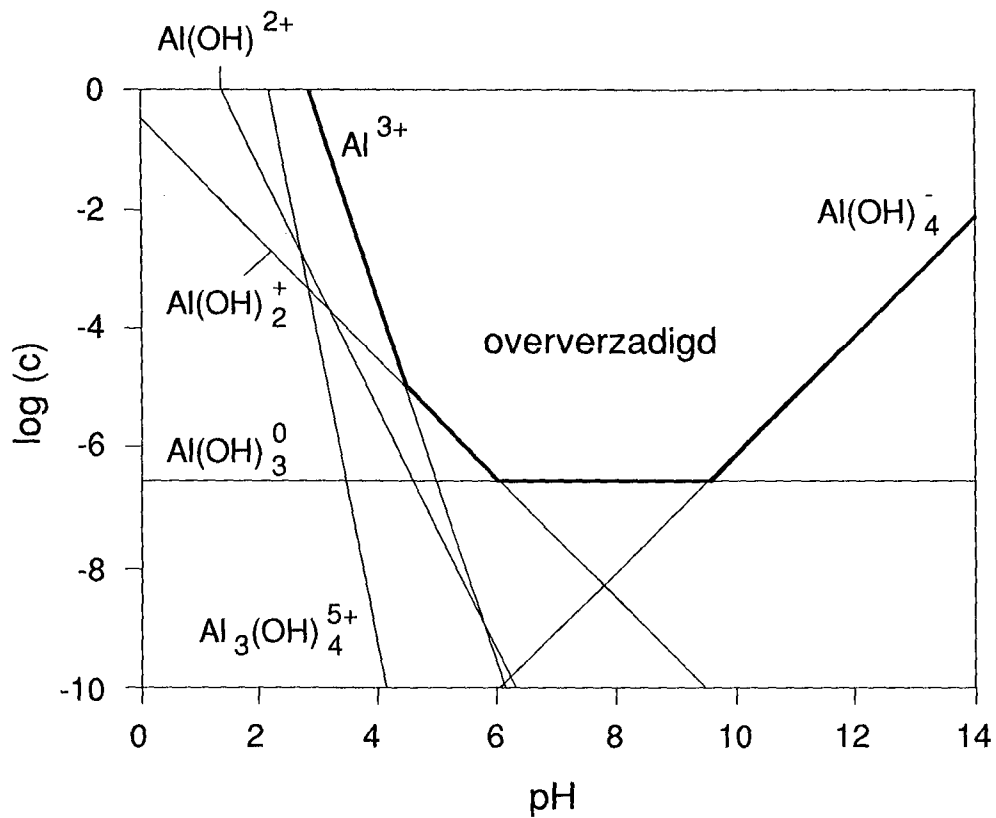


Waarden voor de hydrolyse- en ionpaarconstanten zijn beschikbaar in handboeken. Met behulp van deze waarden is het nu mogelijk de concentratie van aluminium te berekenen.

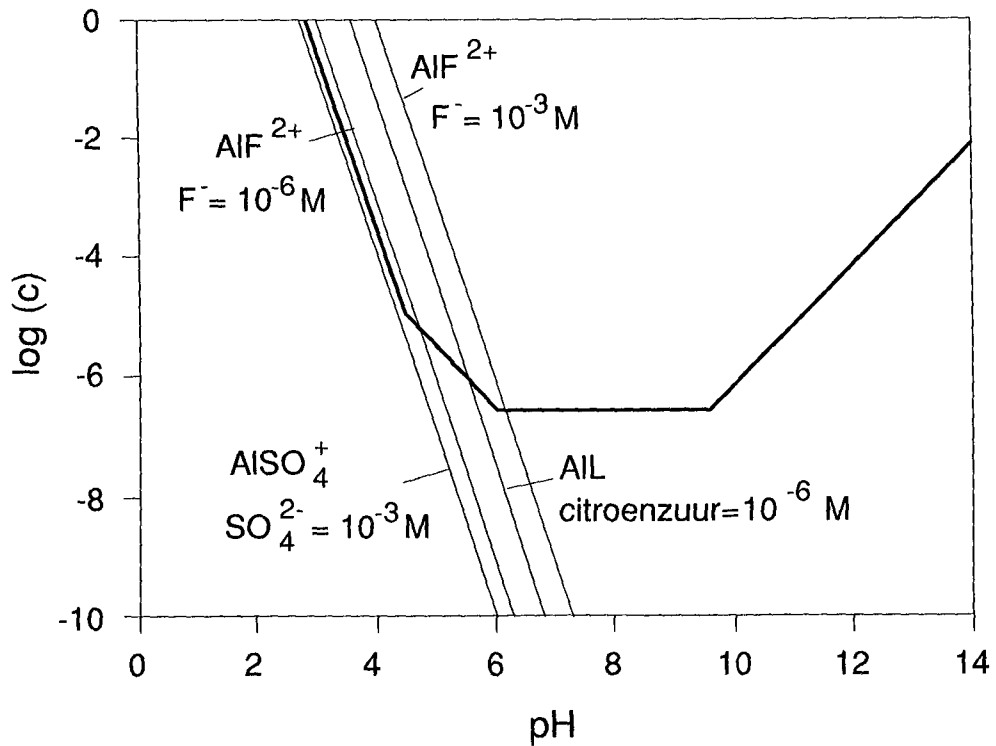
Uit figuur 2.1 blijkt dat de dominante vorm van voorkomen van aluminium in grondwater afhankelijk is van de pH; bij waarden van de pH kleiner dan 4,5 is dit Al^{3+} , tussen pH 4,5 en 6 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, tussen pH 6 en 9,5 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ en indien de pH groter is dan 9,5 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Uit figuur 2.1 blijkt ook dat de ionparen $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ en $\text{Al}_3(\text{OH})_4^+$ niet van betekenis zijn.

Op gelijke wijze is het nu mogelijk de concentratie van aluminium te berekenen indien ook andere ionen aanwezig zijn. Figuur 2.2 toont de oplosbaarheid van aluminium bij aanwezigheid van fluoride, sulfaat en citroenzuur.

Uit figuur 2.2 blijkt dat de oplosbaarheid van aluminium in aanwezigheid van fluoride, sulfaat en citroenzuur aanzienlijk toeneemt. Citroenzuur is in grondwater waarschijnlijk nauwelijks aanwezig, maar is hier gekozen als een eenvoudige vertegenwoordiger van organisch materiaal.



Figuur 2.1 Oplosbaarheid van aluminium in een systeem bestaande uit aluminiumhydroxyde en water. Gegevens ontleend aan Martell & Motekaitis (1989).



Figuur 2.2 Oplosbaarheid van aluminium als functie van pH en in aanwezigheid van fluoride, sulfaat en citroenzuur. Gegevens afkomstig van Martell & Motekaitis (1989).

Op gelijke wijze als de dominante wijze van voorkomen in grondwater bij pH-gevoelige sporenelementen wordt bepaald door de pH, wordt de dominante wijze van voorkomen bij redox-gevoelige parameters in hoge mate bepaald door de redoxpotentiaal, dat wil zeggen de mate van beschikbaarheid van elektronen. Bekende voorbeelden worden gevormd door ijzer en mangaan: in aërobe omstandigheden komen Fe^{3+} en Mn^{4+} in lage concentratie voor, in anaërobe omstandigheden als respectievelijk Fe^{2+} en Mn^{2+} in hoge concentraties. Bij redox-gevoelige elementen zal de laagste valentie onder de meest anaërobe en de hoogste valentie onder de meest aërobe omstandigheden aanwezig zijn. Tabel 2.1 geeft een overzicht van de valenties van redox-gevoelige elementen.

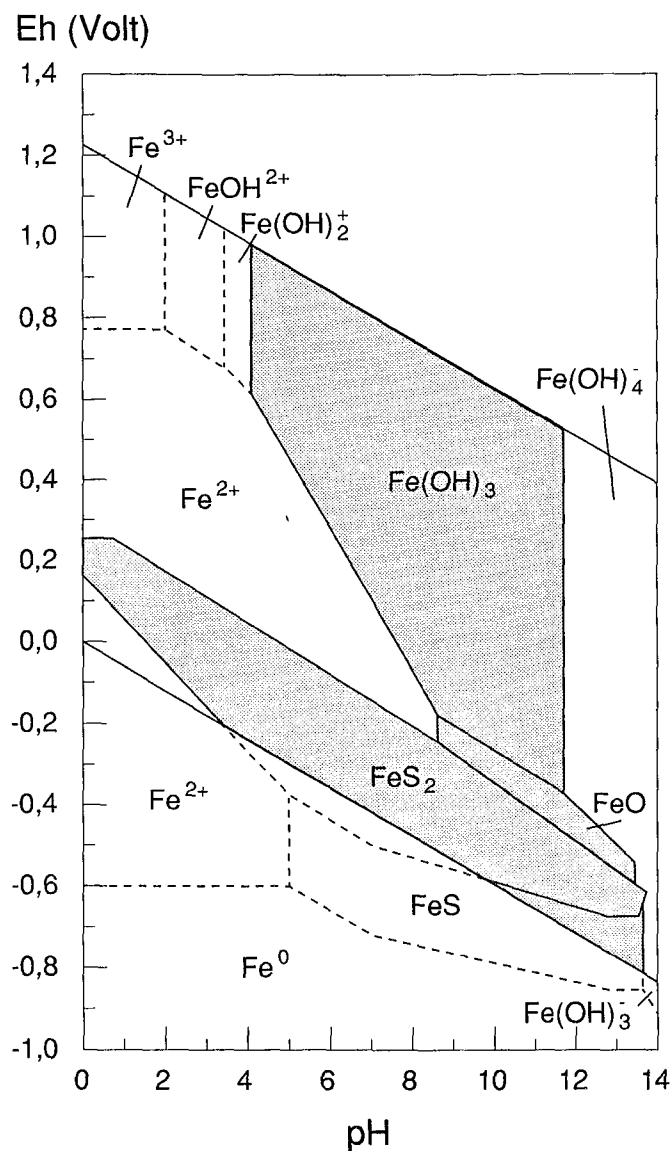
Tabel 2.1 *Gehalte in zandsteen, overheersende redox-toestand en ion-karakter voor enige sporenelementen (Eary et al., 1990; Hem, 1985; Stumm & Morgan, 1981, p. 372).*

Element	gehalte ¹ (mg/kg)	Overheersende valentie										Ion-vorm		
		3-	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	kation	anion	
Ag	0,15					Ag							Ag	
Al	32.100							Al					Al	
As	1,8	As						As		As				As
B	90							B						B
Ba	193						Ba						Ba	
Be	0,26						Be						Be	
Br	1,0			Br										Br
Cd	0,19						Cd						Cd	
CN				CN										CN
Co	0,33						Co	Co					Co	
Cr	120							Cr				Cr	Cr(3)	Cr(6)
Cu	15					Cu	Cu						Cu	
F	220			F										F
Fe	18.600						Fe	Fe					Fe	
Hg	0,33						Hg						Hg	
Mn	392						Mn		Mn				Mn	
Mo	1,2							Mo	Mo			Mo	Mo(3)	Mo(6)
Ni	2,6						Ni						Ni	
Pb	7,0						Pb						Pb	
Sb	0,51										Sb			Sb
Se	0,05	Se	Se		Se				Se			Se		Se
Sn	0,12									Sn				Sn
V	20							V	V			V	V(3)	V(4)
Zn	16						Zn						Zn	

¹ gehalte in zandsteen, Hem (1985, p. 5)

Niet alle sporenelementen komen voor als kation. Meerdere elementen vormen oxyden en kunnen zo als negatief geladen ion aanwezig zijn, bijvoorbeeld arseen als arseniet en arsenaat, chroom als chromaat, molybdeen als molybdaat en seleen als seleniet en selenaat. Tabel 2.1 geeft tevens informatie over de ionvorm, namelijk kation of anion. Zoals nog zal blijken heeft de ionvorm grote consequenties voor de mobiliteit.

Tabel 2.1 geeft tevens informatie over de mate van voorkomen, weergegeven als een gemiddeld gehalte in zandsteen. Uit deze tabel blijkt dat alle elementen in zandsteen aanwezig zijn, zij het soms in uiterst lage gehalten.



Figuur 2.3 Stabiliteitsvelden voor vaste en opgeloste vormen van ijzer als functie van redoxpotentiaal, E_h in mV, en pH bij 25°C. Concentratie van zwavel en anorganisch koolstof 1 mM, van opgelost ijzer 1 μM (Hem, 1985, p. 80).

Informatie over de wijze van voorkomen wordt voor redox-gevoelige parameters samengevat in zogenaamde redox-pH diagrammen, waarbij op de horizontale as de pH en op de verticale as de redoxpotentiaal wordt weergegeven. Figuur 2.3 geeft een voorbeeld met ijzer (Hem, 1985). Pourbaix (1974) geeft een overzicht met vele redox-pH diagrammen.

In figuur 2.3 is ijzer in het gearceerde gebied als vaste fase aanwezig; ijzer is dus bij lage pH in oplossing. Tevens blijkt dat de oplosbaarheid van ijzer in een gereduceerd milieu (bij lage redoxpotentiaal) wordt bepaald door de aanwezigheid van ijzersulfiden.

2.5 Ionenwisseling

De bodem kan kleimineralen bevatten; deze bezitten een negatief geladen oppervlak waarvan de grootte vastligt. Tussen deze negatief geladen oppervlakken en alle positief geladen ionen opgelost in het grondwater, de kationen, bestaat een evenwicht. Hierbij zullen kationen met een grotere lading sterker worden geadsorbeerd dan kationen met een geringere lading. Er bestaat dus een evenwicht tussen de samenstelling geadsorbeerd en de chemische samenstelling van het grondwater. Verandert de chemische samenstelling van het grondwater, bijvoorbeeld door verzilting of verzoefting, dan zal ook de samenstelling van de geadsorbeerde fase veranderen.

Bij lage concentraties kunnen bepaalde kationen, vanwege specifieke adsorptie, sterker (preferent) geadsorbeerd worden.

Een bijzondere vorm van binding wordt gevormd door fixatie; hierbij worden kationen nagenoeg irreversibel door het kleimineraal gebonden. Een bekend voorbeeld vormt de fixatie van kalium door het kleimineraal illiet.

Bij aanwezigheid van kleimineralen zullen, vanwege de negatieve lading van deze mineralen, anionen veel mobieler zijn dan kationen.

2.6 Adsorptie/desorptie en coprecipitatie

Naast oppervlakken met een constante lading, zoals kleimineraal-oppervlakken, bevat de bodem ook nog vele oppervlakken waarvan de lading, zowel wat betreft aard als grootte, onder invloed van de pH varieert. Zeer reactieve oppervlakken in de bodem zijn organisch materiaal en oxyden en hydroxyden van ijzer, mangaan en aluminium, alsmede ijzersulfiden. Kalk en kwarts bezitten minder reactieve oppervlakken. De lading ontstaat onder invloed van dissociatie van de aanwezige OH-groepen; bij lage pH ontstaat een positief geladen, bij hoge pH een negatief geladen oppervlak. Daartussen bevindt zich een iso-elektrisch punt (zpc), dat wil zeggen een pH waarbij de lading gelijk is aan nul. De waarde van deze pH is afhankelijk van het mineraal, zie tabel 2.2.

Tabel 2.2 pH behorende bij het iso-elektrisch punt (zpc) voor enige mineralen (Stumm & Morgan, 1981, p. 631).

mineraal	pH (zpc)	mineraal	pH (zpc)
α -Al ₂ O ₃	9,1	δ -MnO ₂	2,8
α -Al(OH) ₃	5,0	β -MnO ₂	7,2
γ -AlOOH	8,2	SiO ₂	2,0
Fe ₃ O ₄	6,5	veldspaten	2-2,4
α -FeOOH	7,8		
γ -Fe ₂ O ₃	6,7		
"Fe(OH) ₃ " (amorf)	8,5		

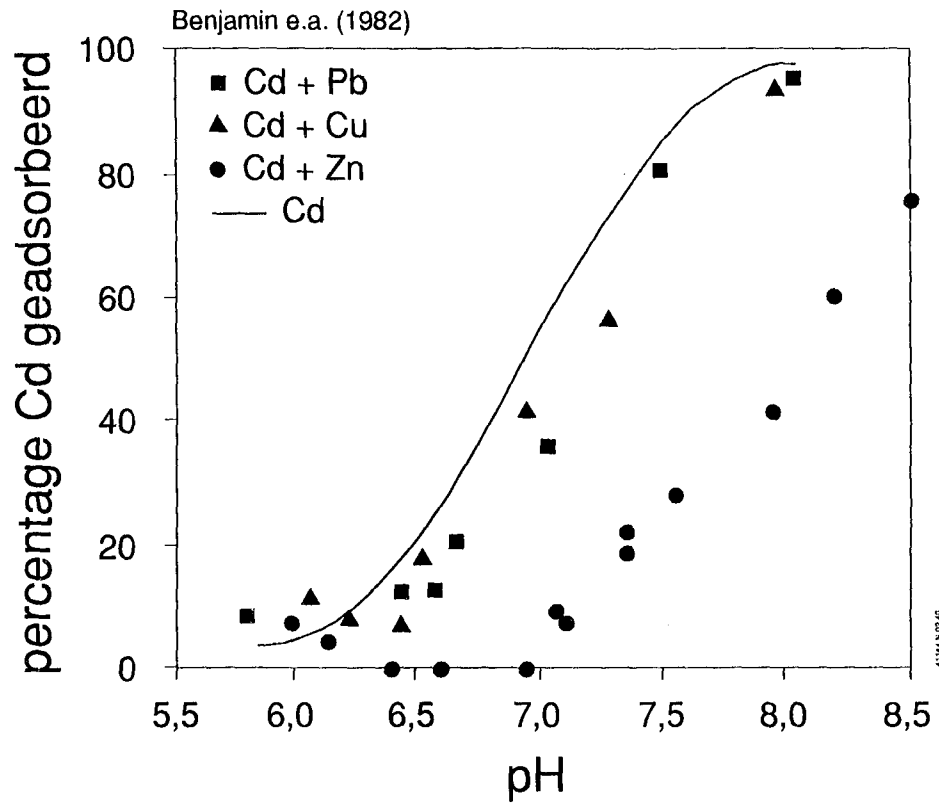
Op dezelfde wijze als bij kleimineralen ontstaat hier een evenwicht tussen de samenstelling geadsorbeerd en de chemische samenstelling van het grondwater. Bij aanwezigheid van bovenstaande mineralen zullen kationen bij lage pH mobieler zijn dan bij hoge pH, en anionen bij hoge pH mobieler dan bij lage pH.

Het proces van adsorptie is tijdsafhankelijk, blijkbaar dringen adsorberende ionen steeds verder het adsorberende mineraal binnen. Ook het omgekeerd proces, desorptie, verloopt tijdsafhankelijk, waarbij niet altijd weer de beginconcentratie wordt bereikt. Blijkbaar wordt een gedeelte van de geadsorbeerde ionen irreversibel gebonden.

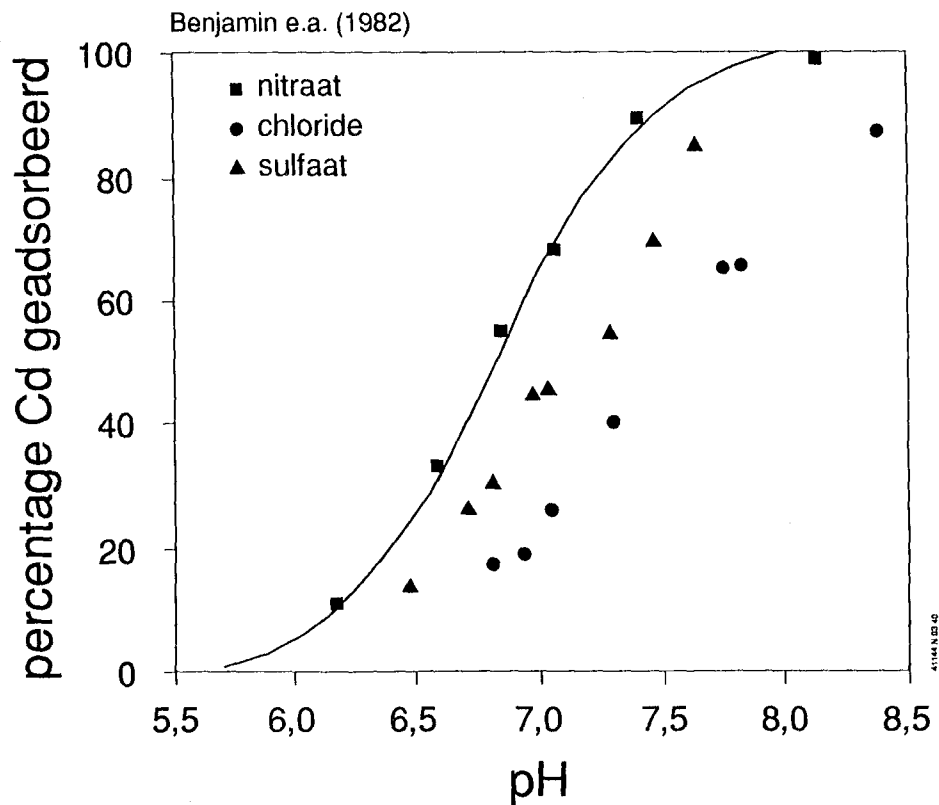
Een vergelijkbaar proces treedt op indien tijdens de vorming van neerslagen andere ionen op het oppervlak worden geadsorbeerd, bijvoorbeeld arseen op ijzerhydroxyde tijdens de bereiding van drinkwater, en vervolgens gedurende verdere groei van het neerslag als verontreiniging worden ingekapseld. Dit proces wordt aangeduid als coprecipitatie.

De chemische samenstelling van de oplossing bepaalt ook de mate van adsorptie. Zo kan fosfaat, maar ook organisch materiaal, door adsorptie de chemische eigenschappen van dat oppervlak zodanig veranderen dat ook in een oververzadigd systeem (verdere) vorming van een neerslag wordt tegengegaan.

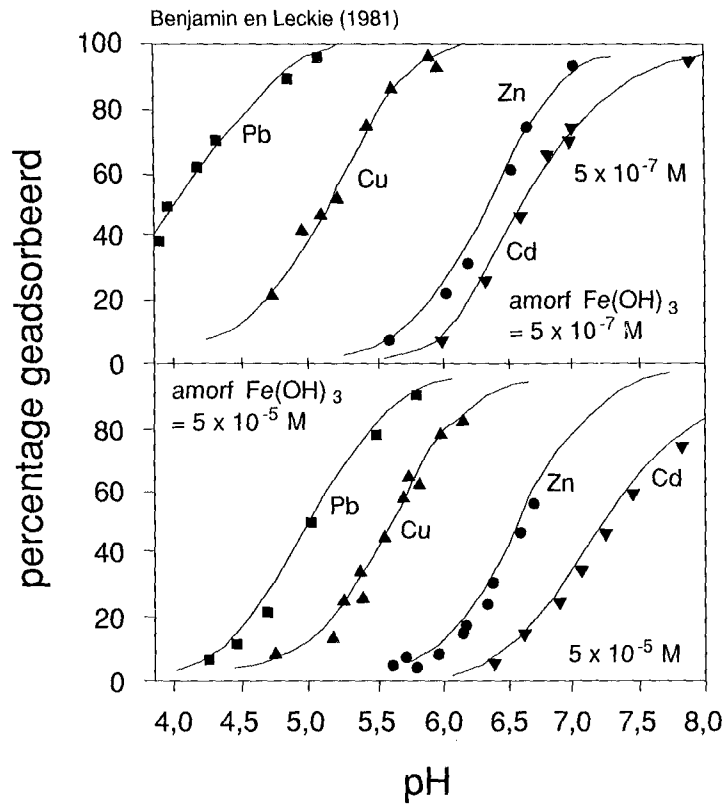
De mate van adsorptie is afhankelijk van de zuurgraad (figuur 2.4, 5, 6 en 7), de aard van het ion (figuur 2.6), de concentratie van het geadsorbeerde ion (figuur 2.6 en 2.7), de "concentratie" van het adsorberende mineraal (figuur 2.7) en van de chemische samenstelling van de oplossing (figuur 2.4 en 2.5).



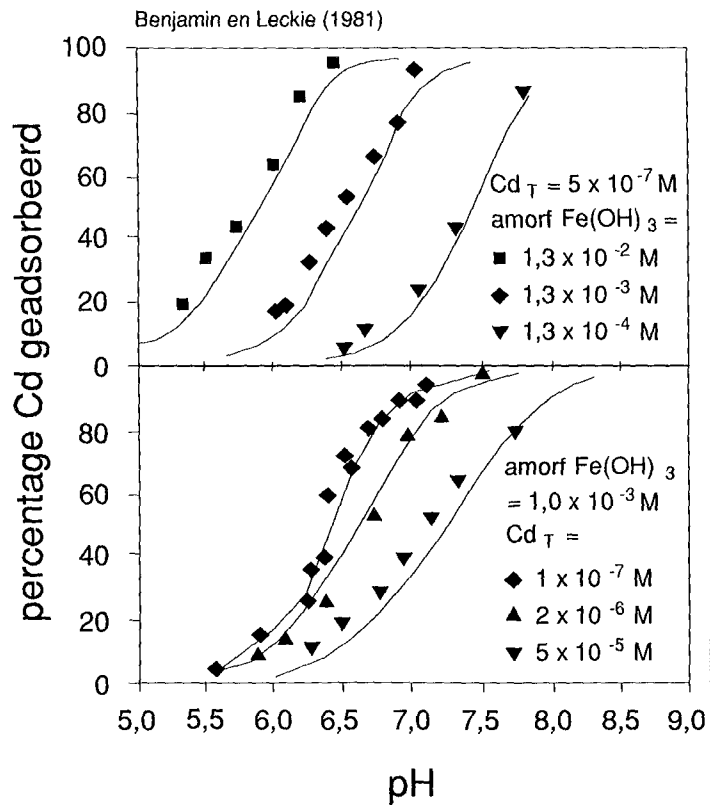
Figuur 2.4 Adsorptie van cadmium op $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in aanwezigheid van respectievelijk Pb, Cu of Zn (Benjamin et al., 1982).



Figuur 2.5 Adsorptie van cadmium op amorf ijzerhydroxyde in aanwezigheid van respectievelijk nitraat, chloride en sulfaat (Benjamin et al., 1982).



Figuur 2.6 Adsorptie-isothermen van Cd, Cu, Pb en Zn op amorf ijzerhydroxyde bij verschillende concentraties van de sporelementen en van het adsorberende mineraal (Benjamin & Leckie, 1981).



Figuur 2.7 Adsorptie-isothermen van cadmium op amorf ijzerhydroxyde als functie van respectievelijk de concentratie van Cd en van het adsorberende mineraal (Benjamin & Leckie, 1981).

Uit figuur 2.4 blijkt dat de adsorptie-isotherm van Cd op aluminiumoxyde bij aanwezigheid van respectievelijk Pb, Cu en Zn naar een hogere pH verschuift; dat wil zeggen bij gelijke pH wordt steeds minder Cd geadsorbeerd. Figuur 2.5 laat zien dat de adsorptie-isotherm van Cd op amorf ijzerhydroxyde bij aanwezigheid van respectievelijk nitraat, sulfaat en chloride naar een hogere pH verschuift; dat wil zeggen bij gelijke pH wordt steeds minder Cd geadsorbeerd. Figuur 2.6 laat zien dat de ligging van de adsorptie-isotherm zowel door de concentratie van de geadsorbeerde kationen als van het adsorberende mineraal wordt bepaald. De onderlinge positie blijft echter gelijk. Figuur 2.7 toont dat de adsorptie-isotherm van Cd bij gelijke concentratie naar een hogere pH verschuift bij afnemende "concentratie" van het adsorberende mineraal, hetzelfde is het geval bij toenemende concentratie van Cd en gelijke "concentratie" van het adsorberende mineraal.

De adsorptiecapaciteit is afhankelijk van de vorm van het adsorptiemateriaal, en bedraagt voor amorf ijzerhydroxyde 6 mol/kg en voor kristallijn ijzerhydroxyde (goethiet) 0,9-1,3 mol/kg. Dit verschil is terug te voeren op een verschil in specifiek oppervlak, zodat de adsorptiecapaciteit per eenheid van oppervlak vergelijkbaar is (Anon., 1988). Ter vergelijking, de omwisselcapaciteit van klei varieert afhankelijk van het mineraal, tussen 0,1 en 0,5 equivalent/kg (Bolt, 1979).

2.7 Synthèse

In al deze gevallen bepaalt de chemische samenstelling van de oplossing in hoge mate het gedrag van de afzonderlijke ionen. Bijvoorbeeld, indien fosfaat op oppervlakken geadsorbeerd is, kunnen de chemische eigenschappen van dat oppervlak volledig anders worden.

Van belang is dat de capaciteit in de vaste fase veel groter is dan in de oplossing. Stel dat een sporenelement in een gehalte van 1 ppm in de vaste fase aanwezig is, dan bevat één m³ bodem, bij een dichtheid van 1600 kg/m³, 1600 g; indien de concentratie van dat element in het grondwater 1 mg/l bedraagt, bevat, bij een volumetrisch vochtgehalte van 30 %, één m³ bodem 0,3 g in oplossing. Uit deze verhouding blijkt duidelijk dat de chemische samenstelling van het grondwater wordt bepaald door de vaste fase en niet andersom.

In de literatuur zijn verschillende reeksen gepubliceerd welke de preferentie voor adsorptie aangeven. Deze zijn in tabel 2.3 samengevat. Uit deze tabel kan worden afgeleid dat bij gelijke concentratie koper en lood over het algemeen veel minder mobiel zullen zijn dan zink. De kans hoge concentraties van koper en lood aan te treffen zal derhalve kleiner zijn dan voor zink.

Met name de aanwezigheid van ijzerhydroxyden is van belang, amorfe hydroxyden bezitten al bij lage pH een grote positief geladen adsorptiecapaciteit.

Tabel 2.3 *Overzicht van adsorptie preferenties aan verschillende mineralen.*

materiaal	preferentiereeks	bron
kleimineralen:	Cs > K > Na > Li	(1)
	Ba > Sr > Ca > Mg	(1)
	Pb > Cu > Zn > Cd	(2)
amorfe ijzerhydroxyden:	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg	(3)
	Sn > Hg > Be > Pb > Cu > Zn > Cd ≥ Ni > Co ≥ Mn > Ag > Mg > Ca > Sr > Ba	(4)
aluminiumhydroxyden:	Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd > Mg > Sr	(3)
	Cu > Pb > Mg > Ca > Ba	(5)
kieselzuur:	Pb > Cu > Co > Zn > Ni = Cd > Sr > Mg	(3)
	FeIII > Pb > Cu > Cd > Mg	(5)
organisch materiaal bij pH = 5:	Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg	(3)
	Cu > Pb > Fe > Ni > Mn ≥ Co > Ca > Zn > Mg	(6)
	Zn > Cu > Pb > Mn > FeIII	(6)
	FeIII > Cu > Zn > Co > Mn (pH 4-6)	(7)
	FeIII > Al > Cu > Co > Zn > Ca > Ba > K > Na	(8)
bodem:		
zuur (4,2 < pH < 6,6):	nauwelijks mobiel: Cu, Pb en Se, matig mobiel: As, Be en Cr, mobiel: Cd, Hg, Ni en Zn	(9)
neutraal (6,7 < pH < 7,8):	nauwelijks mobiel: Cu, Pb en Ni, matig mobiel: Be, Cd, Hg en Zn, mobiel: As en Cr	(9)

(1) Stumm & Morgan (1981, p. 645), (2) Harmsen (1977), (3) McBride (1989), (4) Dzombak & Morel (1990, p. 304), (5) Schindler & Sposito (1991), (6) Bolt (1979, p. 185), (7) Swift & McLaren (1991), (8) Clapp *et al.* (1991), (9) Adriano (1986, p. 15).

2.8 Literatuur

- ADRIANO, D.C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag New York, 533 p.
- ANONYMUS (1988): A review of solid-solution interactions and implications for the control of trace inorganic materials in water treatment, *J. Am. Water Works Ass.* (10) 56-64.
- BENJAMIN, M.M., K.F. HAYES & J.O. LECKIE (1982): Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation, *J. Water Poll. Control Fed.* 54 (11) 1472-1481.
- BENJAMIN, M.M. & J.O. LECKIE (1982): Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *J. Colloid Interf. Sc.* 79 (1) 209-221.
- BOLT, G.H. (Ed)(1979): Soil chemistry, B. Physico-chemical models, *Developments in soil science* 5B, Elsevier.
- CHAMP, D.R., J.L. YOUNG, D.E. ROBERTSON & K.H. ABEL (1984): Chemical speciation of long-lived radionuclides in a shallow groundwater flow system, *Water Poll. Res. J. Canada*, 19 (2) 35-54.
- CLAPP, C.E., R. HARRISON & M.H.B. HAYES (1991): Interactions between organic macromolecules and soil inorganic colloids and soils, in G.H. BOLT, M.F. DE BOODT, M.H.B. HAYES & M.B. MCBRIDE (Eds): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*, NATO ASI Series E: Applied Sciences, vol 190, Ch 12, pp. 409-468, Kluwer, Dordrecht.
- DREVER, J.M. (1982): *The geochemistry of natural waters*, Prentice-Hall inc.
- DZOMBAK, D.A. & F.M.M. MOREL (1990): *Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide*, John Wiley, New York.
- EARY, L.E., DHANPAT RAI, S.V. MATTIGOD & C.C. AINSWORTH (1990): Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements, *J. Env. Qual.* 19 () 202-214.
- HARMSSEN, K. (1977): *Behaviour of heavy metals in soils*, thesis LH Wageningen.
- HEM, J.D. (1985): *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, USGS Water-Supply Paper 2254, third edition.
- HEM, J.D. (1977): Surface chemical processes in ground-water systems, in *Proc. Water-Rock Interaction II*, Straatsburg, p. IV 76-85.
- LEXMOND, Th. M. & F.A.M. DE HAAN (1987): Zware metalen, in C. VAN DEN BERG, F.A.M. DE HAAN & D.A. ZEILMAKER (red): *Handboek voor milieubeheer, deel IV Bodembescherming, hoofdstuk 4.4 Chemische belasting van de bodem*, Samsom uitgeverij.
- MARTELL, E.A. & R.J. MOTEKAITIS (1989): Coordination chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution, chapter 1 in T.E. LEWIS (Ed): *Environmental chemistry and toxicology of aluminum*, Lewis Publishers, Chelsea MI, pp. 3-17.
- MCBRIDE, M.B. (1989): Reactions controlling heavy metal solubility in soils, *Adv. Soil Sc.* 10 1-56, Springer-Verlag.
- MCCARTHY, J.F. & J.M. ZACHARA (1989): Subsurface transport of contaminants, *Env. Sc. Techn.* 23 (5) 496-502.
- MILLS, W.M., S. LIU & F.K. FONG (1991): Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media, *Ground Water* 29 (2) 199-.
- POURBAIX, M. (1974): *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, TX, and Cebelcor, Brussels, 644 p.
- SCHINDLER, P.W. & G. SPOSITO (1991): Surface complexation at (hydr)oxide surfaces, in G.H. BOLT, M.F. DE BOODT, M.H.B. HAYES & M.B. MCBRIDE (Eds): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*, NATO ASI Series E: Applied Sciences, vol 190, Ch 4, p. 115-145, Kluwer, Dordrecht.
- STUMM, W. & J.J. MORGAN (1981): *Aquatic chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, Wiley-Interscience.
- SWIFT, R.S. & R.G. MCLAREN (1991): Micronutrient adsorption by soils and soil colloids, in G.H. BOLT, M.F. DE BOODT, M.H.B. HAYES & M.B. MCBRIDE (Eds): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*, NATO ASI Series E: Applied Sciences, vol 190, Ch 9, p. 257-292, Kluwer, Dordrecht.

3 Problemen en aandachtspunten bij bemonstering

F.A.M. Hettinga & P.J. Stuyfzand, *KIWA NV*

Samenvatting

Bemonstering van grondwater is meer dan het simpelweg aanzetten van een pomp en het vullen van een fles. Zijn er bij het onderzoek naar macroparameters in grondwater al legio foutenbronnen denkbaar, onderzoek naar sporenelementen vereist nog extra zorg bij de aanleg van putten, bemonstering, monsterbehandeling en -conservering.

De aanleg van putten brengt een verstoring teweeg van de natuurlijke geohydrochemische gesteldheid van de ondergrond door introductie van boorwerkwater, kleideeltjes, etc. Het blijkt dat in een nieuwe put geruime tijd, soms zelfs jaren, verhoogde concentraties sporenelementen gemeten kunnen worden. Hoofdoorzaak is het meeanalyseren van gesuspendeerd materiaal dat door de boorwerkzaamheden geïntroduceerd dan wel instabiel is geworden. Zorgvuldig voorpompen en bemonsteren, in alle gevallen gevolgd door filtratie van de grondwatermonsters, lost deze problemen voor een groot deel op, evenals in acht nemen van voldoende wachttijd tussen aanleg en eerste bemonstering.

Het veelal als putconstructiemateriaal toegepaste PVC kan geringe hoeveelheden sporenelementen afgeven, vooral bij nieuwe putten. Ook hier is goed voorpompen, na aanleg en voorafgaand aan een bemonstering, de remedie.

In het gehele traject van bemonstering, monsterbehandeling en -conservering komt het water in contact met materialen zoals slangen, bemonsterings- en filtratie-apparatuur, etc. Ter controle op afgifte van sporenelementen verdient het aanbeveling regelmatig bemonsteringsblanco's te onderzoeken. De schaarse informatie over adsorptie van sporenelementen aan materialen geeft aan dat teflon in dit opzicht goede eigenschappen heeft. In het algemeen verdient het aanbeveling vlot te werken om de contacttijd met materialen voorafgaand aan monsterconservering te minimaliseren. Extra aandacht dient geschonken te worden aan anaërobe monsters waarin oxydatie van ijzer gemakkelijk kan leiden tot het verdwijnen van sporenelementen uit de oplossing, door adsorptie en coprecipitatie.

Het meeanalyseren van gesuspendeerd materiaal in een monster levert te hoge niveaus sporenelementen. Met zorg omkleedde filtratie over een membraanfilter met poriediameter 0,45 µm reduceert de hoeveelheid deeltjes in een monster sterk. Verdere reductie is in principe mogelijk met kleinere poriediameters maar wordt afgeraden omwille van uniformering en vanwege praktische problemen door de benodigde hoge filtratiedruk bij sterk slibhoudende monsters en kans op lekkage langs afdichtringen en dergelijke.

3.1 Inleiding

De zwakste schakel bepaalt ook de sterkte van grondwateronderzoek. Alle tijd en energie die een laboratorium in een analyse steekt, is verspild als er fouten worden gemaakt tijdens bemonstering, monsterbehandeling en -conservering. Dit geldt al voor het onderzoek naar macroparameters in grondwater, maar nog meer bij onderzoek naar sporenelementen.

In dit hoofdstuk wordt kort ingegaan op mogelijke foutenbronnen. Aan de orde komen achtereenvolgens: een algemeen overzicht van de belangrijkste problemen bij bemonstering; en meer toegespitst op sporenelementen; effecten van aanleg van nieuwe putten; interactie met materialen; gevolgen van beluchting bij bemonstering; eliminatie van meebemonsterd gesuspenseerd materiaal; monsterbehandeling; en een aantal voorbeelden uit de praktijk.

PROBLEEM		GEVOLGEN	REMEDIE	
aard	detectie		preventief	curatief
invasie boorwerkwater in nieuwe putten	analyse boorwerkwater en kwaliteitsverloop opgepompt grondwater	- analyse boorwerkwater i.p.v. grondwater - kationuitwisseling - redox-reacties	geen boorwerkwater bij boren (pulsen of drukken)	wachten en periodiek schoonpompen
lekkage stijgleiding	*)	analyse ingelekt water	waterdichte fitting	- langdurig verversen met hoog debiet - bemonstering ter hoogte van het filter en afsluiting daarboven met manchet
interactie met filter + stijgleiding en pompstelsel	lab-proeven	te hoge of te lage concentraties	keuze van inert materiaal m.b.t. problematiek	schoonpompen en korte contacttijd door hoog debiet
onttrekking uit eigen milieu	bellen-nevel, anders kwaliteitsverloop meten in open vat in veld	1 ontgassing (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , THM) 2 O ₂ -toetreding 3 temperatuursveranderingen 4 toetreding atm.stof	1 onder druk houden 2 atm. contact uitsluiten 3 isolatie 4 atm. contact uitsluiten	juiste monster conservering, veldmeting en vermijden van vacuüm
aanwezigheid niet-opgeloste stoffen	watertroebeling, anders filtreren en filter onderzoeken	- storing bij analyse - oplossen bij aanzuren ter conservering - hogere conservering van overgangselementen (colloïden)	goede filterconstructie	langdurig schoonpompen en filtratie in veld over 0,45 µm
menging van water-soorten ondergronds	-	- inconsistente analyses (O ₂ -Fe, NO ₃ -CH ₄ , ³ H- ¹⁴ C) - neerslag Fe(OH) ₃ , CaCO ₃	korte filterlengte en geringe verversing	- onmogelijk - juiste monsterconservering

*) vergelijk relaties diepte-kwaliteit en diepte-stijghoogte met kwaliteits- en stijghoogteverloop tijdens afpompings

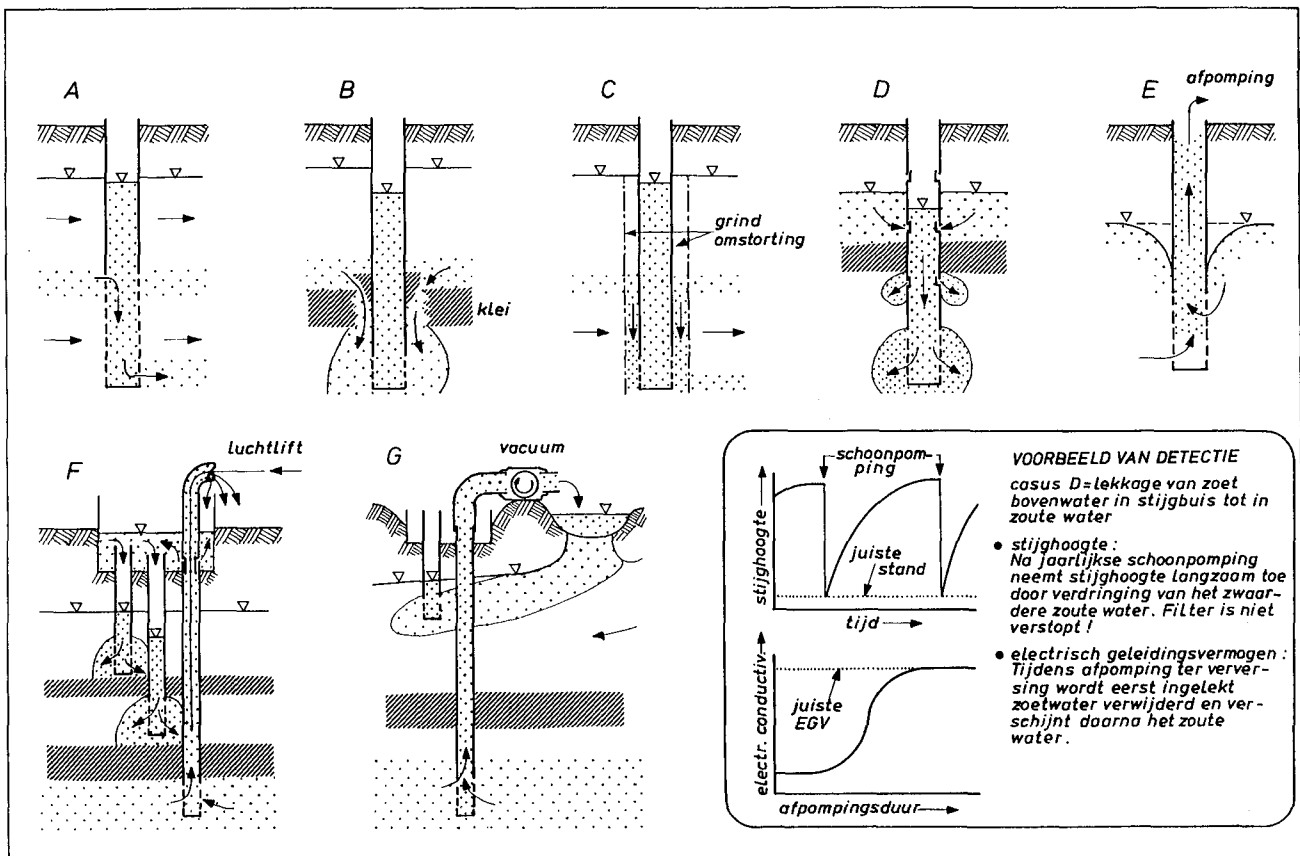
Tabel 3.1 Problemen, hun gevolgen en remedie bij bemonstering van grondwater via waarnemingsputten in ongeconsolideerde sedimenten (Stuyfzand, 1989).

3.2 Algemeen overzicht

De belangrijkste problemen bij bemonstering van waarnemingsputten (incl. die met minifilters), alsmede de wijze van detectie, de gevolgen en preventie zijn samengevat in tabel 3.1.

Van slechts één onderdeel van de problematiek, maar niet de geringste, te weten lekkage en kortsluitstroming, zijn verschillende voorbeelden weergegeven in figuur 3.1. De lange lijst problemen in tabel 3.1 geeft aan dat de kans op een totaal niet representatief watermonster groot is, indien preventieve maatregelen uitblijven.

Op aspecten die speciaal van toepassing zijn op het onderzoek naar sporenelementen wordt in de volgende paragrafen nader ingegaan.



Figuur 3.1 Zeven verschillende vormen van lekkage c.q. kortsluitstroming in waarnemingsputten, met een voorbeeld van detectie (Stuyfzand, 1989). A = te lang filter; B = mislukte kleiafdichting; C = grindomstorting in fijner medium; D = lekkende koppelingen van stijgbuizen; E = afpompingskegel trekt bovenste laag naar grotere diepte; F = vollopen beschermkoker waarnemingsput met opgepompt water; G = inzijging afgepompt water en stroming naar ondiep filter.

3.3 Effecten van aanleg van nieuwe putten

Voor de bemonstering van grondwater staan pompputten en waarnemingsputten ter beschikking. De waarnemingsputten zijn soms uitgerust met filters op meerdere diepten en/of minifilters.

Diverse boortechnieken zijn mogelijk voor de aanleg van putten. Iedere methode heeft voor- en nadelen maar altijd treedt een verstoring van de oorspronkelijke situatie in de ondergrond op.

Als versturende effecten kunnen genoemd worden: in het pakket geraken van (zuurstofbevattend) boorwerkwater al dan niet met boorspoeling, versmering van kleilagen, toepassing van materialen van elders om het ontstane gat op te vullen danwel om doorboorde kleilagen af te dichten, etc.

Vaak bestaat de wens om een put direct na aanleg te bemonsteren. Gezien het bovenstaande is het dan niet denkbeeldig dat dubieuze resultaten verkregen worden, zeker betreffende sporenelementen.

Boorwerkwater

Tijdens het boren moet door toevoegen van water een zekere overdruk in het boorgat in stand gehouden worden. Bij puls boring om het opwellen van zand in de hand te houden, bij spoel- en zuigboringen om instorting van de boorgatwand te voorkomen. De hoeveelheid boorwerkwater die hierdoor in het pakket achterblijft is bij puls boringen meestal zeer gering maar kan bij de onverbuisde technieken aanzienlijk zijn. Het verdient volgens OKB (1988) aanbeveling boorwerkwater van drinkwaterkwaliteit te gebruiken. In bepaalde gevallen bevelen wij echter aan bijvoorbeeld lokaal grondwater of ruwwater uit een pompput te gebruiken om zo de beïnvloeding van de hydrochemie in het pakket te minimaliseren. Wordt leidingwater gebruikt, dan zal met dit water zuurstof geïntroduceerd worden waardoor in anaërobe pakketten ondergrondse ontijzering kan optreden; ijzer en mangaan slaan neer en vormen een adsorbens voor bepaalde sporenelementen (zie par. 3.8).

Via boorspoeling kunnen in beginsel ook sporenelementen in een boorgat worden geïntroduceerd. Bij analyses van het boorspoelmiddel "Antisol" in 1988 konden in dit middel vrijwel geen zware metalen worden aangetoond (WMN, 1990). Gegevens van andere middelen en toelagstoffen in boorspoeling ontbreken.

Versmering klei en opvulling boorgat

Als bij de aanleg van putten kleihoudende lagen worden doorboord, bevat het opgepompte water vaak nog lange tijd kleideeltjes. Dit maakt het noodzakelijk het monster te filtreren met eventuele nadelige gevolgen (zie par. 3.8).

Het versmeren van klei uit kleilagen middels de verbuizing van puls boringen of via de boorspoeling heeft verplaatsing van materiaal van boven naar diepere lagen tot gevolg en betekent tevens dat het adsorptiecomplex van de klei in evenwicht moet komen met de hydrochemie ter plaatse. Dit uitwisselingsproces kan langdurig de samenstelling van monsters uit nieuwe putten beïnvloeden (Stuyfzand, 1983).

Nadat filters in een boorgat geplaatst zijn, moet de overgebleven ruimte worden opgevuld. Rond het filter zelf wordt veelal omstortingsgrind aangebracht en bij pulsboringen laat men vervolgens door optrekken van de verbuizing het boorgat rondom de stijgbuizen instorten. Bij de onverbuisde boortechnieken wordt gewoonlijk het hele gat aangevuld met grind, zand en/of klei. Klei dient ter afdichting van doorboorde slechtdoorlatende lagen te worden aangebracht maar wordt, terecht, ook tussen filters in een zandig traject geplaatst als barrière tegen kortsluitstroming. Al met al komt een aanzienlijke hoeveelheid vreemd bodemmateriaal in een boorgat terecht. In principe kunnen hierdoor artefacten optreden.

Er bestaan ook methoden om filters met een sondeerboring de grond in te drukken. Afhankelijk van de grondsoort kan hiermee een einddiepte tot circa 20 m -mv bereikt worden en problemen met boorwerkwater, versmering en aanvulling van het boorgat treden niet op.

3.4 Interactie met materialen

Putmaterialen

Werden in het verleden waarnemingsputten en pompputten veelal uitgevoerd met een koperen filter en een geasfalteerd stalen stijgbuis, momenteel wordt vrijwel uitsluitend polyvinylchloride (PVC) toegepast en incidenteel teflon of roest vast staal (RVS).

Dat een koperen filter kan leiden tot verhoogde Cu-concentraties moge duidelijk zijn. Een berekening in hoofdstuk 5 van deze Mededeling wijst uit dat koperen pompputfilters in uitzonderlijke gevallen gemiddelde concentraties van 100 µg Cu/l in het onttrokken water kunnen opleveren.

Enkele voor- en nadelen van de nieuwere putmaterialen zijn onderstaand samengevat.

PVC heeft een aantal aantrekkelijke eigenschappen. Het is mechanisch sterk, heeft een goede chemische weerstand behalve voor sommige organische oplosmiddelen, is gemakkelijk te bewerken en goedkoop. De adsorptie van organische stoffen aan PVC ligt in dezelfde orde van grootte als bij teflon (Parker *et al.*, 1990). Vanwege de hoge temperaturen bij het productieproces van PVC worden aan het materiaal warmtestabilisatoren toegevoegd, dikwijls lood- of tinverbindingen, een enkele maal ook verbindingen met barium, calcium of zink (VROM, 1986).

Teflon is een chemisch inert materiaal en heeft gunstige adsorptie-eigenschappen. Het is daarentegen duur en heeft voor een constructiemateriaal een nadelig hoog soortelijk gewicht en een geringe stijfheid.

RVS is weliswaar mechanisch zeer geschikt voor waarnemingsputten en adsorbeert geen organische verbindingen maar het kan een aantal metalen aan het water afgeven. Het betreft hier Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se en Zn (Houghton & Berger, 1984). Het materiaal is duur. De soorten RVS-316 en RVS-304 worden het meest toegepast.

Uit onderzoek (Parker *et al.*, 1990 en Hewitt, 1989) is gebleken dat van bovenstaande putmaterialen teflon qua afgifte de minste problemen oplevert. PVC blijkt soms sporenelementen (Cd, Cr en Pb) af te geven maar ook de vrijgekomen metalen weer aan de buiswand te adsorberen.

Het effect van adsorptie en afgifte van stoffen door putmaterialen wordt mogelijk overschat (Barcelona *et al.*, 1984). Het inwendige oppervlak en de contacttijd van water in een waarnemingsfilter is zeer gering ten opzichte van het watervoerende pakket, zeker als op correcte wijze is voorgepompt. Het oplossen van metaalstabilisatoren uit buismateriaal is een proces dat zich vooral aan het oppervlakte afspeelt waarbij snel "uitputting" optreedt (Poels en Dibbets, 1982). Het effect zal dus het sterkst zijn bij nieuwe buizen.

Er lijkt dan ook op grond van het voorgaande geen aanleiding sporenelementanalyses van grondwater uit PVC-waarnemingsfilters te wantrouwen, mits voldoende zorg is besteed aan schoonpompen na plaatsing van de put en vóór iedere bemonstering.

Ook minifilters kunnen PVC onderdelen bevatten, zoals het zogenaamde MIDAP-filter dat voorzien is van aangeliijmde omstorting met epoxyhars. Voor deze MIDAP-filters is een KIWA-attest¹ afgegeven waarbij vooral gelet is op organische bestanddelen. Onderzoek naar afgifte van sporenelementen is in voorbereiding. Polyethyleen (PE) wordt gebruikt als materiaal voor de slangetjes die minifilters met het maaiveld verbinden (Snelting, 1979). Ongekleurd PE geeft geen sporenelementen af en, hoewel exacte gegevens ontbreken, lijkt adsorptie slechts van geringe betekenis. Ook ervaringen van het RIVM, met in acht nemen van een uitgebreid bemonsteringsprotocol, wijzen in deze richting (mond. meded. Van Duijvenbooden).

Overige interacties met materialen

Overall in het traject van oppompen, filtratie, conservering en opvang van een monster komt het grondwater in contact met materialen en kunnen interacties optreden. Te denken valt aan:

- Zacht en hard PVC: slangmateriaal, koppelstukken
- Teflon: slangmateriaal, inlage monsterflesdoppen, filtratie-apparatuur
- PE: slangmateriaal, monsterflessen, doseerpipetten voor conserveringszuur
- Overige kunststoffen: Pompwaaiers, membraanfilters, onderdelen filtratie-apparatuur, etc.
- RVS: "puls"-slangetje, koppelstukken, pomphuizen
- Lichtmetaal en messing: koppelstukken, pomphuizen en -waaiers
- Glas: monsterflessen, tussengeschakelde vacuüm buffervaten, leidingen, e.d.

Voor sporenelementen dient in verband met afgifte vooral het gebruik van metalen onderdelen vermeden te worden. Glazen onderdelen dienen van borosilicaat te zijn, maar genieten niet de voorkeur vanwege afgifte van o.a. B en Ba. Teflon scoort vanwege geringe adsorptie en afgifte van sporenelementen goed.

¹ Het betreft een Attest op Toxicologische Aspecten (ATA) dat aangeeft dat het betrokken product geen stoffen aan (drink)water afgeeft in hoeveelheden die schadelijk kunnen zijn voor de volksgezondheid.

Adsorptie en afgifte van sporenelementen door membraanfilters is onderzocht door Van der Sloot (1976). Adsorptie blijkt vooral op te treden voor Fe, Hg en Pb. Het onderzochte membraanfilter bevatte geringe concentraties sporenelementen maar afgifte is verwaarloosbaar indien de filters vooraf met verdunde HNO_3 gespoeld worden.

Het verdient bovendien aanbeveling ter controle van het gehele traject van bemonstering, filtratie en monster conservering regelmatig bemonsterings-blanco's te onderzoeken (zie par. 3.8).

3.5 Gevolgen van beluchting bij bemonstering

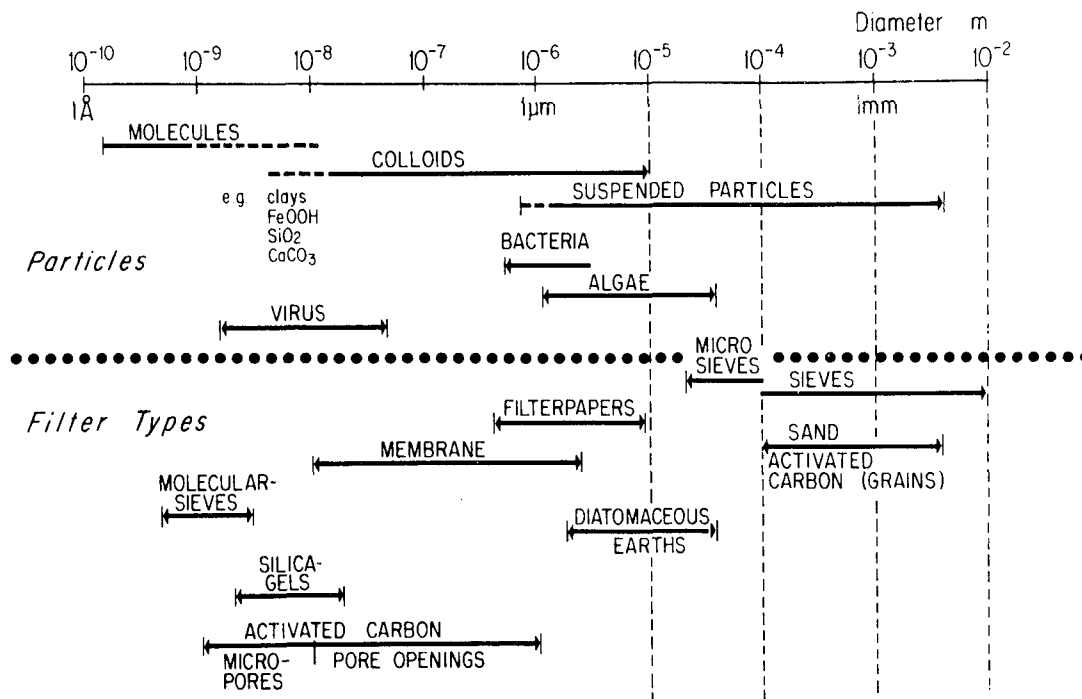
Voor de bemonstering van waarnemings- en minifilters staat een breed scala aan technieken en apparatuur ter beschikking. De keuze hangt af van meerdere factoren zoals diepte van grondwaterpiegel, diameter van waarnemingsfilter, etc. In het algemeen kan gesteld worden dat bemonsteringstechnieken, waarbij het monster in contact met zuurstof dan wel in turbulentie wordt gebracht, vermeden dienen te worden. Voorbeelden hiervan zijn luchtlift technieken of centrifugaalpomp met een geringe volumestroom doch een hoog toerental van de pompwaaier. Een nadelig effect van beluchting is het neerslaan van opgelost ijzer en daardoor het verdwijnen van sporenelementen uit oplossing door coprecipitatie.

3.6 Eliminatie van meebemonsterd gesuspendeerd materiaal

Gesuspendeerd materiaal dient in een monster voor analyse van sporenelementen afwezig te zijn omdat het bij het toevoegen van het noodzakelijke conserveringszuur gedeeltelijk kan oplossen. Onjuiste, te hoge analyseresultaten kunnen hiervan het gevolg zijn. Het is gewenst een grondwatermonster reeds in het veld te filtreren over een membraanfilter met een poriediameter van $0,45 \mu\text{m}$ (NEN 5744). Deze poriediameter is een arbitraire standaard waarmee weliswaar niet alle in het monster voorkomende deeltjes (zie figuur 3.2) worden afgevangen maar waarmee wel een acceptabele filtratiesnelheid wordt verkregen. Het materiaal dat een dergelijk filter passeert wordt in het algemeen als "opgelost" beschouwd en bestaat vooral uit fijne colloïdale deeltjes.

Indien met een (centrifugaal)pomp rechtstreeks een pompput of waarnemingsput bemonsterd wordt, verdient het aanbeveling de filtratie on-line uit te voeren. Bij vacuumbemonstering van bijvoorbeeld minifilterputten is dit niet mogelijk en dient direct na monsternamen onder stikstofdruk gefiltreerd te worden. Speciale aandacht is nodig bij het overbrengen van het monster naar het filtratievat om beluchting zoveel mogelijk tegen te gaan.

SIZE SPECTRUM OF WATERBORNE PARTICLES AND OF FILTER PORES



Figuur 3.2 Spectra van deeltjesgroottes en poriediameters van diverse filters (Stumm & Morgan, 1981).

3.7 Monsterbehandeling

Conservering

Monsters voor analyse op sporenelementen worden na filtratie in PE-flessen opgevangen, zonodig aangezuurd tot pH=2 met geconcentreerde HNO₃ (ultrapur-kwaliteit) en vervolgens donker en eventueel gekoeld naar het laboratorium vervoerd. De monsterflessen dienen vooraf met verdunde HNO₃-oplossing en gedestilleerd water voorgespoeld te zijn. Het verdient aanbeveling altijd dezelfde flessen te gebruiken zodat zich geen moeilijk te verwijderen aanslag kan vormen in flessen zonder aanzuring.

Handig bij het doseren van het stabiliserende reagens zijn de zogenaamde Eppendorf-pipetten. Gebruik van de gele PE-doseertips hiervan moet vermeden worden omdat deze Cd- en Pb-houdende pigmenten kunnen bevatten.

Sommige sporenelementen, zoals bijv. Hg, behoeven een verdergaande monsterconservering dan alleen aanzuren (Stuyfzand, 1983).

Oxydatie en coprecipitatie als verliespost

Net als tijdens bemonstering kan ook bij filtratie beluchting van een monster plaatsvinden. Bevat het monster opgelost ijzer dan kan een deel ervan neerslaan. Door coprecipitatie en adsorptie kunnen tegelijk ook andere ionen waaronder sporenelementen uit oplossing verdwijnen. Aan de

andere kant, als in flessen en slangmateriaal van bemonsteringsapparatuur een ijzer(hydr)oxyde-aanslag aanwezig is, kan adsorptie optreden. Gebruik van schoon slangmateriaal en vooraf spoelen van bemonsterings- en filtratie-apparatuur met verdunde HNO_3 is de remedie.

De halfwaarde-tijd voor het neerslaan van Fe in een watermonster is bij intensieve beluchting circa 30 minuten (pH=7, 20°C)(Stumm & Morgan, 1981). Bij 10°C duurt het neerslaan enkele malen langer. Er is ook een sterke pH afhankelijkheid, beneden pH=6 verloopt de oxydatie zeer langzaam. Licht alsmede reeds gevormd ijzerhydroxyde hebben een katalytische werking op het neerslaan van ijzer. Vermijden van direct zonlicht, vlot verwerken en koel houden van monsters alsmede beluchting tot een minimum beperken verkleint de kans op storende precipitatie.

Bemonstering van minifilters verdient op grond van het bovenstaande extra aandacht. Vaak is de benodigde bemonsteringstijd aanzienlijk, zeker in geval van slibhoudende sedimenten, en beluchting van het monster kan eenvoudig optreden. Een doordachte putconstructie met minifilters die voldoende water leveren kan al veel problemen voorkomen.

Vacuüm en vluchtige sporenelementen

Een aantal metalen of metalloïden kan in geschikt milieu door micro-organismen omgezet worden in alkyl-metaal verbindingen. Veel van dergelijke verbindingen zijn min of meer vluchtig. Bij vacuümbemonstering bestaat in principe de mogelijkheid dat verliezen optreden. Elementen waarbij genoemde bio-methylering kan optreden zijn: As, Au, Hg, Pb, Pd, Pt, Se, Sn, Te en Tl (Stumm & Morgan, 1981).

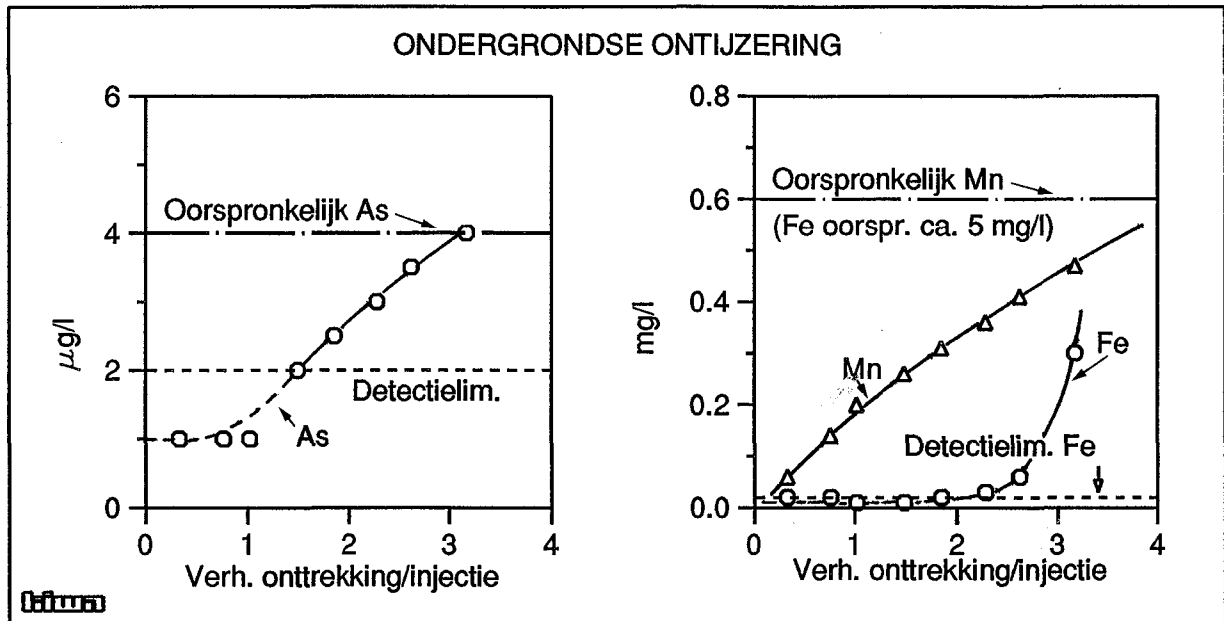
Bij Hg is ook de anorganische ion-vorm vluchtig (Dokiya, *et al.*, 1974). Nader onderzoek naar verliezen van sporenelementen door vervluchtiging is gewenst.

3.8 Voorbeelden

Aan de hand van een aantal voorbeelden uit de praktijk zal getracht worden de in voorgaande paragrafen beschreven valkuilen en voetangels te verduidelijken. Het merendeel van de grondwatergegevens is afkomstig van locaties in Nederland waar KIWA in het kader van VEWIN-speurwerk onderzoek heeft verricht.

