



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Methodiekontwikkeling Drempelwaarden Grondwater

*Achtergrondconcentraties en Attenuatie- en
Verdunningsfactoren*

Rapport 607402003/2011

A.C.M. de Nijs | W. Verweij | E. Buis | G. Janssen



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Methodiekontwikkeling Drempelwaarden Grondwater

Achtergrondconcentraties en Attenuatie- en
Verdunningsfactoren

RIVM Rapport 607402003/2011

Colofon

© RIVM 2011

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

A.C.M. de Nijs, RIVM
W. Verweij, RIVM
E. Buis, RIVM
G. Janssen, RIVM

Contact:
Ton de Nijs
Laboratorium voor Ecologische Risicobeoordeling
Ton.de.Nijs@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Infrastructuur en Milieu, directie Duurzaam Produceren, in het kader van project M/607402/ Grondwater KRW 'Ondersteuning Grondwaterrichtlijn'

Rapport in het kort

Methodiekontwikkeling voor Drempelwaarden in Grondwater Achtergrondconcentraties en Attenuatie- en Verdunningsfactoren

Op verzoek van het ministerie van Infrastructuur en Milieu (I&M) heeft het RIVM verschillende opties bekeken van de methode waarmee de drempelwaarden voor stoffen, zoals zware metalen, in grondwater worden vastgesteld. Drempelwaarden zijn kwaliteitsnormen die beogen mens en ecosystemen te beschermen. Zij zijn voorgeschreven door de Kaderrichtlijn Water.

Om de drempelwaarde van een stof te kunnen bepalen moet de concentratie die van nature in het grondwater zit, de natuurlijke achtergrondconcentratie, bekend zijn. Daarnaast moet het bekend zijn hoeveel van de stof verdwijnt door verdunning, afbraak of andere natuurlijke processen voordat het grondwater het oppervlaktewater of de drinkwaterinnamepunten bereikt (de attenuatie- en verdunningsfactoren). De keuze van de methode om de natuurlijke achtergrondconcentratie en de attenuatie- en verdunningsfactoren te bepalen heeft invloed op de hoogte van de drempelwaarden.

De opties waarmee de natuurlijke achtergrondconcentratie worden bepaald, leiden soms tot hogere en soms tot lagere drempelwaarden dan de drempelwaarden die momenteel door de overheid zijn vastgesteld. Zo blijkt de hoogte van de achtergrondconcentratie vooral bepaald te worden door de keuze van de percentiel (50, 90 of 95). Het is aan de overheid om een keuze te maken welke variant van de methode gebruikt zal worden om de drempelwaarde te bepalen.

Het RIVM beveelt aan om geen attenuatie- en verdunningsfactoren te gebruiken in de methodiek, omdat er op dit moment nog te weinig kennis bestaat over de natuurlijke processen die de concentratie van de stoffen in het grondwater verminderen. Daarnaast wordt aanbevolen om bij het bepalen van drempelwaarden onderscheid te maken tussen de achtergrondconcentratie van stoffen in zoet en in brak/zout grondwater. Dat is nodig, omdat de concentratie van stoffen in deze watertypen doorgaans sterk verschilt.

Trefwoorden:

grondwaterrichtlijn, drempelwaarden, achtergrondconcentratie, attenuatie en verdunning, grondwaterlichaam

Abstract

Methodology Development for Threshold Values in Groundwater

Background concentrations and attenuation and dilution factors

The RIVM has evaluated various methods to determine threshold values for substances, such as heavy metals, in groundwater. Threshold values are groundwater quality criteria (standards) that have been defined in the Water Framework Directive with the aim of protecting human health and the environment. The study was carried out on behalf of the Ministry of Infrastructure and Environment.

These threshold values are determined based on a knowledge of the natural background concentration and the natural attenuation and dilution of the substance in the groundwater. The methodology used to determine the natural background concentration and the attenuation and dilution processes affect the level of the threshold value.

Depending on the method used to determine the natural background concentration, the resulting threshold value may be higher or lower than the value currently specified by the government. The level of the natural background concentration is known to be largely determined by the choice of the percentile (50, 90, 95). It is the responsibility of the government to select which method is to be used to determine specific threshold values.

The RIVM recommends that natural attenuation and dilution factors not be taken into account in the determination of threshold values due to the lack of knowledge on the impact of these processes. It also recommends distinguishing between fresh and salt/brackish water when determining threshold values as the natural background concentration of most substances differ greatly between these types of water.

Keywords:

groundwater directive, threshold values, background concentration, attenuation, dilution

Inhoud

Samenvatting—9

1 Inleiding—11

- 1.1 Doel—11
- 1.2 Leeswijzer—12

2 Achtergrondconcentratie—13

- 2.1 Inleiding—13
 - 2.1.1 Drempelwaarden—13
 - 2.1.2 Achtergrondconcentratie—14
 - 2.1.3 Leeswijzer—15
- 2.2 Methoden om de achtergrondconcentratie te bepalen—15
 - 2.2.1 Scheiding van de bimodale verdeling—16
 - 2.2.2 Preselectiemethode—17
- 2.3 Evaluatie van de huidige methode—19
 - 2.3.1 De huidige methode—19
 - 2.3.2 De selectie van te gebruiken data—19
 - 2.3.3 De selectie van niet antropogeen beïnvloede data—21
 - 2.3.4 De grootte van het gebied—25
 - 2.3.5 De keuze van de percentiel—28
 - 2.3.6 De betrouwbaarheid van de percentiel—28
- 2.4 Aanbevelingen—31
- 2.5 Uitwerking verschillende opties—33

3 Attenuatie- en verdunningsfactoren—39

- 3.1 Inleiding—39
 - 3.1.1 Grondwaterrichtlijn en de Guidances—39
 - 3.1.2 Interpretatie—41
 - 3.1.3 Toepassing van attenuatie- en verdunningsfactoren—41
 - 3.1.4 Leeswijzer—42
- 3.2 Methoden om attenuatie en verdunning te bepalen—43
 - 3.2.1 Wat bepaalt de attenuatie en verdunning?—43
 - 3.2.2 KRW Methoden—45
 - 3.2.3 Grondwatersanering—46
 - 3.2.4 Hyporheic Zone—47
 - 3.2.5 Simulatiemodellen—48
 - 3.2.6 Meetgegevens gebruiken—49
- 3.3 Aanbevelingen—51

4 Effect op de drempelwaarden—55

5 Conclusies en aanbevelingen—61

- 5.1 Achtergrondconcentraties—61
- 5.2 Attenuatie- en verdunningsfactoren—61
- 5.3 Effect op de drempelwaarden—62

Referenties—65

Samenvatting

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) stelt doelen voor de bescherming van oppervlaktewater en grondwater (EC, 2000). De beoordeling van de goede chemische toestand van grondwater is in de Grondwaterrichtlijn (GWR) verder uitgewerkt door het introduceren van drempelwaarden (EC, 2006). Voor het afleiden van een drempelwaarde kan bij de beoordeling van het effect van een stof op een receptor rekening worden gehouden met de oorsprong van de verontreinigende stof, het mogelijk natuurlijke voorkomen ervan, zijn toxicologische kenmerken, dispersie-eigenschappen, persistentie en vermogen tot bioaccumulatie. Om rekening te houden met de oorsprong en het natuurlijke voorkomen van de stof wordt bij het afleiden van de drempelwaarde de achtergrondconcentratie van de stof in het grondwater meegenomen. Om de invloed van dispersie, persistentie en het vermogen tot bioaccumulatie mee te nemen in drempelwaarde kan per grondwaterlichaam een zogenaamde attenuatie- en verdunningsfactor worden bepaald. Dit rapport gaat nader in op het bepalen van achtergrondconcentraties en van de attenuatie- en verdunningsfactor.

De achtergrondconcentratie wordt volgens de huidige methodiek per grondwaterlichaam bepaald als de hoogste waarde van a) de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel van een selectie van de meetgegevens; en b) de 50-percentiel zonder selectie van meetgegevens.

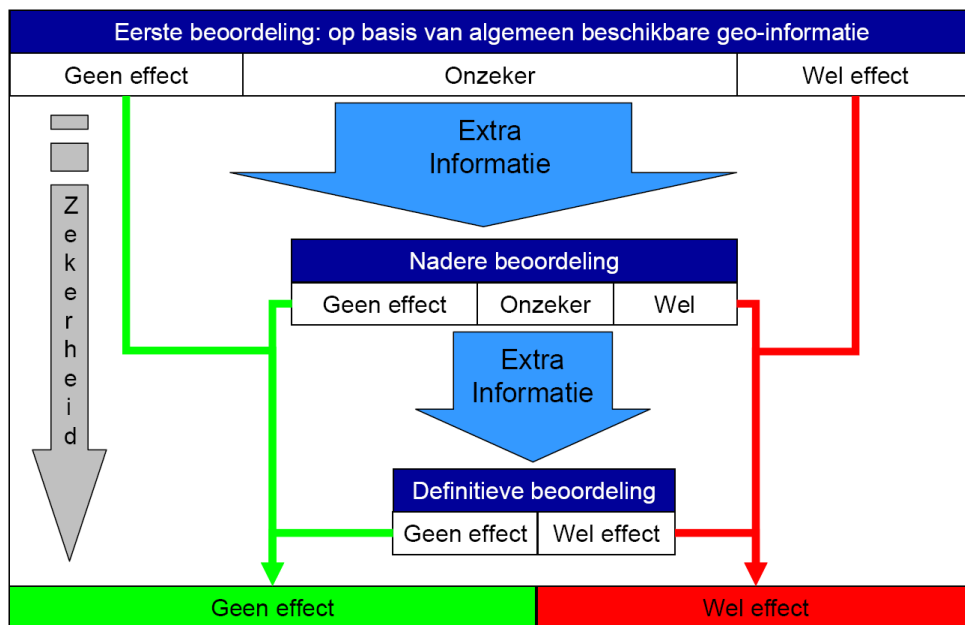
De achtergrondconcentratie kan ook op andere manieren worden bepaald. Dit rapport schetst een overzicht van de verschillende methoden om de achtergrondconcentratie in grondwater te bepalen en ook de invloed van de verschillende opties voor de Nederlandse situatie.

Voor het bepalen van de achtergrondconcentratie voor de afleiding van drempelwaarden wordt het aanbevolen om alle goede beschikbare meetgegevens te gebruiken, de achtergrondconcentratie te berekenen voor enerzijds de zoete en anderzijds de brak/zoute grondwaterlichamen en afhankelijk van de modaliteit van de gegevens een nadere selectie te maken. Op basis van deze dataset kan de 50-, 90- of 95-percentiel gebruikt worden om de achtergrondconcentratie te bepalen. Hierbij kan rekening worden gehouden met de onzekerheid in de percentiel.

Bij de vaststelling van de huidige drempelwaarden is een provisorische attenuatie- en verdunningsfactor van 1,5 toegepast. Dit rapport tracht het gebruik van deze factor te verhelderen, uitgaande van de GWR en de Europese guidances en geeft een overzicht van de beschikbare kennis en methoden om deze factor te bepalen.

Het wordt aanbevolen om geen attenuatie- en verdunningsfactor toe te passen in de vaststelling van de drempelwaarden. Er is onvoldoende kennis beschikbaar om per stof per grondwaterlichaam een generieke attenuatie- en verdunningsfactor te bepalen. Om alle receptoren afdoende te beschermen zou daarbij van een worstcase-situatie per grondwaterlichaam uitgegaan moeten worden. Omdat in de toestandsbeoordeling bij een overschrijding van de drempelwaarde wel gebruikt gemaakt kan worden van locatiespecifieke informatie, wordt aanbevolen om de noodzakelijke instrumenten te ontwikkelen om attenuatie en verdunning mee te kunnen nemen in de toestandsbeoordeling.

Voor de toestandsbeoordeling van de grondwaterlichamen volgens de KRW zou het mogelijk moeten zijn om op basis van de beschikbare kennis en simulatietechnieken een getrappt systeem te ontwikkelen om de invloed van het grondwater op de verschillende receptoren te beoordelen. De verschillende methoden die momenteel door de provincies worden toegepast dienen in een dergelijk getrappt systeem opgenomen te worden. Op basis van de algemeen beschikbare kennis over de lokale hydrologie, bodemtype en geologie zou een eerste inschatting gemaakt kunnen worden van de invloed van het grondwater op de nabijgelegen receptoren: drinkwater, aquatische en terrestrische ecosystemen. Mocht een negatieve invloed op de receptor niet uit te sluiten zijn, zou deze eerste schatting in een tweede en eventueel derde stap in het systeem verbeterd kunnen worden op basis van aanvullende gebiedsinformatie, totdat een redelijk eenduidige uitspraak mogelijk is (Figuur 1).



Figuur 1. Schematische weergave van een getrappt, locatiespecifiek beoordelingsstelsel om de invloed van grondwater op aquatische en terrestrische ecosystemen te bepalen op basis van de beschikbare kennis ten aanzien van hydrologie, bodemtype en geologie.

In dit rapport wordt het effect van de aanbevelingen geschetst aan de hand van de drempelwaarden voor chloride, arseen en totaal fosfaat. De hoogte van de drempelwaarden wordt daarbij met name bepaald door de keuze van de percentiel en door de wijze waarop een onderscheid wordt gemaakt tussen zoet en brak/zout grondwater. Het gebruik van de 95% ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval speelt in mindere mate een rol. Het is aan het beleid om op basis van de aanbevelingen een keuze te maken welke methode gebruikt gaat worden om de drempelwaarden te bepalen.

1 Inleiding

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) stelt doelen voor de bescherming van oppervlaktewater en grondwater (EC, 2000). De beoordeling van de goede chemische toestand van grondwater wordt in de Grondwaterrichtlijn (GWR) verder uitgewerkt (EC, 2006). Voor deze beoordeling moet gebruik worden gemaakt van communautaire grondwaterkwaliteitsnormen voor nitraat en bestrijdingsmiddelen en drempelwaarden. Bijlage II van de GWR gaat specifiek in op deze drempelwaarden en bestaat uit drie delen. Deel A geeft richtlijnen voor het afleiden van de hoogte van drempelwaarden en stelt onder andere dat drempelwaarden gebaseerd moeten zijn op de achtergrondconcentratie van de stof in het grondwater. Deel B geeft een lijst van tien 'stoffen en indicatoren' die in ieder geval moeten worden beschouwd bij de stofkeuze voor drempelwaarden. Deel C geeft aan welke informatie de lidstaten in het stroomgebiedbeheerplan moeten verstrekken over de stoffen waarvoor een drempelwaarde is bepaald.

In 2008 is door het RIVM het rapport 'Advies voor drempelwaarden' uitgebracht (Verweij et al., 2008). In dit rapport is voor een beperkt aantal stoffen een advies geformuleerd voor de hoogte van drempelwaarden. Op basis van het advies zijn door het ministerie drempelwaarden vastgesteld in het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water (BKMW, 2010) en is de toestand van de grondwaterlichamen beoordeeld voor de eerste stroomgebiedbeheerplannen.

De methodiek voor het afleiden van de drempelwaarden zoals die in 2008 door Verweij et al. is toegepast bestaat uit verschillende stappen. Gegeven de tijdsdruk in de ontwikkeling van de stroomgebiedbeheerplannen is de invloed van de verschillende stappen in de methodiek voor het afleiden van de hoogte van drempelwaarden destijds slechts beperkt geanalyseerd.

1.1 Doel

Dit rapport gaat in op twee aspecten die bij het bepalen van de hoogte van drempelwaarden een rol spelen:

1. de bepaling van achtergrondconcentraties
Voor de bepaling van achtergrondconcentraties is een methodiek afgesproken waarbij de hoogste waarde wordt gekozen op basis van de zogenaamde INS/TCB-methode en de TNO/BRIDGE-methode. De bepaling van achtergrondconcentraties kan ook anders. Dit rapport beschrijft de invloed van de verschillende keuzemogelijkheden op de bepaling van de achtergrondconcentratie.
2. de afleiding van de 'attenuation en dilution'-factoren.
Bij de bepaling van de drempelwaarden mag volgens de GWR rekening worden gehouden met de toxicologische kenmerken van de stoffen, de dispersie-eigenschappen, persistentie en het vermogen tot bioaccumulatie. *Attenuation* wordt in het Nederlands veelal vertaald als afbraak, maar omvat ook retardatie, adsorptie, (co)precipitatie en dispersie. Daarom wordt in dit rapport de term 'attenuatie' gebruikt om deze processen te omschrijven en de term afbraak als het specifiek om afbraakprocessen gaat. In de 'Guidance on Status and Trend Assessment' (CIS, 2009) wordt het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren (AD-factoren) nader toegelicht. Voor de huidige drempelwaarden in het BKMW is een provisorische attenuatie- en

verduunningsfactor toegepast van 1,5. Dit rapport onderzoekt de mogelijkheden om deze AD-factor te bepalen.

In dit rapport worden geen nieuwe drempelwaarden afgeleid, maar de verschillende stappen bij het afleiden van drempelwaarden nader onderzocht teneinde een betere methodiek te ontwikkelen voor de bepaling van nieuwe en/of aanvullende drempelwaarden.

1.2 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 gaat in op de bepaling van achtergrondconcentraties waarbij eerst de huidige methodiek en de wijze waarop de andere lidstaten van de Europese Unie achtergrondconcentraties bepalen, wordt beschreven. Vervolgens wordt stapsgewijs de invloed van de verschillende keuzes binnen de bepaling van de achtergrondconcentraties beschreven en een nieuwe methode voorgesteld. Hoofdstuk 3 beschrijft de potentiële invloed van attenuatie en verdunning op de concentraties in het oppervlaktewater. Daarbij wordt eerst teruggegrepen naar de Guidance on Status and Trend Assessment voor de omschrijving van de attenuatie- en verduunningsfactoren en wordt bekeken hoe de andere lidstaten met de attenuatie- en verduunningsfactoren omgaan. Vervolgens wordt vanuit verschillende kaders bekeken hoe attenuatie en verdunning uitgewerkt zou kunnen worden, vanuit de KRW, vanuit de grondwatersanering, vanuit de wetenschap en op basis van meetgegevens. Op basis van deze informatie wordt een advies gegeven ten aanzien van het gebruik van attenuatie- en verduunningsfactoren. Hoofdstuk 4 gaat in op de implicaties voor het beleid van de voorgestelde aanpak. Hoofdstuk 5 geeft een aantal conclusies en aanbevelingen voor het beleid.

2 Achtergrondconcentratie

2.1 Inleiding

De achtergrondconcentratie wordt in artikel 1 van de Grondwater Richtlijn (GWR) gedefinieerd als: 'de concentratie van een stof of de waarde van een indicator in een grondwaterlichaam die overeenkomt met onbestaande, of zeer geringe, antropogene alteraties van de ongerepte toestand'. Deze achtergrondconcentraties zijn lastig te bepalen; ze variëren van plaats tot plaats en in de tijd. Ze zijn afhankelijk van de samenstelling van de bodem, de onderliggende sedimenten, regenwater, infiltrerend rivierwater en de invloed van marien grondwater. Daarnaast is het niet altijd duidelijk in welke mate het grondwater antropogeen beïnvloed is. De GWR geeft niet aan hoe de achtergrondconcentratie bepaald zou moeten worden. De Guidance on Groundwater Status en Trend Assessment (CIS, 2009) geeft aan dat de lidstaten vrij zijn hun eigen methode te kiezen om achtergrondconcentraties vast te stellen op basis van bestaande studies en conceptuele modellen van de grondwaterlichamen. De Guidance verwijst daarbij naar het BRIDGE-project (Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds; www.wfd-BRIDGE.net) (Pauwels et al., 2007, Edmunds et al., 2003) en het BaSeLiNe-project (<http://www.bgs.ac.uk/research/groundwater/europeanBaseline/home.html>).

2.1.1 Drempelwaarden

In Nederland wordt de procedure voor het afleiden van drempelwaarden en achtergrondconcentraties beschreven in het rapport 'Advies voor Drempelwaarden' (Verweij et al., 2008). De procedure voor de bepaling van de drempelwaarde voor natuurlijke stoffen wordt schematisch weergegeven in Tekstkader 1.

Tekstkader 1. Schematische weergave van de bepaling van de drempelwaarde voor natuurlijke stoffen.

DW = minimum(DWhumaan, DWeco)

DWhumaan = Als (drinkwaternorm > AC), dan drinkwaternorm; anders AC

DWeco:

I. Stof WEL volledig beschikbaar: Als (MTReco > AC), dan MTReco; anders AC

II. Stof NIET volledig beschikbaar: MTTeco + AC

DW: drempelwaarde, AC: achtergrondconcentratie, MTR: maximaal toelaatbaar risico, MTT: maximaal toelaatbare toevoeging.

De drempelwaarde (DW) is gebaseerd op een drempelwaarde voor humaan gebruik (DWhumaan) en voor ecosystemen (DWeco). De DWhumaan is gebaseerd op de drinkwaternorm, tenzij de achtergrondconcentratie (AC) in het grondwaterlichaam hoger is; dan wordt de achtergrondconcentratie gebruikt. Bij de bepaling van de DWeco wordt onderscheid gemaakt tussen stoffen die wel en niet volledig beschikbaar zijn. Voor stoffen die volledig beschikbaar zijn is de DWeco gebaseerd op het Maximaal Toelaatbaar Risico voor ecosystemen

(MTReco), tenzij de achtergrondconcentratie in het grondwaterlichaam hoger is; dan wordt de achtergrondconcentratie gebruikt. Voor stoffen die niet volledig beschikbaar zijn, wordt de zogenaamde added risk approach gebruikt waarbij de DWeco bepaald door de maximaal toelaatbare toevoeging voor ecosystemen (MTTeco) te verhogen met de achtergrondconcentratie. In principe wordt de added risk approach toegepast voor de metalen (Vlaardingen en Verbruggen, 2007). Om te garanderen dat zowel humaan gebruik als de ecosystemen beschermd zijn, wordt de laagste van beide waarden (DWhumaan en DWeco) als drempelwaarde gebruikt.

2.1.2 *Achtergrondconcentratie*

In de afgelopen jaren zijn verschillende methoden voorgesteld om de achtergrondconcentratie te bepalen. Binnen het kader van (Inter-)nationale Normen Stoffen (INS) voor de afleiding van milieukwaliteitsnormen (Vlaardingen en Verbruggen, 2007) wordt op advies van de Technische Commissie Bodembescherming (TCB, 1996) en Fraters et al. (2001) de mediaan van de waarnemingen gebruikt in combinatie met een maximaal toelaatbare toevoeging, de zogenaamde INS/TCB-methode.

In de INS/TCB-methode worden geen vooronderstellingen voor de selectie van de waarnemingen gemaakt; alle meetgegevens worden gebruikt, alhoewel deze mogelijk antropogeen beïnvloed zijn. Wel moeten, bij het kiezen van een locatie waar een meetpunt wordt geplaatst, locaties worden uitgesloten die mogelijk of waarschijnlijk door antropogene puntbronnen zijn beïnvloed.

Daarnaast is binnen het EU-project 'BRIDGE' (Müller et al., 2006) een generieke methode ontwikkeld voor het bepalen van achtergrondniveaus. In de BRIDGE-methode dient de dataset vooraf gecontroleerd te worden op basis van een aantal preselectieregels waarbij de data van alle monsters worden verwijderd die niet aan de regels voldoen. Voor de bepaling van de achtergrondconcentratie wordt geadviseerd de 97,7-percentiel te gebruiken bij grote datasets (> 60 meetgegevens) en de 90-percentiel voor kleine datasets (<= 60 meetgegevens) of in het geval dat antropogene beïnvloeding niet valt uit te sluiten. De BRIDGE-methode is door TNO aangepast aan de Nederlandse situatie: de TNO/BRIDGE-methodiek (Passier et al., 2006). De TNO/BRIDGE-methode is getest in het deelstroomgebied Rijn-West, waarbij een onderscheid is gemaakt tussen zoete en brakke/zoute grondwaterlichamen. In deze methode wordt de 90-percentiel gebruikt om de achtergrondconcentratie te bepalen.

In Nederland is besloten om de hoogste waarde van de INS/TCB-methode en de TNO/BRIDGE-methode als achtergrondconcentratie te gebruiken in de bepaling van de drempelwaarden. Om rekening te houden met de onzekerheid in de TNO/BRIDGE-methode wordt niet de 90-percentiel, maar de ondergrens van het 95%-betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel gebruikt. De volledige methodiek wordt beschreven in het rapport van Verweij et al. (2008).

De methode wordt per grondwaterlichaam toegepast, tenzij het aantal beschikbare meetlocaties te laag is. Als er slechts vijf of minder meetlocaties beschikbaar zijn, wordt de achtergrondconcentratie per grondwatertype bepaald. Door het ontbreken van grondwaterlichamen van vergelijkbare type lukte dit niet voor alle grondwaterlichamen.

De berekende achtergrondconcentraties bleken relatief laag uit te vallen. In ongeveer de helft van de gevallen was de achtergrondconcentratie gebaseerd op de INS methode, de mediaan van de beschikbare data (Verweij et al., 2008). Daarnaast zijn de laatste jaren de MTT- en MTR-waarden voor een aantal stoffen strenger geworden. Voor de drempelwaarden geldt dat in sommige gevallen de MTTeco hierdoor relatief klein werd ten opzichte van de achtergrondconcentratie. De drempelwaarde wordt dan grotendeels bepaald door de

hoogte van de achtergrondconcentratie en, als die gebaseerd is op de mediaan, kan dat leiden tot overschrijding van de drempelwaarden zonder dat er sprake is van antropogene beïnvloeding. De drempelwaarde en daarmee de methode om de achtergrondconcentratie vast te stellen kunnen bepalend zijn voor het behalen van de goede toestand en of er eventueel aanvullend onderzoek nodig is. Als de achtergrondconcentratie gebaseerd is op de mediaan en de MTTeco relatief laag is, zal de concentratie in het grondwater al snel in meer dan 20% van de meetlocaties boven de drempelwaarde liggen.

Tijdens de meerjarenprogrammering van de Werkgroep Grondwater (Zijp, 2010) is erop aangedrongen de methode voor bepaling van de achtergrondconcentratie te evalueren. Hiertoe is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de beschikbare methoden voor het bepalen van de achtergrondconcentratie. Daarnaast is het effect bepaald van de verschillende stappen in de huidige methode op de achtergrondconcentratie.

2.1.3 Leeswijzer

Paragraaf 2.2 geeft een overzicht van de beschikbare methoden om de achtergrondconcentratie te bepalen. In paragraaf 2.3 wordt het effect van een andere uitwerking van de huidige methode op de achtergrondconcentratie geanalyseerd. Tenslotte worden in paragraaf 2.4 de resultaten besproken, waarbij een nieuwe methode wordt voorgesteld en een beeld wordt geschetst van de achtergrondconcentraties.

2.2 Methoden om de achtergrondconcentratie te bepalen

De achtergrondconcentratie wordt in artikel 1 van de GWR gedefinieerd als: 'de concentratie van een stof of de waarde van een indicator in een grondwaterlichaam die overeenkomt met onbestaande, of zeer geringe, antropogene alteraties van de ongerepte toestand'. Het bepalen van deze achtergrondconcentratie is niet eenvoudig en de onzekerheid in de verkregen waarde kan zeer groot zijn. Een foutieve bepaling van de achtergrondconcentratie kan de aanleiding zijn voor verkeerde beslissingen (Runnels, 1998).

Het concept van achtergrondconcentraties en drempelwaarden komt uit de exploratiegeochemie waar het werd gebruikt om ertsvoorkomens te lokaliseren. Binnen de exploratiegeochemie zijn ook de eerste methoden ontwikkeld om achtergrondconcentraties te bepalen en drempelwaarden te definiëren om ertsvoorkomens te identificeren. Let wel, deze drempelwaarden dienen een totaal ander doel dan de bescherming van het grondwater. Sinclair (1974, 1991) laat zien hoe de cumulatieve kansverdeling gebruikt kan worden om een drempelwaarde te kiezen om monsters met verhoogde concentraties te scheiden van natuurlijke achtergrondconcentraties. Hierbij werd aangenomen dat de gegevens normaal of log-normaal verdeeld waren. In de meeste grondwaterlichamen zijn de concentraties van nature veelal scheef, bi- of multimodaal verdeeld. Dit komt doordat de concentraties in het grondwaterlichaam worden beïnvloed door verschillende geochemische en hydrologische processen: redoxreacties, adsorptie, verzadiging, (co)precipitatie et cetera. Edmunds et al. (2003) geven een overzicht van het effect van de belangrijkste geochemische en hydrologische processen op de cumulatieve kansverdeling. Om de natuurlijke achtergrondconcentratie te bepalen adviseren Reimann et al. (2005) om de data geografisch in beeld te brengen naast het gebruik van boxplots en cumulatieve frequentiecurven. Ze benadrukken dat het bij de afleiding van achtergrondconcentraties, gegeven de complexiteit van de geochemische en hydrologische processen in het grondwater, noodzakelijk is om bi- of multimodaliteit van de gegevens minimaal grafisch, op basis van de cumulatieve frequentieverdeling, te controleren. Panno et al. (2006) geven een goed

voorbeeld van de invloed van verschillende processen op de cumulatieve kansverdeling van nitraat in het grondwater in Illinois in de VS. De cumulatieve kansverdeling van nitraat toont verschillende buigpunten, doordat de dataset uit verschillende populaties bestaat. Deze populaties konden op basis van onder meer de landgebruikgegevens gekoppeld worden aan verschillende emissiebronnen. De laagste waarden zouden alleen beïnvloed zijn door het huidige nitraatgehalte in regenwater; de hoogste waarden zouden gedomineerd worden door de toepassing van mest in gebieden met intensieve veehouderij.

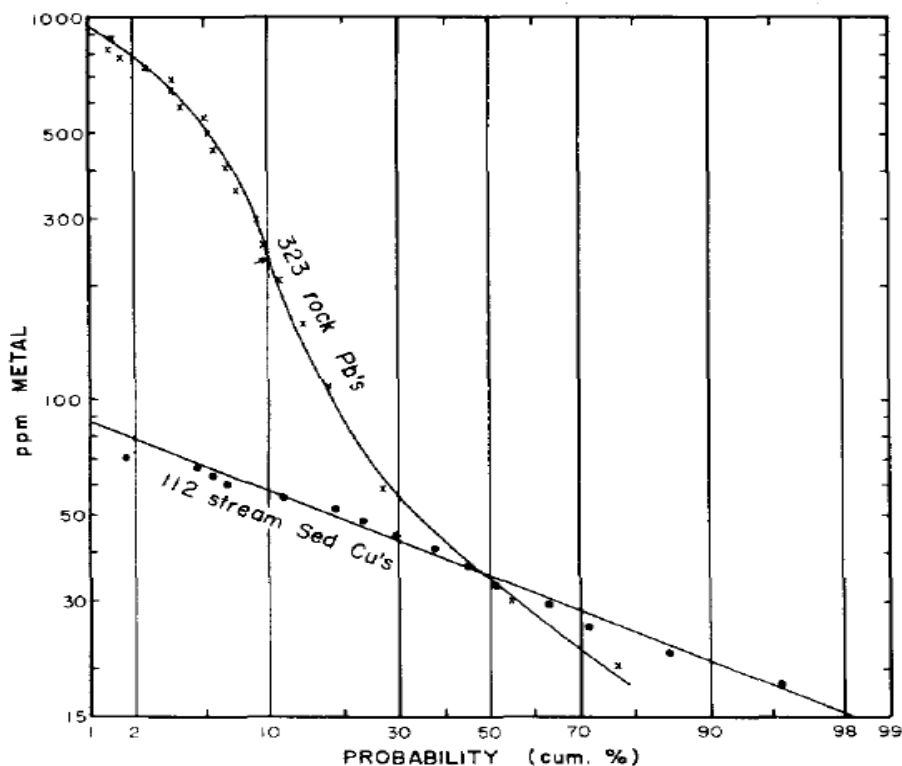
Binnen de EU zijn twee onderzoeksprojecten uitgevoerd naar het afleiden van achtergrondconcentraties: het BaSeLiNe-project en het BRIDGE-project. Het doel van het BaSeLiNe-project was om criteria te selecteren voor het definiëren van natuurlijke achtergrondconcentraties én om een gestandaardiseerde Europese beoordelingsmethodiek te ontwikkelen die toegepast kon worden bij de KRW-implementatie (Nieto et al., 2005). In het BaSeLiNe-project stellen Edmunds et al. (2003) dat voor de bepaling van de achtergrondconcentratie in het grondwater een goede kennis van de geologie en geochemie van het grondwaterlichaam van primair belang is. De statistiek kan helpen om een (natuurlijke) bovengrens te definiëren op basis van de 95-percentiel. Het gebruik van cumulatieve kansverdelingen wordt aangeraden, waarbij rekening gehouden dient te worden met mogelijke geochemische en hydrologische processen zoals redoxreacties, adsorptie, verzadiging, precipitatie, menging van zoet en zout grondwater en antropogene beïnvloeding.

In het BRIDGE-project worden verschillende methoden beschreven om de achtergrondconcentratie te bepalen (Hinsby et al., 2008, Müller et al., 2006, Hart et al., 2006, Blum et al., 2008). Daarbij wordt ervan uitgegaan dat praktisch al het bovenste grondwater in meer of mindere mate antropogeen beïnvloed is door directe emissies aan het maaiveld dan wel indirect via depositie van stoffen uit de lucht. Gegevens van het diepere grondwater zijn vaak niet representatief voor de kwaliteit van het bovenste grondwater. Het diepere grondwater kan reducerend zijn of de samenstelling van de matrix kan anders zijn. Binnen het BRIDGE-project worden daarom twee methoden voorgesteld waarbij de natuurlijke en antropogeen beïnvloede grondwatermonsters van elkaar gescheiden worden om vervolgens alleen de 'natuurlijke' grondwatermonsters te gebruiken bij het bepalen van de achtergrondconcentraties:

2.2.1 *Scheiding van de bimodale verdeling*

In deze methode wordt de waargenomen frequentieverdeling opgesplitst in twee verdelingen die de natuurlijke en mogelijk antropogeen beïnvloede data reflecteren (Reimann et al., 2005, Sinclair, 1991, Sinclair, 1974, Panno et al., 2006, Edmunds et al., 2003).

Op waarschijnlijkheidspapier wordt de cumulatieve frequentieverdeling een rechte lijn als het een normale verdeling is die niet antropogeen beïnvloed is. Bij een bi- of multimodale verdeling, die mogelijk antropogeen beïnvloed is, wordt het een gebogen curve (Figuur 2). Tegenwoordig zijn er standaard algoritmen beschikbaar om de parameters van beide verdelingen, amplitude, mediaan en variantie te bepalen door deze te fitten op een waargenomen frequentieverdeling (Kunkel et al., 2007). Gegeven de parameters van de natuurlijke, niet antropogeen beïnvloede data kan de achtergrondconcentratie bepaald worden op basis van de 90-, 95- of 97,7-percentiel.



Figuur 2. Voorbeeld van een uni- en bimodale cumulatieve kansverdeling (Sinclair, 1974).

2.2.2

Preselectiemethode

Bij deze methode worden eerst de (mogelijk) antropogeen beïnvloede meetpunten uit de dataset verwijderd. Vervolgens wordt voor de bepaling van de achtergrondconcentratie geadviseerd de 97,7-percentiel te gebruiken bij grote datasets (> 60 meetgegevens) en de 90-percentiel bij kleine datasets (<= 60 meetgegevens) of in het geval dat antropogene beïnvloeding niet valt uit te sluiten.

De preselectie van de dataset wordt uitgevoerd op basis van een aantal criteria:

1. Alle monsters waarbij de ionenbalans meer dan 10% afwijkt, moeten verwijderd worden.
2. Alle monsters waarbij het natrium en chloride gehalte groter is dan 1000 mg/l moeten verwijderd worden (brakke en zoute wateren).
3. Voor ieder meetpunt wordt de mediaan van de resterende meetgegevens gebruikt.
4. Alle monsters met een mediane nitraatconcentratie groter dan 10 mg/l worden uit de dataset verwijderd (antropogene beïnvloeding).
5. Aerobe en anaerobe grondwaterlichamen dienen gescheiden te worden c.q. de aerobe en anaerobe monsters dienen gescheiden te worden. Dit kan op basis van O_2 -gehalte < 1 mg/l, $OXC = 7[SO_4] + 5[NO_3] > 2$ mmol/l, $Fe \geq 0,2$ mg/l of $Mn > 0,05$ mg/l (anaerobe monsters).

De achterliggende gedachte voor deze preselectie binnen het BRIDGE-project is dat door antropogene beïnvloeding de concentratie van bepaalde stoffen zoals pesticiden, nitraat en zware metalen in het grondwater toeneemt. Een goede kennis van de geochemie en de hydrologie van het grondwaterlichaam is bij de toepassing van de methodiek van belang.

Er zitten verschillende nadelen aan deze preselektiemethode:

- a) Monsters die van nature een hoge concentratie hebben, worden door het gebruik van preselektieregels uit de dataset verwijderd, waardoor de achtergrondconcentratie mogelijk te laag wordt geschat. Er wordt geen rekening gehouden met natuurlijke uitschieters.
- b) De aanwezigheid of verhoogde concentratie van de preselektiestoffen, (stoffen op basis waarvan de antropogeen beïnvloede monsters verwijderd worden) wil niet altijd zeggen dat de concentratie van andere stoffen in het grondwater ook antropogeen beïnvloed is. Door het verwijderen van het gehele monster wordt de hoeveelheid beschikbare data mogelijk onnodig verkleind. Omdat door de preselectie vaak weinig data overblijven, wordt de berekende achtergrondconcentratie statistisch gezien minder betrouwbaar. Daarnaast zijn de monsters die overblijven vaak die van dieper grondwater en zoals hierboven al vermeld niet representatief voor het hele pakket.
- c) De concentratie van de preselektie stoffen wordt ook beïnvloed door de natuurlijke geochemische en hydrologische processen in het grondwater, waardoor de regels niet altijd generiek toepasbaar zijn. Een bekend voorbeeld hiervan is nitraat dat onder reducerende omstandigheden denitrificeert, waarbij eventueel aanwezige sulfiden oxideren en het sulfaatgehalte in het grondwater stijgt (Frapporti et al., 1993, Passier et al., 2006, Griffioen et al., 2008).

Bovengenoemde nadelen van de preselektiemethode zijn te ondervangen door het grondwater te dateren. Het gebruik van kunstmest leidt niet alleen tot een verhoging van het nitraatgehalte, maar beïnvloedt de samenstelling van het grondwater ten aanzien van kalium, natrium, chloride of ammonium. Wellicht kunnen op basis van deze stoffen ook preselektieregels opgesteld worden.

De preselektiemethode uit het BRIDGE-project is in een groot aantal lidstaten van de EU toegepast. De toepassing van de preselektiemethode voor Vlaanderen wordt beschreven in Coetsiers en Walraevens (2006) en Coetsiers et al. (2009). Voor de bepaling van de achtergrondconcentratie wordt daarbij de 90- en de 97,7-percentiel gebruikt. Marandi en Karro (2008) presenteren de achtergrondconcentratie voor een grondwaterlichaam in Estland waarbij ze conform BRIDGE de 90- en 97,7-percentiel hebben bepaald van een dataset waarvoor alleen de ionenbalans was gecontroleerd, zonder preselectie op de redoxtoestand, het zout of het nitraatgehalte. Wendland et al. (2008) hebben de preselektiemethode toegepast voor grondwaterlichamen in de bovenstroom van de Rijn, waarbij ze niet alleen monsters met te veel nitraat hebben verwijderd, maar ook de monsters met organische verontreinigingen zoals PAK's en bestrijdingsmiddelen. Vervolgens hebben ze de 90-percentiel gebruikt om van de resterende gegevens de achtergrondconcentratie te bepalen. Kunkel et al. (2007) hebben achtergrondconcentraties bepaald op basis van 26000 meetlocaties in heel Duitsland waarbij zij geen gebruik hebben gemaakt van de preselektiemethode, maar de parameters van de populaties hebben gefit op de waargenomen cumulatieve kansverdeling.

Griffioen et al. (2008) vergelijken drie methoden om de achtergrondconcentratie te bepalen: op basis van a) historische meetgegevens, b) monsters zonder tritium, en c) monsters met een OXC kleiner dan 2 mmol/l. De OXC is een maat voor de oxidatiecapaciteit van het grondwater. Iedere methode heeft zijn voor- en nadelen. Vergelijking van de drie methoden laat geen specifiek patroon zien. De 50- en 90-percentielen liggen soms dicht bij elkaar, maar kunnen ook een factor 2 verschillen.

Vencelides et al. (2010) beschrijven de bepaling van de achtergrondconcentratie met een Kaplan-Meijerprocedure. Deze procedure maakt het mogelijk om de empirische cumulatieve kansverdeling te bepalen wanneer er veel waarden onder de detectielimiet liggen. Deze methode is beschikbaar in het NADA (Nondetects and Data Analysis) pakket van de USGS (Lee en Helsel, 2007, Lee en Helsel, 2005b, Lee en Helsel, 2005a).

Ten slotte, de EU heeft onlangs een rapportage uitgebracht over de afleiding van de drempelwaarden binnen de verschillende lidstaten (EC, 2010). Deze rapportage gaat niet expliciet in op de afleiding van de achtergrondconcentratie; voor een beperkt aantal lidstaten wordt aangegeven of de achtergrondconcentraties zijn bepaald als de 50-, 90-, 95- of 97,7-percentiel.

2.3 Evaluatie van de huidige methode

2.3.1 De huidige methode

Zoals eerder al vermeld wordt door Nederland een combinatie van de TNO/BRIDGE- en de INS/TCB-methode gebruikt voor het bepalen van de achtergrondconcentratie. De hoogste waarde van beide methoden wordt de achtergrondconcentratie. Het voordeel van de huidige methode is dat deze zowel aansluit bij de normstellingssystematiek voor oppervlaktewater als de methode voor het vaststellen van drempelwaarden zoals die in het EU-richtsnoer chemische toestand van grondwater en drempelwaarden wordt aangegeven. In Tekstkader 2 staat een overzicht van de huidige methode.

In deze paragraaf worden de verschillende keuzes in de methode geëvalueerd en wordt gekeken welk effect een andere invulling heeft op de waarde van de achtergrondconcentratie. Er wordt achtereenvolgens ingegaan op:

- de selectie van gebruikte gegevens;
- de selectie van niet antropogeen beïnvloede data;
- de grootte van het gebied;
- de keuze van de percentiel;
- de betrouwbaarheid van de percentiel.

Voor deze evaluatie zijn gemeten concentraties in het grondwater in Nederland gebruikt voor zover die bij het RIVM beschikbaar zijn in een schaduwbestand. Als voorbeeld zijn de stoffen arseen, chloride, stikstof en fosfaat gekozen. Voor deze stoffen zijn door het RIVM achtergrondgehalten berekend en drempelwaarden geadviseerd (Verweij et al., 2008). Voor de overige stoffen waarvoor een drempelwaarde is afgeleid, werd de achtergrondconcentratie door de detectielimiet bepaald en is een nationale drempelwaarde geadviseerd.

2.3.2 De selectie van te gebruiken data

Voorafgaand aan de selectie van niet antropogeen beïnvloede data zijn voor het bepalen van de achtergrondconcentraties door Verweij et al. (2008) bepaalde meetgegevens geselecteerd uit het RIVM-schaduwbestand. Dit schaduwbestand bestaat uit de meetgegevens van het Landelijk Meetnet Grondwater en een groot gedeelte van de gegevens uit het Provinciaal Meetnet Grondwater. De meetgegevens worden geselecteerd op basis van filterlengte en filterdiepte. De filterlengte van het monster is van invloed op de tijdsperiode die het monster reflecteert. Monsters genomen uit filters met een kleine lengte reflecteren de samenstelling van het grondwater over een korte tijdsperiode, terwijl monsters genomen uit filters met een grote lengte een lange tijdsperiode reflecteren. Indertijd is op pragmatische gronden gekozen voor de selectie van filters met een lengte tussen de 1 en 5 m. Het aantal monsters dat uit de dataset werd verwijderd op basis van de filterlengte bedroeg 80 van de 15.000.

*Tekstkader 2. Huidige methode voor de bepaling van achtergrondconcentraties.***De huidige methode**

1. Selecteer alle monsters waarbij ook chloride is gemeten.
2. Verwijder alle meetpunten met attribuut 'oeverinfiltratie'.
3. Verwijder alle meetpunten met bodemtype 'havenslib'.
4. Selecteer alle filters uit PMG Zeeland: waarbij zowel grondwaterlichamen als de ligging van filters zijn aangewezen door de provincie.
5. Selecteer alle gegevens van de drinkwaterpompstations uit Noord-Brabant/Limburg voor NLGW0018 Maas_Slenk_diep.
6. Selecteer uit de resterende data de relevante filters in het ondiepe grondwater met een lengte van 1 tot en met 5 m waarbij de bovenkant filter tussen 2 en 10 m diepte beneden de gemiddelde grondwaterspiegel ligt en de gemiddelde grondwaterspiegel minimaal 1 m beneden het maaiveld ligt.
7. Geen toets op ionenbalans.
8. Halveer de meetwaarden beneden de detectielimiet (CIS, 2009).
9. Voor de specifieke BRIDGE-methode van TNO: verwijder alle monsters op basis van onderstaande criteria:
 - a. Brak/zout grondwater ($Cl > 200$ mg/l):
 - $Cl/SO_4 < 19,07$ [mmol/l, mmol/l] verwijderen;
 - $NO_3 > 10$ mg/l verwijderen.
 - b. Zoet grondwater ($Cl < 200$ mg/l):
 - bereken oxidatiecapaciteit OXC: $OXC = 7[SO_4] + 5[NO_3]$ [mmol/l, mmol/l].
 - $OXC > 2$ mmol/l verwijderen
10. Indien per waarnemingspunt per grondwaterlichaam meer filters beschikbaar zijn: neem dan het filter met de langste meetreeks (voor PMG Zeeland het ondiepste filter).
11. Bepaal voor beide methoden eerst van elk waarnemingspunt de *mediaan per meetreeks*.
12. Maak vervolgens, per grondwaterlichaam, een cumulatieve frequentieverdeling van alle medianen uit 11.
13. Bepaal voor de INS/TCB-methode, als er tenminste 2 medianen beschikbaar zijn, het 50-percentiel (=mediaan) van deze cumulatieve frequentieverdeling van alle medianen uit 11.
14. Bepaal voor de specifieke BRIDGE-methode, als er tenminste 2 medianen beschikbaar zijn, *de onderkant van het 95%-betrouwbaarheidsinterval voor het 90-percentiel*.
15. Bepaal van de mediaan (INS/TCB) en *de onderkant van het 95%-betrouwbaarheidsinterval voor het 90-percentiel* (specifieke BRIDGE-methode) welke de hoogste waarde heeft en duid die waarde aan als het achtergrondniveau.
16. Indien de mediaan (INS/TCB) en *de onderkant van het 95%-betrouwbaarheidsinterval voor het 90-percentiel* (specifieke BRIDGE-methode) een gelijke waarde hebben, wordt de methode gekozen met het grootste aantal meetwaarden (in verband met de substitutie).

Omdat zowel het diepe als ondiepe grondwater van samenstelling kan verschillen is er indertijd voor gekozen om alleen de filters te gebruiken tussen de 2 en 10 m beneden de gemiddelde grondwaterstand, met uitzondering van het grondwaterlichaam Maas Slenk Diep. Bij deze selectie werden 6500 van de 15.000 monsters uit de dataset werden verwijderd.

2.3.3 *De selectie van niet antropogeen beïnvloede data*

Bij de TNO/BRIDGE-methode worden data uit de dataset verwijderd omdat ze antropogeen beïnvloed zijn. Binnen de INS/TCB-methode worden geen data uit de dataset verwijderd. Het idee daarachter is dat het niet goed mogelijk is om vast te stellen welke stoffen in het grondwater antropogeen beïnvloed worden.