3.8.1 Effecten aanleg putten

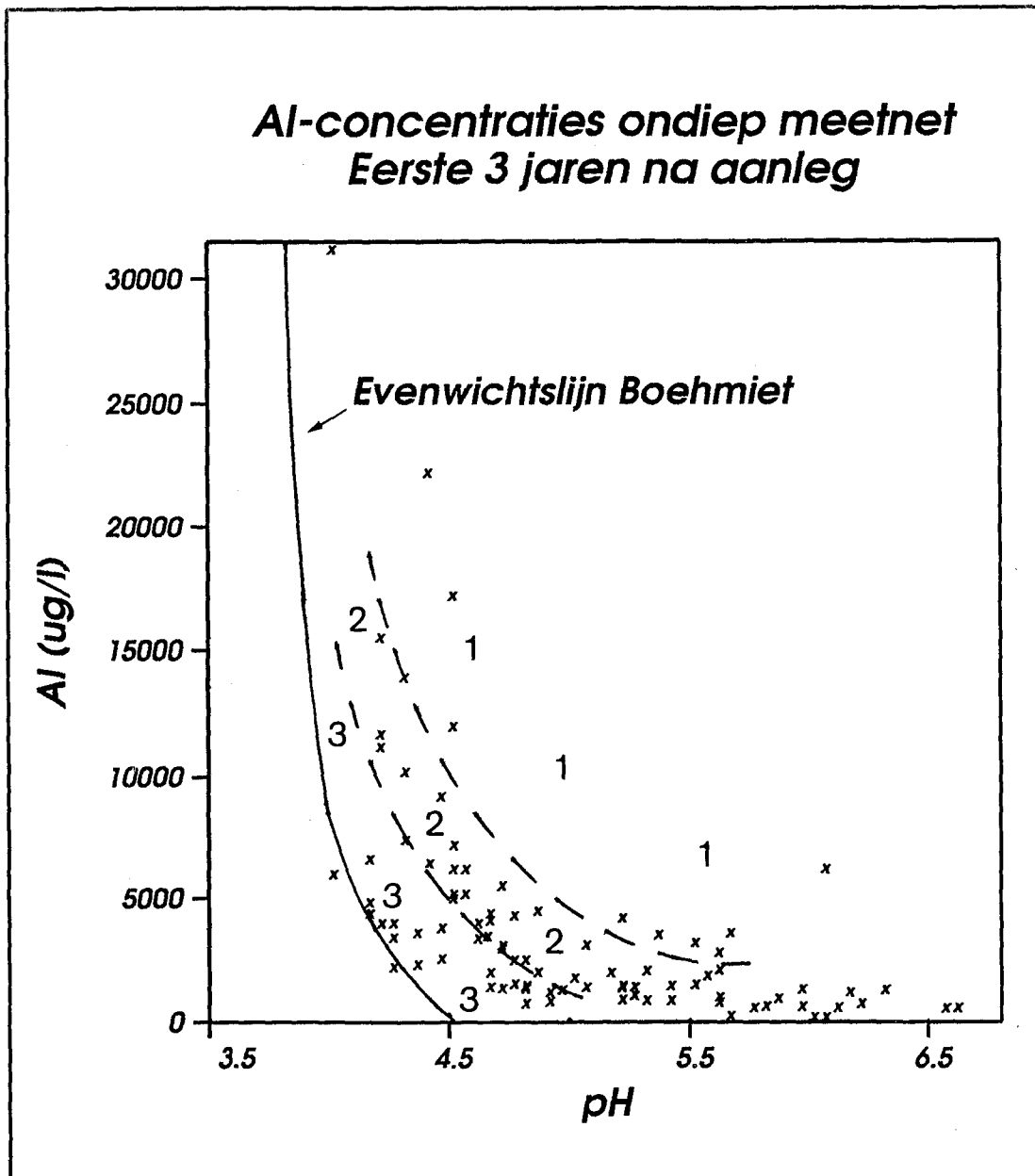
Invasie van zuurstofbevattend boorwerkwater in een anaëroob watervoerend pakket kan gevolgen hebben voor de concentraties sporenelementen in oplossing. Ter illustratie is het verloop van arseen, ijzer en mangaan tijdens een ondergrondse ontijzeringscyclus weergegeven in figuur 3.3. Pas na onttrekking van enkele malen de in het pakket gebrachte hoeveelheid water wordt de natuurlijke As-concentratie weer in het onttrokken water gemeten.



Figuur 3.3 Arseen-, ijzer- en mangaanconcentraties in het onttrokken grondwater na ondergrondse ontijzering. Voor As en Fe geldt: $< \text{det. limiet} = \frac{1}{2} \times \text{det. limiet}$.

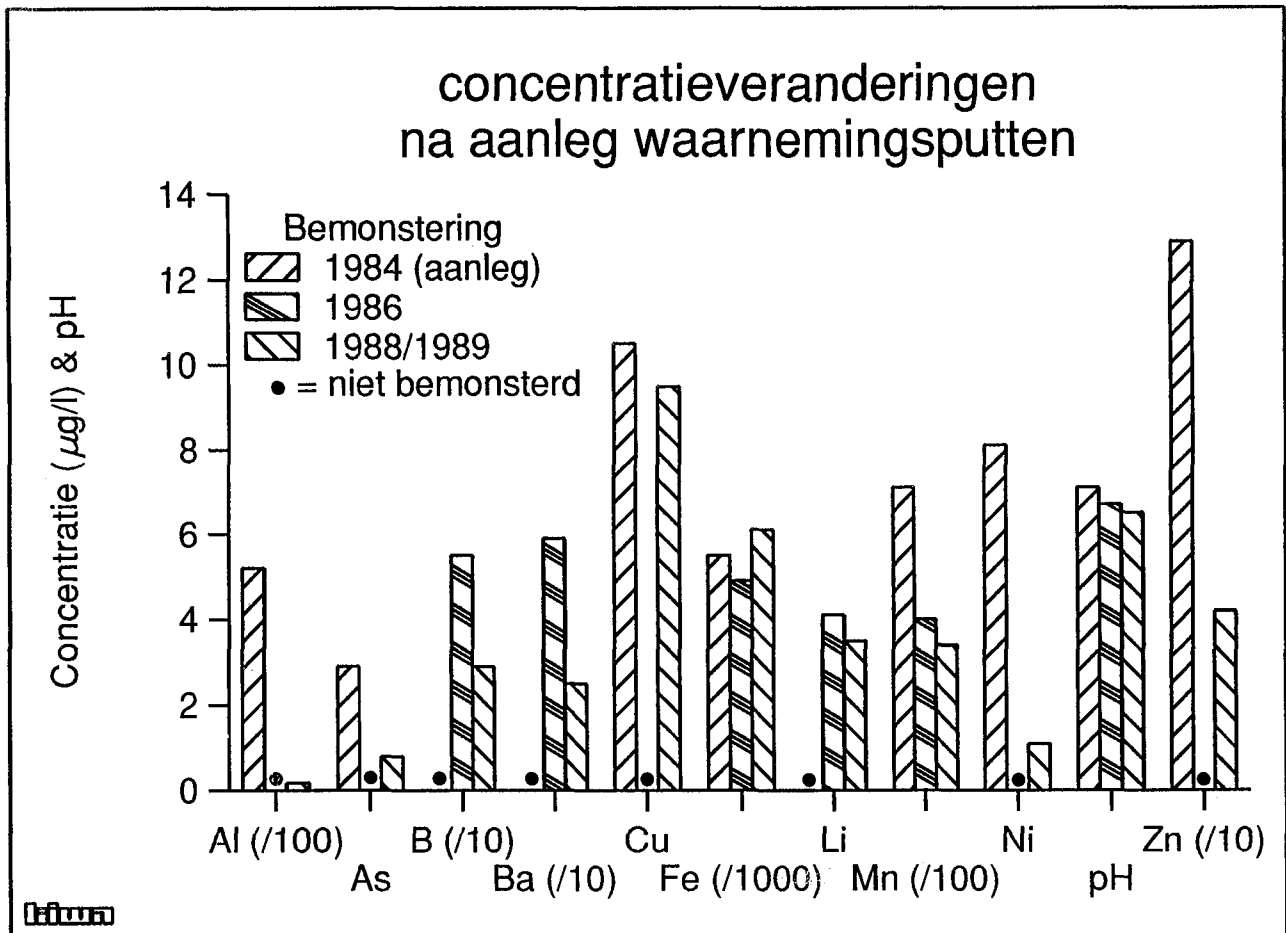
Ook de concentratie van andere sporenelementen kan door het boren van een put beïnvloed worden. Als voorbeeld zijn in figuur 3.4 de Al-concentraties uitgezet tegen de pH voor grondwater uit een 30-tal ondiepe waarnemingsputten binnen één waterwingebied. De putten zijn geboord met behulp van het pulssysteem en als boorwerkwater is leidingwater gebruikt. Geen der monsters is gefiltreerd. In de figuur is ook de evenwichtslijn voor boehmiet (AlOOH) weergegeven. Hoewel de ligging van de lijn tevens door de totale ionensamenstelling wordt bepaald (zie hoofdstuk 2: chemie), blijken in vrijwel alle monsters te hoge Al-concentraties gemeten te worden. Bij veel putten zijn in de eerst genomen monsters de Al-concentraties extra hoog, wellicht ten gevolge van relatief veel meegeanalyseerd slib. Na enkele jaren raakt de omgeving van de filters de labiele kleideeltjes kwijt, door afvoer of sedimentatie gevolgd door cohesie aan het pakket.

Een tweede set gegevens is afkomstig van een drietal waarnemingsputten van 35-60 meter diepte met in totaal 10 filters. De waarnemingsputten zijn in 1984 geboord (rotary-luchtlift). Er zijn per filter steeds 2 sporenelementanalyses voorhanden, meestal direct na aanleg, met effecten van meebemonsterd slib en bijmenging van restanten boorwerkwater, en 4 jaar later. In figuur 3.5 zijn de veranderingen voor 11 parameters weergegeven. Per parameter zijn steeds de gemiddelde waarden van 10 waarnemingsfilters uitgezet.



Figuur 3.4 Al-concentraties versus pH van ongefiltreerde grondwatermonsters gedurende de eerste jaren na aanleg van een ondiep meetnet. De nummers corresponderen met monsters respectievelijk ½ jaar (1), 1½ jaar (2) en 2½ jaar (3) na aanleg van de putten.

Naast concentratieveranderingen voor macroparameters deden zich in de beschouwde periode sterke veranderingen voor in de concentraties van alle geanalyseerde sporenelementen. Bij de tweede of de derde bemonstering zijn de waarden veelal meer dan 50% lager en benaderen deze de actuele niveaus in het watervoerende pakket wellicht beter. Fe vormt een uitzondering. Mogelijk bevat het slib weinig Fe en is er maar weinig slib aanwezig. Een ondubbelzinnige verklaring ontbreekt echter.



Figuur 3.5 Concentratieveranderingen van sporenelementen in grondwater in een tijdspanne van 4 jaar na boring van putten. De verhoogde niveaus voor de meeste sporenelementen vlak na boring in 1984 hangen samen met meebemonsterd slib en eventueel bijgemengd werkwater. Uitgezet zijn de gemiddelde waarden voor ongefilterde monsters uit 10 waarnemingsfilters.

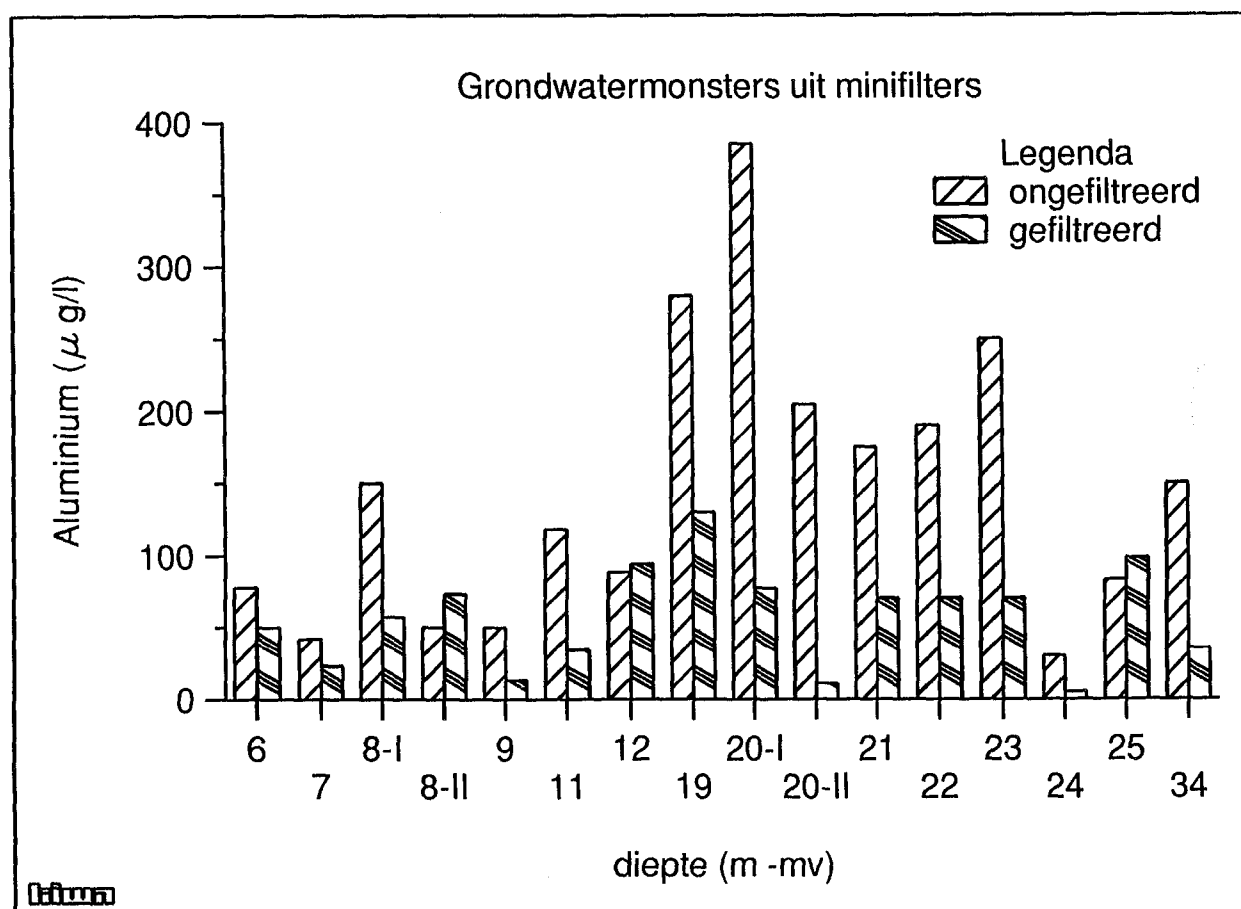
Deze drie voorbeelden geven duidelijk aan dat direct na aanleg van putten de kans op representatieve resultaten gering is. Filtratie in het veld is een absolute vereiste. Heeft men veel haast dan is plaatsing van filters met behulp van een sondeersysteem te overwegen.

3.8.2 Effecten filtratie

Vaak is een grondwatermonster op het oog glashelder. Toch kan het gesuspendeerde deeltjes bevatten. Uit een uitgebreid bestand van analyseresultaten van minifilters is een selectie gemaakt van filters die in opeenvolgende jaren wel of niet gefiltreerd zijn. Hoewel geen enkel monster zichtbaar gesuspendeerd materiaal bevatte, is door filtratie toch een gemiddelde reductie van de Al-concentratie bereikt van 60% (tabel 3.2 en figuur 3.6). Blijkbaar is toch Al-bevattend slib afgevangen. Overigens is ook een zeker tijdseffect niet uit te sluiten, door bezinking van slib en uitputting van de directe omgeving van het filter.

Tabel 3.2 Al-concentraties van monsters uit minifilters en het effect van filtratie over 0,45 μm

Diepte [m-mv]	pH (gemiddeld)	Al-concentratie [$\mu\text{g/l}$]		Verandering	
		vóór filtr.	ná filtr.	[$\mu\text{g/l}$]	[%]
6	5,8	78	50	-28	-36
7	5,8	42	23	-19	-45
8	5,8	150	57	-93	-62
8	5,8	50	73	+23	+46
9	5,8	50	13	-37	-74
11	5,6	118	34	-84	-71
12	5,4	88	94	+6	+7
19	5,2	280	130	-150	-54
20	5,7	385	77	-308	-80
20	6,2	205	11	-194	-95
21	5,5	175	70	-105	-60
22	5,4	190	70	-120	-63
23	5,5	250	70	-180	-72
24	6,2	30	5	-25	-83
25	6,7	83	98	+15	+18
34	7,3	150	35	-115	-77
gemiddeld:	5,8	145	57	-88	-60



Figuur 3.6 Vergelijking van de Al-concentratie vóór en na filtratie over een 0,45 μm filter. Het pakket beneden circa 20 m -mv is relatief meer slibhoudend.

Zoals vermeld in par. 3.6 is het gebruik van een 0,45 µm filter een arbitraire standaard waarmee een groot deel maar niet al het gesuspendeerde materiaal wordt afgevangen. Oriënterend is daarom voor een aantal sporenelementen onderzocht welk effect filtratie over filters met poriediameters van 0,05, 0,15 en 0,45 µm heeft. Het residu op de filters is naderhand microscopisch geïnspecteerd. De resultaten zijn weergegeven in tabel 3.3 en figuur 3.7.

Tabel 3.3 Resultaten filtratie-experimenten. De nauwkeurigheid van de analyses is steeds 5-10%, m.u.v. As, Sb en Ti (10-15%). Concentraties in µg/l.

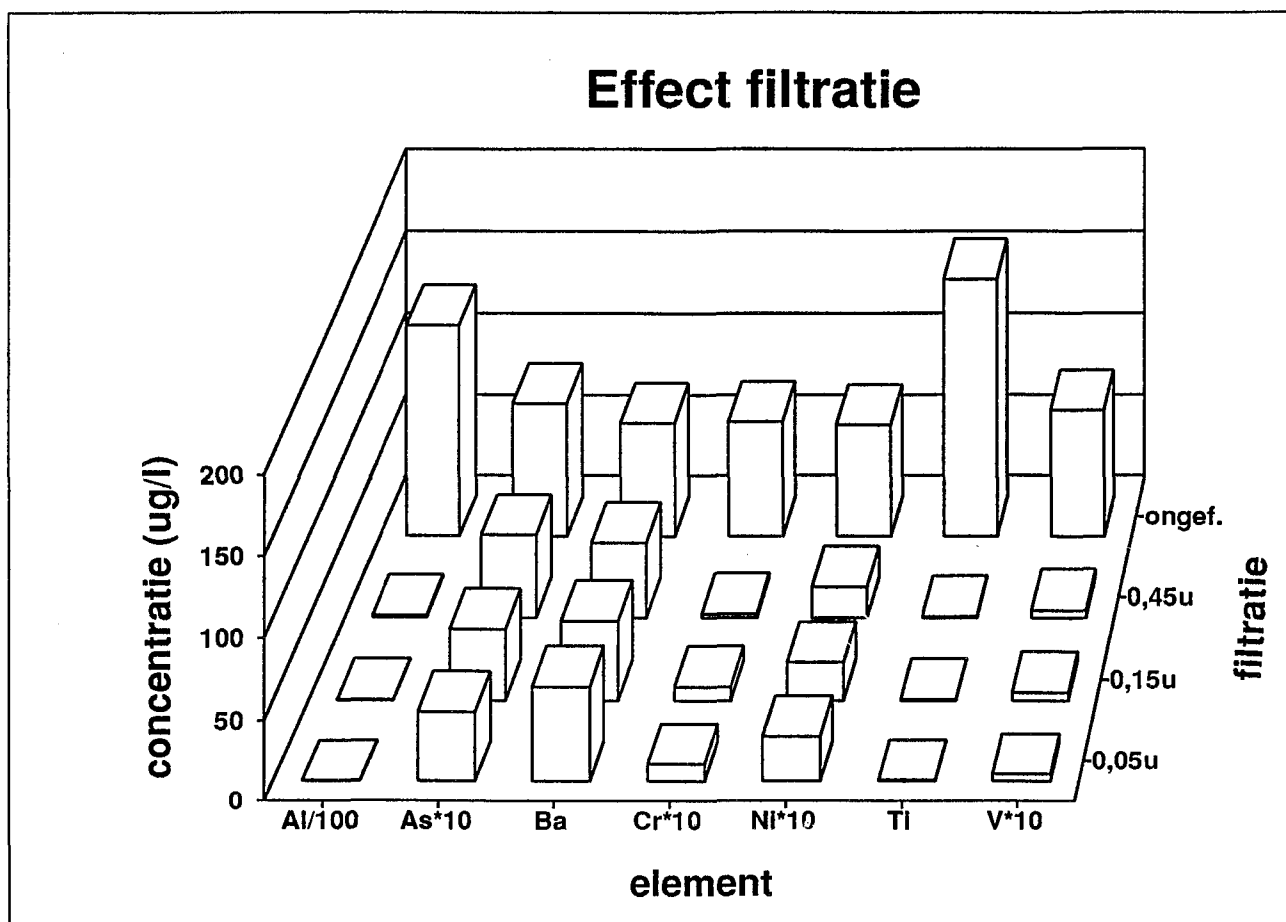
nr.	filtratie det.lim.→	Al 1	As 1	Ba 5	Cd 0,1	Co 1	Cr 0,5	Cu 1	Mo 1	Ni 1	Pb 1	Sb 1	Ti 2	Tl 1	V 1	Zn 10	Opm.
monster 1, diepte=26 m -mv: pH=6,85; Fe = 13 mg/l; Mn = 0,11 mg/l; SiO₂ = 20,5 mg/l																	
1	ongef.	7.200	11	31	0,25	<	8,9	<	<	9,6	5,2	<	141	<	6,5	<	
	0,45µ	1.400	10	26	0,33	<	2,5	<	<	1,1	<	<	13	<	3,0	<	I
	0,15µ	1.600	11	26	0,14	<	2,6	<	<	1,9	2,0	<	29	<	1,4	<	I
	0,05µ	2.700	11	34	0,35	<	3,0	<	<	2,4	2,6	<	75	<	<	<	I
monster 2, diepte 29 m -mv: pH=5,90; Fe = 12 mg/l; Mn = 0,23 mg/l; SiO₂ = 14,5 mg/l																	
2	ongef.	13.000	8,2	70	<	<	7,1	<	<	6,9	6,7	<	158	<	7,8	<	
	0,45µ	140	5,1	46	0,21	<	<	<	<	1,9	3,3	<	<	<	<	<	II
	0,15µ	50	4,3	48	0,14	<	0,84	<	<	2,3	1,9	<	<	<	<	<	III
	0,05µ	46	4,3	58	<	<	1,1	<	<	2,8	1,7	<	<	<	<	<	IV
monster 3, diepte 8 m -mv : pH=4,50; Fe = 1,8 mg/l; Mn = 0,14 mg/l; SiO₂ = 11,0 mg/l																	
3	ongef.	2.700	1,2	51	2,8	30	2,1	28	<	92	5,3	<	37	<	1,6	120	
	0,45µ	1.400	<	31	3,1	30	1,1	19	<	98	8,6	<	<	<	<	120	V
	0,15µ	1.900	<	38	3,5	29	0,55	27	<	120	7,6	<	7,8	<	<	120	VI
	0,05µ	1.900	<	43	2,7	26	1,2	26	<	80	11	<	13	<	<	120	VII

Opmerkingen t.a.v. residu op filters:

I	: Grijs slib en zeer fijn zand	V	: Bruinig fijn zand met bruine deeltjes (organische stof?)
II	: Fijn zand, iets grijskleuring	VI	: Idem, iets minder sediment op filter
III	: Veel zeer fijn wit zand	VII	: Idem, weer minder sediment
IV	: Matig veel zeer fijn wit zand (2x gefiltreerd), één microscopisch klein pyrietkristal		

Zoals verwacht blijkt in de meeste gevallen filtratie een aanzienlijke afname van de concentraties sporenelementen op te leveren. Per monster varieert de afname nogal en ook blijkt een kleinere poriediameter bij twee van de drie monsters geen verbetering. De reden hiervan moet gezocht worden in de bedrijfsvoering. Een kleine poriediameter geeft een grote filterweerstand en een langere tijd nodig voor filtratie met mogelijk meer kans op interacties met filter en filterbehuizing. De enigszins verhoogde analyseresultaten van Ba, Cr en Ni voor de kleinere poriediameters kan op afgifte van deze metalen door het filtermateriaal duiden.

Middels verhoging van de druk kan de filtratiesnelheid weer worden opgevoerd maar de praktijk wijst uit dat daardoor afdichtringen in de apparatuur en filters kunnen gaan lekken. De hoeveelheid residu op de filters wijst uit dat dit bij de monsters 1 en 3 kan zijn opgetreden.



Figuur 3.7 Het effect van filtratie van een grondwatermonster (nr. 2 uit tabel 3.3) over membraanfilters met verschillende poriediameters.

Als de aard van de gesuspendeerde deeltjes bekend is kunnen analyseresultaten gecorrigeerd worden voor het oplossen van meegeanalyseerd slib (Stuyfzand, 1983). De correctie geschiedt meestal op basis van Al en is alleen geldig als Al onder de heersende geochemische omstandigheden vrijwel onoplosbaar is, d.w.z. $5,5 < \text{pH} < 8,5$, zonder significante complexatie door opgeloste organische stof of fluoride. Het empirisch vastgestelde verband voor duinwatermonsters tussen Al en enkele sporenelementen is weergegeven in tabel 3.4. Uit de tabel volgt een sterke positieve relatie tussen Al (als maat voor de hoeveelheid gesuspendeerde klei) en Ti, V, Sc, Th, Ce, Cr, Lu, Hf en Zn. Voor Ti en V is het verband grafisch uitgezet in figuur 3.8.

De concentratie van de elementen uit tabel 3.4 is in de meest rechtse kolom voor monsters met $\text{Al} \geq 20 \mu\text{g/l}$ gecorrigeerd volgens:

$$y\text{-gecorrigeerd} = y\text{-gemeten} - b \cdot (\text{Al} - 10)$$

waarbij b de regressieconstante b is in $y = c + b \cdot \text{Al}$ en 10 de gemiddelde Al-concentratie van niet door klei beïnvloede monsters.

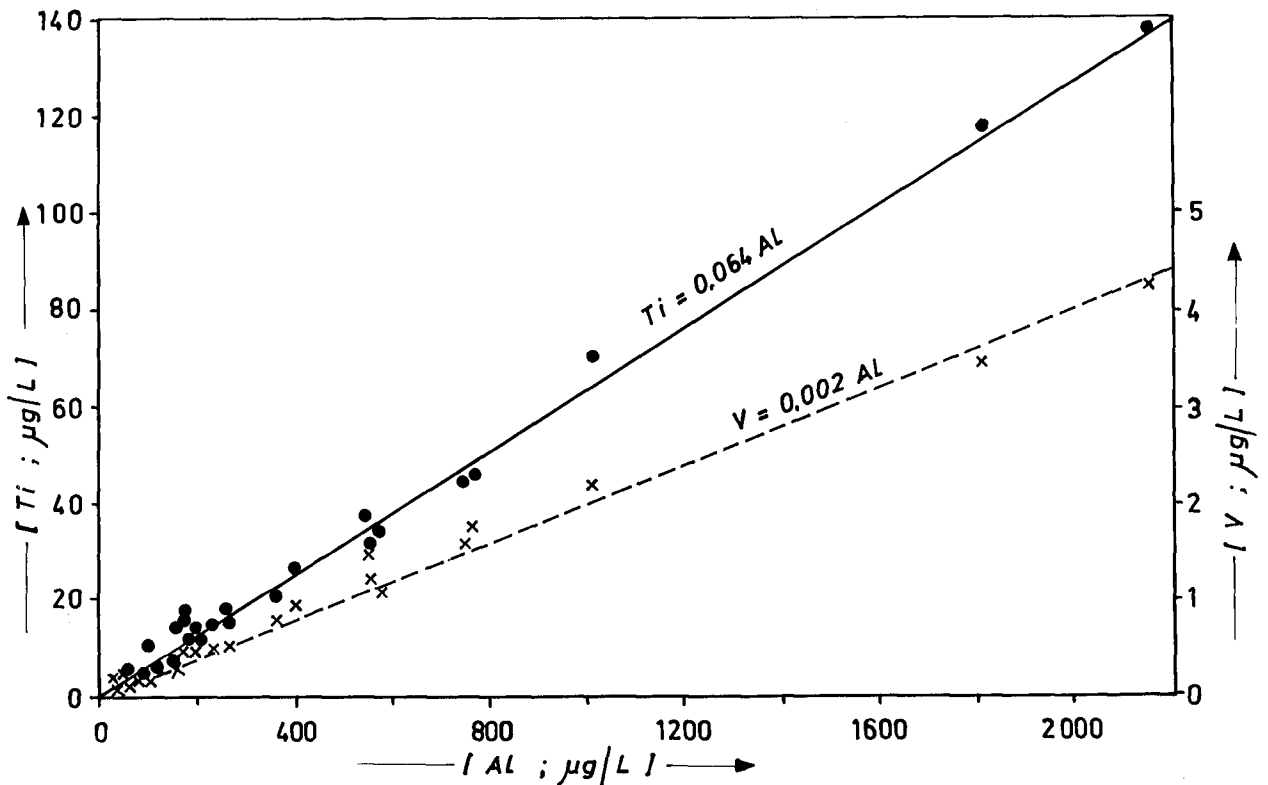
Tabel 3.4 Overzicht van de lineaire regressie van Al en een aantal sporenelementen en van de spreiding in concentraties in duinwatermonsters. Weergegeven zijn de elementen met een correlatiecoëfficiënt $r^2 > 0,5$ (Stuyfzand, 1983).

	Content uncorrected**			Content corrected***
	Range ($\mu\text{g/l}$)	Linear regression	r^2	
Ti(α)*	< 2–138	Ti = 0.064 Al	0.98	< 2
V(α)	0.08–4.27	V = (160 + 1.9 Al) · 10 ⁻³	0.98	0.08–0.30
Sc(α)	0.001–0.551	Sc = (5.1 + 0.24 Al) · 10 ⁻³	0.98	0.001–0.010
Th(α)	< 0.004–0.570	Th = 2.5 · 10 ⁻⁴ Al	0.93	< 0.004–0.016
Ce(α)	< 0.024–3.730	Ce = (45 + 1.43 Al) · 10 ⁻³	0.89	< 0.024
Cr(α)	< 0.1–4.0	Cr = 0.3 + 0.0016 Al	0.82	< 0.1–0.5
Lu(α)	< 0.001–0.009	Lu = 4 · 10 ⁻⁶ Al	0.71	< 0.001–0.002
Hf(α)	< 0.004–0.122	Hf = 6.3 · 10 ⁻⁵ Al	0.70	< 0.004–0.010
Zn(α)	< 0.1–14	Zn = 2.9 + 0.006 Al	0.65	0.1–7

* α = Neutron activation analysis after preconcentration on activated carbon.

** Without correction for suspended clay; total number of samples examined: 67.

*** Without correction if Al \leq 20 $\mu\text{g/l}$ ($n = 11$) or Al > 20 ($r^2 < 0.5$) and with correction for Al if Al > 20 and $r^2 \geq 0.5$.



Figuur 3.8 Lineaire verbanden tussen V en Ti als afhankelijke variabelen en Al als onafhankelijke variabele, tevens als maat voor meegeanalyseerd slib. Voor de geplote ongefilterde monsters duinwater (pH=7,5-7,9) geldt namelijk: Al < 20 $\mu\text{g/l}$, zoals vastgesteld m.b.v. wèl gefiltreerde monsters.

3.8.3 Overige effecten bemonstering

Bemonsteringsblanco's vormen een nuttig hulpmiddel om na te gaan of, en in welke mate, de gebruikte materialen bij bemonstering sporenelementen afgeven. Het "blanco" water dient daartoe op gelijke wijze als het bemonsterde grondwater behandeld te worden (oppompen, filtreren, conserveren, etc.). Zonodig kan zelfs de zuurgraad van het water aan die van het normaliter bemonsterde grondwater worden aangepast.

In tabel 3.5 zijn de resultaten van dergelijke blanco's bij bemonsteringen van minifilters weergegeven. De analyse-blanco's zijn steeds lager dan de onderste detectielimiet en reeds in de getallen verdisconteerd.

Tabel 3.5 Resultaten van een tweetal blanco monsters. Het betreft "millipore" gedemineraliseerd water, dat na oppompen vanuit een voorraadfles via vacuüm, gefiltreerd en geconserveerd werd. Alle resultaten in µg/l.

nr.	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Ti	Tl	V	Zn
1 ('87)	41	<1	-	<0,5	0,04	<0,5	<0,2	<10	<2	<0,5	0,3	-	-	-	<1	<10
2 ('90)	8,7	<1	<50	<2	<0,1	<1	<0,5	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<1	<1	<10

Opm.: - = niet onderzocht

Alleen Al, Cd en Pb zijn in blanco's aangetroffen in concentraties boven de detectiegrens. Voor Al is de oorzaak waarschijnlijk gelegen in sporen slib geïntroduceerd bij de filtratie (inwaaien stof, vuile schroefdraden filtratie-unit, etc.). Dit is zeker in het veld zelfs bij zeer nauwkeurig werken moeilijk te voorkomen. De concentraties Cd en Pb zijn laag, zelfs beneden de detectiegrens van 1990, en mogelijk het gevolg van het gebruik destijds van de reeds eerder genoemde PE doseertipjes of afgifte door membraanfilters (zie tabel 3.5).

RVS-onderdelen van het minifilterbemonsteringssysteem leiden in deze blanco's niet tot meetbaar verhoogde waarden voor de onderzochte sporenelementen.

3.9 Enkele conclusies en aanbevelingen

In het voorgaande zijn meerdere foutenbronnen bij bemonstering, monsterbehandeling en -conservering toegelicht. De voorbeelden uit de praktijk wijzen erop dat op eenvoudige wijze missers optreden die door zorgvuldige en doordachte bemonsteringsprocedures te voorkomen zijn. Bijzondere aandacht verdienen: putaanleg; voorpompen na aanleg van een put en voorafgaand aan bemonstering; materiaalkeuze van putten, bemonsteringsapparatuur, filtratieapparatuur, etc. en controle op afgifte middels blanco's; zorgvuldig bemonsteren en voorkomen van beluchting; filtratie en conservering van grondwatermonsters.

Het is van groot belang de gehele werkwijze schriftelijk vast te leggen in het kader van kwaliteitsborging. Veel is gewonnen als aangesloten wordt bij standaardvoorschriften van het analyserende laboratorium en door gebruik te maken van ondermeer de voorschriften uit de Voorlopige Praktijkrichtlijnen (VPR) voor bemonstering en analyse bij bodemverontreiniging (OKB, 1988). Ook Baggelaar (in druk) geeft een uitvoerige beschrijving van procedures en methoden voor bemonstering van grondwater.

3.10 Literatuur

- BAGGELAAR, P.K.: In druk. "Naar een meetstelsel van de waterkwaliteit rond een grondwaterwinning". KIWA-mededeling nr. 117.
- BARCELONA, M.J., J.P. GIBB & R.A. MILLER: 1984. "A guide to the selection of materials for monitoring well construction and groundwater sampling". EPA-report no. 600, 87p.
- DUIJVENBOODEN, W. VAN: Mondelinge mededeling.
- DOKIYA, Y., H. ASHIKAWA, S. YAMAZAKI & K. FUWA: 1974. "Loss of trace elements from natural water during storage". Spectroscopic Letters, 7(11), p551-561.
- HEWITT, A.D.: 1989. "Leaching of Metal Pollutants from Four Well Casings Used for Ground-Water Monitoring". Cold Regions Res. & Eng. Lab., sept. 1989, report 32, 15p.
- HOUGHTON, R.L. & M.E. BERGER: 1984. "Effects of wellcasing composition and sampling method on apparent quality of ground water". In: Fourth National Symposium on Aquifer Restoration and Groundwater Monitoring, May 23-25, p. 203-213.
- NEN 5744, 1991. "Bodem: Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische eigenschappen". Nederlands Normalisatie-Instituut, juni 1991.
- OKB: 1988. "Aangepaste Voorlopige Praktijkrichtlijnen (VPR) voor bemonstering en analyse bij bodemverontreiniging". Overleggroep Kwaliteitsstandaard Bodemonderzoek (OKB).
- PARKER, L.V., A.D. HEWITT & T.F. JENKINS: 1990. "Influence of Casing Materials on Trace-Level Chemicals in Well Water". Groundwater Monitoring Review, Spring 1990.
- POELS, C.L.M. & G. DIBBETS: 1982. "De intiele migratie van lood uit waterleidingbuizen van ongeplastificeerd Polyvinylchloride". H₂O (15) 21, p 588-590.
- SLOOT, H.A. VAN DER: 1986. "Neutron activation analysis of trace elements in watersamples after preconcentration on activated carbon". ECN-1, Petten, 218 p.
- SNELTING, H.: 1979. "Miniscreens Sampling System". Quart. Rep. Nat. Inst. for Water Supply the Netherlands, no. 16, p. 1-2
- STUMM, W. & J.J. MORGAN: 1981. "An introduction emphasizing chemical equilibria in natural water". Wiley Interscience, 2nd ed.
- STUYFZAND, P.J.: 1983. "Belangrijke foutenbronnen bij bemonstering van grondwater via peil- en minifilters". H₂O (16) 4, p 87-95.
- STUYFZAND, P.J.: 1989. "Hydrochemische onderzoeksmethoden ter analyse van grondwaterstroming, deel 1". H₂O (22) 5, p 141 - 146.
- VROM: 1986. "Richtlijn kwaliteit materialen en chemicaliën drinkwatervoorziening. Deel B: positieve lijsten". Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Publ. nr. 86-01.
- WMN: 1988. "Onderzoek naar het boorspoelmiddel 'Antisol'". Analyse rapport bij brief L 505-1a.

4 Analysemethoden voor sporenelementen in grondwater, atoom spectrometrie in het bijzonder

H. van der Jagt & P.J. Stuyfzand, *KIWA NV*

Samenvatting

Haaks op de ontwikkeling van zeer gevoelige bepalingsmethoden voor sporenelementen waarbij scheidings- en preconcentratiemethoden soms overbodig worden, staat een toegenomen moeilijkheidsgraad van analyse voor een groot deel van de aangeboden watermonsters. Deze houdt verband met de verschuiving van aandacht voor aëroob drinkwater en oppervlaktewater richting (meestal) anaëroob grondwater, dat speciale problemen geeft in verband met zijn instabiliteit (vooral door toetreding van atmosferisch zuurstof en ontsnapping van koolzuur), bijzondere matrix (o.a. hoge concentraties Ca, Fe, PO₄, organisch koolstof en Cl in oplossing), en aanwezigheid van meerdere valenties voor redox-gevoelige sporenelementen.

Van de hier beschouwde bepalingsmethoden voor sporenelementen in grondwater, te weten AAS-vlam, AAS-oven, AES-ICP, ICP-MS, neutron activeringsanalyse, polarografie, röntgen-fluorescentie en selectieve elektroden, worden de algemene voor- en nadelen besproken in termen van detectiegrens, benodigd monstervolume, noodzaak tot preconcentratie, mogelijkheid van simultaan-analyse e.d.

Voor de, in waterleidinglaboratoria en elders, populaire atomaire absorptie spectrometrie met grafiet-oven (AAS-oven), wordt voor 25 sporenelementen aangegeven met welke wijzigingen in de erkende analysevoorschriften een hogere precisie en juistheid gehaald kunnen worden. Het betreft vooral de additie van zogenaamde "matrixmodifiers" ter onderdrukking van spectrale interferenties, de toevoeging van reductoren ter omzetting van redox gevoelige elementen in één enkele redox variant, en achtergrondcorrecties met deuterium-lamp en/of Zeeman-techniek.

4.1 Inleiding

De afgelopen 5 jaar is er van de kant van provinciale overheden en waterleidingbedrijven in toenemende mate vraag naar analyse van sporenelementen in grondwater, dat via waarnemingsputten of pompputten bemonsterd is. Deze tendens wordt in belangrijke mate ingegeven door: (a) een toegenomen besef van grootschalige milieuverontreiniging door verspreiding van sporenelementen en hun mobilisatie vooral in verband met verzuring, en (b) verplichting tot kwaliteitsbewaking van grondwater, meestal met toetsing aan natuurlijke achtergrondwaarden volgens de Leidraad Bodemsanering (LBS, 1988) en de notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water (MILBOWA, 1991).

De lage natuurlijke achtergrondniveaus nopen tot het halen van lage onderste analysegrenzen, terwijl het verhoogde monsteraanbod grotere eisen stelt aan de verwerkingssnelheid, hetgeen gerealiseerd wordt door implementatie van automatisering en simultaan-analyse. Daarnaast vergen de maatschappelijke c.q. economische belangen steeds meer de erkenning via certificering van bepalingsmethoden (Standard Operating Procedures [SOP] en Good Laboratory Practices [GLP]) en van het uitvoerende laboratorium (STERLAB-erkenning), in verband met jurisprudentie.

Haaks hierop staat de opgetreden verschuiving in de algemene aard van de aangeboden monsters, namelijk van zuurstofrijk, ijzerarm, zoet oppervlaktewater en drinkwater richting zuurstofloos, ijzerrijk zoet tot zout grondwater. Daarmee zijn de aangeboden monsters er niet makkelijker analyseerbaar op geworden, hetgeen samenhangt met hun instabiliteit (vooral door toetreding van atmosferisch zuurstof en ontsnapping van koolzuur), bijzondere matrix (o.a. hoge concentraties Ca, Fe, PO₄, organisch koolstof en Cl in oplossing), en aanwezigheid van meerdere valenties voor redox gevoelige sporenelementen. De bestaande NEN-voorschriften, die uitgaan van Atoom Spectrometrie als meettechniek, voorzien niet altijd in de hiermee gepaard gaande storingen bij analyse van sporenelementen, of geven onvoldoende aan hoe de effecten van dergelijke storingen voorkomen dan wel geminimaliseerd kunnen worden.

In dit hoofdstuk belichten wij daarom, met welke bijzondere voorzorgsmaatregelen sporenelementen ook in grondwater met een hoge precisie en juistheid en lage bepalingsgrens met behulp van de populaire atomaire absorptie spectrometrie (AAS) geanalyseerd kunnen worden, en wat de voor- en nadelen van AAS in deze zijn ten opzichte van andere analysetechnieken.

Na enkele belangrijke definities in par. 4.2 en een globaal overzicht van veel toegepaste analysetechnieken in par. 4.3, worden de meest toegepaste methoden onderling vergeleken in par. 4.4, en vervolgens komen de storende invloeden specifiek voor grondwater aan de orde (par. 4.5), dan de bijzondere preventieve of curatieve maatregelen ten behoeve van AAS-oven (par. 4.6), enkele algemene zaken van kwaliteitsborging (par. 4.7) en tot besluit enkele conclusies en aanbevelingen in par. 4.8.

4.2 Enkele definities

Ter preventie van begripsverwarring, zowel in dit hoofdstuk als in de navolgende hoofdstukken, geven wij voor deze mededeling in alfabetische volgorde de definitie voor enkele belangrijke termen (naar Van Rooij *et al.*, 1989):

- Analyse = de vaststelling van een grootte in het hiervoor toebeide monster.
- Analysegrens (onderste) = zie detectielimiet.
- Bepaling = het gehele proces van monstervoorbewerking tot en met analyse.
- Bepalingsgrens (onderste) = zie detectielimiet.
- Detectielimiet = absolute hoeveelheid van een element, nodig voor een meetbaar signaal onder standaard omstandigheden (Engels: detection limit).

- Herhaalbaarheid = de spreiding tussen meetresultaten voor als identiek te beschouwen monsters, waarin de bepalingen onder identiek veronderstelde omstandigheden zijn uitgevoerd (Engels: repeatability).
- Juistheid = de mate waarin het "ware" of "werkelijke" gehalte in een monster gevonden wordt (Engels: accuracy). Wordt beïnvloed door systematische fouten.
- Meetserie = een groep (opgewerkte) monsters, die op dezelfde dag onder identieke analyseomstandigheden door dezelfde persoon gemeten is.
- Monsterserie = een groep monsters, die op dezelfde dag in bewerking is genomen door één en dezelfde persoon, met gebruik van dezelfde batch chemicaliën.
- Precisie = de variabiliteit van de resultaten van herhaalde bepalingen met identieke monsters (Engels: precision). De precisie kan in twee maten worden uitgedrukt: herhaalbaarheid (relatief gunstige omstandigheden) en reproduceerbaarheid (relatief ongunstige omstandigheden). Wordt beïnvloed door toevallige fouten.
- Reproduceerbaarheid = de spreiding tussen de door verschillende laboratoria verkregen meetresultaten voor als identiek te beschouwen monsters (Engels: reproducibility).

De detectielimiet wordt als volgt bepaald: Aan ultrapuur water wordt in zeventvoud op een zo laag mogelijk concentratieniveau van 0,5 tot 2 keer de geschatte detectielimiet een hoeveelheid van de stof in kwestie toegevoegd. Na onderzoek op het voorkomen van uitbijters in de zeven meetwaarden volgens Dixon en eliminatie van eventuele uitbijter(s), wordt de standaardafwijking (s) van de minimaal zes meetwaarden bepaald. De berekening van de detectielimiet (DL) geschiedt dan volgens:

$$DL = bl + 2 \cdot t \cdot s$$

waarbij: bl = concentratie in blanco; t = Student-t waarde met een eenzijdige betrouwbaarheid van 95% bij n-1 metingen.

4.3 De belangrijkste analysetechnieken in vogelvlucht

De bepaling van sporenelementen in water bestond oorspronkelijk uit een combinatie van scheidings-, verrijgings- en analysemethoden. De aanvankelijke gravimetrische en daarop volgende spectrofotometrische meetmethoden zijn thans verdrongen door snellere en gevoeliger technieken, waarbij scheiding of verrijking veelal niet noodzakelijk is, tenzij zeer lage detectiegrenzen gehaald moeten worden of met bijzondere technieken gewerkt wordt zoals de neutron activeringsanalyse.

Tot de nog immer gangbare verrijgingsmethoden rekenen wij (co)precipitatie (b.v. met ijzer(III)-hydroxyde), adsorptie (aan b.v. actieve kool), vries-drogen of indampen, en tot de scheidingsmethoden filtratie, selectieve complexvorming (b.v. met ammonium pyrrolidine dithiocarbamaat = APDC, bij neutron activeringsanalyse), ionwisseling en chromatografie.

Analyse van sporenelementen in water, al dan niet na een scheidings en pre-concentratie stap, geschiedt thans vooral met de volgende technieken:

Atoomspectrometrie

Deze techniek omvat een groep kwantitatieve, instrumentele analysemethoden, die berusten op verneveling van een oplossing, introductie in een brander, en de eigenschap van in de vlam ontstane losse atomen om straling met een karakteristieke golflengte zowel uit te kunnen uitzenden als absorberen. De straling bevindt zich binnen de spectra voor UV en zichtbaar licht.

Men onderscheidt: de atomaire emissiespectrometrie (AES), waarbij de intensiteit van de uitgezonden straling met een golflengte die karakteristiek is voor een bepaald element, gemeten wordt; en de atomaire absorptiespectrometrie (AAS), waar juist de intensiteit van absorptie van straling afkomstig van een speciale lamp met een golflengte die karakteristiek is voor een bepaald element, wordt gemeten.

De meest toegepaste technieken zijn Vlam-AAS, Oven-AAS en ICP-AES, die De Galan & Van Dalen (1985) typeren als resp. het werkpaard, de detective en de veelvraat. De Oven-AAS is te beschouwen als een geavanceerde variant op de Vlam-AAS, waarbij de verstuiver geëlimineerd is en de vlam als excitatiebron vervangen door een klein grafietbuisje met aansluiting op een regelbare elektrische stroombron. Bij AES met een inductief gekoppeld plasma (ICP) vindt excitatie plaats in een plasma bij een temperatuur van circa 6000°C, dus bijna 4000°C boven de voor AAS noodzakelijke temperatuur.

Activeringsanalyse

Na activering van een al dan niet voorgeconcentreerd monster door bestraling met neutronen, fotonen (γ -straling) of geladen deeltjes, wordt de opgewekte radioactiviteit gemeten door aftasting van het hele γ -spectrum met een halfgeleider-detector. De meest toegepaste variant is de neutron activeringsanalyse (NAA). Voor nadere informatie zij verwezen naar Das (1987).

Elektro-analytische methoden

Deze categorie bestaat uit methoden waarbij met elektroden in een oplossing stroom, spanning, weerstand en lading worden gemeten. De bekendste toepassingen op het gebied van sporenelementen zijn de potentiometrie met ion-selectieve elektroden (vooral voor analyse van fluoride) en polarografie (meting van stroom-spanningscurven aan een druppelende kwik-elektrode). Details zijn te vinden in Van der Linden (1986).

Röntgen-fluorescentie

Na indamping van water wordt het neerslag gebombardeerd met röntgenstralen, waarbij elektronen uit de binnenste schillen van de atomen worden weggeslagen. Bij het opvullen van het ontstane gat in de elektronenschillen wordt röntgenstraling uitgezonden van langere golflengte dan de tevoren geabsorbeerde straling. Deze golflengte is kenmerkend voor elke atoomsoort, zodat meting van het hele spectrum een analyse van de chemische samenstelling oplevert (Pinta, 1982).

Gecombineerde methoden

De bekendste techniek op basis van een combinatie van methoden is inductief gekoppeld plasma - massa spectrometrie (ICP-MS). Hier worden de geëxciteerde deeltjes bij terugval tot een lagere energietoestand via een interface in de ionenbron van een quadrupool van een massaspectrometer gebracht. Daarbij dient het inductief gekoppeld plasma als ionenbron en de massaspectrometer als ionendetector (Völlkopf & Paul, 1989).

De laatste ontwikkeling in atoomspectrometrie is de ETV-ICP-MS-techniek, waarbij een grafietoven wordt gekoppeld aan een ICP-MS. Hierbij maakt men gebruik van de meest opvallende eigenschap van een grafietoven (voorsprong in het oplossen van steringen als gevolg van de matrix) middels het elektrothermisch verdampen van het integrale monster in een grafietoventje en vervolgens het transporteren van de atoomfase in het plasma en quadrupool. ETV-ICP-MS wordt aanbevolen voor moeilijke monsters met sterk-interfererende matrix, maar staat nog in de kinderschoenen.

4.4 Vergelijking van populaire analysemethoden

Diverse eigenschappen van bovengenoemde meettechnieken zijn in Tabel 4.1 bijeengezet. Polarografie en röntgenfluorescentie worden nog maar op kleine schaal toegepast in wateronderzoek, eerstgenoemde vanwege de relatief grote bewerkelijkheid in verhouding tot de bereikte detectielimieten en laatstgenoemde vanwege de relatief ongunstige bepalingsgrenzen bij een relatief grote hoeveelheid in behandeling te nemen monster. Vlam-AAS is voor enkele sporenelementen interessant, maar wordt ruimschoots overtroffen door Oven-AAS, AES-ICP, ICP-MS en NAA vanwege hun veel lagere bepalingsgrens, geringer benodigd monstervolume, groter aantal analyseerbare sporenelementen en grotere mogelijkheden tot simultaan-analyse. Voor gelijktijdige analyse lenen zich bij uitstek ICP-MS en AES-ICP, en in geringere mate NAA.

Voor diverse meettechnieken is de haalbare onderste analysegrens in Tabel 4.2 per sporenelement weergegeven. Het daarin gegeven beeld betreft enerzijds wellicht de situatie onder optimale omstandigheden, zowel wat betreft apparatuur als oplossingsmatrix voor de te analyseren monsters, en anderzijds de situatie van de realiteit met betrekking tot grondwater.

Onder optimale condities

Onder optimale condities is de globale volgorde van toenemende gevoeligheid der vergeleken methoden: AAS-vlam < ICP-AES < ICP-USN (= ICP-AES met een UltraSoon Nebulizer) < AAS-oven < AAS-hydride < ICP-MS (Tabel 4.2). Gelet op de tevens vermelde, gangbare concentratieniveaus in Nederlands grondwater (naar Stuyfzand, in druk), voldoet AAS-vlam alleen redelijk-goed t.a.v. Al, Ba, Li, Sr en Zn; ICP-AES alleen redelijk-goed wat betreft Al, B, Ba, Be, Li, Sc, Sr, Ti en Zn; en indien ICP-AES voorzien is van een Ultrasoon Nebulizer dan voegen zich ook Ag, As, Cr en Pb bij laatstgenoemde reeks.

Tabel 4.1 *Vergelijking van de meest gangbare analysetechnieken voor sporenelementen in water (gedeeltelijk naar Pinta, 1982).*

Analyse methode	Precisie (herhaalbh) %	Minimum hoeveelheid voor meetbaar signaal; g	Benodigd volume monster ml	Analyse tijd # uur	Preconcentratie normaal?	Aantal analyseerbare sporenelementen @	Simultaan analyse normaal?
AAS-vlam	2-5	$10^{-6} - 10^{-7}$	10-100	1-2	nee	3	nee
AAS-oven	8-12	$10^{-11} - 10^{-12}$	0,1-2	1-2	nee	26	nee
ICP-AES	5-20	$10^{-5} - 10^{-6}$	10-100	1-2	nee	11	ja
ICP-MS	5-20	10^{-12}	10-250	1-2	nee	>44	ja
NAA	2-10	$>10^{-12}$	0,1-1000	0,1-300	ja	>36	ja
Polarografie	4-8	$10^{-6} - 10^{-7}$	0,1-100	1-2	nee	?	nee
Röntgen-Fluorescentie	1-2	$10^{-3} - 10^{-5}$	100-2000	1	ja	?	ja
Sel. Elektrode	10-20	10^{-5}	10-100	0,5	nee	5-10	nee

@ = voor zover relevant in grondwater-onderzoek (zie tevens Tabel 4.2); # = incl. ontsluiting.

De beste techniek onder optimale condities, ICP-MS dat op nanogram-niveau opereert, heeft als nadelen: hoge aanschafkosten (circa 1 miljoen gulden), een grote hoeveelheid benodigde tijd voor precieze instelling voor simultaan-analyse (langdurige kinderziekten), de vereiste langdurige training voor bediening, en interferenties door (1) de vorming van polyatomaire species (moleculen) met gelijke massa als de vrije atomen (vooral bij atoomgewicht <80), en (2) het voorkomen van isotopen van verschillende elementen met gelijk atoomgewicht.

De praktijksituatie voor grondwater

Onderste analysegrenzen voor ICP-MS, NAA en AAS-oven onder praktijkomstandigheden met vele soorten grondwater zijn ook in Tabel 4.2 gerubriceerd. Het betreft het ICP-MS van het RIVM-laboratorium (met aanvullingen voor diverse elementen op basis van een mogelijk optimistische opgave door de U.S.A. Environmental Protection Agency), de neutron activeringsanalyse na preconcentratie, zoals uitgevoerd door het radiochemisch laboratorium van het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) te Petten, en de atomaire absorptie spectrometrie met oven, zoals in geoptimaliseerde vorm uitgevoerd (zie par. 4.6) door het LAM van KIWA.

Vergelijking leert o.a. het volgende:

- Het ICP-MS overtreft NAA en AAS-oven c.q. AAS-hydride ten aanzien van de meeste sporenelementen, evenwel met uitzondering van dikwijls de meest milieurelevante elementen As, Cr, Cu, F, Hg, Ni, Sb, Sc, Se en vermoedelijk Zn.
- NAA scoort normaliter het best wat betreft As, Cr, Hg, Mo, Rb, Sb, Se, Ti en V, en biedt in tegenstelling tot AAS-oven de mogelijkheid van gestandaardiseerde analyse op Au, Cs, lanthaniden, Sc, Th, U en W.

- AAS-oven presteert, althans na de in par. 4.6 besproken optimalisaties, beter t.o.v. NAA voor wat betreft Ba en Sr, en leent zich in tegenstelling tot NAA tevens tot gestandaardiseerde analyse van Be, Cd, Li, Pb, Sn, Te en Tl.

Tabel 4.2 Overzicht van de onder optimale condities gehaalde bepalingsgrenzen voor sporenelementen door diverse atoomspectrometrische methoden in vergelijking met (a) de door KIWA onder praktijkomstandigheden in grondwater gehaalde bepalingsgrenzen met behulp van Oven-AAS, (b) dito door ECN met behulp van neutron activeeringsanalyse na pre-concentratie, en (c) dito door RIVM en volgens de U.S.A. Environmental Protection Agency met behulp van het ICP-MS.

SPORENELEMENT Symb Naam	Atoom- gewicht	BEPALINGSGRENS VOOR WATER (µg/L)							Concentraties grondwater in Nederland @ µg/l	
		Onder optimale condities #					Grondwater Nederland			
		Vlam- AAS	Oven AAS	AAS hydride	ICP- AES	ICP- MS	RIVM / EPA ICP-MS	ECN NAA		KIWA AAS-Oven
Ag Zilver	107,87	1,5	0,05	-	1,5/0,2 ^γ	0,003	0,1ε	<0,2	1	<0,2
Al Aluminium	26,9815	45	0,3	-	6	0,006	0,4/0,1	1	1	<0,5-39000
As Arseen	74,922	150	0,5	0,03	30/1 ^γ	0,006	0,4/0,1	0,1	1/0,2 ^β	<0,1-80
Au Goud	196,967	9	0,4	-	6	0,001	?	0,005	-	<0,005-0,5
B Boor	10,811	1000	45	-	3	0,09	0,1ε	-	50	8-40000
Ba Barium	137,34	15	0,8	-	0,15/0,2 ^γ	0,002	0,05/0,1	10	5	1-2500
Be Beryllium	9,0122	1,5	0,02	-	0,09	0,03	0,1	-	0,05	<0,05-3,5
Br Bromide	79,909	-	-	-	-	0,2	3p	10	10α	20-63000
Cd Cadmium	112,4	0,8	0,02	-	1,5/0,6 ^γ	0,003	0,02/0,1	-	0,1	<0,1-6,4
Ce Cerium	140,12	-	-	-	15	0,0004	0,01ε	0,05	-	<0,05-245
Co Cobalt	58,933	9	0,4	-	3	0,009	0,01ε	0,1	1	<0,1-310
Cr Chroom	51,996	3	0,08	-	3/0,4 ^γ	0,02	2/0,1	0,1	0,5	<0,3-7,2
Cs Cesium	132,905	15	-	-	-	0,0005	?	0,01	-	<0,01-0,58
Cu Koper	63,54	1,5	0,25	-	1,5	0,003	2/0,1	1	1	<0,1-90
Eu Europium	151,96	30	-	-	-	0,0007	?	0,005	-	<0,005-0,48
F Fluoride	18,9984	-	-	-	-	10000	?	-	10α	<10-1500
Hf Hafnium	178,49	300	-	-	-	-	-	0,005	-	<0,005-0,067
Hg Kwik	200,59	300	1,5	0,01	30	0,004	0,1ε	0,005	1	<0,05-0,2
I Jodium	126,904	-	-	-	-	0,008	?	1	1α	<0,5-3550
La Lanthaan	138,91	3000	-	-	1,5	0,0005	0,01ε	0,1	-	<0,1-105
Li Lithium	6,939	0,8	0,15	-	1,5	0,03	0,1ε	-	1	1-175
Lu Lutetium	174,97	1000	-	-	-	<0,0005	?	0,005	-	<0,005-0,9
Mo Molybdeen	95,94	45	0,2	-	7,5	0,003	0,1ε	0,1	1	<0,1-6,2
Nd Neodymium	144,24	1500	-	-	-	0,002	?	0,3	-	<0,3-99
Ni Nikkel	58,71	6	0,8	-	6	0,005	2/0,1	1	1	<0,3-980
Pb Lood	207,19	15	0,15	-	30/1 ^γ	0,001	0,05p	-	1	<0,5-15
Rb Rubidium	85,47	3	0,08	-	-	0,003	?	0,5	1	<0,5-36
Sb Antimoon	121,75	45	0,4	0,15	90/2 ^γ	0,001	?	0,001	1	<0,001-1,4
Sc Scandium	44,956	30	-	-	0,3	0,02	?	0,001	-	0,001-0,84
Se Seleen	78,96	100	3	0,03	90	0,06	0,1-10ε	0,005	1/0,2 ^β	<0,005-0,12
Sm Samarium	150,35	3000	-	-	-	0,001	?	0,02	-	<0,02-29
Sn Tin	118,69	150	0,5	-	60	0,002	0,1ε	-	1	<30
Sr Strontium	87,62	3	0,06	-	0,075	0,0008	0,02/0,1	10	1	19-12000
Ta Tantaal	180,948	1500	-	-	30	0,0006	0,1ε	0,01	-	<0,01-0,14
Tb Terbium	158,924	900	-	-	-	<0,0005	?	0,02	-	<0,02-2,5
Te Telfuur	127,60	30	1	0,03	75	0,01	?	-	1	<0,2
Th Thorium	232,038	-	-	-	-	<0,0005	?	<0,005	-	<0,005-0,079
Ti Titaan	47,90	75	0,9	-	0,8	0,006	0,1ε	0,1	1	<0,3-7
Tl Thallium	204,37	15	0,3	-	60	0,0005	?	-	1	<2
U Uranium	238,03	15000	-	-	15	<0,0005	?	0,01	-	<0,01-2,7
V Vanadium	50,942	60	0,3	-	3	0,002	0,1ε	0,05	1	0,1-15
W Wolfraam	183,85	1500	-	-	30	0,001	0,1ε	0,01	-	0,01-3,6
Yb Ytterbium	173,04	75	-	-	-	0,001	?	0,02	-	<0,02-5,6
Zn Zink	65,37	1,5	0,3	-	1,5	0,003	0,1ε	3	5 ^δ	<2-830

= Perkin Elmer Scieux (1983) en diverse workshops in 1991; @ = zonder verontreiniging door puntbronnen, volgens Stuyfzand (in druk);
AAS = Atomaire Absorptie Spectrofotometrie; AES = Atomaire Emissie Spectrofotometrie; ICP = Inductief gekoppeld Plasma; MS = Massaspectrometrie.
NAA = Neutron ActiveringsAnalyse na pre-concentratie;
α = ionchromatografische scheiding gevolgd door conductometrische bepaling; β = hydride-systeem; γ = inclusief USN-systeem (= UltraSoon Nebulizer).
δ = AAS-vlam; ε = opgave U.S.A. Environmental Protection Agency; ρ = opgave H. Van Der Wiel (RIVM).

4.5 Storende invloeden specifiek voor grondwater

De meeste grondwateren zijn lastiger te analyseren dan watersoorten die de waterleidinglaboratoria normaliter overspoelden: drinkwater-af-pompstation, drinkwater in het distributienet of gefiltreerd rivierwater. Daarvoor zijn drie hoofdredenen aan te voeren:

- (a) de bijzondere instabiliteit van grondwater wanneer het wordt opgepompt en blootgesteld aan atmosferische omstandigheden;
- (b) de dikwijls nogal hoge concentraties voor diverse hoofdbestanddelen; en
- (c) het voorkomen van sporenelementen in meerdere valenties (redox niveaus).

Instabiliteit

De oorzaken en gevolgen van instabiliteit van grondwater bestaan vooral uit:

- (a) beluchting van anaëroob water, waardoor opgelost tweewaardig ijzer oxydeert en als driewaardig ijzerhydroxyde uitvlokt met inkapseling van diverse sporenelementen (o.a. As, Cr, I, Mo, Se, U en V), en waardoor redox gevoelige sporenelementen als As, Cr, Cu, Hg, I, Sb, Se en V (zie Hoofdstuk 2), ook zelf geoxideerd worden;
- (b) ontwijking van onder hoge druk opgeloste gassen als koolzuur, methaan en stikstof, waarbij het verlies aan koolzuur kan leiden tot de precipitatie van kalk met inkapseling van o.a. Co, F en Sr;
- (c) pH veranderingen als gevolg van a en b, wat kan leiden tot oplossing van gesuspendeerde stof (meestal bij pH daling als gevolg van oxydatie van tweewaardig ijzer) of sorptie aan gesuspendeerde stof en de fles; en
- (d) vervluchtiging van gemethyleerde sporenelementen en van kwik, tijdens het ontwijken van opgelost koolzuur, methaan en stikstof.

Deze oorzaken en gevolgen dienen natuurlijk in eerste instantie bestreden te worden bij bemonstering, mede door monsterconservering. De daarbij te ondernemen acties zijn beschreven in Hoofdstuk 3. Ondanks de voorschriften en acceptatie van die voorschriften door de monsternemer blijkt circa 2-5% der monsters bij aankomst op het laboratorium niet gefiltreerd of niet aangezuurd, en voor nog eens 3% is de aanzuring onvoldoende blijkens zichtbare uitvlokking van ijzerhydroxyden. Filtratie alsnog in het laboratorium, van troebele monsters of monsters met duidelijke neerslagen van andere aard dan veroorzaakt door ijzervlokken, wordt sterk afgeraden; het ondeugdelijke monster kan beter aan de gootsteen toevertrouwd worden dan aan een piekerende wetenschapper.

In geval van onvoldoende aanzuring of geen aanzuring, kan het monster meestal zonder problemen ook in het laboratorium aangezuurd worden. Een monster met ijzernerneerslag dient in een teflonvaatje gevuld met zuur, onder verhoogde druk, in een oven met microwave energie (600 Watt) als verwarmingsbron gedestruueerd te worden.

In geval van aanzuring vooraf (0,7 ml 65% suprapuur HNO₃ voor elke 100 ml monster) blijkt bij controle van het watermonster in het laboratorium de pH meestal tussen 1,5 en 2,5 te liggen. Voor

95% van de metalen blijkt een pH van 1,7 de meest optimale te zijn. Een pH < 1.5 is nadelig voor de levensduur van de grafiet buisjes. Voor de analyse van lood wordt een deelmonster op pH=1 gebracht.

Bijzondere samenstelling

De bijzondere samenstelling van diverse grondwateren kan zich uiten in extreem hoge concentraties voor diverse hoofdbestanddelen, zeker in vergelijking met drinkwater en zoet oppervlaktewater. Het betreft met name: tweewaardig ijzer, ammonium, fosfaat, organisch koolstof, calcium en bicarbonaat onder (sterk) anaërobe omstandigheden; aluminium of calcium bij een hoge mate van zuurbuffering in resp. een kalkarme en kalkrijke omgeving; natrium, kalium en magnesium in zoet grondwater na verdringing van zout door zoet grondwater, of calcium en ijzer in zoet tot licht brak grondwater bij verzilting; chloride, sulfaat, natrium, kalium, calcium en magnesium in brak tot zout grondwater; en nitraat, ammonium, kalium en sulfaat in drijfmest-infiltraat.

De negatieve gevolgen bestaan uit storingen van de bepaling van sporenelementen, door:

- (a) spectrale overlap (verschillende elementen vertonen een piek bij zelfde golflengte, b.v. Al-V en Fe-Cu);
- (b) enkelvoudige output overlap (een zeer hoge piek bij één golflengte maskeert kleine piekjes in aangrenzende golflengtes);
- (c) meervoudige output overlap (er zijn zoveel prominente pieken, dat een soort brede bult zonder afzonderlijke pieken ontstaat); en
- (d) verliezen door ionisatie of gebrek aan atomisatie.

De in Tabel 4.3 gerubriceerde overlap-problemen (interferenties) zijn zeer typisch voor sporenelementen in grondwater, maar doen zich in een andere combinatie of mate, ook in b.v. afvalwater of oceaانwater voor.

Meerdere valenties

De kans op aanwezigheid van meerdere valenties voor afzonderlijke sporenelementen, is in anaëroob grondwater groter dan in drinkwater of oppervlaktewater, vanwege de grote kans op oxydatie door toetreding van atmosferisch zuurstof. Als nu in de monstervoorbewerking niet alle opgeloste species van een redox gevoelig sporenelement via oxydatie of reductie worden omgezet tot één valentie, dan kunnen de verschillend geladen species van één sporenelement tot verschillen in absorptie leiden, meestal leidend tot tekorten in de bedoelde totaal-analyse. Arseen dat driewaardig als arseniet en vijfwaardig als arsenaat voorkomt, is een goed voorbeeld. Zonder hydride techniek, waarbij alle arseen wordt omgezet in AsH_3 , of additie van het reductiemiddel ascorbinezuur waarmee alle arsenaat wordt omgezet in arseniet, worden wellicht vaak te lage concentraties totaal-arsen gemeten, omdat de absorptie door vijfwaardig arseen beduidend lager is dan die door driewaardig arseen.

4.6 Preventieve en curatieve maatregelen t.b.v. AAS

Om de meest voorkomende storingen op de analyse van sporenelementen in grondwater op te heffen of te minimaliseren, is door het Laboratorium voor Anorganische analyse en Materialen (LAM) van KIWA een aantal bestaande analysevoorschriften, waaronder de NEN-voorschriften van Nederlands Normalisatie Instituut, vèrgeand gemodificeerd voor grondwater. Daarbij zijn vooral de storende invloeden van interferenties (overlap), achtergrondruis en meerdere valenties aangepakt. Door gebruik te maken van een voor elk element passende modificatieprocedure zijn de precisie en juistheid voor de analyse van sporenmetalen in grondwater maar weinig minder dan die onder optimale condities met aanzienlijk eenvoudiger watersoorten (Tabel 4.3).

Ter aansluiting bij de uitgangspunten van STERLAB, zijn voorafgaand aan de modificering van voorschriften de volgende criteria vastgelegd:

- (1) de gewijzigde methode levert, in aanwezigheid van storende verontreinigingen in de watermonsters, de gewenste specificiteit, nauwkeurigheid, juistheid en gevoeligheid op. De beperkingen, zoals de bepalingsgrens en de stabiliteit, worden aangegeven;
- (2) de methode is volledig toepasbaar op commercieel beschikbare AAS-apparatuur;
- (3) de gekozen methoden zijn kwalitatief gevalideerd en voldoende getest om routinematig te worden toegepast. Procedures voor kwaliteitsbewaking zijn zonodig aangepast;
- (4) de methoden zijn voldoende snel toepasbaar voor een groot aantal watermonsters; en
- (5) de ijklijnmethode levert vergelijkbare resultaten op met de standaard-additiemethode (<15% verschil).

De modificatieprocedure

De procedure, waarmee bestaande AAS-analysevoorschriften zijn uitgebreid of aangepast, bestaat uit de toepassing van de zogenaamde STPF-techniek (Stabilized Temperature Platform Furnace) met als doel monsters te stabiliseren en effecten van achtergrondruis weg te nemen. Zij bestaat uit:

- het gebruik van gepyrolyseerde buisjes (I-vov platforms);
- hoge opwarmnelheden ter preventie van verliezen;
- een element-specifieke matrix-modificatie door toevoeging van chemicaliën;
- de dosering van reductiemiddelen om een element met meerdere valenties één valentie te laten aannemen;
- de toevoeging van Triton X 100 (1%) voor analyse van elementen met palladiumnitraat als matrix-modifier, om de slangetjes schoon te houden, waardoor naijleffecten worden vermeden;
- sodificatie van de monsters, d.w.z. homogenisatie van slibhoudend water door ultrasone trillingen tijdens het injecteren in de oven; en
- een element-specifieke correctie van achtergrondinvloeden met behulp van Deuterium (een extra lamp) of Zeeman (een magnetisch veld).

Tabel 4.3 Element-specifiek recept van aanpassingen van erkende analysemethoden voor analyse van sporenelementen in grondwater met behulp van AAS-oven, zoals toegepast in het Laboratorium voor Anorganische analyse en Materialen (LAM) van KIWA, met STERLAB-erkenning.

SPORENELEMENT		Analyse-methode	karakter-istiek	Mogelijke storingen	Opheffing storingen		Bepalings-grens; µg/l	Precisie %
Symb	Naam				Matrix modifier(s)	Overige modificatie		
Ag	Zilver	LAM-KIWA	AAS-oven	div interf	Amm H fosfaat	D, Z	1	5-10
Al	Aluminium	LAM-KIWA	AAS-oven	Ca-interf	EDTA/NH ₄ OH	R, D, Z	1	5-10
As	Arseen	NEN-6432 NEN-6457	AAS-MHS AAS-oven	zuur/zout	La(NO ₃) ₃ ² MHS/jodide	D	0,2	20
				Cd/Fe	Ni(NO ₃) ₂	D	1	15-20
				As(III)/(V)	Ni/Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, D, Z	1	15-20
B	Boor	LAM-KIWA	AAS-oven	PO ₄ ⁴ boraat was- middel labjas	Ni/Pd(NO ₃) ₃ ² Ca/Mg	R, T, D, Z D, Z	1 50	15-20 15-20
				div interf	La/Mg(NO ₃) ₃ ²	D	5	5-10
Ba	Barium	NEN-6436	AAS-oven	div interf	La(NO ₃) ₃ ²	D, Z	0,05	5-10
Be	Beryllium	NEN-6435	AAS-oven	Al, Ca	La(NO ₃) ₃ ²	-	10	5-10
Br	Bromide	EPA-300	Potentio	Cl	-	-	0,1	5-10
Cd	Cadmium	NEN-6458	AAS-oven	Sb/Zn interf org/Cl	Pd/Mg(NO ₃) ₃ ² Amm Suff	R, T, D, Z D, Z	0,1 0,1	5-10 5-10
Co	Cobalt	NEN-6468	AAS-oven	vervlucht met Cl, P, S	Mg(NO ₃) ₃ ²	D, Z	1	5-10
Cr	Chroom	NEN-6444	AAS-oven	desorptie	Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, D, Z	0,5	5-10
				Cr (3+)/(6+)	Mg(NO ₃) ₃ ²	D, Z	0,5	5-15
Cu	Koper	NEN-6454	AAS-oven	Cl, Cu ₂ O, Fe	Pd(NO ₃) ₃ ²	D, T	1	5-10
F	Fluoride	EPA-300	Potentio	Cl	-	-	10	5-10
Hg	Kwik	NEN-6449	AAS-MHS	Cu, Fe, Ni	MHS/jodide	D	0,2-1	10-15
I	Jodium	LAM-KIWA	Potentio	-	-	-	1-10	5-10
Li	Lithium	LAM-KIWA	AAS-oven	K	Mg(NO ₃) ₃ ²	D	1	5-10
Mo	Molybdeen	LAM-KIWA	AAS-oven	Fe, Ti, V Cl, SO ₄ ⁴ Cr	Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, D, Z	1	5-10
Ni	Nikkel	NEN-6430	AAS-oven	Cr	Mg(NO ₃) ₃ ² Pd(NO ₃) ₃ ²	D, Z R, T, D, Z	1 1	5-10 5-10
				Cl	Amm H fosf.	D, Z	1	5-10
Pb	Lood	NEN-6429	AAS-oven	Cl	Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, D, Z	0,1	5-10
Rb	Rubidium	LAM-KIWA	AAS-oven	div interf.	MHS/jodide	R, D	1	10-15
Sb	Antimoon	NVN-6433	AAS-MHS AAS-oven	zuur/zout	Ni(NO ₃) ₂	D	1	5-10
				Cd, Fe	Ni/Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, D, Z	1	5-10
				zuur/zout	MHS/jodide	D	0,2	10-20
Se	Seleen	NEN-6434	AAS-MHS	Se (2+, 4+, 5+)	Ni/Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, Z	1	10-15
				Fe, Co (196nm)	Cu/Mg(NO ₃) ₃ ²	D, Z	1	10-15
				SO ₄ ⁴	Ni(NO ₃) ₂	R, Z	1	10-15
Sn	Tin	LAM-KIWA	AAS-oven	div interf.#	NH ₄ OH Pd(NO ₃) ₃ ²	D, Z R, T, D, Z	1 1	10-20 5-10
				PO ₄ ⁴ , Al, Si, Ti	LaCl ₃ ²	VIS	100	10-15
Sr	Strontium	LAM-KIWA	AAS-vlam	Te ₂ O/PO ₄ ⁴	Ni(NO ₃) ₃ ²	D	1	5-10
Te	Telluur	LAM-KIWA	AAS-oven	Ni, Co, Ca	Pd(NO ₃) ₃ ²	R, T, D, Z	1	5-10
Ti	Titaan	LAM-KIWA	AAS-oven	div interf. carbidevormer	Pd(NO ₃) ₃ ²	D, T, Z	1	5-10
Tl	Thallium	LAM-KIWA	AAS-oven	Cl	H ₂ SO ₄ ⁴	D, Z	1	5-10
V	Vanadium	NEN-6463	AAS-oven	div interf. carbidevormer	Mg(NO ₃) ₃ ²	D, Z	1	5-10
Zn	Zink	NEN-6443	AAS-vlam	-	-	D	5	5-10

D = Deuterium achtergrond-correctie; R = additie reductor; T = additie Triton; VIS = zichtbaar licht (extra lamp); Z = Zeeman achtergrondcorrectie; MHS = Metaal Hydride System; # = SnO₂, chlorides van Al, Cd, Fe, Na, Pb en Zn.

De invloed van de verschillende valenties wordt geminimaliseerd door toevoeging van reagentia, waardoor bijvoorbeeld aanwezig arseen(V) gereduceerd wordt met ascorbinezuur tot arseen (III) tijdens de verassingsstap (1300°C). De aanwezigheid van een oplossing van nikkel- en palladium-nitrat zorgt er voor dat bijvoorbeeld arseen in het verassingsresidu gebonden blijft, voordat atomisatie (2500°C) plaatsvindt. De verassingstemperatuur is veelal 200°C à 300°C hoger dan normaal, waardoor storende componenten bij de temperatuur effectiever worden verwijderd.

Het voor elk sporenelement specifieke recept van matrixmodifier(s), reductiemiddel, Triton-additie en achtergrondcorrectie is weergegeven in Tabel 4.3. Als resultaat van deze modificaties zien wij de volgende verbeteringen:

- (a) scherpere pieken bij de meting van de concentratie aan metalen in de grondwatermonsters (verbetering bepalingsgrens);
- (b) een beter lineair gedrag, met correlatiecoëfficiënten bij vijf calibratiepunten $> 0,999$; en
- (c) geen spectrale overlap tijdens atomisatie vanwege een hogere verassingstemperatuur en het ontbreken van verliezen bij verassing van het sporenelement door binding van het metaal aan de specifieke modifier (b.v. palladiumnitraat).

4.7 Algemene kwaliteitsborging

Ter zekerstelling van de kwaliteit is een aantal procedurele maatregelen nodig met een eerste, tweede en derde lijnscontrole, waarbij de uitkomsten schriftelijk worden vastgelegd.

De eerste lijnscontrole omvat naast optimalisatie en evaluatie van genormaliseerde bepalingsmethoden, het gebruik van referentiematerialen met gecertificeerde waarden, verse bereiding van standaarden met kruiselingscontrole aan de hand van standaarden van een andere leverancier, water en chemicaliën van supra of ultra pure kwaliteit, Shewart controlekaarten voor elk element, vastlegging van instelcondities van de apparatuur, en vergelijking van de bepalingsgrens voor elk element met de opgave in de betreffende NEN-voorschriften.

De tweede lijnscontrole bestaat uit contra-expertise via een andere analysetechniek, en de derde lijnscontrole wordt gevormd door deelname aan interlaboratorium-onderzoek.

4.8 Conclusies en aanbevelingen

Voor de analyse van sporenelementen in grondwater staan diverse analysetechnieken ter beschikking, waarvan met name AAS-oven, ICP-AES, ICP-MS en NAA grote voordelen bieden. Belangrijke aspecten bij de keuze zijn natuurlijk de kosten, bepalingsgrenzen voor de te analyseren elementen en het noodzakelijke monstervolume (bij minifilters dikwijls beperkend in verband met langzame toestroming). ICP-MS biedt vooral voor elementen met atoomgewicht groter dan 80 dienaangaande de beste perspectieven, maar is meestal nog niet aanwezig in de nabijheid van de onderzoeker of nog onvoldoende scherp afgesteld c.q. geoptimaliseerd voor lage niveaus sporenelementen.

Grondwater behoeft niet alleen bij bemonstering en conservering een speciale behandeling, maar ook daarna bij analyse met de populaire AAS-oven. De huidige genormaliseerde voorschriften voldoen daarbij echter dikwijls niet. Daarom is hier voor vele met AAS-oven analyseerbare sporenelementen een specifiek recept uitgeschreven, waarmee tal van problemen geminimaliseerd wordt.

4.9 Literatuur

- BRINKMAN, U.A.Th. 1985. Chromatografie, de kunst van het scheiden. *Natuur & Techniek* 53, 748-763.
- DAS, H.A. 1987. Activeringsanalyse, meten na verval. *Natuur & Techniek* 55, 34-45.
- DE GALAN, L. & J.P.J. VAN DALEN 1985. Atoom spectrometrie, het vinden van de speld in de hooiberg. *Natuur & Techniek* 53, 378-393.
- ENVIRONMENTAL ANALYSIS VG ELEMENTAL. FEB. 1987. Applications of ICP-MS in the Water Industry.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 1989. Water quality calibration and evaluation of analytical procedures and estimation of performance characteristics; Part 4: the limit of detection and the limit of determination of an analytical basis method". Draft proposal ISO/DP 8466/4, Berlin (ISO).
- JØRGENSEN, S.E. & M.J. GROMIEC 1989. Mathematical submodels in water quality systems, 65-79. Elsevier, Amsterdam.
- KRAMER, J.R. & H.E. ALLEN 1988. Metal speciation, Theory, Analysis and Application. Lewis publishers Inc., Michigan 48118, 155-172.
- LBS, 1988. Leidraad Bodemsanering. Afl. 4, Ministerie van VROM.
- MIDGLEY, D. & K. TORRANCE 1978. Potentiometric water analysis. John Wiley & Sons, New York, 105-129.
- PERKIN ELMER SCIEX, 1988. A guide to the Perkin Elmer Sciex Elan 5000 inductively coupled plasma - mass spectrometer. Perkin Elmer Corp. Norwalk USA, 25 pp.
- PINTA, M. 1982. Modern methods for trace element analysis. Ann Arbor Science, Kent England, 207-402.
- PRICE, W.J. 1983. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. John Wiley & Sons, New York, 383 pp.
- SLAVIN, W. & D.C. MANNING, 1984. Anal. chem. reviews since 1979 until 1989. Perkin Elmer Corp. Norwalk USA, 153 pp.
- STUYFZAND, P.J. in druk. Sporenelementen in grondwater in Nederland. H₂O in druk.
- VAN DER JAGT, H. 1991. Toepassingen van AAS voor de analyse van spoorelementen in grondwater. KNCV-Seminar, TU Delft, 26 juni 1991.
- VAN DER LINDEN, W.E. 1986. Meten met spanning: elektrochemische analyse. *Natuur & Techniek* 54, 276-287.
- VAN DER SLOOT, H.A. 1976. Neutron activation analysis of trace elements in watersamples after preconcentration on activated carbon. ECN-report ECN-1, Petten, 215 pp.
- VAN ROOIJ, M.A.F.P. 1989. Kwaliteitsbeheersing van routinematig uitgevoerde chemische bepalingen, SWI 89.129.
- VÖLLKOPF & PAUL, 1991. Perkin Elmer ICP-MS Seminar, Utrecht 29 aug. 1991.

5 Sporenelementen in het onttrokken grondwater

A.J. Vogelaar, KIWA NV

Samenvatting

Van ongeveer 80% van de circa 240 puttenvelden zijn gegevens over 1989 met betrekking tot het voorkomen van sporenelementen in het onttrokken grondwater geëvalueerd. Per sporenelement is een cumulatieve frequentieverdeling weergegeven en zijn analyseresultaten getoetst aan de Maximaal Toelaatbare Concentratie (MTC) vermeld in het Waterleidingbesluit (1984).

Bij een onderverdeling van de puttenvelden naar ouderdom en herkomst van het ruwwater blijkt dat in alle onderscheiden groepen van winningstypen één of meerdere overschrijdingen van 10% van de MTC voorkomen. Relatief hoge aluminiumconcentraties komen met name voor bij ondiepe, kwetsbare winplaatsen.

Onderzocht is het verband tussen de concentraties van sporenelementen in het onttrokken grondwater met de pH en het landgebruik. Bij vijf sporenelementen is een negatieve correlatie met de pH aantoonbaar. Een verband met het landgebruik is niet aangetoond. Dit hangt samen met menging, diverse elkaar tegenwerkende of overlappende factoren en met vertragingseffecten.

Door corrosie en slijtage van de roodkoperen filterbuiswanden kunnen aanzienlijke hoeveelheden koper in het ruwwater terecht komen. Onderzocht is of het gebruik van roodkoper in pompputfilters verband houdt met concentraties koper in het onttrokken grondwater.

5.1 Achtergronden en doel van de inventarisatie

De samenstelling van het afgeleverde drinkwater (reinwater) door waterleidingbedrijven dient krachtens het Waterleidingbesluit (1984) regelmatig onderzocht te worden. Onttrokken grondwater (ruwwater) kent deze meetplicht niet (zie ook hoofdstuk 1). Toch zijn er voor 80% van de circa 240 puttenvelden gegevens met betrekking tot het voorkomen van sporenelementen in het in 1989 onttrokken grondwater.

Enkele van deze sporenelementen, zoals aluminium, nikkel, zink en fluoride bleken volgens het statistisch overzicht van de door waterleidingbedrijven geproduceerde drinkwater in 1986 (VEWIN, 1989) in relatief hoge concentraties in ruw water aanwezig te zijn (van Beek & Reijnen, 1990). Die inventarisatie had betrekking op ongeveer de helft van het totaal aantal puttenvelden. Om een beter beeld te krijgen was een meer gedetailleerde inventarisatie nodig.

Doel van voorliggende inventarisatie is het geven van:

- een beeld van de concentratieniveaus in het door waterleidingbedrijven onttrokken grondwater in Nederland;
- een beschrijving van de rol van omgevingsfactoren en belasting;
- een schatting van mogelijke concentratietoenames.

5.2 Verzameling van gegevens

Drinkwaterbedrijven die grondwater onttrekken hebben gegevens verzameld over 1989 met betrekking tot de samenstelling van het ruwwater. Deze gegevens zijn opgevraagd bij de waterleidingbedrijven en -laboratoria over:

- de samenstelling van het gezamenlijk ruwwater;
- de hoogst gemeten concentraties aan sporenelementen per puttenveld, afzonderlijke pompput of ruwwaterstreng.

Indien geen analyseresultaten van het gezamenlijk ruwwater beschikbaar waren, maar wel concentraties in afzonderlijke pompputten of ruwwatergroepen is met deze waarden een gemiddelde watersamenstelling per puttenveld berekend. Bij onvoldoende meetgegevens over 1989, zijn meetresultaten met betrekking tot de periode 1986-1990 gebruikt.

De inventarisatie betrof 18 sporenelementen en één verbinding die in het Waterleidingbesluit (1984) worden genoemd: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn en CN-totaal. Daarnaast zijn ook andere gegevens verzameld (hoofdbestanddelen en diverse winplaatskarakteristieken) daar deze de gemeten concentraties beïnvloeden en verklaren. De resultaten worden in de volgende paragrafen beschreven en geïnterpreteerd.

De inventarisatie van de watersamenstelling van het onttrokken grondwater over 1989 dekt ongeveer 80% van de aanwezige 240 winplaatsen. De ontbrekende 20% bestaat uit relatief veel duinwaterwinningen (zie Hoofdstuk 9) en winningen van gemeentelijke waterleidingbedrijven.

Ten behoeve van de interpretatie zijn "eenheden" die een eigen kwaliteit grondwater onttrekken als een apart puttenveld beschouwd. Dit kunnen dus ook groepen van putten binnen één winplaats zijn die op enige onderlinge afstand zijn gelegen of groepen van putten op één locatie die uit verschillende watervoerende pakketten onttrekken.

5.3 Presentatie meetresultaten

De analyseresultaten worden als volgt gepresenteerd:

- a. cumulatieve frequentieverdeling per component;
- b. als a. maar ten opzichte van de Maximaal Toelaatbare Concentratie (MTC) vermeld in het Waterleidingbesluit (1984);
- c. minimum en maximum concentraties van Be, Co en V.

Toetsing van de analyseresultaten aan referentiewaarden en de ABC-waarden uit de Leidraad Bodemsanering is overwogen maar niet uitgevoerd. Deze referentiewaarden voor grondwater zijn voor de waterleidingbedrijven minder relevant dan de MTC.

5.3.1 Cumulatieve frequentiediagrammen

De gemiddelde concentraties van de sporenelementen in het gezamenlijk onttrokken water zijn in figuur 5.1 in cumulatieve frequentiediagrammen weergegeven. Per parameter zijn de waarnemingen per puttenveld oplopend uitgezet tegen een percentielwaarde. De bewerkingen in de hierna volgende subparagrafen zijn grotendeels gebaseerd op deze frequentie-diagrammen.

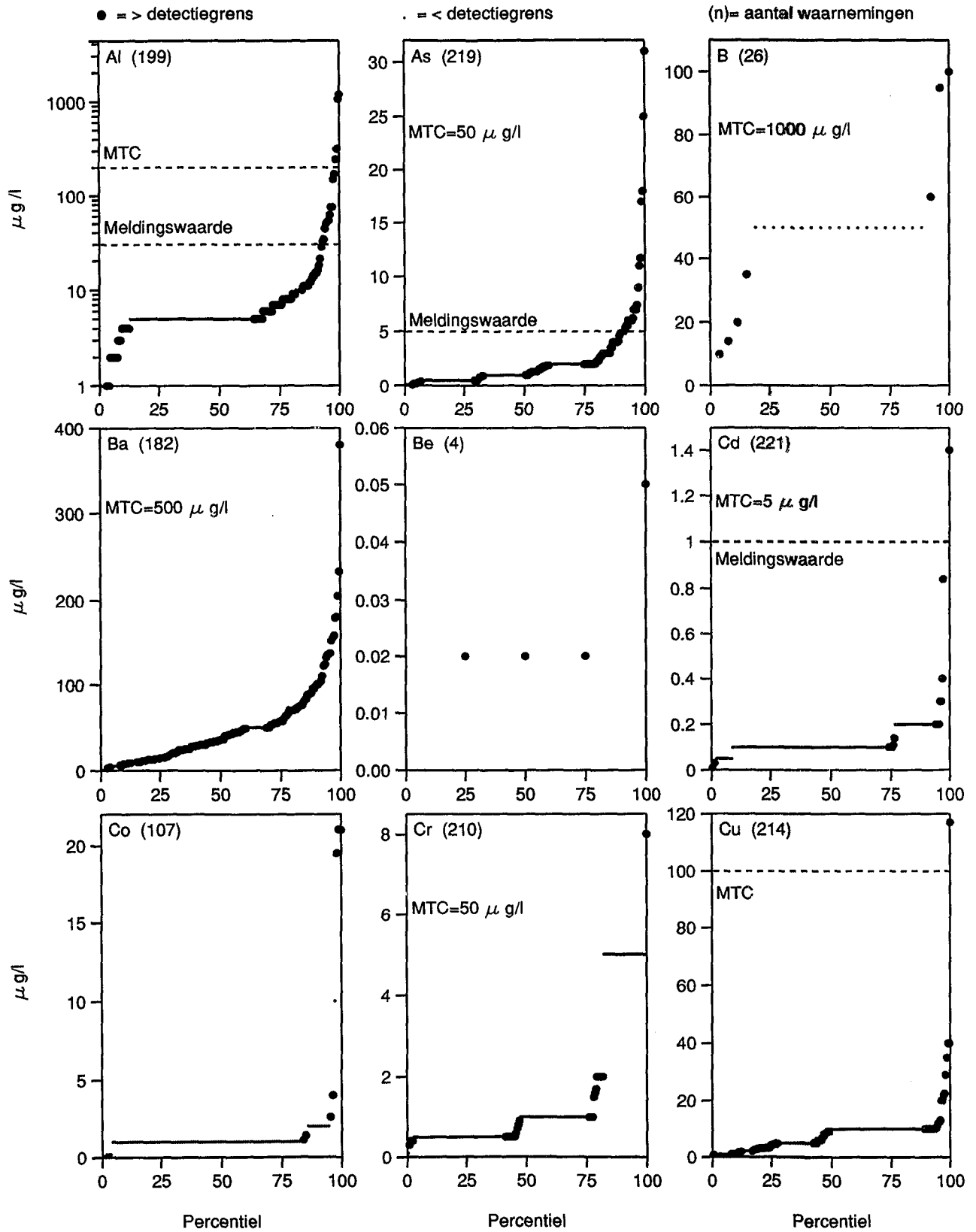
In de diagrammen is onderscheid gemaakt tussen concentraties groter en kleiner dan de detectiegrens. Dunne horizontale lijnsegmenten of de afzonderlijke kleine ronde symbolen in figuur 5.1 betreffen waarnemingen kleiner dan de detectiegrens; de waarde van de detectiegrens is uitgezet tegen de percentielwaarde. De verschillende plateaus in figuur 5.1 hangen samen met het feit dat voor een aantal parameters verschillende detectiegrenzen per laboratorium zijn gehanteerd. Verschillen in analysemethode en de matrix van het onttrokken grondwater verklaren deze verschillende detectiegrenzen.

Voor zilver is geen diagram weergegeven omdat op geen van de puttenvelden een analyseresultaat van het ruwwater beschikbaar was.

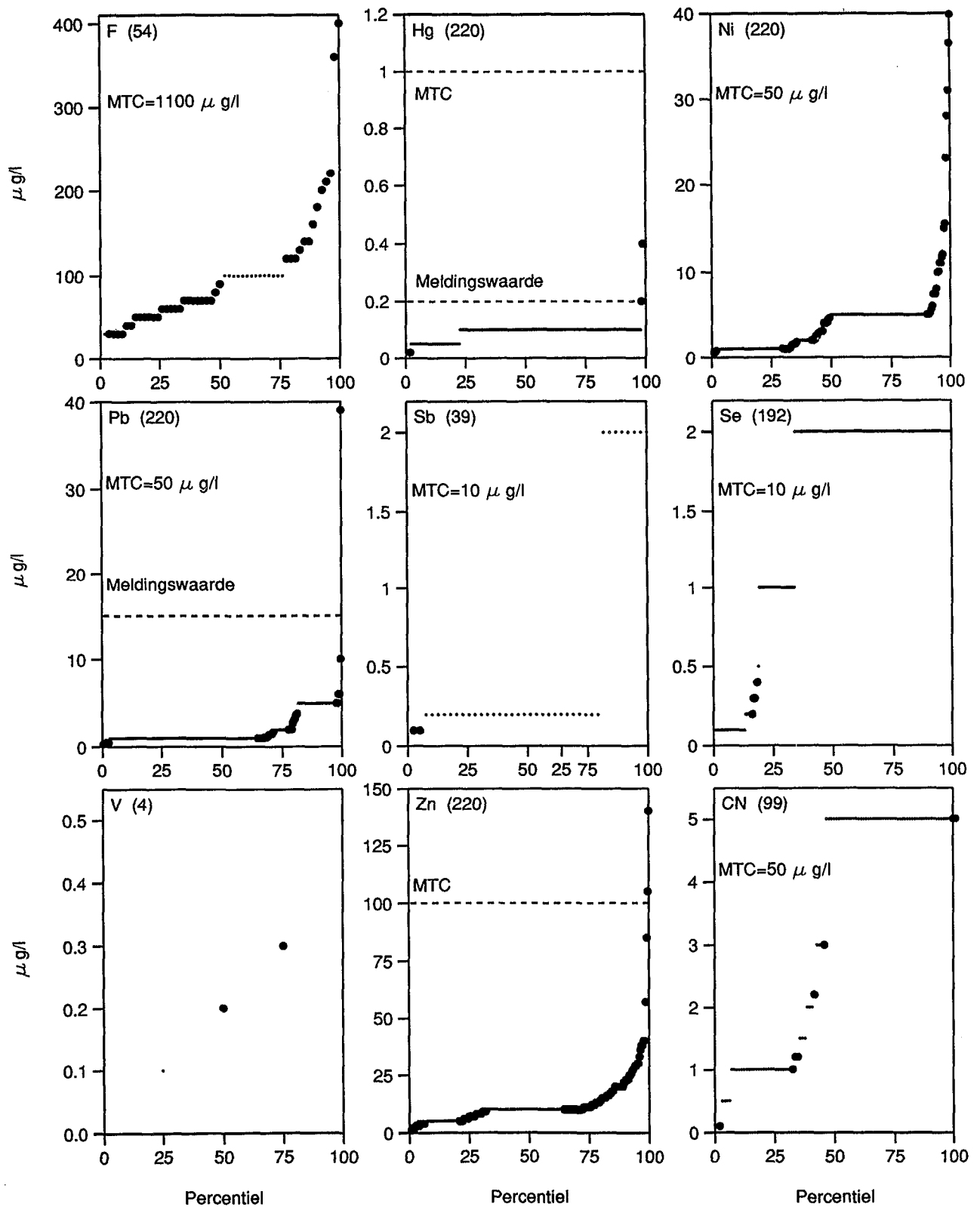
5.3.2 Toetsing aan het Waterleidingbesluit

Er zouden 7 overschrijdingen optreden van de MTC en 37 van de Meldingswaarde (zie hoofdstuk 1) als er geen zuivering of menging met ander water zou plaatsvinden (Tabel 5.1). Op een aantal winplaatsen treden meerdere overschrijdingen op. Het aantal winplaatsen met één of meer overschrijdingen van de MTC in ruwwater bedraagt 5 (3% van de beschouwde winningen). Voor de meldingswaarde bedraagt dit aantal 34 (18%).

Om de analyseresultaten compact te presenteren en tevens verder te relateren aan de drinkwaternormen, zijn voor 15 parameters willekeurig gekozen concentratie-intervallen opgesteld met grenzen bij respectievelijk $\frac{1}{10}$ MTC en $\frac{1}{2}$ MTC. In tabel 5.2 is voor iedere parameter aangegeven op hoeveel puttenvelden de concentratie in de drie onderscheiden concentratie-intervallen voorkomt.



Figuur 5.1 a Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in gezamenlijk ruwwater per puttenveld in 1989



Figuur 5.1 b Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in gezamenlijk ruwwater per puttenveld in 1989

Tabel 5.1 Overschrijdingen van de MTC (Maximaal Toelaatbare Concentratie) en meldingswaarde, door sporenelementen in het gezamenlijk ruwwater.

sporenelement		aantal puttenvelden met overschrijding van	
symbool	naam	MTC	meldingswaarde
Al	aluminium	4	15
As	arseen	0	19
Cd	cadmium	0	1
Cu	koper	1	-
Hg	kwik	0	1
Pb	lood	0	1
Zn	zink	2	-

- = geen meldingswaarde volgens Waterleidingbesluit (1984)

Uit tabel 5.2 blijkt dat op 2 tot 6 puttenvelden de waarde $\frac{1}{2}$ MTC overschreden wordt door Al, As, Ni en Zn. Ba, Cu en Pb overschrijden de $\frac{1}{2}$ MTC-waarde één keer. Dezelfde sporenelementen en fluoride overschrijden de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde in het ruwwater op meer dan 10 puttenvelden. Lood overschrijdt op 4 puttenvelden de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde. Cd, Cr, Hg en CN overschrijden de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde sporadisch (1 à 2x); terwijl voor Sb, B en Se geen overschrijding gesignaleerd wordt. Vermeld zij echter dat voor Sb, B, F, Se en CN relatief weinig waarnemingen beschikbaar zijn. De resultaten zijn via gestapelde diagrammen in figuur 5.2 samengevat.

In tabel 5.2 is voor iedere parameter tevens aangegeven op hoeveel puttenvelden de hoogst gemeten concentratie in afzonderlijke pompputten of ruwwatergroepen in de drie onderscheiden concentratie-intervallen voorkomt.

De watersamenstelling van afzonderlijke pompputten varieert binnen een puttenveld veelal sterk. Grote afwijkingen kunnen een voorbode zijn voor verandering van het gemengde ruwwater van het gehele puttenveld.

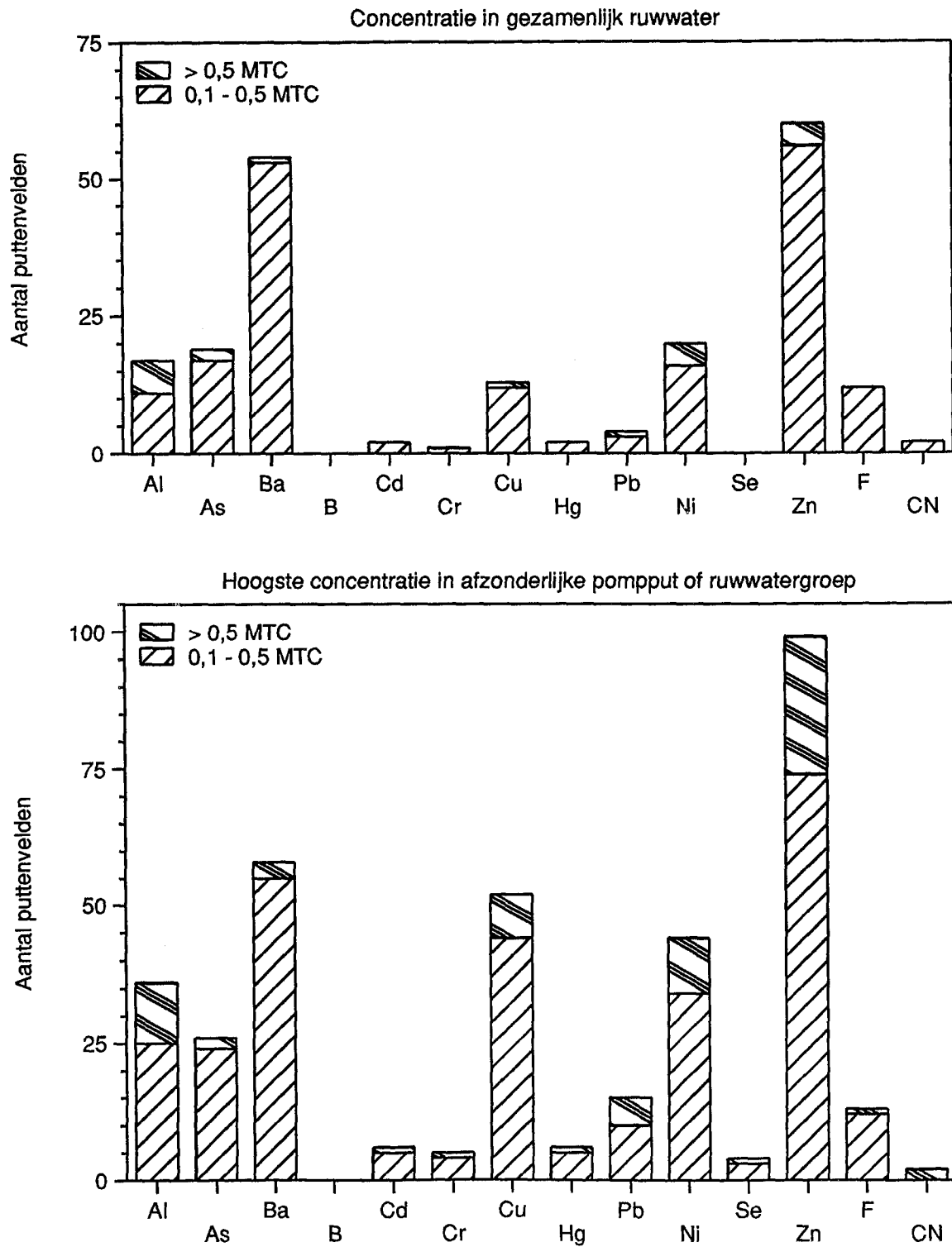
Uit tabel 5.2 blijkt dat, ondanks een geringer aantal puttenvelden met waarnemingen aan afzonderlijke pompputten of ruwwatergroepen, het aantal overschrijdingen van $\frac{1}{10}$ MTC- en $\frac{1}{2}$ MTC-waarde voor de meeste parameters aanzienlijk groter is. Deze toename is het grootst voor Al, Cu, Ni, Pb en Zn (Figuur 5.2).

In een aantal gevallen overschrijdt de concentratie in de afzonderlijke pompputten de MTC. In het algemeen hoeft dit geen probleem te zijn voor de kwaliteit van het af te leveren drinkwater. Door de zuivering hierop aan te passen of bij het inschakelen van de pompputten hiermee rekening te houden, zullen de concentraties in het afgeleverde drinkwater beneden de MTC blijven.

Tabel 5.2 Verdeling van het aantal puttenvelden over de gekozen concentratie-intervallen voor parameters waarvoor een MTC geldt.

sporenelement symbool/ naam		MTC $\mu\text{g/l}$	aantal puttenvelden ¹ met concentratie ten opzichte van aangegeven fractie van MTC							
			gezamenlijk ruwwater				hoogste in afzonderlijke pompput of ruwwatergroep			
			$\leq \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{2}$	totaal	$\leq \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{2}$	totaal
			$\leq \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{2}$		$\leq \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{10}$	$> \frac{\text{MTC}}{2}$	
Al	aluminium	200	182	11	6	199	115	25	11	151
As	arseen	50	200	17	2	219	140	24	2	166
B	borium	1000	26	0	0	26	3	0	0	3
Ba	barium	500	128	53	1	182	79	55	3	137
Cd	cadmium	5	214	2	0	216	161	5	1	167
Cr	chroom	50	209	1	0	210	149	4	1	154
Cu	koper	100	201	12	1	214	104	44	8	156
F	fluoride	1100	42	12	0	54	11	12	1	24
Hg	kwik	1	215	2	0	217	155	5	1	161
Ni	nikkel	50	200	16	4	220	125	34	10	169
Pb	lood	50	216	3	1	220	149	10	5	164
Sb	antimoon	10	31	0	0	31	24	0	0	24
Se	seleen	10	65	0	0	65	40	3	1	44
Zn	zink	100	159	56	4	219	62	74	25	161
CN	cyanide	50	97	2	0	99	44	0	2	46

¹ Puttenvelden met concentraties kleiner dan de detectiegrens, waarbij deze detectiegrens groter is dan 10% van de MTC, zijn niet opgenomen in dit overzicht.



Figuur 5.2 Aantal puttenvelden waar de concentratie overeenkomstig met respectievelijk de $\frac{1}{10}$ MTC- en $\frac{1}{2}$ MTC-waarde wordt overschreden in het gezamenlijk ruwwater (boven) en afzonderlijke pompputten of ruwwatergroepen (onder).

5.3.3 Resultaten voor Be, Co en V, waarvoor geen MTC geldt

Voor drie parameters geldt krachtens het Waterleidingbesluit (1984) noch een MTC-waarde, noch een algemene meetplicht. In uitzonderlijke gevallen dient het waterleidingbedrijf een meetschema voor onderzoek op te stellen.

In tabel 5.3 zijn de meetresultaten samengevat. Er is hierbij onderscheid gemaakt tussen metingen lager dan de detectiegrens en de overige gemeten concentraties. Co is bij drie puttenvelden in het gezamenlijk ruwwater in concentraties van ongeveer 20 µg/l aangetroffen; de overige concentraties in gezamenlijk ruwwater variëren tussen 1 en 5 µg/l. Voor Be en V is het verschil tussen minimum en maximum van gemeten concentraties relatief klein; het aantal waarnemingen is echter gering.

Tabel 5.3 Concentraties en totaal aantal waarnemingen in gezamenlijk ruwwater van de parameters Be, Co en V.

parameter		concentraties in gezamenlijk ruwwater (µg/l)				totaal aantal waarnemingen
		detectiegrens		gemeten waarden		
		min	max	min	max	
Be	beryllium	–	–	0,02	0,05	31
Co	kobalt	0,1	1,0	1,1	21,0	107
V	vanadium	0,1	0,4	0,2	0,3	4

5.4 Interpretatie

Achtereenvolgens komen aan de orde:

- relaties met verschillende winningstypen;
- de relatie met pH en landgebruik;
- de relatie van koper met het gebruik van roodkoperen pompputfilterbuizen.

5.4.1 Opsplitsing naar winningstypen

De ouderdom en herkomst van het onttrokken grondwater kan sterk variëren, zowel binnen een onderscheiden puttenveld als tussen puttenvelden onderling. Aangezien effecten op de watersamenstelling mede door de ouderdom en herkomst bepaald worden, is het zinvol een onderverdeling van

puttenvelden aan te brengen. De hierna aangehouden indeling volgens tabel 5.4 is analoog aan die door Van Beek, *et al.* (1990). Het winningstype wordt bepaald door combinatie van het watervoe-rend pakket (WVP) waaruit onttrokken wordt en de weerstand van de afdekkende laag (c.q. SDP) of de herkomst van het grondwater. Bij de indeling naar hydrologische situatie is onderscheid gemaakt tussen puttenvelden die grondwater onttrekken aan het bovenste WVP (type A) en puttenvelden die grondwater onttrekken aan diepere pakketten (type B). Figuur 5.3 licht deze indeling verder toe.

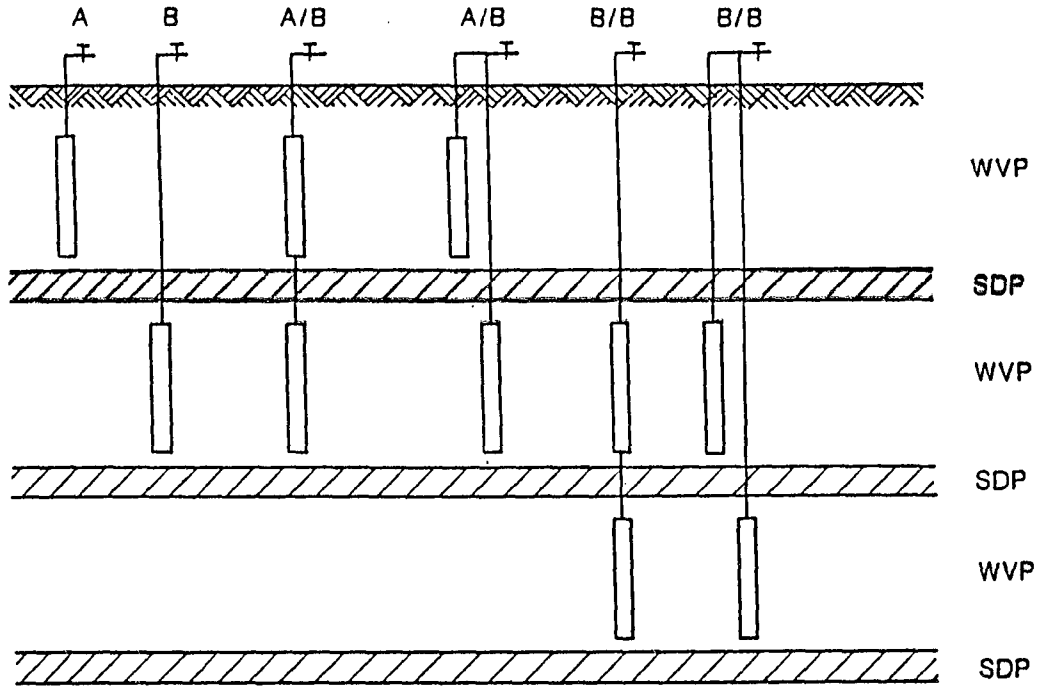
Tabel 5.4 *Indeling van puttenvelden (winningstypen) op basis van geohydrologische situatie en herkomst.*

winning	weerstand c van afdekkende laag en/of SDP (dagen)			
	0-250	250-2.500	2.500-10.000	>10.000
uit bovenste WVP	A1	A2	A3	A4
uit dieper WVP	B1	B2	B3	B4
met oevergrondwater	C	}	niet verder onderverdeeld	
met duininfiltratie	D			
in vast gesteente	K			

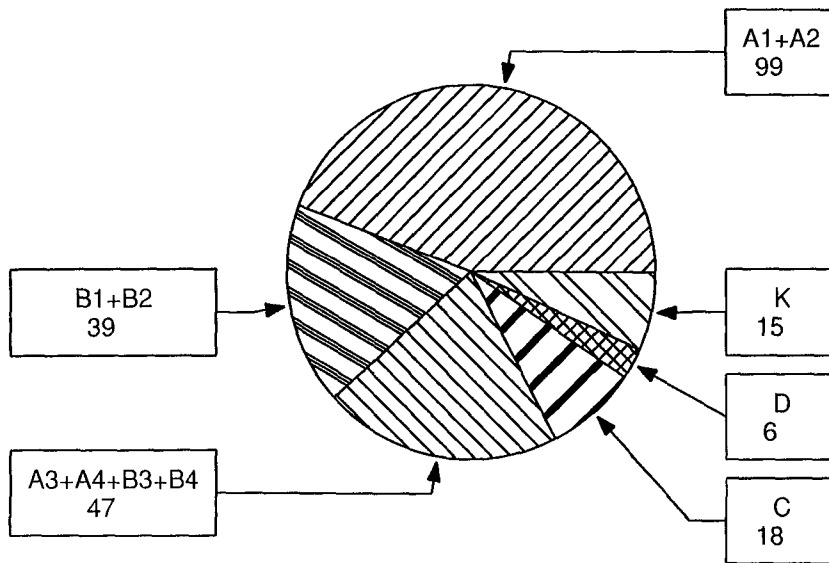
Bij een aantal puttenvelden wordt uit meerdere WVP's onttrokken maar is door het ontbreken van meetgegevens voor afzonderlijke pakketten één puttenveld onderscheiden. Dergelijke puttenvelden zijn ingedeeld bij het type met de geringste verblijftijd. Een puttenveld A1/B4 wordt dan bijvoorbeeld ingedeeld bij winningstype A1.

Tabel 5.5 geeft een overzicht van het aantal puttenvelden met overschrijding van $\frac{1}{10}$ MTC voor gezamenlijk grondwater opgesplitst naar winningstype. Het overzicht is beperkt tot Al, As, Ba, Cu, Ni en Zn waarvan de concentraties relatief vaak de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde overschrijden.

Het totale aantal waarnemingen per parameter varieert van 182 tot 220, het aantal puttenvelden per onderscheiden winningstype van 1 tot 82. De verdeling van het aantal puttenvelden over de onderscheiden winningstypen is samengevat in figuur 5.4. Hierbij is een aantal winningstypen gegroepeerd.



Figuur 5.3 Indeling van puttenvelden op basis van geohydrologische situatie naar Van Beek, et al. (1990)
 WVP= watervoerend pakket, SDP= slecht doorlatend pakket, A= winning uit bovenste WVP en B= winning uit dieper WVP



Figuur 5.4 Aantal puttenvelden per onderscheiden groepen van winningstypen.

Tabel 5.5 Aantal puttenvelden (absoluut en procentueel) met onderverdeling naar winningstypen waar overschrijding van de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde plaatsvond in 1989 in gezamenlijk ruwwater door sporenelementen.

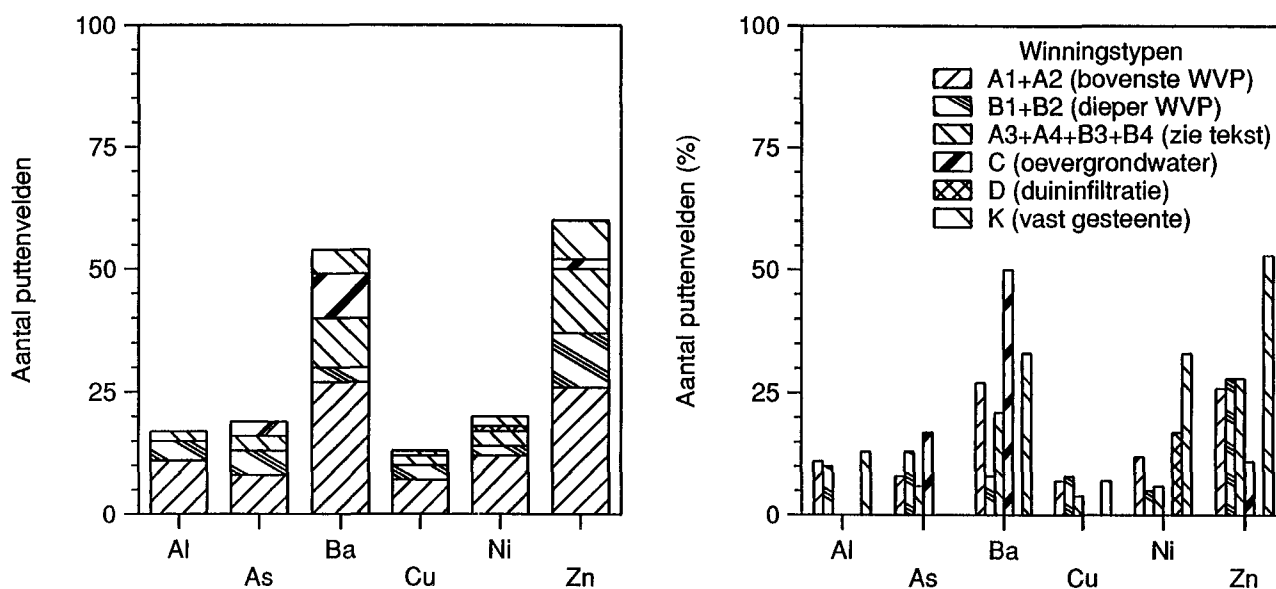
winnings- typen	n ¹ =	Al 199	As 219	Ba 182	Cu 214	Ni 220	Zn 219
A1	82	9 (11%)	7 (9%)	25 (30%)	7 (9%)	11 (13%)	20 (24%)
A2	17	2 (12)	1 (6)	2 (12)	0 (0)	1 (6)	6 (35)
A3	4	0 (0)	0 (0)	1 (25)	1 (25)	1 (25)	0 (0)
A4	1	0 (0)	0 (0)	1 (100)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
B1	15	2 (13)	4 (27)	1 (7)	0 (0)	2 (13)	5 (38)
B2	24	2 (8)	1 (4)	2 (8)	3 (13)	0 (0)	6 (25)
B3	29	0 (0)	2 (7)	5 (17)	1 (3)	2 (6)	10 (34)
B4	13	0 (0)	1 (8)	3 (23)	0 (0)	0 (0)	3 (23)
C	18	0 (0)	3 (17)	9 (50)	0 (0)	0 (0)	2 (11)
D	6	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1 (0)	0 (0)
K	15	2 (13)	0 (0)	5 (33)	1 (7)	2 (13)	8 (53)
totaal	224	17	19	54	13	20	60

¹ n = aantal waarnemingen per parameter of aantal puttenvelden per winningstype.

In figuur 5.5 zijn de resultaten uit tabel 5.5 als staafdiagrammen weergegeven. Het procentuele aantal is berekend ten opzichte van het totaal aantal puttenvelden per groep winningstypen.

Uit deze figuur is af te lezen dat in alle onderscheiden groepen van winningstypen één of meerdere overschrijdingen van de $\frac{1}{10}$ MTC-waarden voorkomen. Het grootste aantal overschrijdingen vindt plaats in de winningstypen A1+A2 (min of meer freatische winningen). Het totale aantal puttenvelden behorend tot deze groep is relatief groot. Overschrijding van $\frac{1}{10}$ MTC van aluminium komt alleen voor bij de winningstypen met een nauwelijks weerstandbiedende afdekkende laag (A1+A2, B1+B2 en K). In puttenvelden van winningstype C (oevergrondwater) zijn in gezamenlijk ruwwater alleen overschrijdingen van $\frac{1}{10}$ MTC van As, Ba en Zn gemeten.

In het tweede deel van figuur 5.5 is het aantal puttenvelden met overschrijding van $\frac{1}{10}$ MTC procentueel uitgezet. Bij het lezen van figuur 5.5 wordt erop gewezen dat het totaal aantal puttenvelden behorend tot winningstype C (oevergrondwater), D (duininfiltratie) en K (vast gesteente) gering is. Hierdoor geven enkele overschrijdingen van $\frac{1}{10}$ MTC een relatief hoog overschrijdingspercentage.



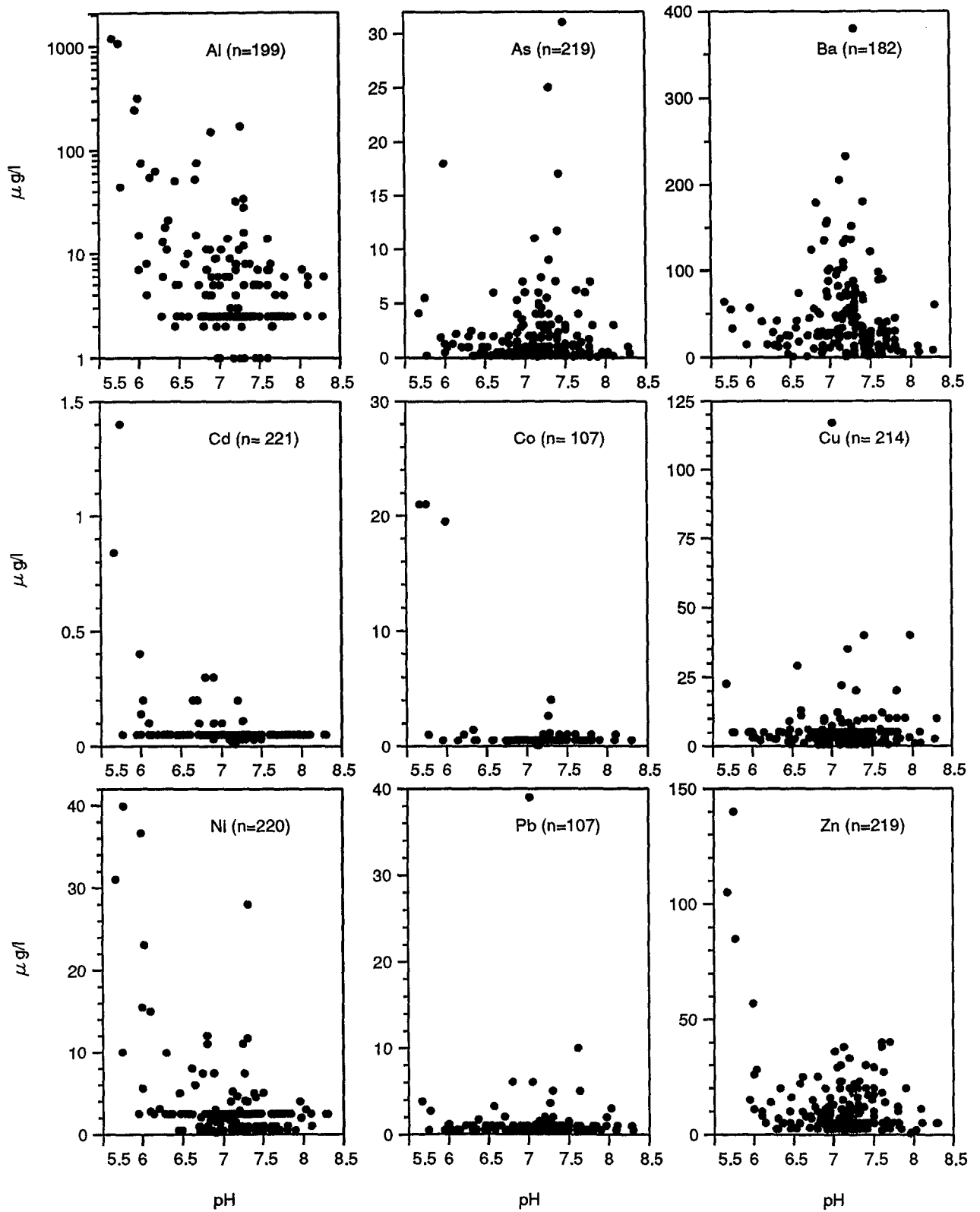
Figuur 5.5 Aantal puttenvelden (absoluut en procentueel) met overschrijding van 10% van de MTC voor gezamenlijk ruwwater van enkele parameters onderverdeeld naar winningstypen.

Barium in gezamenlijk ruwwater overschrijdt relatief vaak de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde in de winningstypen A1+A2, C en K, met C (oevergrondwater) als topper. Nikkel overschrijdt relatief vaak de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde in groep K. Zink overschrijdt in alle onderscheiden winningstypen de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde relatief vaak (meer dan 25%), met uitzondering van de winningstypen C en D.

Overschrijdingen van de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde voor aluminium duiden op verzuring van bodem en grondwater bij ondiepe, kwetsbare winplaatsen. As, Ba, Cu, Ni en Zn overschrijden de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde ook op minder kwetsbare winplaatsen. Het percentage puttenvelden met overschrijdingen, wijkt voor deze vijf sporenelementen bij kwetsbare ondiepe winplaatsen in het algemeen niet af van dat van de andere winningstypen. Naast verzuring en andere diffuse verontreiniging vanaf maaiveld zijn er andere factoren van invloed. Schijnbaar ligt de van nature aanwezige concentratie voor As, Ba, Ni en Zn op een niveau rond de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde omdat recente beïnvloeding vanaf maaiveld van op de minder kwetsbare winplaatsen onwaarschijnlijk is.

5.4.2 Invloed van zuurgraad en landgebruik

Uit onderzoek in het kader van het landelijk meetnet voor de grondwaterkwaliteit blijkt dat voor diverse sporenelementen de concentraties in grondwater gecorreleerd zijn met onder andere zuurgraad en het landgebruik. Voor grondwater op globaal 10 en 25 m-mv is voor Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn een relatie met de zuurgraad aantoonbaar (Hoofdstuk 6). Dergelijke verbanden zijn hier ook onderzocht.



Figuur 5.6 Concentraties in gezamenlijk ruwwater van Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Pb en Zn uitgezet tegen de pH.

Zuurgraad

In figuur 5.6 is voor negen sporenelementen de gemeten concentratie tegen de bijbehorende pH van het gezamenlijk ruwwater uitgezet. Voor concentraties lager dan de onderste analysegrens is hier de helft van de waarde geplot.

Voor Al, Cd, Co, Ni en Zn is enige (negatieve) correlatie aanwezig; bij een lagere pH worden over het algemeen hogere concentraties in het onttrokken grondwater gemeten. Bij geen van deze vijf parameters is echter sprake van een sterke, éénduidige relatie. Dit is mede te verklaren door het inhomogene karakter van het onttrokken grondwater. Door menging van grondwater van verschillende chemische samenstelling en door precipitatie (bijvoorbeeld van $\text{Al}(\text{OH})_3$) wordt het verband met de zuurgraad minder goed zichtbaar. De verschillen in kwaliteit van het toestromende grondwater kunnen onder andere worden veroorzaakt door verschillen in landgebruik, reistijd vanaf maaiveld en interactie met de ondergrond.

Voor Cu is op basis van concentraties in gezamenlijk ruwwater geen correlatie met de zuurgraad aantoonbaar. Mogelijk zijn bij een aantal puttenvelden de concentraties voor het gezamenlijk ruwwater veroorzaakt door onvolkomenheden bij de bemonstering (par. 5.4.3).

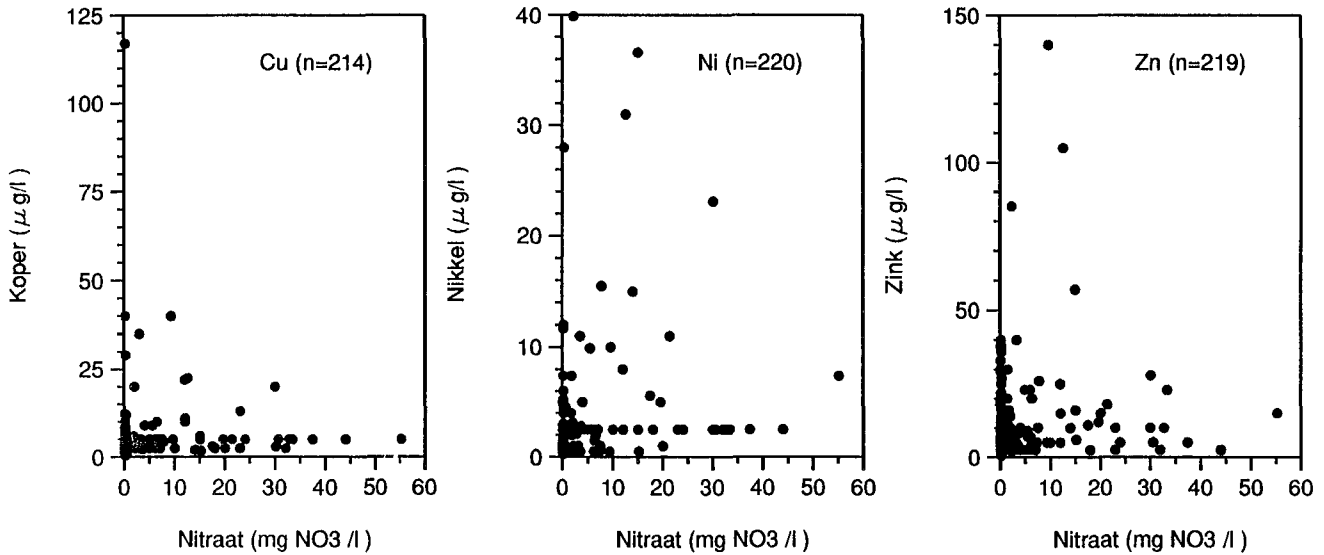
Ook voor arseen en barium is geen lineair verband met de pH aantoonbaar. Uit figuur 5.6 is af te lezen dat hogere concentraties As en Ba vaak voorkomen in het traject pH 7,0 tot 7,5.

Landgebruik

Parameters die met name in zoet grondwater een duidelijk verband met landgebruik kunnen hebben zijn nitraat en kalium. Hoge concentraties van deze parameters in het onttrokken grondwater wijzen in het algemeen op een relatief grote belasting met meststoffen aan maaiveld. Vermesting gaat vaak samen met een diffuse verontreiniging met zware metalen. Zowel bij het gebruik van dierlijke mest als bij kunstmest worden naast voedingsstoffen als nitraat en fosfaat ook sporenelementen op de bodem gebracht. Wanneer door bemesting meer zware metalen aan de bodem worden toegediend dan gewas of bodem kunnen opnemen, spoelen deze stoffen uit naar het grondwater en of naar het oppervlaktewater. Met name koper, nikkel en zink blijken op bouwland de samenstelling van het grondwater te kunnen beïnvloeden (Stoop & Rennen, 1990).

In figuur 5.7 zijn daarom de concentraties aan Cu, Ni en Zn uitgezet tegen nitraat. Voor het gezamenlijk ruwwater bleek voor deze drie parameters geen relatie met nitraat aantoonbaar. Dit kan worden verklaard door de volgende oorzaken:

- Door denitrificatie in de ondergrond heeft vermisting niet altijd een hoge concentratie nitraat in het onttrokken grondwater tot gevolg.
- Hoge concentraties aan Cu, Ni en Zn worden niet alleen door vermisting veroorzaakt. Ook zonder een hoge belasting van meststoffen aan maaiveld kunnen sporenelementen door mobilisatie vanuit de vaste fase of verontreinigingen door bijvoorbeeld atmosferische depositie of bemesting met zuiveringsslib in het grondwater terecht komen.



Figuur 5.7 Concentraties in gezamenlijk ruwwater van Cu, Ni en Zn en uitgezet tegen nitraat.

- Door adsorptie aan bodemdeeltjes en precipitatie en kunnen lage concentraties sporenelementen voorkomen bij hoge nitraatconcentraties. De transportsnelheid van zware metalen is door adsorptie veel kleiner (retardatie). Nitraat is dus veel mobieler dan Cu, Ni en Zn.

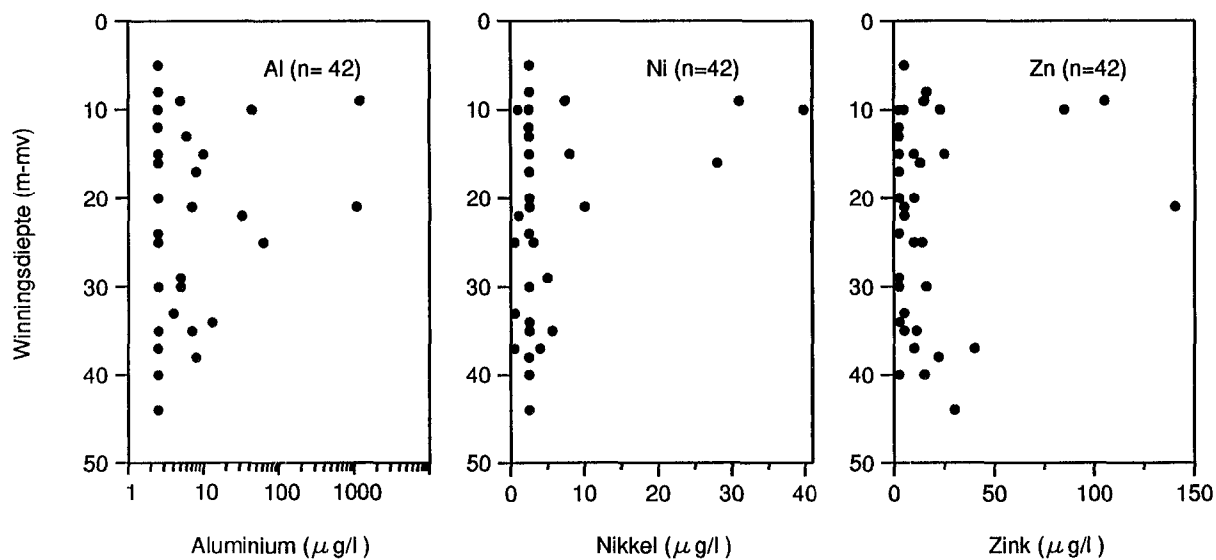
Ook voor kalium bleek geen verband met Cu, Ni en Zn aantoonbaar.

Om tevens na te gaan of er een directe relatie bestaat tussen landgebruik in het intrekgebied van een winning en concentraties aan sporenelementen in het gezamenlijk ruwwater is gekeken naar de meest kwetsbare puttenvelden (winningstype A1). Van deze groep zijn 42 winplaatsen geselecteerd op basis van twee criteria:

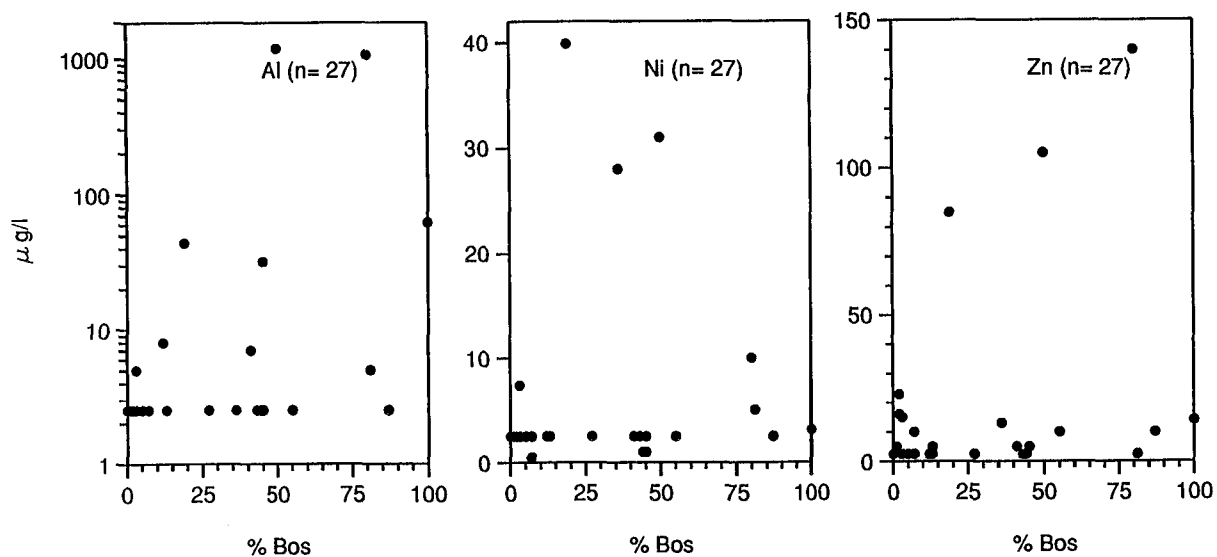
- intrekgebied gelegen in gebied met overwegend zandgronden; én
- de bovenkant van het ondiepste putfilter ligt niet dieper dan 50 m-mv.

De gegevens hiervoor zijn grotendeels ontleend aan een geohydrologische inventarisatie van waterwingebieden op de zandgronden (Cattenstart, 1983).