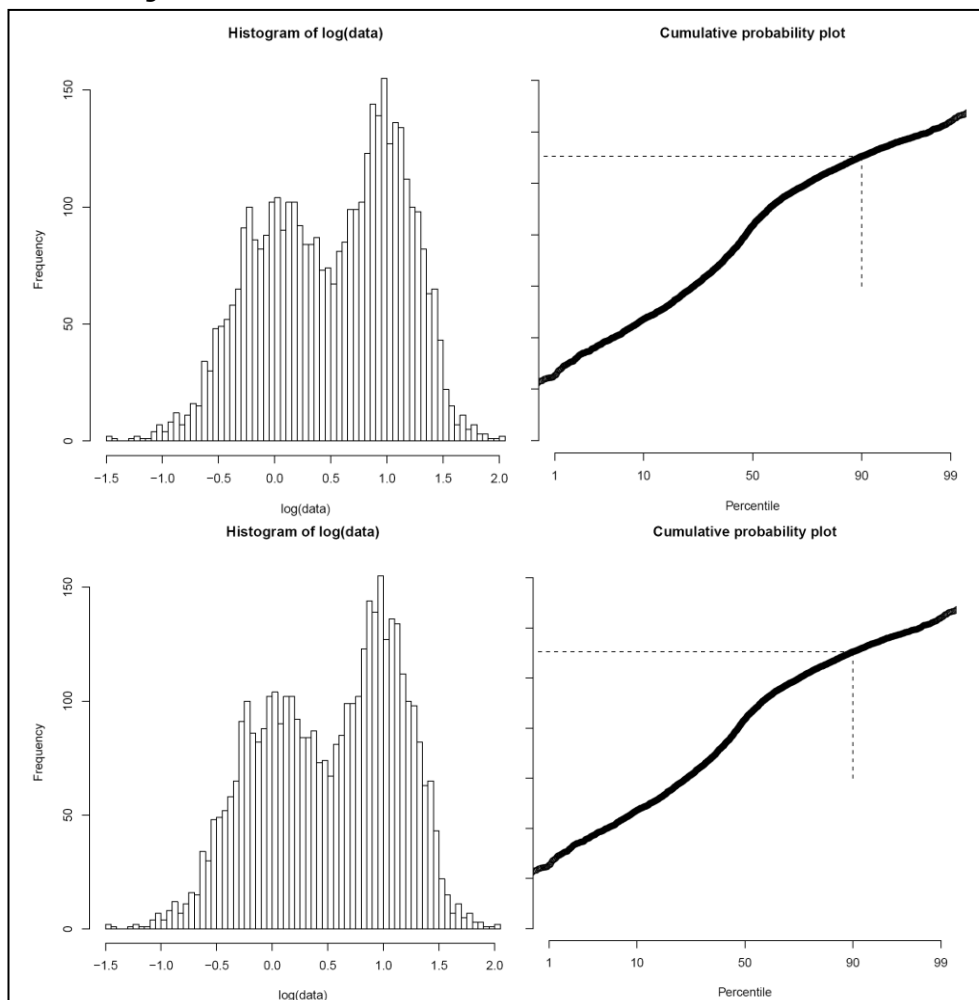
Binnen de TNO/BRIDGE-methode worden de antropogeen beïnvloede monsters geselecteerd op basis van een aantal wijzen die in het EU BRIDGE-project zijn opgesteld en door TNO voor de Nederlandse situatie zijn aangepast (Griffioen et al., 2008, Passier et al., 2006). In de methode worden alle monsters verwijderd op basis van onderstaande criteria:

- A. voor brak/zout grondwater ($Cl > 200$ mg/l):
 - $Cl/SO_4 < 19,07$ [mmol/l, mmol/l] verwijderen;
 - $NO_3 > 10$ mg/l verwijderen.
- B. voor zoet grondwater ($Cl < 200$ mg/l):
 - bereken oxidatiecapaciteit (OXC);
 - $OXC = 7[SO_4] + 5[NO_3]$ [mmol/l, mmol/l];
 - $OXC > 2$ mmol/l verwijderen.

Door deze regels worden de monsters die door de aanwezigheid van nitraat en sulfaat als antropogeen worden gekenschetst uit de dataset verwijderd. Bij de preselectie in brak/zout grondwater wordt een beperkt aantal monsters verwijderd, maar door de OXC-regel voor zoet grondwater worden 4710 van de 7787 monsters verwijderd. Het is echter de vraag of bij de preselectie op basis van de OXC-regel alle gemeten stoffen uit de dataset verwijderd moeten worden. Nitraat is een van de belangrijkste stoffen die door agrarisch gebruik potentieel uit zal spoelen naar het grondwater. Als nitraat het diepere anaerobe grondwater bereikt zal het reduceren waarbij in de bodem aanwezige sulfiden zoals pyriet worden omgezet in sulfaat. Hierbij kunnen naast ijzer en mangaan ook de in het pyriet aanwezige zware metalen zoals nikkel vrijkomen waardoor de concentratie van deze stoffen in het grondwater toeneemt. Stoffen die niet bij deze reactie vrijkomen en niet met het nitraat, de (kunst)mest, op het land worden gebracht, zouden eigenlijk niet uit de dataset verwijderd hoeven worden. Door het zoutschokeffect bij het gebruik van kunstmest kan het adsorptiecomplex in de bodem beïnvloed worden waardoor de concentratie van stoffen die van nature in de bodem voorkomen verhoogd wordt.

Als alternatief zou de verdeling gebruikt kunnen worden als preselectie. Afhankelijk van de invloed van deze processen zal de cumulatieve kansverdeling in meer of mindere mate bi-modaal verdeeld zijn. Als de cumulatieve kansverdeling niet bi-modaal verdeeld is, zouden de meetgegevens niet uit de dataset verwijderd hoeven te worden, omdat de antropogene invloed op de data dan relatief gering is (Tekstkader 3). Hieronder wordt de modaliteit van de meetgegevens en de werking van de preselectieregels geëvalueerd. Dit gebeurt op basis van de cumulatieve kansverdeling van de log-getransformeerde meetgegevens van het zoete grondwater, met een mediane chlorideconcentratie kleiner of gelijk aan 200 mg/l (Sinclair, 1974, Reimann et al., 2005). Als de stof uni-modaal verdeeld is, is de potentiële antropogene beïnvloeding relatief gering en hoeven er geen meetgegevens op basis van preselectieregels uit de dataset verwijderd te worden. Voor de analyse wordt de dataset gesplitst in zoet grond-

Tekstkader 3. Gevoeligheid van de cumulatieve kansverdeling voor antropogene beïnvloeding.



Bovenstaande figuren tonen de gevoeligheid van het histogram en de cumulatieve kansverdeling voor antropogene beïnvloeding op basis van een gegenereerde, hypothetische dataset die is opgebouwd uit twee lognormaal verdeelde populaties, een zonder en een met antropogene beïnvloeding. Zowel het histogram als de cumulatieve kansverdeling laten de bimodaliteit van de dataset zien. De onderstaande tabel toont dat de 90-percentiel stijgt van 1,7 naar 3,5 als de combinatie van zowel de natuurlijke als de antropogeen beïnvloede dataset wordt gebruikt.

Tabel. Parametrisering van de twee populaties, natuurlijk en antropogeen en de totale dataset

Parameter	Natuurlijke Populatie	Antropogene Populatie	Totale populatie
Gemiddelde	1,1	2,9	2,0
Standaard deviatie	0,4	0,9	1,1
50-percentiel	1,0	2,7	1,8
90-percentiel	1,7	4,0	3,5

Tekstbox 4. De oorsprong van zoet en brak/zout grondwater in Nederland.

De samenstelling van het grondwater in Nederland is bepaald door de samenstelling van het water op het moment dat de sedimenten werden afgezet. De meeste zandgronden in Nederland zijn fluviatiele afzettingen die initieel zoet grondwater bevatten dat een sterke gelijkenis met de toenmalige neerslag had. Mariene afzettingen bevatten initieel zout grondwater.

Vervolgens is de samenstelling van het bovenste grondwater duizenden en soms miljoenen jaren beïnvloed door regenwater dat afhankelijk van het type begroeiing in meer of mindere mate geconcentreerd is (Meinardi et al., 2003). Afhankelijk van de samenstelling van het sediment kunnen eventueel bepaalde mineralen in oplossing gaan, zoals pyriet dat oxideert en kalk en silicaat afkomstig van schelpen en diatomeeën in de recent ingepolderde Flevolpolder. In de loop van de tijd spoelen deze mineralen langzaam uit.

Het zoete grondwater onder de klei- en veengebieden bestaat overwegend uit zoet grondwater dat in de zandgebieden is gevormd en dat van daaruit verder is gestroomd. Het zal eigenschappen hebben die vergelijkbaar zijn met die van het grondwater in de zandgebieden. Het zoete grondwater in de duingebieden kan beïnvloed zijn, doordat een geringe menging met zeewater heeft plaatsgevonden, en het grondwater langs de grote rivieren dat beïnvloed kan zijn door infiltrerend rivierwater.

Het brakke en zoute grondwater langs de kust is van holocene oorsprong en hangt samen met de transgressie van de zee, toen de temperatuur wereldwijd weer begon te stijgen aan het eind van de Weichselijstijd (Post, 2004a, Post, 2004b). Ongeveer 7500 jaar geleden werden de huidige kustprovincies overstroomd door de stijging van de zeespiegel. Er ontstond een waddensysteem dat 5500 jaar geleden weer dicht begon te slibben, veen dat begon te groeien en het grondwater dat geleidelijk weer zoet werd. Tot de inpoldering drong de zee echter nog herhaaldelijk het gebied binnen. Het zoute grondwater, dat zwaarder was dan het onderliggende zoete grondwater, heeft zich door dichtheidstroming tot op grote diepte verspreid en vermengd met het dieper gelegen zoete grondwater.

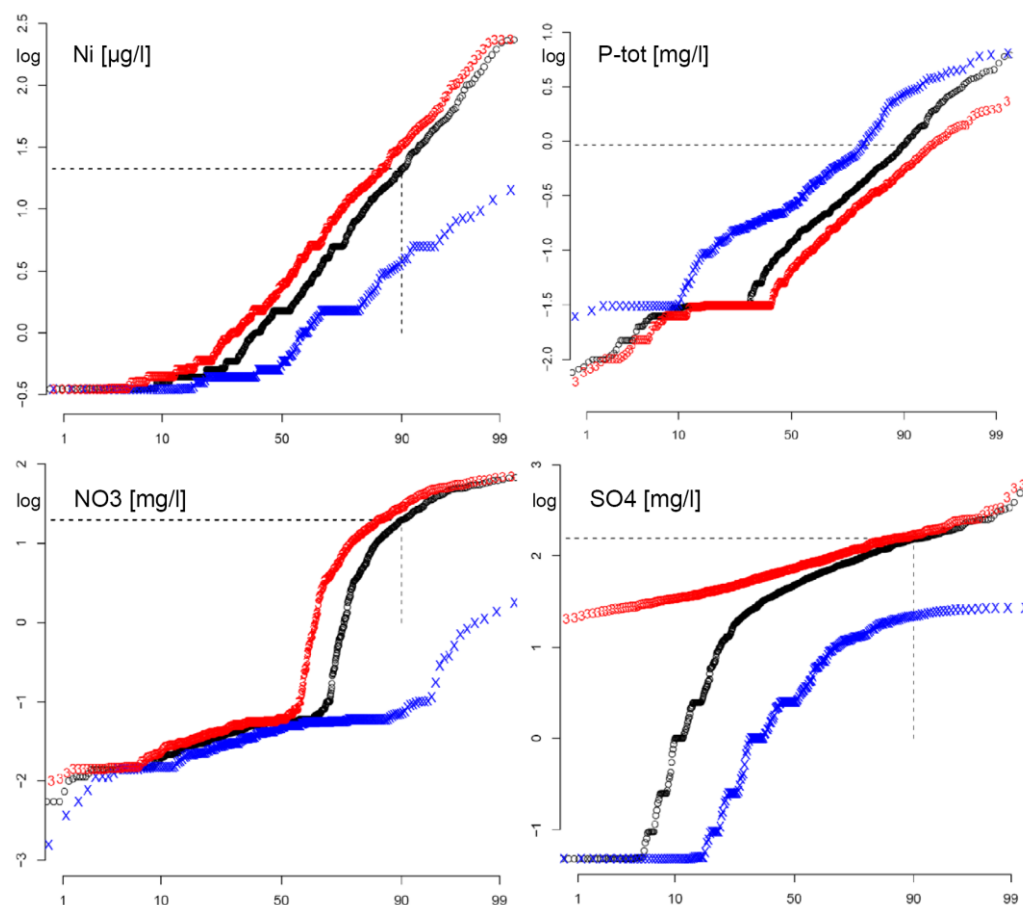
water, dat primair gerelateerd is aan de pleistocene afzettingen, en brak tot zout grondwater dat van holocene oorsprong is en samenhangt met de transgressie van de zee na het Weichsel ijstijd (zie Tekstkader 4).

De cumulatieve kansverdeling van een stof die uni-modaal verdeeld is, zal een rechte lijn laten zien; als een stof bi-modaal verdeeld is, bijvoorbeeld doordat de concentraties antropogeen beïnvloed zijn, zal een S-vormige curve ontstaan. Om de werking van de preselektieregels te evalueren is naast de cumulatieve verdeling van de hele dataset ook de verdeling van de data na preselectie op basis van de TNO/BRIDGE-methode geëvalueerd, en de data die overblijven na de preselectie op basis van de OXC-regel.

Figuur 3 toont de cumulatieve kansverdeling voor nikkel, fosfaat, nitraat en sulfaat voor de hele dataset, de data na preselectie en de data op basis van de OXC-regel. Al de lijnen verlopen grofweg lineair hetgeen betekent dat de data voor alle stoffen uni-modaal verdeeld zijn. De horizontale delen zijn het gevolg van veelvoorkomende detectielimieten. De 90-percentiel voor nikkel, weergegeven voor de hele dataset met de zwarte stippellijn, is ongeveer $10^{1.4} \approx 25 \mu\text{g/l}$, voor de TNO/BRIDGE-selectie is de 90-percentiel ongeveer $10^{0.5} \approx 3 \mu\text{g/l}$. Voor totaal fosfaat is de 90-percentiel op basis van de hele dataset ongeveer $10^{0.0} \approx 1,0 \text{ mg/l}$, terwijl de 90-percentiel voor de

TNO/BRIDGE-methode ongeveer op $e^{0.5} \approx 3$ mg/l uitkomt. Aangezien beide stoffen niet bi-modaal verdeeld zijn, is preselectie niet wenselijk, terwijl preselectie voor nikkel leidt tot een aanzienlijk lagere 90-percentiel en voor fosfaat tot een hogere 90-percentiel. Dit wil niet zeggen dat de concentratie van beide stoffen in het grondwater niet antropogeen beïnvloed is. Als de concentratie in grondwater slechts in geringe mate antropogeen beïnvloed is, hoeft dat nog geen zichtbaar effect te hebben op de natuurlijke, lognormale verdeling van de stof.

Overigens, keuze van de mediaan (50-percentiel) conform de RIVM/INS-methode leidt voor beide stoffen tot een achtergrondconcentratie die per definitie voor de helft van de gemeten concentraties in de dataset lager is terwijl de dataset zichtbaar niet antropogeen beïnvloed is.



Figuur 3. Cumulatieve kansverdeling van nikkel, fosfaat, nitraat en sulfaat voor de hele dataset (zwarte o), de data na preselectie op basis van de TNO/BRIDGE-methode (blauwe x) en de data die op basis van de OXC-preselectie-regel uit de dataset verwijderd worden (rode 3) vanwege een te hoge oxidatiecapaciteit.

De cumulatieve kansverdeling voor nitraat en sulfaat laat duidelijk zien dat deze stoffen bi-modaal verdeeld zijn. De linkerhelft van de verdeling wordt gekenmerkt door lage nitraatgehalten. In deze monsters was het grondwater nitraatloos of het nitraat is gedenitrificeerd. De rechterhelft van de curve is waarschijnlijk antropogeen beïnvloed. Op basis van deze cumulatieve kansverdeling kan geen goede generieke achtergrondconcentratie bepaald worden, omdat de linkerhelft van de verdeling te sterk beïnvloed wordt door de denitrificatie van nitraat onder anaerobe omstandigheden. Door de

TNO/BRIDGE–preselectie-regels worden de meeste antropogeen beïnvloede monsters met een hoog nitraat gehalte uit de dataset verwijderd.

Voor sulfaat wordt de linkerhelft van de cumulatieve kansverdeling bepaald door de detectielimiet van de metingen. De rechterhelft is waarschijnlijk sterk antropogeen beïnvloed. De antropogene emissie van sulfaat begon met de industriële revolutie en het gebruik van kolen in het midden van de 19de eeuw (Aardenne et al., 2001). Sindsdien zijn deze emissies toegenomen tot aan het begin van de jaren 80 in de 20ste eeuw. Momenteel dalen de emissies naar lucht van sulfaat, maar zijn nog steeds een factor 10 hoger dan de natuurlijke emissie naar lucht. Daarnaast zijn de sulfaatgehalten in het grondwater lokaal verhoogd, omdat bij de denitrificatie van nitraat de aanwezige sulfiden worden geoxideerd. De natuurlijke achtergrondconcentratie in regenwater van 0,5-2,5 mg/l (Griffioen et al., 2008, Aiuppa et al., 2003) wijst op een lage achtergrondconcentratie in grondwater. Een regenwaterconcentratie van 1 mg/l zou na evapo-transpiratie leiden tot grondwaterconcentraties van grofweg 2,5 mg/l. De mediane concentratie ligt nu tussen de 30 en 40 mg/l, de 90-percentiel is ongeveer 200 mg/l. Het lijkt er dus op dat het bovenste grondwater in Nederland sterk beïnvloed is door de antropogene emissies van sulfaat en de oxidatie van de aanwezige sulfiden. Zoals voor nitraat is het ook in dit geval moeilijk om de achtergrondconcentratie van sulfaat te bepalen op basis van de cumulatieve kansverdeling. Nader onderzoek moet uitwijzen in welke mate sulfaat in het Nederlandse grondwater antropogeen beïnvloed is.

Tabel 1. Groepering van grondwaterlichamen op basis van Type en Zoutgehalte

Code	Omschrijving	Type	Zoet / Brak&Zout
NLGW0001	Zand_Eems	Zand	zoet
NLGW0008	Zout_Eems	Zout	brak&zout
NLGW0002	Zand_Rijn-Noord	Zand	zoet
NLGW0007	Zout_Rijn-Noord	Zout	brak&zout
NLGW0009	Deklaag_Rijn-Noord	Deklaag	zoet
NLGW0015	Wadden_Rijn-Noord	Duin	zoet
NLGW0004	Zand_Rijn-Midden	Zand	zoet
NLGW0003	Zand_Rijn-Oost	Zand	zoet
NLGW0010	Deklaag_Rijn-Oost	Deklaag	zoet
NLGW0005	Zand_Rijn-West	Zand	zoet
NLGW0011	Zout_Rijn-West	Zout	brak&zout
NLGW0012	Deklaag_Rijn-West	Deklaag	zoet
NLGW0016	Duin_Rijn-West	Duin	zoet
NLGW0006	Zand_Maas	Zand	zoet
NLGW0013	Zout_Maas	Zout	brak&zout
NLGW0017	Duin_Maas	Duin	zoet
NLGW0018	Maas_Slenk_diep	nvt	zoet
NLGW0019	Krijt_Zuid-Limburg	nvt	zoet
NLGWSC0001	Zoet_gw_in_duingebieden	Duin	zoet
NLGWSC0002	Zoet_gw_in_dekzand	Zand	zoet
NLGWSC0003	Zoet_gw_inkreekgebieden	nvt	zoet
NLGWSC0004	Zout_gw_in_ondiepe_zandlagen	Zout	brak&zout
NLGWSC0005	Grondwater_in_diepe_zandlagen	nvt	brak&zout

2.3.4

De grootte van het gebied

De grootte van het gebied kan de hoogte van de achtergrondconcentratie beïnvloeden als het aantal meetlocaties daardoor toeneemt. Bij een groter

aantal meetlocaties zal in de regel de onzekerheid in de percentiel afnemen en daardoor de achtergrondconcentratie, berekend met de TNO/BRIDGE-methode, hoger uitvallen. Het is daarbij wel van belang dat de samenstelling van het grondwater niet te sterk verschilt. Het moet een homogene populatie zijn die niet bi-modaal of multi-modaal verdeeld is.

Tabel 2. Achtergrondconcentraties en het aantal gegevens (N) per grondwaterlichaam (GWL), per grondwatertype (GWT), per chloride type (Cl-type) en voor heel Nederland.

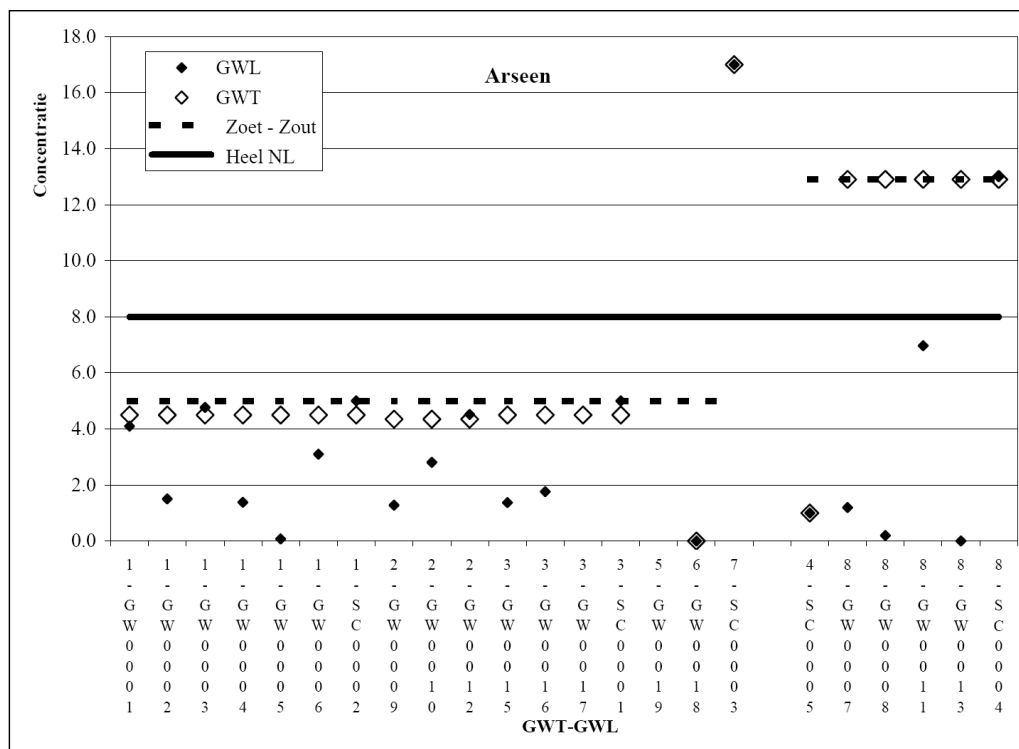
	As		Cl		N-totaal		P-totaal	
	[µg/l]	N	mg/l	N	[mgN/l]	N	[mgP/l]	N
Per Grondwaterlichaam								
NLGW0001	4,1	54	88	54	5,8	53	0,7	54
NLGW0002	1,5	32	61	32	3,6	32	0,4	32
NLGW0003	4,8	43	71	43	3,2	42	0,4	42
NLGW0004	1,4	39	1170 ¹	72	24,6	72	0,6	72
NLGW0005	0,1	5	21	6	0,3	6	0,0	6
NLGW0006	3,1	26	36	28	1,5	27	0,3	27
NLGWSC0002	5,0	3	30	3	0,3	3	0,0	3
NLGW0009	1,3	7	71	7	6,2	7	0,2	7
NLGW0010	2,8	10	107	10	9,4	10	1,1	10
NLGW0012	4,5	39	141	39	19,6	38	3,0	39
NLGW0015	1,4	4	59	4	0,2	4	0,1	4
NLGW0016	1,8	20	159	20	9,3	20	4,0	20
NLGW0017		1		1		1		1
NLGWSC0001	5,0	5	38	5	3,0	5	0,6	5
NLGWSC0005	1,0	4	490	4		0		0
NLGW0019		1		1		1		1
NLGW0018		2	13	16	0,5	16		1
NLGWSC0003	17,0	10	240	10	1,4	8	1,0	8
NLGW0007	1,2	11	5626	12	10,1	12	0,8	12
NLGW0008	0,2	4	658	4	7,2	4	0,9	4
NLGW0011	7,0	37	1112	37	30,6	37	6,0	37
NLGW0013		2		2		2		2
NLGWSC0004	13,0	38	14450	38	18,7	38	3,3	38
Per Grondwatertype								
1	4,5	202	280	238	9,5	235	0,6	236
2	4,3	56	143	56	18,0	55	3,0	56
3	4,5	30	159	30	7,1	30	3,6	30
4	1,0	4	490	4		0		0
5		1		1		1		1
6		2	13	16	0,5	16		1
7	17,0	10	240	10	1,4	8	1,0	8
8	12,9	92	12780	93	28,6	93	4,9	93
Voor Zoet en Brak/Zout Grondwater								
Zoet	5,0	301	240	351	12,5	345	1,5	332
Brak en Zout	12,9	96	12100	97	28,6	93	4,9	93
Voor alle grondwater in NL samen								
	8,0	397	1913	5	19,6	438	3,1	425

1. De berekende achtergrondconcentratie voor chloride in Zand Rijn-Midden (NLGW004) is zo hoog, omdat het grondwaterlichaam naast zoet gedeeltelijk ook zout grondwater bevat.

De begrenzing van de grondwaterlichamen ligt in principe vast, maar kan tijdens de herkaracterisatie eventueel aangepast worden. De grootte van het gebied

kan daarom niet geheel vrij gekozen worden, maar het is wel mogelijk om de achtergrondconcentratie af te leiden voor een groep van grondwaterlichamen. Door de achtergrondconcentratie voor een groep van grondwaterlichamen af te leiden kan de berekende achtergrondconcentratie toenemen, zeker voor grondwaterlichamen waarvoor relatief weinig meetlocaties beschikbaar zijn. Tabel 1 geeft de groepering van de grondwaterlichamen op basis van het grondwatertype en het chloridegehalte. De groepering op basis van het grondwatertype is afgeleid van de naamgeving van de grondwaterlichamen. Het onderscheid tussen zoet en brak/zout grondwater is gerelateerd aan de pleistocene en holocene afzettingen in Nederland. Het brakke grondwater bevindt zich op de grens tussen het zoete en zoute grondwater.

Voor de bepaling van de achtergrondconcentratie kunnen de huidige grondwaterlichamen in theorie als één groep beschouwd worden voor heel Nederland. De samenstelling van de zoete versus brak/zoute grondwaterlichamen verschilt echter zodanig dat de data bi-modaal verdeeld zijn. In het stroomgebied van de Schelde is het 'Grondwater in diepe zandlagen' (NLGSC005) als brak/zout getypeerd, omdat het mediane chloridegehalte over alle filters in het grondwaterlichaam groter is dan 300 mg per liter.



Figuur 4. Achtergrondconcentratie voor arseen per grondwaterlichaam (GWL), per grondwatertype (GWT), per chloridetype (Zoet-Zout) en voor heel Nederland berekend op basis van TNO/BRIDGE-methode. Een aantal grondwaterlichamen ontbreekt in de grafiek (zie Tabel 2), omdat er onvoldoende gegevens zijn om een achtergrondconcentratie te bepalen.

Tabel 2 geeft de achtergrondconcentraties per grondwaterlichaam, per grondwatertype, per chlorideklasse (zoet versus brak/zout) en voor heel Nederland, berekend op basis van de TNO/BRIDGE-methode. De zoete grondwaterlichamen verschillen voor alle stoffen sterk in samenstelling ten opzichte van de brak/zoute grondwaterlichamen.

Figuur 4 geeft de achtergrondconcentraties voor arseen weer per grondwaterlichaam, grondwatertype, chloridetype (zoet versus zout) en voor heel Nederland. In het algemeen neemt de achtergrondconcentratie toe als deze berekend wordt per grondwatertype en chloridetype. Gemiddeld is de berekende achtergrondconcentratie per grondwatertype 1,5 en per chloridetype driemaal zo groot als per grondwaterlichaam (Tabel 3). In een aantal gevallen omvat het grondwatertype slechts één grondwaterlichaam waardoor de achtergrondconcentratie voor beide gebieden hetzelfde is.

Tabel 3. Gemiddelde achtergrondconcentratie per grondwaterlichaam (GWL), per grondwatertype (GWT), per chloridetype (Cl-type) en voor heel Nederland berekend op basis van TNO/BRIDGE-methode en de verhouding (ratio) van deze waarden ten opzichte van de waarde grondwaterlichaam.

		As [µg/l]	Cl [mg/l]	N-tot [mgN/l]	P-tot [mgP/l]
Gemiddelde	GWL	3,3	1071	6,8	1,0
	GWT	5,5	1763	8,1	1,6
	Cl-type	9,0	6170	20,6	3,2
	NL	8,0	1913	19,6	3,1
Ratio tov GWL	GWT	1,7	1,6	1,2	1,6
	Cl-type	2,7	5,8	3,0	3,1
	NL	2,4	1,8	2,9	3,0

2.3.5 De keuze van de percentiel

Tabel 4 laat de achtergrondconcentratie zien van arseen, chloride, N-totaal en P-totaal, wanneer de 90-percentiel in de TNO/BRIDGE-methode wordt gevarieerd. Voor een aantal grondwaterlichamen zijn er onvoldoende gegevens om alle achtergrondconcentraties te berekenen. De achtergrondconcentratie is bij de 90-percentiel 3 tot 6 keer zo groot als bij de 50-percentiel, de mediaan. Bij de 95-percentiel is de achtergrondconcentratie 4 tot 9 keer zo groot als bij de 50-percentiel.

2.3.6 De betrouwbaarheid van de percentiel

Tabel 5 laat de achtergrondconcentratie zien van arseen, chloride, N-totaal en P-totaal, wanneer de onderste betrouwbaarheidsgrens in de TNO/BRIDGE-methode wordt gevarieerd. Voor een aantal grondwaterlichamen waren er te weinig gegevens om alle achtergrondconcentraties te berekenen.

De achtergrondconcentratie is bij een onderste betrouwbaarheidsgrens van 90% gemiddeld 1,1 tot 1,2 keer zo groot als bij de onderste betrouwbaarheidsgrens van 95%. Bij een onderste betrouwbaarheidsgrens van 50% is de achtergrondconcentratie 1,4 tot 1,6 keer zo groot als bij een onderste betrouwbaarheidsgrens van 95%.

Tabel 4. Achtergrondconcentratie op basis van de TNO/BRIDGE-methode, uitgaande van een onderste betrouwbaarheidsgrens van 95%, waarbij de percentiel is gevarieerd.

GWL / Perc	As [$\mu\text{g/l}$]			Cl [mg/l]		
	0,5	0,9	0,95	0,5	0,9	0,95
NLGW0001	1	4,1	9	36	88	121
NLGW0002	0,5	1,5	3	24	61	307
NLGW0003	0,5	4,8	10,2	15	71	97
NLGW0004	0,2	1,4	1,6	28	1170	1771
NLGW0005				6	21	21
NLGW0006	0,4	3,1	3,2	9	36	81
NLGW0007	0,1	1,2	1,4	900	5626	7683
NLGW0009	0,1	1,3	2	15	71	93
NLGW0010	0,1	2,8	2,9	37	107	209
NLGW0011	1	7	14,5	250	1112	1913
NLGW0012	0,1	4,5	6	55	141	171
NLGW0016	0,2	1,8	2,4	45	159	227
NLGW0018				6	13	14
NLGWSC0003	1	17	19	28	240	550
NLGWSC0004	5	13	16	6265	14450	15800
Gemiddelde	0,8	4,9	7	515	1558	1937
Ratio tov P50		6,1	8,8		3	3,8
GWL / Perc	N-totaal [mg N/l]			P-totaal [mg P/l]		
	0,5	0,9	0,95	0,5	0,9	0,95
NLGW0001	1,6	5,8	6,5	0,2	0,7	0,8
NLGW0002	0,4	3,6	5,9	0,1	0,4	0,5
NLGW0003	0,4	3,2	4,1	0,1	0,4	0,5
NLGW0004	1,8	24,6	30,4	0,1	0,6	0,7
NLGW0005	0,1	0,3	0,3	0	0	0
NLGW0006	0,4	1,5	2,9	0,1	0,3	0,3
NLGW0007	1,8	10,1	15,9	0,2	0,8	2,6
NLGW0009	0,7	6,2	6,4	0,1	0,2	0,2
NLGW0010	1	9,4	9,5	0,2	1,1	1,9
NLGW0011	7,9	30,6	33,6	1,9	6	9,2
NLGW0012	1,5	19,6	25,5	0,5	3	3,9
NLGW0016	1,6	9,3	14,3	0,3	4	5,9
NLGW0018	0,1	0,5	0,6			
NLGWSC0003	0,6	1,4	1,4	0,2	1	2
NLGWSC0004	6,8	18,7	22,1	1,1	3,3	3,7
Gemiddelde	1,8	9,6	12	0,4	1,5	2,3
Ratio t.o.v. P50		5,3	6,7		3,8	5,8

Voor de grondwaterlichamen NLGW0008, NLGW0013, NLGW0015, NLGW0017, NLGW0019, NLGWSC0001, NLGWSC0002, NLGWSC0005 zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om op basis van de TNO/BRIDGE-methode achtergrondconcentraties te bepalen.

Tabel 5. Achtergrondconcentratie op basis van de TNO/BRIDGE-methode, uitgaande van de 90-percentiel, waarbij de onderste betrouwbaarheidsgrens is gevarieerd.

GWL / OBG	As [$\mu\text{g/l}$]			Cl [mg/l]		
	50%	90%	95%	50%	90%	95%
NLGW0001	8,5	5	4,1	121	89	88
NLGW0002	3	2,5	1,5	307	114	61
NLGW0003	8	4,8	4,8	95	71	71
NLGW0004	1,6	1,4	1,4	1700	1328	1170
NLGW0005				22	21	21
NLGW0006	3,2	3,1	3,1	81	36	36
NLGW0007	1,4	1,2	1,2	7683	7121	5626
NLGW0009	2,5	2	1,3	113	93	71
NLGW0010	2,9	2,8	2,8	209	107	107
NLGW0011	14,5	7,4	7	1913	1208	1112
NLGW0012	6	4,6	4,5	171	143	141
NLGW0016	2,4	2,3	1,8	227	179	159
NLGW0018				18	13	13
NLGWSC0003	19	17	17	550	240	240
NLGWSC0004	16	13	13	15800	15000	14450
Gemiddeld	6,8	5,2	4,9	1934	1718	1558
Ratio tov 95%	1,4	1,1		1,2	1,1	
GWL / OBG	N-totaal [mg N/l]			P-totaal [mg P/l]		
	50%	90%	95%	50%	90%	95%
NLGW0001	5,9	5,8	5,8	0,8	0,8	0,7
NLGW0002	5,9	3,7	3,6	0,5	0,4	0,4
NLGW0003	4,1	3,2	3,2	0,5	0,4	0,4
NLGW0004	29,2	25,5	24,6	0,7	0,6	0,6
NLGW0005	0,6	0,3	0,3	0	0	0
NLGW0006	2,9	1,6	1,5	0,3	0,3	0,3
NLGW0007	15,9	15,5	10,1	2,6	2,2	0,8
NLGW0009	6,6	6,4	6,2	0,3	0,2	0,2
NLGW0010	9,5	9,4	9,4	1,9	1,1	1,1
NLGW0011	33,6	31	30,6	9,2	6,1	6
NLGW0012	25,5	19,8	19,6	3,9	3,5	3
NLGW0016	14,3	10,9	9,3	5,9	4,4	4
NLGW0018	0,6	0,5	0,5			
NLGWSC0003	1,6	1,4	1,4	3,9	2	1
NLGWSC0004	22,1	20,6	18,7	3,7	3,5	3,3
Gemiddeld	11,9	10,4	9,6	2,4	1,8	1,5
Ratio t.o.v. 95%	1,2	1,1		1,6	1,2	

Voor de grondwaterlichamen NLGW0008, NLGW0013, NLGW0015, NLGW0017, NLGW0019, NLGWSC0001, NLGWSC0002, NLGWSC0005 zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om op basis van de TNO/BRIDGE-methode achtergrondconcentraties te bepalen.

2.4 Aanbevelingen

Omdat de achtergrondconcentratie in de huidige methode zeer bepalend is voor de hoogte van de drempelwaarde, is het belangrijk deze zo realistisch mogelijk vast te stellen. Op basis van de evaluatie in paragraaf 2.3 worden in deze paragraaf aanbevelingen gedaan voor het aanpassen van de huidige methode.

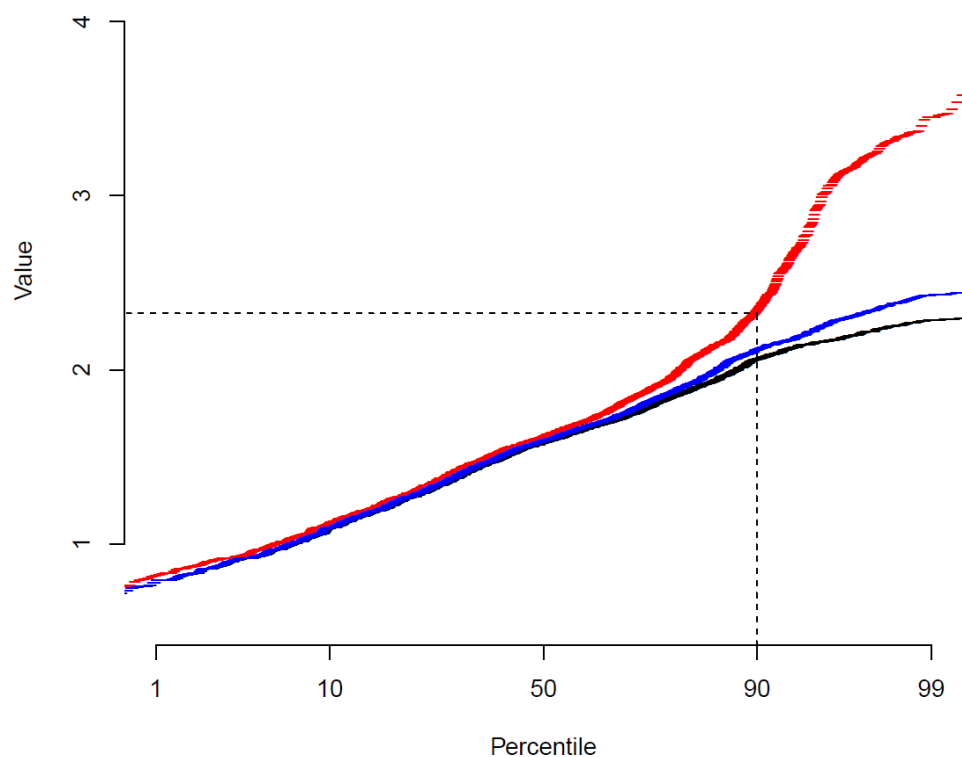
Het wordt aanbevolen om alle beschikbare gegevens te gebruiken en de modaliteit van de cumulatieve kansverdeling te controleren voor het bepalen van de achtergrondconcentratie. Als de data uni-modaal verdeeld zijn, is preselectie niet noodzakelijk, omdat de data niet aantoonbaar antropogeen beïnvloed zijn. Preselectie leidt dan veelal tot lagere maar soms ook tot hogere achtergrondconcentraties. Indien de gegevens multi-modaal verdeeld zijn, dient de oorzaak van de multi-modaliteit duidelijk te zijn alvorens de cumulatieve kansverdeling gebruikt kan worden om een achtergrondconcentratie te bepalen. De gegevens kunnen bi- of multi-modaal verdeeld zijn, doordat de samenstelling van het grondwater sterk verschillend is (bijvoorbeeld zoet en zout grondwater of oxiderend en reducerend), maar ook doordat een gedeelte van de concentraties in het grondwater antropogeen beïnvloed is. In dat geval dient een preselectieregel gebruikt worden om gegevens te scheiden en de antropogeen beïnvloede meetgegevens uit de dataset te verwijderen.

De bepaling van de achtergrondconcentratie is het gevoeligst voor keuze van de percentielwaarde. De achtergrondconcentratie pakt grofweg een factor 3 tot 6 keer zo hoog uit als de 90-percentiel wordt gebruikt in plaats van de mediaan (50-percentiel). De 95-percentiel scheelt een factor 4 tot 9 met de mediaan. De gevoeligheid voor de ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval is, als er vijf of meer gegevens beschikbaar zijn, niet zo groot. De 90%-ondergrens scheelt niet noemenswaardig met de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval, de 50%-ondergrens een factor 1,2 tot 1,6.

Daarnaast is de keuze van het gebied sterk van invloed op de hoogte van de achtergrondconcentratie. Door de grondwaterlichamen te groeperen per grondwatertype neemt de achtergrondconcentratie grofweg een factor 1,5 toe; door te groeperen op basis van het chloridegehalte zelfs een factor 3. Aangezien de samenstelling van het zoete en brak/zoute grondwater in de grondwaterlichamen in Nederland niet sterk verschillend is, wordt het aanbevolen om de achtergrondconcentratie te berekenen per groep zoete en brak/zoute grondwaterlichamen. De meetgegevens in de grondwaterlichamen kunnen daarbij verdeeld worden op basis van:

- het mediane chloride gehalte van het filter:
 - chloride gehalte \leq 200 mg/l is zoet, anders brak/zout.; of
 - chloride gehalte \leq 300 mg/l. is zoet, anders brak/zout.

De grens van 200 mg/l wordt veelal aangehouden als de grens tussen zoet en brak water. De cumulatieve kansverdeling van chloride is dan echter geen rechte lijn, bij een waarde van 300 mg/l wel (Figuur 5).
- de verdeling van de huidige grondwaterlichamen in zoet en brak/zout. De cumulatieve kansverdeling van chloride voor zoet grondwater is dan echter sterk bi-modaal verdeeld, omdat het grondwaterlichaam Zand-Rijn Midden een beperkt aantal brak/zoute filters omvat waardoor het statistisch gezien niet mogelijk is om een correcte achtergrondconcentratie te bepalen (Figuur 5).



Figuur 5. Cumulatieve kansverdeling van de loggetransformeerde mediane chlorideconcentratie voor zoet water gedefinieerd op basis van de mediane chlorideconcentratie in het filter kleiner of gelijk aan 200 mg/l (zwart), 300 mg/l (blauw) en op basis van de verdeling van de huidige grondwaterlichamen in zoet en brak/zout (rood).

Samenvattend wordt voor de bepaling van de achtergrondconcentratie aanbevolen om:

1. Alle goede, beschikbare meetgegevens te gebruiken:
 - waarbij chloride is gemeten;
 - zonder het attribuut 'oeverinfiltratie' of bodemtype 'havenslib';
 - met een filterlengte van 1 tot en met 5 m;
 - waarbij de bovenkant van het filter 2 m beneden de gemiddelde grondwaterspiegel ligt,
 - waarbij de gemiddelde grondwaterspiegel minimaal 1 m beneden het maaiveld ligt en
 - niet op de diepte van het filter en het meest bemeten filter te selecteren. De dataset reflecteert dan ook de concentraties op grotere diepte (25 m) en het aantal filters dat in de berekening van de achtergrondconcentratie wordt meegenomen is dan ongeveer twee keer zo groot.

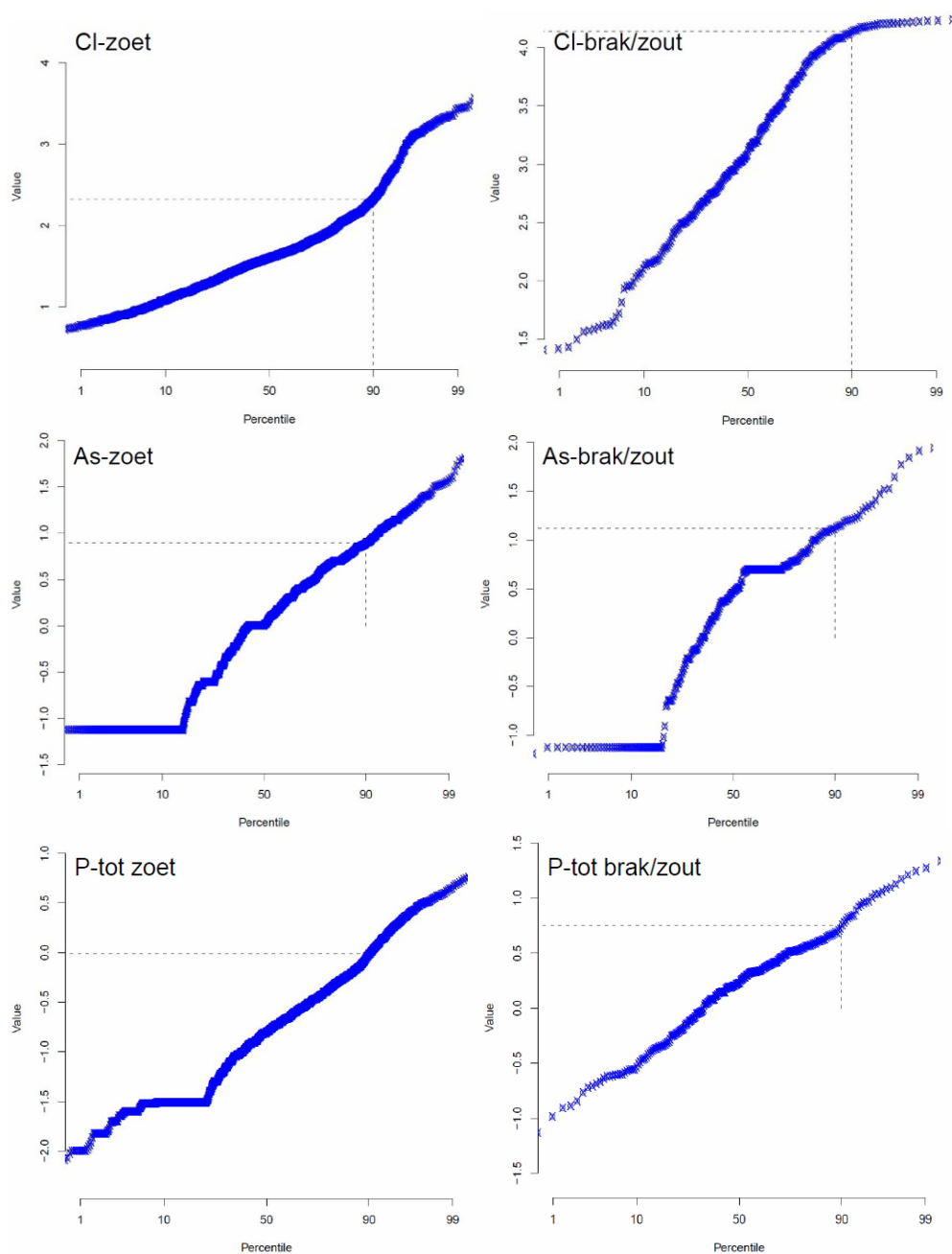
Deze selectie wordt gebruikt om de mediane waarde per putfilter te bepalen.

2. De achtergrondconcentratie te berekenen per groep zoete en brak/zoute grondwaterlichamen. Het is aan het beleid om een keuze te maken uit de verschillende opties om zoet en brak/zout grondwater te onderscheiden.
3. De modaliteit van de gegevens te controleren op basis van de cumulatieve kansverdeling van de loggetransformeerde mediane concentraties. Als de gegevens niet uni-modaal verdeeld zijn, dient de dataset gesplitst te worden in twee (of meerdere) uni-modale verdelingen. Afhankelijk van de stof kan een preselectieregel gedefinieerd worden om gegevens te scheiden en de antropogeen beïnvloede meetgegevens uit de dataset te verwijderen.
4. De achtergrondconcentratie te bepalen op basis van de niet antropogeen beïnvloede data. Voorheen werd hiertoe de hoogste waarde gekozen van de mediaan en de ondergrens van het 95%-betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel (Verweij et al., 2008). Een andere manier om de achtergrondconcentratie te bepalen is ook mogelijk. In andere lidstaten van de EU wordt veelal de 90- of 95-percentiel gebruikt om de achtergrondconcentratie te bepalen, waarbij eventueel rekening gehouden kan worden met de onzekerheid in de percentiel.

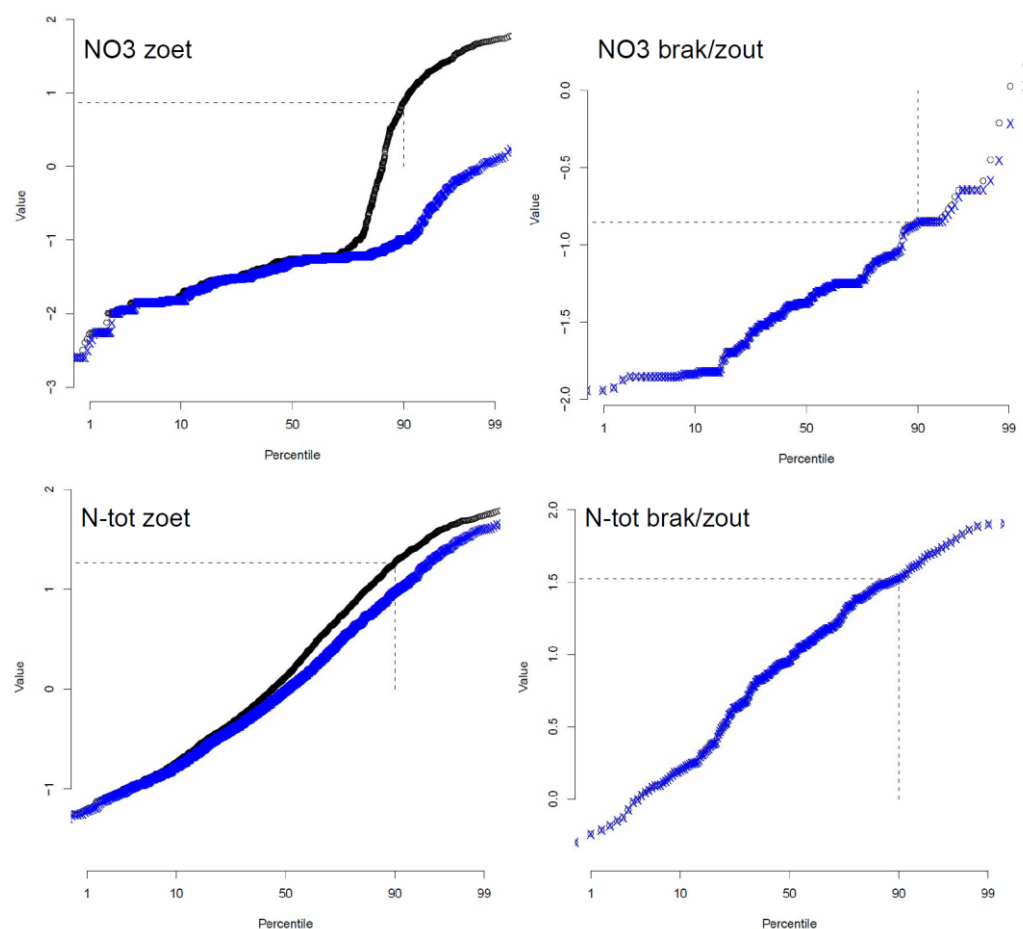
2.5 Uitwerking verschillende opties

Onderstaande paragrafen laten voor arseen, chloride, N-totaal en P-totaal zien hoe de verschillende opties leiden tot verschillende achtergrondconcentraties. De resulterende achtergrondconcentraties worden uiteindelijk vergeleken met de waardenconcentraties die door Verweij et al. (2008) zijn gerapporteerd.