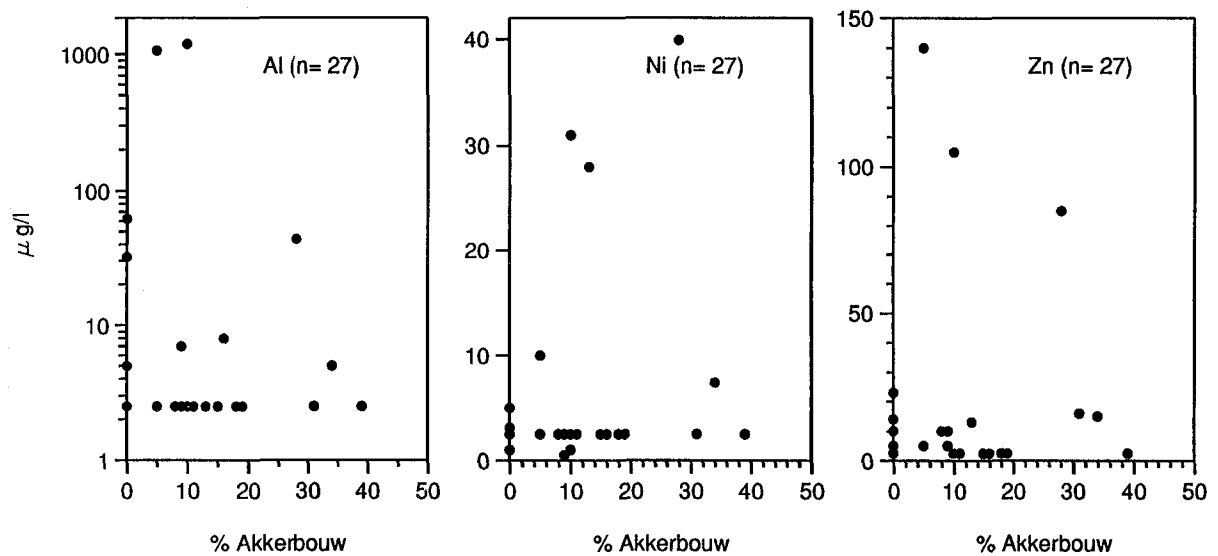
Figuur 5.8 toont het verband tussen de winningsdiepte en de concentraties Al, Ni en Zn in het ruwwater voor deze groep winningen. Hieruit valt af te lezen dat hoge concentraties Al, Ni en Zn vooral in ondiepe beschouwde winningen gemeten worden. Voor 27 ondiepe winningen uit de groep van 42, met bovenkant van het ondiepste pompputfilter op minder dan 30 m-mv, zijn de concentraties Al, Ni en Zn uitgezet tegen het landgebruik (Figuur 5.9 en 5.10).



Figuur 5.8 Diepte van bovenkant van ondiepste pompputfilters (winningsdiepte) uitgezet tegen concentraties Al, Ni en Zn in het gemengde ruwwater van de freatische winningen (type A1) op zandgronden.



Figuur 5.9 Concentraties Al, Ni en Zn uitgezet tegen het percentage bos binnen de 25-jaarszone van 27 zeer kwetsbare winningen.



Figuur 5.10 Concentraties Al, Ni en Zn uitgezet tegen het percentage akkerbouw, inclusief maïs, binnen de 25-jaarszone van 27 zeer kwetsbare winningen.

De onderscheiden percentages bos en akkerbouw hebben betrekking op het landgebruik binnen de 25-jaarszone. De percentages landgebruik zijn ontleend aan gegevens uit een enquête over het jaar 1980. Verondersteld is hierbij dat de ruimtelijke verdeling van het landgebruik in 1980 binnen de 25-jaarszone representatief mag worden geacht voor eventuele effecten op de watersamenstelling van het onttrokken grondwater in 1989.

Uit deze figuren blijkt echter dat bij deze zeer kwetsbare grondwaterwinplaatsen op zandgrond, geen direct verband aantoonbaar is tussen de concentraties Al, Ni en Zn in het ruwwater en het landgebruik (bos en akkerbouw). Vaak gaat de lage pH onder bos samen met een relatief geringe grondwateraanvulling en lage belasting. Voor de relatie akkerbouw en concentratie in grondwater is niet alleen het percentage akkerbouw maar vooral de mate van belasting en de zuurgraad van de bodem en het grondwater relevant.

5.4.3 Invloed van materiaal van pompputfilters

In het verleden werden pompputfilters vaak gemaakt van roodkoper of hout (teak, yang of eiken). In enkele gevallen is roestvaststaal gebruikt. Tegenwoordig worden over het algemeen PVC-filterbuizen toegepast. Bekend is dat in een aantal gevallen de filterbuiswand bij gebruik van roodkoper langzaam dunner wordt door corrosie en/of slijtage. Hierbij komt koper terecht in het ruwwater.

Om na te gaan of het materiaal van de pompputfilters van invloed is op de watersamenstelling van het gezamenlijk ruwwater, is aan de waterleidingbedrijven gevraagd op te geven welke materialen gebruikt zijn. Onderzocht is of het gebruik van roodkoper in pompputfilters verband houdt met

relatief hogere concentraties koper in het gezamenlijk ruwwater. In tabel 5.6 zijn de puttenvelden onderverdeeld naar aanwezigheid van roodkoper in één of meerdere pompputfilters en zijn de opgegeven concentraties in het gezamenlijk ruwwater ingedeeld naar concentratie-intervallen.

Tabel 5.6 Verdeling van het aantal puttenvelden over de gekozen concentratie-intervallen voor de concentratie koper in het gezamenlijk ruwwater. Onderscheid is gemaakt naar gebruik van roodkoper in het pompputfilter.

gebruik van roodkoper	aantal puttenvelden					% aantal puttenvelden			
	met concentratie ten opzichte van aangegeven fractie van MTC ¹								
	$\leq \frac{MTC}{20}$	$> \frac{MTC}{20}$	$> \frac{MTC}{10}$	$> \frac{MTC}{2}$	totaal	$\leq \frac{MTC}{20}$	$> \frac{MTC}{20}$	$> \frac{MTC}{10}$	$> \frac{MTC}{2}$
	$\leq \frac{MTC}{10}$	$\leq \frac{MTC}{2}$				$\leq \frac{MTC}{10}$	$\leq \frac{MTC}{2}$		
wel	39	8	2	1	50	78	16	4	2
niet	108	11	6	0	125	86	9	5	0
onbekend	32	3	4	0	39	82	8	10	0

¹ MTC voor Cu = 100 µg/l

In deze presentatie is de concentratie-interval $\frac{1}{20}MTC$ - $\frac{1}{10}MTC$ ter verfijning toegevoegd. Aangegeven is het aantal puttenvelden dat in de betreffende concentratie-interval voorkomt. Eén en ander is samengevat in figuur 5.11. Uit de tabel en figuur blijkt dat er geen duidelijk verband bestaat tussen het gebruik van roodkoper en de concentratie in het gezamenlijk ruwwater.

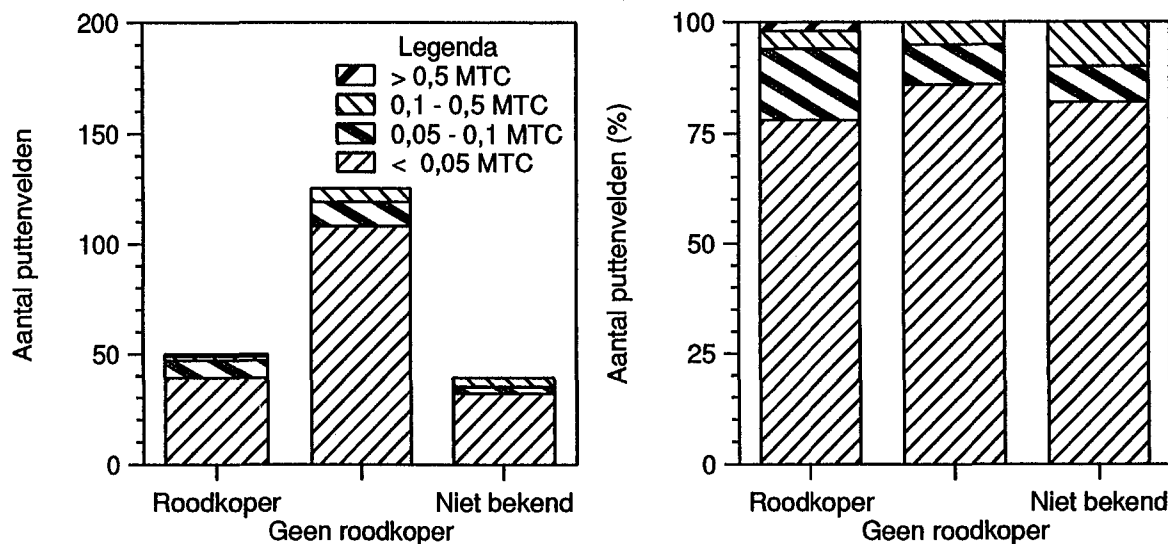
Om na te gaan of hogere concentraties koper in gezamenlijk ruwwater van puttenvelden gedurende een normale bedrijfsvoering theoretisch kunnen optreden, is het volgende voorbeeld doorgekeurd:

gegevens pompput:

- lengte van roodkoperen filterbuis = 40m
- diameter = 20 x 20,4 cm (dikte wand is dus 0,2 cm)
- volumestroom 70 m³/uur gedurende 3650 bedrijfsuren/jaar
- slijtage filter = 1% per jaar van de oorspronkelijk wanddikte per jaar. De praktijk wijst uit dat roodkoperen filterbuizen binnen 50 jaar zodanig gecorrodeerd kunnen zijn dat ze bezwijken.

berekend:

- massa filterbuis = 452 kg (dichtheid koper = 9 gr/cm³)
- hoeveelheid koper in oplossing (ruwwater) = 4,52 kg/jaar
- gemiddelde concentratie in ruwwater van pompput = 18 µg Cu/l



Figuur 5.11 Aantal puttenvelden waar de concentratie koper overeenkomend met respectievelijk de $\frac{1}{20}$ MTC-, $\frac{1}{10}$ MTC- en $\frac{1}{2}$ MTC-waarde wordt overschreden in gezamenlijk ruwwater.

Dit voorbeeld geeft aan dat bij een slijtage van gemiddeld 1% over de gehele wand van een dergelijk putfilter de gemiddelde concentratie aan koper hierdoor in het ruwwater 18 $\mu\text{g Cu/l}$ bedraagt. Wanneer een grotere volumestroom of minder slijtage per jaar wordt aangehouden, wordt de concentratie naar verhouding lager. Wanneer echter gemeten wordt in "stilstaand" water (bijvoorbeeld vlak na het aanschakelen van een put) kunnen de concentraties natuurlijk aanzienlijk hoger zijn. Ook kunnen incidenteel hoge concentraties veroorzaakt zijn door afgifte van koper door leidingen of kranen tijdens monsterneming. Deze factoren zouden hoge concentraties koper in het gezamenlijk ruwwater op enkele puttenvelden kunnen verklaren.

5.5 Conclusies

- Alhoewel er geen algemene meetplicht krachtens het Waterleidingbesluit (1984) geldt ten aanzien van sporenelementen in het onttrokken (ruwe) grondwater, leverde een inventarisatie van analyseresultaten over 1989 toch een redelijk compleet overzicht op. Van ongeveer 80% van de circa 240 puttenvelden zijn over 1989 gegevens met betrekking tot het voorkomen van sporenelementen in het onttrokken grondwater geëvalueerd.

- De inventarisatie heeft betrekking op ruwwater, terwijl normen in het Waterleidingbesluit (1984) betrekking hebben op het afgeleverde reinwater. Indien er geen zuivering of menging met ander water op de winplaatsen zou plaatsvinden, zou er op 5 (3%) winplaatsen een overschrijding van de MTC (Maximaal Toelaatbare Concentratie) en op 34 (18%) een overschrijding van de Meldingswaarde plaatsvinden. Met name concentraties aluminium en arseen in het ruwwater overschrijden de meldingswaarde respectievelijk 15 en 19 keer. In de zuivering wordt arseen uit het ruwwater over het algemeen volledig verwijderd bij eenvoudige beluchting en in ijzerslibben vastgelegd. Aluminium wordt op een aantal winplaatsen verwijderd tijdens de drinkwaterbereiding door filtratie over kalkhoudend materiaal.

Ten behoeve van evaluatie van de analyseresultaten, zijn voor 15 parameters concentratie-interval- en opgesteld waarvan de grenzen overeenkomen met de waarden behorend bij respectievelijk de $\frac{1}{10}$ MTC- en $\frac{1}{2}$ MTC-waarde. Dit leidt tot de volgende conclusies met betrekking tot het gezamenlijk ruwwater van afzonderlijke puttenvelden:

- Al, As, Ni en Zn overschrijden de $\frac{1}{2}$ MTC-waarde twee tot zes keer; Ba, Cu en Pb overschrijden de $\frac{1}{2}$ MTC-waarde één maal.
- Al, As, Ba, Cu, F, Ni en Zn overschrijden meer dan tien keer de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde. Pb overschrijdt deze vier maal; Cd, Cr, Hg, en CN één à twee keer en de parameters Sb, B en Se overschrijden deze niet. Van B, Be, Co, F, Sb, V zijn echter relatief weinig analyseresultaten van ruwwater beschikbaar zodat mogelijk een te gunstig beeld wordt geschetst. Ag is geen enkele keer in het gemengd ruwwater gemeten.

Naast concentraties van sporenelementen in het gemengd ruwwater van onderscheiden puttenvelden, zijn ook de hoogst gemeten concentraties in afzonderlijke pompputten of ruwwaterstrengen per puttenveld verzameld.

- Indien afwijkende samenstellingen in afzonderlijke pompputten of ruwwaterstrengen een voorbode zijn voor toekomstige ontwikkelingen in de samenstelling van het gemengde ruwe water, dan zijn vooral hoge concentraties Al, Ni en Zn te verwachten in de komende decennia. Het is echter niet mogelijk op basis van de geïnventariseerde gegevens een redelijk betrouwbare voorspelling te doen van concentraties sporenelementen in ruwwater. Er kan daarom ook geen gedegegen uitspraak voor de toekomst gedaan worden omtrent het aantal puttenvelden met concentraties in ruwwater groter dan de MTC.
- De rol van belasting met verontreinigende stoffen aan maaiveld en het verband met andere omgevingsfactoren op de concentratie in het gezamenlijk ruwwater is over het algemeen niet duidelijk te kwantificeren. Dit hangt samen met menging, diverse elkaar tegenwerkende of overlappende factoren en met vertragingseffecten.
- Bij een onderverdeling van de puttenvelden naar ouderdom en herkomst van het ruwwater blijkt dat in alle onderscheiden groepen van winningstypen één of meerdere overschrijdingen van de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde voorkomen. Overschrijdingen van de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde voor aluminium bij ondiepe kwetsbare winplaatsen houden waarschijnlijk verband met verzuring van bodem en grond-

water. De overige sporenelementen komen ook in hoge concentraties voor in minder kwetsbare winplaatsen. Het percentage puttenvelden met overschrijding van de $\frac{1}{10}$ MTC-waarde is voor deze sporenelementen bij kwetsbare ondiepe winplaatsen in het algemeen niet afwijkend dan dat van de andere winningstypen. Naast verzuring en andere diffuse verontreiniging vanaf maaiveld zijn er andere factoren die de concentraties beïnvloeden.

- Voor Al, Cd, Co, Ni en Zn is enige (negatieve) correlatie aanwezig met de pH; bij een lagere pH worden over het algemeen hogere concentraties in het onttrokken grondwater gemeten, vooral bij pH < 6. Bij geen van deze vijf parameters is de relatie erg fraai.
- Hoge concentraties nitraat en kalium kunnen wijzen op een hoge belasting met meststoffen aan maaiveld. Voor Cu, Ni en Zn bleek geen relatie aantoonbaar met de concentraties van deze parameters in het onttrokken grondwater.
- Hoge concentraties Al, Ni en Zn in het ruwwater worden met name in ondiepe freatische winningen op zandgronden gemeten. Tussen de concentraties Al, Ni en Zn in het ruwwater van 1989 en het landgebruik (bos en akkerbouw) in 1980 binnen de 25-jaarszone van deze kwetsbare winningen is echter geen direct verband aantoonbaar.
- In het verleden zijn op minstens 50 puttenvelden één of meerdere pompputfilters van roodkoper geïnstalleerd. Door corrosie en slijtage van de filterbuiswand kunnen aanzienlijke hoeveelheden koper in het ruwwater terecht komen. Tussen puttenvelden met één of meerdere pompputten met een roodkoperen filter en puttenvelden met filters uit ander materiaal is echter geen significant verschil. Mogelijk zijn de gemeten hoge concentraties koper veroorzaakt ten gevolge van koperen monsterkranen en dergelijke.

5.6 Aanbevelingen

- Bij de prioriteitstelling van onderzoek naar zuiveringstechnieken ten behoeve van de drinkwatervoorziening, dient rekening gehouden te worden met stijging van concentraties voor Al, Ni en Zn in het te onttrekken grondwater. Alhoewel het doen van een redelijk betrouwbare voorspelling op dit moment niet mogelijk is, mag gerekend worden op een toename in de komende decennia van het aantal overschrijdingen van de MTC voor deze parameters in het ruwwater.
- Voor het doen van voorspellingen, dient naast de hydrologische informatie van wingebieden onderzocht te worden:
 - a. in welke vorm en concentratie de sporenelementen in de vaste fase van diverse geologische formaties aanwezig zijn;
 - b. onder welke omstandigheden (pH, redoxpotentiaal, ionsterkte) en in welke mate mobilisatie optreedt; en
 - c. wat de invloed van vermesting en verzuring is op concentraties sporenelementen in het grondwater.

- Aanbevolen wordt bij het ontwikkelen van dergelijke voorspellingsberekeningen prioriteit te geven aan relatief ondiepe freatische winningen. Dergelijke winningen zijn over het algemeen het meest kwetsbaar en bieden de beste mogelijkheid berekeningsresultaten te ijken aan meetgegevens. Tevens wordt aanbevolen prioriteit te geven aan voorspellingsmethoden voor Al, Ni en Zn, omdat hiervoor al relatief hoge concentraties in het ruwwater optreden.

5.7 Literatuur

- BEEK, VAN, C.G.E.M., F.A.M. HETTINGA & P.K. BAGGELAAR: 1990 "Onderzoek naar trendmatige veranderingen in de kwaliteit van het grondwater onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven" SWE 90.013, Nieuwegein (KIWA)
- BEEK, VAN, C.G.E.M. & G.K. REIJNEN: 1990 "Zware metalen in het onttrokken grondwater" H₂O (23), nr. 21, p. 582-584
- CATTENSTART, G.C.: 1983 "Geohydrologische inventarisatie van waterwingebieden", Utrecht (Landinrichtingsdienst)
- STOOP, J.M. & A.J.M. RENNEN: 1990 "Schadelijke stoffen voor land- en tuinbouw; Algemeen deel", Utrecht (Centrum voor landbouw en milieu)
- VEWIN, 1989 "Statistiek wateronderzoek 1986" Rijswijk (VEWIN)
- WATERLEIDINGBESLUIT: 1984

6 Sporenelementen in ondiep grondwater

C.G.E.M. van Beek, *KIWA NV*

Samenvatting

Uit het onderzoek naar de chemische samenstelling van het (onttrokken) grondwater blijkt dat de hoogste concentraties van sporenelementen met name op geringe diepte worden aangetroffen. Daarom zijn op basis van verschillen in landgebruik en redoxpotentiaal verspreid over Nederland 10 ondiepe puttenvelden voor nader onderzoek geselecteerd. Daarbij is gebruik gemaakt van gegevens afkomstig van productie-, waarnemings- en minifilterputten.

Uit het onderzoek blijkt dat meerdere sporenelementen een maximum in de concentratie juist onder de grondwaterspiegel vertonen. Voor deze elementen is de buffercapaciteit van de bodem tussen maai-veld en grondwaterspiegel overschreden en is "doorslag" opgetreden. Het betreft Al, B, Cd, Cu, Ni, Pb, V en Zn en mogelijk As en Be, waarbij voor Al en Zn reeds de MTC voor drinkwater wordt overschreden. De aanvoer van deze elementen vindt plaats via atmosferische depositie en via kunst- en dierlijke mest en zuiveringsslib en voor Al door mobilisatie ten gevolge van verzuring.

Op enige diepte worden maxima in de concentratie, die de MTC ver kunnen overschrijden, aangetroffen van As, Cd, Co, Ni en Zn. Deze elementen worden ter plaatse uit van nature aanwezige ijzersulfiden vrijgemaakt ten gevolge van oxydatie door nitraat afkomstig van vermisting. Vermisting geeft dus niet alleen problemen op het gebied van nitraat, sulfaat en hardheid, maar ook op het gebied van sporenelementen. Deze verhoogde concentraties komen alleen voor in een nauw begrensde zone, ter plaatse van het "redoxfront". Tot nu toe is aan deze hoge concentraties nog niet eerder veel aandacht besteed; waarschijnlijk vanwege onbekendheid met dit voorkomen in een nauw begrensde zone.

Tenslotte is door extrapolatie van de verkregen informatie een schatting gemaakt van het aantal puttenvelden dat met problemen met Al ten gevolge van verzuring en met problemen met sporenelementen ten gevolge van vermisting te maken kan krijgen.

6.1 Inleiding

Uit hoofdstuk 5 "Sporenelementen in het onttrokken grondwater" blijkt dat hoge concentraties van de sporenelementen Al, Ni en Zn met name aangetroffen worden in het onttrokken grondwater van de puttenvelden met de meest ondiepe filterstellingen, dat wil zeggen de meest kwetsbare puttenvelden. Dit beeld wordt bevestigd door hoofdstuk 7 "Sporenelementen in het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit", waarin het meest ondiepe grondwater over het algemeen de hoogste concentraties vertoont (Van Duijvenbooden, 1989).

Een goed inzicht in de toekomstige situatie van het onttrokken grondwater kan daarom worden verkregen door inventarisatie van de chemische samenstelling en door bestudering van de chemische processen in dat ondiepe grondwater, dat wil zeggen grondwater dat nog onderweg is van de grondwaterspiegel naar de productieputten.

In dit hoofdstuk worden eerst bronnen van sporenelementen besproken. Vervolgens is voor nader onderzoek om praktische redenen een aantal representatieve puttenvelden geselecteerd. Ten slotte wordt de situatie aan de hand van deze puttenvelden geëvalueerd.

6.2 Bronnen van sporenelementen

Bij bronnen van sporenelementen kan onderscheid gemaakt worden in externe en interne bronnen. Bij externe bronnen worden sporenelementen van buitenaf aan de bodem toegevoegd; bij interne bronnen worden van nature immobiel in de bodem aanwezige sporenelementen gemobiliseerd.

6.2.1 Externe bronnen

Bij externe bronnen kunnen onder andere atmosferische depositie en aanvoer met kunst- en dierlijke mest en zuiveringsslib worden onderscheiden.

Informatie over atmosferische depositie wordt door Langeweg (1988) gegeven en is in tabel 6.1 samengevat. Deze gegevens zijn verkregen door sommatie van de gemeten natte depositie en de gemeten concentratie in de lucht vermenigvuldigd met een depositiesnelheid.

Uit tabel 6.1 blijkt dat er een aanzienlijke atmosferische depositie plaats vindt van lood en zink (>100 g/ha jaar) en van Cu, Ni en V (10-25 g/ha jaar). Bij de interpretatie van tabel 6.1 moet ermee rekening worden gehouden dat dit gemiddelde waarden betreffen; grote variatie in depositie kan optreden ten gevolge van de nabijheid van een bron (kolenstook, oliestook, non-ferro metaalindustrie, (ferro)metaalindustrie, huisvuilverbranding en verkeer) en de aard van de vegetatie (de invang van naaldbossen is een factor 3 à 4 groter dan van heide). Door toepassing van rookgasreiniging en stofafscheiders en door gebruik van loodvrije benzine zijn de deposities inmiddels wat verminderd.

Op cultuurland vindt tevens aanvoer met dierlijke en kunstmest, en in het bijzonder met zuiveringsslib, plaats. Uit tabel 6.1 blijkt dat deze depositie voor koper en zink, en voor nikkel en lood aanzienlijk is.

Het is mogelijk uit de belasting een schatting te maken van de concentratie in het bovenste grondwater. Hierbij wordt afwezigheid van interactie met de bodem verondersteld. Voor bosgebieden kan nu met behulp van een invangfactor (x_2) en de grondwateraanvulling (150 mm/jaar) de daarmee corresponderende concentratie in het ondiepe grondwater worden berekend. Dit is op vergelijkbare wijze gedaan voor cultuurgronden, waarbij de grondwateraanvulling is gelijk gesteld aan 300 mm/jaar. De resultaten van deze berekeningen zijn ook in tabel 6.1 vermeld.

Tabel 6.1 Totale atmosferische depositie gedurende de periode 1982-1983, gemiddelde totale aanvoer op cultuurland en netto aanvoer op bouwland, in g/ha jaar. De hoogste waarden worden veroorzaakt door gebruik van zuiveringslib. Tevens is de daarmee corresponderende concentratie in het ondiepe grondwater berekend, in µg/l.

parameter	atm. dep.	bos	cultuurland		bouwland	
		conc. in grw. (a)	totale aanvoer (2)	conc. in grw. (b)	netto aanvoer (3)	conc. in grw. (b)
referentie	(1)					
As	<7,5	<10	-	-	-	-
Be	0,6	0,8	-	-	-	-
Cd	2,6	3,5	8,9	3,0	1,3-8,1	0,4-2,7
Co	<5,0	<6,7	-	-	-	-
Cr	3,0	4,0	-	-	-	-
Cu	22	29,3	657	219	-42-828,5	-14-276,2
Hg	<1,4	<1,9	-	-	0,44-4,23	0,15-1,41
Ni	14	19	-	-	-5,2-52,9	1,7-17,6
Pb	100	133	-	-	137-634,7	45,7-211,6
Sb	1,9	2,5	-	-	-	-
Se	<1,6	<2,1	-	-	-	-
V	14,8	19,7	-	-	-	-
Zn	156	208	1264	421	219-2512	73-837,3

- : niet bekend.

1 : Langeweg (1988)

2 : Jansen (1988)

3 : Stoop en Rennen (1990)

a : invangfactor = 2, grondwateraanvulling 150 mm/jaar.

b : grondwateraanvulling 300 mm/jaar.

Bij afwezigheid van interactie met de bodem zou de huidige belasting resulteren in de volgende concentratie-intervallen: >100 µg/l voor Cu, Pb en Zn, 10 - 100 µg/l voor Ni en V, 1 - 10 µg/l voor As, Cd, Hg, Co, Cr, Sb en Se, en <1 µg/l voor Be. Stuyfzand (1984) komt voor de duinen tot iets lagere concentraties.

6.2.2 Interne bronnen

De bodem bevat meerdere anorganische bestanddelen in zeer geringe hoeveelheden (<0,01 à 1 gewichts%) die sporenelementen bevatten. Te noemen zijn kleimineralen, organisch materiaal, kalk, ijzer-, mangaan- en aluminium(hydr)oxyden en ijzersulfiden (Jenne, 1977). Zodra deze bestanddelen worden aangetast, kunnen de hierin aanwezige sporenelementen vrijkomen. Onderstaand zullen enkele van deze interne bronnen nader worden besproken.

Organisch materiaal

Bij oxydatie van organisch materiaal kunnen de hierin vastgelegde sporenelementen vrijkomen. Dit kan tot verhoogde concentraties van V, Mo, Ni, Co, As, Cu, Br en I (Krauskopf, 1967, p. 596) leiden.

Aluminiumhydroxyden

Naast atmosferische depositie van metalen vindt ook depositie van zuur plaats. Op kalkloze zandgronden wordt deze zure depositie gebufferd door van nature aanwezige aluminiumhydroxyden waarbij aluminium in oplossing gaat (Appelo, 1982, Van Breemen *et al.*, 1984). De aanwezigheid van aluminium is dus een indirect effect van verzuring. Aluminiumhydroxyden kunnen ook als leverancier van sporenelementen optreden.

Ijzersulfiden

De bodem kan ook ijzersulfiden bevatten. In de mijnbouwkundige literatuur is veel informatie beschikbaar over het voorkomen van sporenelementen in kristallijne ijzersulfiden, als ertsen gevormd onder hoge temperatuur en druk. Deze informatie is niet relevant aangezien in de bodem onder lage temperatuur en druk ter plaatse gevormde amorfe of micro-kristallijne ijzersulfiden voorkomen. In tabel 6.2 is enige informatie over het voorkomen van sporenelementen in ijzersulfiden, gevormd onder lage temperatuur en druk, samengevat.

Tabel 6.2 Voorkomen van sporenelementen in ijzersulfiden, gevormd onder lage temperatuur en druk.

referentie		parameter(mg/kg)								
		As	Cd	Cu	Co	Cr	Ni	Pb	V	Zn
Aktor (in druk)	a)	49	4	–	21	10	220	–	–	200
Keith & Degens (1959)	a)	2000– 7000	–	150– 350	50– 200	–	600– 1400	150– 350	–	–
	b)	<10	–	<10	<10	–	10– 30	10– 100	–	–
Moore <i>et al.</i> (1988)	c)	500	–	3500	–	–	–	–	–	3600
Vochten & Geys (1974)	a1)	–	24	–	–	310	13	23	45	–
	a2)	–	17	–	–	0	5	14	40	–

a : concretie in kalksteen, 1: kern, 2: buitenzijde,

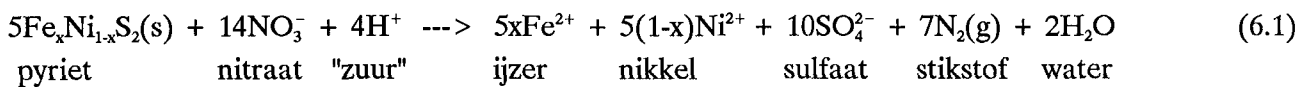
b : concretie in zandsteen

c : in mg/kg sediment

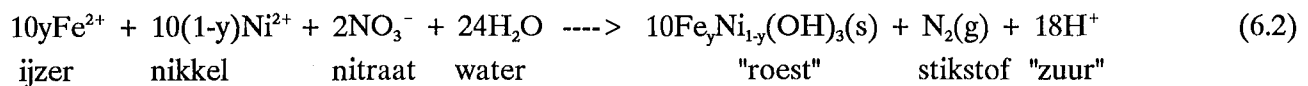
Uit tabel 6.2 blijkt dat ijzersulfiden aanzienlijke hoeveelheden sporenelementen kunnen bevatten.

Bij oxydatie van ijzersulfiden zullen ijzer en sporenelementen oplossen. Bij verdergaande oxydatie zal een deel van het vrijgemaakte ijzer geoxydeerd worden en een neerslag vormen. De gemobiliseerde sporenelementen kunnen hierdoor weer door de gevormde ijzerhydroxyden worden vastgelegd. Dit kan, met Ni als voorbeeld, met behulp van de reactievergelijkingen (6.1) en (6.2) worden toegelicht.

Mobilisatie van ijzer (en sporenelementen):



Vastlegging van ijzer (en sporenelementen) in ijzerhydroxyden (roest):



De oxydatie van ijzersulfiden en de vorming van ijzerhydroxyden gaat gepaard met een grote sprong in de redoxpotentiaal. Dit "redoxfront" is ook elders waargenomen (Postma *et al.*, 1991).

Alleen rondom het "redoxfront" zullen hoge concentraties van sporenelementen aanwezig zijn. De concentratie is afhankelijk van het gehalte in ijzersulfiden en van de fysisch-chemische omstandigheden, in het bijzonder de snelheid van mobilisatie versus de snelheid van vastlegging.

Indien de fysisch-chemische omstandigheden worden bepaald door het $\text{FeS}_2\text{-Fe}(\text{OH})_3$ evenwicht (Hem, 1985), kan uit de redox-pH diagrammen van Pourbaix (1974) worden afgeleid dat bij lage pH geen beperkingen bestaan voor de oplosbaarheid van As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sb en Zn, maar wel voor Cu, Hg en Sn.

Adsorptiecomplex

Het adsorptiecomplex kan grote hoeveelheden sporenelementen bevatten (zie hoofdstuk 2 "Beknopte chemie van sporenelementen"). Door de toevoer van drijfmest ontstaat in het grondwater een hogere totaal concentratie dan bij toevoer van alleen regenwater. Hierbij zal een nieuw evenwicht ontstaan tussen de chemische samenstelling van het adsorptiecomplex en van het grondwater. Dit verschijnsel wordt "zoutschok" genoemd. Afhankelijk van de situatie kunnen hierbij sporenelementen in oplossing gaan.

6.3 Keuze van de grondwaterwingebieden

Voor de keuze van de beschouwde wingebieden is van een aantal selectiecriteria gebruik gemaakt. Deze criteria omvatten landgebruik, fysisch-chemische kenmerken van het onttrokken grondwater, beschikbaarheid van resultaten van chemische analyses en spreiding over Nederland.

Een belangrijk selectie criterium is het landgebruik in de omgeving van het wingebied. Het is bekend dat bossen, en in het bijzonder naaldbossen, vele stoffen uit de atmosfeer invangen. Dit zijn niet alleen verzurende stoffen maar ook sporenelementen (Langeweg, 1988). Op landbouwgrond worden drijfmest en kunstmest, die sporenelementen bevatten, toegepast. Bij het uitrijden van mest komen deze elementen op het land terecht (Meeuwissen, 1989); daarnaast vindt ook nog aanvoer plaats met zuiveringslib.

Zoals reeds in hoofdstuk 2, "Beknopte chemie van sporenelementen", is aangegeven, wordt de mobiliteit van sporenelementen in sterke mate bepaald door het fysisch-chemisch milieu van het grondwater. Parameters waarmee dit milieu kan worden omschreven omvatten onder andere zuurgraad (pH) en redoxpotentiaal (mate van aërobie). De pH kan in de praktijk gemakkelijk in het veld worden gemeten. Directe metingen van de redoxpotentiaal zijn gecompliceerd en de resultaten zijn in vele gevallen niet eenduidig interpreteerbaar. Deze metingen worden daarom weinig uitgevoerd; in plaats daarvan is gebruik gemaakt van de aanwezigheid redox gevoelige parameters in het grondwater, zoals zuurstof, nitraat, mangaan, ijzer en sulfaat (zie ook hoofdstuk 8 "Rijnoevergrondwater in het rivierengebied").

De mobiliteit van sporenelementen wordt ook bepaald door de aanwezigheid van reactieve stoffen, zoals humus en ijzerhydroxyden. Aangezien informatie over voorkomen van deze reactieve stoffen niet bekend is, en zeker niet in relatie tot de geologie, kan dit criterium niet worden gebruikt.

Een voor de hand liggend criterium vormt de aanwezigheid van resultaten van chemische analyses, waarbij de voorkeur uitgaat naar resultaten afkomstig van minifilterputten en ondiepe waarnemingsputten. Het laatste criterium wordt gevormd door spreiding van de te onderzoeken puttenvelden over Nederland. Bovenstaande criteria resulteerden in de keuze van de puttenvelden zoals vermeld in tabel 6.3.

Het spreekt vanzelf dat bovenstaande indeling slechts globaal kan zijn. Zo is bij het landgebruik het overheersende gebruik aangegeven. Evenzo zal het onttrokken grondwater vrijwel nooit volledig aëroob zijn; lokaal kunnen binnen het intrekgebied of op grotere diepte anaërobe omstandigheden heersen. Figuur 6.1 geeft de ligging van de geselecteerde puttenvelden.



Figuur 6.1 *Ligging van de in het onderzoek betrokken puttenvelden.*

Tabel 6.3 *Overzicht van de puttenvelden betrokken in nader onderzoek.*

landgebruik	mate van aërobie, onttrokken grondwater bevat		
	zuurstof en nitraat	zuurstof, nitraat en ijzer (mengwater)	geen zuurstof en nitraat, wel ijzer
bos	Archemerberg	–	–
	De Haere	–	–
	Leersum	–	–
landbouw	IJzeren Kuilen	Corle	Noordbargeres
	–	Vierlingsbeek	Gilze
	–	Helden	–
bewoning	Zeist	–	–

6.4 Beschikbare gegevens

Een overzicht van de beschouwde waarnemingsmiddelen is in tabel 6.4 samengevat.

Tabel 6.4 *Overzicht van beschouwde waarnemingsmiddelen, onderverdeeld naar puttenveld en aard van de putten.*

puttenveld	aantal putten (en filters) waarvan resultaten van chemische analyses beschouwd zijn.			
	productie- putten	waarnemings- putten	minifilter- putten	totaal aantal putfilters
Archemerberg	17	0	0	17
Corle	0	7 (13)	0	13
Gilze	0	5 (7)	1 (15)	22
De Haere	5	8 (16)	0	21
Helden	23	4 (6)	0	29
Leersum	0	5 (5)	0	5
Noordbargeres	6	26 (65)	0	71
Vierlingsbeek	12	38 (38)	5 (140)	190
IJzeren Kuilen	10	5 (7)	0	17
Zeist	13	42 (78)	0	91
totaal aantal	86	140 (235)	6 (155)	476

Uit tabel 6.4 blijkt dat de beschouwde informatie per puttenveld zeer verschillend is, en varieert van resultaten van chemische analyses alleen afkomstig van produktieputten tot meerdere minifilterputten. Daarnaast zijn niet alle resultaten volledig, dat wil zeggen niet in alle gevallen zijn alle sporenelementen geanalyseerd. Bovendien is het grote aantal putfilters te Vierlingsbeek opvallend. Enige "vertekening" in de bespreking van de resultaten is daarom moeilijk te vermijden.

6.5 Resultaten

Bij de bespreking van de analyseresultaten is het van belang onderscheid te maken op grond van de herkomst van het geanalyseerde monster grondwater. Monsters afkomstig van produktieputten vormen een gemiddelde van de chemische samenstelling van het grondwater over de lengte van het putfilter. Die lengte varieert van 10 à 15 m tot meer dan 50 m. Monsters afkomstig van waarnemingsputten vormen ook een gemiddelde over de lengte van het putfilter, doch deze lengte bedraagt gewoonlijk 1 à 2 meter. Monsters afkomstig van minifilters zijn representatief voor een volume grondwater van slechts enkele liters; de filterlengte bedraagt hier 0,1 m.

Dit onderscheid op grond van type put is van belang met betrekking tot de mate van representativiteit en chemisch evenwicht. Indien de chemische samenstelling van grondwater in verticale richting niet homogeen is, bestaat het door produktieputten onttrokken grondwater uit een mengsel en hoeft in dat geval niet in chemisch evenwicht te verkeren. Wel is het onttrokken grondwater in meer of mindere mate representatief voor een groot gebied, namelijk het intrekgebied van het puttenveld. Bij een minifilter is de situatie juist andersom: het monster zal in chemisch evenwicht verkeren, maar het monster is slechts representatief voor een zeer klein gebied. Waarnemingsputten nemen een tussenpositie in.

In de navolgende figuren is voor de diepte van monsterneming steeds de bovenkant van het putfilter aangehouden.

Allereerst worden de sporenelementen waarvan weinig gegevens beschikbaar zijn of die vrijwel altijd in lage concentratie voorkomen, tezamen besproken. De resultaten hiervan zijn samengevat in tabel 6.5.

Voor al deze sporenelementen geldt dat de concentratie in grondwater de MTC voor drinkwater volgens het Waterleidingbesluit (1984) gewoonlijk niet overschrijdt. Waar hogere concentraties worden aangetroffen staat dit in verband met de aanwezigheid van locale bronnen van verontreiniging.

Tabel 6.5 Sporenelementen waarvoor op de beschouwde puttenvelden weinig resultaten van chemische analyses beschikbaar zijn, of waarvan de concentratie altijd laag is. Concentratie in $\mu\text{g/l}$, aantal betreft aantal puttenvelden.

Parameter	produktieputten		waarnemingsputten		minifilterputten	
	conc.	aantal	conc.	aantal	conc.	aantal
Ag	–	–	–	–	<0,5	1
B	<40	1	<100-200	1	5-200	1
Ba	<1-100	7	20-200	1	8-490	1
Be	–	–	<1-290	5	<0,01-4	1
Br	–	–	20-200	1	10-200	1
Cr	0,1-13,5	8	<0,2-450	9	<0,5-10	2
F	50	1	40-570	2	20-400	1
Hg	<0,01-<0,1	7	<0,1-2,7	9	<0,1-<0,2	2
Mo	–	–	–	–	<1-5	1
Sb	<0,2-0,2	1	<0,2-<2,0	1	–	–
Se	<0,1-8,0	7	<0,5-<2,0	3	–	–
Sn	<5	4	<5-10	3	<1-<5	2
V	–	–	<1,0-7,8	1	<1-19	1
CN	0,5-1,0	1	0,5-7,7	1	–	–

In het navolgende worden sporenelementen waarvan veel gegevens beschikbaar zijn of die in hogere concentraties kunnen voorkomen meer in detail besproken. Bij deze bespreking zijn verdachte waarnemingen niet uit het bestand verwijderd (zie ook hoofdstuk 3 "Problemen en aandachtspunten bij bemonstering").

Aluminium (Al)

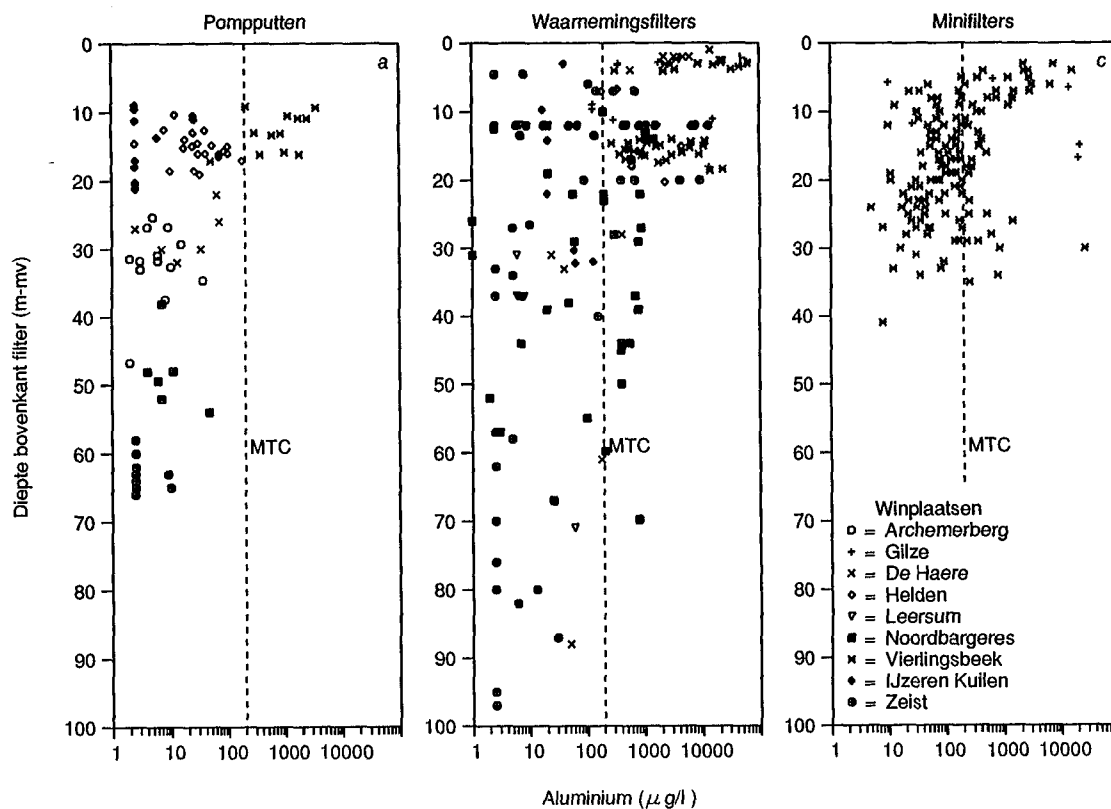
De waarnemingen van aluminium zijn samengevat in figuur 6.2. Uit deze figuur blijkt dat in het onttrokken grondwater regelmatig de MTC wordt overschreden, in het bijzonder in ondiepe productieputten. Tevens blijkt dat de concentratie in het grondwater afkomstig van productieputten een factor 10 lager is dan in het grondwater afkomstig van waarnemings- en minifilterputten.

In de waarnemings- en minifilterputten neemt de concentratie met de diepte af. Hieruit kan worden afgeleid dat de concentratie in de productieputten lager is omdat het onttrokken grondwater bestaat uit een mengsel van ondiep grondwater met een hoge aluminiumconcentratie en dieper water met een lagere concentratie.

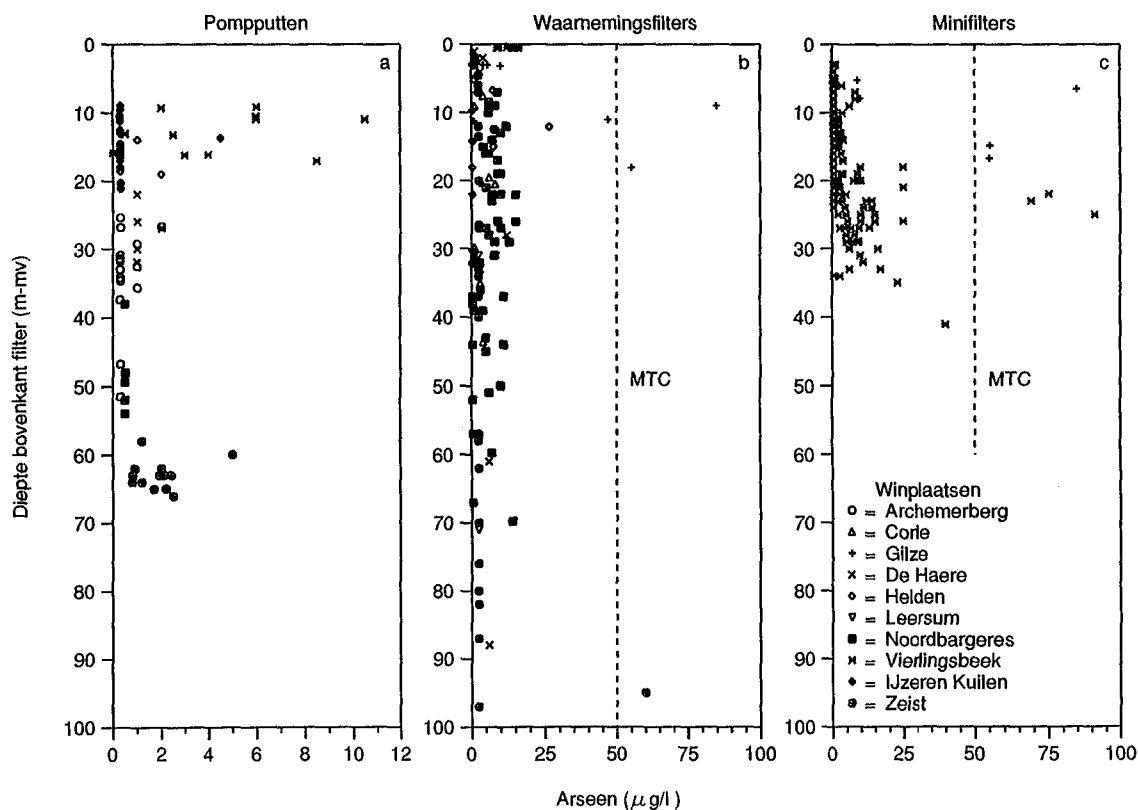
Arseen (As)

De waarnemingen van arseen zijn in figuur 6.3 tegen de diepte uitgezet. Hieruit blijkt dat in het onttrokken grondwater de MTC niet wordt overschreden, maar dat dit wel regelmatig het geval is in monsters grondwater afkomstig van waarnemings- en minifilterputten. Vermoedelijk is ook hier sprake van een verdunningseffect zoals besproken bij aluminium.

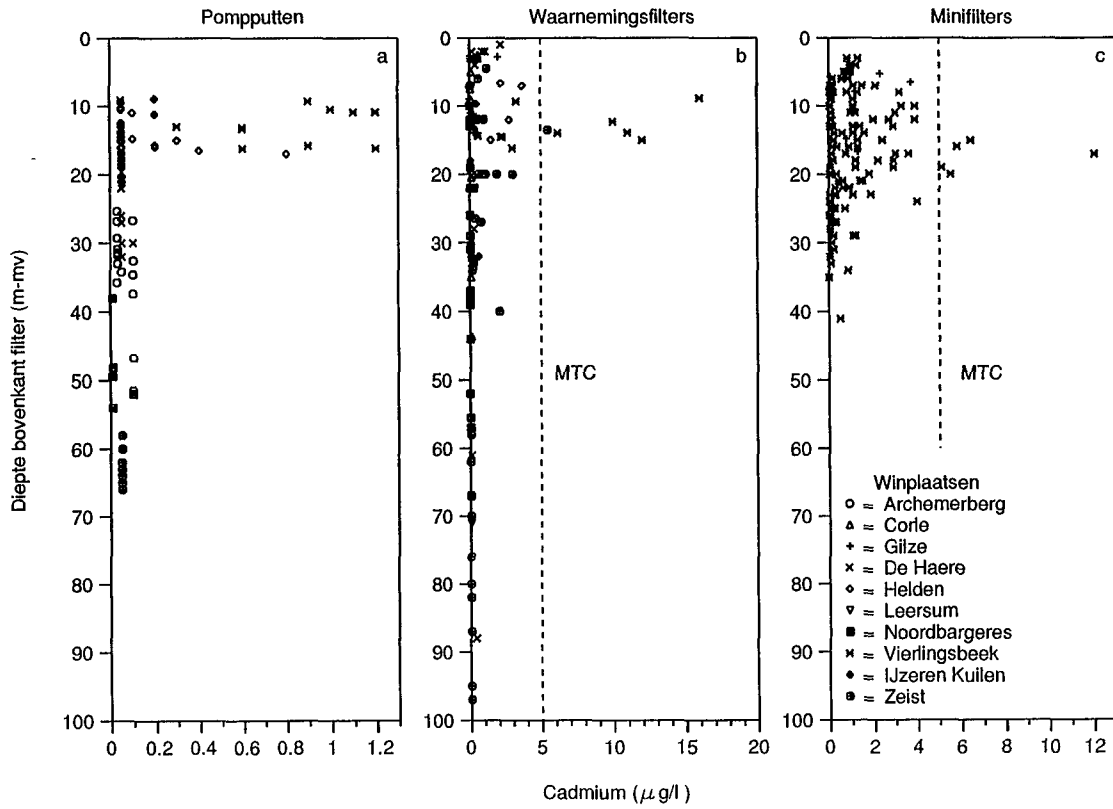
De indruk bestaat dat, zo er al sprake is van een trend met de diepte, in de waarnemings- en minifilterputten de hoogste concentraties op enige diepte worden aangetroffen.



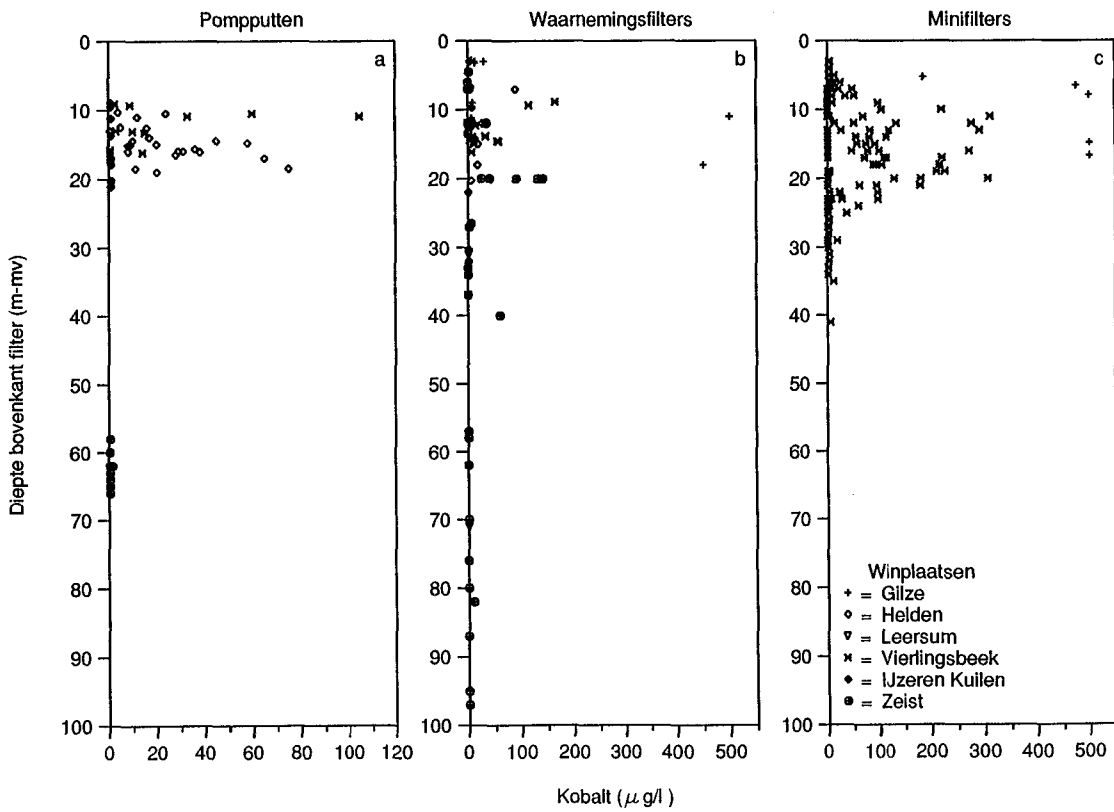
Figuur 6.2 Concentratie van aluminium als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en minifilterputten. NB: de concentraties zijn op een log-schaal uitgezet.



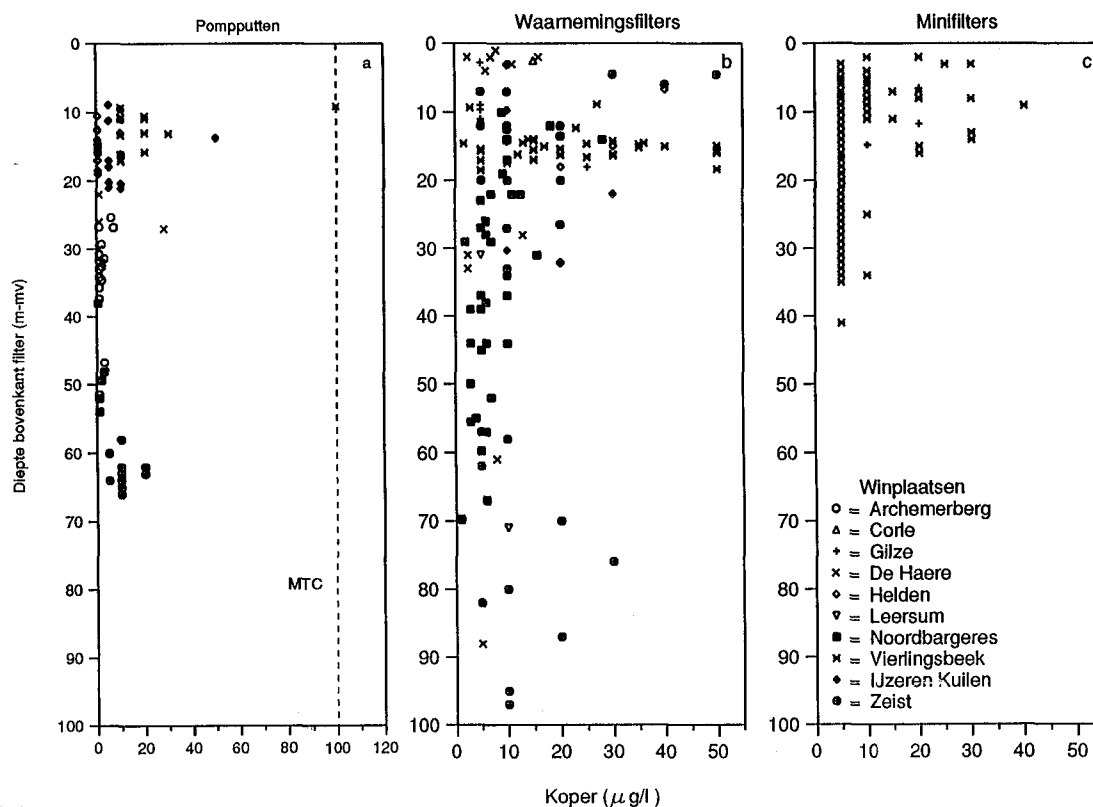
Figuur 6.3 Concentratie van arseen als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en mini-filterputten.



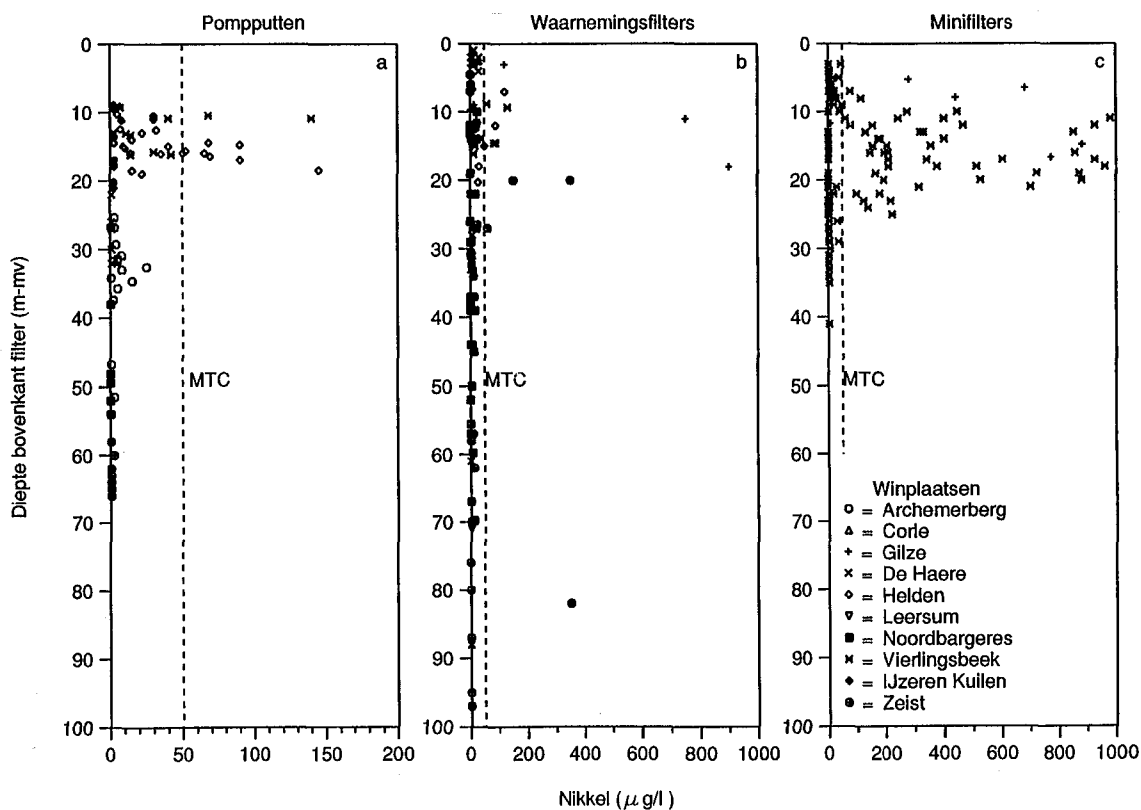
Figuur 6.4 Concentratie van cadmium als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en minifilterputten.



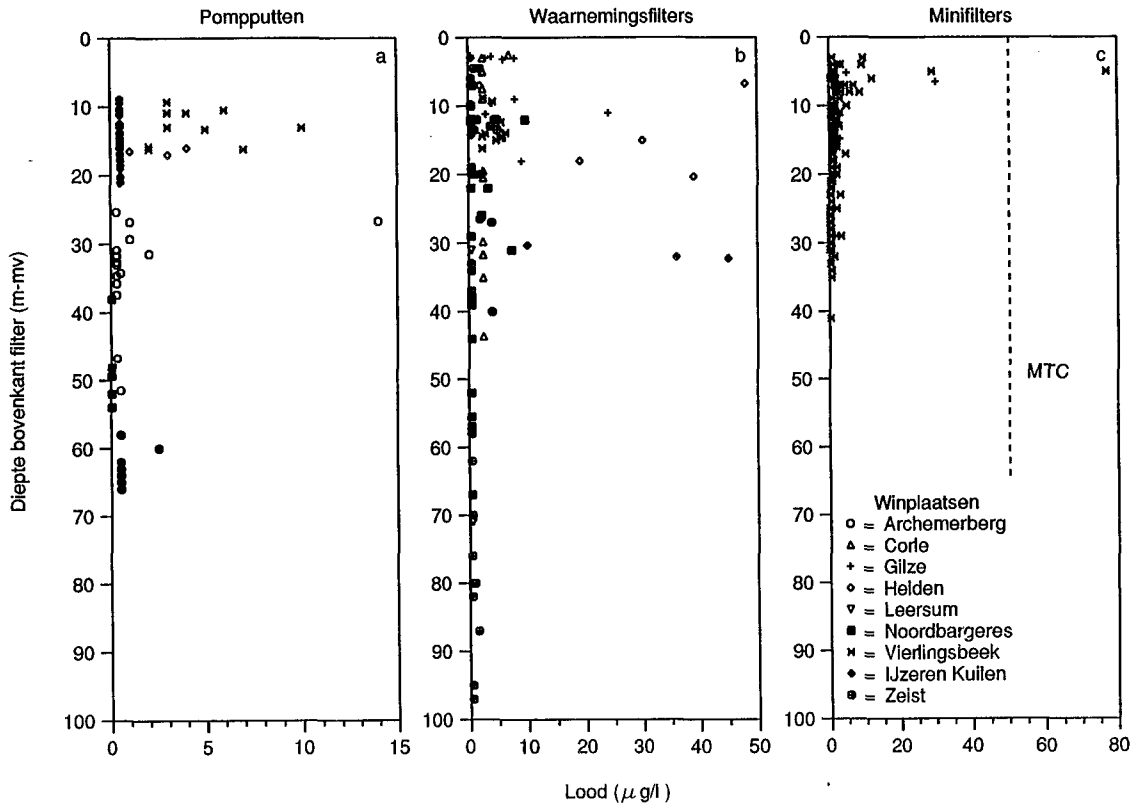
Figuur 6.5 Concentratie van cobalt als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en mini-filterputten.



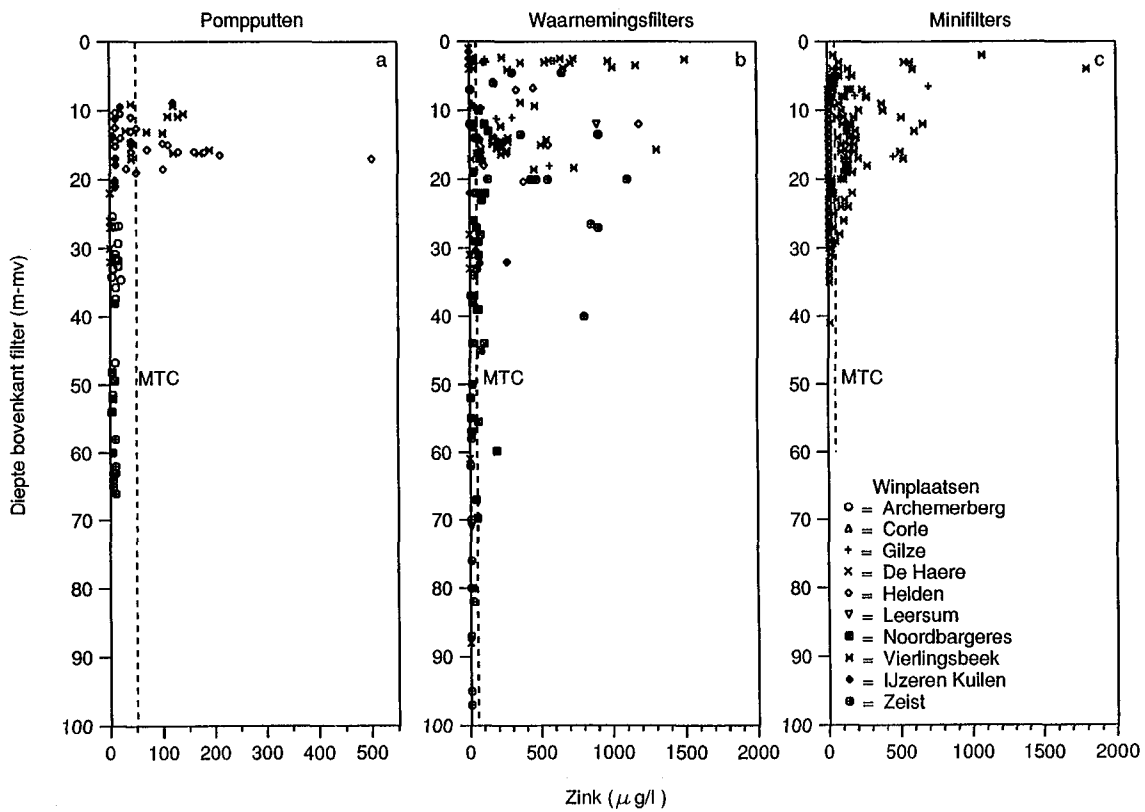
Figuur 6.6 Concentratie van koper als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en mini-filterputten.



Figuur 6.7 Concentratie van nikkel als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en mini-filterputten.



Figuur 6.8 Concentratie van lood als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en minifilterputten.



Figuur 6.9 Concentratie van zink als functie van de diepte in respectievelijk productie-, waarnemings- en minifilterputten.

Cadmium (Cd)

De waarnemingen met betrekking tot cadmium zijn volledig vergelijkbaar met die van arseen: ook hier geen overschrijding van de MTC in het onttrokken grondwater van de productieputten, maar wel regelmatig in het grondwater afkomstig van waarnemings- en minifilterputten. Ook hier vertonen de verzamelde waarden op enige diepte een maximum in de concentratie.

De waarnemingen zijn in figuur 6.4 samengevat; hieruit blijkt dat in het onttrokken grondwater wel de meldingswaarde wordt overschreden.

Cobalt (Co)

De waarnemingen met betrekking tot cobalt zijn ook vergelijkbaar met die van arseen, hoewel hier, wegens het ontbreken van een MTC, geen sprake kan zijn van een overschrijding daarvan. Ook hier worden, waarschijnlijk vanwege een verdunningseffect, weer de laagste concentraties in het onttrokken grondwater van de productieputten gevonden, en vertonen de verzamelde waarden op enige diepte een maximum in de concentratie. De waarnemingen zijn in figuur 6.5 samengevat.

Koper (Cu)

In figuur 6.6 zijn de resultaten van de waarnemingen van koper samengevat. De concentraties in het onttrokken grondwater en in het grondwater afkomstig van de waarnemings- en minifilterputten ontlopen elkaar niet veel. Het maximum van de verzamelde concentraties bedraagt de helft van de waarde overeenkomend met de MTC.

Met toenemende diepte worden lagere concentraties gemeten. De hoge concentraties op grote diepte worden toegeschreven aan de aanwezigheid van koperen putfilters of onvolkomenheden bij de monsterneming.

Nikkel (Ni)

De concentratie van nikkel overschrijdt in het onttrokken grondwater regelmatig de MTC; in het grondwater afkomstig van waarnemings- en minifilterputten worden overschrijdingen tot een factor 20 aangetroffen. Blijkbaar is het effect van de verdunning, zoals bij arseen, onvoldoende om de concentratie in het onttrokken grondwater tot onder de MTC te verlagen.

Opvallend is dat ook hier het maximum van de concentratie op enige diepte wordt aangetroffen. De resultaten van de waarnemingen zijn in figuur 6.7 samengevat.

Lood (Pb)

De resultaten van de waarnemingen van lood zijn in figuur 6.8 samengevat. Hieruit blijkt dat in het onttrokken grondwater de MTC niet wordt overschreden, wel wordt de meldingswaarde benaderd.

Ook in het grondwater afkomstig van de waarnemings- en minifilterputten wordt de MTC niet overschreden, maar in enkele gevallen wel dicht benaderd; de meldingswaarde wordt regelmatig overschreden. Deze hoge concentraties worden toegeschreven aan afgifte door het toegepaste materiaal voor de put.

Zink (Zn)

De MTC voor zink wordt in het onttrokken grondwater regelmatig overschreden; dat is ook het geval in het grondwater afkomstig van waarnemings- en minifilterputten, regelmatig zelfs met meer dan een factor 10.

De verzamelde resultaten zijn in figuur 6.9 samengevat. Hieruit blijkt dat in de waarnemings- en minifilterputten twee maxima in de concentratie als functie van de diepte kunnen worden onderscheiden, namelijk één vlak onder de grondwaterspiegel en de ander op enige diepte in het grondwater.

6.6 Interpretatie

Naar aanleiding van voorgaande paragraaf kunnen verschillende patronen van concentratieverdelingen met de diepte worden onderscheiden: het element is over de gehele diepte in lage concentratie aanwezig, er is geen (duidelijk) verband met de diepte, het maximum van de concentratie bevindt zich vlak onder de grondwaterspiegel of het maximum bevindt zich op enige diepte. De positie van het maximum geeft een aanwijzing voor de richting van aanvoer van de betreffende parameter, respectievelijk van boven, ter plaatse gemobiliseerd of van onder. Bij aanvoer van onder moet worden gedacht aan het optrekken van zout water, met een geheel andere samenstelling van sporenelementen dan zoet water (Stuyfzand, 1989). Dit verschijnsel is niet bij de hier besproken puttenvelden waargenomen.

Tabel 6.6 geeft een indeling van de onderzochte sporenelementen over de onderscheiden patronen.

Tabel 6.6 *Indeling van de onderzochte sporenelementen over de onderscheiden patronen in de verdeling van de concentratie met de diepte.*

altijd in lage constante concentraties aanwezig	geen patroon	maximum in concentratie	
		ondiep	op enige diepte
Ag	Ba	Al	As
Cr	Br	B	Be
Hg	F	Cd	Cd
Mo	CN	Cu	Co
Sb	-	Pb	Ni
Se	-	V	Zn
Sn	-	Zn	-

Indien sporenelementen altijd in lage constante concentraties voorkomen, duidt dit of op afwezigheid van een (anthropogene) bron of op de omstandigheid dat deze elementen onder de heersende fysisch-chemische omstandigheden niet mobiel zijn.

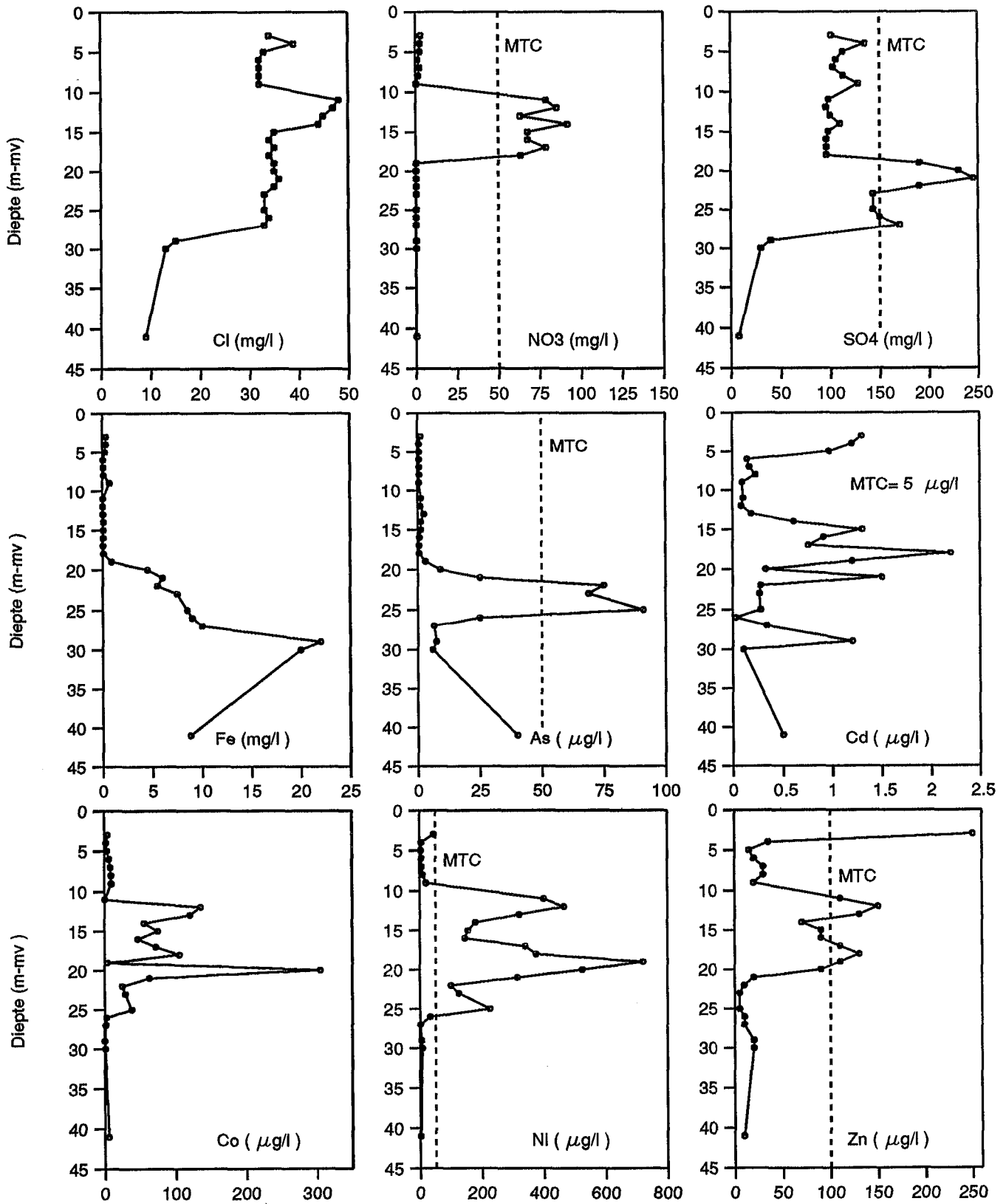
Vergelijking van de in tabel 6.1 geschatte concentraties met de waargenomen concentraties geeft aan dat op de onderzochte puttenvelden nog geen doorslag vanaf maaiveld naar het grondwater is opgetreden voor Cr, Hg, Sb en Se, terwijl voor As en Be de situatie onduidelijk is. Voor Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V en Zn is wel doorslag opgetreden, dat wil zeggen de waargenomen concentratie van deze elementen vlak onder de grondwaterspiegel is vergelijkbaar met de geschatte waarde of de concentratie neemt met de diepte af. Dit beeld wordt bepaald door enerzijds de grootte van de bron en anderzijds de capaciteit van de bodem om sporenelementen vast te leggen (zie hoofdstuk 2 "Beknopte chemie van sporenelementen") en is in overeenstemming met gegevens van Stuyfzand (1989). Zoals reeds vermeld is de aanwezigheid van aluminium een gevolg van verzuring.

De maxima in concentratie op enige diepte onder de grondwaterspiegel worden toegeschreven aan een bron en aan processen waardoor deze elementen worden gemobiliseerd en vervolgens vastgelegd. Aangezien het moeilijk is deze processen in algemeenheden te bespreken, zal dit worden toegelicht aan één van de 10 geselecteerde winningen, zie figuur 6.10.

Een andere verklaring van een maximum in de concentratie op enige diepte vormt de onderschepping van een (punt)verontreiniging, maar deze mogelijkheid wordt hier uitgesloten geacht.

Uit figuur 6.10 kan het optreden van de volgende processen worden afgeleid: het tegelijkertijd verdwijnen van nitraat en toenemen van de concentraties van ijzer en sulfaat duidt op denitrificatie onder invloed van ijzersulfiden. Onder deze diepte zijn ijzersulfiden in gehalten van 0,1 à 1 gewichtsprocent aangetoond (Hettinga, 1990). Uit micromorfologisch onderzoek blijkt dat het hier ter plaatse gevormde ijzersulfiden betreft (Bisdorn & Schoute, 1990).

Tevens blijkt uit figuur 6.10 dat As, Cd, Co, Ni en Zn ten gevolge van het oplossen van ijzersulfiden op vergelijkbare diepte vrijkomen. Ook boven het "redoxfront" worden hoge concentraties gevonden; deze moeten worden toegeschreven aan de oxydatie van sporen ijzersulfiden en mogelijk van organisch materiaal. Mogelijk wordt ook nog een bijdrage geleverd vanwege de "zoutshok": door de aanvoer van een hogere totaal concentratie met afwijkende chemische samenstelling (drijfmest) ontstaat een nieuw evenwicht tussen het adsorptiecomplex en het grondwater. Met toenemende diepte neemt de concentratie weer af. De vrijgemaakte sporenelementen worden hier weer vastgelegd door de gevormde ijzerhydroxyden en mogelijk door de reeds aanwezige ijzersulfiden.



Figuur 6.10 Verloop met de diepte van de concentraties van chloride, nitraat, sulfaat, ijzer, arseen, cadmium, cobalt, nikkel en zink (minifilterput NP1 te Vierlingsbeek, monsterneming 26 september 1988).

6.7 Evaluatie

De keuze van de te onderzoeken puttenvelden was gebaseerd op landgebruik en de mate van aërobie van het onttrokken grondwater. Bestudering van de verzamelde gegevens, zoals weergegeven in figuur 6.2 tot 6.9 laat vooralsnog geen verschillen tussen de onderscheiden groepen van puttenvelden zien. Mogelijk moet dit worden toegeschreven aan de grote verschillen in aantallen analysesresultaten: bij slechts 2 van de 10 puttenvelden zijn resultaten van minifilterputten beschikbaar, bij 9 puttenvelden van waarnemingsputten en van 8 puttenvelden van productieputten. Mogelijk dat meer gedetailleerd onderzoek wel verschillen aan het licht zal brengen. Een aanwijzing hiervoor vormen de relaties tussen zuurgraad en de concentraties van respectievelijk aluminium, cobalt, nikkel en zink, zie figuur 6.11.

Uit figuur 6.11 blijkt dat voor alle afgebeelde elementen een relatie tussen pH en concentratie aanwezig is. Deze relatie is evenwel per puttenveld duidelijker dan voor alle puttenvelden tezamen.

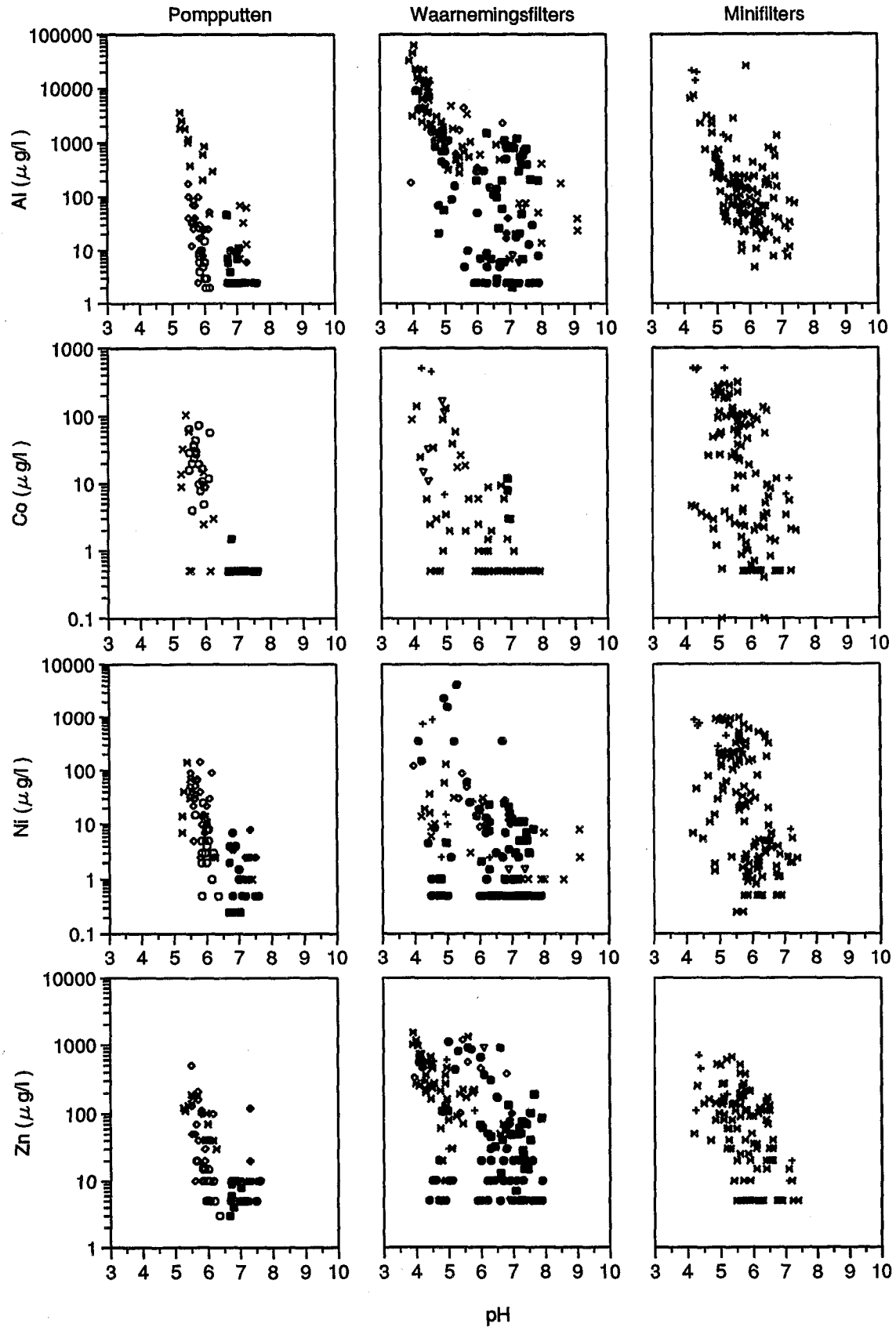
Het is overigens opvallend dat in het grondwater afkomstig van minifilterputten de relatie tussen pH en concentratie niet zo scherp is. In tegenstelling tot monsters afkomstig van productieputten verkeren de monsters afkomstig van minifilterputten naar verwachting in chemisch evenwicht. Mogelijk spelen aspecten zoals monsterneming en ouderdom van de put een rol, zie hoofdstuk 3 "Problemen en aandachtspunten bij de bemonstering". Zo zullen pompputten minder last hebben van meegevoerd slib of losgeraakte ijzervlokken dan (nieuwe) waarnemingsputten.

Het bleek mogelijk voor meerdere sporenelementen maxima als functie van de diepte te onderscheiden, namelijk juist onder de grondwaterspiegel, dan wel op enige diepte.

Sporenelementen die juist onder de grondwaterspiegel een maximum in de concentratie vertonen worden van bovenaf aangevoerd, door atmosferische depositie en/of met dierlijke mest en kunstmest. Voor deze elementen is de buffercapaciteit van de bodem tussen maaiveld en de grondwaterspiegel verbruikt. Bij voortgaande belasting zullen de concentraties van deze parameters verder toenemen. Het betreft hier Al, B, Cd, Cu, Ni, Pb, V en Zn en mogelijk As en Be, waarbij Al en Zn regelmatig de MTC voor drinkwater overschrijden.

De hoge concentratie van aluminium is een gevolg van verzuring: op kalkloze zandgronden wordt de verzurende werking tegengegaan door het in oplossing gaan van aluminiumhydroxyden. Hierbij kunnen in het ondiepe grondwater concentraties van 30 mg/l ontstaan met een daarmee corresponderende pH van circa 4.

Bestudering van de beschikbare gegevens leert dat hoge Al concentraties worden aangetroffen in kalkloze zandgronden onder bos, maar ook onder onbegroeide terreinen (Stuyfzand & Reiniers, 1990) met een ondiepe grondwaterspiegel. Deze situatie blijkt rond 22 kwetsbare winningen voor te komen. Op deze winningen moet dus met problemen door Al ten gevolge van verzuring rekening worden gehouden. Dit komt overeen met circa 10% van het totaal aantal winningen dat door de Nederlandse waterleidingbedrijven wordt geëxploiteerd. Voortgezet onderzoek dient dit aantal nader te onderbouwen.



Figuur 6.11 Concentratie van respectievelijk aluminium, cobalt, nikkel en zink als functie van de zuurgraad, pH.
NB: de concentraties zijn logaritmisch uitgezet.

Maxima in concentratie op enige diepte onder de grondwaterspiegel, die de MTC ver kunnen overschrijden, worden aangetroffen voor As, Cd, Co, Ni en Zn. Deze maxima ontstaan ter plaatse van het "redoxfront": hier worden ijzersulfiden, die sporenelementen bevatten onder invloed van nitraat opgelost. Ter hoogte van het "redoxfront" worden sporenelementen onder invloed van oxyderende processen gemobiliseerd en eronder weer gedeeltelijk of volledig vastgelegd (Edmunds, 1973).

De processen zijn hier toegelicht aan de hand van de situatie te Vierlingsbeek, maar het optreden is niet tot dit puttenveld beperkt. Bisdom & Schoute (1990) hebben rond meerdere winningen de aanwezigheid van ijzersulfiden aangetoond.

Uit eerder onderzoek (van Beek *et al.*, 1984) naar de gevolgen van vermesting bleek het mogelijk 19 winningen met anaërobe omstandigheden te onderscheiden. De gevolgen van vermesting manifesteren zich daar niet in de vorm van toenemende concentraties van nitraat, maar in de vorm van toenemende concentraties van sulfaat en hardheid (van Bennekom & Kruithof, 1988). Later onderzoek (van Beek *et al.*, 1990) liet op 46 van de 109 beschouwde kwetsbare winningen een significante toename in de concentratie van sulfaat zien. Het aantal kwetsbare en het totaal aantal winningen geëxploiteerd door de waterleidingbedrijven bedragen respectievelijk 150 en 245. Het aantal winningen met een stijgende sulfaatconcentratie komt dan overeen met 26,7% van het totaal aantal door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde winningen. Niet in alle gevallen kan deze toenemende concentratie aan vermesting worden toegeschreven, aangezien ook op enkele niet kwetsbare winningen toenemende sulfaatconcentraties werden waargenomen. Bovendien kunnen toenemende sulfaatconcentraties ook ontstaan door SO_x depositie en door oxydatie van ijzersulfiden onder invloed van atmosferische zuurstof ten gevolge van verlaging van de grondwaterspiegel. Daarom wordt er voorlopig van uitgegaan dat maximaal 25% van de door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde winningen te maken kan krijgen met problemen veroorzaakt door sporenelementen.

De effecten van vermesting blijven dus niet beperkt tot stijgende concentraties van nitraat, sulfaat en hardheid, maar kunnen ook aanleiding geven tot hogere concentraties van sporenelementen; zowel door toevoer als door mobilisatie, in het bijzonder door het doen oplossen van ijzersulfiden. Deze hoge concentraties kunnen na verloop van tijd het puttenveld bereiken en resulteren in (nog) hogere concentraties in het onttrokken grondwater. Tot welk niveau de concentraties zullen oplopen, op welke termijn dat het geval zal zijn en hoe groot het aantal puttenvelden met problemen zal worden, is afhankelijk van de omstandigheden, zoals gehalte van sporenelementen in ijzersulfiden, pH en redoxpotentiaal, en vormen punten voor verder onderzoek. Met name in een zeer gereduceerde en in een kalkrijke omgeving zijn sporenelementen minder mobiel.

Ook in andere onderzoeken (Van Duijvenbouden, 1989) zijn hoge concentraties sporenelementen gevonden. In de provincie Noord-Brabant zijn bijvoorbeeld voor zink en nikkel concentraties tot 1000 µg/l en voor arseen tot 100 µg/l (Mülschlegel, 1984, Flink, 1985, Boumans & Meinardi, 1986) aangetroffen. Het is opvallend dat aan die hoge concentraties niet die consequenties zijn verbonden

die daar in deze studie aan zijn gegeven. Dit moet hoogst waarschijnlijk aan het niet bekend zijn van het verschijnsel "redoxfront" worden toegeschreven.

Overigens zijn ook juist onder de grondwaterspiegel hoge concentraties sporenelementen gemeten. In de provincie Noord-Brabant vinden Pedroli & van Wijk (1988) zinkconcentraties van meer dan 10.000 µg/l. Zij schrijven deze hoge waarden toe aan atmosferische depositie en aan lokale verontreinigingsbronnen zoals (voormalige) aswegen of asdepots afkomstig van de zinkindustrie. In Noord en Midden Limburg zijn de volgende maxima gemeten: As 11,5, Cd 76,9, Cu 263, Pb 75,6 en Zn 12.709 µg/l (Kaasenbrood & Karssemeijer, 1989). In de provincie Drenthe zijn in het ondiepe grondwater voor zink concentraties tot 2400 µg/l en voor koper tot 2000 µg/l gemeten (Harmelink, 1989).

6.8 Conclusies

- 1) Meerdere sporenelementen overschrijden in het onttrokken grondwater de Maximaal Toelaatbare Concentratie in drinkwater volgens het Waterleidingbesluit (1984). Het betreft Al, Ni en Zn.
- 2) Meerdere sporenelementen overschrijden in het grondwater afkomstig van waarnemings- en minifilterputten de MTC volgens het Waterleidingbesluit (1984). Het betreft Al, As, Cd, Ni en Zn. Deze overschrijding kan voor Al, Ni en Zn zeer aanzienlijk ($> 10 \times \text{MTC}$) zijn.
- 3) Meerdere sporenelementen vertonen juist onder de grondwaterspiegel een maximum in de concentratie, zoals Al, Pb en Zn, andere op enige diepte, zoals As, Cd, Co, Cu, Ni en Zn. Een ondiep maximum duidt op mobilisatie of aanvoer van bovenaf, een maximum op enige diepte op mobilisatie ter plaatse.
- 4) Aanvoer van bovenaf vindt plaats in de vorm van atmosferische depositie en van drijf- en kunstmest en zuiveringsglib en door mobilisatie. Vergelijking van de grootte van de aanvoer met waargenomen concentraties laat verhoogde concentraties zien voor Cd, Cu, Ni, Pb, V en Zn. Blijkbaar is de buffercapaciteit van de bodem tussen maaiveld en grondwaterspiegel voor deze elementen overschreden. Ten gevolge van mobilisatie onder invloed van verzuring worden verhoogde concentraties van Al aangetroffen. Maxima in concentratie van andere sporenelementen zijn niet of weinig uitgesproken aanwezig; blijkbaar is de aanvoer gering of is de buffercapaciteit nog zodanig dat het grondwater niet wordt bereikt. Dit betreft Cr, Hg, Sb en Se, terwijl voor As en Be de situatie onduidelijk is.
- 5) Hoge concentraties van Al worden aangetroffen in kalkloze zandgronden met een ondiepe grondwaterspiegel. Deze situatie blijkt rond 22 kwetsbare winningen voor te komen. Op deze winningen moet dus rekening worden gehouden met problemen door Al ten gevolge van verzuring. Dit komt overeen met circa 10% van het totaal aantal door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde puttenvelden. Voortgezet onderzoek dient dit aantal nader te onderbouwen.

- 6) Maxima in concentratie op enige diepte duiden op mobilisatie ter plaatse. Deze parameters worden onder invloed van nitraat, afkomstig van vermisting, uit van nature aanwezige ijzersulfiden vrijgemaakt. De effecten van vermisting betreffen dus niet alleen toenemende concentraties van nitraat, sulfaat en hardheid, maar ook van sporenelementen, zoals As, Cd, Co, Ni en Zn.
- 7) De vrijgemaakte sporenelementen kunnen het puttenveld bereiken en daar aanleiding geven tot hogere concentraties. Op welke termijn zij het puttenveld zullen bereiken en tot welk niveau de concentraties zullen oplopen is afhankelijk van de lokale fysisch-chemische omstandigheden en vormt een punt voor nader onderzoek.
- 8) Op 25% van de door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde puttenvelden neemt de sulfaatconcentratie in het onttrokken grondwater toe. Dit verschijnsel kan worden gehanteerd als een maat voor het aantal puttenvelden dat met problemen veroorzaakt door sporenelementen te maken kan krijgen. Deze toename wordt echter niet alleen veroorzaakt door oxydatie van ijzersulfiden. Voorlopig wordt er daarom van uitgegaan dat maximaal 25% van de door de Nederlandse waterleidingbedrijven geëxploiteerde puttenvelden met problemen veroorzaakt door sporenelementen te maken kan krijgen; het werkelijke aantal zal minder zijn. Hoeveel minder dient door verder onderzoek te worden onderbouwd.

6.9 Geraadpleegde literatuur

- AKTOR, H. (in druk): Nikkelforurening i grundvand, Vandteknik.
- APPELO, C.A.J. (1982): Verzuring van het grondwater op de Veluwe, *H₂O*, 15 (18) 464-468.
- VAN BEEK, C.G.E.M., F.A.M. HETTINGA & P.K. BAGGELAAR (1990): Onderzoek naar trendmatige veranderingen in de kwaliteit van het grondwater onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven, SWE 90.013, KIWA, Nieuwegein.
- VAN BEEK, C.G.E.M. (1987): Chemische processen in het grondwater tijdens de stroming naar het puttenveld, in C.G.E.M. van Beek (Ed): Landbouw en drinkwatervoorziening, KIWA-Mededeling 99, Nieuwegein.
- VAN BEEK, C.G.E.M. (1984): Nitraat in het onttrokken grondwater, KIWA-Mededeling 84, Nitraat en drinkwatervoorziening, Nieuwegein, 144 p.
- VAN BENNEKOM, C.A. & J.C. KRUIHOF (1988): Kwantificering van verzurende processen in grondwater, *H₂O* 21 (10) 252-257,174.
- BISDOM, E.B.A. & A. BREEUWSMA (1990): Pyriet in afzettingen bij het pompstation Vierlingsbeek, Rapport 56, Staring Centrum, Wageningen.
- BISDOM, E.B.A. & J.F.TH. SCHOUTE (1990): Bufferende capaciteit van de ondergrond ten aanzien van denitrificatie, in P. del Castillo, W.H. Rulkens & W. Salomons (red): Dierlijke mest, problemen en oplossingen, KNCV Sectie Milieuchemie, p. 165 - 200, KNCV, 's Gravenhage.
- BOUMANS, L.J.M. & C.R. MEINARDI (1986): Hoge zinkgehalten in het ondiepe grondwater van een natuurgebied in de Peel, *H₂O* 19 (12) 263-265.
- VAN BREEMEN, N., C.T. DRISCOLL & J. MULDER (1984): Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters, *Nature* 307, 599-604.
- VAN DUIJVENBOODEN, W. (1989): De kwaliteit van het grondwater in Nederland, Rapport 728820001, RIVM, Bilthoven.
- EDMUNDS, W.M. (1973): Trace element variations across an oxidation-reduction barrier in a limestone aquifer, in E. INGERSON (ed), Proc. Symp. on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, 1970, Clarke, Washington, D.C., vol 1, pp. 500-520.

- FLINK, J. (1985): De verspreiding van arseen in het grondwater in zuidelijk Noord-Brabant, Rapport 840348004, RIVM, Leidschendam.
- HARMELINK, T.A.M. (1989): Onderzoek naar nutriëntenuitspoeling op de Hondsrug, een grondwaterkwaliteitsonderzoek, provincie Drenthe.
- HEM, J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, USGS Water-Supply Paper 2254, third edition.
- HETTINGA, F.A.M. (1990): De ruimtelijke verdeling van pyriet in het watervoerende pakket van Vierlingsbeek, KIWA-SWE 89-028, 35 p., 6 bijlagen.
- JANSEN, E.J. (1988): Invloed van landbouw op de kwaliteit van oppervlaktewater, zware metalen en organische microverontreinigingen, ICW rapport 30/III, Wageningen.
- JENNE, E.A. (1977): Trace element sorption by sediments and soil; sites and processes, in W.R. CHAPPELL and K.K. PETERSEN (eds): Molybdenum in the environment, p. 425-553, Marcel Dekker.
- KAASENBROOD, P.G.M. & P.L. KARSSEMEIJER (1989): Milieukwaliteit van het streekplangebied Noord- en Midden-Limburg, deel B: Zware metalen, arseen en pesticiden in het bovenste grondwater, Instituut voor Ruimtelijk Onderzoek, Rijksuniversiteit Utrecht.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967): Introduction to geochemistry, McGraw-Hill, New York, 721 p.
- LANGEWEG, F. (1988): Zorgen voor morgen, nationale milieuverkenning 1985-2010, RIVM, Samsom H.D. Tjeenk Willink, Alphen aan den Rijn.
- MEEUWISSEN, P.C. (1989): Gehalten in grond en gewassen vaak te hoog, zware metalen bezorgen landbouw problemen, Boerderij 74 (45) 26-29.
- MOORE, J.N., W.H. FICKLIN & C. JOHNS (1988): Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments, Env. Sci. Techn. 22 (4) 432-437.
- MÜLSCHLEGEL, J. (1984): Ruimtelijke variatie van de chemische samenstelling van het grondwater in westelijk Noord-Brabant, Rapport 840347002, RIVM, Leidschendam.
- PEDROLI, B. & A.J. VAN WIJK (1988): Strijper Aa-gebied rijp voor bodemsanering door hoge zinkgehalten in grondwater? H₂O 21 (10) 270-273.
- POSTMA, D., C. BOESEN, H. KRISTIANSEN & F. LARSEN (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling, Water Res. Res. 27 (8) 2027-2046.
- POURBAIX, M. (1974): Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, TX, and Cebelcor, Brussels, 644 p.
- SCHOKKING, F., E.B.A. BISDOM, F.A.M. HETTINGA & R. STRAATMAN (1990): Denitrification by pyrite in Pleistocene aquifers in North-Brabant, 6th Int. IAEG Congres, Balkema, Rotterdam, pp. 151-157.
- STOOP, J.M. & A.J.M. RENNEN (1990): Schadelijke stoffen voor land- en tuinbouw, Algemeen deel, Centrum voor Landbouw en Milieu, Utrecht.
- STUYFZAND, P.J. (1989): Factors controlling trace element levels in groundwater in the Netherlands, in D.L. Miles (ed) Proc. 6th Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Balkema, Rotterdam, pp. 655-659.
- STUYFZAND, P.J. (1984): Groundwater quality evolution in the upper aquifer of the coastal dune area of the western Netherlands, IAHS publ. 150, pp. 87-98.
- STUYFZAND, P.J. & L. REINIERS (1990): Verzuuring van grondwater in kalkarme duinen bij Schoorl, met gevolgen voor sporenelementen, H₂O 23 (2) 24-29,41.
- VEWIN (1985): Aanbevelingen 1984 voor het bedrijfsbeleid in technisch-hygiënisch opzicht, VEWIN, Rijswijk WATERLEIDINGBESLUIT (1984) Staatsblad nr. 220.
- DE WIT, N.H.S.M., & W. BLEUTEN (1986): Inventarisatie van de vermessing van het ondiepe grondwater in de gehele provincie Utrecht, Vakgroep Fysische Geografie, RUU.

7 Sporenelementen in het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit

W. van Duijvenbooden & H. Prins

*Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne RIVM
Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek (LBG)*

Samenvatting

In 1990 zijn alle meetpunten van het Landelijk Meetnet voor de Grondwaterkwaliteit en de provinciale meetnetten van Gelderland en Zuid Holland onderzocht op het voorkomen van Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn. Gerelateerd aan bodemgebruik, bodemtype en filterstelling zijn o.a. percentielwaarden en gemiddelde waarden bepaald en is bevestigd welke percentage waarnemingen onder de detectiegrens is gelegen. Verder zijn correlaties onderzocht met de pH en zijn voor Zn, Ni en As vergelijkingen gemaakt met datasets van het meetnet van vóór 1985. Voorts worden data gepresenteerd van een groot aantal overige sporenelementen.

Het blijkt dat de meeste sporenelementen negatief zijn gecorreleerd met de pH. Voor negatief geladen geoxydeerde sporenelementen zoals As, Mo, W, V en U geldt een positieve correlatie met de pH.

Verschillen in concentraties aan sporenelementen tussen de diverse bodemtypen en vormen van bodemgebruik kunnen primair verklaard worden uit verschillen in pH-waarde. Ditzelfde geldt voor verschillen tussen de onderzochte diepteniveaus. Een zinvolle vergelijking tussen data van 1990 enerzijds en van voor 1985 anderzijds is niet mogelijk door verschillen in monsterbehandeling.

Voor aluminium wordt de drinkwaternorm van 200 µg/l veelvuldig overschreden. Voor Cr wordt de referentiewaarde voor goede bodemkwaliteit (1 µg/l) zeer frequent overschreden. In de zandgebieden wordt de referentiewaarde Ni (15 µg/l) regelmatig overschreden.

7.1 Inleiding

Het Landelijk Meetnet voor de Grondwaterkwaliteit (LMG) is gedurende de periode 1979-1984 ingericht en sindsdien geëxploiteerd door het Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek van het RIVM. Het meetnet is gericht op het beschrijven van de grondwaterkwaliteit in ruimte en tijd, in relatie tot de grondsoort, het bodemgebruik en de geohydrologische situatie. Het meetnet omvat 380 meetpunten, met filters op globaal 10, 15 en 25 m-mv. De filters op 10 en 25 meter diepte worden jaarlijks in het kader van meerjarenprogramma's bemonsterd. De monsters grondwater worden vervolgens onderzocht op het voorkomen van circa 30 stoffen en verbindingen.

Daarnaast worden indicatieve meetprogramma's uitgevoerd. Hierbij worden watermonsters genomen uit daartoe geselecteerde meetpunten, die vervolgens worden onderzocht op het voorkomen van specifieke stoffen en verbindingen. Het databestand van het meetnet omvat thans enkele honderden stoffen.

Gedurende de inrichtingsperiode zijn standaard de sporenelementen Zn, Ni en As in het analysepakket meegenomen. Van tal van andere sporenelementen werd informatie verzameld via indicatieve metingen. Sinds 1990 omvat het standaardanalysepakket de sporenelementen Zn, Ni, As, Ba, Sr, Cd, Cr, Cu, Pb en Al. Daarnaast omvat het standaardanalyse pakket momenteel: EC, Na, HCO₃, t.P, benzeen, pH, K, Cl, DOC, toluen, O₂, Mg, NO₃, Fe, xylenen, temp., Ca, SO₄, Mn, vl.org.Cl, NH₄. Verder wordt ook onderzoek verricht naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater.

7.2 Methoden

Bij de beschouwingen omtrent het voorkomen van sporenelementen in het grondwater is primair gebruik gemaakt van de data die in 1990 zijn verzameld. Het betreft data van het LMG en van de Provinciale Grondwaterkwaliteitsmeetnetten van Gelderland en Zuid-Holland. Hierbij zijn meetgegevens van meetpunten gelegen in gebieden die marien zijn beïnvloed zoveel mogelijk buiten beschouwing gelaten. Daarom zijn alleen grondwateranalyses gebruikt met een Cl-gehalte lager dan 200 mg/l.

Uit het zo resterende databestand is vervolgens voor verdere bewerking een aantal datasets geselecteerd. De navolgende selecties werden beschouwd:

- * alle resterende waarnemingen
- * idem met filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem met filters tussen 15 en 35 m-mv
- * idem excl. zandgebieden en voor filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem excl. zandgebieden en voor filters tussen 15 en 35 m-mv
- * idem alleen zandgebieden en filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem alleen zandgebieden en filters tussen 15 en 35 m-mv
- * idem zandgebieden/grasland en filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem zandgebieden/grasland en filters tussen 15 en 35 m-mv
- * idem zandgebieden/bouwland en filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem zandgebieden/bouwland en filters tussen 15 en 35 m-mv
- * idem zandgebieden/natuur en filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem zandgebieden/natuur en filters tussen 15 en 35 m-mv
- * idem zandgebieden/bebouwing en filters tussen 6 en 14 m-mv
- * idem zandgebieden/bebouwing en filters tussen 15 en 35 m-mv

Voor de hiervoor genoemde selecties zijn voor de elementen Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn o.a. de percentielwaarden, het rekenkundig gemiddelde en het percentage waarnemingen waarbij de concentratie lager is dan de detectiegrens bepaald. Enige van deze gegevens zijn weergegeven in de tabellen 1 t/m 4. Bij het berekenen van gemiddelde waarden is voor waarden beneden de detectiegrens deze grenswaarde als concentratie ingevoerd.

Met behulp van het statistisch pakket Genstat zijn de waarnemingen in de zandgebieden onderzocht op de mate van correlatie tussen de concentraties van de diverse sporenelementen onderling en in relatie tot de pH. De berekeningen zijn uitgevoerd voor zowel de totale selectie "zandgebieden" als voor de deelpopulaties met filterstellingen tussen 6 en 14 m-mv en tussen 15 en 35 m-mv.

Voor Zn, Ni en As zijn de meetgegevens die verzameld zijn tijdens de inrichtingsfase van het meetnet op dezelfde wijze bewerkt als de gegevens van 1990. Beide datasets zijn onderling vergeleken.

Voor een groot aantal andere sporenelementen dan de hiervoor genoemde is via een indicatief meetprogramma een selectie van meetpunten bemonsterd. Ook voor deze sporenelementen zijn percentielwaarden en gemiddelden bepaald. Gelet op het beperkt aantal meetpunten dat in deze selectie is meegenomen is hierbij geen uitsplitsing gemaakt naar bodemgebruik en zijn evenmin waarden opgenomen voor de niet in de zandgebieden gelegen meetpunten.

7.3 Resultaten

In tabel 7.1 is aangegeven welk percentage van de in 1990 gedane waarnemingen voor de diverse selecties concentraties lager is dan de detectiegrens. Ook de detectiegrens is hierbij aangegeven. Uit de tabel blijkt o.a. dat 89% van de waarnemingen voor lood onder de detectiegrens liggen. Voor aluminium is dit 68%. Opvallend hierbij is, dat voor Al, Cd, Cu, Ni en Zn het percentage waarnemingen onder de detectiegrens het geringst is voor de filters tussen 6 en 14 m-mv voor de selecties zandbouwland en zandnatuurgebieden. Voor Cr is het tegenovergestelde het geval. Voor de filters tussen 15 en 35 m-mv is er geen duidelijk verschil te zien tussen de diverse selecties. Voor Al, Cd, Cu, Ni en Zn neemt het aantal waarnemingen lager dan de detectiegrens met de diepte toe.

In tabel 7.2 zijn voor de diverse onderzochte selecties de gemiddelde concentraties weergegeven. Deze gemiddelden worden vaak echter in sterke mate bepaald door een beperkt aantal waarnemingen met hoge concentraties. Dit gemiddelde geeft dan ook niet zonder meer een goed inzicht in de milieukwaliteit. Daarom zijn in tabel 7.3 en tabel 7.4 respectievelijk de 50 percentielen en de 90 percentielen weergegeven. Voor Cd, Cu, Pb en Zn komt het 50 percentiel overeen met de detectiegrens. Voor lood is dit evenzo het geval voor het 90 percentiel.

Tabel 7.1 *Percentage waarnemingen onder de detectiegrens voor de sporenelementen die in 1990 in het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit zijn gemeten (selectie Cl < 200mg/l; conc. in µg/l).*

par	totaal ¹	niveau ²	totaal	niet zand	zand	zandgebieden				det. grens
						gras	bouw	natuur	beb.	
Al	68	1	62	71	56	68	39	40	76	18,8
		2	78	79	77	81	67	71	85	
As	15	1	16	17	16	13	24	18	18	0,07
		2	13	12	13	13	17	14	9	
Ba	1,7	1	2,4	3	2,1	0	6,1	2,2	0	2,75
		2	1,7	0	2,6	1,4	2,8	5,4	0	
Cd	86	1	83	93	78	90	64	67	76	0,11
		2	93	98	91	92	89	91	85	
Cr	28	1	27	22	29	24	39	36	12	0,52
		2	30	35	27	25	17	30	24	
Cu	65	1	62	64	61	71	42	56	59	0,63
		2	72	79	68	64	64	70	67	
Ni	48	1	42	45	41	53	33	36	35	0,59
		2	59	65	56	63	64	57	42	
Pb	89	1	91	89	93	93	91	89	94	2,07
		2	91	92	90	92	94	91	94	
Zn	75	1	75	79	73	82	58	64	76	6,54
		2	80	82	79	83	75	82	70	

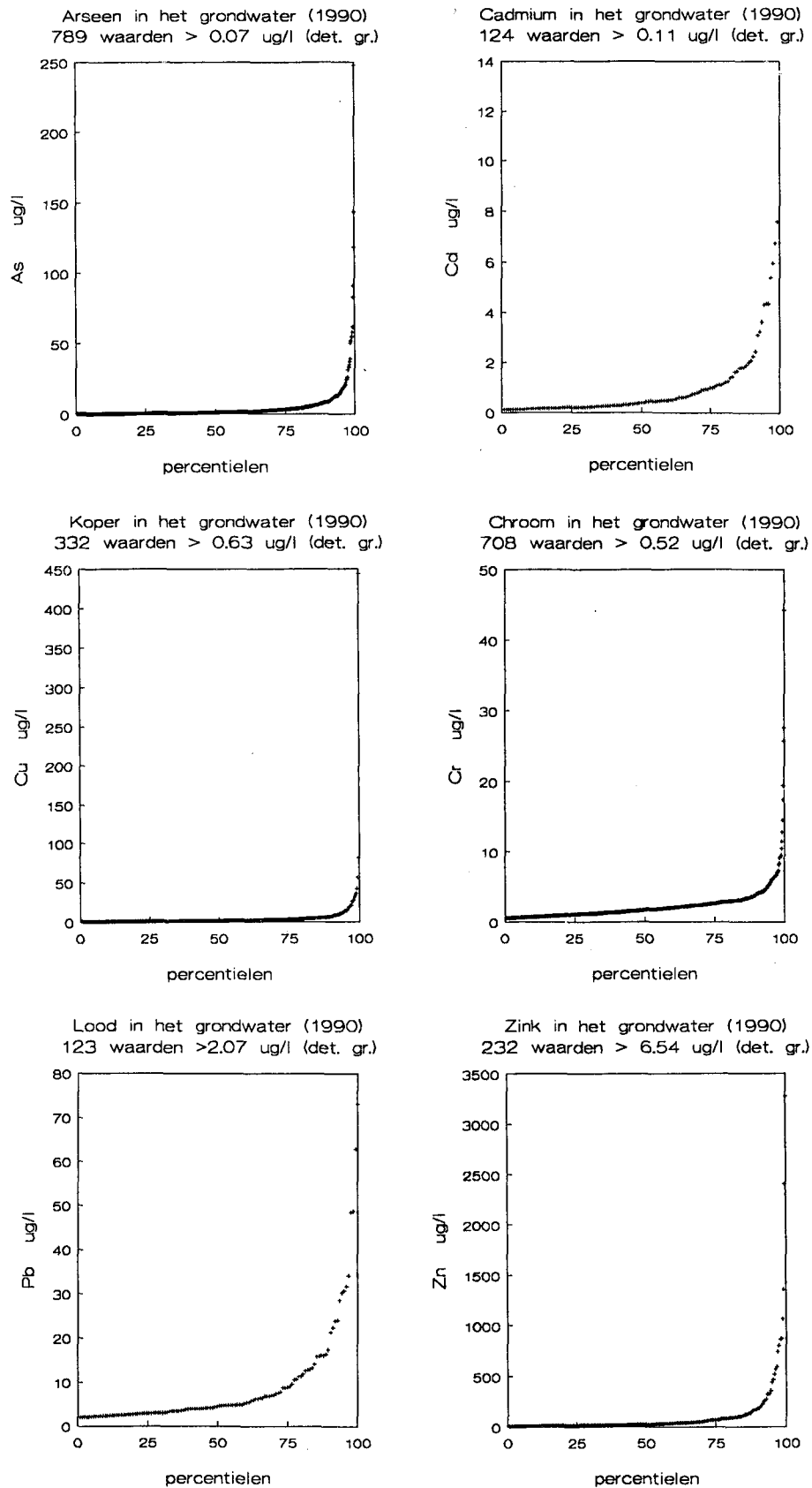
¹⁾ Alle filters tussen 6 en 35 m-mv (meer dan niveau 1 + niveau 2)

²⁾ Niveau 1 filters van 6 - 14 m-mv; niveau 2 filters van 15 - 35 m-mv

Ter illustratie van de spreiding in de gevonden waarnemingen zijn in figuur 7.1 voor enkele parameters en selecties de concentraties die boven de detectiegrens zijn gelegen in de vorm van frequentieverdelingen uitgezet.

Vergelijken we de 90 percentielwaarden met de gemiddelden, dan blijkt dat in een aantal gevallen de 90 percentielwaarde lager is dan het gemiddelde. Bij lood is dit voor alle selecties en voor Ba en Cr voor geen van de selecties het geval. Ook deze relatief lage percentielwaarden duiden aan, dat de gemiddelden sterk worden bepaald door een beperkt aantal hoge concentraties.

In het algemeen blijkt, dat de gevonden concentraties op niveau 2 (15-35 m-mv) lager zijn dan op niveau 1 (6-14 m-mv). Het duidelijkst komt dit tot uiting voor Al, Cd en Cu. Opvallend is, dat voor As in de zandgebieden op niveau 1 in het algemeen juist lagere concentraties worden gemeten dan op niveau 2. Mogelijk heeft dit te maken met het op niveau 1 naar verhouding vaker voorkomen van aëroob grondwater, waarin As minder mobiel is.



Figuur 7.1 Cumulatieve frequentieverdeling van de concentraties aan sporenelementen die in 1990 gemeten zijn in de Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. De verdeling heeft betrekking op alle meetgegevens hoger dan de detectiegrens.

Tabel 7.2 Gemiddelde waarden in $\mu\text{g/l}$ van de sporenelementen die in 1990 in het Landelijk Meetnet voor de Grondwaterkwaliteit zijn gemeten (selectie $\text{Cl} < 200\text{mg/l}$).

par.	totaal ¹	niveau ²	totaal	niet zand	zand	zandgebieden			
						gras	bouw	natuur	bebouwing
Al	286	1	379	347	396	193	697	762	191
		2	106	32	145	27	328	239	28
As	3,5	1	4,0	5,9	3,1	2,3	3,4	1,2	10,6
		2	3,5	3,5	3,6	2,5	7,8	2,1	5,1
Ba	89	1	100	158	70	75	75	45	82
		2	78	118	57	54	63	33	87
Cd	0,25	1	0,28	0,17	0,35	0,24	0,52	0,54	0,26
		2	0,14	0,11	0,15	0,13	0,28	0,12	0,17
Cr	1,7	1	1,8	2,0	1,7	1,7	1,8	1,7	1,8
		2	1,7	1,4	1,9	1,7	1,9	1,4	2,6
Cu	2,4	1	3,9	1,6	5,1	8,9	3,5	4,4	1,8
		2	1,1	0,8	1,3	1,3	1,1	1,6	1,1
Ni	6,7	1	7,7	2,0	10,7	6,7	11,8	21,7	9,5
		2	6,2	0,9	9,0	2,4	39,8	1,9	8,2
Pb	2,7	1	2,7	3,0	2,5	2,8	2,6	2,6	2,1
		2	2,4	2,2	2,5	2,6	2,3	2,3	2,9
Zn	34	1	31	21	37	39	55	48	12
		2	33	30	34	22	44	14	8

¹⁾ Alle filters tussen 6 en 35 m-mv

²⁾ Niveau 1 filters van 6 - 14 m-mv; niveau 2 filters van 15 - 35 m-mv

Op niveau 1 worden in de zandgebieden voor Al, Cd, Cu, Ni en Zn verreweg de hoogste concentraties onder bouwland en in de natuurgebieden gevonden. Voor arseen is het tegenovergestelde het geval. Op niveau 2 zijn de verschillen veel minder duidelijk. Vergelijken we de zandgebieden met de klei- en veengebieden (niet zand), dan worden in de zandgebieden voor Al, Cd, Cu, Ni en Zn veelal hogere concentraties gemeten en voor As en Ba lagere niveaus.

De statistische analyse is uitgevoerd voor zowel de gemeten concentraties als voor de loggetransformeerde concentraties. Door dit laatste worden de effecten van uitschieters in de waarnemingen afgevlakt. In tabel 7.5 is aangegeven in welke gevallen met een betrouwbaarheid van 99% sprake is van een onderlinge positieve (+) of negatieve (-) correlatie. Uit de tabel blijkt dat alle sporenelementen, met uitzondering van As en Ba sterk negatief zijn gecorreleerd met de pH. De loggetransformeerde As-concentratie blijkt positief gecorreleerd te zijn met de pH. Voor Ba wordt geen correlatie met de pH gevonden. In het algemeen blijken de sporenelementen onderling (m.u.v. Ba en As) positief te zijn gecorreleerd. Deze bevindingen stemmen overeen met het verwachtingspatroon gebaseerd op de theoretische relatie tussen de pH en de concentratie aan sporenelementen.

Tabel 7.3 50-percentielwaarden in $\mu\text{g/l}$ van de sporenelementen die in 1990 in het Landelijk Meetnet voor de Grondwaterkwaliteit zijn gemeten (selectie $\text{Cl} < 200 \text{ mg/l}$).

par.	totaal ¹	niveau ²	totaal	niet zand	zand	zandgebieden			
						gras	bouw	natuur	bebouwing
Al	19	1	19	19	19	19	25	35	19
		2	19	19	19	19	19	19	19
As	0,6	1	0,6	1,2	0,5	0,8	0,1	0,3	0,5
		2	0,7	0,6	0,7	0,7	0,3	0,5	0,3
Ba	59	1	64	108	51	54	58	34	65
		2	54	84	43	41	64	25	81
Cd	0,11	1	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
		2	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Cr	1,1	1	1,2	1,4	1,2	1,4	1,1	1,1	1,0
		2	1,0	1,0	1,0	1,2	1,5	1,0	0,7
Cu	0,6	1	0,6	0,6	0,6	0,6	1,1	0,6	0,6
		2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Ni	0,7	1	0,9	0,7	0,9	0,6	1,6	0,9	0,9
		2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7
Pb	2,1	1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
		2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Zn	7	1	7	7	7	7	7	7	7
		2	7	7	7	7	7	7	7

¹⁾ Alle filters tussen 6 en 35 m-mv

²⁾ Niveau 1 filters van 6 - 14 m-mv; niveau 2 filters van 15 - 35 m-mv

In tabel 7.6 zijn voor de diverse selecties van meetpunten de gemiddelde pH-waarden gegeven. Hieruit blijkt, dat in de zandgebieden onder bouwland en natuurgronden in het algemeen lagere pH-waarden worden gevonden dan in de overige zandgebieden. Met de diepte nemen de pH-waarden veelal toe. In de zandgebieden worden in het algemeen lagere pH-waarden gevonden dan in de niet-zandgebieden. De gepresenteerde waarden voor 1990 en de periode 1979-1984 komen vrijwel overeen. Hierbij moet wel worden aangetekend dat het bestand van 1990 niet identiek is met dat van 1979-1984. In dit laatste ontbreken de provinciale meetnetten.

Gelet op enerzijds de duidelijke negatieve correlatie tussen de pH en de concentraties aan de meeste hier onderzochte sporenelementen en anderzijds de hoogte van de gemiddelde pH-waarde voor de diverse onderzochte selecties van meetpunten, is het duidelijk dat de gevonden verschillen in concentratie tussen de verschillende selecties in sterke mate verklaard kunnen worden uit de pH-verschillen tussen deze selecties.

Tabel 7.4 90-percentielwaarden in $\mu\text{g/l}$ van de sporenelementen die in 1990 in het Landelijk Meetnet voor Grondwaterkwaliteit zijn gemeten (selectie $\text{Cl} < 200 \text{ mg/l}$).

par.	totaal ¹	niveau ²	totaal	niet zand	zand	zandgebieden				norm
						gras	bouw	natuur	beb.	
Al	230	1	593	319	822	629	1305	1346	237	200 ³⁾
		2	42	41	37	29	37	50	24	
As	7,2	1	8,0	13,4	4,9	4,8	2,6	3,0	8,0	50 ³⁾
		2	7,1	8,0	6,4	7,2	2,8	5,0	7,5	10 ⁴⁾
Ba	197	1	209	285	161	134	125	84	162	500 ³⁾
		2	170	246	117	106	115	73	151	
Cd	0,22	1	0,42	0,11	0,54	0,11	0,1	0,54	0,25	5 ³⁾
		2	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,13	1,5 ⁴⁾
Cr	3,1	1	3,6	4,2	3,4	3,1	3,0	3,4	3,0	50 ³⁾
		2	3,1	2,7	3,1	3,4	3,1	2,4	3,5	1 ⁴⁾
Cu	2,9	1	3,3	2,6	3,6	2,6	3,3	6,2	1,7	100 ³⁾
		2	1,9	1,1	2,0	1,8	1,9	2,2	1,9	15 ⁴⁾
Ni	9,9	1	15,4	3,7	21,7	11,7	32,3	39,4	21	50 ³⁾
		2	3,7	1,8	5,7	4,6	4,7	4,2	18,1	15 ⁴⁾
Pb	2,3	1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	50 ³⁾
		2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	15 ⁴⁾
Zn	40	1	41	28	67	19	173	91	18	100 ³⁾
		2	16	13	16	12	69	16	10	150 ⁴⁾

¹⁾ Alle filters tussen 6 en 35 m-mv

²⁾ Niveau 1 filters van 6 - 14 m-mv
Niveau 2 filters van 15 - 35 m-mv

³⁾ Waterleidingbesluit

⁴⁾ Referentiewaarde goede bodemkwaliteit

In de tabellen 7.7 en 7.8 is voor Zn, Ni en As een vergelijking getrokken tussen de waargenomen concentraties in de periode 1979-1984 (de inrichtingsfase van het meetnet) en in 1990. In tabel 7.8 zijn de gemiddelden gegeven en in tabel 7.9 de 90-percentielwaarden. Het blijkt dat de in de periode 1979-1984 gevonden concentratieniveaus in het algemeen hoger zijn dan die in 1990. Hierbij moet wel worden aangetekend, dat gedurende de eerste jaren van de inrichtingsperiode de genomen monsters nog niet standaard onder stikstofgas werden bemonsterd en gefiltreerd en de selecties 1990 en 1979-1984 niet identiek zijn. Een goede vergelijkingsbasis tussen de meetgegevens van 1990 en van voor 1985 ontbreekt dan ook. Gelet op het verschil in de wijze van monsterbehandeling mag verwacht worden, dat voor 1985 in vergelijking met 1990 hogere concentraties gevonden werden. De beschikbare meetgegevens bevestigen in het algemeen dit verwachtingspatroon. Uitzonderingen worden met name voor As gevonden bij enkele selecties in de zandgebieden.

Tabel 7.5 *Correlaties tussen de pH-waarden en de concentraties en loggetransformeerde concentraties aan sporenelementen in 1990 gemeten in het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (selectie zandgebieden, Cl < 200 mg/l).*

		pH	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
pH	1c		-	+	0	-	-	-	-	-	-
	c		-	0	0	-	-	-	-	-	-
Al	1c	-		-	0	+	+	+	+	+	+
	c	-		0	0	+	+	+	+	+	+
As	1c	+	-		0	-	0	0	0	0	0
	c	0	0		0	0	0	0	+	0	0
Ba	1c	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	c	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Cd	1c	-	+	0	0		0	+	+	+	+
	c	-	+	0	0		0	+	+	+	+
Cr	1c	-	+	0	0	0		+	+	+	0
	c	-	+	0	0	0		+	0	+	0
Cu	1c	-	+	0	0	+	+		+	+	+
	c	-	+	0	0	+	+		0	+	0
Ni	1c	-	+	-	+	+	+	+		+	+
	c	-	+	+	0	+	0	0		+	+
Pb	1c	-	+	0	0	+	+	+	+		+
	c	-	+	0	0	+	+	+	+		+
Zn	1c	-	+	0	+	+	0	+	+	+	
	c	-	+	0	0	+	0	0	+	+	

c = concentratie

1c = loggetransformeerde concentratie

+ = positieve correlatie met kans op toeval < 1%

- = negatieve correlatie met kans op toeval < 1%

0 = in geval van correlatie kans op toeval > 2%

In tabel 7.9 zijn voor een groot aantal sporenelementen de gemiddelde waarden alsmede de 50- 90-percentielwaarden gegeven. De gegevens hebben betrekking op een beperkte selectie van circa 25 meetpunten (50 filters). Het betreft analyses op monsters van het Landelijk Meetnet die in 1983 zijn uitgevoerd door het Energie Centrum Nederland (ECN). In het algemeen zijn de 50-percentielwaarden lager dan de rekenkundige gemiddelden en de 90-percentielwaarden hoger dan de gemiddelde waarden. Sporenelementen als Co en Eu blijken sterk negatief gecorreleerd te zijn met de pH.

Hetzelfde geldt voor bijvoorbeeld Sc en de lanthaniden. Sporenelementen die in een geoxydeerde anionvorm aanwezig zijn zoals Mo, W, V en U (en ook As) zijn in het algemeen positief gecorreleerd met de pH-waarde.

Tabel 7.6 Gemiddeld pH-waarden voor de periode 1979-1984 en voor de periode 1990 gemeten in het Landelijk Meetnet voor de Grondwaterkwaliteit (selectie Cl < 200 mg/l).

periode	totaal	niveau	totaal	niet zand	zand	zandgebieden			
						gras	bouw	natuur	beb.
79-84	6,6	1	6,6	6,9	6,4	6,5	6,1	5,9	6,7
		2	6,8	6,9	6,7	6,8	6,3	6,3	6,8
1990	6,7	1	6,6	6,9	6,5	6,5	6,1	6,1	6,7
		2	6,8	7,0	6,7	6,8	6,0	6,4	7,0

Tabel 7.7 Gemiddelde waarden in µg/l voor Zn, Ni en As gemeten gedurende de periode 1979-1984 en in 1990 (selectie Cl < 200 mg/l).

par.	jaar	totaal	niveau	totaal	niet zand	zand	zandgebieden			
							gras	bouw	natuur	beb.
As	79-84	4,3	1	4,8	6,2	4,1	4,3	6,7	2,3	4,2
			2	3,9	4,9	3,3	3,2	3,6	3,0	3,9
	1990	3,5	1	4,1	5,9	3,1	2,3	3,4	1,2	10,6
			2	3,5	3,5	3,6	2,5	7,8	2,1	5,1
Ni	79-84	11,9	1	15,4	5,8	20,5	16,3	36,9	25,5	9,6
			2	7,6	5,3	8,9	8,5	16,1	5,3	7,8
	1990	6,7	1	7,7	2,0	10,7	6,7	11,8	21,7	9,5
			2	6,2	0,9	9,0	2,4	39,8	1,9	8,2
Zn	79-84	70	1	47	16	63	82	82	60	19
			2	95	18	141	331	36	28	43
	1990	34	1	31	21	37	39	55	48	12
			2	33	30	34	22	44	14	8

Tabel 7.8 90-percentielwaarden in $\mu\text{g/l}$ voor Zn, Ni en As voor de periodes 1979-1984 en 1990 (selectie Cl < 200 mg/l).

par.	jaar	totaal	niveau	totaal	niet zand	zand	zandgebieden			
							gras	bouw	natuur	beb.
As	79-84	7,5	1	8,0	12,0	6,0	7,0	4,5	4,5	9,5
			2	7,0	10,0	6,5	7,0	6,0	6,0	6,0
	1990	7,2	1	8,0	13,4	4,9	4,8	2,6	3,0	8,0
			2	7,1	8,0	6,4	7,2	2,8	5,0	7,5
Ni	79-84	21	1	28	9,0	40	20	100	60	23
			2	12	8,0	15	13	20	10	18
	1990	9,9	1	15,4	3,7	21,7	11,7	32,3	39,5	21,0
			2	3,7	1,8	5,7	4,7	4,7	4,2	18,1
Zn	79-84	60	1	70	20	100	70	290	160	30
			2	40	30	40	30	60	40	30
	1990	40	1	41	28	67	19	173	91	18
			2	16	13	16	11,5	69	16	10

Tabel 7.9 Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, sporenelementen in het grondwater (ECN-analyses) Cl < 200 mg/l.

par.	eenh.	totaal			niveau	gemiddelde		50%		90%	
		gem.	50%	90%		tot.	zand	tot.	zand	tot.	zand
Ag	ng/l	37	20	70	1	24	22	20	20	20	20
					2	47	51	20	20	85	85
Br	µg/l	60	27	150	1	49	46	29	29	106	106
					2	71	49	27	24	171	52
Co	ng/l	1054	130	630	1	1683	2355	160	160	720	3190
					2	425	606	77	68	290	410
Cs	ng/l	48	20	95	1	58	74	20	20	70	70
					2	40	47	30	30	70	95
Eu	ng/l	41	2	69	1	39	47	2,5	2,5	69	69
					2	42	57	1,8	4	66	68
Hf	ng/l	8	5	18	1	6,5	5,4	5	5	5	5
					2	9,5	9,3	5	5	18	18
Hg	ng/l	19	18	26	1	19	21	18	17	25	26
					2	18	16	17	15	25	23
I	µg/l	1,9	0,7	2,7	1	2,5	1,3	0,8	0,7	2,3	2,3
					2	1,3	0,8	0,5	0,5	2,0	1,8
Mo	µg/l	0,34	0,16	0,69	1	0,47	0,56	0,24	0,27	0,85	0,85
					2	0,22	0,20	0,10	0,09	0,46	0,46
Rb	µg/l	3,5	1,1	8,2	1	2,1	2,3	1,0	1,0	3,3	2,0
					2	4,6	4,4	1,7	3,2	8,2	8,2
Sb	ng/l	81	39	91	1	117	148	49	52	96	96
					2	44	45	35	39	62	62
Sc	ng/l	78	35	136	1	49	53	35	40	125	121
					2	100	126	35	35	180	240
Se	ng/l	14	5	24	1	20	13	5	5	30	24
					2	8	10	5	5	17	17
Th	ng/l	13	5	27	1	17	11	5	5	27	21
					2	9	12	5	5	18	19
U	µg/l	0,17	0,05	0,44	1	0,22	0,29	0,12	0,20	0,55	0,64
					2	0,11	0,15	0,01	0,03	0,17	0,17
V	µg/l	0,61	0,46	1,22	1	0,68	0,70	0,39	0,39	1,47	1,47
					2	0,54	0,53	0,49	0,49	0,86	0,75
W	ng/l	217	40	310	1	305	306	31	30	126	85
					2	128	128	50	42	238	238

7.4 Conclusies

- Voor de onderzochte sporenelementen blijkt, dat een groot percentage van de waarnemingen concentraties vertoont beneden de detectiegrens. Voor lood geldt dit zelfs voor 89% van de waarnemingen.
- Op circa 25 m-mv worden veelal lagere concentraties waargenomen dan op circa 10 m-mv.
- In de zandgebieden worden in het algemeen hogere concentraties gemeten dan in de niet-zandgebieden.
- In de zandgebieden worden onder bouwland en natuurgebieden behalve voor As en Ba in het algemeen hogere concentraties aan sporenelementen gemeten dan in de overige zandgebieden. Voor As en Ba is het tegendeel het geval.
- Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn zijn duidelijk negatief gecorreleerd met de pH. As is positief met de pH gecorreleerd, terwijl voor Ba geen correlatie met de pH werd gevonden. Ook meer exotische sporenelementen zoals Co, Sc en de lanthaniden zijn negatief met de pH gecorreleerd, terwijl sporenelementen die in geoxydeerde negatieve vorm voorkomen, zoals het reeds genoemde As, maar ook bijvoorbeeld Mo, W en U, positief zijn gecorreleerd met de pH.
- In de zandgebieden is de pH-waarde in het algemeen lager dan in de niet-zandgebieden. In de zandgebieden worden lage pH-waarden vooral gevonden onder bouwland en natuurgebieden. Op grotere diepten worden veelal hogere pH-waarden geconstateerd.
- De verschillen tussen de voor de diverse selecties waargenomen concentraties aan sporenelementen kunnen verklaard worden uit het verschil in pH-waarden tussen de diverse gebieden.
- Uit een vergelijking van de datasets van Zn, Ni en As van vóór 1985 en van 1990 blijkt, dat in het algemeen vóór 1985 hogere concentraties aan Zn, Ni en As werden gevonden. De verklaring hiervoor zal primair gezocht moeten worden in een verschillende wijze van monsterbehandeling (veelal geen filtratie vóór 1985).
- Alleen voor aluminium wordt de drinkwaternorm (200 µg/l) veelvuldig overschreden. De referentiewaarden voor goede bodemkwaliteit worden voor Cr zeer frequent overschreden (referentiewaarde van 1 µg/l). In de zandgebieden wordt voor Ni de referentiewaarde (15 µg/l) regelmatig overschreden.

8 Sporenelementen in Rijnsoevergrondwater

P.J. Stuyfzand, *KIWA NV*

Samenvatting

De niveaus voor sporenelementen en cyanide in onttrokken Rijnsoevergrondwater (26 pompstations) zijn laag tot zeer laag. Voor de volgende elementen was de concentratie in >95% der gevallen, inclusief 16 afzonderlijk bemonsterde pompputten, om en nabij de onderste analysegrens: Cd (<0,1), Cr (<1), Cu (<5), Hg (<0,1), Se (<2) en Zn (<20), en vermoedelijk Be (<0,05), Co (<0,5), en Sb (<1), alle in µg/l. Voor Al geldt altijd <20 µg/l, conform verwachting op basis van pH (7,3-8,0). Maximaal Toelaatbare Concentraties voor drinkwater werden nergens door het ruwe water overschreden, natuurlijke referentiewaarden volgens LBS (1988) alleen incidenteel t.a.v. As, Ba en Br.

De niveaus in Rijnsoeverfilteraat zijn in het algemeen lager, althans wat betreft Al, Ba, Cd, Cr, Cu, F, Li, Ni, Pb, V en Zn, dan die voor het aanvullende Rijnwater waaruit zwevend stof verwijderd is door filtratie over 0,45 µm. Dat wijst op vastlegging van deze elementen in de ondergrond niet alleen door filtratie maar ook door sorptie en precipitatie. Het belang van sorptie zien we vooral voor F, Li en Ni gemanifesteerd in een concentratiedaling voor het ruwe Rijnsoeverfilteraat uit het eerste watervoerend pakket met toenemende afstand tot de oever van de voedende Rijntak.

Uit onderzoek aan representatieve pompputten op verschillende afstanden tot de rivieroever en in verschillend geohydrochemisch milieu (qua redox-niveau), is gebleken dat Rijnsoeverfilteraat rijk aan methaan significant hogere concentraties Ba, Br, I en V, alsmede lagere Mo-niveaus vertoont, dan de sulfaat-stabiele tegenhanger. Mobilisaties vanuit organische stof (Br, I, V), het oplossen van bariet ($BaSO_4$) en precipitatie van Mo als sulfide zijn hier waarschijnlijk debet aan.

Voor Rijnsoeverfilteraat, bemonsterd via waarnemingsputten, zijn de variaties in concentraties sporenelementen iets groter, voor As (<0,5-200 µg/l) in het bijzonder. Langs een stroombaan in het eerste watervoerend pakket bij Opperduin aan de Lek, met verblijftijden oplopend tot 5 jaar, zijn fraaie doorslagpatronen gevonden voor met name Co, Cu, Ni en Pb. Al, Cd, Cr, Hg en Zn varieerden daar grillig rond hun onderste analysegrens.

In vergelijking met onttrokken stuwwalgrondwater zijn de niveaus in recent Rijnsoeverfilteraat in 1989 alleen voor Ba en Mn significant hoger.

8.1 Inleiding

Diverse hydrologische ingrepen hebben ertoe geleid dat het water der grote rivieren, de Rijn in het bijzonder, sinds ongeveer 1300 AD in toenemende mate de ondergrond langs waterlopen in de kust- en riviervlakte voedt, ook in voormalige kwelgebieden (Stuyfzand, 1985a). Oeverfiltratie is daarmee geworden tot een gewild en ongewild mechanisme van grondwateraanvulling van aanzien-

lijke omvang. Gewild vanwege de geringere verlaging van grondwaterstanden en maaiveld (door zetting) in de omgeving van de winning, en ongewenst waar recent oeverfiltraat met zijn slechte kwaliteit oud, oorspronkelijk grondwater van onberispelijke samenstelling verdringt. De ongunstige samenstelling van recent Rijnsoevergrondwater betreft daarbij vooral hoge concentraties opgeloste stof (met name Na, Ca, Cl en SO₄; Stuyfzand, 1989) en organische microverontreinigingen (Van der Kooij [ed], 1985; Noordsij *et al.*, 1985; Hopman *et al.*, 1990).