Figuur 6 toont de cumulatieve kansverdelingen voor chloride, arseen en P-totaal, waarbij de verdeling van zoet versus brak /zout grondwater is gebaseerd op het type grondwaterlichaam. De cumulatieve kansverdelingen voor chloride voor het brak/zoute grondwater laten duidelijk zien dat er sprake is van een overgang van brak naar zout grondwater. De curve toont een buigpunt bij de 90-percentiel waarbij de chlorideconcentratie het niveau in zeewater heeft bereikt. Voor zoet grondwater toont de curve ook een knik boven de 90-percentiel. Zoals eerder beschreven komt dit doordat het grondwaterlichaam Zand-Rijn Midden een beperkt aantal brak/zoute filters omvat. De verdelingen voor arseen en P-totaal in Figuur 6 vertonen geen duidelijke bi-modaliteit.



Figuur 6. Cumulatieve kansverdeling van de loggetransformeerde mediane chloride-, arseen- en P-totaal-concentraties voor zoet en brak/zout grondwater gescheiden op basis van het type grondwaterlichaam.



Figuur 7. Cumulatieve kansverdeling van de loggetransformeerde mediane nitraat- en N-totaal-concentraties voor de totale set met gegevens (zwart) en met verwijdering van de nitraatconcentraties groter dan 10 mg/l (blauw).

Figuur 7 laat zien dat de cumulatieve kansverdeling voor nitraat multi-modaal verdeeld is. Dit komt enerzijds doordat nitraat onder reducerende omstandigheden denitrificeert, anderzijds omdat de nitraatconcentraties door het gebruik van (kunst)mest antropogeen beïnvloed zijn. Voor de bepaling van de achtergrondconcentratie van N-totaal, dat de som is van nitraat en ammonium in het grondwater, moeten de antropogeen beïnvloede nitraatgegevens uit de selectie verwijderd worden. Veelal worden dan de gegevens verwijderd met een nitraatconcentratie groter dan 10 mg/l = 2,258 mgN/l (zie paragraaf 2.2). De lichte buiging in cumulatieve kansverdeling van N-totaal voor zoet water zoals die in de zwarte lijn in Figuur 7 zichtbaar is, wordt door de preselectie, weergegeven in de blauwe lijn, redelijk gecorrigeerd.

Tabel 6 toont de achtergrondconcentraties voor chloride, arseen, totaal stikstof en totaal fosfaat voor alle drie de methoden om een onderscheid te maken tussen zoet en brak/zout grondwater. Naast de achtergrondconcentratie op basis van de mediaan en de 95%-ondergrens van de betrouwbaarheid van de 90-percentiel geeft de tabel ook de achtergrondconcentraties op basis van de 90-percentiel, de 95%-ondergrens van de betrouwbaarheid van de 95-percentiel en de 95-percentiel. In andere lidstaten van de EU wordt veelal de 90-percentiel en de 95-percentiel gebruikt om de achtergrondconcentratie te bepalen.

Daarnaast geeft de tabel ook de range aan achtergrondconcentraties die door Verweij et al. (2008) zijn gerapporteerd en de mediaan van deze range.

Figuur 8 verduidelijkt de ligging van de verschillende percentielwaarden en de daaruit voortvloeiende achtergrondconcentratie aan de hand van de gegevens voor arseen in zoet grondwater. De mediaan of 50-percentiel geeft de laagste achtergrondconcentratie, de 95-percentiel de hoogste.

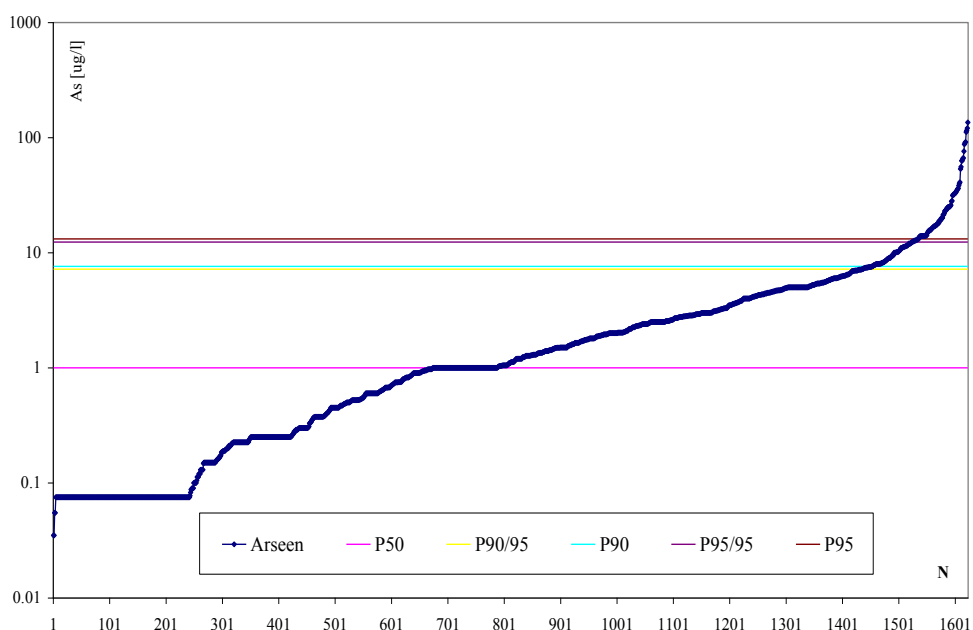
Tabel 6. Achtergrondconcentraties berekend volgens de oude (Oud) en nieuwe methode op basis van zoet en brak/zout grondwater. Het onderscheid tussen zoet en brak/zout grondwater kan daarbij gebaseerd worden op een chloridegehalte van 200 of 300 mg/l van het meetfilter (Cl200, Cl300) of de samenstelling van de huidige grondwaterlichamen (GWL). Voor de oude methode wordt de range van achtergrondconcentraties en de 50-percentiel (P50) van deze range weergegeven. Voor de nieuwe methode wordt de 50-percentiel ofwel de mediaan, de 95%-ondergrens betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel (P90/95), de 90-percentiel (P90), de 95%-ondergrens betrouwbaarheidsinterval van de 95-percentiel (P95/95) en de 95-percentiel (P95) weergegeven.

Methode	Stof Type	Cl	As		N-tot		P-tot	
		[mg/l] Zoet	[µg/l] Zoet	[µg/l] Zout	[mgN/l] Zoet	[mgN/l] Zout	[mgP/l] Zoet	[mgP/l] Zout
Oud	Range	11-1328	0,1-17	1,2-14	0,4-25	10-30	0,03-4	0,8-6
Oud	mediaan	82	2,5	13	5,8	30,6	0,62	5,49
CL 200	P50	36	1,0	1,3	0,8	8,7	0,15	0,71
Cl 200	P90/95	101	7,2	9,5	5,5	30,8	0,80	3,77
Cl 200	P90	109	7,6	11,0	5,8	33,2	0,91	4,19
Cl 200	P95/95	134	12,4	14,5	9,2	40,5	1,72	5,49
Cl 200	P95	136	13,2	18,7	10,2	43,4	1,90	6,66
CL 300	P50	37	1,0	1,3	0,8	9,2	0,16	0,80
CL 300	P90/95	117	7,2	10,0	5,8	32,5	0,87	4,05
CL 300	P90	122	7,6	12,0	6,3	34,3	0,98	4,24
CL 300	P95/95	151	12,4	15,6	10,3	41,3	1,86	6,00
CL 300	P95	160	13,2	18,7	11,3	45,9	2,04	6,94
GWL	P50	39	1,0	2,6	0,9	8,7	0,16	1,60
GWL	P90/95	180	7,1	11,0	8,0	30,6	0,80	4,48
GWL	P90	198	7,5	12,6	9,0	31,6	0,91	4,88
GWL	P95/95	515	12,2	16,0	13,7	39,6	1,69	6,94
GWL	P95	670	13,0	17,4	16,7	45,9	1,90	9,16

Het maakt daarbij niet uit welke methode wordt gebruikt om een onderscheid te maken tussen zoet en brak/zout grondwater. Splitsing van de data op basis van een chloridegehalte groter 200 mg/l geeft de laagste achtergrondconcentraties. Welke van de andere twee methoden hoger of lager uitpakt, hangt van de stof, maar ook of het zoet dan wel brak/zout grondwater is. Het verschil tussen de 90-percentiel met of zonder de 95%-onderste-betrouwbaarheidsgrens is relatief gering door het grote aantal gegevens in de dataset. Dat geldt ook voor de 95-percentiel.

Afhankelijk van de percentielwaarde vallen de achtergrondconcentraties in de voorgestelde methode meestal hoger uit in vergelijking met de oude methode. De achtergrondconcentratie voor chloride voor Zand Rijn-Midden pakt in de voorgestelde methode echter aanmerkelijk lager uit, omdat het relatieve

aandeel aan brak/zoute grondwaterfilters veel kleiner is. Hetzelfde geldt voor de achtergrondconcentratie voor P-totaal in zoet grondwater in de duingebieden. De achtergrondconcentratie wordt volgens de nieuwe methode bepaald door alle zoet-grondwatergegevens in Nederland in plaats van de gegevens uit de duingebieden. De concentratie van P-totaal is in de duingebieden namelijk relatief hoog door kunstmatige infiltratie met oppervlaktewater danwel de beïnvloeding door marien grondwater (Stuyfzand, 1993).



Figuur 8. Verloop van de concentratieverdeling van arseen in zoet grondwater en de ligging van de verschillende percentielwaarden en de daarbij horende achtergrondconcentraties.

Hoewel de cumulatieve kansverdeling van arseen en fosfaat geen bi-modaliteit laat zien, is het de vraag of de (achtergrond)concentratie van deze en andere (potentiële) drempelwaardestoffen afhangt van de mate waarin het grondwater oxiderend of reducerend is (Eh). Voorts zou de modaliteit van de verdeling eventueel ook bij de toestandsbeoordeling gebruikt kunnen worden om mogelijke antropogene beïnvloeding te achterhalen. Aanvullend onderzoek zou een antwoord kunnen geven op deze vragen.

Vanuit het beleid zal een keuze gemaakt moeten worden uit de verschillende opties om de achtergrondconcentraties te berekenen; het gaat daarbij met name om de manier waarop een onderscheid wordt gemaakt tussen zoet en brak/zout grondwater, de percentiel en de betrouwbaarheid van die percentiel.

Gegeven de wijze waarop de drempelwaarde in de KRW/GWR gebruikt wordt, zal de keuze voor de 50-percentiel voor alle drempelwaardestoffen tot een hoog percentage overschrijdingen leiden waarvoor aanvullend onderzoek conform het protocol toetsen beoordelen (Zijp et al., 2008) waarschijnlijk noodzakelijk zal zijn. Keuze voor de 90- of 95-percentiel waarbij eventueel rekening wordt gehouden met de betrouwbaarheid van de percentiel, sluit aan bij de methode die binnen de EU is voorgesteld in de Guidance on Status and Trend Assessment

(CIS, 2009). Daarmee wordt echter wel afgeweken van eerdere adviezen van de TCB (1996)) en Fraters et al. (2001) om de 50-percentiel van de meetgegevens te gebruiken. Dit is mogelijk, omdat:

- achtergrondconcentraties specifiek worden toegepast in de bepaling van drempelwaarden die op hun beurt gebruikt worden in de toestandsbeoordeling van de grondwaterlichamen conform de KRW en GWR;
- achtergrondconcentraties worden bepaald voor enerzijds zoet en anderzijds brak/zout grondwater;
- de antropogene beïnvloeding van de gegevens wordt gecontroleerd aan de hand van de modaliteit van de cumulatieve kansverdeling van de dataset. Op basis van de modaliteit moeten de gegevens die potentieel antropogeen beïnvloed zijn vooraf uit de set met meetgegevens worden verwijderd.

3 Attenuatie- en verdunningsfactoren

3.1 Inleiding

3.1.1 Grondwaterrichtlijn en de Guidances

De Grondwaterrichtlijn (Bijlage A, lid 2) geeft aan dat *'bij de bepaling van de drempelwaarden moet tevens rekening worden gehouden met de oorsprong van de verontreinigende stoffen, het mogelijk natuurlijk voorkomen ervan, hun toxicologische kenmerken, dispersie-eigenschappen, persistentie en vermogen tot bioaccumulatie'*. Dit is in paragraaf 2.1.1. van de Guidance on Status and Trend Assessment overgenomen: *'TVs derivation should take into account the origins of the pollutants, their possible natural occurrence, their toxicology and dispersion tendency, their persistence and bioaccumulation potential'*. Paragraaf 4.3.3 van deze Guidance (Tekstkader 5) beschrijft hoe deze aspecten uitgewerkt kunnen worden op basis van 'attenuation and dilution factors'. Attenuation wordt in het Nederlands veelal vertaald als afbraak, maar dat is niet geheel correct. Attenuation betekent letterlijk 'vermindering' in het Engels en omvat naast afbraak ook processen zoals adsorptie, precipitatie en dispersie. Daarom wordt in dit rapport de term 'attenuatie' gebruikt om deze groep van processen te beschrijven en de term afbraak als het specifiek om afbraak gaat

Tekstkader 5. Toelichting op het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren in paragraaf 4.3.3 van de Guidance on Status and Trend Assessment (CIS, 2009).

Because the concentration of a parameter varies between the aquifer and the river, a dilution factor (DF) or an attenuation factor (AF) may be applied to derive an appropriate criteria value. The calculation of attenuation and dilution factors will depend on the level of knowledge of groundwater-surface water interaction, the conceptual model and the position of monitoring points in the groundwater system relative to the receptor (see Annex 1 for general principles of applying DF and AF factors). **Each Member State will be free to set the value(s) of a dilution factor (DF) and an attenuation factor (AF) for each groundwater body according to its own approach and knowledge.** The BRIDGE project proposals for calculating DF and AF might also be used (Müller et al., 2006)

The relevant criteria value is hence equal to:

$$CV = EQS * AF / DF.$$

Dilution and attenuation should not be included when monitoring takes place in the receptor.

In this case:

$$DF = AF = 1. \text{ Therefore } CV = EQS_{\text{surface water}}.$$

Note: The use of AF and DF requires that there is a good understanding of the groundwater system and its relationship to surface water. Where this understanding is lacking then use of AF and/or DF may not be possible. In this case a precautionary approach may be taken in the first instance; i.e. $CV = EQS$.

De Guidance geeft in paragraaf 4.3.3 aan dat de bepaling van deze factoren afhangt van de kennis over de interactie tussen grondwater en oppervlaktewater, het conceptueel model en de ligging van de meetpunten in het grondwaterlichaam ten opzichte van de receptor. Belangrijk daarbij is dat

ieder land vrij is om de waarde van deze factoren voor ieder grondwaterlichaam vast te stellen op basis van zijn eigen kennis en methode. Hierbij wordt wel opgemerkt dat voor het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren een goede kennis van het grondwatersysteem en de interactie met het oppervlaktewater en de andere receptoren nodig is. Als deze kennis niet aanwezig is, kan het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren niet mogelijk zijn en zou in eerste instantie een voorzichtige benadering gekozen kunnen worden door geen attenuatie en verdunning te veronderstellen. De Guidance geeft expliciet aan dat er geen rekening gehouden mag worden met verdunning en attenuatie als de monitoring in de receptor, de drinkwaterput, het aquatisch of terrestrisch ecosysteem plaatsvindt.

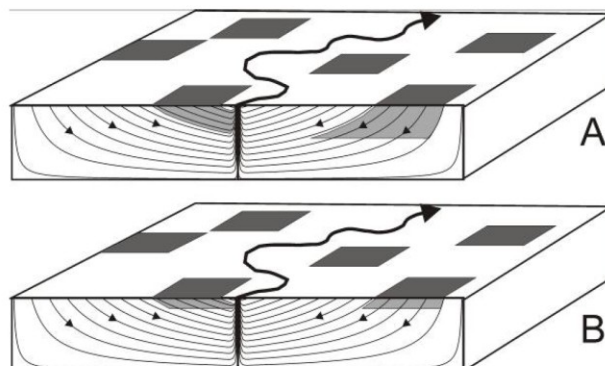
Het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren wordt nader toegelicht in Bijlage 1 van de Guidance on Status and Trend Assessment. Deze bijlage geeft aan dat bij de bepaling van attenuatie- en verdunningsfactoren rekening gehouden moet worden met de ligging van de meetpunten, in zowel horizontale als verticale richting, ten opzichte van de receptor. Met name de verticale afstand is daarbij belangrijk, aangezien het grondwater in het algemeen ouder wordt met de diepte en jong en oud grondwater zich mengen als ze in het oppervlaktewater terechtkomen. Om een adequaat beschermingsniveau te bereiken moeten de attenuatie- en verdunningsfactoren afgestemd worden op de natuurlijke menging van jong en oud grondwater bij de receptor.

Figuur 9 verduidelijkt het verschil tussen verdunning en attenuatie. Onder verdunning verstaat de Guidance:

- de omvang van een verontreinigd gebied dat bijdraagt aan een oppervlaktewaterlichaam ten opzichte van de totale omvang van het gebied;
- de verblijftijd van grondwater dat een oppervlaktewaterlichaam voedt, dat wordt bepaald door een 3D 'flow field';
- de hoeveelheid grondwater dat het oppervlaktewaterlichaam voedt ten opzichte van andere bronnen van water zoals oppervlakkige afspoeling en bijdragen van bovenstroomse gebieden.

Onder attenuatie worden alle processen verstaan die ertoe leiden dat het transport van stoffen wordt vertraagd ten opzichte van het transport van grondwater. Voorbeelden van processen zijn sorptie en transformatie van stoffen. Zoals in de GWR wordt aangegeven, vallen hieronder ook factoren zoals de neiging tot dispersie van een stof en hun persistentie en vermogen tot bioaccumulatie.

Uiteindelijk geeft de Guidance geen eenduidige definitie van de attenuatie- en verdunningsfactor. De Guidance beschrijft ook niet hoe bij de bepaling van de attenuatie- en verdunningsfactor rekening gehouden zou moeten worden met de mogelijk verhoogde concentraties van de stof in het ontvangende oppervlaktewater.



Figuur 9. Schematische weergave van de verschillende factoren die verdunning en attenuatie bepalen. A betreft alleen verdunning, B betreft verdunning en attenuatie (CIS, 2009).

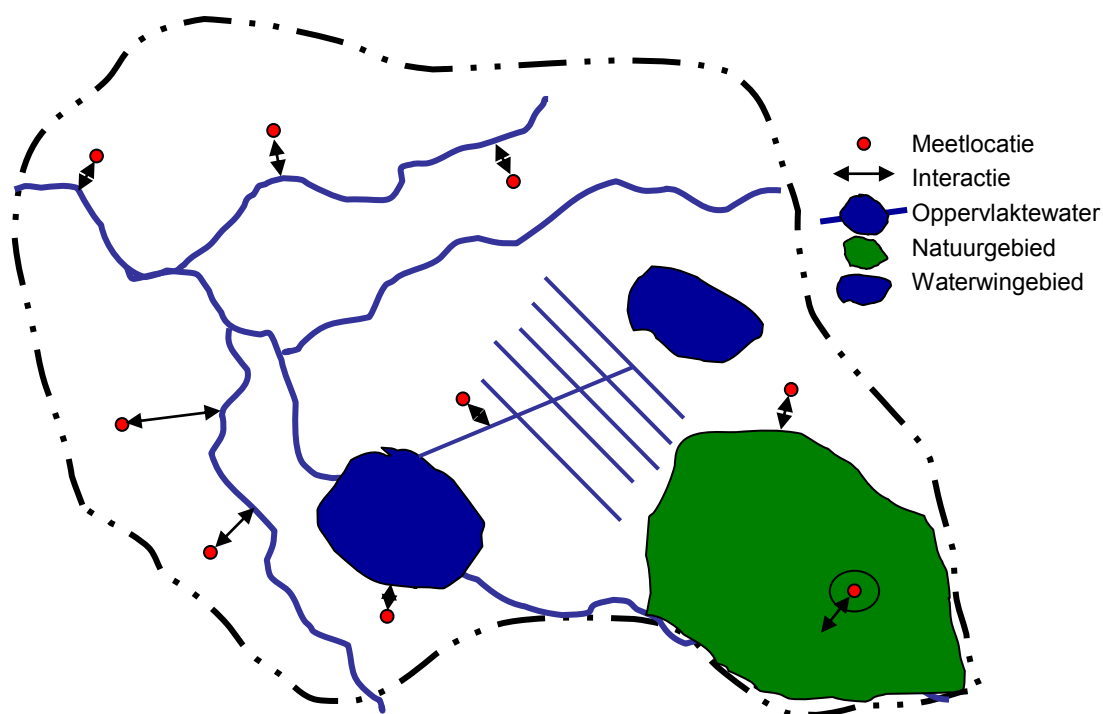
3.1.2 Interpretatie

Uit de aanwijzingen in de Guidance dat meetpunten niet samen mogen vallen met de receptor maar ook niet te ver weg mogen liggen, lijkt het in principe om een locatiespecifieke beoordeling van de toestand te gaan, waarbij één monitoringspunt en één receptor in beschouwing worden genomen. Anderzijds kan er per stof en per grondwaterlichaam slechts één drempelwaarde afgeleid worden, hetgeen impliciet betekent dat er per stof per grondwaterlichaam slechts één verdunningsfactor en één attenuatiefactor gebruikt kan worden. Nederland heeft 23 grondwaterlichamen, 700 oppervlaktewater-lichamen, 162 Natura-2000-gebieden, 287 Top-lijst-gebieden en bijna 200 drinkwaterbeschermingsgebieden. Gemiddeld zijn er per grondwaterlichaam 40 receptoren. In principe zou voor iedere receptor de attenuatie- en verdunningsfactor ten opzichte van het meest nabij gelegen monitoringspunt bepaald kunnen worden (Figuur 10). Hoewel de Guidance niet expliciet aangeeft hoe daaruit de attenuatie- en verdunningsfactor bepaald moeten worden, geeft de Guidance wel aan dat de drempelwaarden bedoeld zijn om de receptoren te beschermen. Dit betekent dat, om alle receptoren in het grondwaterlichaam voldoende te beschermen, per grondwaterlichaam de worstcase-situatie gebruikt zou moeten worden om de attenuatie- en verdunningsfactoren te bepalen. Als de meetlocatie in een receptor ligt, zoals het meetpunt in het natuurgebied in Figuur 10, dan zou de attenuatie en verdunningfactor voor het grondwaterlichaam op 1 gesteld moeten worden.

In de bepaling van de drempelwaarden mogen voor alle drempelwaardestoffen attenuatie- en verdunningsfactoren worden gebruikt. Voor nitraat en bestrijdingsmiddelen mogen geen attenuatie- en verdunningsfactoren worden toegepast als het grondwater wordt getoetst op basis van de communautaire normen. Als voor deze stoffen meer stringente drempelwaarden worden gesteld, kunnen ook voor deze stoffen attenuatie- en verdunningsfactoren worden gebruikt in de bepaling van de drempelwaarden.

3.1.3 Toepassing van attenuatie- en verdunningsfactoren

In 2008 heeft het RIVM een advies opgesteld ten aanzien van de hoogte van de drempelwaarden op basis van de natuurlijke achtergrondconcentraties en de toxicologische eigenschappen van de stof (Verweij et al., 2008). Dit rapport onderzoekt de mogelijkheden om deze AD-factor te bepalen. Voor de huidige drempelwaarden zoals die zijn vastgesteld in het BKMW is door het beleid een provisorische attenuatie- en verdunningsfactor toegepast van 1,5.



Figuur 10. Schematische weergave van meetlocaties en receptoren in een grondwaterlichaam.