Voor de openbare drinkwatervoorziening werd het eerste Rijnsoevergrondwater waarschijnlijk in 1890 langs de Waal gewonnen door het toen in bedrijf genomen pompstation Tiel. In 1950 pompten 15 pompstations 11 miljoen m³ Rijnsoevergrondwater op, en in 1989 zorgden 26 stations voor circa 65 miljoen m³ Rijnsoevergrondwater (plus bijmengsel), hetgeen circa 7 % uitmaakt van de totale drinkwaterproductie in Nederland tijdens dat jaar.

De verslechtering van de samenstelling van de Rijn heeft zich op drie manieren in de waterwinning langs Rijnsoever gemanifesteerd: (a) overschakeling van de directe inname van Rijnwater op de winning van Rijnsoevergrondwater, in de periode 1928-1962 op 9 pompstations (Tabel 8.1); (b) sluiting van de winning van Rijnsoevergrondwater op 9 locaties (Tabel 8.1); en (c) uitbreiding van de klassieke nazuivering gericht op verwijdering van ijzer, mangaan, ammonium en methaan, met processen die de eliminatie van organische stoffen stimuleren (o.a. de locaties 24, 31, 35 en 46 in Fig. 8.1 en Tabel 8.1).

In het navolgende worden de volgende definities gehanteerd:

- Rijnwater = oppervlaktewater in de rivier;
- Rijnsoeverfiltraat = puur Rijnwater in de ondergrond, met < 10% autochtoon grondwater bijgemengd;
- Rijnsoevergrondwater = puur Rijnwater in de ondergrond met bijmenging van < 90 % "autochtoon grondwater";
- autochtoon grondwater = door lokale of regionale regen gevoed grondwater, eventueel met < 10% Rijnsoeverfiltraat bijgemengd;
- stuwwal-grondwater = van de Utrechtse Heuvelrug of Veluwe afkomstig autochtoon grondwater; en
- Brabants plateau-grondwater = van Brabants dekzandlandschap afkomstig autochtoon grondwater.

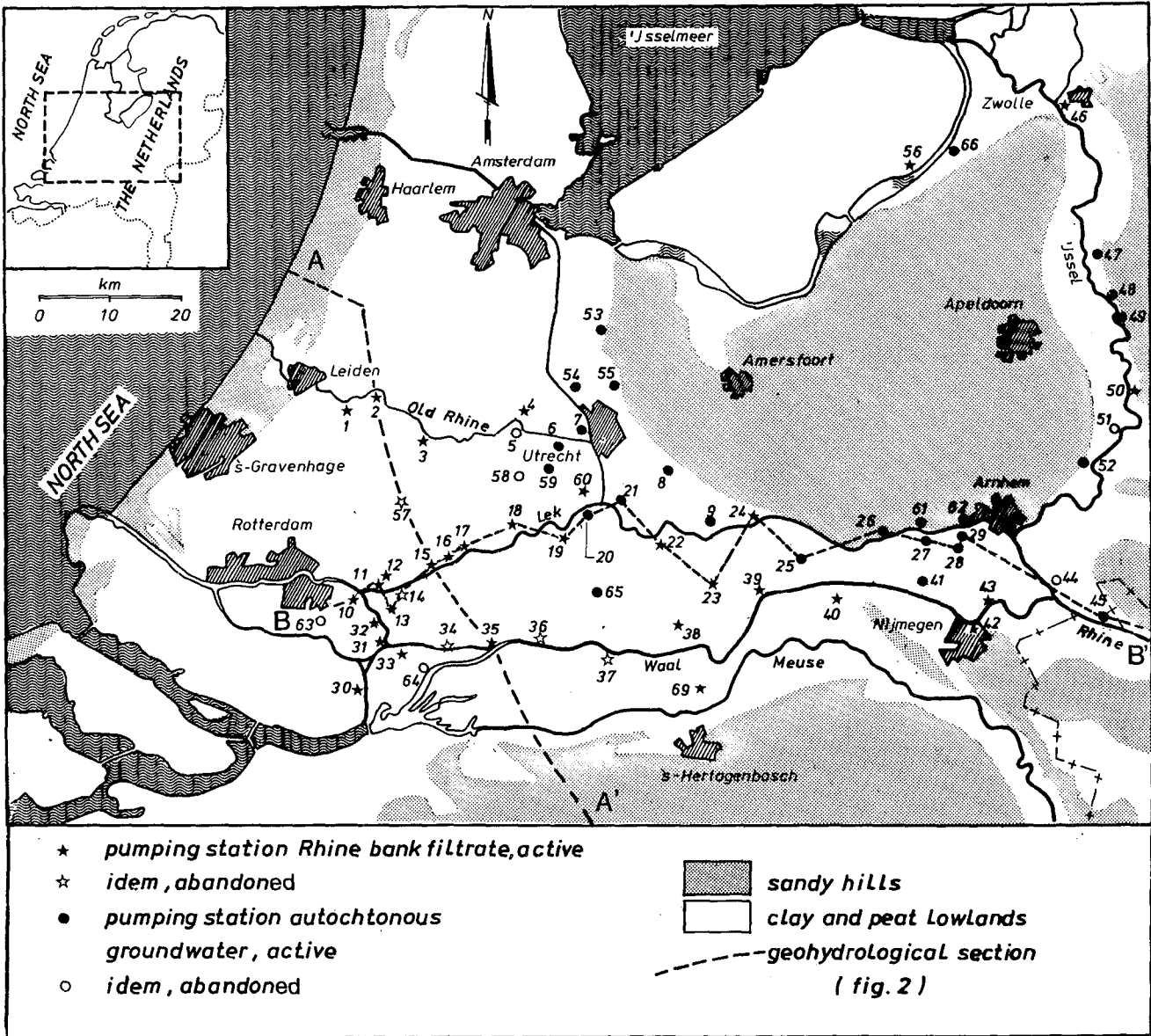
Na verdere informatie over de situatie in par. 8.2, wordt ingegaan op de samenstelling van het aanvullende Rijnwater in par. 8.3 en vervolgens op die van het Rijnsoevergrondwater in par. 8.4. Daar krijgen naast de ruwwatersamenstelling van pompstations in 1989, ook de belangrijke variabelen reistijd en redox toestand aandacht, aan de hand van waarnemingen met individuele pompputten en waarnemingsputten. Op welke punten Rijnsoeverfiltraat afwijkt van stuwwal-grondwater in de riviervlakte, wordt aangegeven in par. 8.5. In hoeverre drinkwaternormen of natuurlijke achtergrondniveaus overschreden worden, komt ter sprake in par. 8.6, met enkele conclusies tot besluit in par. 8.7.

8.2 Situatie

De ligging van 69 drinkwaterpompstations langs Rijntakken is weergegeven in Fig. 8.1, met onderscheid tussen verlaten en actieve pompstations enerzijds en pompstations met Rijnsoevergrondwater en autochtoon grondwater anderzijds. Voor alle stations met winning van Rijnsoevergrondwater zijn relevante gegevens bijeengezet in Tabel 8.1. Van die 33 pompstations waren er in 1989 nog 26 in bedrijf, waarvan er 15 meer dan 50% oeverfiltraat onttrokken en 13 waarschijnlijk meer dan 50% jong oeverfiltraat, d.w.z. Rijnwater geïnfilteerd na 1962 (meetbaar aan tritium; Stuyfzand, 1985a). Door vergroting van de onttrekkingsdiepte is met name op het pompstation Culemborg (van ca 30 naar 120 m-NAP) de hoeveelheid Rijnsoeverfiltraat drastisch teruggelopen t.o.v. die tijdens de inventarisatie in 1985 (Stuyfzand, 1985a).

Een lengteprofiel langs de Lek en dwarsprofiel over de westelijke Rijntakken, illustreren de ruimtelijke verbreding van Rijnsoeverfiltraat in Nederland (Fig. 8.2). In het algemeen kan worden gesteld, dat het wordt aangetroffen in het eerste watervoerend pakket (WVP) in een enkele tot meerdere kilometers brede strook aan weerszijden van de benedenloop van Rijntakken. Engelen (1969) en Geirnaert (1973) toonden dit met regionaal hydrochemisch onderzoek aan. De rivieren infiltreren hier ook zonder grondwaterwinning. In de bovenloop draineren de rivieren doorgaans nog steeds, zodat oevergrondwater hier in principe niet of nauwelijks voorkomt. Het wordt daar alleen dan in het eerste WVP aangetroffen, wanneer de lokale grondwaterwinning tot een dusdanige afpompijgskegel leidt, dat de rivier lokaal infiltreert. Dit is onder andere bij Nijmegen het geval (Stuyfzand, 1984).

In ondiepe polders in West en Noord Nederland komt Rijnsoevergrondwater vooral voor, waar het polder- c.q. boezemwater voldoende Rijnwater bevat en infiltratie domineert, bijvoorbeeld ten gevolge van belendende droogmakerijen of lokale waterwinning.



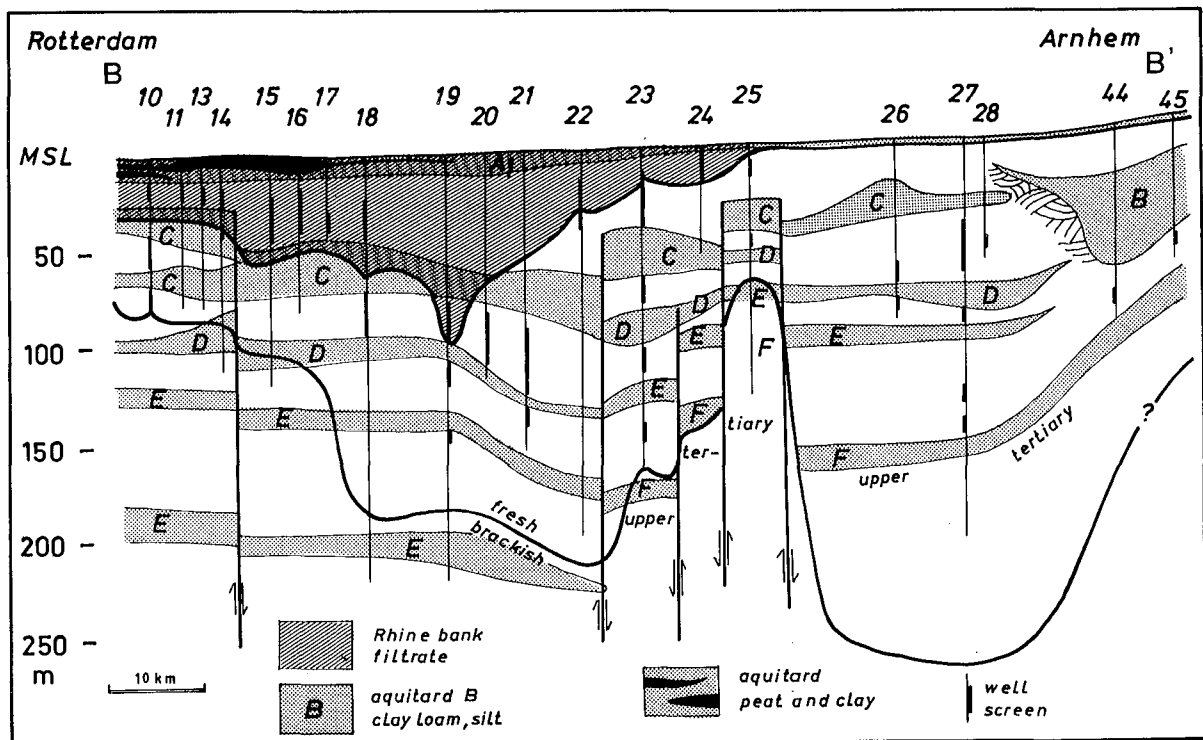
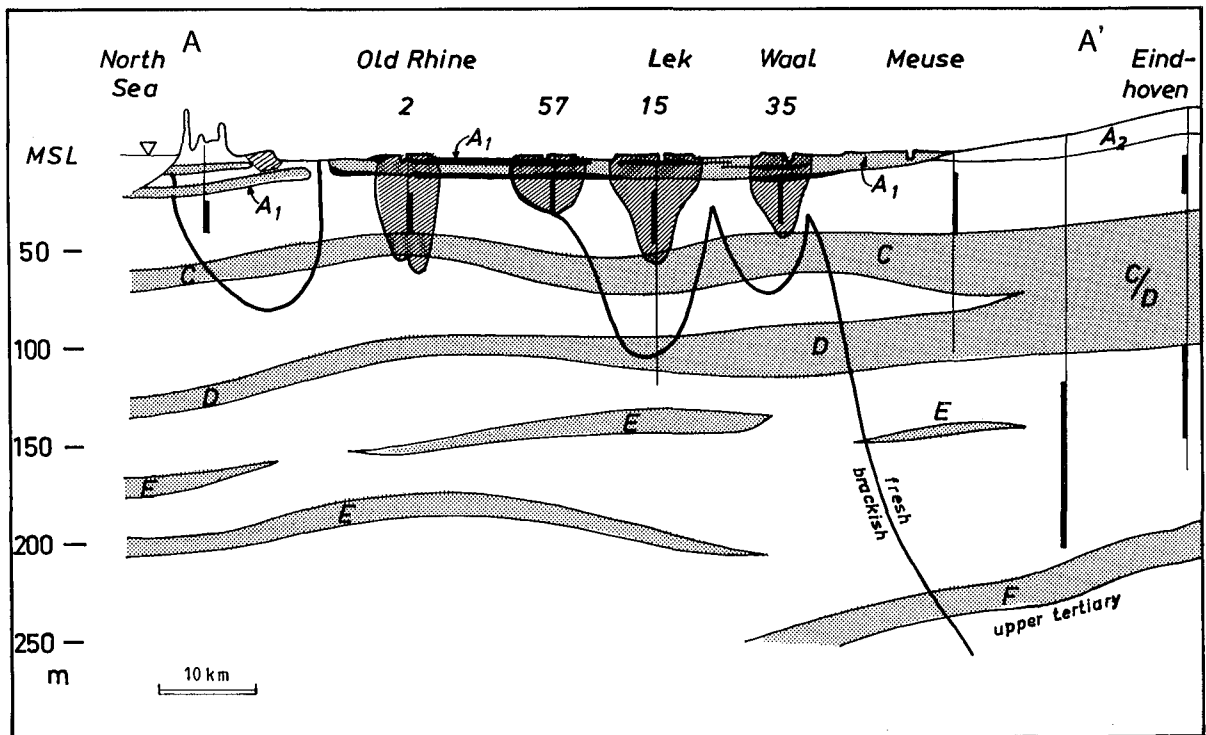
Figuur 8.1 Lokatie van actieve en verlaten drinkwaterpompstations langs Rijntakken, met onderscheid tussen Rijnoevergrondwater en autochtoon grondwater, naar Stuyfzand (1985a). Situatie in 1985.

Pompstation Nr. location	Water bedrijf anno 1991 @	Winning					Afstand tot oever (m) #	%U perc. oeverfil #	%J perc. jong #
		sinds jaar	oppervl. water t/m	gestopt in jaar	op m-NAP	in 1989 10 ⁶ m ³			
LANGS OUDE RIJN									
1 Hazerswoude-dijk	WZHO	1909	-	1995?	20-40	2,3	50	53	70
2 Alphen a/d Rijn (Hoom)	WZHO	1903	-	1993?	20-40	2,4	170	62	70
3 Bodegraven	Elf Gem	1907	-	1985	15-35	0	-	-	-
4 Kamerik (Hooge Boom)	Elf Gem	1931	-	-	15-35 ^c	3,0	?	24	27
LANGS HOLLANDSCHE IJSSEL									
57 Gouda	GWM	1883	?	1968	15-30	0	-	-	-
LANGS LEK									
10 Ridderkerk	WZHO	1906	1961	-	15-25 ^a	2,4	940	20	29
11 Lekkerkerk-Schuwacht	WZHO	1910	1963	-	15-30	1,3	205	88	62
12 Lekkerkerk-Tiendweg	WZHO	1969	-	-	15-30	2,3	1250	-	-
13 Nieuw Lekkerland	WZHO	1964	-	-	15-30	3,3	630	100	64
14 Nieuw Lekkerland, Lekdijk A&V	WZHO	1922	1960	1978	15-45	0	-	-	-
15 Bergambacht-Dijklaan	WZHO	1936	-	-	40-50	0,8	580	100	94
16 Bergambacht-Rodenhuis	WZHO	1968	-	-	15-40	10,8	810	89	50
17 Schoonhoven	WZHO	1901	-	-	30-40	0,3	310	100	95
19 Lexmond	WZHO	1936	-	-	18-43 ^e	7,1	1300	47	2 ⁱ
22 Culemborg	WMG	1911	-	-	ca 120	0,7	2000	<<65	<2 ⁱ
23 Zoelen	WMG	1970	-	-	10-85	2,8	5600	42	<1 ⁱ
24 Remmerden	WMN	1977	-	1988	4-19	0	30	82	100
LANGS NOORD EN WAAL									
30 's-Gravendeel	WZHO	1928	1962	-	10-20 ^f	4,1	175	18	34
31 Zwijndrecht	WZHO	1897	1954	-	15-25 ^b	3,3	130	69	61
32 H.I. Ambacht	WZHO	1912	1948	-	15-25 ^g	0,9	300	65	73
33 Dordrecht, Oranjelaan	GED	1893	1946	-	15-25 ^h	4,3	?	?	?
34 Sliedrecht	A&V	1886	1928	1973	10-30	0	-	-	-
35 Hard-Giessendam	WZHO	1924	-	-	15-35	0,8	350	95	89
36 Gorinchem	A&V	1886	1932	1980	10-35	0	-	-	-
37 Brakel	WMG	1951	-	1978	40-45	0	-	-	-
38 Waardenburg	WMG	1958	-	-	10-30	2,8	3110	68	68 ⁱ
39 Tiel	WMG	1890	-	-	45-145	1,3	340	82	20 ^j
40 Druten	WMG	1953	-	-	10-30	3,2	2980	29	35 ^j
42 Nijmegen, Nwe Marktstr	ONN	1879	-	-	30-80	2,6	370	40	58
43 Lent	WMG	1935	-	-	40-105	1,2	350	66	40 ^j
69 Velddriel	WMG	1977	-	-	25-70	3,8	3500	49	2 ^j
LANGS IJSSEL									
46 Zwolle	WMO	1952	-	-	25-95 ^d	8,9	815	85	47 ⁱ
50 Zutphen	WOG	1889	-	-	15-45	1,9	1500	30?	17 ⁱ

@ = of vóór sluiting pompstation; # = ontleend aan Stuyfzand (1985a);

a = tevens grondwater van 40-110; b = tevens grondwater van 105-125; c = tevens grondwater van 67-85; d = tevens grondwater van 130-160; e = tevens grondwater van 70-120; f = tevens grondwater van 50-120; g = tevens grondwater van 80-100; h = tevens grondwater van 60-130; i = berekend op basis van tritium analyses RIVM in de periode 1981-1984 (ontleend aan Glastra et al., 1989).

Tabel 8.1 Overzicht van de belangrijkste pompstations met een significant percentage Rijnsoeverfilteraat (%U) in het gewonnen grondwater, met diverse gegevens.



Figuur 8.2 Geohydrologische profielen AA' en BB', met de ligging van het zoet-brak grensvlak ($Cl = 300 \text{ mg/L}$) en verbreiding van Rijnoevergrondwater omstreeks 1985 (naar Stuyfzand, 1989). Voor ligging profielen zie Fig. 8.1. De nummering der pompstations correspondeert met die in Fig. 8.1. Slecht-doorlatende pakketten zijn alfabetisch genummerd in geologische volgorde: A_1 = Westland Formatie; A_2 = Formatie van Twente; B = Formatie van Drenthe; C = Formatie van Kedichem; D = Formatie van Tegelen; E = Formatie van Maassluis; en F = Formatie van Breda.

8.3 Het aanvullende Rijnwater

De anorganische samenstelling van Rijnwater is voor drie belangrijke episodes gerubriceerd in Tabel 8.2 (macroparameters) en Tabel 8.3 (sporenelementen en cyanide). Het betreft:

- (a) de vrijwel natuurlijke situatie rond 1850 zoals afgeleid vooral uit meetgegevens in Molt (1962), uit door Schuiling (1974) en Van der Weijden & Middelburg (1989) berekende natuurlijke erosiesnelheden voor het stroomgebied van de Rijn, en uit sediment analyses door Salomons & De Groot (1978);
- (b) de periode 1970-1972, representatief voor zo ongeveer de hoogst bereikte graad van vervuiling op jaarbasis; en
- (c) de periode 1987-1989, representatief voor de huidige situatie met een verontreiniging, die dankzij moeizame saneringen in het stroomgebied duidelijk is afgenomen.

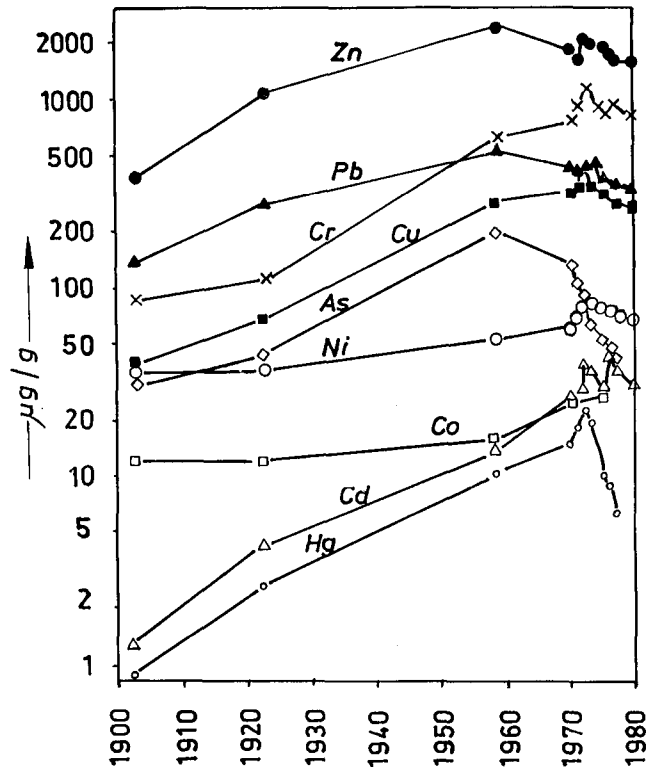
Uit beide tabellen, het verloop van metaalgehalten van Rijnsediment (Fig. 8.3), en het verloop van jaargemiddelden voor negen sporenelementen in de Rijn bij Lobith sinds 1970 (Fig. 8.4), volgt hoe ernstig de Rijn vervuild was begin jaren 70. Van verontreiniging is ook thans nog zeker sprake, voor As, Br, Cd, F, Li, Sb en Zn bedraagt het niveau nog ≥ 2 maal dat van 1850. Ondanks saneringen in het stroomgebied van de Rijn, vooral sinds het begin der jaren 70 (voor arseen sedert eind jaren 50; Fig. 8.3), blijft de toestand uiterst zorgwekkend. Dat geldt vooral voor organische microverontreinigingen (Meijers, 1984), waarvan synthetische stoffen als EDTA en NTA in staat geacht worden om sporenelementen via complexvorming te mobiliseren (resp. Van Dijk-Loijaard *et al.*, 1989; Salomons & Van Pagee, 1981). Ook de verhoogde chloride concentratie van de Rijn zou reeds enige desorptie van Cd kunnen veroorzaken (Salomons & Mook, 1981).

Slibgebondenheid

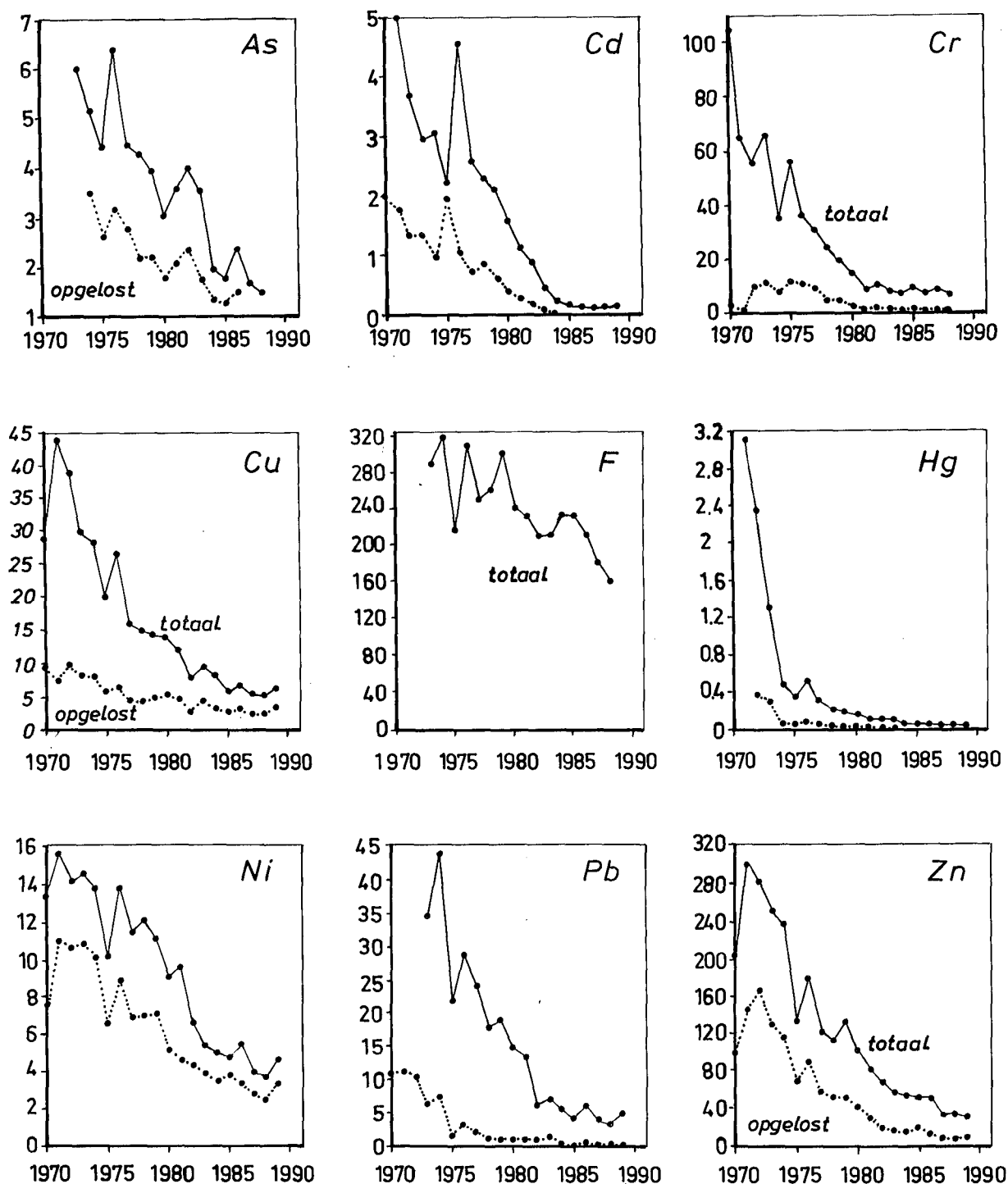
Veel schadelijke stoffen zijn min of meer slibgebonden, hetgeen vooral met betrekking tot sporenelementen c.q. zware metalen goed bekend is (Fig. 8.5). Deze slibgebondenheid is van groot belang voor het gedrag bij oeverfiltratie, daar zwevend stof voor $>99\%$ wordt afgevangen tijdens de eerste centi- tot decimeters bodempassage.

Uit Fig. 8.5 volgt het onderscheid tussen drie groepen sporenelementen, met als grenzen 33 en 67% slibgebondenheid. De weinig hydrofiele, dat wil zeggen de sterk slibminnende groep, zou zich dan in ruime mate laten wegvangen door filtratie. De sterk hydrofiele elementen ontsnappen daarentegen aan deze immobilisatie en vormen potentiële tracers voor Rijnsoeverfilteraat.

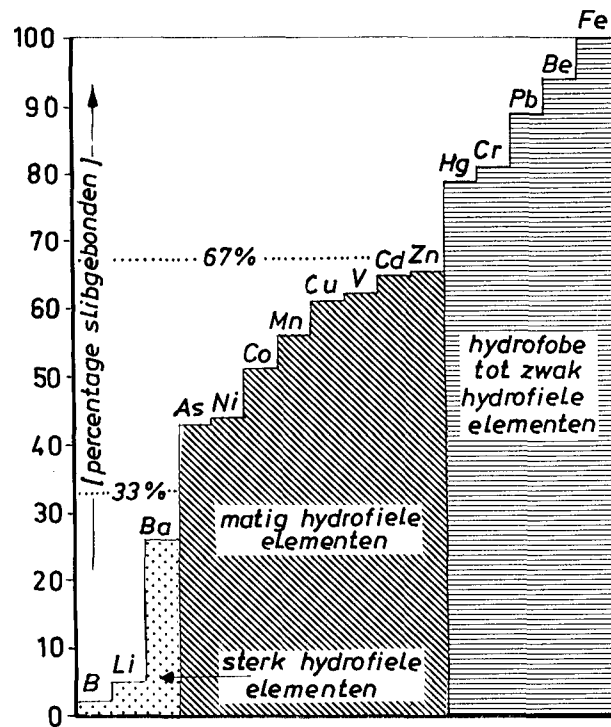
Uit het verloop in jaargemiddelden voor de ongebonden (=opgeloste) fractie van 8 sporenelementen in de Rijn bij Lobith (Fig. 8.6), volgt dat hierin een duidelijke toename heeft plaatsgevonden voor koper, een duidelijke afname voor Cd en Zn, waarschijnlijk een geringe afname voor Cr en Pb, en geen significante wijziging voor As, Hg en Ni.



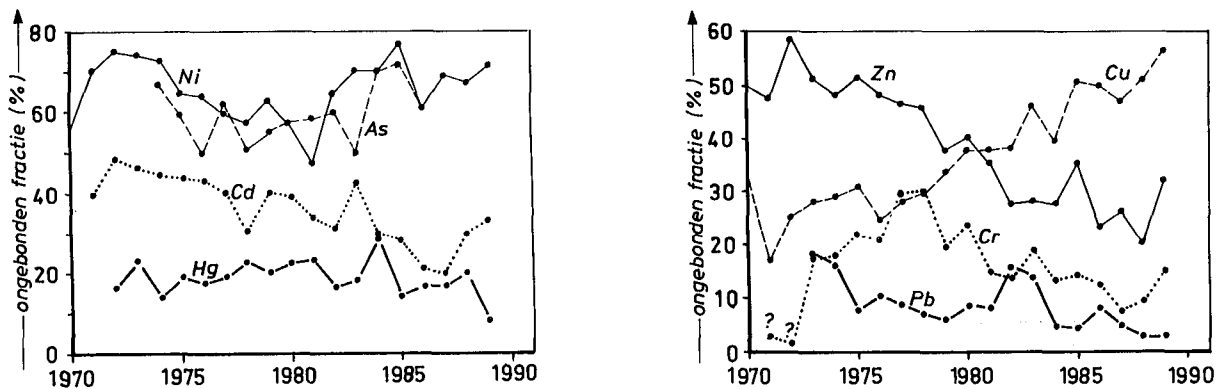
Figuur 8.3 Historische ontwikkeling van de concentraties zware metalen in Rijnsediment (in $\mu\text{g/g}$ droge stof) sedert 1900 (naar Salomons & De Groot, 1978).



Figuur 8.4 Verloop van jaargemiddelde concentraties voor negen sporenelementen in de Rijn bij Lobith sinds 1970, met onderscheid tussen de totale en opgeloste hoeveelheid. Gebaseerd op gegevens o.a. in Heymen (1990).



Figuur 8.5 Oplopend gesorteerde slijgebondenheid van 14 sporenelementen, ijzer en mangaan in de Rijn bij Lobith voor de periode 1980-1983 (naar Stuyfzand, 1985b). Percentage slijgebonden = $100 \cdot (\text{totaal} - \text{opgelost}) / (\text{totaal})$.



Figuur 8.6 Verloop van de opgeloste fractie voor 8 sporenelementen in de periode 1970-1990. Berekend uit gegevens in Heymen (1990).

8.4 Rijnsoevergrondwater

8.4.1 Het onttrokken water anno 1989

De gemiddelde samenstelling van het in 1989 onttrokken grondwater is voor de toen in bedrijf zijnde 25 pompstations met >10% Rijnsoeverfilteraat gerubriceerd in Tabel 8.2 (macroparameters) en 8.3 (sporenelementen en cyanide). Daarbij is voor de pompstations Ridderkerk, 's-Gravendeel, Zwijndrecht, Hendrik-Ido-Ambacht en Zoelen alleen de samenstelling van het ondiep gewonnen water vermeld, daar het diepe louter uit autochtoon grondwater (afkomstig van de aangrenzende stuwwallen of Brabants dekzandlandschap) bestaat. Als uitzondering is ook de samenstelling van een in 1988 opgeheven pompstation opgenomen in de tabellen. Het betreft Remmerden, een station waar Rijnsoevergrondwater gezuiverd werd ten behoeve van diep infiltratie op experimentele schaal (Van der Laan, 1989).

Ter vergelijking is in beide tabellen tevens de samenstelling van diverse soorten autochtoon grondwater opgenomen, zoals het in 1989 op vijf uiteenlopende locaties langs Rijntakken door pompstations onttrokken werd. In par. 8.5 wordt hierop nader ingegaan.

Voor veel, zo niet de meeste meetpunten zijn de analyses van B, Ba, Br, F en Li ontleend aan cijfers voor het reine water af pompstation, in de wetenschap dat de toegepaste nazuivering hun niveaus niet wezenlijk verandert (Kussmaul & Mühlhausen, 1979; Reichert *et al.*, 1972; jaarverslagen waterleidingbedrijven). Alleen voor de winningen langs de Oude Rijn en voor 's-Gravendeel, waar ten tijde van de RIVM-analyses reeds ontharding plaats vond, zijn de niveaus van F en Ba mogelijk onderschat.

In het algemeen kan worden gesteld dat de niveaus voor sporenelementen en cyanide in onttrokken Rijnsoevergrondwater laag tot zeer laag zijn. Voor de volgende elementen was de concentratie in >95% der gevallen (dus $n \leq 1$) om en nabij de onderste analysegrens: Cd (<0,1), Cr (<1), Hg (<0,1), Pb (<1-<5) en Se (<2). Dat geldt vermoedelijk ook voor Be (<0,05), Co (<0,5), Cu (<2) en Sb (<1), alle in $\mu\text{g/l}$, terwijl Al conform verwachtingen op basis van pH altijd < 20 $\mu\text{g/l}$ is. Dan resteren nog de volgende elementen met tussen haakjes de waargenomen spreiding in $\mu\text{g/l}$: As (<0,5-31), B (18-183), Ba (13-233), Br (8-623), F (29-181), Li (2,6-14,4), Ni (<1-8), Zn (<5-38) en CN (<0,1-3).

De niveaus sporenelementen in onttrokken Rijnsoevergrondwater zijn in de meeste gevallen lager dan die in gefiltreerd Rijnwater te Lobith (Tabel 8.3). Dat meetpunt staat redelijk model ook voor Lek, Waal en IJssel, doch niet voor de Oude Rijn (Stuyfzand, 1985b). De concentratie-afnames t.o.v. de Rijn hangen samen met: (a) vastlegging van deze elementen in de ondergrond en in slib, dat accumuleert en deels weer door erosie verdwijnt. De retentie geschiedt niet alleen door filtratie maar ook via sorptie en precipitatie; en (b) bijmenging van autochtoon grondwater met veelal lagere concentraties.

Onderlinge verschillen tussen pompstations met Rijnsoevergrondwater houden vooral verband

met verschillen in: het percentage Rijnoeverfiltraat (%U in Tabel 8.1), het percentage jong water (%J, water geïnfiltrerd na 1962), het redox-niveau (par. 8.4.2), afstand tot de oever van de voedende Rijntak (variërend van 30 tot 5600 m; Tabel 8.1), diepte van onttrekking en tussenschakeling van meerdere slechtdoorlatende pakketten (Fig. 8.2), en het type bijgemengd autochtoon grondwater (par. 8.5).

Tabel 8.2 Overzicht van de gemiddelde samenstelling (macroparameters, in mg/l) van: (a) de Rijn bij Lobith vóór grootschalige verontreiniging (1850), tijdens de ergste jaren (1970-1972) en na diverse saneringsmaatregelen (1987-1988); (b) Rijnoevergrondwater (ruw), dat in 1989 ten behoeve van de drinkwatervoorziening onttrokken is; en (c) typische soorten autochtoon grondwater (ruw), die langs Rijntakken in 1989 gewonnen zijn voor de drinkwatervoorziening. Ontleend aan KIWA-inventarisatie, jaarverslagen WMN, WOG, Lab. Oost en RIVM-gegevens.

Pompstation nr Naam	diepte winning	EGV µS/cm	pH	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃ - N	PO ₄ - P _{tot}	Na	K	Ca	Mg	NH ₄ - N	Fe	Mn	SiO ₂	KMnO ₄ DOC	KMnO ₄ verb	³ H
																			δ
RIJN BIJ LOBITH																			
1850 #, ongefiltrerd	0	-	-	12	35	160	<0,7	<0,2	5	5	50	10	<0,1	0,2	0,25	-	-	10	0,5
1970-1972, ongefiltrerd	0	-	-	233	96	150	2,46	0,78	120	8,5	100	10,5	2,48	1,9	-	-	-	-	23,3
1987-1988, ongefiltrerd	0	775	7,7	145	65	160	3,96	0,36	80	5,9	79	11,1	0,46	1,4	0,08	5,2	3,5	-	7,1
LANGS OUDE RIJN																			
1 Hazerswoude-dijk	20-40	1090	7,6	130	186	501	<0,2	-	119	12,4	155	23,7	5,30	5,50	1,10	20,2	-	-	5,1
2 Alphen a/d Rijn (1986)	20-40	1173	7,1	129	156	447	<0,2	-	95	10,4	150	22,8	2,04	4,30	1,01	16,7	-	-	28,4
4 Kamerik	15-35 β	710	7,1	61	42	355	<0,1	-	37	4,3	105	16,0	2,10	8,00	0,41	16,1	-	-	19,0
LANGS LEK																			
10 Ridderkerk	15-25 ^α	790	7,1	78	4	450	<0,05	6,12	42	4,1	102	16,0	19,35	9,60	0,62	-	4,8	12,6	2,7 ^β
11 Lekkerkerk-Schuwacht	15-30	868	7,3	149	57	232	<0,3	-	81	4,8	90	11,7	2,44	6,60	0,81	-	-	-	6,8
12 Lekkerkerk-Tiendweg	15-30	706	7,2	105	38	231	<0,3	-	48	2,4	83	10,3	2,67	4,80	0,50	-	-	-	8,9
13 Nieuw Lekkerland	15-30	670	7,2	93	37	248	<0,1	-	50	3,5	80	11,0	4,64	3,10	0,51	-	-	-	7,1
15 Bergambacht-Dijklaan	40-50	810	7,6	150	80	200	<0,1	-	81	5,3	83	10,5	1,10	1,90	0,58	-	-	-	5,0
16 Bergambacht-Rodenhuis	15-40	670	7,6	105	64	210	<0,1	-	54	3,8	80	9,7	1,10	2,80	0,67	-	-	-	6,0
17 Schoonhoven	30-40	805	7,7	160	73	180	<0,1	-	79	6,0	84	10,4	0,76	1,10	0,30	-	-	-	6,0
19 Lexmond	18-43 β	480	7,5	29	18	290	<0,1	-	25	7,0	70	14,0	0,54	0,85	0,09	-	-	-	5,5
22 Culemborg	ca 120	411	7,6	8	1	294	<0,2	-	17	1,0	73	6,1	0,35	1,80	0,12	18,0	-	-	0,3 ^γ
23 Zoelen-ondiep	10-<80	633	7,2	32	39	406	<0,2	-	15	4,5	121	14,4	0,93	11,7	0,97	14,0	-	-	0,3 ^{βγ}
24 Remmerden, P1	4-19	824	7,3	149	70	183	2,14	0,05	80	-	84	10,5	0,65	0,45	0,89	9,7	-	-	4,0
LANGS NOORD EN WAAL																			
30 's-Gravendeel	10-20																		
31 Zwijndrecht	15-25 ^α	890	7,4	155	52	253	<0,1	3,06	85	6,5	84	11,0	9,68	4,00	1,00	-	2,8	6,3	7,3 ^β
32 H.I. Ambacht	15-25 ^α	840	7,3	141	65	248	<0,1	2,45	83	2,5	87	9,5	2,71	8,60	0,88	-	3,2	9,9	8,7
35 Hardinxv.-Giessendam	15-35	860	7,4	156	55	243	<0,1	-	83	4,5	90	12,0	3,87	3,60	1,46	-	-	-	4,0
38 Waardenburg	10-30	422	7,6	16	13	266	3,2	-	12,9	2,6	75	9,0	1,0	3,8	0,46	16	-	-	6,6
39 Tiel	45-145	651	7,8	107	47	217	<0,4	0,05	60	4,9	71	13,2	0,63	0,85	0,10	13,3	-	-	2,6 ^γ
40 Druten	10-30	727	7,2	80	54	301	<0,2	-	33	3,2	112	13,6	0,36	5,60	0,63	13,9	-	-	3,4 ^γ
42 Nijmegen, Nwe Markstr	30-80	530	7,5	60	50	176	4,51	-	33	4,4	75	8,7	0,05	0,55	0,10	-	-	-	8,1 ^γ
43 Lent	40-105	689	7,6	109	47	233	-	-	36	3,6	101	13,9	1,10	1,60	0,54	13,5	-	-	4,0
69 Velddriel	25-70	467	7,3	13	6	324	<0,1	-	9	2,6	89	10,0	1,09	3,2	0,31	20,8	-	-	9,0
LANGS IJSSEL																			
46 Zwolle	25-95 ^β	694	7,2	111	51	180	0,05	0,18	58	3,5	74	7,6	1,21	4,33	0,44	6,9	>2,0	8,3	5,8 ^γ
50 Zutphen	15-45	790	7,2	94	53	325	0,45	-	62	6,3	105	12,1	0,64	2,40	0,22	16,0	-	-	9,0
AUTOCHTOON, DIEP GRONDWATER IN RIVIERVLAKTE																			
21 Tull en 't Waal	95-145	390	7,7	9	1	270	<0,1	0,04 ⁰	13	1,2	75	5,9	0,19	0,80	0,13	19,0	-	-	5,1<0,1 ^γ
28 Fikkersdries (Elst)	40-150	213	7,9	7	4	122	<0,1	-	6	0,6	35	3,1	0,03	0,50	0,12	13,0	-	-	4<0,2 ^γ
31 Zwijndrecht-diep	105-125	870	7,4	137	<2	363	<0,1	0,24 ⁰	86	4,2	97	12,0	1,80	2,60	0,10	25,0	5,6	-	15,4<0,2 ^γ
48 Deventer-Ceintuurbaan	80-145	600	7,7	113	2	183	<0,1	>0,08	64	6,3	51	7,7	0,78	0,40	0,03	19,0	-	-	8<0,1 ^γ
52 Ellecom (Velzoom)	30-80	170	6,5	13	18	38	3,39	0,02	9	1,1	19	2,9	<0,04	0,16	0,05	14,0	-	-	<4 4,8 ^γ

α = alleen deze diepte, water van grotere diepte exclusief; β = inclusief diep gewonnen water, dat niet uit oeverfiltraat bestaat; γ = RIVM-analyse in periode 1981-1984 (ontleend aan Glastra et al., 1989); δ = in Bq/L, KIWA-onderzoek in 1983-1985 (ontleend aan Stuyfzand, 1985a).

Tabel 8.3 Overzicht van de gemiddelde samenstelling (sporenelementen en cyanide, in µg/l) van: (a) de Rijn bij Lobith vóór grootschalige verontreiniging (1850), tijdens de ergste jaren (1970-1972) en na diverse saneringsmaatregelen (1987-1988); (b) Rijnsoevergrondwater (ruw), dat in 1989 ten behoeve van de drinkwatervoorziening onttrokken is; en (c) typische soorten autochtoon grondwater (ruw), die langs Rijntakken in 1989 gewonnen zijn voor de drinkwatervoorziening.

Ontleend aan KIWA-inventarisatie (zie hoofdstuk 5), jaarverslagen WMN, WOG, Lab. Oost en RIVM-gegevens.

Pompstation nr Naam	diepte winning	Al	As	B β	Ba	Be	Br β	Cd	Co	Cr	Cu	F β	Hg	Li β	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn	CN	AOX vrij
RIJN BIJ LOBITH																						
1850 #, ongefiltreerd	0	<12600	0,5	-	90	0,5	42	0,04	3,3	<30	<15	116	0,05	5	<15	5	0,07	-	<23	14	-	-
1970-1972, ongefiltreerd	0	-	10	-	-	-	-	3,9	4,0	54	40	400	1,80	-	17	50	-	-	-	300	-	-
, gefiltreerd	0	-	9	-	-	-	-	2,4	3,5	15	14	-	0,60	-	11	10	-	-	-	140	-	-
1987-1988, ongefiltreerd	0	192	2	115	128	0,07	210	0,10	-	7,7	5,2	170	0,06	-	3,8	3,7	1	<2	5,5	34	2,5	27
, gefiltreerd	0	-	-	-	-	-	-	0,03	-	0,7	2,5	-	0,01	-	2,6	0,2	-	-	-	8	-	-
LANGS OUDE RIJN																						
1 Hazerswoude-dijk	20-40	13	-	183	55	-	623	-	-	-	<5	150 ^ε	-	14,4	-	-	-	-	-	<5	-	<5 ^δ
2 Alphen a/d Rijn	20-40	-	<2	168	25	-	590	0,2	-	<1	1	140 ^ε	<0,4	12,5	8	2,5	-	<2	-	5	-	<5 ^δ
4 Kamerik	15-35	<5	1,6	48	100	-	200	<0,1	-	<0,5	<10	70 ^ε	<0,1	4,4	1	<1	-	<0,1	-	<10	3	6 ^γ
LANGS LEK																						
10 Ridderkerk	15-25 ^α	-	<1	96	53 ^β	-	300	<0,05	-	<1	-	29 ^ι	<0,05	12,3	<1	<1	-	<1	-	<10	-	19 ^γ
11 Lekkerkerk-Schuwacht	15-30	2	6	76	59	-	120	0,03	-	0,4	-	158	<0,05	7,0	4,1	3,6	-	0,3	-	<5	0,1	11 ^δ
12 Lekkerkerk-Tiendweg	15-30	1	5	76	59	-	120	0,01	-	0,3	-	158	<0,05	7,0	4,6	0,5	-	0,3	-	<5	<0,1	11 ^δ
13 Nieuw Lekkerland	15-30	-	3	88	125	-	110	<0,05	-	<1	-	130	<0,05	5,2	<1	<1	-	<1	-	<10	-	11 ^δ
15 Bergambacht-Dijklaan	40-50	<5	<0,5	90	89	-	248	<0,1	-	<0,5	<10	118	<0,1	6,6	<5	<1	-	<2	-	<10	<3	21 ^δ
16 Bergambacht-Rodenhuis	15-40	14	<0,5	79	98	-	527	<0,1	-	<0,5	<10	134	<0,1	6,9	<5	<1	-	<2	-	<10	<3	5 ^δ
17 Schoonhoven	30-40	<5	<0,5	87	90	-	170	<0,1	-	<0,5	<10	133	<0,1	10,8	<5	<1	-	<2	-	<10	<3	13 ^γ
19 Lexmond	18-43	-	<1	157	20 ^β	-	60	<0,05	-	-	-	86 ^ι	<0,05	12,3	-	-	-	-	-	-	<0,5	4 ^γ
22 Culemborg	ca 120	<5	<2	18	41	-	-	<0,1	<2	-	<2	82	<0,1	4,0	<2	<2	-	<2	-	38	-	5 ^γ
23 Zoelen	10-185	7	<2	19	233	-	8	<0,1	<2	-	<2	42 ^ι	0,40	6,1	<2	<2	<2	<2	<2	20	-	4 ^γ
24 Remmerden, P1	4-19	2	5	-	90	-	-	<0,1	2,9	<0,5	<10	150 ^ε	<0,1	-	5,8	<1	<0,2	0,2	-	<10	-	18 ^δ
LANGS NOORD EN WAAL																						
30 's-Gravendeel	10-20	-	-	65 ^ι	45 ^β	-	104 ^ι	-	-	-	-	116 ^ι	-	10,6 ^ι	-	-	-	-	-	-	-	-
31 Zwijndrecht	15-25 ^α	-	12	91	76 ^β	-	360	<0,05	-	<1	<1	181 ^ι	<0,05	12,1	<1	<1	-	-	-	<10	-	11 ^δ
32 H.I. Ambacht	15-25 ^α	-	<1	64	104 ^β	-	140	<0,05	-	<1	<1	152 ^ι	<0,05	6,7	<1	<1	-	-	-	<10	1,2	9 ^δ
35 Hardinxv.-Giessendam	15-35	-	2	71	180	-	200	<0,05	-	<1	3	140	<0,05	6,3	4,5	<1	-	<1	-	<10	2,2	14 ^δ
38 Waardenburg	10-30	-	-	69	50	-	80	-	-	-	-	80	-	3,6	-	-	-	-	-	-	-	4 ^γ
39 Tiel	45-145	4	<2	144	13	-	165	<0,1	-	-	<2	175	<0,1	10,0	<2	<2	-	<2	-	12	-	5 ^δ
40 Druten	10-30	4	7,4	34	137	-	64	<0,1	<2	-	<2	78	<0,1	2,6	2,9	<2	<2	<2	<2	33	-	7 ^γ
42 Nijmegen, Nwe Markstr	30-80	7	31	49	38	-	168	<0,2	-	<5	-	50	<0,1	3,4	<2	<5	-	<2	-	15	<5	4 ^γ
43 Lent	40-105	-	-	38	35	-	380	-	-	-	-	58	-	4,7	-	-	-	-	-	-	-	6 ^δ
69 Veldriel	25-70	-	-	33	38	-	90	-	-	-	-	133	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-	5 ^γ
LANGS IJSSEL																						
46 Zwolle	25-95 ^α	3	5	63	50	-	270	<0,1	-	<1	8	80 ^ι	<0,05	2,6	<1	<1	-	<2	-	4	-	-
50 Zutphen	15-45	<5	<2	183	71	-	320	<0,2	-	<5	<5	110	<0,1	10,4	<5	<5	-	<2	-	<5	<5	9 ^γ
AUTOCHTOON DIEP GRONDWATER IN RIVIERVLAKTE																						
21 Tull en 't Waal	95-145	<5	0,5	18	25	-	<8	<0,1	<1	<0,5	<10	30	<0,1	3,7	<1	<1	<0,2	<0,1	-	<10	<1	7 ^γ
28 Fikkersdries (Elst)	40-150	-	-	<5	12	-	70	-	-	-	-	43	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	4 ^γ
31 Zwijndrecht-diep	105-125	<1	6	300	32	<0,03	360	<0,05	-	<1	<1	130	<0,05	7,9	<1	<1	-	<0,05	0,12	<10	-	-
48 Deventer-Ceintuurbaan	80-145	-	-	134	8 ^β	-	511	-	-	-	-	201	-	10,2	-	-	-	-	-	-	-	20 ^γ
52 Ellecom (Velzoom)	30-80	<5	<2	<5	4	-	90	<0,2	-	<5	6	69	<0,1	2,3	<5	<5	-	<2	-	16	<5	5 ^γ

α = alleen deze diepte, water van grotere diepte exclusief; β = RIVM-analyses aan reine water : B in 1983, Ba in 1984, Br in 1982, F in 1982 of 1985 en Li in 1980 (gegevens B, Ba, Br en F verstrekt door Van Den Eshof, RIVM); γ = RIVM-analyse aan reinwater in 1987 (ontleend aan Fonds, 1989); δ = KIWA onderzoek 1983, in Puijker, 1985; ε = analyse in 1989 door lab. waterleidingbedrijf; ι = inclusief diep gewonnen water, dat niet uit oeverfiltrat bestaat.

= zie tekst.

Hoge Ni-niveaus (4-8 $\mu\text{g/l}$) lijken zich voornamelijk te beperken tot pompstations op relatief geringe afstand tot de oever (≤ 350 meter, met uitzondering van Lekkerkerk-Tiendweg), met ondiepe winning en een hoog %U en %J. Dit patroon stemt overeen met observaties op stroomlijn-schaal (par. 8.4.3), en wijst op doorslag in, en sorptie aan het watervoerend pakket.

De relatief hoge concentraties B, Br, en Li in oeverfiltraat langs de Oude Rijn worden wellicht opgelegd door de bijzondere samenstelling van de Oude Rijn, die een mengsel van Rijnwater met uitgeslagen polderwater (ongeveer 1:1 bij Alphen aan de Rijn; Fig. 2.17 in Stuyfzand, 1985a) vervoert.

Opmerkelijk is, dat er voor de grote variatie in As geen enkele verklaring te ontdekken valt, mogelijk vanwege problemen in monster conservering en ontsluiting (hoofdstukken 3 en 4). En tenslotte, dat zink alleen in duidelijk meetbare hoeveelheden gesignaleerd is voornamelijk door de WMG (Culemborg, Zoelen, Tiel, Druten en Ellecom), hetgeen kan wijzen op artefacten of juist een betere ontsluiting.

8.4.2 Effecten van verschillen in redox niveau

De aërobiegraad ofwel het redox-niveau van water bepaalt in sterke mate welke sporenelementen in water mobiel zijn of gemobiliseerd kunnen worden (Hoofdstuk 2). Door onvolkomenheden in, en überhaupt gebrek aan metingen van het redox-niveau met behulp van een redox-potentiaal-elektrode, is gekozen voor afleiding van het redox-niveau uit de aan- of afwezigheid van de belangrijkste redox-gevoelige componenten van water, dat wil zeggen O_2 , NO_3 , SO_4 , Fe, Mn en CH_4 , volgens het schema in Fig. 8.7.

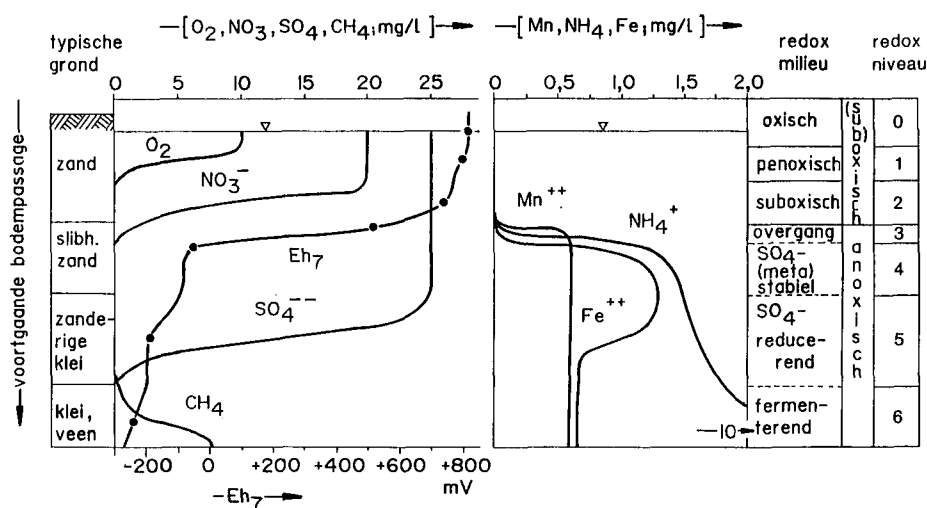
Van de in Fig. 8.7 onderscheiden zeven redox niveaus/milieus (0-6), zijn er vijf dominant (1, 2 en 4-6), in volgorde: Rijnwater dat doorgaans minder dan 90% zuurstofverzadiging kent, wordt penoxisch genoemd (niveau 1). (Sub)oxisch oeverfiltraat (niveau 2) kenmerkt zich door nog meetbare concentraties nitraat en eventueel enig zuurstof, alsmede door lage ijzer en mangaan niveaus. Anoxisch, sulfaat-(meta)stabiel, kortweg sulfaat-stabiel oeverfiltraat (niveau 4) bevat geen zuurstof noch nitraat, veel ijzer, mangaan en ammonium, terwijl alle sulfaat uit de Rijn er nog in zit. Oeverfiltraat met sulfaatreductie (niveau 5) vertoont daarentegen duidelijk meetbare sulfaatverliezen (meestal 15-70%) met lage methaanconcentraties ($< 0,5$ mg/l). En tenslotte zien we, op het diepste niveau van anaërobie (niveau 6), methaanrijk oeverfiltraat met $\text{CH}_4 \geq 1$ mg/l, hoge ammonium concentraties (soms > 10 mg/l) en sulfaatverliezen van meestal $> 70\%$.

In Nederland komt (sub)oxisch Rijnsoeverfiltraat (niveau 2) sporadisch voor en domineert anoxisch Rijnsoeverfiltraat (niveaus 4-6). Eerstgenoemde beperkt zich voornamelijk tot deelgebieden in de bovenloop en de diepst anoxische soort (het methaanrijke type) tot de benedenloop der Rijn-takken, in verband met een stroomafwaarts toenemende interactie met organische stof in steeds klei- en veenrijker sediment (Stuyfzand, 1987).

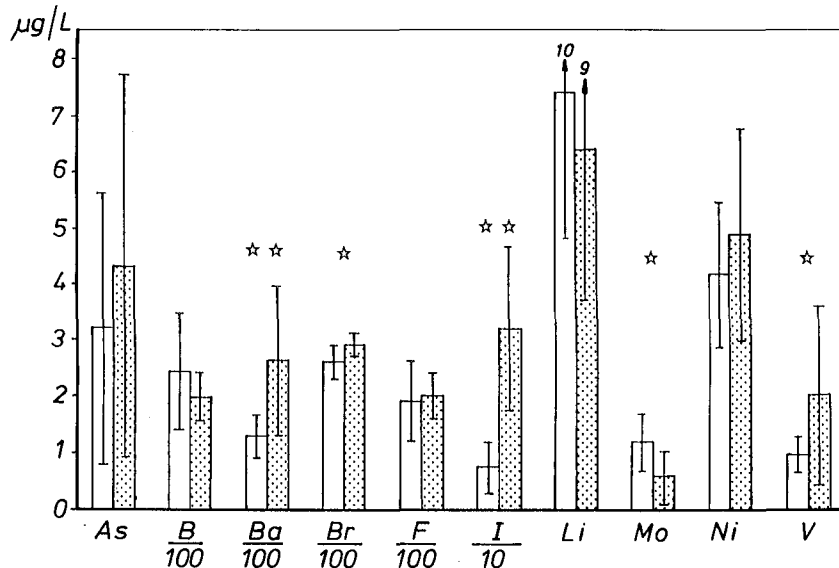
Invloeden van verschillen in redox-niveau zijn in 1985 onderzocht door bemonstering van Rijn-

oeverfiltraat, via 17 afzonderlijke pompputten in bedrijfsnormale schakeling (Stuyfzand, 1987). Belangrijke criteria bij de selectie van pompputten waren: (a) levering van Rijnsoeverfiltraat gemiddeld jonger dan 25 jaar uit het eerste watervoerend pakket, met als voeding Lek, Waal of IJssel; (b) de geselecteerde pompputten onttrekken suboxisch ($n=2$), anoxisch, sulfaat-stabiel ($n=9$) en methaanrijk water ($n=5$), en beslaan een voldoende grote en voor Nederland representatieve variatie aan afstanden tot de voedende waterloop (25-1165 m); (c) daarbij is de gemiddelde afstand tussen de voedende waterloop en pompputten alsmede de gemiddelde ondergrondse reistijd gelijk voor de sulfaat-stabiele en methaanrijke groep; en (e) de put vertoont geen ernstige verstoppingsverschijnselen, is niet in de voorafgaande twee jaar geregeneerd met chemische middelen, en er heeft nooit ondergrondse ontijzering plaatsgevonden.

Alleen de sulfaat-stabiele en methaanrijke groep konden op statistisch verantwoorde wijze vergeleken worden (Fig. 8.8). De conclusie luidt ten aanzien van sporenelementen, dat de concentraties Ba, Br, I en V in de methaanrijke groep significant hoger zijn en het Mo-niveau significant lager is (>95% betrouwbaarheid). Voor As, B, F, Li en Ni waren de verschillen niet significant (Fig. 8.8), terwijl de concentraties van 10 sporenelementen voor beide groepen in vrijwel alle gevallen beneden de onderste analysegrens waren (Ag < 0,05; Be < 0,03; Cd < 0,02; Cr < 0,05; Cu < 0,6; Hg < 1,0; Se < 0,05; Sn < 2; U < 0,05 en Zn < 20, alle in $\mu\text{g/l}$).



Figuur 8.7 Classificatie van het redox-milieu, op basis van de aan- of afwezigheid van de redox-hoofdcomponenten van water: O_2 , NO_3^- , SO_4^{--} , Fe , Mn en CH_4 . Bodempassage wordt verondersteld als propstrooming te geschieden (zonder menging dus) in een van de atmosfeer gesloten systeem, dat stroomafwaarts steeds meer organische stof bevat. De aanvankelijke O_2 , NO_3^- en SO_4^{--} concentraties (op de grondwaterspiegel) zijn gesteld op resp. 10, 20 en 25 mg/L. De indicatieve redox-potentialen bij pH = 7 (Eh_7) zijn ontleend aan Stumm & Morgan (1981). Iets gewijzigd naar Stuyfzand (1987).



Figuur 8.8 Gemiddelde concentraties en bijbehorende standaard-afwijking, voor 9 monsters anoxisch, sulfaat-(meta)stabiel Rijnsoeverfilteraat (linker staaf) en 5 monsters methaanrijk Rijnsoeverfilteraat (gestippelde rechter staaf), uit pompputten op resp. 25-1165 en 110-800 meter afstand van Lek of Waal. Significantie van verschillen tussen beide redox-groepen $\geq 95\%$, berekend volgens de Student T-toets, is als volgt aangegeven: ** = $\geq 99\%$ kans op verschil; * = 95-99 % kans op verschil. Gebaseerd op gegevens in Stuyfzand (1987).

De methaanrijke groep vertoont de genoemde verschillen waarschijnlijk als gevolg van: (1) de mobilisatie van typische biofiele stoffen bij vèrgaande oxydatie van organische stof, waartoe naast koolstof, ammonium en fosfaat ook bromide (Gerritse & George, 1988), iodide (Ullman & Aller, 1983) en mogelijk vanadium (Wedepohl [ed], 1969-1978) behoren; (2) het oplossen van sulfaat-mineralen, hier alleen bariet (BaSO_4), naar aanleiding van de lage sulfaat concentraties; en (3) precipitatie van sulfidemineralen, waarbij onder andere ook molybdeen wordt vastgelegd.

De gelijke Cl-niveaus en ondergrondse reistijden en afstanden voor beide groepen, sluiten verschillen in Rijnverontreiniging als verklaring uit.

8.4.3 Kwaliteitsveranderingen langs stroombanen

Een langere reistijd of afgelegde weg ondergronds is voor enkele sporenelementen van grote invloed op hun concentratieniveau, zoals gemeten in pompputten (Fig. 8.9) en in waarnemingsputten met minifilters (Fig. 8.10).

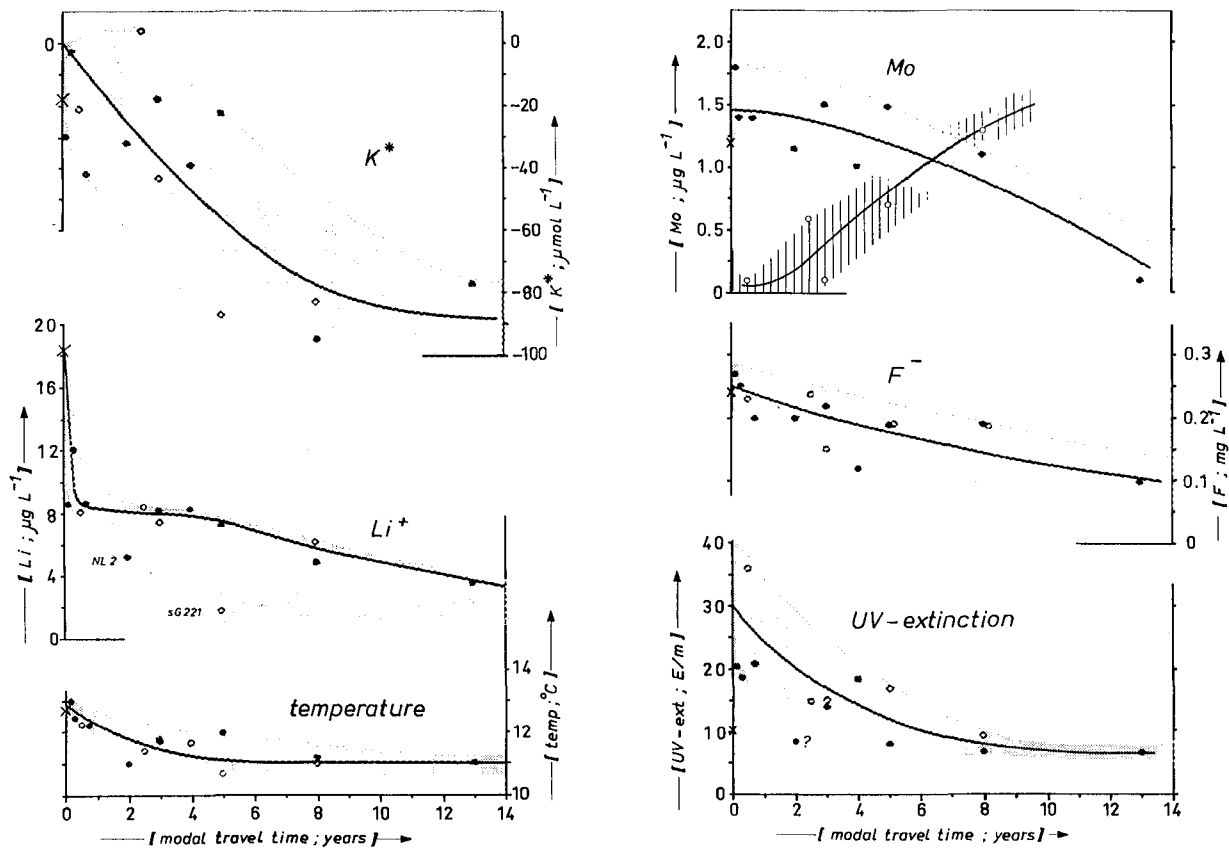
Uit het onderzoek aan pompputten, waarvan de opzet in de vorige paragraaf is toegelicht, blijkt een toename van de ondergrondse reistijd te leiden tot (Fig. 8.9):

- (a) een afname van K' (= K gecorrigeerd voor bijdragen van rivierzout), Li en F, ten gevolge van (chemi)sorptie niet alleen in het eerste slecht doorlatend pakket, maar ook in het watervoerend pakket;
- (b) een afname van de temperatuur in verband met sorptie en uitwisseling van warmte en een geleidelijke opwarming van de Rijn, die Wessels (1984) beschrijft. De gevolgen hiervan voor het gedrag van sporenelementen lijken gering;
- (c) een afname van Mo voor sulfaat-stabiel oeverfiltraat en een toename voor methaanrijk oeverfiltraat. In sulfaat-stabiel milieu zou adsorptie van Mo uit Rijnwater de afname kunnen verklaren. In methanogeen milieu wordt Mo de eerste meters blijkbaar vastgelegd, waarschijnlijk in ijzersulfiden, hetgeen ook in Zwarte Zee-sedimenten is geconstateerd (Volkov & Fomina, 1974). Het sterk aan Mo en SO_4 verarmde water neemt dan mogelijk bij verdere bodempassage geleidelijk Mo uit het poreuze medium op; en
- (d) een afname van de ultra violet-extinctie, dat wil zeggen van opgeloste humeuze verbindingen, althans na een aanvankelijke toename tijdens de eerste (tientallen) meters bodempassage (vergelijk het kruisje voor de Rijn in Fig. 8.9 bij 10 E/m, met Rijnsoeverfiltraat jonger dan 1 jaar waarvoor 30 E/m geldt). De daling houdt wellicht verband met microbiologische afbraak en adsorptie. Voor sporenelementen kan deze concentratiedaling een afname van de mobiliteit betekenen, daar sommigen (o.a. B, Ba, Cu, Mo en V) een hoge bindingsconstante met opgeloste en colloïdale organische stof kennen.