De EU-rapportage over de vaststelling van drempelwaarden in de lidstaten gaat niet expliciet in op het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren (EC, 2010). In deze rapportage staat aangegeven dat de effecten van attenuatie en verdunning onbekend zijn en daarom niet zijn meegenomen. Daarnaast wordt alleen voor het Verenigd Koninkrijk vermeld dat de invloed van attenuatie en verdunning bij vaststelling van de drempelwaarden is meegenomen, maar niet hoe. Marandi en Karro (2008), Wendland et al. (2008) en Coetsiers et al. (2009) passen geen attenuatie- en verdunningsfactoren toe in de bepaling van drempelwaarden voor respectievelijk Estland, bovenstroom van de Rijn en Vlaanderen. Hinsby et al. (2008) geven aan dat er geen rekening gehouden kan worden met attenuatie en verdunning, tenzij dit met goed, locatiespecifiek onderzoek is aangetoond. Voor het Odense stroomgebied komen de auteurs op basis van verschillende locatiespecifieke studies op een attenuatie- en verdunningsfactor van 2.0 voor nitraat. Voor fosfaat kon voor hetzelfde gebied geen attenuatie- en verdunningsfactor bepaald worden vanwege de complexiteit van de geochemische en hydrologische processen en de kwantificatie van de verschillende emissiebronnen.

3.1.4 Leeswijzer

In dit hoofdstuk wordt een advies gegeven voor het gebruik van attenuatie- en verdunningsfactoren in Nederland. Paragraaf 3.2 schetst een overzicht van de verschillende methoden om attenuatie- en verdunningsfactoren te bepalen. In paragraaf 3.3 volgt een discussie over de hoogte van de te gebruiken attenuatie- en verdunningsfactoren gegeven de uitgangspunten in de Guidance on Status and Trend Assessment en de mogelijkheden om de attenuatie en verdunning te bepalen.

3.2 Methoden om attenuatie en verdunning te bepalen

In de wetenschappelijke literatuur zijn weinig methoden te vinden om de attenuatie en verdunning van grondwater te bepalen zoals dat in de KRW wordt omschreven. Vanuit het onderzoek naar grondwatervervuiling is er echter wel veel bekend over de afbraak van stoffen in het grondwater. Daarnaast heeft veel onderzoek zich gericht op de afbraak van nitraat uit de landbouw. Naast een groot scala aan uit- en afspoelingsmodellen heeft het onderzoek zich met name gericht op de afbraak van nitraat in de hyporheic zone. De hyporheic zone is de overgangszone tussen het grondwater en het oppervlaktewater die, afhankelijk van de locatie, gekenmerkt wordt door een sterke geochemische gradiënt en hoge microbiële activiteit.

Deze paragraaf start met een algemene omschrijving van het probleem, waarna eerst de verschillende methoden uit de literatuur worden beschreven die voor de implementatie van attenuatie en verdunning in de KRW zijn voorgesteld. Hierna worden achtereenvolgens de relevante aspecten ten aanzien van attenuatie en verdunning beschreven uit de grondwatersanering, de hyporheic zone, het gebruik van simulatiemodellen en meetgegevens om de attenuatie en verdunning te bepalen.

3.2.1 *Wat bepaalt de attenuatie en verdunning?*

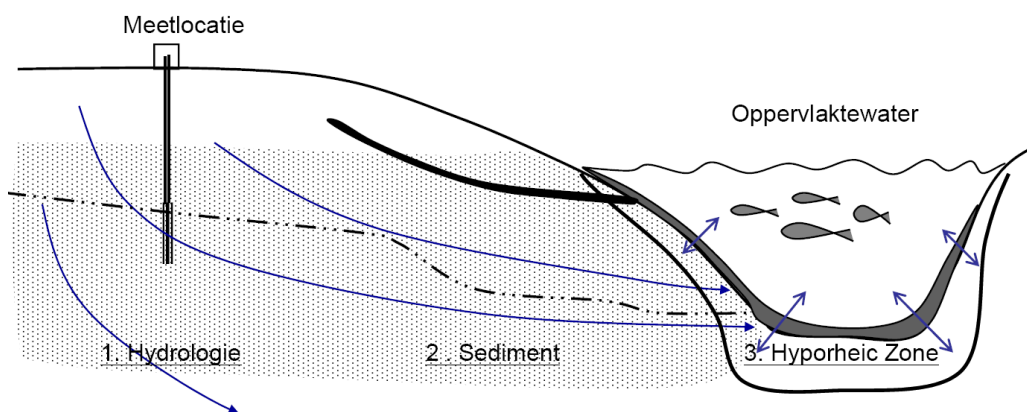
Voor de bepaling van de attenuatie- en verdunningsfactor zoals die toegepast kan worden in de vaststelling van de drempelwaarden, zou uitgegaan moeten worden van de worstcase-situatie in het grondwaterlichaam. Naast de stoffeigenschappen wordt de attenuatie en verdunning op een bepaalde locatie conceptueel bepaald door drie factoren (Holman et al., 2010; Figuur 11):

1. Hydrologie: de hydrologie bepaalt de verblijftijd van het grondwater in het sediment en het contact tussen de matrix en het grondwater. Als de stroming preferent plaatsvindt via spleten en scheuren, is het contact met de matrix kleiner dan wanneer de stroming hoofdzakelijk intergranulair is (Rozemeijer en Velde, 2008). De verblijftijd van het grondwater in het sediment bepaalt de tijd dat de stof zich aan de matrix kan binden. De verblijftijd hangt af van de samenstelling van de matrix, de hydraulische gradiënt en de lengte van de stroombaan naar de receptor.
2. Sediment: de samenstelling van het sediment bepaalt het vermogen van de matrix om de stof te binden door adsorptie of precipitatie. Dit vermogen is sterk afhankelijk van de lokale omstandigheden, pH, Eh, CEC, organisch-koolstofgehalte enzovoorts in de matrix.
3. Hyporheic zone: de samenstelling van de hyporheic zone, de overgangszone tussen grondwater en oppervlaktewater. In deze zone kan de geochemische en microbiële samenstelling sterk variëren. Sommige stoffen kunnen specifiek in deze zone worden afgebroken, adsorberen of precipiteren.
- 4.

De stoffeigenschappen bepalen welke processen bijdragen aan attenuatie van de stof. Tabel 7 geeft een overzicht van de dominante attenuatiemechanismen voor de verschillende groepen van stoffen (EA, 2004). Ten aanzien van deze processen en onder welke omstandigheden ze plaatsvinden, is relatief veel bekend vanuit de grondwatersanering.

De variërende hydrologische omstandigheden maken de beoordeling van attenuatie en verdunning complex. Het conceptueel model van Rozemeijer en Broers (2007) laat zien hoe de bijdrage van het grondwater aan het oppervlaktewater in de tijd kan variëren (Figuur 12). In droge perioden daalt het

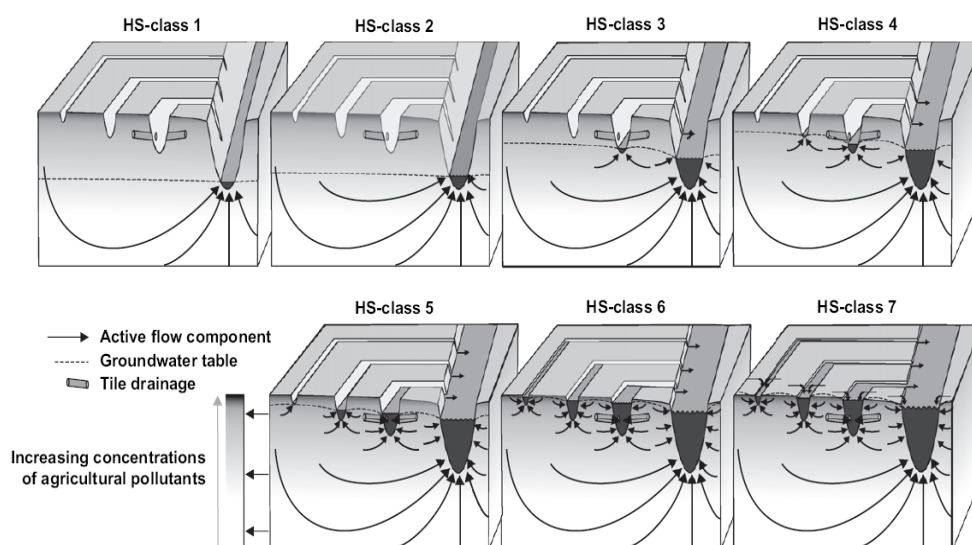
grondwaterniveau en is de verblijftijd relatief lang. In periodes met veel regenval stijgt het grondwaterniveau en worden de stroombanen en de verblijftijd korter. Omdat de concentraties van verontreinigende stoffen in de ondiepe bodem veelal hoger zijn, neemt de concentratie in de bijdrage van het grondwater aan het oppervlaktewater toe als het grondwaterniveau stijgt. De attenuatie van stoffen is daardoor sterk tijdsafhankelijk. Hiermee dient rekening gehouden te worden bij de bepaling van attenuatie- en verdunningsfactoren.



Figuur 11. Schematische weergave van natuurlijke attenuatie en verdunning op een locatie.

Tabel 7. Overzicht van de dominante attenuatiemechanismen voor de relevante stofgroepen. X = primair belang, x = secundair belang, ? = onduidelijk. Dispersie en diffusie zijn van toepassing op alle stoffen en derhalve niet meegenomen (EA, 2004).

Stofgroep	Methylering	Precipitatie kationuitw.	Sorptie en binding	Vervluchtiging	Aerobe degradatie	Anaerobe degradatie	Reduc. dehalogenisatie	Vergisting	Co-metabolisme	Oxydatie/reductie
Oplosmiddel \geq 3 Cl (TRI, PER)			x	x	?	x	X		x	x
Oplosmiddel $<$ 3 Cl (DCM, DCE)			x	x	X	x	x	x	x	
Aardoliekwolwaterstof.(BTEX)			x	x	X	x		x	x	
Brandstof toev. (MTBE, TAME, ETBE)				x	X				x	
Kat. zware met. (Hg, Cd, Ni)	x	x	X							
An. zware met. (CrO ₄ , AsO ₃)			X							
Anionen (PO ₄ , BO ₃)		X	X							
Ammonia/iium (NH ₃ , NH ₄ ⁺)		X	x		x					
Cyanide (CN)			x		x					x
Nitraat (NO ₃)						x		x		X
PAK's (Naftaleen)			X		x	x			?	
Creosoten (Fenolen)				x	X	X		x	x	
Pesticiden (stof afh.)			x		x	x	?		?	



Figuur 12. Conceptueel model van de grondwater - oppervlaktewater interactie dat de bijdrage van het grondwater aan het oppervlaktewater reflecteert gedurende verschillende hydrologische omstandigheden van basisafvoer HS-class 1 tot snelle afvoer HS-class 7 (Rozemeijer en Broers, 2007).

In de poldergebieden in Nederland is de variatie in het grondwaterpeil minder dan op de hoge gronden. De samenstelling van het grondwater wordt in de poldergebieden beïnvloed door het oppervlaktewater dat in droge periodes wordt ingelaten om het peil te handhaven. Het ingelaten water trekt de bodem in en mengt zich met het daar aanwezige grondwater.

3.2.2

KRW Methodes

Voor de uitwerking van de attenuatie en verdunning worden in de literatuur verschillende methodes beschreven.

Müller et al. (2006) geven in het BRIDGE-project een summiere toelichting op de vaststelling van de verdunningsfactor. Voor het gebruik van een verdunningsfactor is een goed conceptueel inzicht in het grondwater - oppervlaktewater systeem van essentieel belang met locatiespecifieke kennis van grondwater- en oppervlaktewaterafvoer inclusief seizoenseffecten. De verdunningsfactor kan bepaald worden als de fractie van de oppervlaktewaterafvoer die afkomstig is van het grondwater. Er bestaan verschillende technieken om de basisafvoer van het grondwater te bepalen, zoals ouderdomsbepaling, tracer studies, afvoeranalyse of op basis van hydrologische modellen. Het ontvangende oppervlaktewater kan deels afkomstig zijn van grondwater dat bovenstrooms in het oppervlaktewater is gestroomd. Müller et al. (2006) geven niet aan hoe daar bij de bepaling van de verdunningsfactor rekening mee kan worden gehouden. De concentratie van de stof in de receptor moet nu en in de toekomst door verdunning afnemen. Als verdunning in de toekomst niet aannemelijk gemaakt kan worden, zou in de vaststelling van de drempelwaarden geen verdunningsfactor gebruikt moeten worden. In het BRIDGE-project wordt aanbevolen om de analyse van de verdunningsfactor op het niveau van het grondwaterlichaam uit te voeren, rekening houdend met seizoensfluctuaties.

De bepaling van de attenuatiefactor is de laatste en meest complexe stap in de vaststelling van de drempelwaarde zoals die in het BRIDGE-project is voorgesteld. Deze stap vereist de meeste informatie ten aanzien van de

verontreinigende stof en de lokale milieuomstandigheden. Vaak zal deze informatie beschikbaar komen bij het aanvullend onderzoek dat na overschrijding van de drempelwaarde noodzakelijk is.

Vergelijkbaar met de verdunning moet voor toepassing van een attenuatiefactor aangetoond worden dat de attenuatie nu en in de toekomst zo groot is dat de receptor afdoende wordt beschermd. Als de receptor al maximaal wordt blootgesteld aan de grondverontreiniging, zou de attenuatiefactor berekend kunnen worden op basis van de waargenomen concentraties in de receptor en het grondwater gecorrigeerd voor de mate van verdunning. Müller et al. (2006) geven daarbij niet aan hoe ruimtelijke en temporele variaties in de concentratie van de verontreinigende stof in het grondwater en de receptor in de bepaling van de attenuatiefactor meegenomen moeten worden. Als de receptor nog niet maximaal wordt blootgesteld aan de verontreinigende stof, kan de maximale blootstelling volgens Müller et al. (2006) berekend worden met een geschikt transportmodel zoals de Domenicovergelijking. Los van alle invoergegevens moeten voor de toepassing van dit soort modellen voldoende meetgegevens aanwezig zijn om de snelheid van de attenuatieprocessen te bepalen. De attenuatiefactor kan vervolgens bepaald worden op basis van de gesimuleerde in plaats van de gemeten concentratie in de receptor.

Dahl et al. (2007) beschrijven een typologie die eventueel gebruikt zou kunnen worden voor de verdunning en attenuatie van stoffen op het grensvlak van grondwater en oppervlaktewater. Ze geven een overzicht van bestaande typologieën voor grondwater-oppervlaktewater-interactie op basis waarvan ze een nieuwe, geïntegreerde, hiërarchische, procesgeoriënteerde typologie voorstellen. Deze GSI-typologie (groundwater-surface water interaction) beschrijft de grondwater-oppervlaktewater-interactie op het niveau van stroomgebieden, riviertakken en locatiespecifieke karakteristieken die de relevante componenten uit de geomorfologie, geologie en hydrologie combineert. Volgens Dahl et al. (2007) zou de typologie gebruikt kunnen worden om grondwaterlichamen, oever- en riviertypen te combineren. Op basis daarvan zouden functionele groepen gedefinieerd kunnen worden om de monitoring, risico en toestandsbeoordeling te ondersteunen.

Smith en Lerner (2007) presenteren een raamwerk voor de beoordeling van de attenuatiecapaciteit van aquifers en sedimenten voor lokale bodem- en grondwaterverontreinigingen. De attenuatie van organische stoffen wordt ingeschat op basis van het organische-stofgehalte van het sediment en de partiticoëfficiënt voor organische stof. Voor kationen, waaronder een groot aantal metalen zoals nikkel, koper, cadmium, zink, strontium en lood, wordt de vertraging bepaald door de CEC (cation exchange capacity) van het sediment en de verdelingscoëfficiënt. Het raamwerk is gevalideerd aan de hand van dertig zogenoemde BTEX-grondwaterverontreinigingen (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen) in de Verenigde Staten. Op basis van deze methode wordt de potentiële attenuatie (vertragingcapaciteit) voor Engeland en Wales gepresenteerd uitgaande van de geochemische kenmerken van de ondergrond.

3.2.3 *Grondwatersanering*

Vanuit het onderzoek aan de lokale bodem en grondwatervervuiling zijn een groot aantal natuurlijke processen bekend waardoor de concentraties van een stof in het grondwater lager worden, zoals dispersie, sorptie, precipitatie, oxidatie, reductie en afbraak (Sinke en Hecho, 1999, EA, 2000); http://toxics.usgs.gov/highlights/nat_attenuation.html; www.soilpedia.nl). In

sommige gevallen is de natuurlijke afbraak van de stof in het grondwater zo groot dat alleen controlemetingen noodzakelijk zijn en geen andere saneringsmaatregelen. Soms kan de natuurlijke afbraak gestimuleerd worden door het injecteren van extra voedingsstoffen.

In Nederland mogen natuurlijke afbraakprocessen onder strikte voorwaarden gebruikt worden in de bodem- en grondwatersanering. Om de toepassing van natuurlijke afbraak te evalueren is in Nederland het beslissingsondersteunend systeem voor natuurlijk afbraak (BOS-NA) ontworpen (Sinke et al., 2001). De toepassing van natuurlijke afbraak wordt beoordeeld op basis van drie bewijslijnen:

1. aantoonbare afname van de verontreiniging en ontstaan van afbraakproducten in het veld;
2. geochemische en biochemische indicatoren die duiden op het optreden van natuurlijke afbraakprocessen;
3. aantonen van microbiële activiteit.

Het aantonen van afbraak van de verontreiniging in het veld is echter niet altijd mogelijk, omdat bijvoorbeeld de detectielimiet van de afbraakproducten te laag is. In dat geval dient men conform de tweede bewijslijn aan te tonen dat natuurlijke afbraak van de stof onder de heersende condities in principe mogelijk is. Hiertoe dient een brede veldanalyse (een zogeheten grondwaterkarakterisatie) uitgevoerd te worden waarbij onder meer pH, Eh, EC, TOC, DOC, nitraat, ijzer en sulfaat gemeten moeten worden. Eventueel kan gebruik gemaakt worden van isotopenanalyses om afbraak van verontreinigingen aan te tonen. De derde bewijslijn is gericht op aantonen van microbiële activiteit, hetgeen aanvullend bewijs voor natuurlijke afbraak kan vormen. Voor meer informatie ten aanzien van de beoordeling van natuurlijke afbraak in grondwatersaneringslocaties zie : <http://www.soilpedia.nl/>.

3.2.4 *Hyporheic Zone*

De hyporheic zone is de overgangszone tussen grondwater en oppervlaktewater. Deze zone wordt gekenmerkt door een potentieel sterke geochemische gradiënt en een hoge microbiële activiteit. De zone staat met name in de belangstelling door de afbraak van nitraat, maar is ook in staat zware metalen te binden in de vorm van sulfiden (The Hyporheic Handbook: EA, 2009).

Zo geven Rivett et al. (2008) een review van de verschillende elementen die een rol spelen bij de denitrificatie van nitraat. Denitrificerende bacteriën komen praktisch overal voor. Bepalend voor de afbraak van nitraat is het zuurstofgehalte en de beschikbaarheid van een elektrondonor zoals organisch materiaal. Andere factoren zoals de nitraatconcentratie, nutriënt-beschikbaarheid, pH, temperatuur en de aanwezigheid van toxische stoffen lijken minder belangrijk te zijn. Meer onderzoek is nodig naar de optimale chemische maar ook hydrologische condities voor de afbraak van nitraat in het veld en naar de invloed van bestrijdingsmiddelen op de denitrificerende bacteriën.

Smith et al. (2009) presenteren een classificatieschema voor de afbraak van nitraat in de hyporheic zone. Uit een multivariaat regressiemodel op basis van een grote hoeveelheid geo-informatie en meetgegevens van nitraat in grondwater en oppervlaktewater komen zij tot de conclusie dat de natuurlijke afbraak van nitraat in de hyporheic zone bepaald wordt door de fractie organisch koolstof in het sediment, en de dikte en de permeabiliteit van het sediment. Uit

het regressiemodel blijkt dat de afbraak van nitraat lijkt toe te nemen met het organisch-koolstofgehalte en de permeabiliteit van het sediment, en af te nemen met de dikte van het sediment: een dunne laag sediment met een hoge permeabiliteit en een hoog koolstofgehalte leidt tot de hoogste afbraak van nitraat in de hyporheic zone. Op basis van dit regressiemodel presenteren Smith et al. een kaart met de verdeling van de invloed van de hyporheic zone op de afbraak van nitraat in Engeland en Wales.

Gandy en Jarvis (EA, 2006) geven een review van de kennis en processen in de hyporheic zone ten aanzien van (zware) metalen in mijnwater. In Engeland en Wales vormt mijnwater vervuild met metalen een van de belangrijkste emissies naar oppervlaktewater. Gandy en Jarvis concluderen dat zware metalen in de hyporheic zone worden vastgelegd, maar dat het nog onduidelijk is hoe de processen in de hyporheic zone werken en in welke mate ze ruimtelijk en temporeel variëren. De hyporheic zone is een mengzone waar oppervlaktewater (met een hoge pH en zuurstofgehalte) en grondwater (met een lage pH en zuurstofgehalte) elkaar treffen. Het hogere zuurstofgehalte stimuleert aerobe micro-organismen, waardoor de oxidatiesnelheid van ijzer en mangaan toeneemt. Gelijktijdig met deze ijzer- en mangaanoxides co-precipiteren /adsorberen andere metalen zoals zink, arseen en koper. Anderzijds kan respiratie en afbraak van organisch materiaal door micro-organismen leiden tot anaerobe omstandigheden waarbij ijzer- en mangaanoxides reduceren en de gebonden metalen juist weer vrijkomen. Het is uiteindelijk de vraag welke biogeochemische processen de fixatie van (zware) metalen bepalen en in welke mate de hyporheic zone uiteindelijk bijdraagt aan de attenuatie.

Tellam en Lerner (2009) geven een overzicht van de vele beleidsvragen waarin de hyporheic zone een rol speelt. Om in het waterbeheer beter gebruik te kunnen maken van de specifieke processen in deze interface dient de beschikbare kennis van de fysische, chemische en biologische processen beter geïntegreerd te worden. De interface wordt in de huidige stoftransportmodellen veelal te simpel voorgesteld; niet alle hydrogeochemische, biologische en geomorfologische processen die in de hyporheic zone spelen, worden in beschouwing genomen. Ze stellen een onderzoeksraamwerk voor om de noodzakelijke tools te ontwikkelen om de specifieke kenmerken van de grondwater-oppervlaktewater-interface op een geschikte, duurzame wijze mee te kunnen nemen in het beleid.

3.2.5 *Simulatiemodellen*

Met betrekking tot de simulatie van waterkwantiteit en -kwaliteit zijn de laatste decennia vele modellen ontwikkeld. Yang en Wang (2010) geven een overzicht van de modellen die de verspreiding van diffuse verontreinigingen in grond- en oppervlaktewater kunnen simuleren en die gebruikt kunnen worden bij de implementatie van de KRW. Hun voorkeur gaat uit naar het HSPF-model (Hydrological Simulation Program Fortran), ontwikkeld door de USEPA (<http://water.usgs.gov/software/HSPF/>). Dit model simuleert de ontwikkeling van de waterkwaliteit voor nutriënten en pesticiden vanaf hun toepassing op de bodem, de processen op en in de bodem, onverzadigd en verzadigd, grondwater en oppervlaktewater (beken, meren en plassen). HydroGeoSphere (Therrien et al., 2010) (<http://hydrogeosphere.org/>) gebruikt een zogenaamd 'control-volume finite element'-methode om de grondwater-oppervlaktewaterstroming en reactief transport van stoffen volledig gekoppeld te simuleren. Door deze koppeling zijn geen aparte modules voor grond- en oppervlaktewater en een kunstmatige begrenzing van de compartimenten meer nodig. Het model zou

daarmee uitermate geschikt zijn voor het simuleren van de hydrologische en geochemische processen in de hyporheic zone (Smith et al., 2008). Merz et al. (2009) presenteren een model (MODEST) om het retentiepotentieel van nitraat (denitrificatie) in het (diepere) grondwater te simuleren op basis van de grondwaterstroming en de geochemische samenstelling van het aquifer (Eh, pH). De modelresultaten stemmen (visueel) goed overeen met de meetgegevens en maken een onderscheid tussen gebieden die in meer of mindere mate gevoelig zijn voor nitraat mogelijk. Meer kennis van de samenstelling van de ondergrond (organisch materiaal, pyriet) is nodig om het model te verbeteren.

Binnen Nederland zijn ook diverse modellen beschikbaar om uit- en afspoeling van bodem naar grond- en oppervlaktewater en het lot van nutriënten, bestrijdingsmiddelen en zware metalen te simuleren op lokale schaal (ANIMO, www.animo.nl; UMG Spijker et al., 2009) tot nationale schaal (STONE, www.stone.nl; PEARL en GeoPEARL, <http://www.pearl.pesticidemodels.eu/>).

Voor de toepassing van bovengenoemde modellen is veel kennis en informatie nodig van de hydrologische en geochemische omstandigheden in bodem, grondwater en oppervlaktewater. Daarnaast kost het opzetten, kalibreren en valideren van dergelijke modellen veel tijd. Geen van de modellen is specifiek ontwikkeld voor de beoordeling van de kans op negatieve effecten van het grondwater op drinkwater, aquatische en terrestrische ecosystemen zoals dat voor de toestandsbeoordeling in de KRW noodzakelijk is.

3.2.6 *Meetgegevens gebruiken*

Naast bovengenoemde methoden kunnen ook de resultaten van metingen gebruikt worden om de grootte van attenuatie- en verdunningsfactor te bepalen. Hiervoor kunnen meetgegevens gebruikt worden van de stoffen in het grondwater en het nabijgelegen oppervlaktewater. De concentratie in het oppervlaktewater moet dan uitsluitend door het grondwater beïnvloed worden. Hiervoor is gebruik gemaakt van de data uit het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) (Fraters et al., 2007, Hooijboer et al., 2007). Met dit meetnet wordt de invloed van verschillende landbouwactiviteiten op uitspoeling uit de wortelzone gemonitord door ongeveer 545 agrarische bedrijven regelmatig te bemonsteren. Deze bedrijven zijn zo gekozen dat zij representatief zijn voor de verscheidenheid aan agrarisch landgebruik en bodemtype in Nederland.

De deelnemende bedrijven worden tenminste eenmaal per jaar bezocht voor het nemen van onder andere grond- en slootwatermonsters. De grondwatermonsters zijn verkregen door van zestien individuele, verspreid over het bedrijf genomen grondwatermonsters, twee mengmonsters samen te stellen (Wattel-Koekkoek et al., 2008). Voor deze grondwatermonsters wordt de bovenste meter van het grondwater bemonsterd, die het sterkst beïnvloed is door de landbouwpraktijk van het voorgaande groeiseizoen. Daarnaast wordt op ieder bedrijf gedurende het winterseizoen het slootwater drie of vier keer bemonsterd. De afgelopen jaren is dit ook in de zomerperiode gebeurd. Bij de slootwaterbemonstering worden drie sloottypen onderscheiden, afhankelijk van of de sloot op het bedrijf zelf begint, en of de percelen van de LMM-deelnemer zich aan één of aan beide zijden van de sloot bevinden. Per sloottype worden tot vier individuele oppervlaktewatermonsters gecombineerd tot één mengmonster. Per bedrijf worden maximaal twee sloottypen onderscheiden en worden daarom maximaal twee mengmonsters samengesteld. Voor de huidige studie zijn alle sloottypen samengenomen en vervalt dus het onderscheid in sloottypen. De

watermonsters worden geanalyseerd op een groot aantal parameters, waaronder alle macro-ionen, nutriënten en een selectie van zware metalen.

Uit het LMM zijn bedrijven geselecteerd waarop zowel grondwater als slootwater is gemonitord. Van deze bedrijven zijn alle meetgegevens uit de winterperiode (1/10 – 31/3) geselecteerd over de periode 1999 – 2009 (voor de kleiregio gaat het om 104 bedrijven, voor de zandregio om 67 bedrijven en voor de veenregio om 67 bedrijven). De monsters uit het zomerseizoen zijn potentieel beïnvloed door de inlaat van water of beregening en worden niet meegenomen. Alle concentraties onder de detectielimiet zijn op nul gezet. De gegevens zijn gegroepeerd op basis van het dominante bodemtype op het bedrijf: zand, veen of klei. Vervolgens is per bedrijf de AD-factor voor de verschillende stoffen berekend als de verhouding tussen de gemiddelde concentratie in het grondwater en de gemiddelde concentratie in het oppervlaktewater (grondwater/oppervlaktewater).

Tabel 8. Verhouding tussen de concentratie in het grondwater en in het oppervlaktewater in het winterseizoen op basis van meetgegevens uit het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid per bodemtype.

Bodem	Perc. / Stof	As	Cd	Cl	Ni	Pb	Ptot
Klei	25	1,2	0,8	0,6	1,1	0,6	1,0
	50	2,0	1,7	0,9	1,6	2,7	1,8
	75	3,5	4,8	1,2	2,2	*	3,7
Zand	25	1,2	1,3	0,8	1,6	1,2	<0,06
	50	2,1	2,0	0,9	2,4	2,3	0,5
	75	3,7	3,5	1,1	4,0	5,5	1,6
Veen	25	1,5	0,9	0,5	1,2	1,2	1,1
	50	2,1	1,6	0,7	1,8	2,0	2,0
	75	3,5	2,8	1,0	2,4	4,1	3,2

* Deze waarde is niet te bepalen, doordat de concentraties in het grondwater onder de detectielimiet liggen bij het 75-percentiel.

Tabel 8 geeft voor de relevante stoffen de 25-, 50- en 75-percentiel van de set met attenuatie- en verdunningsfactoren die gebruikt zouden kunnen worden in de bepaling van de drempelwaarden. Om het aquatisch ecosysteem onder alle omstandigheden voldoende te beschermen zou uit deze tabel de 25-percentiel gekozen moeten worden. Het is echter de vraag in hoeverre de resultaten geschikt zijn om de attenuatie- en verdunningsfactoren vast te stellen voor de bepaling van drempelwaarden. Voor een aantal stoffen is er geen eenduidig verband tussen de concentratie in het grondwater en die in het oppervlaktewater. Daarnaast blijkt in een groot aantal gevallen de attenuatie- en verdunningsfactor kleiner te zijn dan 1. In die gevallen is de concentratie in het oppervlaktewater groter dan in het grondwater. Dit kan gebeuren, doordat:

- de betrouwbaarheid van de meetgegevens bij lage concentraties gering is en het effect van meetfouten relatief groot;
- het oppervlaktewater door andere bronnen zoals oppervlakkige afspoeling of het diepere grondwater kan worden beïnvloed;
- er geen steadystate-situatie is en de concentratie in het grond- en oppervlaktewater een jaarlijkse cyclus volgt, terwijl het moment van bemonstering van het slootwater in de regel afwijkt van die van het grondwater.

Om de attenuatie en verdunning van grondwater in de richting van oppervlaktewater aan de hand van meetgegevens te bepalen dient men een

goed inzicht te hebben in de geohydrologische situatie, de processen die lokaal spelen en hoe deze ruimtelijk en temporeel variëren.

3.3 Aanbevelingen

Deze paragraaf geeft een overzicht van de verschillende argumenten die voor de vaststelling van de attenuatie- en verdunningsfactoren van belang zijn. Op basis van de kennis en methoden uit de voorgaande paragraaf wordt een advies gegeven hoe de attenuatie- en verdunningsfactoren bepaald zouden moeten worden.

Op basis van de eerdere paragrafen adviseert het RIVM geen attenuatie- en verdunningsfactor toe te passen in de vaststelling van de drempelwaarden, maar de noodzakelijke, locatiespecifieke instrumenten te ontwikkelen om de attenuatie en verdunning mee te kunnen nemen in de toestandsbeoordeling.

Het advies om de attenuatie en verdunning niet mee te nemen in de drempelwaarden is gebaseerd op onderstaande argumenten:

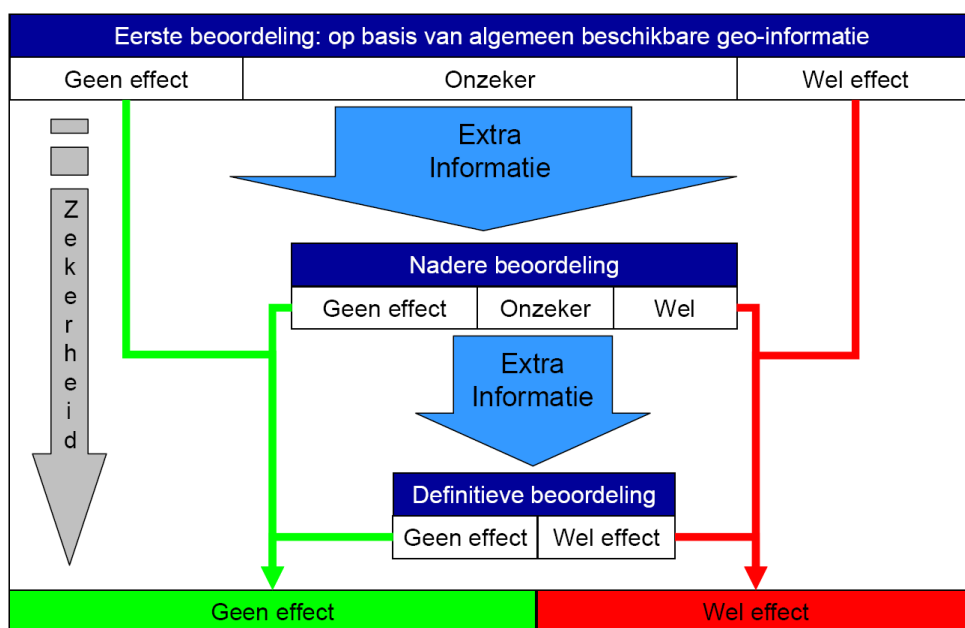
- De Guidance on Status and Trend Assessment geeft aan dat ieder land in principe is vrij om zijn eigen methode te volgen voor het bepalen van de attenuatie- en verdunningsfactoren. De Guidance merkt daar wel bij op dat een goede kennis van het grondwatersysteem en de interactie met het oppervlaktewater en de andere receptoren nodig is. Nederland heeft in de bepaling van de drempelwaarden een algemene attenuatie- en verdunningsfactor van 1,5 gebruikt, maar geeft bij de toestandsbeoordeling aan dat de invloed van het grondwater op de aquatische ecosystemen (attenuatie en verdunning van het grondwater) niet vastgesteld kon worden omdat er onvoldoende kennis beschikbaar was (VenW et al., 2009).
- De Guidance geeft niet goed aan hoe de attenuatie- en verdunningsfactoren bepaald moeten worden als het grondwaterlichaam in contact staat met meerdere receptoren. In Nederland worden 23 grondwaterlichamen onderscheiden met 700 oppervlaktewaterlichamen, 162 Natura-2000-gebieden, 287 Top-lijst-gebieden en bijna 200 drinkwater-beschermingsgebieden. De Guidance geeft wel aan dat de drempelwaarden bedoeld zijn om alle receptoren in het grondwaterlichaam voldoende te beschermen. Om alle receptoren voldoende te beschermen, dient de worstcase-situatie dus gebruikt te worden in de bepaling van de attenuatie- en verdunningsfactoren.
- De Guidance geeft ook aan dat de attenuatie- en verdunningsfactoren afgestemd moeten worden op de natuurlijke menging van jong en oud grondwater om een adequaat beschermingsniveau te bereiken bij de receptor. In het huidige meetnet wordt de kwaliteit van het grondwater veelal bepaald op een diepte 10 en 25 m. Afhankelijk van de lokale situatie vormt dit grondwater slechts een klein gedeelte van het grondwater dat de aquatische en terrestrische ecosystemen beïnvloedt. Deze ecosystemen worden hoofdzakelijk beïnvloed door het ondiepe grondwater waarin de concentratie van de relevante stoffen door antropogene beïnvloeding veelal hoger is dan in het diepe grondwater. Het gebruik van een attenuatie- en verdunningsfactor in de bepaling van de drempelwaarden op de relatief lage concentraties van het diepe grondwater dat relatief weinig bijdraagt aan de belasting van de aquatische en terrestrische ecosystemen zou, gegeven de aanwijzingen vanuit de Guidance, onjuist zijn.

- Voor zover bekend hebben de overige lidstaten geen attenuatie- en verdunningsfactoren toegepast in de vaststelling van de drempelwaarden, met uitzondering van het Verenigd Koninkrijk en Hongarije (EC, 2010).
- Het BRIDGE-project geeft aan dat voor de bepaling van de attenuatie- en verdunningsfactor de meeste informatie is vereist over de verontreinigende stof en de lokale geohydrologische en geochemische omstandigheden. Vaak zal deze informatie beschikbaar komen bij het aanvullend onderzoek dat na overschrijding van de drempelwaarde noodzakelijk is.
- Ten slotte, in de bodem- en grondwatersanering mogen natuurlijke afbraakprocessen alleen onder strikte voorwaarden worden gebruikt. De natuurlijke afbraak van de stof moet daarvoor aangetoond worden op basis van drie bewijslijnen ten aanzien van de afbraakproducten, de geochemische en biochemische condities en/of de microbiële activiteit in het grondwater.

Het RIVM beveelt aan om de noodzakelijke, locatiespecifieke instrumenten te ontwikkelen om de attenuatie en verdunning mee te kunnen nemen in de toestandsbeoordeling, omdat:

- er geen goede instrumenten voorhanden zijn. Müller et al. (2006) geven in het BRIDGE-project slechts beperkte aanwijzingen hoe de attenuatie- en verdunningsfactor bepaald zou kunnen worden en waar men rekening mee dient te houden. Het raamwerk dat Smith en Lerner (2007) presenteren voor de beoordeling van de attenuatiecapaciteit van aquifers en sedimenten is meer kwantitatief georiënteerd. Het is echter geen systeem dat direct toepasbaar is voor de beoordeling van de invloed van grondwater op de aquatische en terrestrische ecosystemen.
- er wel veel bekend is ten aanzien van de natuurlijke afbraak van stoffen vanuit de bodem- en grondwatersanering. Kennis van de afbraak van nitraat in de hyporheic zone groeit gestaag. De hyporheic zone zou ook een rol kunnen spelen bij het vastleggen van (zware) metalen. Locatiespecifieke modellering van de invloed van attenuatie en verdunning op de concentratie in het grondwater en de blootstelling van de receptor is mogelijk met algemeen beschikbare maar complexe modellen zoals HPSF en HydroGeoSphere.

Voor de toestandsbeoordeling zou het mogelijk moeten zijn om op basis van de beschikbare kennis bij de provincies aangevuld met geo-informatie en locatiespecifieke simulatietechnieken een getrappt systeem te ontwikkelen om de invloed van het grondwater op de verschillende receptoren, drinkwater, aquatische en terrestrische ecosystemen, te beoordelen (Figuur 13). Op basis van de lokale hydrologie, bodemtype en geologie zou een eerste inschatting gemaakt kunnen worden van de invloed van het grondwater op de nabijgelegen receptor. Mocht een negatieve invloed op de receptor niet uit te sluiten zijn, zou deze eerste schatting in een tweede en eventueel derde stap in het systeem verbeterd kunnen worden op basis van aanvullende gebiedsinformatie en expertkennis, totdat een redelijk eenduidige uitspraak mogelijk is.



Figuur 13. Schematische weergave van een getrapt, locatiespecifiek beoordelingsstelsel om de invloed van grondwater op aquatische en terrestrische ecosystemen te bepalen op basis van de beschikbare kennis ten aanzien van hydrologie, bodemtype en geologie.

4 Effect op de drempelwaarden

Om de implicaties voor het beleid van de verschillende varianten om drempelwaarden af te leiden vast te stellen kunnen de nieuwe waarden worden vergeleken met de huidig vastgestelde drempelwaarden. De verschillende varianten voor het afleiden van drempelwaarden verschillen met de oude, bestaande methodiek in de manier waarop de achtergrondconcentraties worden bepaald en in de mate waarin er rekening wordt gehouden met attenuatie en verdunning. In hoofdstuk 2 van dit rapport wordt een aantal wijzigingen in de berekening van de achtergrondconcentratie aanbevolen. De meest ingrijpende wijziging betreft het voorstel om de achtergrondconcentratie af te leiden voor enerzijds de zoete en anderzijds de brak/zoute grondwaterlichamen in plaats van een achtergrondconcentratie per grondwaterlichaam af te leiden. Voor sommige grondwaterlichamen zijn slechts enkele gegevens beschikbaar, waardoor de onzekerheid in de achtergrondconcentratie momenteel zeer groot is. Hoofdstuk 2 geeft op basis van deze aanbevelingen nieuwe achtergrondconcentraties voor verschillende berekeningsmethoden. In hoofdstuk 3 wordt aanbevolen om in de vaststelling van de drempelwaarden vooralsnog geen rekening te houden met attenuatie- en verdunningsfactoren, omdat er onvoldoende bekend is over het effect van deze processen op de concentraties van stoffen in het grondwater.

De drempelwaarden op basis van de voorgestelde methoden zijn berekend op basis van de voorgestelde achtergrondconcentraties en de betreffende MTT/MTR en drinkwaternorm zoals die ook zijn gebruikt in het advies van Verweij et al. (2008). Tabel 9 geeft voor drie voorbeeld stoffen de MTT of MTR en de drinkwaternorm. Voor P-totaal is daarbij gebruik gemaakt van de MTR zoals die door Verweij et al. (2008) per grondwaterlichaam is bepaald.

Tabel 9. Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT), Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) en drinkwaternorm (DWnorm) zoals toegepast in de afleiding van de drempelwaarden (Verweij et al., 2008).

Stof	As [µg/l]	Cl [mg/l]	P-totaal [mgP/l]
MTT	0.5		
MTR		94	0.5 - 2.8
DWnorm	10	150	-

Tabel 10, 11 en 12 geven per grondwaterlichaam de drempelwaarden voor respectievelijk chloride, arseen en P-totaal op basis van de voorgestelde methoden, met verschillende percentielwaarden en verschillende manieren om een onderscheid te maken tussen zoet en brak/zout grondwater. De huidige vastgestelde drempelwaarden (BKMW, 2010) zijn ook in de tabellen opgenomen. Los van de methode om het onderscheid tussen zoet en brak/zout grondwater te maken nemen de berekende drempelwaarden toe met de percentiel, waarbij de 50-percentiel (mediaan) de laagste en de 95-percentiel de hoogste drempelwaarden geeft. Keuze van de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90- of 95-percentiel leidt tot iets lagere drempelwaarden. Omdat in de voorgestelde methode geen generieke attenuatie- en verdunningsfactor van 1.5 is gebruikt, vallen de drempelwaarden in een aantal gevallen lager uit dan de huidig vastgestelde drempelwaarden.

Vergelijking van de berekende drempelwaarden met de vastgestelde drempelwaarden wordt voor een aantal grondwaterlichamen beïnvloed door het beperkte aantal meetgegevens dat beschikbaar was voor de afleiding van de huidige vastgestelde achtergrondconcentratie. Het is de vraag in hoeverre dat beperkte aantal gegevens representatief is voor de samenstelling van het grondwaterlichaam en de daaruit berekende achtergrondconcentratie. In de oude methode zijn in een aantal gevallen vanwege het beperkte aantal gegevens de meetgegevens per grondwatertype samengenomen om de drempelwaarden af te leiden.

Het onderscheid tussen zoet en brak/zout grondwater kan gebaseerd worden op het chloridegehalte of het type grondwaterlichaam. Als de achtergrondconcentraties op het type grondwaterlichaam gebaseerd worden, bevat de set met zoet grondwater een beperkt aantal filters uit het grondwaterlichaam Zand Rijn-Midden die brak/zout zijn. Deze filters beïnvloeden de hoogte van de achtergrondconcentraties en daarmee de drempelwaarden. Dit probleem zou ondervangen kunnen worden door de begrenzing van het huidige grondwaterlichaam te herzien.

Voor chloride vallen de drempelwaarden waarbij zoet en brak/zout grondwater wordt onderscheiden op basis van de samenstelling van de huidige grondwaterlichamen het hoogste uit, omdat het grondwaterlichaam Zand Rijn Midden deels uit zoet en deels uit brak/zout grondwater bestaat. Met name de drempelwaarden op basis van de 95-percentiel vallen hierdoor hoger uit, omdat deze percentiel feitelijk wordt bepaald door de brak/zoute grondwaterfilters (zie ook Figuur 5). De drempelwaarde voor Zand Rijn-Midden dat deels zoet en deels brak/zout grondwater omvat, pakt aanzienlijk lager uit, omdat in de voorgestelde methode de drempelwaarde niet per grondwaterlichaam wordt berekend, maar voor alle zoete en de brak/zoute grondwaterlichamen bij elkaar.

Voor arseen is bij de afleiding van de drempelwaarde met de nieuwe methoden, in tegenstelling tot de vastgestelde drempelwaarde uit het BKMW, rekening gehouden met de invloed van grondwater op de aquatische ecosystemen (Tabel 11). Hierdoor pakken de drempelwaarden in Tabel 11 bijna allemaal lager uit dan de waarde uit het BKMW. Het verschil tussen de drempelwaarde op basis van de 95-percentiel en het BKMW is echter gering.

Voor P-totaal verschillen de drempelwaarden sterk met de waarden uit het BKMW (Tabel 12). Soms vallen ze aanmerkelijk hoger en soms aanmerkelijk lager uit. Dit komt doordat de drempelwaarden in de voorgestelde methode niet per grondwaterlichaam worden bepaald, maar voor enerzijds alle zoete en anderzijds alle brak/zoute grondwateren samen. Met name de waarden voor het grondwater in de duingebieden vallen lager uit, wellicht omdat het water marien beïnvloed is of doordat concentratie in een deel van de duingebieden verhoogd is door de kunstmatige infiltratie met oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater.

Tabel 10. Drempelwaarden voor chloride in mg/l volgens het BKMW en de voorgestelde methodiek voor zoet en brak/zout grondwater gebaseerd op het mediane chloridegehalte van 200 of 300 mg/l van het meetfilter (CI200, CI300) of de samenstelling van het grondwaterlichaam (GWL). Voor de nieuwe methode wordt de 50-percentiel (P50), de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel (P90/95), de 90-percentiel (P90), de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 95-percentiel (P95/95) en de 95-percentiel (P95) weergegeven. Om de verschillende berekeningsvarianten beter te kunnen vergelijken worden de mediaan en het gemiddelde over alle waarden gegeven.

Grondwaterlichaam BKMW			CI 200					CI 300					GWL				
Code	Omschrijving		P50	P90/95	P90	P95/95	P95	P50	P90/95	P90	P95/95	P95	P50	P90/95	P90	P95/95	P95
NLGW0001	Zand Eems	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0008	Zout Eems																
NLGW0002	Zand Rijn-Noord	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0007	Zout Rijn-Noord																
NLGW0009	Deklaag Rijn-Noord	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0015	Wadden Rijn-Noord	240	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0004	Zand Rijn-Midden	1990	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0003	Zand Rijn-Oost	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0010	Deklaag Rijn-Oost	160	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0005	Zand Rijn-West	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0011	Zout Rijn-West																
NLGW0012	Deklaag Rijn-West	200	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0016	Duin Rijn-West	240	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0006	Zand Maas	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0013	Zout Maas																
NLGW0017	Duin Maas	240	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0018	Maas_Slenk_diep	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGW0019	Krijt Zuid-Limburg	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGWSC0001	Zoet gw duingebieden	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGWSC0002	Zoet gw dekzand	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGWSC0003	Zoet gw kreekgebieden	1000	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
NLGWSC0004	Zout gw in ondiepe zandlagen																
NLGWSC0005	Gw diepe zandlagen	1500															
	Mediaan	140	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670
	Gemiddelde	387	94	101	109	134	136	94	117	122	151	160	94	180	198	515	670

Tabel 11. Drempelwaarden voor arseen in µg/l volgens het BKMW en de nieuwe methodiek voor zoet en brak/zout grondwater gebaseerd op het mediane chloridegehalte van 200 of 300 mg/l van het meetfilter (CI200, CI300) of de samenstelling van het grondwaterlichaam (GWL). Voor de nieuwe methode wordt de 50-percentiel (P50), de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel (P90/95), de 90-percentiel (P90), de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 95-percentiel (P95/95) en de 95-percentiel (P95) weergegeven. Om de verschillende berekeningsvarianten beter te kunnen vergelijken worden de mediaan en het gemiddelde over alle waarden gegeven.