In 1983 verrichtte het toenmalige RID onderzoek aan een raai waarnemingsputten (tevens met minifilters uitgerust), loodrecht op de Lek in de omgeving van Opperduin (Grakist *et al.*, 1986). De daarin vermelde analyseresultaten zijn, tezamen met analyseresultaten van KIWA in dezelfde periode (Stuyfzand, 1985b), hier nader uitgewerkt in Fig. 8.10. Het betreft een voornamelijk sulfaat-stabiel systeem van Rijnsoeverfiltraat. Alleen in de filters met $>50 \mu\text{g As/l}$ (oplopend tot $200 \mu\text{g/l}$!) zijn duidelijk tekenen van sulfaat-reductie aanwezig.

De concentraties Cd, Cr en Hg waren in vrijwel alle filters beneden hun detectieniveau (resp. $<0,1$, $<0,5$ en $<0,1 \mu\text{g/l}$). Aluminium en zink varieerden willekeurig binnen resp. 10-25 en $<10-30 \mu\text{g/l}$.

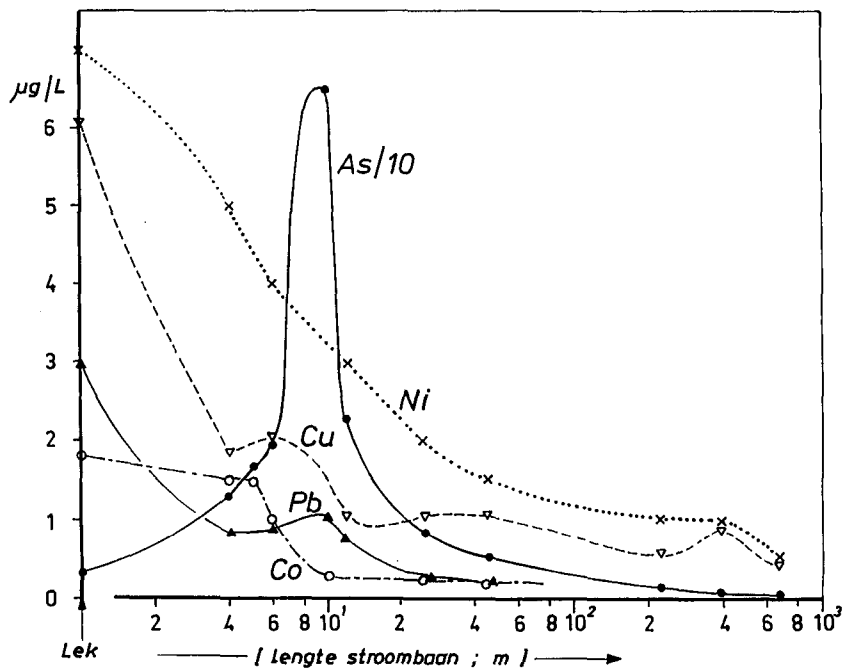
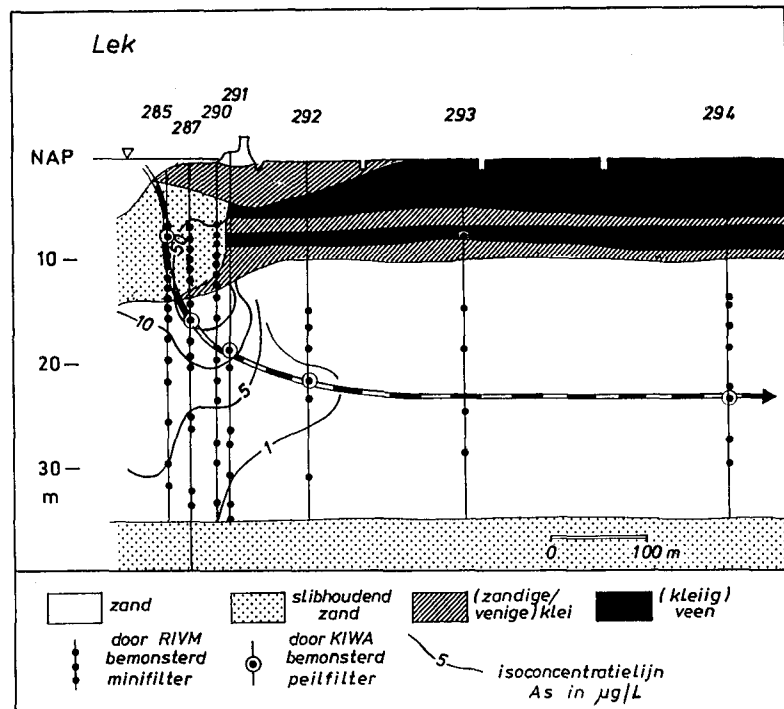
De zeer hoge arseen concentraties ($>50 \mu\text{g/l}$) lijken zich te beperken tot het eerste slecht-doorlatende pakket binnen de af en toe droog vallende binnendijkse gronden. De sedimentatie van vers Rijnslib in combinatie met een wat diepere anoxie en hoge concentraties opgeloste organische koolstof (afgeleid uit hoge NH_4 waarden) werken hoge As-niveaus blijkbaar in de hand. Matig hoge arseen concentraties ($5-20 \mu\text{g/l}$) komen ook in het onderliggende watervoerende pakket voor, zoals ook elders aangetoond (Glasbergen *et al.*, 1982).



Figuur 8.9 Verband tussen de modale reistijd van Rijntak tot pompput en diverse bestanddelen c.q. fysisch-chemische eigenschappen van Rijnoeverfilteraat. x = Rijn 1980-1983; o = sulfaat-stabiel Rijnoeverfilteraat; \bullet = methaanrijk Rijnoeverfilteraat. Naar Stuyfzand (1987).

Verder stroomafwaarts, in het eerste watervoerend pakket buitendijks, nemen de arseen niveaus geleidelijk af tot $0,5 \mu\text{g/l}$. Er lijkt duidelijk sprake te zijn van doorbraak van arseen afkomstig van de Rijn en Rijnsediment, zoals dat ook in de duinen met kunstmatige infiltratie is vastgesteld (Hoofdstuk 9).

Ook voor cobalt, koper, nikkel en lood lijkt sprake te zijn van (enige) doorbraak. Voor cobalt is die minder dan voor koper en lood, die op hun beurt weer overtroffen worden door nikkel. Met name nikkel vertoont een fraai en vergevorderd doorslagpatroon. De relatief geringere slibgebondenheid van nikkel (Fig. 8.5), alsmede grotere mate van complexering aan EDTA (Van Dijk-Loyaard *et al.*, 1989) zijn hier mogelijk debet aan.



Figuur 8.10 Dwarsprofiel op de Lek nabij Opperduin, met de hydrogeologische opbouw, de positie van bemonsterde mini- en peilfilters, het ruimtelijk patroon van arseenconcentraties en de concentratieveranderingen voor arseen, cobalt, koper, nikkel en lood langs de aangegeven stroomlijn. Gebaseerd op metingen in 1983 gerapporteerd door Grakist et al. (1986) en Stuyfzand (1985b), met gemiddelde concentraties in de Lek voor de periode 1973-1982 (gefiltreerd).

8.5. Vergelijking Rijnsoeverfiltraat met stuwwalgrondwater

Ter vergelijking met Rijnsoeverfiltraat is in de tabellen 8.2 en 8.3 tevens de samenstelling van diverse soorten autochtoon grondwater opgenomen, zoals het in 1989 op vijf uiteenlopende locaties langs Rijntakken door pompstations onttrokken werd. Het betreft:

- (a) zeer diep, oud, goed-gebufferd stuwwal-grondwater met zeer laag Cl-niveau (Fikkersdries en Tull en 't Waal) en licht verhoogde Cl-concentratie (Deventer);
- (b) ondiep-middeldiep, zwak-gebufferd stuwwal-grondwater (Ellecom); en
- (c) waarschijnlijk uit Brabants dekzandlandschap afkomstig, zeer diep goed gebufferd water (Zwijndrecht-diep).

In ongenueanceerde vergelijking met deze autochtone grondwateren, vertoont Rijnsoevergrondwater in 1989 significant hogere niveaus Ba en Mn, en mogelijk ook Mo, Ni en V (nader te toetsen hypothese). De hogere Ba concentraties zijn waarschijnlijk het gevolg van enerzijds directe aanrijking via het voedende Rijnwater, en anderzijds oplossing van een in Rijnsedimenten aanwezige vaste fase, zoals bariet.

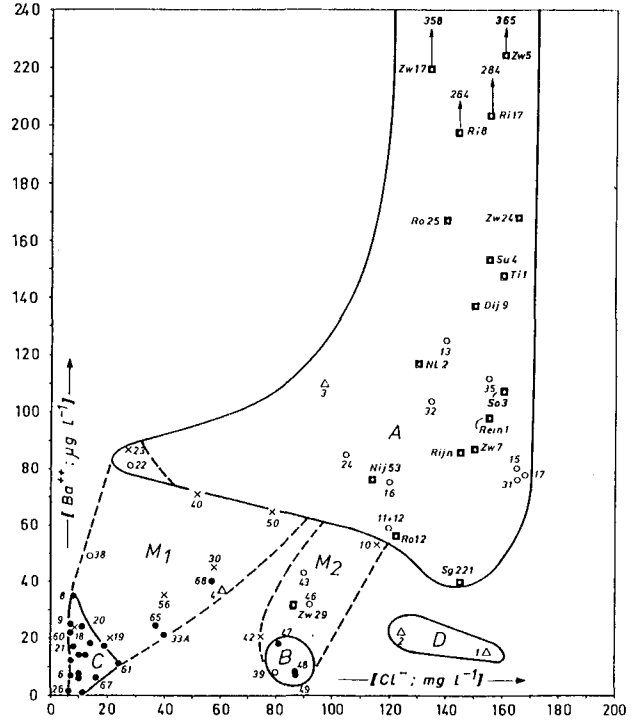
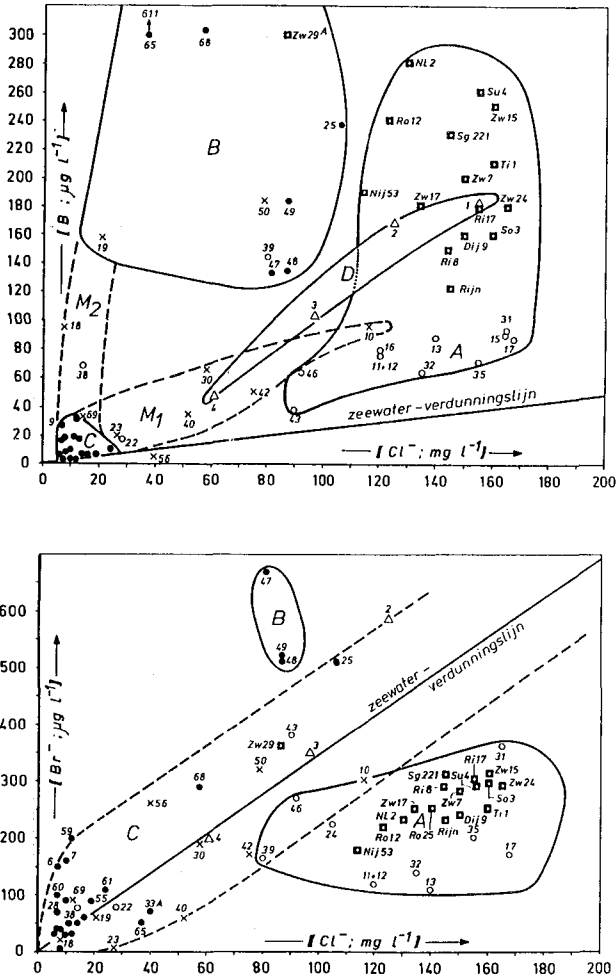
Ten behoeve van nuancering, d.w.z. onderscheid tussen soorten Rijnsoeverfiltraat en afzonderlijke typen autochtoon grondwater, zijn metingen aan alle 69 pompstations en de in par. 8.4.2 genoemde 17 afzonderlijke pompputten met Rijnsoeverfiltraat in de Rijnvlakte, geplot in chloride diagrammen (Fig. 8.11-8.12). Op basis van B, Ba, Br, F, Li en Cl onderscheiden zich daar de volgende vier watersoorten in specifieke velden:

- (A) recent Rijnsoeverfiltraat langs Waal, Lek en IJssel. De relatief hoge concentraties Cl, B, Ba, F en Li zijn afkomstig van de Rijn, terwijl de lage Br/Cl-verhouding gedictieerd wordt door het lage bromide-gehalte van in de Rijn geloosd steenzout (Geirnaert, 1973).

De opvallend hogere borium-niveaus in Rijnsoeverfiltraat volgens KIWA-analyses aan afzonderlijke pompputten t.o.v. die volgens RIVM-analyses aan het reinwater, stammen waarschijnlijk van verschillen in analysemethode. De gevoeligerere methode van RIVM (ICP-AES) was wellicht betrouwbaarder dan die van KIWA destijds (AAS-oven);

- (B) oud grondwater uit mariene Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties. De licht verhoogde Cl- en Br-concentraties zijn te verklaren door bijmenging van ingesloten brak-zout water. De relatief hoge niveaus voor B, F en Li komen waarschijnlijk door desorptie van deze, door het sediment aan zeewater onttrokken ionen, bij doorspoeling met zoet grondwater.

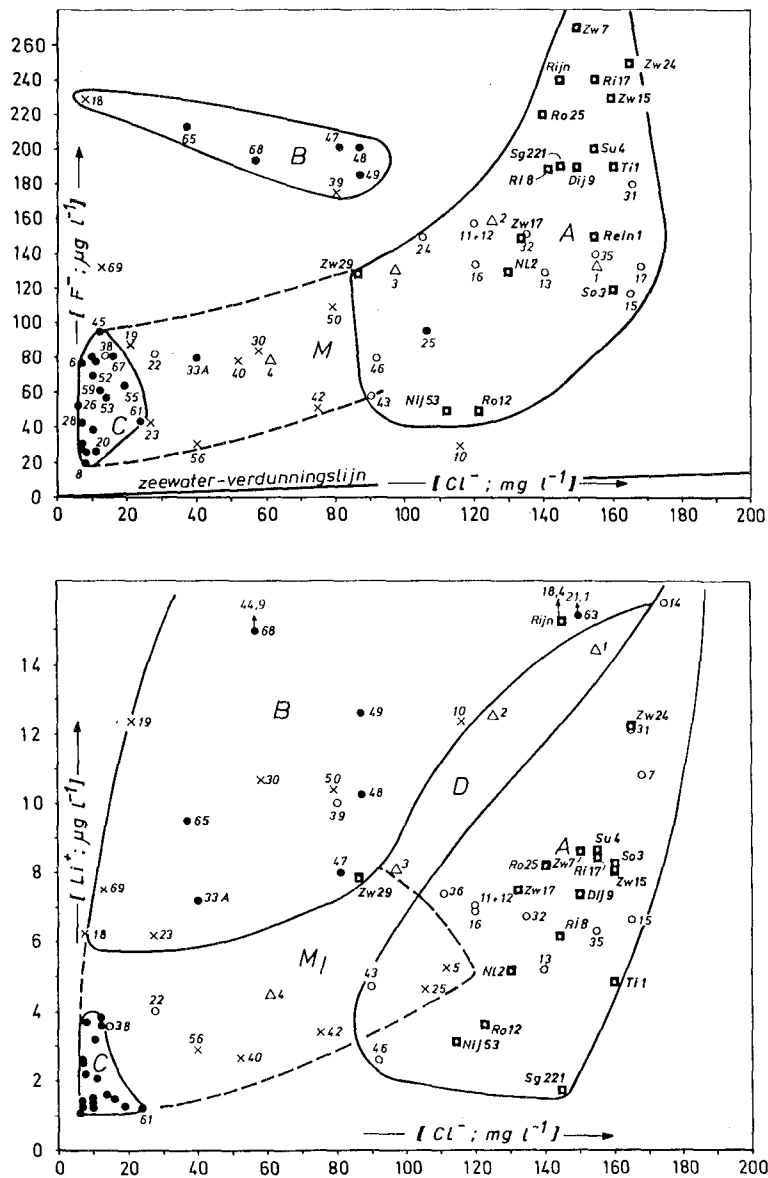
De Br/Cl-verhouding is voor diep grondwater onder de IJssel boven normaal, hetgeen nog geen waterdichte verklaring heeft. Een mogelijkheid is, dat de dikke, kleiig ontwikkelde en gecompacteerdde Formatie van Drente aanleiding geeft tot het optreden van ultrafiltratie (Stuyfzand, 1985a), maar ook een geochemische origine van Br valt niet uit te sluiten (mobilisatie vanuit marien organisch materiaal; zie par. 8.4.2).



Figuur 8.11 B-Cl, Ba-Cl en Br-Cl diagrammen voor alle reinwateren van pompstations in de Rijnvlakte (RIVM-analyses in 1982-1985) alsmede voor 17 ruwe Rijnsoeverfilteraten bemonsterd via pompputten in 1985 door KIWA (naar Stuyfzand, 1987).

- A = recent Rijnsoeverfilteraat;
- B = oud autochtoon grondwater uit mariene Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties;
- C = oligomineraal stuwwal-grondwater zonder contact met mariene Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties, en pre-industrieel Rijnsoevergrondwater;
- D = recent Rijnsoeverfilteraat Oude Rijn
- M = mengsel van A+C of anderen.

- Reinwater pompstation: ○, ●, △, x
- Pompput of Rijn: □
- Autochtoon grondwater (%U < 10%): ●
- Rijnsoeverfilteraat (%U > 90%): ○
- Rijnsoevergrondwater langs Oude Rijn (10 < %U < 90%): △
- Mengsel van ○ en ●: x



Figuur 8.12 F-Cl en Li-Cl diagrammen voor alle reinwateren van pompstations in de Rijnvlakte (RIVM-analyses in 1982-1985) alsmede voor 17 ruwe Rijnsoeverfiltraten bemonsterd via pompputten in 1985 door KIWA (naar Stuyfzand, 1987).

- A = recent Rijnsoeverfilteraat;
 B = oud autochtoon grondwater uit mariene Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties;
 C = oligomineraal stuwwalgrondwater zonder contact met mariene Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties, en pre-industrieel Rijnsoevergrondwater;
 D = recent Rijnsoeverfilteraat Oude Rijn
 M = mengsel van A+C of anderen.

- Reinwater pompstation: ○, ●, Δ, x
 Pompput of Rijn: □
 Autochtoon grondwater (%U < 10%): ●
 Rijnsoeverfilteraat (%U > 90%): ○
 Rijnsoevergrondwater langs Oude Rijn (10 < %U < 90%): Δ
 Mengsel van ○ en ●: x

- (C) (oud) autochtoon grondwater en oud Rijnsoevergrondwater, met relatief lage concentratieniveaus over de gehele linie. Het betreft vooral oligomineraal (dus zeer zoutarm) stuwwalgrondwater zonder contact met mariene Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties. Daarnaast gaat het ook om pre-industrieel Rijnsoevergrondwater; en
- (D) recent Rijnsoeverfiltraat langs de Oude Rijn, met hogere niveaus B, Br en Li t.o.v. "A", als gevolg van bijmenging in de waterloop van uitgeslagen polderwater.

De beste herkomst-tracer van Rijnsoevergrondwater te midden van autochtoon grondwater, met de geringste kans op complicerende factoren is echter ^{18}O , de zwaarste stabiele isotoop van zuurstof in het watermolecuul (Stuyfzand, 1985a).

8.6 Toetsing Rijnsoevergrondwater aan normen

In deze paragraaf worden de concentraties in Rijnsoevergrondwater getoetst aan de Maximaal Toegestane Concentraties (MTC's) voor drinkwater volgens het Waterleidingbesluit (1984) en aan de natuurlijke referenties (ook streefwaarden genoemd) voor grondwater volgens de Leidraad Bodemsanering (LBS, 1988). Deze toetsingswaarden zijn vermeld in Hoofdstuk 1, Tabel 1.1.

MTC-waarden zijn in 1989 nergens door het ruwe water overschreden, natuurlijke referentiewaarden volgens LBS (1988) alleen incidenteel t.a.v. As, Ba en Br. Rijnsoeverfiltraat bemonsterd via waarnemingsputten, wijkt van dit beeld af louter door MTC-overschrijdingen voor arseen. Daarbij dient echter te worden aangetekend, dat Rijnsoeverfiltraat slechts op vier locaties is onderzocht met behulp van waarnemingsputten en op een beperkt aantal sporenelementen: Schuwwacht nabij Krimpen aan de Lek (Boumans & Van Duijvenbooden, 1985), Opperduit (Grakist *et al.*, 1986), Bergambacht (Glasbergen *et al.*, 1982) en Remmerden (ongepubliceerde gegevens WMN, verstrekt door Van der Laan). Het is niet ondenkbaar dat Cr en Hg op andere locaties boven de natuurlijke referentiewaarden uitstijgen.

8.7 Enkele conclusies

Rijnsoeverfiltraat moge dan uit oogpunt van het voorkomen van organische microverontreinigingen een minder aantrekkelijke grondstof voor drinkwaterproductie zijn (Van der Kooij [ed], 1985; Hopman *et al.*, 1990), voor anorganische microverontreinigingen is dat beslist niet het geval. De gunstige pH (7-8) en vastlegging in bodemslib, dat periodiek weer door de rivier wordt opgeruimd, en in klei-, veen- en zandpakketten garanderen de komende decennia wellicht een prolongatie van de (zeer) lage niveaus sporenelementen en cyanide in Rijnsoeverfiltraat, althans als de samenstelling van Rijnwater niet wezenlijk verslechtert. Het grote sorberend vermogen van de ondergrond en vastlegging in sulfides spelen daarbij een essentiële rol.

De niveaus zijn zelfs voor grondwater bemonsterd via waarnemingsputten, in het algemeen laag (meestal ver beneden hun MTC voor drinkwater) of alleen hoog in anoxisch sediment binnendijks. Daar staat tegenover dat de niveaus in Rijnsediment sterk verhoogd zijn t.o.v. natuurlijke achtergrondwaarden, hetgeen tot de bekende slib-problematiek geleid heeft (Van den Bergen *et al.* [ed], 1985). In hoeverre de opname van sporenelementen door landbouwgewassen in de uiterwaarden bijdraagt aan de lage concentraties in Rijnsoeverfilteraat is vrijwel onbekend.

Het routinematig, frequent analyseren van de elementen Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se, V en Zn met de gangbare detectielimieten (zie Tabel 8.3) verdient in het ruwe verzamelde water of dat van afzonderlijke putreeksen zeker geen aanbeveling. Er worden zo vaak niveaus beneden de onderste analysegrens gemeten, dat er geen bruikbare informatie ontstaat. Met een verlaging van de gangbare detectielimieten voor Be (0,01), Cd (0,01), Co (0,1), Cr (0,1), Cu (0,5), Hg (0,01), Pb (0,1), Sb (0,01), Se (0,01) en V (0,1), alle in $\mu\text{g/l}$, kan met lage frequentie wellicht weer zinvolle informatie verkregen worden.

Verantwoording

De hier gepresenteerde ervaringen bogen tevens op resultaten van (a) multidisciplinair onderzoek door KIWA in de periode 1983-1987, in opdracht van de VEWIN, en (b) RIVM-onderzoek in de periode 1980-1986 met behulp van peil- en minifilters. Voor toegang tot zijn reinwater-archieven is dank verschuldigd aan het RIVM. Het tekenwerk werd verzorgd door de heer J.G. Stuyfzand.

8.8 Literatuur

- BOUMANS, L.J.M. & W. VAN DUIJVENBOODEN 1985. Grondwaterkwaliteitsvariaties naar de diepte en in de tijd. RIVM-rapport 840381001.
- ENGELLEN, G.B.: 1969. "Hydrochemistry as a tool for the determination of the origin of upward seepage in the polder area Alblasserwaard (Netherlands)." *Geol. en Mijnbouw* (48) no. 2, p. 226-239.
- FONDS, A.W. 1989. De som van adsorbeerbare organische halogeenverbindingen (AOX) in het Nederlandse drinkwater. RIVM-rapport 218108007, 17 p.
- GEIRNAERT, W.: 1973. "The hydrogeology and hydrochemistry of the lower Rhine fluvial plain." Ph.D. Thesis, Leiden; *Leidse Geol. Med.* 49, p. 59-84.
- GERRITSE, R.G. & R.J. GEORGE 1988. The role of soil organic matter in the geochemical cycling of chloride and bromide. *J. Hydrol.* 101, 83-95.
- GLASBERGEN, P., GRAKIST, G. & MAAS, C.: 1982. "Winning van oevergrondwater: algemene hydrologische en hydrochemische aspecten." IODZH-deelrapport (14), RID, 75 p.
- GLASTRA, P., R. VAN ZANTEN, R.M.S. DROST & F.C.M. MATTERN 1989. Onderzoek naar de radioactiviteit van drinkwater over de periode 1981-1984. RIVM-rapport 248201001, 30 p.
- GRAKIST, G., UFFINK, G. & BOUMANS, L.J.M. 1986. Verkenning van mogelijkheden tot winning van oevergrondwater nabij Opperduit. RIVM-rapport 840814001.
- HEYMEN, R. 1990. Resultaten van het waterkwaliteitsonderzoek in de Rijn in Nederland 1970-1989. Rijks-waterstaat, dienst binnenwateren/RIZA, nota 90.048, 84 p.
- HOPMAN, R., C.G.E.M. VAN BEEK, H.M.J. JANSSEN & L.M. PUIJKER 1990. Bestrijdingsmiddelen en de drinkwatervoorziening in Nederland. *KIWA-Meded.* 113, 251 p.

- KUSSMAUL, H. & D. MÜHLHAUSEN 1979. Hydrologische und hydrochemische Untersuchungen zur Uferfiltration, Teil 3; Veränderungen der Wasserbeschaffenheit durch Uferfiltration und Trinkwasseraufbereitung. GWF-Wasser/Abw. 120, 320-329.
- LBS, 1988. Leidraad Bodemsanering. Afl.4, Ministerie van VROM.
- MEIJERS, A.P. 1984. De samenstelling van het Rijnwater in 1982 en 1983. Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven, RIWA, Amsterdam.
- MOLT, E.L. 1961. Verontreiniging van het Rijnwater. 13e Vakantiecurcus Drinkwatervoorziening, p. 46-71.
- NOORDSIJ, A., L.M. PUIJKER & M.A. VAN DER GAAG 1985. The quality of drinking water prepared from bank-filtered river water in the Netherlands." *Sci Total Envir* (47), p. 273-292.
- PUIJKER, L.M & H.M.J. JANSSEN 1985. Groepparameters met betrekking tot Rijnsoevergrondwater. Hoofdstuk 4 in KIWA-Mededeeling 89 "Drinkwater uit oevergrondwater." D. van der Kooij (ed.).
- REICHERT, J., K. HABERER & S. NORMANN 1972. Untersuchungen über das Verhalten von Spürenelementen bei der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser* 39, 137-146.
- SALOMONS, W. & A.J. DE GROOT 1978. Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the Rhine river. In: Krumbein, W.E. (Ed), *Environmental biogeochemistry and geomicrobiology*. Ann Arbor Sci. Publ. 1, 149-162.
- SALOMONS, W. & W.G. MOOK 1981. Biochemical processes affecting metal concentrations in lake sediments (IJsselmeer, the Netherlands). *Sci. Total Env.* 16, 216-229.
- SALOMONS, W. & H. VAN PAGEE 1981. Prediction of NTA-levels in river systems and their effect on metal concentrations. *Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment*. CEP consultants, 694-697.
- SCHUILING, R.D. 1974. De natuurlijke erosie als basisniveau voor het transport van elementen. *Geologie & Mijnbouw* 53, 195-197.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J.: 1981. "Aquatic chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters." J. Wiley & Sons, New York, 2nd ed. 780 p.
- STUYFZAND, P.J. 1984. Isotopenhydrologisch en hydrochemisch onderzoek rond het pompstation Nieuwe Marktstraat te Nijmegen. KIWA-Rapport SWO-84.209, 36 p.
- STUYFZAND, P.J. 1985a. Hydrologie, herkenning en datering van Rijnsoevergrondwater. Hoofdstuk 2 in KIWA-Mededeeling 89 "Drinkwater uit oevergrondwater." D. van der Kooij (ed.), 2.1-2.67.
- STUYFZAND, P.J. 1985b. Anorganische bestanddelen van Rijnsoevergrondwater. Hoofdstuk 3 in KIWA-Mededeeling 89 "Drinkwater uit oevergrondwater." D. van der Kooij (ed.), 3.1-3.57.
- STUYFZAND, P.J. 1987. Anorganische chemie van Rijnsoevergrondwater uit pompputten op diverse afstanden van de oever, in verschillende hydrogeochemische milieus. KIWA-rapport SWE 87.005, 61 p.
- STUYFZAND, P.J. 1989. Hydrology and water quality aspects of Rhine bank groundwater in the Netherlands. *J. Hydrol.* 106, 341-363.
- STUYFZAND, P.J. in druk. Sporenelementen in grondwater in Nederland. *H₂O* in druk.
- ULLMAN, W.J. & R.C. ALLER 1983. The geochemistry of iodine in near-shore carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 967-978.
- VAN DEN BERGEN, V.W.J., M.A.T. KERKHOFF & R.C.C. WEGMAN (eds) 1985. *Onderwaterbodems, rol en lot*. Proc. Symp. 28-29 mei 1985 Bouwcentrum Rotterdam. Kon. Ned. Chem. Ver., Sectie Milieuchemie, ISBN 90-71040-03-8, 225 p.
- VAN DER KOOIJ, D. (ed) 1985. *Drinkwater uit oevergrondwater: Hydrologie, Kwaliteit en Zuivering*. KIWA-Mededeeling 89.
- VAN DER LAAN, J. 1989. Diepinfiltratie van oevergrondwater. KIWA-Meded 105, 153-180.
- VAN DER WEIJDEN, C.H. & J.J. MIDDELBURG 1989. Hydrogeochemistry of the river Rhine: long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. *Water Research* 23, 1247-1266.
- VAN DIJK-LOOYAARD, A.M., A.C. DE GROOT, P.J.C.M. JANSSEN & E.A. WONDERGEM, 1990. EDTA in drink- en oppervlaktewater. *H₂O* 23, 682-687.
- VOLKOV, I.I. & L.S. FOMINA 1974. Influence of organic material and processes of sulfide formation on distribution of some trace elements in deepwater sediments of Black Sea. *Am.Assoc.Petrol.Geol.Mem* 20, 456-476.
- WEDEPOHL, K.H. (ed) 1969-78. *Handbook of geochemistry*. Springer Verlag Berlin.
- WESSELS, H.R.A. 1984. De temperatuur van de Rijn, 1911-1984. *H₂O* 17, 396-399.
- WATERLEIDINGBESLUIT 1984. Besluit van 2 april 1984, inhoudende wijziging van het Waterleidingbesluit (Stb. 1960, 345). *Staatsblad Kon. der Ned.* 220, 36 p.

9 Sporenelementen in duinwater en kunstmatig geïnfiltreerd oppervlaktewater in de kuststreek

P.J. Stuyfzand, KIWA NV

Samenvatting

De niveaus voor sporenelementen en cyanide in onttrokken duinwater (15 pompstations) en teruggewonnen infiltratiewater (8 pompstations) zijn laag tot zeer laag. Voor de volgende elementen was de concentratie in >95% der gevallen, inclusief 33 afzonderlijk bemonsterde puttenreeksen, om en nabij de onderste analysegrens: Cd (<0,1), Cr (<1), Hg (<0,1), Pb (<1) en Se (<2), en vermoedelijk Be (<0,05), Co (<0,5), Sb (<1) en V (<1), alle in µg/l. Voor Al geldt altijd <20 µg/l, conform verwachting op basis van pH (7,3-8,0). Maximaal toelaatbare concentraties (MTC's) voor drinkwater werden nergens door het ruwe water overschreden, natuurlijke referentiewaarden volgens LBS (1988) alleen incidenteel t.a.v. Ba, Br, Cr en Cu. Voor Ba en Br betreft het echter natuurlijke waarden, en voor Cu interacties met koperen filters.

In vergelijking met onttrokken duinwater zijn de niveaus in teruggewonnen infiltraat in 1989 alleen voor As en B, en mogelijk V significant hoger. De niveaus in teruggewonnen infiltraat zijn in het algemeen lager dan die voor het aangevoerde infiltratiewater, althans wat betreft Al, Ba, Cd, Cr, Cu, F, Li, Ni, Pb, V en Zn. Dat wijst op vastlegging van deze elementen in het duin. Verdere voorzuivering van het infiltratiewater heeft in diverse gebieden geleid tot uitspoeling van geaccumuleerd As, en op lokale schaal ook van F en Zn.

Voor duingrondwater en infiltraat bemonsterd via waarnemingsputten, zijn de variaties in concentraties sporenelementen zeer aanzienlijk, met overschrijdingen van MTC's (Al, As en Zn) en van natuurlijke referentiewaarden (As, Ba, Br, Cr, Cu, Hg, Ni en Zn).

Duingrondwater vertoont verhoogde concentraties sporenelementen vooral in de volgende situaties:

- *Li en F in NaHCO₃-verzoetingswater op plaatsen waar het duinwater brak tot zout grondwater verdringt c.q. verdrong;*
- *As en U in de zone van denitrificatie en ijzeroplossing;*
- *Cu, F, V en Zn, waarschijnlijk vooral van atmosferische origine, in de bovenste meter(s) in kalkrijke duinen;*
- *Al, Rb, Co en Li, vooral afkomstig van duinzand, en Cu, Ni, Pb, V en Zn, waarschijnlijk hoofdzakelijk van atmosferische oorsprong, in de bovenste meters zuur water (pH 4,1-5,5) in ontkalkte duinen; en*
- *Br, Cu, Li en Zn, en mogelijk ook As, B, Ni en Sr onder hoge en dichte begroeiingstypen als dennen, zowel in kalkrijke als kalkarme duinen.*

Infiltraat vertoont langs stroombanen in het eerste watervoerend pakket met verblijftijden oplopend tot 17 jaar, fraaie doorslagpatronen voor met name F, Li, Ni, V en Zn, en waarschijnlijk ook voor de meeste andere sporenelementen, Al en As uitgezonderd. Het gaat niet om zeer hoge concentraties, maar om verhoogde niveaus stammend van aangevoerd infiltratiewater, ten opzichte van oorspronkelijk duinwater op enkele meters onder de grondwaterspiegel. Ongeveer 5 maal doorspoeling met infiltraat leidt in

duinzand meestal tot volledige doorslag voor F. Voor de overige sporenelementen, Br uitgezonderd (1 maal voldoet net als Cl, daar Br net zo snel is als water), is het vereiste aantal doorspoelingen aanzienlijk groter. Voor As zijn desorptieverschijnselen als gevolg van verdere voorzuivering duidelijk zichtbaar.

De gedeeltelijke verwijdering van sporenelementen uit aangevoerd infiltratiewater tijdens bodempassage leidt tot een meetbare ophoping in bodemslib en de eerste 1-5 meter duinzand. Hoewel de concentraties in duinzand op 1 meter diepte onder bodemslib, na 15-30 jaar doorspoeling met geïnfiltreerd oppervlaktewater, 10-100 maal lager zijn dan in bodemslib, zijn zij zeker wat betreft Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn toch gemiddeld 2-4 maal hoger dan in natuurlijk duinzand in de verzadigde zone zonder invloeden van hetzij kunstmatige infiltratie hetzij bodemvorming. De grootste hoeveelheden sporenelementen zijn niet in bodemslib maar in de eerste meter duinzand geaccumuleerd.

Alleen de concentraties Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn in eerste-generatie-bodemslib (gevormd uit infiltratiewater zonder coagulatie in voorzuivering) stijgen uit boven de referentie (A) waarde voor een multifunctionele bodem volgens de Leidraad Bodemsanering (LBS, 1988).

De mobielere sporenelementen in geïnfiltreerd oppervlaktewater kunnen soms dienst doen als (semi)-natuurlijke tracer voor dat water, wanneer het er in moeilijke gevallen op aankomt de diagnose "duingrondwater of allochtoon oppervlaktewater" te stellen. Voor Rijnwater uit de Lek is met name de lage Br/Cl-verhouding en voor Delflands boezemwater uit het Westland de hoge Br/Cl-verhouding een betrouwbaar hulpmiddel in de meeste situaties. Hoge F, Li en V-concentraties kunnen, uitsluitend in frequent doorgespoelde systemen, resp. Maaswater, Lekwater en Rijnlands boezemwater helpen te onderscheiden van autochtoon duingrondwater.

9.1 Inleiding

De kuststreek vormt ook waterleidingtechnisch een gebied apart, vanwege het verziltingsgevaar, de grote drinkwaterbehoeften, die zich in de Randstad permanent en op de eilanden vooral 's zomers voordoen, de kunstmatige infiltratie en de afwijkende chemische samenstelling van het onttrokken water.

Waterwinning voor de openbare drinkwatervoorziening startte in 1853 door Gemeentewaterleidingen bij Leiduin, waarna in de daarop volgende 111 jaar het aantal waterwingebieden in het duingebied zich uitbreidde tot 36 (Fig. 9.1), met een totale produktie omstreeks 1950 van 82 miljoen m³ duinwater per jaar. Voor veel gebieden was de onttrekking echter te hoog, hetgeen tot verzilting leidde, gevolgd door sluiting van het pompstation (12 gevallen) of door kunstmatige infiltratie met al dan niet voorgezuiverd oppervlaktewater (9 gevallen; Tabel 9.1). De totale drinkwaterproduktie uit duinwater en in duinen geïnfiltreerd oppervlaktewater bedroeg in 1989 resp. ca. 50 en 157 miljoen m³, samen zo'n 207 miljoen m³, ruim 20% van de nationale drinkwaterproduktie.

Om spraakverwarring te voorkomen worden enkele watersoorten hier alvast gedefinieerd:

- de aanvoer = het aangevoerde oppervlaktewater aan het einde van de aanvoerpijpleiding;
- infiltratiewater = het aangevoerde oppervlaktewater vlak vóór infiltratie, dus na kwaliteitsveranderingen in de infiltratievijver(s);
- (duin)infiltraat = geïnfiltreerd oppervlaktewater met, <10% bijgemengd duinwater;
- duinwater = door lokale neerslag gevoed, autochtoon duin(grond)water, met <10% bijmenging

van infiltraat; en

- het ruwe water = het verzamelde aan het duin onttrokken water, vóór de nazuivering.

Na verdere informatie over de situatie in par. 9.2, wordt ingegaan op de samenstelling van het duinwater (zonder invloeden van kunstmatige infiltratie) in par. 9.3 en vervolgens op die van het via vijvers geïnfiltreerde oppervlaktewater in par. 9.4, telkens in volgorde van grootschalig (het verzamelde ruwe water) naar fijnschalig (op stroomdraad- of systeemniveau). Middels putten geïnfiltreerd Rijn- en Maaswater wordt dus buiten beschouwing gelaten in deze bijdrage, enerzijds vanwege de relatief geringe omvang (8 miljoen m³/j verdeeld over de watergebieden Castricum en Scheveningen) en anderzijds vanwege gebrek aan voldoende gegevens in verband met de recente start (begin 1989). Voor enkele gegevens zij verwezen naar Rutte (1990).

In hoeverre drinkwaternormen of natuurlijke achtergrondniveaus overschreden worden, komt ter sprake in par. 9.5, met enkele conclusies tot besluit in par. 9.6.

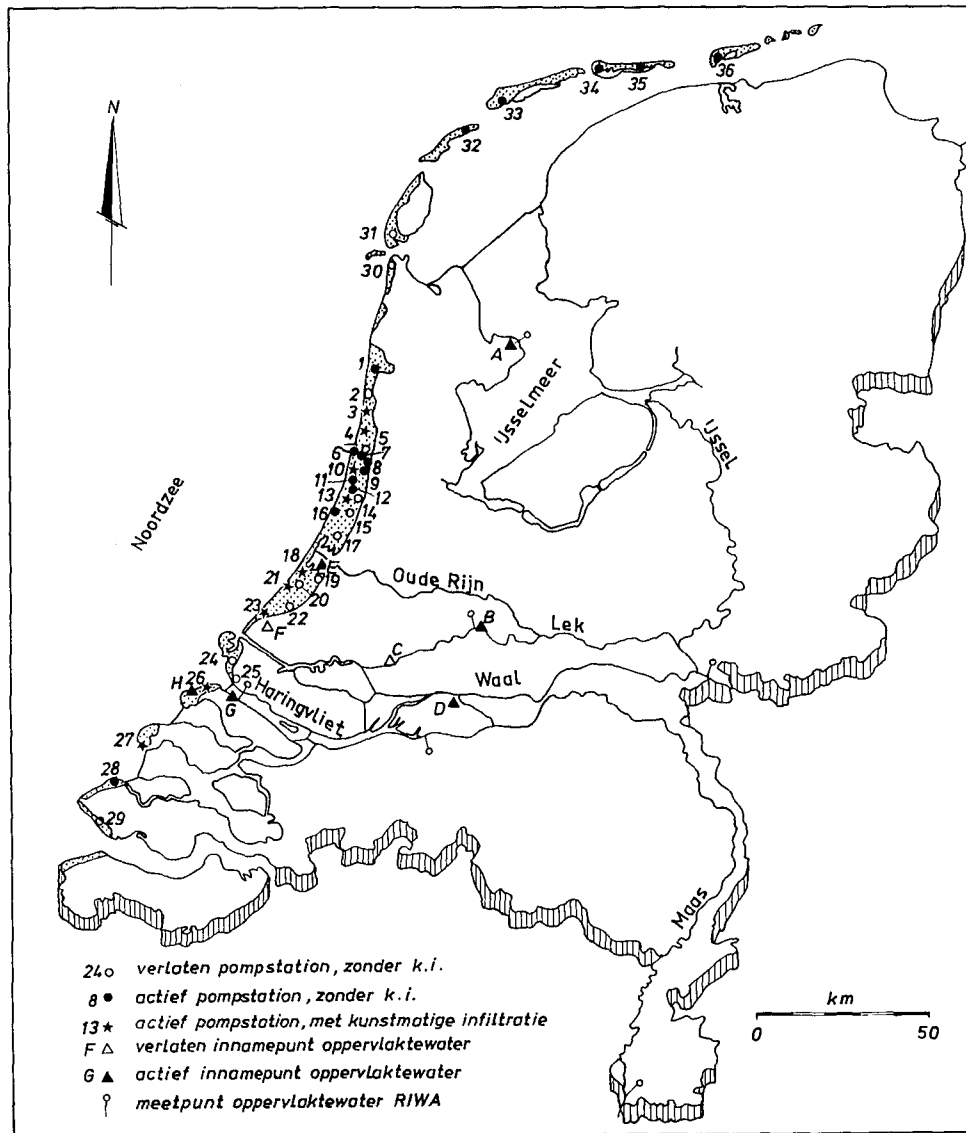
9.2 Situatie

De ligging van de 36 drinkwaterpompstations in de kustduinen is weergegeven in Fig. 9.1, met onderscheid tussen verlaten en actieve duinwaterpompstations enerzijds en pompstations met kunstmatige aanvulling anderzijds. Voor deze stations zijn relevante gegevens bijeengezet in Tabel 9.1. Daarbij dient bedacht te worden dat de recente cijfers betrekking hebben op het jaar 1989 en dat sedertdien de omvang van de duinwaterwinning in de vastelandsduinen (vooral door PWN) verder is afgenomen en verder zal afnemen.

Voor de vastelandsduinen tussen Monster en Camperduin, is in Fig. 9.2 de ruimtelijke verbreding weergegeven van het autochtone duinwater (ontstaan uit locale neerslag), het kunstmatig geïnfiltreerde oppervlaktewater (met onderscheid tussen Rijn-, Maas- en boezemwater) en onderliggende geïntroduceerde Noordzeewater. De geïnfiltreerde oppervlaktewateren zijn zichtbaar doorgedrongen tot de diepere watervoerende pakketten bij Castricum, Zandvoort, Katwijk en Den Haag, terwijl bij Wijk aan Zee (niet weergegeven) en Monster de voorkomens nog beperkt zijn tot het bovenste watervoerend pakket.

Duinwater wordt zowel ondiep (uit het eerste watervoerend pakket) m.b.v. putten of kanalen, als diep (uit het tweede watervoerend pakket) via pompputten gewonnen. Ondergrondse ontijzering is nergens toegepast.

De kunstmatige infiltratie bestaat meestal uit een voorzuivering dicht bij de waterloop waar het oppervlaktewater wordt ingenomen, duininfiltratie en nazuivering (Fig. 9.3). Het meeste water wordt teruggewonnen middels een drainage systeem op 40-100 meter afstand van de infiltratievijvers na een modale ondergrondse reistijd van 40-135 dagen. Het totale effect van duininfiltratie bestaat uit een combinatie van kwaliteitsveranderingen in infiltratiegeulen, in de ondergrond en in het terugwinsysteem, waar dikwijls ongeveer 20% duinwater wordt bijgemengd (Stuyfzand, 1986, 1989a).



Figuur 9.1 Locatie van actieve en verlaten pompstations, met onderscheid tussen met en zonder kunstmatige aanvulling met oppervlaktewater, in de kustduinen.

Tabel 9.1 Diverse gegevens voor de 36 in Fig. 9.1 aangegeven en gelijkgenummerde pompstations in de kustduinen.

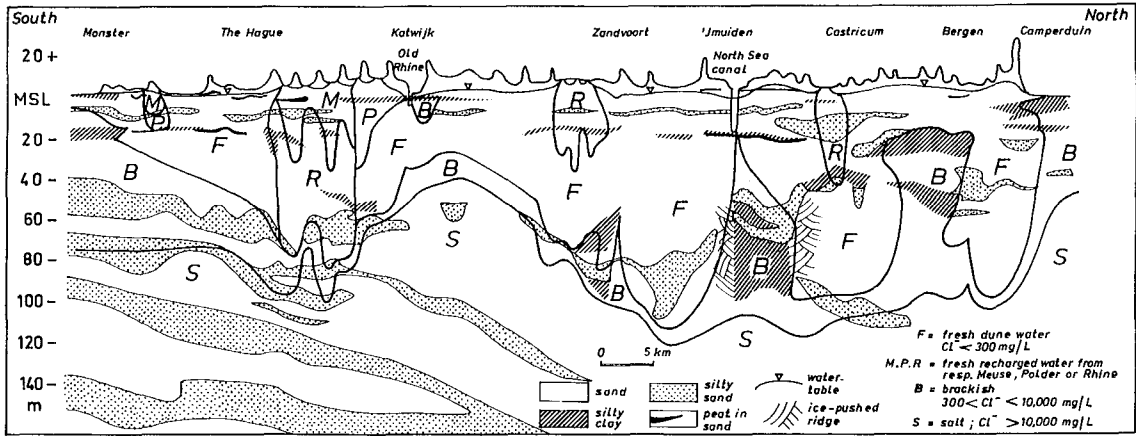
nr.	locatie	pompsstation	water- leiding- bedrijf (anno 1991)	onttrekking		kunstmatige infiltratie			Cl ⁻ concentratie (mg/L)			
				sinds	gestopt	totaal 1989	diepte 1989	totaal 1989	type water	bij start	vóór sluiting	anno 1989
				10 ⁶ m ³	@ m-NAP	10 ⁶ m ³	##		onttrek- king	cq start k. infil		
VASTELANDS DUINEN												
1	Bergen	PWN	1885	-	2,4	9-69	-	-	-	31	-	175
2	Egmond aan Zee	PWN	1915	1961	0,2*	5-10	-	-	-	47	82	-
3	Castricum	PWN	1924	-	24,0	4-39	1957	20,8	B, A ₂ ¹	40	48	178
4	Wijk aan Zee	PWN	1885	-	13,1	2-40	1975	12,3	B, A ₂	38	69	122
5	Ijmuiden-Coenstraat	WLZK	1916	1990?	0,2	26-66	-	-	-	36	280	-
6	Ijmuiden-SVHB	WLZK	1899	-	0,5	27-37	-	-	-	54 ^a	-	150
7	Ijmuiden-Heerenduin	WLZK	1964	-	1,6	25-38	-	-	-	39	-	62
8	Santpoort	WLZK	1940	-	1,6	22-44	-	-	-	42 ^d	-	53
9	Bloemendaal	WLZK	1904	-	1,1	25-45	-	-	-	31	-	70
10	Overveen	WLZK	1898	-	9,5	0-6,25-40	1975	1,0	B	32	43	78
11	Kraantje Lek #	WLZK	1964	-	1,0	22-35	-	-	-	27	-	42
12	Bentveld	WLZK	1929	-	0,2	25-38	-	-	-	29	168 ^b	45
13	Leiduin	GW	1853	-	66,0	0-3, 25-35	1957	56,8	B	30	57	121
14	Bennebroek	PWN	1933	1948	0,7*	27-43	-	-	-	55	87	-
15	Hillegom	GWB	1925	1982	1,6*	25-33	-	-	-	28	191	-
16	Noordwijk	EWR	1919	-	1,5	20-30	-	-	-	29	-	62
17	Voorhout	GWVH	1929	1956	0,2 *	-	-	-	-	40	373	88
18	Katwijk	EWR	1878	-	22,3	0-3, 25-35	1940	20,4	E, D ³	55	33	93
19	Voorschoten	GWVS	1909	1970	0,2 *	25-35?	-	-	-	51	424	-
20	Wassenaar	GWV	1928	1969	2,6 *	25-35?	-	-	-	21	45	-
21	Scheveningen	DZH	1874	-	48,2	0-18, 25-40	1955	51,8	C, D ⁴	32	55	61
22	Voorburg	DV	1898	1960	2,0 *	25-35?	-	-	-	75	280	-
23	Monster	WDM	1887	-	5,1	0-10	1970	5,4	F, D ⁵	86 ^g	186	80
ZUIDHOLLANDSE EN ZEEUWSE EILANDEN												
24	Oostvoorne (Brielle)	GBB	1924	1968	0,15*	3-5	-	-	-	37	199	-
25	Nieuw-Helvoet	HVS	1896	1951	0,1*	0	-	-	-	45	87	-
26	Ouddorp	DN	1934	-	3,1	0, 6-30	1955	2,7	H, G ⁶	36	36	124
27	Haamstede	DN	1930	-	2,8	0-10, 15-50	1978	1,5	G	27	36	83
28	Oranjezon	DN	1891	-	0,32	0, 5-20	-	-	-	62	-	122
29	Biggekerke	DN	1883	1980	0,5*	0-2	-	-	-	54	219	-
WADDENEILANDEN EN DEN HELDER												
30	Huisduinen	PWN	1856	1981	0,6*	2	-	-	-	71	107	-
31	Moksloot	PWN	1956	1991	0,37	20-30	-	-	-	156	-	84
32	Vlieland	WLF	1952	-	0,14	10-20	-	-	-	37	-	88
33	Terschelling	WLF	1958	-	0,17	20-35	-	-	-	67	-	57
34	Hollum	WLF	1961	-	0,22	10-30	-	-	-	57	-	71
35	Buren	WLF	1961	-	0,21	10-30	-	-	-	59	-	76
36	Schiermonnikoog	WLF	1950	-	0,13	15-25	-	-	-	44	-	48

##: A = IJsselmeerwater Andijk; B = Rijnwater uit Lekkanaal Nieuwegein; C = dito, Lek bij Bergambacht; D = Maaswater uit Afgedamde Maas bij Brakel; E = Rijnboezemwater uit aangrenzend poldergebied; F = dito, Delflands boezemwater; G = Haringvlietwater vóór de sluisen; H = polderwater Oude Nieuwelandse Watering.

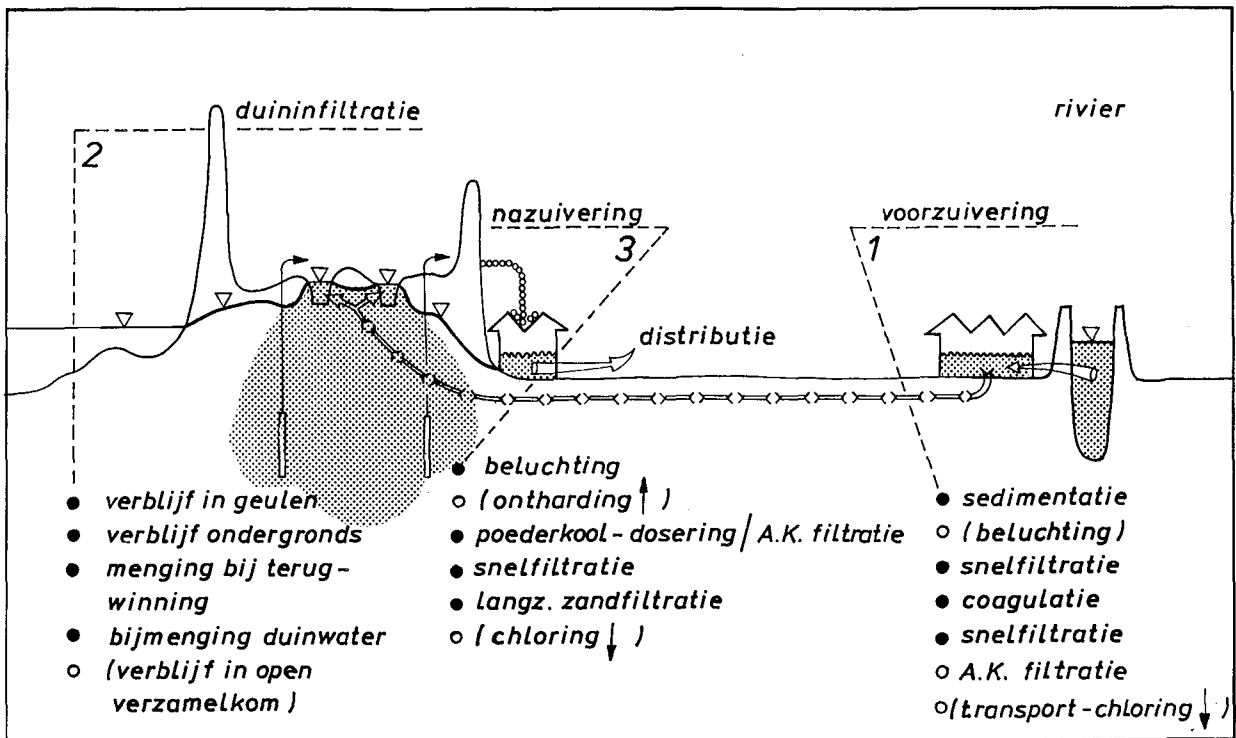
1 = sedert 2e kwartaal 1989; 2 = sedert juni 1981; 3 = sedert mei 1988 in zuidelijke deelgebied; 4 = sedert maart 1976; 5 = sedert november 1983; 6 = sedert juni 1972 in aanvulling op H.

a = 1957; b = 1962, sedertdien daalde Cl t.g.v. reductie onttrekking; c = 1926; d = 1962; * = totaal tijdens beste jaren (in 1989 nul).

= apart puttenveld, onderdeel van pompstation Bentveld; @ = of vóór sluiting pompstation.



Figuur 9.2 Ruimtelijke verbreiding van drie watersoorten in een lengteprofiel over Hollands kustduinen anno 1982 ± 5 (vereenvoudigd naar Stuyfzand, 1988): duinwater, geïnfiltriseerd oppervlaktewater en geïntrudeerd Noordzeewater.



Figuur 9.3 Gangbare bereidingswijze van drinkwater uit verontreinigd oppervlaktewater door middel van kunstmatige infiltratie in de duinen.

AK = actieve koolfiltratie; o = niet overal het geval, of in afnemende (↓) of toenemende mate (↑).

9.3 Duinwater

9.3.1 Het aanvullende regenwater

Regenwater, dat het duingrondwater aanvult, bevat aanzienlijke hoeveelheden opgeloste en gesuspendeerde sporenelementen (Vermeulen, 1977; KNMI, 1984; Stuyfzand, 1991). Een voor de kustduinen representatief jaargemiddelde van de samenstelling van regenwater bemonsterd met een altijd-open-vanger in de periode 1978-1982, is in Tabel 9.4 en 9.5 opgenomen. De sporenelementen vallen als volgt in te delen: Be en Hg in de klasse $<0,1$; As, Cd, Co, Cr, Li, Sb en Se in de klasse 0,1-1,0; B, Ba, Cu en V in de klasse 1-10; en Al, Br, F, Pb en Zn in de klasse 10-100 $\mu\text{g/l}$.

Het gaat daarbij om de opgeloste fractie plus de fractie die een 250 μm filter passeerde en op milde wijze ontsloten werd. Voor met name Cr, V en Zn kunnen de totale niveaus (opgelost plus gesuspendeerd) 2-4 maal hoger liggen. Voor fluoride geldt een belangrijke extra depositie in de vorm van gas-absorptie, zodanig dat voor vergelijkingsdoeleinden de concentratie in regenwater met drie vermenigvuldigd dient te worden.

Ruimtelijke en tijdsafhankelijke variaties in concentratieniveaus zijn bijzonder groot (Stuyfzand, 1991; RIVM, 1989). Relatief hoge niveaus zijn er voor de meeste sporenelementen in Zeeuws-Vlaanderen, de Rijn- en IJmond. Voor de meeste sporenelementen zal gelden (metingen ontbreken), dat de niveaus (evenals de SO_2 -emissie) deze eeuw exponentieel gestegen zijn tot omstreeks 1960-1970, waarna door maatregelen de situatie zich stabiliseerde of verbetering optrad. Voor lood is het verloop duidelijk gekoppeld aan het toenemend benzineverbruik en aan de afname van gelode benzine sinds 1985 (RIVM, 1989).

9.3.2 Het onttrokken water

De samenstelling van het in 1989 onttrokken grondwater is voor de toen in bedrijf zijnde pompstations in de kustduinen gerubriceerd in Tabel 9.2 (macroparameters) en 9.3 (sporenelementen en cyanide). Daarbij is voor de pompstations Bergen, Castricum, Wijk aan Zee, Scheveningen, Ouddorp en Haamstede onderscheid gemaakt tussen afzonderlijke puttenreeksen, hetgeen niets te maken heeft met de onttrokken hoeveelheden maar met de intensiteit en mogelijkheid van monitoring. Het gaat in totaal om 40 in Tabel 9.2 en 9.3 onderscheiden meetpunten voor duinwater en 15 meetpunten voor geïnfiltriseerd oppervlaktewater. Laatstgenoemde watersoort komt ter sprake in par. 9.4.1. Voor sommige meetpunten zijn de analyses van B, Ba, Br, F en Li ontleend aan RIVM-cijfers voor het reine water af pompstation tijdens de jaren 1980-1985, in de wetenschap dat de toegepaste nazuivering hun niveaus niet wezenlijk verandert (Kussmaul & Mühlhausen, 1979; Reichert *et al.*, 1972; jaarverslagen waterleidingbedrijven).

In het algemeen kan worden gesteld dat de niveaus voor sporenelementen en cyanide in onttrokken duinwater laag tot zeer laag zijn. Voor de volgende elementen was de concentratie in >95% der gevallen (dus $n < 2$) om en nabij de onderste analysegrens: Cd (<0,1), Cr (<1), Hg (<0,1), Pb (<1) en Se (<2). Dat geldt vermoedelijk ook voor Be (<0,05), Co (<0,5), Sb (<1) en V (<1), alle in $\mu\text{g/l}$, terwijl Al conform verwachtingen op basis van pH altijd < 20 $\mu\text{g/l}$ is.

Voor bespreking resteren dan nog As (<1-3), B (30-153), Ba (<1-63), Br (40-570), Cu (<1-40), F (20-344), Li (2,3-10,8), Ni (<1-4), Zn (<1-49) en CN (<0,5-2).

Arseen is waarschijnlijk van natuurlijke geochemische origine en vooral geassocieerd met ijzerrijk grondwater. Het stamt van ijzerhydroxyden waaraan arsenaat geadsorbeerd is, van fosfaatmineralen als apatiet (met name de zogenaamde fosforietknollen) en vivianiet en van ijzersulfiden. De gevonden niveaus zijn aan de lage kant en vertonen geen duidelijke relatie met ijzer noch met het chemisch verwante fosfaat. In hoeverre er sprake is geweest van storingen bij conservering of analyse, is onbekend.

Boor is voor minder dan één derde afkomstig van regenwater (inclusief het effect van verdamping), en voor het overige wellicht van reactieve fasen in het poreuze medium. Zie verder ad fluoride.

Barium in duingrondwater uit het Waddendistrict en de Zeeuwse eilanden kan voornamelijk stammen van atmosferische depositie, daar de concentraties daar vergelijkbaar zijn met die in 50% ingedampt regenwater (<10 $\mu\text{g/l}$). In de vastelands duinen is de natuurlijke geochemische bijdrage waarschijnlijk groter dan de atmosferische, daar de niveaus hier variëren van 8 tot 63, rond een modale waarde van circa 25 $\mu\text{g/l}$. Geochemische leveranciers kunnen zijn: fijn verdeelde bariet (BaSO_4 o.a. in diatomeeën skeletjes), kalk, het adsorptiecomplex, organische stof en primaire aluminiumsilicaten (vooral kaliveldspaat en de donker gekleurde groep). De waarnemingen vertonen een zekere correlatie met de sulfaat-concentratie (negatief, vooral voor pompsecundairs bij Bergen) en de diepte van onttrekking (positief: meestal hoog bij onttrekking uit WVP 2). De passage van mariene kleilagen uit het Holoceen en Eemien lijkt hoge Ba-niveaus in de hand te werken.

Bromide stamt wellicht grotendeels van in regenwater opgelost verstoven zeezout, gezien de goede correlatie met het chloride-niveau en op zeewater lijkende Br/Cl-verhouding.

Koper vertoont in zeven gevallen verhoogde niveaus, naar alle waarschijnlijkheid als gevolg van interactie met koperen pompfilters (zie ook par. 5.4.3), aangezien waarden <1 $\mu\text{g/l}$ normaal zijn voor diep duinwater (Fig. 9.4).

Fluoride kent twee hoofdleveranciers: enerzijds de atmosfeer en anderzijds diverse soorten reactieve fasen van het korrelskelet. Het komt in natuurlijk diep duinwater zonder atmosferische invloeden vooral in oud, kalkarm verzoetingswater voor (par. 9.5). Geochemische bronnen bestaan vooral uit kalk, apatiet, het adsorptiecomplex en primaire aluminiumsilicaten. Opvallend is vooral het redelijke positieve verband tussen B, Li, K en F voor alle pompstations, afzonderlijke pompgroepen (secundairs) bij Bergen, Castricum en Wijk aan Zee uitgezonderd. Ook Oranjezon vormt hierop een uitzondering, mogelijk in verband met een significant grotere atmosferische F-bijdrage, gerelateerd aan de geringe diepte van winning en aan de hoge F-belasting in Zuid-West Nederland

(KNMI, 1984 en RIVM, 1989). De relatie tussen F, B, Li en K voor de overige pompstations boogt waarschijnlijk op nalevering van aan zeewater onttrokken ionen in een fase voorafgaande aan de vorming van de zoete duinwaterlens.

Lithium stamt naar alle waarschijnlijkheid grotendeels van reactieve fasen in het korrelskelet, daar de atmosferische bijdrage ($<0,6 \mu\text{g/l}$ in regenwater) verwaarloosbaar klein is. Zie verder ad fluoride.

Voor nikkel zijn alleen op de Waddeneilanden iets verhoogde concentraties ($>1 \mu\text{g/l}$) gesignaleerd, zij gaan tevens vergezeld van verhoogde lood niveaus ($1-3 \mu\text{g/l}$). Het betreft mogelijk artefacten.

Verhoogde zink concentraties ($>10 \mu\text{g/l}$) o.a. bij Bergen (pompgroep B) en Castricum (pompgroepen E en F) vormen een uitzondering op het normale beeld van niet-meetbare niveaus in diep duinwater. Of hier sprake is van een lokale verontreiniging of van één of ander artefact, is onduidelijk.

Cyanide vertoont alleen in water geanalyseerd door het PWN (Bergen, Castricum, Wijk aan Zee) waarden die significant uitstijgen boven de onderste analysegrens. De betekenis hiervan is onduidelijk.

9.3.3 Kwaliteitsveranderingen langs een stroombaan

Binnen het duingrondwater treden in de stromingsrichting aanzienlijke variaties op in sporenelement-concentraties. Patronen hierin zijn aangetoond met behulp van metingen aan waarnemingsputten voorzien van minifilters, in kalkrijke duinen ten zuiden van Zandvoort aan Zee en in kalkarme duinen bij Schoorl.

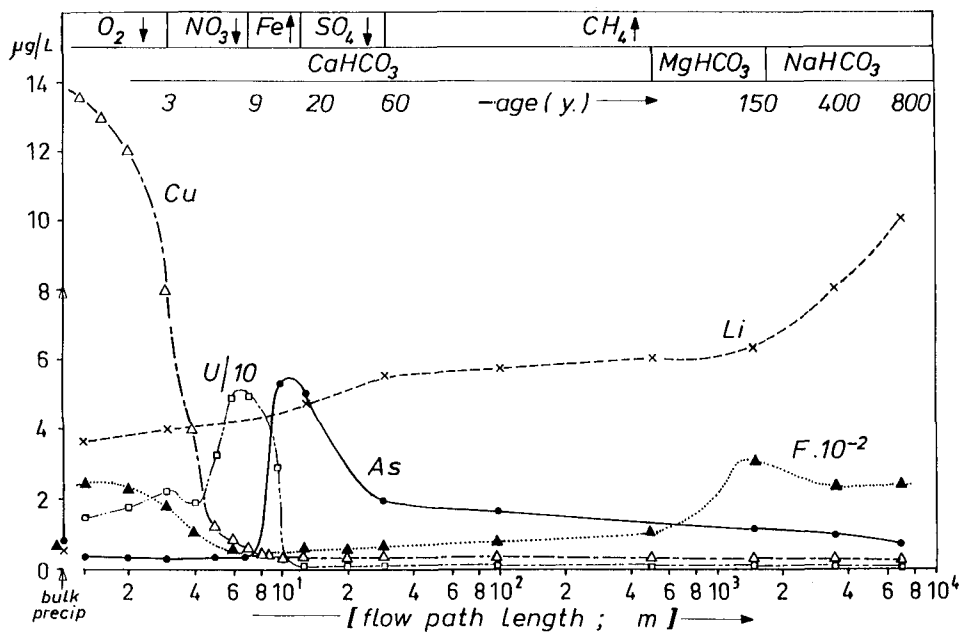
Kalkrijke duinen

Voor grondwater met als voedingsgebied de kalkrijke kustduinen ten zuiden van Zandvoort aan Zee, is het verloop voor enkele elementen langs een stroomlijn weergegeven in Fig. 9.4. Het betreft bij benadering een stroomlijn van vlak onder de grondwaterspiegel in het centrum der jonge duinen, waar invloeden van kunstmatige infiltratie uitgesloten kunnen worden, tot op 50 m-NAP in de Haarlemmermeerpolder over een afstand van circa 7 km.

De patronen hangen samen met de volgende processen:

- (1) verdringing van brak, relict Holoceen transgressiewater door een zich oostwaarts uitbreidende duinwaterlens onder invloed van drooglegging van het Haarlemmermeer. De kationuitwisseling (het duidelijkst voor de watertypen MgHCO_3 en NaHCO_3) leidt o.a. tot directe verrijking met Li (analoog aan Na) en tot een indirecte toename voor F, als gevolg van Ca adsorptie waardoor fluoride uit Ca-F verbindingen kan oplossen;

- (2) redox processen in de ondergrond, waarbij het grondwater voortdurend maar vooral tijdens passage van veenhoudende kleilagen, anaërober wordt. Het gedrag van As en U houdt hiermee verband. Arseen lost op waar ijzerhydroxyden gereduceerd worden en slaat ten dele weer neer als verontreiniging in ijzersulfiden, die zich vormen waar sulfaatreductie optreedt. Uranium vertoont een vergelijkbaar gedrag, maar lost iets eerder op en slaat als UO_2 iets eerder neer (Stuyfzand, 1984a); en
- (3) doorbraak van door luchtverontreiniging aangerijkte stoffen. De hoge koper en fluoride concentraties in de eerste meters houden hiermee wellicht verband.
- Een dergelijk patroon is ook voor zink en vanadium gesignaleerd (Stuyfzand, 1984a, 1991). De relatief hoge mobiliteit van Cu hangt waarschijnlijk samen met complexering aan opgeloste fulvinezuren, zoals zichtbaar aan een fraaie gelijkenis van de verlopen van DOC (dissolved Organic Carbon) en Cu (Stuyfzand, 1984a).



Figuur 9.4 Veranderingen in de concentratie van diverse sporenelementen in kalkrijk duinwater langs een 7 km lange stroombaan, vanaf de grondwaterspiegel in het centrum der jonge duinen in de richting van de droogmakerij Haarlemmermeerpolder.

Kalkarme duinen

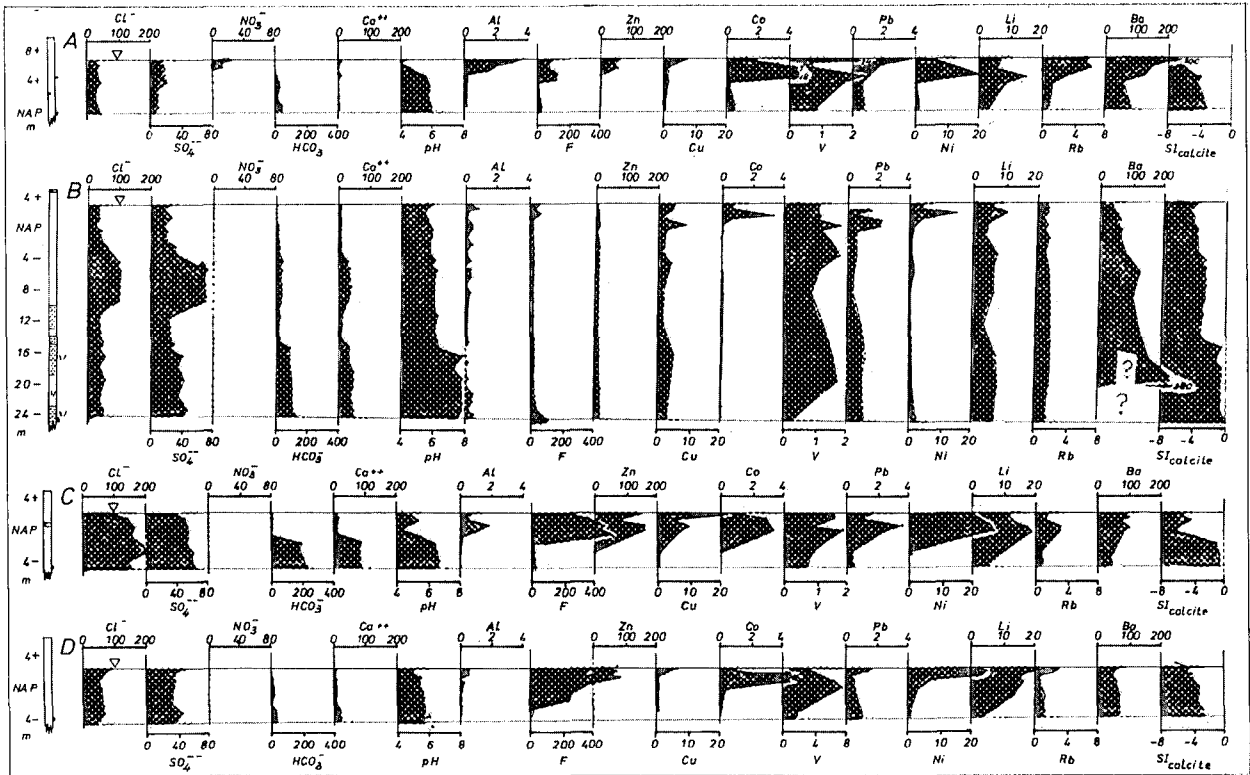
De diepst ontkalkte duinen bevinden zich ten westen van Schoorl, benoorden de geologisch gedicteerde kalkgrens ter hoogte van Bergen aan Zee. De diepte van ontkalking rijkt daar dikwijls tot een diepte van 15-20 meter minus maaiveld, tot maximaal 16 m-NAP. Het kwaliteitsverloop van het bovenste duingrondwater met de diepte, is voor vier minifilterboringen in het centrum van het duingebied weergegeven in Fig. 9.5. Daaruit kan het volgende worden afgeleid:

- (a) de hoogste niveaus sporenelementen bevinden zich in de bovenste vier meter van het grondwater, waar de pH het laagst is (minimaal 4,1, maximaal 6,7);
- (b) binnen die vier meter stijgt de pH geleidelijk met de diepte en nemen gelijktijdig ook aluminium, barium, lood, rubidium en zink af. De resultaten van barium dienen echter gewantouwd te worden daar herhaling van metingen aanzienlijk lagere waarden te zien gaven. Een verhoogde oplosbaarheid van natuurlijk voorkomend aluminiumhydroxyde en van via luchtverontreiniging gedeponeerd lood en zink in zuur water wordt algemeen aangenomen; en
- (c) in dezelfde zone lijken cobalt, koper, fluoride, lithium, nikkel en vanadium hun hoogste concentratie daarentegen te bereiken bij een pH tussen 4,5 en 5,8. Dat wijst op verschillen in mobiliteit, concentraties en posities in de vaste fase voor deze elementen t.o.v. de onder b genoemde groep. Zo kunnen de anionen F^- en VO_4^{3-} juist bij lage pH minder mobiel worden door sorptie aan alleen bij lage pH positief geladen hydroxyde-mineralen.

9.3.4 Invloed van het type begroeiing

Een toename in dichtheid en hoogte van de (semi)natuurlijke vegetatie in kustduinen (van schraal tot 15m hoge dennen) brengt een toename met zich mee in de concentratie van veel hoofdbestanddelen (Stuyfzand, 1984b) en van de sporenelementen Br, Cu, Li en Zn en mogelijk As, B, Ni en Sr, ongeacht de zuurgraad van het systeem (Tabel 9.4). In zuur duinwater (pH < 5,5) in de kalkarme duinen was de concentratie F significant hoger en waren de Al en Pb niveaus significant lager dan onder schraal begroeid terrein. De lagere Al en Pb niveaus hangen wellicht samen met de hogere pH van grondwater onder dennen (pH = 4,8-5,3 versus 4,4), in verband met een minder diep voortgeschreden verzuring (Stuyfzand & Reiniers, 1990).

De in het algemeen hogere concentraties onder dennen kunnen worden toegeschreven aan het gecombineerde effect van: een effectievere onderschepping van aerosolen en gassen (interceptie depositie), een hogere verdamping leidend tot toegenomen concentraties, verhoogde mobiliteiten dankzij complexering in het bijzonder aan opgeloste organische stof, SO_4 en F, en een toegenomen agressiviteit van percolerend water door hogere concentraties der opgeloste zuren H_2CO_3 , H_2SO_4 en HNO_3 .



Figuur 9.5 Kwaliteitsverloop met de diepte, voor grondwater uit vier minifilterboringen in de Schoorlse duinen, bemonsterd in oktober 1987 (naar Stuyfzand & Reiniers, 1990).

Tabel 9.4 Gemiddelde concentraties sporenelementen in de bovenste twee meter van kalkrijk en kalkarm, zuur duinwater als functie van de begroeiing. Dikte onverzadigde zone in alle gevallen ongeveer 2 meter. Gemiddeld over 150 kalkrijke en 14 kalkarme monsters voor elk type begroeiing.

	verdampings factor	pH	Cl mg/l	As µg/l	Al µg/l	B µg/l	Ba µg/l	Be µg/l	Br µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cu µg/l	F µg/l	Li µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sr µg/l	V µg/l	Zn µg/l
bulk regenwater	1,0	4,4	15	0,8	72	5	4	<0,02	60	0,22	0,3	8	56	<1	0,6	15,0	3	3,5	29
GRONDWATER ONDER DUINEN MET EEN SCHRALE BEGROEIING (KAAL EN MOSSEN)																			
kalkrijke duinen	1,4	7,8	40	≤1	18	<50	11	<0,05	120	<0,1	0,2	4,7	163	3,4	<2	1	275	0,2	15
kalkarme duinen	1,6	4,4	29	-	2470	<50	-	0,65	100	0,7	3,9	4,7	67	6,1	9	2,5	<100	2,9	57
GRONDWATER ONDER DENNEN (Pinus nigra)																			
kalkrijke duinen	5,6	7,3	110	5	<20	150	36	<0,05	350	<0,1	<1	5,6	150	4,9	<5	2	700	-	19
kalkarme duinen	5,0	5,0	96	2	1210	<100	69	-	300	-	4,1	7,7	366	17,3	22	1,6	<100	2,9	86

9.4 Geïnfiltreerd oppervlaktewater

9.4.1 Het aangevoerde infiltratiewater

De jaargemiddelde samenstelling van het aangevoerde infiltratiewater is in Tabel 9.5 gerubriceerd met sortering op innamepunt. Gekozen is voor het jaar 1989, ter vergelijking met de in Tabel 9.2 en 9.3 gerubriceerde teruggewonnen grondwateren uit de infiltratiegebieden.

De verschillen in samenstelling der aangevoerde infiltratiewateren worden vooral veroorzaakt door verschillen in herkomst (Rijn, Maas, polder) en voorzuivering. Water uit het Haringvliet en de Nieuwelandsche Wetering wordt niet voorgezuiverd, water uit Delflands boezem werd ongezuiverd geïnfiltreerd (tot 1983) en onbehandeld water uit Rijnlands boezem bevloede tot 1979 het noordelijk deel en tot 1988 het zuidelijk deel van het infiltratiegebied Katwijk.

Belangrijke wijzigingen bestonden uit (a) uitbreiding van de voorzuivering van Lekwater in Nieuwegein met coagulatie in 1974; en (b) overschakeling van weinig op verder voorgezuiverd water met andere herkomst (Tabel 9.1) in geval van Scheveningen (1976), Wijk aan Zee (1981), Monster (1983), Katwijk (1988) en Castricum (1989). Voor meer gegevens over de voorzuivering zij verwezen naar Stuyfzand (1984c) en jaarverslagen van de bedrijven.

Het verloop van jaargemiddelden voor aangevoerd infiltratiewater in de gebieden Leiduin en Scheveningen is weergegeven in resp. Fig. 9.6 en 9.7. In beide verlopen manifesteren zich de kwaliteitsverbeteringen van het Rijnwater sinds het begin der jaren zeventig alsmede de gunstige effecten van verdere voorzuivering.

Aangevoerd, geocoaguleerd oppervlaktewater (A, B en D in Tabel 9.5) bevat thans in vergelijking met regenwater (Tabel 9.5) gemiddeld hogere concentraties As, B, Ba, Br, F, Li en Ni, doch lagere Al, V en Pb niveaus.

9.4.2 Het onttrokken water

Het beeld anno 1989

De samenstelling van het in 1989 teruggewonnen kunstmatig geïnfiltreerde oppervlaktewater (inclusief bijgemengd duinwater) is voor de 8 pompstations in de kustduinen gerubriceerd in Tabel 9.2 (macroparameters) en 9.3 (sporenelementen en cyanide). Daarbij is voor de pompstations Castricum en Wijk aan Zee onderscheid gemaakt tussen afzonderlijke puttenreeksen. Die meegerekend gaat het in totaal om 17 in Tabel 9.2 en 9.3 onderscheiden meetpunten met >50% infiltraat.

In het algemeen kan worden gesteld dat de niveaus voor sporenelementen en cyanide in het teruggewonnen infiltraat laag tot zeer laag zijn.

Tabel 9.5 Samenstelling van het aangevoerde infiltratiewater, met sortering op innamepunt van het oppervlaktewater (nummering correspondeert met ligging volgens Fig. 9.1). Ter vergelijking is ook de modale samenstelling van regenwater in de kustduinen, voor de periode 1978-1982, opgenomen.

Infiltratiewater nr Naam	jaar	EGV µS/cm	pH	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃ -N	PO ₄ ^t -P	Na	K	Ca	Mg	NH ₄ -N	Fe	Mn	SiO ₂	DOC	KMnO ₄ ³ Bq/l
A IJsselmeer, Andijk	1988	797	7,9	129	108	140	2,79	0,04	73	7,7	80	12,4	0,03	0,05	<0,01	4,1	4,0	11,1
B Lekkanaal, Nieuwegein	1989	810	7,8	163	79	-	1,00	0,005	96	6,5	82	11,8	<0,04	<0,02	<0,02	4,1	2,5	<10
C Lek Bergambacht	1973	978	7,6	191	88	158	2,62	0,49	103	7,8	83	11,2	1,98	1,65	0,40	5,4	6,1	23,0
D Afgedamde Maas, Brakel	1989	550	7,6	63	55	179	3,31	0,06	38	5,1	74	8,8	0,05	0,05	<0,01	3,9	3,3	- 11
E Rijnlands boezem, tankg	1990	996	7,5	148	109	241	3,48	0,07	104	13,3	99	19,7	0,05	0,98	0,02	9,5	9,5	30,0 <5
F Delflands boezem,	1982	1000	7,8	149	186	249	3,68	0,89	91	22,8	116	22,8	0,57	0,23	0,13	7,9	15,2	49,0 -
G Haringvliet,	1989	793	8,1	148	68	164	3,40	0,21	79	6,1	71	11,1	0,21	0,32	0,08	2,2	3,4	- 9,6
H Oude Nieuwel, Wetering	1989	1189	7,6	155	136	419	2,10	0,23	96	14,8	139	29,9	0,89	0,77	0,33	11,8	8,3	- -
Regenwater	78-82	68	4,4	15	8	0	0,79	0,02	8	0,6	2	1,0	0,94	0,05	0,03	<0,5	1,5	6,0

Infiltratiewater nr Naam	Al	As	B	Ba	Be	Br	Cd	Co	Cr	Cu	F	Hg	Li	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn	CN AOX tot	
A IJsselmeer, Andijk	1988	-	<1	-	55	-	<0,1	-	1,2	5	135	<0,1	-	2	<1	-	<2	-	3	2 22	
B Lekkanaal, Nieuwegein	1989	40	<1	<100	120	<0,01	-	<0,1	-	<1	7	170	<0,05	-	3	<1	-	<1	-	5	<1 31
C Lek Bergambacht	1973	-	(5)	-	-	-	-	0,6	-	14	26	310	0,7	-	(12)	16	-	-	-	232	- -
D Afgedamde Maas, Brakel	1989	28	1,2	120	58	<0,01	120	<0,1	<0,5	<0,5	7	380	<0,02	-	3,1	<1	<0,5	0,2	1	7	- 28
E Rijnlands boezem, tankg	1990	311	2	262	820	-	-	0,15	-	14	460	0,1	-	21,0	7,8	-	<3	-	96	0,3 23	
F Delflands boezem	1982	100	8	-	-	<0,1	2100	0,2	1,0	2,5	17	250	<0,2	-	6,5	6	-	<0,2	5	130	2,3 -
G Haringvliet,	1989	-	2	330	56	0,01	170	0,1	0,5	1,0	8	230	0,03	-	3,3	1,4	-	0,5	3,3	53	0,4 35
H Oude Nieuwel, Wetering	1989	-	7	200	8	-	-	0,05	-	0,5	4	340	0,03	-	2	1,6	-	0,8	-	17	0,3 -
Regenwater	78-82	72	0,8	5	4	<0,02	50	0,22	0,3	0,7	8	56	0,04	<1	0,6	15,0	0,9	0,2	3,5	29	- 15

Voor de volgende elementen was de concentratie in >90% der gevallen (dus $n \leq 2$) om en nabij de onderste analysegrens: Cd (<0,1), Cr (<1), Hg (<0,1), Pb (<1) en Se (<2). Dat geldt vermoedelijk ook voor Be (<0,05), Co (<0,5), Sb (<1) en V (<1), alle in µg/l, terwijl de niveaus voor Al conform verwachtingen op basis van pH altijd <20 µg/l zijn. Deze constatering is identiek aan die betreffende het onttrokken duinwater (zie par. 9.3.1).

Voor bespreking resteren dan nog As (<1-8), B (90-154), Ba (10-36), Br (100-230), Cu (<5-9), F (100-360), Li (7-15,7), Ni (<1-2), Zn (<3-17) en CN (<0,5-4). In vergelijking met onttrokken duinwater zijn de niveaus in teruggewonnen infiltraat in 1989 alleen voor As en B, en mogelijk V significant hoger. Deze elementen behoren tot de mobielere sporenelementen dankzij hun lading (negatief voor As en V, ongeladen voor B) en zijn wellicht grotendeels afkomstig van aangevoerd infiltratiewater.

De niveaus in teruggewonnen water zijn in 1989 duidelijk lager dan die voor de aanvoer, althans wat betreft Al, Ba, Cd, Cr, Cu, F, Li, Ni, Pb, V en Zn. Dat wijst op vastlegging van deze elementen in het duin.

Onderlinge verschillen tussen pompstations in gedrag van elementen bij duinfiltratie zijn vooral terug te voeren op verschillen in: (a) geohydrologische en geochemische opbouw van het

infiltratiegebied (b.v. veel duinveen verhoogt meestal de retentie); (b) de situering van infiltratie- en terugwinmiddelen (een hoge stroomsnelheid versnelt de doorslag); (c) tijd verstreken sinds start van infiltratie (een lange tijd verhoogt de kans op doorslag); (d) de hoeveelheid bijmenging van duinwater (een grote hoeveelheid werkt voor de meeste sporenelementen verlagend); en (e) het al dan niet gesloten zijn van de terugwinning (een open terugwinning leidt via een natuurlijke coagulatie tot verdere eliminatie in duin, maar ook tot atmosferische introductie en, na jaren, tot remobilisatie vanuit bodemslib).

Verloop 1971 tot heden

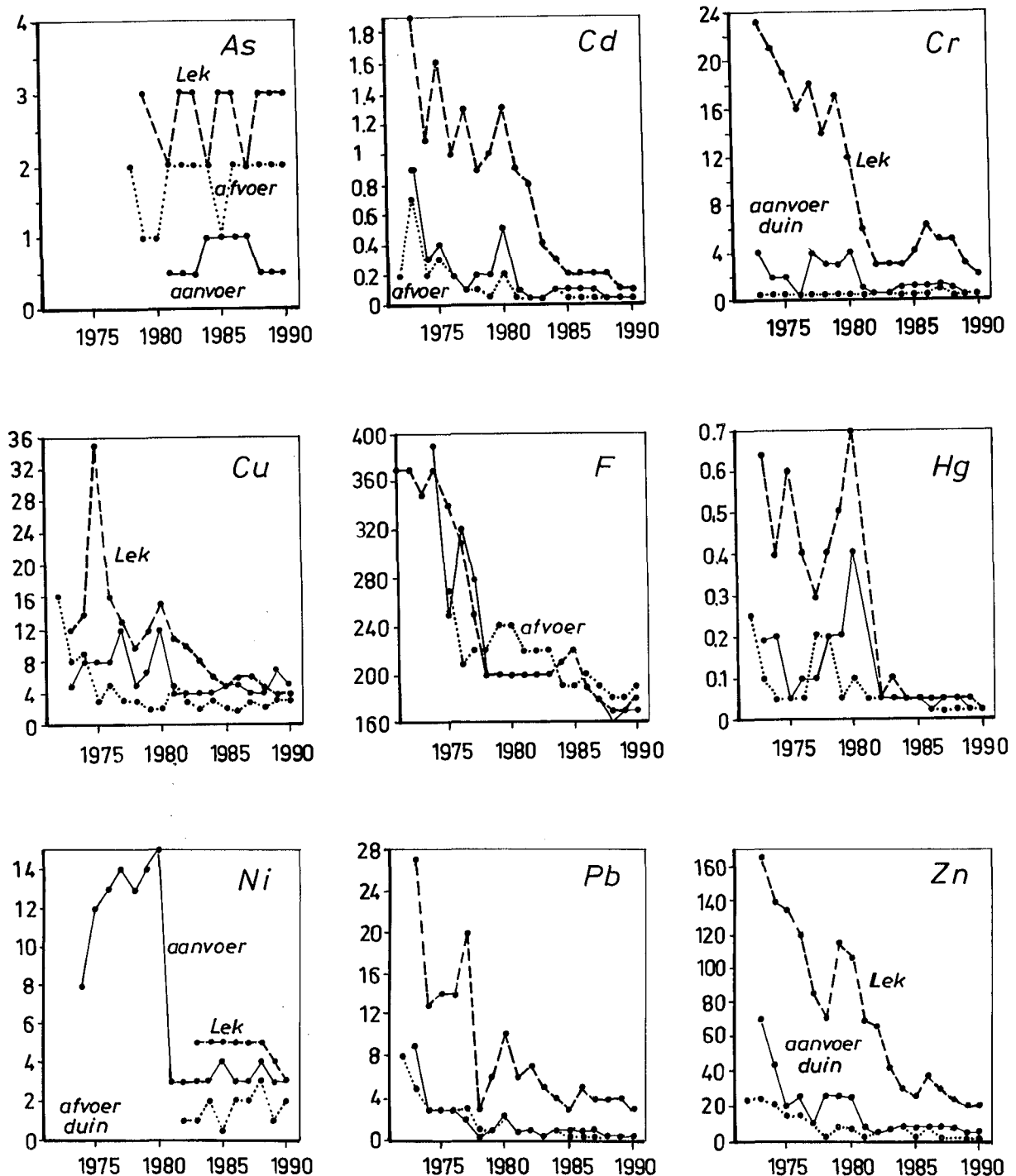
Voor de infiltratiesystemen Leiduin en Scheveningen is het verloop in jaargemiddelde concentraties sporenelementen weergegeven in resp. Fig. 9.6 en 9.7. Het betreft voor elk drie meetpunten in de periode 1971-1990: vóór de voorzuivering (rivier van herkomst in omgeving van innamepunt), vóór duininfiltratie (het aangevoerde water) en na duininfiltratie (het teruggewonnen water).

Bij beoordeling van de concentratieverlopen dient t.a.v. het aangevoerde en teruggewonnen water rekening gehouden te worden met twee aspecten. Het eerste is een grote beïnvloeding door het veelvuldig voorkomen van metingen beneden detectieniveau voor Cd, Cr, Hg, Pb en Zn, en door diverse wijzigingen in de onderste analysegrens. Meetwaarden beneden detectieniveau zijn namelijk als helft van de onderste analysegrens verdisconteerd. Het tweede aspect bestaat uit analytische problemen bij de DZH in de jaren 1981-1983, die tot uitschieters hebben geleid.

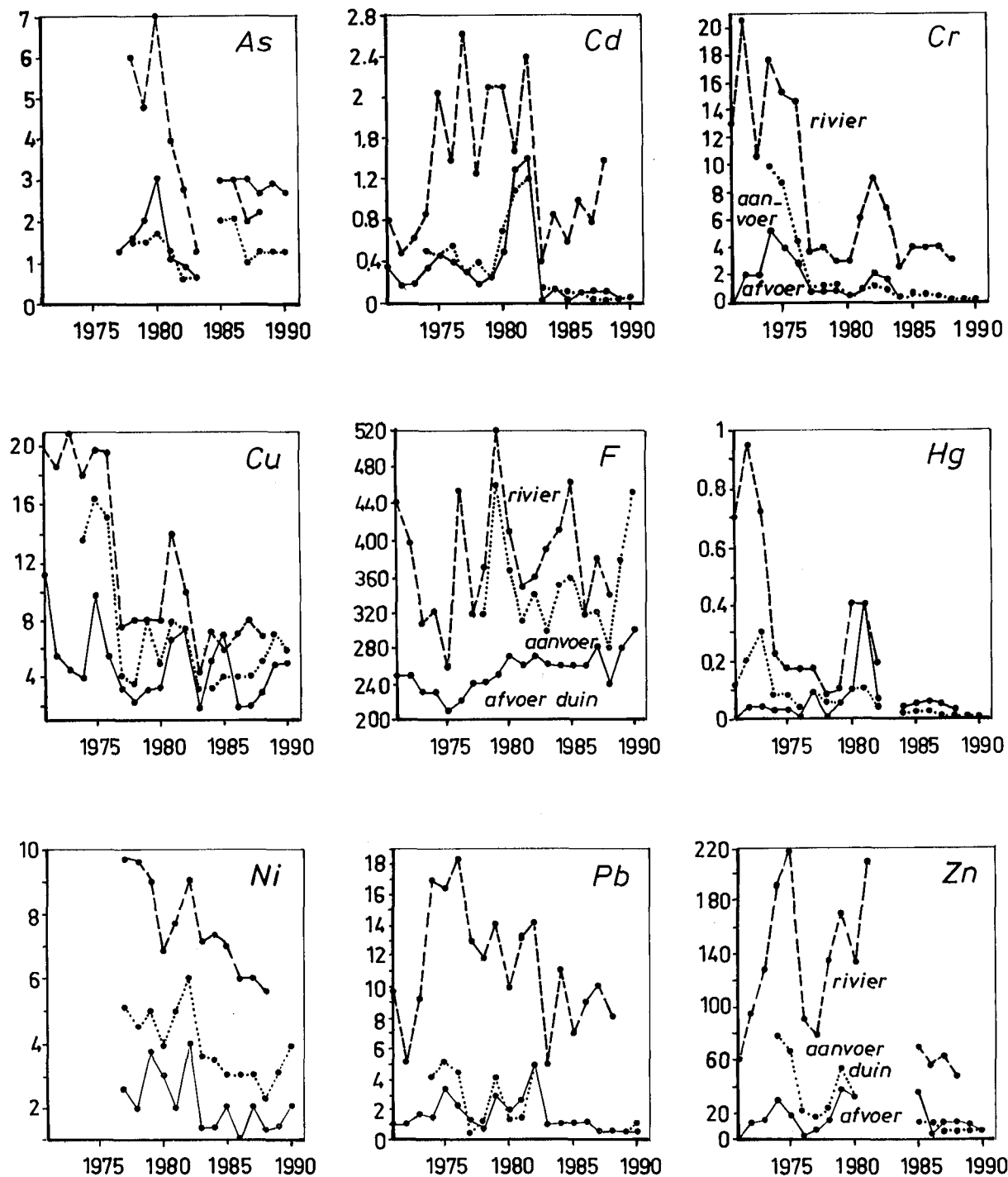
Met rekenschap van bovenstaande complicaties worden de volgende conclusies getrokken omtrent het effect van duininfiltratie:

(a) een permanente concentratiedaling treedt op voor Cd (5-50%), Cr (waarschijnlijk >50%), Cu (circa 50%), F (25%, alleen te Scheveningen), Hg (10->80%), Ni (30-60%), Pb (10-60%) en Zn (10-70%, alleen te Leiduin); en (b) na een aanvankelijke retentie (concentratiedaling) mobiliseren heel duidelijk As (100% toename), F (15% toename, alleen te Leiduin) en Zn (50% toename, alleen te Scheveningen). De arseen-mobilisatie valt te Scheveningen duidelijk samen met die van fosfaat (sinds 1978), hetgeen waarschijnlijk ook voor Leiduin het geval is (sinds 1976). De toenames volgen op belangrijke dalingen in de aanvoer en worden veroorzaakt door desorptie van tevoren vooral aan duinzand gesorbeerde hoeveelheden.

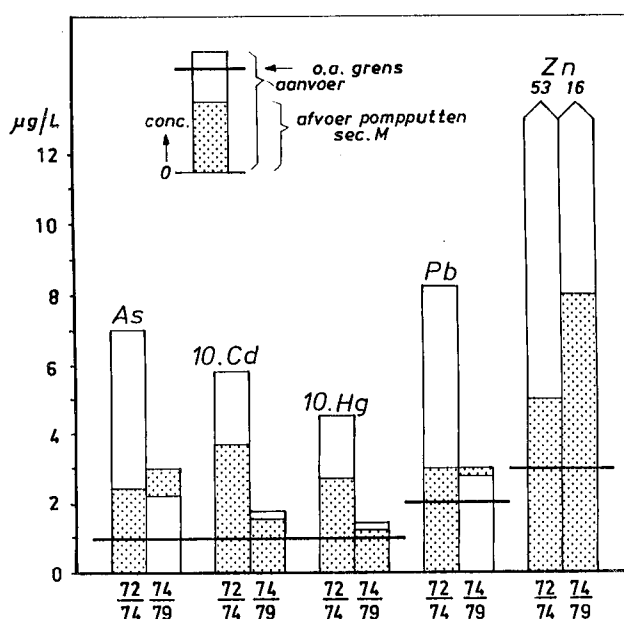
Voor vijf elementen is het effect van verdere voorzuivering en het aspect van de onderste analysegrens als complicerende factor in de beoordeling, weergegeven in Fig. 9.8. Het betreft de concentraties in aangevoerd infiltratiewater en het water na circa 70 meter bodempassage tot een reeks ondiepe pompputten in het infiltratiegebied Castricum. Na verdere voorzuivering van het Lekwater middels coagulatie sinds augustus 1974, lijkt het rendement van duininfiltratie voor alle vijf in aanzienlijke mate te dalen. Echter, alleen voor arseen, cadmium en zink is dit met >95% betrouwbaarheid aantoonbaar, met als kanttekening dat de grootte van rendementsdaling niet nauwkeurig vast te stellen is. Voor kwik en lood bevinden de metingen vóór en na duininfiltratie zich sedert augustus 1974 te vaak beneden en rond de onderste analysegrens.



Figuur 9.6 Verloop in jaargemiddelde concentraties sporenelementen in de rivier van herkomst, het aangevoerde water (na voorzuivering) en het water na duininfiltratie inclusief ca 20% bijmenging van duinwater, voor het systeem Leiduin. Gegevens ontleend aan jaarverslagen GW en aan door GW verstrekte data.



Figuur 9.7 Verloop in jaargemiddelde concentraties sporenelementen in de rivier van herkomst, het aangevoerde water (na voorzuivering) en het water na duininfiltratie inclusief ca 20% bijmenging van duinwater, voor het systeem Scheveningen. Gegevens ontleend aan jaarverslagen DZH en aan door DZH verstrekte data.



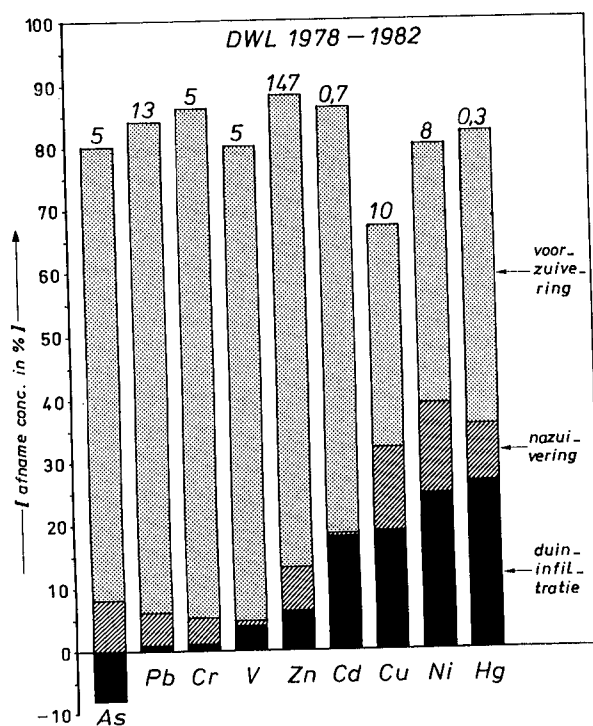
Figuur 9.8 Effect van verdere voorzuivering op het rendement van duininfiltratie in een deelgebied van de vloeivelden Castricum, met de onderste analysegrens als complicerende factor in de beoordeling. Periode 1972-augustus 1974: alleen snelfiltratie en transportchloring; periode sinds augustus 1974 tevens coagulatie.

Effect duininfiltratie in vergelijking met voor- en nazuivering

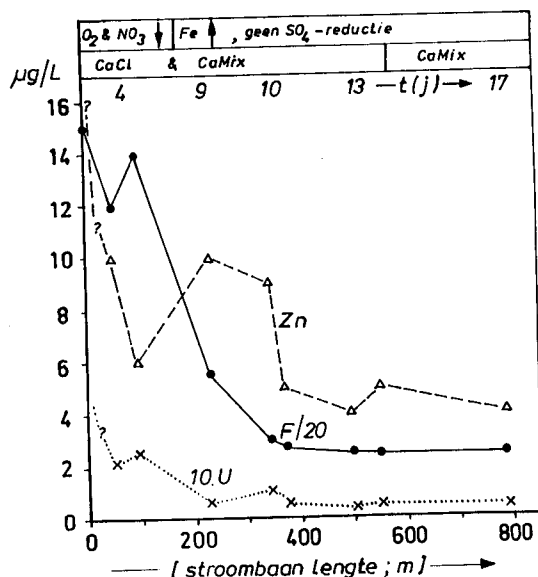
Voor de periode 1978-1982 is het effect van duininfiltratie op de totale concentratieverandering van negen sporenelementen tijdens drinkwaterbereiding uit Maaswater weergegeven in Fig. 9.9. Duininfiltratie neemt globaal een tussenpositie in qua aandeel in de totaal bereikte verandering, de voorzuivering het grootste en nazuivering het kleinste. Tegengesteld aan de werking van voor- en nazuivering is de concentratieverhoging van As. Deze is het gevolg van de geconstateerde desorptie van vóór de coagulatie geaccumuleerd arseen (Fig. 9.8). Een relatief belangrijk aandeel levert de duininfiltratie in de verlaging van Cd, Cu, Ni en Hg (20-35% van het totaal bereikte).

9.4.3 Kwaliteitsveranderingen langs stroombanen

Ook geïnfiltererd oppervlaktewater laat aanzienlijke variaties zien in sporenelement-concentraties in de stromingsrichting. Met behulp van waarnemingsputten is dat aangetoond voor Rijnwater in het gebied Leiduin met ondergrondse reistijden oplopend tot 17 jaar (Fig. 9.10), voor Rijnlands boezemwater in het gebied Katwijk met reistijden oplopend tot ongeveer 7 jaar (Fig. 9.11) en voor Maaswater in het gebied Scheveningen met reistijden tot maximaal 70 dagen (Fig. 9.12).



Figuur 9.9 Gesommeerde gemiddelde concentratieafname voor negen sporenelementen tijdens de stappen voorzuivering, duinfiltratie en nazuivering, in de bereiding van drinkwater uit Maaswater tijdens de periode 1978-1982. Van laatstgenoemde is de concentratie boven elke staaf gezet (in $\mu\text{g/l}$). Gesorteerd op oplopend duinfiltratiepercentage en gebaseerd op gegevens in Stuyfzand et al. (1984). Voor Cd en Hg betreft het de situatie te Leiduin voor genoemde periode.



Figuur 9.10 Concentratieveranderingen voor fluoride, uranium en zink in geinfiltrated Rijnwater in het terrein Leiduin, langs een 800 meter lange stroombaan in het eerste watervoerend pakket tussen het Barnaart- en Van der Vlietkanaal, omstreeks maart 1981.

Voor het Rijnwater, dat vanuit een toevoersloot langzaam afstroomt richting het op 1 km gelegen drainerende Van der Vlietkanaal, geldt een met toenemende afstand zo ongeveer exponentieel verlopende daling voor F, U en Zn (Fig. 9.10).

Fluoride neemt echter pas af voorbij ongeveer 100 meter, waar het Rijnwater het tot daar gepasseerde duinzand ongeveer 5 maal doorspoeld heeft sedert de start van infiltratie in april 1957 (= na 25 jaar). De daling voorbij 100 meter wordt naar alle waarschijnlijkheid hoofdzakelijk door sorptie veroorzaakt. Voor fluoride bedraagt de retardatiefactor (= doorbraaktijd F/reistijd water c.q. Cl) voor het aanwezige zand dus ongeveer 5.

Het gedrag van uranium wordt vermoedelijk beheerst door de redoxomstandigheden: in sub-oxisch milieu waar nitraat gereduceerd wordt, mobiliseert dit element (Fig. 9.4) en in anoxisch milieu slaat het weer neer. Mogelijk oefent ook de U-concentratie van aangevoerd Rijnwater een invloed uit op het verloop. Gegevens over het U-niveau in de aanvoer ontbreken echter.

Zink vertoont tekenen van retentie in duinzand en misschien, in de vorm van het dal op circa 100 meter, van de in 1974 geïntensiverde voorzuivering.

Niveaus voor niet weergegeven elementen varieerden langs de stroomdraad min of meer willekeurig, als volgt: As <1-19, Co <0,1-3,6, Cr 0,2-1, Cu <1-3, Ni <1-4,5, Pb <1-4, Se <0,5 en V 0,1-1,2 µg/l.

Rijnlands boezemwater, in een volledig anoxisch systeem van langzame afstroming richting Noordzee, vertoont een exponentieel dalend verloop voor Li, Ni en V, en een vrij constant hoog niveau voor fluoride (Fig. 9.11).

Met een reistijd tot het verste meetpunt van 7 jaar en op het moment van bemonstering een verstreken infiltratieduur van 32 jaar, is het hele pakket langs de stroombaan dus meer dan 5 maal doorspoeld en is de doorbraak van fluoride goed verklaarbaar.

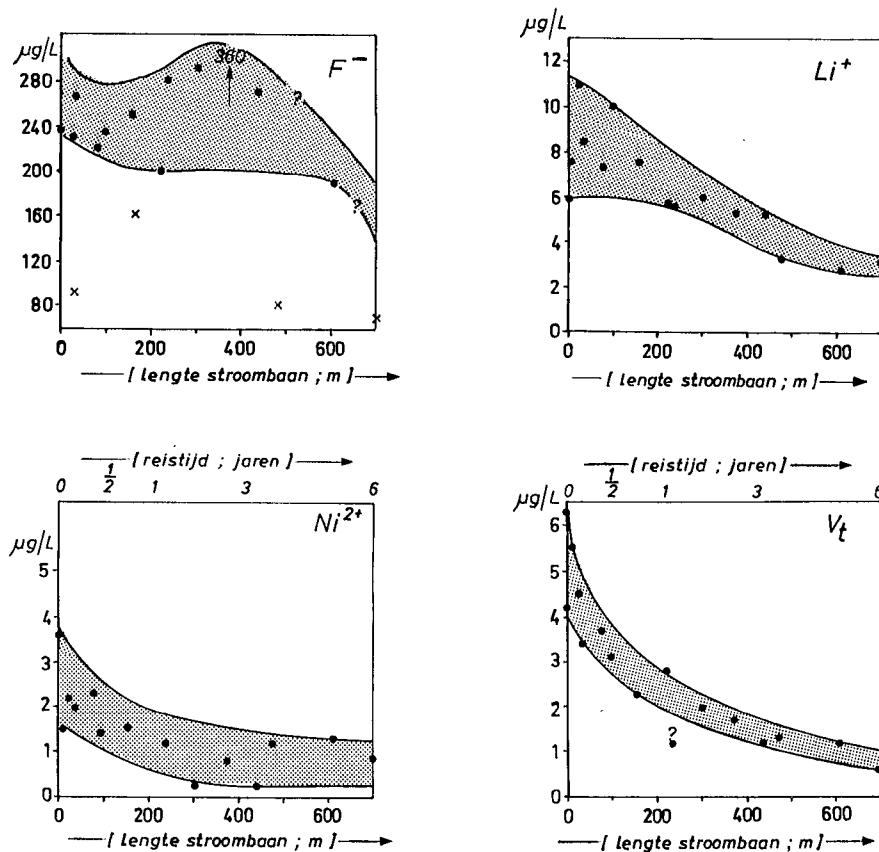
In hoeverre de verlopen voor Li, Ni en V naast effecten van sorptie, ook effecten van een met de tijd toegenomen concentratie in de aanvoer vertonen, is zonder reconstructie van het input-signaal niet aan te geven. Voor vanadium geldt echter een grote gelijkenis met het fosfaat verloop in de ondergrond. Daarvan is bekend dat de toevoer in de periode 1956-1972 exponentieel gestegen is en dat de concentraties in de eerste 100 meter sterk verhoogd zijn door afgifte vanuit in de infiltratievijvers tijdens de jaren tachtig geaccumuleerd slib (Stuyfzand, 1990).

Maaswater, in een (sub)oxisch systeem van snelle stroming van infiltratiepan 13 naar de op ca 70 meter daarvan gelegen drain, etaleert een zwak dalend verloop voor Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn, een uitspoelingsgolf voor As en orthofosfaat, en vrijwel geen wijzigingen voor Br, F en V (Fig. 9.12). Voor Co, Hg, Pb en V waren de metingen echter in >60% der gevallen beneden detectieniveau, hetgeen tot een geringe betrouwbaarheid leidt.

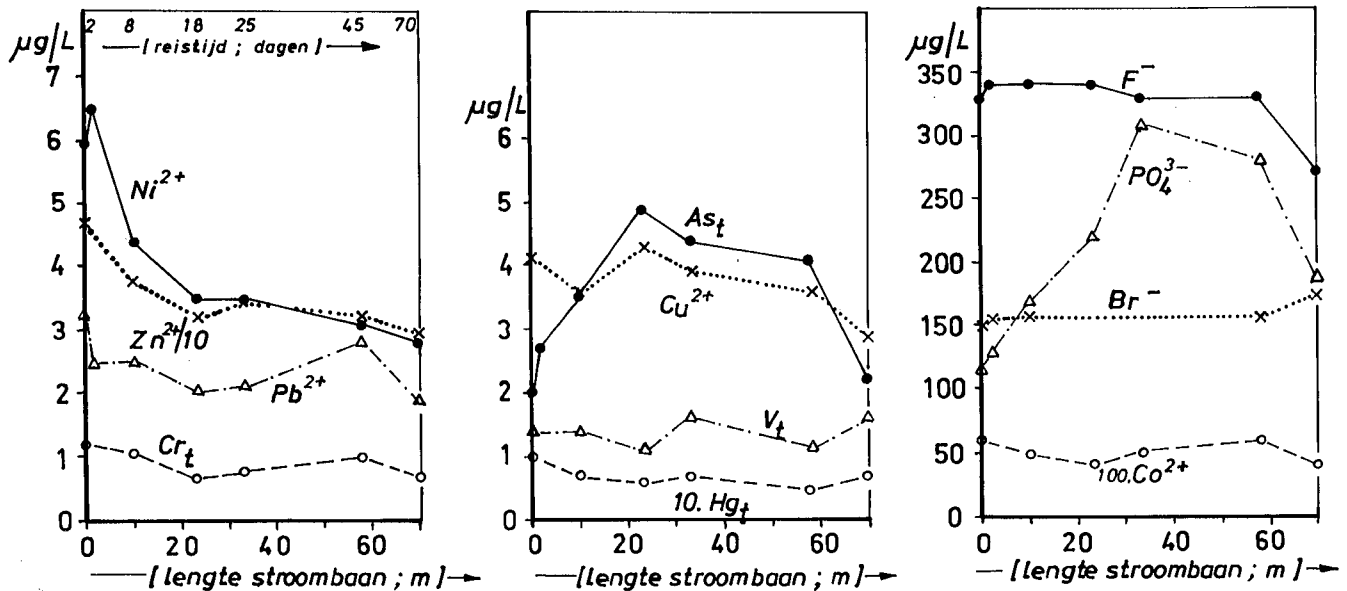
De afwijkende niveaus in de drain op 70 meter afstand houden verband met bijmenging van diepere en langere stroombanen met meer vertragingseffecten, alsmede met een geringe bijmenging van ondiep duingrondwater.

Bromide vertoont, evenals chloride, vrijwel perfect conservatief gedrag bij bodempassage. De doorbraak van fluoride is het logische gevolg van het hoge aantal malen doorspoeling van het pakket, eerst met F-rijk Rijnwater sedert 1956 en vervolgens sinds maart 1976 met nog F-rijker Maaswater.

De afnames voor de meeste elementen zijn nog maar zeer gering, waarschijnlijk duidend op benadering van evenwicht met het adsorptiecomplex, hetgeen versneld is door overschakeling sinds 1976 op verder voorgezuiverd Maaswater (Fig. 9.7). Nikkel ondervindt nog relatief veel retentie in duinzand, hetgeen aansluit op kolomproeven door Hrubec *et al.* (1984).



Figuur 9.11 Concentratieveranderingen voor fluoride, lithium, nikkel en vanadium in geïnfiltrerd Rijnlands boezemwater in het terrein Katwijk, langs een 700 meter lange stroombaan in het eerste watervoerend pakket van het Boerendelgebied, omstreeks april 1988. V_t = totaal vanadium.



Figuur 9.12 Gemiddelde concentratieveranderingen voor 11 sporenelementen en orthofosfaat in geïnfilterd Maaswater in het terrein Scheveningen, langs een 70 meter lange stroombaan in het eerste watervoerend pakket bij pan 13, voor de periode mei 1978 t/m november 1980 (aantal waarnemingen circa 32). Drain vormt meetpunt op 70 meter en ondervindt tevens effecten van bijmenging van water met langere reistijden en van weinig ondiep duingrondwater. Gebaseerd op gegevens in Stuyfzand et al. (1984).

9.4.4 Accumulatie

De geconstateerde verwijdering van sporenelementen tijdens bodempassage impliceert dat deze ergens moeten accumuleren, daar er van afbraak geen sprake kan zijn. De meest opvallende vorm van accumulatie is die in bodemslib in de infiltratievijvers, waar de hoogste concentratieniveaus voor sporenelementen in de vaste fase bereikt worden (Tabel 9.6). Hoewel de concentraties in duinzand op 1 meter diepte onder bodemslib, na 15-30 jaar doorspoeling met geïnfilterd oppervlaktewater, 10-100 maal lager zijn, zijn zij zeker wat betreft Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn toch gemiddeld 2-4 maal hoger dan in natuurlijk duinzand in de verzadigde zone zonder invloeden van kunstmatige infiltratie noch van bodemvorming (Tabel 9.6).

Typische concentratieverlopen met de diepte zijn in Fig. 9.13 weergegeven. Vooral Cr, Hg en Pb benaderen binnen ongeveer 1 meter op asymptotische wijze de waarden voor natuurlijk duinzand. Vooral Ni en Zn en in mindere mate toch ook Cd en Cu lijken zich tot grotere diepte op te hopen, tot maximaal 5 meter (Fig. 9.13). Overeenkomsten met het verloop in slib- en organisch stofgehalte (Stuyfzand, 1989a) suggereren dat mechanismen als diepbedfiltratie en de accumulatie van organische stof een belangrijke invloed uitoefenen.

Sommatie van de concentratieverlopen leert dat de grootste hoeveelheden sporenelementen niet in bodemslib maar in de eerste meter duinzand geaccumuleerd zijn (Stuyfzand *et al.*, 1984).

Tussen bodemslib van de eerste en tweede generatie (gevormd resp. vóór en na introductie van coagulatie in de voorzuivering) bestaan significante verschillen in concentratieniveau (Tabel 9.6). De niveaus zijn dankzij een sterke daling in de aanvoer sinds coagulatie, duidelijk lager in het tweede generatie bodemslib.

Tabel 9.6 Overzicht van gemiddelde concentratieniveaus van 11 sporenelementen in diverse grondsoorten in de duinen, in vergelijking met diverse normen voor grond.

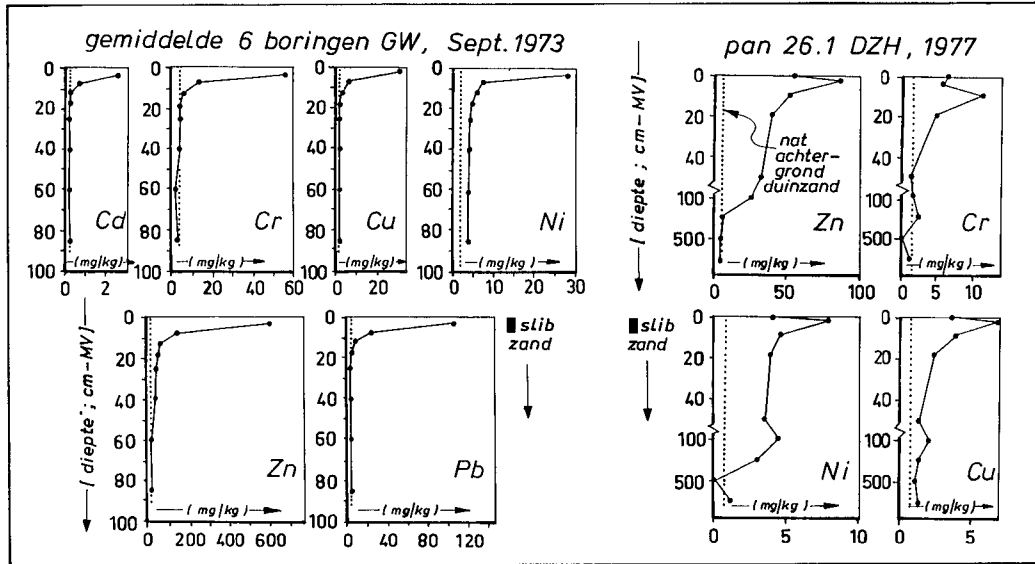
mg/kg (drooggew)	Bodemslib		Duinzand		Ref. waarde LBS		Toets. waarde sanering	Wet Chem. Afval
	vóór coag [1]	met coag [2]	op 1 meter [3]	achter grond [4]	slib [5]	zand [6]		
As	15	<3	1,4	1-3	43	15	50	50
Ba	50	-	6	4	200	200	2000	20000
Cd	4,8	0,8	0,15	±0,05	1,5	0,4	20	50
Co	2,4	-	0,8	<1	20	20	300	5000
Cr	147	22	3	1-3	100	51	800	5000
Cu	42	53	1,0	0,5-1	56	15	500	5000
Hg	1,9	0,1	0,03	±0,05	0,4	0,2	10	50
Mo	2,4	-	<1	<1	10	10	200	5000
Ni	47	-	4	1	35	10	500	5000
Pb	164	43	3,5	2	119	51	600	5000
Zn	990	138	13	6	191	51	3000	20000

1 = gemiddelde voor 11 bodemslibmonsters zonder zand-bijmenging, uit 3 gebieden; 2 = gemiddelde voor 3 bodemslibmonsters uit panden in infiltratiegebied Castricum in 1990; 3 = gemiddelde voor 8 monsters uit diverse gebieden; 4 = gemiddelde voor 10 monsters uit 4 gebieden; 5 = berekend met slibpercentage (L) = 25% en percentage organische stof (H) = 44%; 6 = berekend met L = 0,3% en H = 0,3%

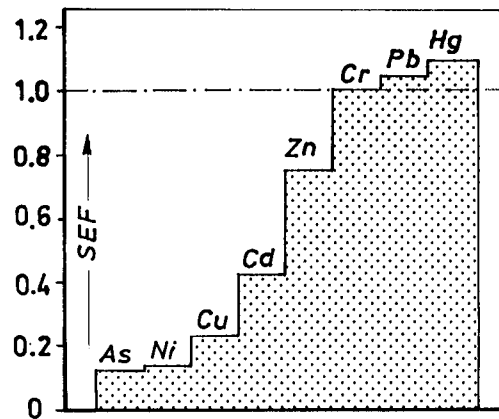
Een belangrijk deel van zich in bodemslib ophopende sporenelementen is afkomstig van aangevoerd zwevend stof, vooral vóór introductie van de coagulatie. Echter, aanvankelijk gefiltreerde elementen kunnen in tweede instantie gemobiliseerd worden, bijvoorbeeld door reductie (As) of complexvorming met in slib vrijkomende humus- of fulvinezuren (vooral Cu). De mate waarin dit optreedt kan worden nagegaan aan de hand van de zogenaamde slibverrijkings- of verarmingsfactor (SEF), die Stuyfzand *et al.* (1984) als volgt definieerden:

$$SEF = \frac{(X/Cr) \text{ slib}}{(X/Cr) \text{ infiltratiewater}}$$

waarin: X = concentratie van element X in slib (na correctie voor bijgemengd duinzand), c.q. infiltratiewater; Cr = dito, totaal chroom.



Figuur 9.13 Verloop van enkele zware metalen met de diepte in grondmonsters uit de infiltratiegebieden Leiduin en Scheveningen. Leiduin: gemiddelde beeld voor 6 boringen in infiltratiegeulen in september 1973 (na 16 jaar infiltreren); Scheveningen: 9 monsters uit infiltratiepan 26.1 in 1977 (na 22 jaar infiltratie). Ontleend aan Stuyfzand et al. (1984).



Figuur 9.14 De gemiddelde slibverrijksfactor SEF voor acht sporenelementen in bodemslib van de eerste generatie, uit 7 infiltratievijvers in de duinen (gewijzigd naar Stuyfzand [1989b] door toevoeging van As). Een SEF > 1 duidt op verrijking in slib (ten opzichte van totaal-chroom), een SEF < 1 op verarming, dus gedeeltelijke uitspoeling.

Hierbij is Cr dus als conservatief element aangemerkt, maar ook aluminium zou gekozen kunnen worden. Voor eerste generatie bodemslib uit 7 infiltratievijvers blijkt dan een duidelijke remobilisatie op te treden van, in afnemende mate: $As > Ni > Cu > Cd > Zn$, terwijl Pb en Hg zich ongeveer als Cr gedragen (Fig. 9.14). De volgorde voor As, Ni, Cu, Cd en Zn komt daarbij fraai overeen met hun slibgebondenheid in Rijnwater (Fig. 8.5).

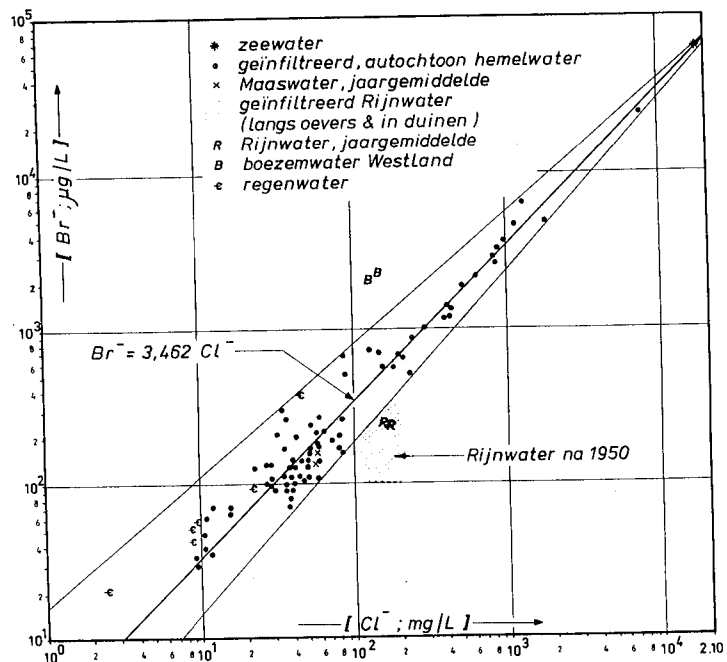
Alleen de concentraties in eerste generatie bodemslib stijgen, blijktens Tabel 9.6, uit boven de referentie (A) waarde voor een multifunctionele bodem volgens de Leidraad Bodemsanering (LBS, 1988). Van de 11 onderzochte elementen betreft het Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn. Natuurlijk duinzand bevindt zich op ongeveer één tiende van het niveau van de referentiewaarde voor zand.

9.4.5 Sporenelementen als tracers

De mobielere sporenelementen in geïnfiltreerd oppervlaktewater kunnen soms dienst doen als (semi)natuurlijke tracer voor dat water, wanneer het er in moeilijke gevallen op aankomt de diagnose "duingrondwater of allochtoon oppervlaktewater" te stellen. Zij dienen een ten opzichte van de analysefout en duingrondwater zeer markante concentratie te vertonen. Bij voorkeur gedragen zij zich conservatief (als Cl) tijdens het verblijf in infiltratievijvers en bij bodempassage. Alleen als er chemisch evenwicht heerst dankzij voldoende langdurige doorspoeling, kunnen ook zich niet-conservatief gedragende elementen als label fungeren.

Van de in dit hoofdstuk genoemde sporenelementen komen dan eventueel B, Br, F, Li en V in aanmerking. Voor Rijnwater uit de Lek is met name de lage Br/Cl-verhouding en voor Delflands boezemwater uit het Westland de hoge Br/Cl-verhouding een betrouwbaar hulpmiddel in de meeste situaties (Fig. 9.15). De lage Br/Cl-verhouding t.o.v. de normale door zeezout gedichteerde verhouding, houdt verband met bromide-armoede van in de Rijn geloosd steenzout (Geirnaert, 1973). De verhoogde Br/Cl-verhouding stamt van mineralisatie van het in de glastuinbouw frequent toegepaste grondontsmettingsmiddel methylbromide, zoals ook in het Westland (Wegman et al, 1983).

Hoge F, Li en V-niveaus kunnen, uitsluitend in frequent doorgespoelde systemen, resp. Maaswater, Lekwater en Rijnlands boezemwater helpen te onderscheiden van autochtoon duingrondwater. Door sorptieverschijnselen verliezen deze tracers aan kracht in minder doorgespoelde systemen. Daarnaast dient men zich rekenschap te geven van situaties waarin ook duingrondwater verhoogde niveaus aan deze elementen kan vertonen. Het onderscheid wordt b.v. moeilijk in geval van zeer ondiep duingrondwater (F hoog) en dito in ontkalkt duin (Li en V hoog).



Figuur 9.15 Bromide-chloride diagram met de dominante velden van belangrijke watersoorten (naar Stuyfzand, 1989c).

9.5 Toetsing grondwater aan normen

In deze paragraaf worden de concentraties in grondwater getoetst aan de Maximaal Toegestane Concentraties (MTC's) voor drinkwater volgens het Waterleidingbesluit (1984) en aan de natuurlijke referenties (ook streefwaarden genoemd) voor grondwater volgens de Leidraad Bodemsanering (LBS, 1988). Deze toetsingswaarden zijn vermeld in Hoofdstuk 1, Tabel 1.1.

MTC-waarden zijn in 1989 nergens door het ruwe water overschreden, natuurlijke referentiewaarden volgens LBS (1988) alleen incidenteel t.a.v. Ba, Br, Cr en Cu. Voor Ba en Br betreft het echter natuurlijke waarden, en voor Cu interacties met koperen filters.

Voor duingrondwater en infiltraat bemonsterd via waarnemingsputten, zijn er overschrijdingen van MTC's (Al, As en Zn) en van natuurlijke referentiewaarden (As, Ba, Br, Cr, Cu, Hg, Ni en Zn). De MTC-waarden van As worden door beide watersoorten overschreden, uitsluitend in anaërobe sulfaat-stabiele situaties, die van Al en Zn uitsluitend door duingrondwater resp. in zure, kalkarme situaties en vooral onder dennenbossen.

Frequente overschrijdingen van de natuurlijke referentiewaarden in toch zeer zeker natuurlijke situaties (As, Ba, Br, F), alsmede aanzienlijk lagere niveaus in natuurlijk grondwater in Nederland t.o.v. de referentiewaarden (Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn en Zn) pleiten voor genuanceerde aanpassing van de referentiewaarden volgens Stuyfzand (in druk). De overschrijdingen betreffen dan Cd (>0,1), Co (>10), Cr (>1), Cu (>5), Hg (>0,05), Ni (>10), Pb (>2,5) en Zn (>100), alle in µg/l. Zuur ondiep duingrondwater scoort hierbij het hoogst t.a.v. al deze elementen, Hg uitgezonderd waarvoor geïnfiltreerd oppervlaktewater de topper is.

9.6 Enkele conclusies

Voor de meeste sporenelementen zijn op grond van voorliggende bevindingen de komende eeuw geen grote problemen te verwachten met betrekking tot de kwaliteit van het ruwe water met als bestemming de drinkwatervoorziening, of het nu duingrondwater of duininfiltraat betreft. De niveaus zijn zelfs voor grondwater bemonsterd via waarnemingsputten, in het algemeen laag (meestal ver beneden hun MTC voor drinkwater) of alleen hoog in de bovenste meter(s) grondwater in diep ontkalkte duingebieden. In het laatste geval zit er waarschijnlijk in alle gevoelige waterwingebieden (Bergen en Waddeneilanden) nog voldoende kalkrijk sediment tussen dit ondiep verzuurde water en het onttrekkingsniveau, om via pH-buffering tot aanzienlijke reductie van gemobiliseerde sporenelementen te leiden. Op langere termijn (vele eeuwen) kan eerst Al ook hier een probleem worden.

Wel zijn er verhoogde concentratieniveaus gemeten t.o.v. natuurlijke achtergrondwaarden voor het duinterrein, zowel in ondiep autochtoon duingrondwater als in allochtoon infiltraat. Wat hiervan de ecologische relevantie is, verdient nader onderzoek.

De verdere voorzuivering van het aangevoerde infiltratiewater heeft ook tot een gunstige verlaging van de gehalten zware metalen en As in nieuw gevormd bodemslib in infiltratievijvers geleid. Referentie (A) waarden voor een multifunctionele bodem volgens LBS (1988) worden thans niet meer overschreden.

Het routinematig, frequent analyseren van de elementen Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, V en Zn met de gangbare detectielimieten (zie Tabel 9.3) verdient in het ruwe verzamelde water of dat van afzonderlijke putreeksen zeker geen aanbeveling. Er worden zo vaak niveaus beneden de onderste analysegrens gemeten, dat er geen bruikbare informatie ontstaat. Met een verlaging van de gangbare detectielimieten voor Be (0,01), Cd (0,01), Co (0,1), Cr (0,1), Cu (0,5), Hg (0,01), Ni (0,1), Pb (0,1), Sb (0,01), Se (0,01) en V (0,1), alle in $\mu\text{g/l}$, kan met lage frequentie wellicht weer zinvolle informatie verkregen worden.

Verantwoording

Voorliggend hoofdstuk is tevens het resultaat van het door VEWIN aan KIWA opgedragen speurwerk "Kwaliteitsaspecten van kunstmatige infiltratie". Voor hun nuttige commentaar op een manuscript is derhalve, naast de leden van de ad hoc Werkgroep "Verzuring", tevens dank verschuldigd aan de leden van de Werkgroep "Waterkwaliteitsaspecten van Kunstmatige Infiltratie", die ook voor completering van gegevensbestanden zorgden.

Voor verstrekking van bijzondere analyses met betrekking tot het drinkwater af pompstation in Nederland dank ik de heer A.J. van den Eshof (RIVM).

Het tekenwerk werd verzorgd door de heer J.G. Stuyfzand.

9.7- Literatuur

- FONDS, A.W. 1989. De som van adsorbeerbare organische halogeenverbindingen (AOX) in het Nederlandse drinkwater. RIVM-rapport 218108007, 17 p.
- GEIRNAERT, W. 1973. The hydrogeology and hydrochemistry of the lower Rhine fluvial plain. Ph.D. Thesis, Leiden, Leidse Geol. Med 49, 59-84.
- GLASTRA, P., R. VAN ZANTEN, R.M.S. DROST & F.C.M. MATTERN 1989. Onderzoek naar de radioactiviteit van drinkwater over de periode 1981-1984. RIVM-rapport 248201001, 30 p.
- HRUBEC, J., A.C. DEN BOER, W.C.M.M. LUIJTEN, J.A.M. VAN OERS & G.J. PIET 1984. Modelonderzoek betreffende het gedrag van verontreinigingen tijdens percolatie van voorgezuiverd oppervlaktewater door de zandbodem. RIVM-rapport Lab. Ecol. Water en Drinkwater nr. 83-395A/HRU/mk, 50 p.
- KNMI 1984. Chemische samenstelling van de neerslag over Nederland, Jaarrapport 1984, Kon. Ned. Meteo. Instit., De Bilt, KNMI-publ. 156-7, 126p.
- KUSSMAUL, H. & D. MÜHLHAUSEN 1979. Hydrologische und hydrochemische Untersuchungen zur Uferfiltration, Teil 3; Veränderungen der Wasserbeschaffenheit durch Uferfiltration und Trinkwasseraufbereitung. GWF-Wasser/Abw. 120, 320-329.
- LBS, 1988. Leidraad Bodemsanering. Afl.4, Ministerie van VROM.
- REICHERT, J., K. HABERER & S. NORMANN 1972. Untersuchungen über das Verhalten von Spürenelementen bei der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser 39, 137-146.
- RIVM, 1989. Luchtkwaliteit, jaarverslag 1989. RIVM-rapport, 188 p.
- RUTTE, M. 1990. Speelt zuivering in de bodem bij diepinfiltratie een rol? H₂O 23, 241-245.
- STUYFZAND, P.J. 1984a. Groundwater quality evolution in the upper aquifer of the coastal dune area of the western Netherlands. IAHS Publ. 150, 87-98.
- STUYFZAND, P.J. 1984b. Effecten van vegetatie en luchtverontreiniging op de grondwaterkwaliteit in kalkrijke duinen bij Castricum: Lysimeterwaarnemingen. H₂O 17, 152-159.
- STUYFZAND, P.J. (ed) 1984c. Microverontreiniging en duininfiltratie. KIWA Meded. 81, 336 p.
- STUYFZAND, P.J. 1986. Macroparameters bij duininfiltratie; kwaliteitsveranderingen van oppervlaktewater bij kunstmatige infiltratie in de Nederlandse kustduinen. KIWA-Meded. 82, 336 p.
- STUYFZAND, P.J. 1988. Hydrochemical evidence of fresh and salt water intrusions in the coastal dunes aquifer system of the Western Netherlands. 10th SWIM, (Vlaams) Natuurwetensch. Tijdschr. (70), 9-29.
- STUYFZAND, P.J. 1989a. Quality changes of river Rhine and Meuse water upon basin recharge in The Netherlands' coastal dunes: 30 years of experience. In "Artificial recharge of groundwater", Johnson & Finlayson (eds), Am. Soc. Civ. Eng., New York, 235-247.
- STUYFZAND, P.J. 1989b. Vergelijking van kunstmatige infiltratie via vijvers en putten in geohydrochemisch opzicht. H₂O 22, 721-728.
- STUYFZAND, P.J. 1989c. Hydrochemische onderzoeksmethoden ter analyse van grondwaterstroming. H₂O 22, 141-146 + 166-169.
- STUYFZAND, P.J. 1990. Hydrochemie en hydrologie van het Boerendelgebied, een kwelplasrijk duinterrein benoorden het Wassenaarsche Slag. KIWA-rapport SWE-90.001, 122p.
- STUYFZAND, P.J. 1991. De samenstelling van regenwater langs Hollands kust. KIWA-rapport SWE-91.010, 70 p.
- STUYFZAND, P.J. in druk. Sporenelementen in grondwater in Nederland. H₂O in druk.
- STUYFZAND, P.J., W. BASSIE & J. HOOTSEN 1984. Interacties tussen infiltratiewater en het abiotisch milieu. Hoofdstuk 7 in "Invloeden van infiltratie van Haringvlietwater op het duingebied Schouwen", WMZ, 100 p.
- STUYFZAND, P.J., J. VAN PUFFELEN & H.J.M. LIPS 1985. Anorganische microverontreinigingen. Hoofdstuk 3 in KIWA Meded. 81, 54-105.
- STUYFZAND, P.J. & L. REINIERS 1990. Verzuring van grondwater in kalkarme duinen bij Schoorl met gevolgen voor sporenelementen. H₂O 23, 24-29 + 41.
- VERMEULEN, A.J. 1977. Immissieonderzoek met behulp van regenvangers: opzet, ervaringen en resultaten. Rapport PWS-Noord-Holland, Dienst voor Milieuhygiëne, 109p.
- WATERLEIDINGBESLUIT 1984. Besluit van 2 april 1984, inhoudende wijziging van het Waterleidingbesluit (Stb. 1960, 345). Staatsblad Kon. der Ned. 220, 36 p.
- WEGMAN, R.C.C., Ph. HAMAKER & H. DE HEER 1983. Bromide-ion balance of a polder district with large-scale use of methyl bromide for soil fumigation. Fd Chem. Toxic. 21, 361-367.