Grondwaterlichaam BKMW			CI 200					CI 300					GWL				
Code	Omschrijving		P50	P90/95	P90	P95/95	P95	P50	P90/95	P90	P95/95	P95	P50	P90/95	P90	P95/95	P95
NLGW0001	Zand Eems	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0008	Zout Eems	19,5	1,8	10,0	11,0	14,5	18,7	1,8	10,0	12,0	15,6	18,7	3,1	11,0	12,6	16,0	17,4
NLGW0002	Zand Rijn-Noord	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0007	Zout Rijn-Noord	15	1,8	10,0	11,0	14,5	18,7	1,8	10,0	12,0	15,6	18,7	3,1	11,0	12,6	16,0	17,4
NLGW0009	Deklaag Rijn-Noord	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0015	Wadden Rijn-Noord	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0004	Zand Rijn-Midden	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0003	Zand Rijn-Oost	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0010	Deklaag Rijn-Oost	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0005	Zand Rijn-West	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0011	Zout Rijn-West	15	1,8	10,0	11,0	14,5	18,7	1,8	10,0	12,0	15,6	18,7	3,1	11,0	12,6	16,0	17,4
NLGW0012	Deklaag Rijn-West	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0016	Duin Rijn-West	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0006	Zand Maas	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0013	Zout Maas	19,5	1,8	10,0	11,0	14,5	18,7	1,8	10,0	12,0	15,6	18,7	3,1	11,0	12,6	16,0	17,4
NLGW0017	Duin Maas	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0018	Maas_Slenk_diep	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGW0019	Krijt Zuid-Limburg	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGWSC0001	Zoet gw duingebieden	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGWSC0002	Zoet gw dekzand	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGWSC0003	Zoet gw kreekgebieden	25,5	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
NLGWSC0004	Zout gw ondiepe zandl	21	1,8	10,0	11,0	14,5	18,7	1,8	10,0	12,0	15,6	18,7	3,1	11,0	12,6	16,0	17,4
NLGWSC0005	Gw diepe zandlagen	15	1,8	10,0	11,0	14,5	18,7	1,8	10,0	12,0	15,6	18,7	3,1	11,0	12,6	16,0	17,4
	Mediaan	15	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,7	8,1	12,4	13,2	1,5	7,6	8,0	12,2	13,0
	Gemiddelde	16,1	1,6	8,3	8,8	12,9	14,6	1,6	8,3	9,1	13,2	14,6	1,9	8,5	9,2	13,2	14,1

Tabel 12. Drempelwaarden voor P-totaal in mg/l volgens het BKMW en de nieuwe methodiek voor zoet en brak/zout grondwater gebaseerd op het mediane chloridegehalte van 200 of 300 mg/l van het meetfilter (CI200, CI300) of de samenstelling van het grondwaterlichaam (GWL). Voor de nieuwe methode wordt de 50-percentiel (P50), de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel (P90/95), de 90-percentiel (P90), de 95%-ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 95-percentiel (P95/95) en de 95-percentiel (P95) weergegeven. Om de verschillende berekeningsvarianten beter te kunnen vergelijken worden de mediaan en het gemiddelde over alle waarden gegeven.

Grondwaterlichaam BKMW			CI 200					CI 300					GWL				
Code	Omschrijving		P50	P90/95	P90	P95/95	P95	P50	P90/95	P90	P95/95	P95	P50	P90/95	P90	P95/95	P95
NLGW0001	Zand Eems	1	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0008	Zout Eems	8,2	0,7	3,8	4,2	5,5	6,7	0,8	4,0	4,2	6,0	6,9	1,6	4,5	4,9	6,9	9,2
NLGW0002	Zand Rijn-Noord	0,6	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0007	Zout Rijn-Noord	1,2	0,7	3,8	4,2	5,5	6,7	0,8	4,0	4,2	6,0	6,9	1,6	4,5	4,9	6,9	9,2
NLGW0009	Deklaag Rijn-Noord	0,3	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0015	Wadden Rijn-Noord	5,4	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0004	Zand Rijn-Midden	0,8	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0003	Zand Rijn-Oost	0,6	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0010	Deklaag Rijn-Oost	1,6	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0005	Zand Rijn-West	0,1	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0011	Zout Rijn-West	9	0,7	3,8	4,2	5,5	6,7	0,8	4,0	4,2	6,0	6,9	1,6	4,5	4,9	6,9	9,2
NLGW0012	Deklaag Rijn-West	4,5	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0016	Duin Rijn-West	6	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0006	Zand Maas	0,4	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0013	Zout Maas	8,2	0,7	3,8	4,2	5,5	6,7	0,8	4,0	4,2	6,0	6,9	1,6	4,5	4,9	6,9	9,2
NLGW0017	Duin Maas	5,4	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGW0018	Maas_Slenk_diep																
NLGW0019	Krijt Zuid-Limburg	0,2	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGWSC0001	Zoet gw duingebieden	5,4	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGWSC0002	Zoet gw dekzand	0,2	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGWSC0003	Zoet gw kreekgebieden	1,5	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
NLGWSC0004	Zout gw ondiepe zandl	5,4	0,7	3,8	4,2	5,5	6,7	0,8	4,0	4,2	6,0	6,9	1,6	4,5	4,9	6,9	9,2
NLGWSC0005	Gw diepe zandlagen																
	Mediaan	1,5	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9	0,2	0,9	1,0	1,9	2,0	0,2	0,8	0,9	1,7	1,9
	Gemiddelde	3,1	0,3	1,5	1,7	2,6	3,0	0,3	1,6	1,8	2,8	3,2	0,5	1,7	1,9	2,9	3,6

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Achtergrondconcentraties

Het wordt aanbevolen om de achtergrondconcentraties die gebruikt worden in de vaststelling van de drempelwaarde te bepalen met de voorgestelde methode:

1. Daarbij worden alle goede, beschikbare meetgegevens gebruikt: geen selectie op diepte van het filter en geen selectie van het meest bemeten filter. Waarden beneden de detectielimiet worden gehalveerd (CIS, 2009).
2. Daarbij wordt de achtergrondconcentratie niet meer per grondwaterlichaam berekend, maar voor enerzijds de zoete en anderzijds de brak/zoute grondwaterlichamen waarbij de meetgegevens verdeeld kunnen worden op basis van:
 - het mediane chloridegehalte ≤ 200 mg/l;
 - het mediane chloridegehalte ≤ 300 mg/l; of
 - de verdeling van de huidige grondwaterlichamen in zoet en brak/zout.
3. Daarbij wordt de modaliteit van de gegevens gecontroleerd op basis van de cumulatieve kansverdeling. Als deze gegevens uni-modaal verdeeld zijn, dient geen preselectie op basis van nitraat of OXC toegepast te worden. Als de gegevens niet uni-modaal zijn, kan, afhankelijk van de stof, een specifieke preselectieregel gebruikt worden waarbij de resulterende waarde gecontroleerd moet worden op basis van meetgegevens die niet antropogeen beïnvloed zijn.
4. Daarbij wordt de achtergrondconcentratie bepaald op basis van:
 - de 50-percentiel (standaard binnen INS-normstelling (Vlaardingen en Verbruggen, 2007));
 - de 95% ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 90-percentiel;
 - de 90-percentiel;
 - de 95% ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval van de 95-percentiel; of
 - de 95-percentiel.
 Het is aan de overheid een keuze te maken uit een van bovengenoemde opties.

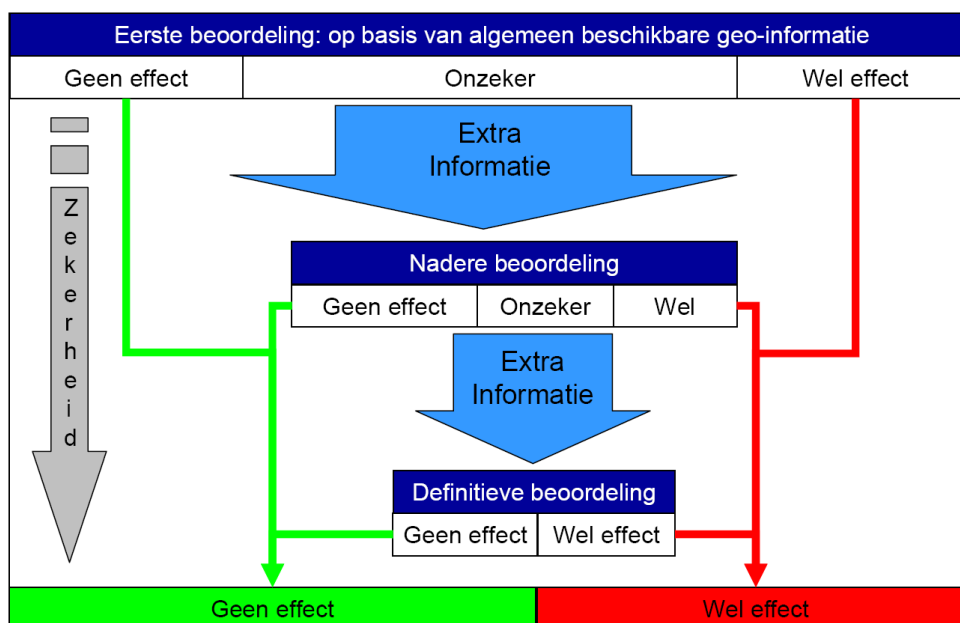
De achtergrondconcentraties vallen in de voorgestelde methode meestal hoger uit. Alleen de achtergrondconcentratie voor chloride voor Zand Rijn-Midden pakt in de voorgestelde methode aanmerkelijk lager uit, net zoals de achtergrondconcentratie voor P-totaal in de duingebieden. In Zand Rijn-Midden is de achtergrondconcentratie voor chloride relatief hoog, omdat het grondwaterlichaam ook meetlocaties omvat die brak/zout zijn. De fosfaatconcentratie in de duingebieden is mogelijk marien beïnvloed of historisch verhoogd door de infiltratie met oppervlaktewater.

5.2 Attenuatie- en verdunningsfactoren

Het wordt aanbevolen om geen attenuatie- en verdunningsfactor toe te passen in de vaststelling van de drempelwaarden. Voor de bepaling van een generieke attenuatie- en verdunningsfactor per grondwaterlichaam is enerzijds onvoldoende kennis beschikbaar. Anderzijds zou, om alle receptoren afdoende te beschermen, van een worstcase-situatie uitgegaan moeten worden, wat al snel

zou resulteren in een factor van om en nabij de 1. Daarnaast is de gemeten grondwaterkwaliteit op 10 en 25 m diepte vaak niet representatief voor het grondwater dat uitspoelt in de richting van het oppervlaktewater.

Vanuit praktisch oogpunt wordt aanbevolen om de attenuatie en verdunning van het grondwater beter uit te werken in de toestandsbeoordeling, de tests voor aquatische en terrestrische ecosystemen. In de toestandsbeoordeling kan per locatie waar de drempelwaarde wordt overschreden de invloed van het grondwater op de omliggende receptoren bepaald worden. Het wordt aanbevolen om de noodzakelijke locatiespecifieke instrumenten te ontwikkelen om deze processen mee te kunnen nemen in de toestandsbeoordeling. Het zou mogelijk moeten zijn om op basis van de beschikbare kennis en simulatietechnieken een getrapt systeem te ontwikkelen om de invloed van het grondwater op de verschillende receptoren te beoordelen. Op basis van de algemeen beschikbare kennis over de lokale hydrologie, bodemtype en geologie zou een eerste inschatting gemaakt kunnen worden van de invloed van het grondwater op de nabijgelegen receptor(en). Mocht een negatieve invloed op de receptor niet uit te sluiten zijn, zou deze eerste schatting in een tweede en eventueel derde stap in het systeem verbeterd kunnen worden op basis van aanvullende gebiedsinformatie (Figuur 14). De verschillende methoden die momenteel door de provincies worden toegepast, dienen in een dergelijk getrapt systeem opgenomen te worden.



Figuur 14. Schematische weergave van een getrapt, locatiespecifiek beoordelingsstelsel om de invloed van grondwater op aquatische en terrestrische ecosystemen te bepalen op basis van de beschikbare kennis ten aanzien van hydrologie, bodemtype en geologie.

5.3 Effect op de drempelwaarden

De implicaties voor het beleid worden in dit rapport in beeld gebracht aan de hand van de drempelwaarden voor chloride, arseen en totaal fosfaat. De hoogte van de drempelwaarden wordt daarbij met name bepaald door de keuze van de percentiel en door de wijze waarop een onderscheid wordt gemaakt tussen zoet en brak/zout grondwater. Het gebruik van de 95%-ondergrens van het

betrouwbaarheidsinterval speelt in mindere mate een rol. Het is aan het beleid een keuze te maken welke methode gebruikt gaat worden om de drempelwaarden te bepalen.

De drempelwaarden pakken op basis van de mediaan of de 90-percentiel voor een groot aantal grondwaterlichamen lager uit dan de huidig vastgestelde waarden uit het BKMW (2010). Dit komt omdat in de voorgestelde methode geen generieke attenuatie- en verdunningsfactor van 1,5 wordt gebruikt en omdat voor arseen wel rekening is gehouden met de invloed op de aquatische ecosystemen.

Voor chloride pakken de drempelwaarden voor Zand Rijn-Midden aanzienlijk lager uit, omdat het grondwaterlichaam Zand Rijn Midden deels uit zoet en deels uit brak/zout grondwater bestaat. De drempelwaarden voor fosfaat in de duingebieden vallen, afhankelijk van de gekozen percentiel, lager uit, wellicht omdat de concentratie van fosfaat in de duingebieden is verhoogd door de kunstmatige infiltratie met oppervlaktewater of omdat het grondwater marien is beïnvloed.

Referenties

- Aardenne, J. v., Dentener, F. F., Olivier, J., Klein Goldewijk, C. en Lelieveld, J. 2001. A 10 x 10 resolution dataset of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890 - 1990. *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 909 - 928.
- Aiuppa, A., Bonfanti, P. en D'Alessandro, W. 2003. Rainwater Chemistry at Mt. Etna (Italy): Natural and Anthropogenic Sources of Major Ions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 89-102.
- BKMW 2010. Besluit van 30 november 2009, houdende regels ter uitvoering van de milieudoelstellingen van de kaderrichtlijn water (Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009) Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 0.
- Blum, A., Pauwels, H., Wendland, F. en Griffioen, J. 2008. Background levels under the Water Framework Directive. In: Quevauviller, P., Fouillac, A. M. en Grath, J. (eds.) *Groundwater Monitoring*. Wiley, UK.
- CIS 2009. Guidance Document No. 18 Guidance on groundwater status and trend assessment Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Directorate General Environment of the European Commission.
- Coetsiers, M., Blaser, P., Martens, K. en Walraevens, K. 2009. Natural background levels and threshold values for groundwater in fluvial Pleistocene and Tertiary marine aquifers in Flanders, Belgium. *Environ. Geol.*, 57, 1155-1168.
- Coetsiers, M. en Walraevens, K. 2006. Chemical characterization of the neogene aquifer, Belgium. *Hydrogeol J.*, 14, 1556-68.
- Dahl, M., Nilsson, B., Langhoff, J. H. en Refsgaard, J. C. 2007. Review of classification systems and new multi-scale typology of groundwater-surface water interaction. *Journal of Hydrology*, 344, 1-16.
- EA 2000. Guidance on the assessment and monitoring of natural attenuation of contaminants in groundwater. Bristol: Environment Agency.
- EA 2004. Mobilising nature's armoury: Monitored Natural Attenuation - dealing with pollution using natural processes. Bristol: Environment Agency.
- EA 2006. Attenuation of mine pollutants in the hyporheic zone. Bristol: Environment Agency.
- EA 2009. The Hyporheic Handbook. A handbook on the groundwater-surface water interface and the hyporheic zone. Bristol: Environment Agency.
- EC 2000. Richtlijn 2000/60/EG van het Europees parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid. Publicatie blad van de Europese gemeenschappen.
- EC 2006. Richtlijn 2006/118/EG van het Europees parlement en de Raad van 12 december 2006 betreffende de bescherming van het grondwater tegen verontreiniging en achteruitgang van de toestand. Europees parlement.
- EC 2010. Commission staff working document accompanying the Report from the Commission in accordance with Article 3.7 of the Groundwater Directive 2006/116/EC on the establishment of groundwater threshold values. Brussels.
- Edmunds, W., Shand, P., Hart, P. en Ward, R. 2003. The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *Sci Total Env.*, 310, 25-35.

- Frapporti, G., Vriend, S. P. en Van Gaans, P. F. M. 1993. Hydrogeochemistry of the Shallow Dutch Groundwater: Interpretation of the National Groundwater Quality Monitoring Network. *Water Resources Research*, 29, 2993-3004.
- Fraters, B., Boumans, L. J. M., Leeuwen, v. T. C. en Reijs, J. W. 2007. De uitspoeling van het stikstofoverschot naar grond- en oppervlaktewater op landbouwbedrijven. Bilthoven: RIVM
- Fraters, B., Boumans, L. J. M. en Prins, H. P. 2001. Background concentrations for 17 trace elements in groundwater in the Netherlands. RIVM report. Bilthoven, the Netherlands: Nat. Inst. Public Health Environ.
- Griffioen, J., Passier, H. en Klein, J. 2008. Comparison of Selection Methods To Deduce Natural Background Levels for Groundwater Units. *Env. Sci. Techn.*, 42, 4863-4869.
- Hart, A., Müller, D., Blum, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C. en Wendland, F. 2006. Preliminary methodology to derive environmental threshold values. Specific targeted EUresearch project BRIDGE (contract No SSPI-2004-006538)- report D15. www.wfd-BRIDGE.net.
- Hinsby, K., M. Teresa Condesso de Melo en Dahl, M. 2008. European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. *Sci. Tot. Env.*, 401, 1-20.
- Holman, I. P., Howden, N., Bellamy, P., Willby, N., Whelan, M. J. en Rivas-Casado, M. 2010. An assessment of the risk to surface water ecosystems of groundwater P in the UK and Ireland. *Science of the Total Environment* 408 1847-1857.
- Hooijboer, A. E. J., Fraters, B. en Boumans, L. J. M. 2007. Waterkwaliteit op landbouwbedrijven. Evaluatie Meststoffenwet 2007. Bilthoven: RIVM.
- Kunkel, R., Berthold, G., Blum, A., Fritsche, J. G., Wolter, R. en Wendland, F. Year. Chemical status, natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine valley (France, Switzerland and Germany). In: Ribeiro, L., Chambel, A. en Condesso de Melo, M. T., eds. XXXV Congress of the international Association of hydrogeologists, Groundwater and ecosystems, 2007 Lisbon. WFD
- Lee, L. en Helsel, D. 2005a. Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. *Applied Geochemistry*, 20, 1560-1570.
- Lee, L. en Helsel, D. 2005b. Statistical analysis of water quality data containing multiple detection limits: S-language software for regression on order statistics. *Computers & Geosciences*, 31, 1241-1248.
- Lee, L. en Helsel, D. 2007 Statistical analysis of water quality data containing multiple detection limits II: S-language software for nonparametric distribution modeling and hypothesis testing. *Computers & Geosciences*, 33, 696-704.
- Marandi, A. en Karro, E. 2008. Natural background levels and threshold values of monitored parameters in the Cambrian-Vendian groundwater body, Estonia. *Environ. Geol.*, 54, 1217-1225.
- Meinardi, C. R., Groot, M. S. M. en Prins, H. F. 2003. Basiswaarden voor spoorelementen in het grondwater van Nederland; gegevens uit landelijke en provinciale meetnetten (LMG; PMG; LMB; sprengen Veluwe). RIVM rapport. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM.
- Merz, C., Steidl, J. en Dannowski, R. 2009. Parameterization and regionalization of redox based denitrification for GIS-embedded nitrate transport modeling in Pleistocene aquifer systems. *Environ Geol.*, 58, 1587-1599.

- Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R. en Scheidleder, A. 2006. Final proposal of a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. www.wfd-BRIDGE.net.
- Nieto, P., Custodio, E. en Manzano, M. 2005. Baseline groundwater quality: a European approach. *Env. Sc. & Pol.*, 8, 399-409.
- Panno, S. V., W.R. Kelly, A.T. Martinsek en Hackley, K. C. 2006. Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. *Ground Water*, 44, 697-709.
- Passier, H., Vliet, M. E. v. en J.Griffioen 2006. Groundwater natural background levels and threshold definition in Rijn West (The Netherlands). Case study report BRIDGE.: TNO.
- Pauwels, H., Muller, D., Griffioen, J., Hinsby, K. M., T en Brower, R. 2007. BRIDGE: Background Criteria for the Identification of Groundwater Thresholds: Publishable final activity report. BGRM.
- Post, V. 2004a. De oorsprong van het brakke en zoute grondwater in het Nederlandse kustgebied. *Stromingen*, 10, 51-61.
- Post, V. 2004b. Groundwater salinization processes in the coastal area of the Netherlands due to transgressions during the Holocene. PhD, Vrije Universiteit.
- Reimann, C., Filzmoser, P. en Garrett, R. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination *Sci. Tot. Env.*, 346, 1-16.
- Rivett, M. O., Buss, S. R., Morgan, P., Smith, J. W. N. en Bemment, C. D. 2008. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, 42, 4215-4232.
- Rozemeijer, J. en Velde, v. d. Y. 2008. Oppervlakkige afstroming ook van belang in het vlakke Nederland. *H2O*, 19, 92-94.
- Rozemeijer, J. C. en Broers, H. P. 2007. The groundwater contribution to surface water contamination in a region with intensive agricultural land use (Noord-Brabant, The Netherlands). *Environmental Pollution*, 148, 695-706.
- Runnels, D. D. 1998. Investigations of natural background geochemistry – Scientific, regulatory and engineering issues. *GSA Today*, 8, 10-11.
- Sinclair, A. J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3, 129-149.
- Sinclair, A. J. 1991. A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: Probability plots revisited. *Journal of Geochemical Exploration*, 41, 1-22.
- Sinke, A. en Hecho, I. I. 1999. Monitored Natural Attenuation: Review of existing Guidelines and Protocols. Apeldoorn: TNO.
- Sinke, A. J. C., Heimovaara, T. J., Tonnaer, H. en Ter Meer, J. 2001. Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0). Gouda: CUR/NOBIS.
- Smith, J. W. N., Bonell, M., Gibert, J., McDowell, W. H., Sudicky, E. A., Turner, J. V. en Harris, R. C. 2008. Groundwater-surface water interactions, nutrient fluxes and ecological response in river corridors: Translating science into effective environmental management. *Hydrol. Process.*, 22, 151-157.
- Smith, J. W. N. en Lerner, D. N. 2007. A framework for rapidly assessing the pollutant retardation capacity of aquifers and sediments. *Quat. Journ. of Engineering and Hydrogeology*, 40, 137-146.
- Smith, J. W. N., Surridge, B. W. J., Haxton, T. H. en Lerner, D. N. 2009. Pollutant attenuation at the groundwater-surface water interface: A classification scheme and statistical analysis using national-scale nitrate data. *Journal of Hydrology*, 369, 392-402.

- Spijker, J., Comans, R. J. N., Dijkstra, j. j., Groenenberg, B.-J. en Verschoor, A. 2009. Uitloging van grond. Een modelmatige verkenning. Bilthoven: RIVM.
- Stuyfzand, P. 1993. Hydrochemistry and Hydrology of the Coastal Dune area of the western Netherlands. Vrije Universiteit
- TCB 1996. Advies toegevoegd risicomethode. Den Haag: Technische Commissie Bodembescherming.
- Tellam, J. H. en Lerner, D. N. 2009. Management tools for the river-aquifer interface. *Hydrological Processes*, 23, 2267-2274.
- Therrien, R., McLaren, R. G., Sudicky, E. A. en Panday, S. M. 2010. HydroGeoSphere. A Three-dimensional Numerical Model Describing Fully-integrated Subsurface and Surface Flow and Solute Transport. Waterloo: University of Waterloo, Groundwater Simulation Group.
- Vencelides, Z., HRkal, Z. en Prchalova, H. 2010. Determination of the natural background content of metals in ground waters of the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 26, 755-762.
- VenW, VROM en LNV. 2009. Stroomgebiedbeheerplannen Eems, Maas, Rijn & Schelde. [Online]. Available: http://www.helpdeskwater.nl/onderwerpen/wetgeving-beleid/kaderrichtlijn-water/uitvoering/nationaal/item_27248/ [Accessed 9 februari 2011].
- Verweij, W., Reijnders, H. F. R., Prins, H. F., Boumans, L. J. M., Janssen, M. P. M., Moermond, C. T. A., Nijs, A. C. M. d., Pieters, B. J., Verbruggen, E. M. J. en Zijp, M. C. 2008. Advies voor drempelwaarden. Bilthoven.
- Vlaardingen, v. P. L. A. en Verbruggen, E. M. J. 2007. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS). Bilthoven: RIVM.
- Wattel-Koekkoek, E. J. W., Reijs, J. W., Leeuwen, T. C. v., Doornewaard, G. J., Fraters, B., Swen, H. M. en Boumans, L. J. M. 2008. Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid. LMM-jaarrapport 2003, . . Bilthoven: RIVM.
- Wendland, F., Berthold, G., Blum, A., Elsass, P., Fritsche, J.-G., Kunkel, R. en Wolter, R. 2008. Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). *Desalination*, 226 160-168.
- Yang, Y. S. en Wang, L. 2010. A review of modelling tools for implementation of the EU Water Frammework Directive in handling diffuse water pollution. *Water Resources Research*, 24, 1819-1843.
- Zijp, M. C. 2010. De nationale Werkgroep Grondwater 2009 - En een vooruitblik naar 2010. RIVM briefrapport 60730014/2010. Bilthoven: RIVM.
- Zijp, M. C., Van Beelen, P., Boumans, L. J. M., De Nijs, A. C. M., Verweij, W. en Wuijts, S. 2008. Protocol voor de beoordeling van de chemische toestand van grondwaterlichamen. Een theoretisch concept. Bilthoven.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl