

---

# LANDBOUW EN ZWARE METALEN

24.05.2024

---

Karoline D'Haene & Georges Hofman

## INHOUD

Inhoud.....	1
Lijst met afkortingen en symbolen .....	2
Lijst met figuren.....	3
Lijst met tabellen .....	3
1 Achtergrond.....	4
2 Inleiding.....	5
3 Verschillende bronnen van zware metalen.....	7
3.1 Inleiding .....	7
3.2 Zware metalen in de bodem en de ondergrond .....	7
3.3 Zware metalen in grond- en oppervlaktewater en riviersedimenten.....	13
3.4 Bemesting, klauwontsmetting en gewasbeschermingsmiddelen.....	17
3.5 Pyrietoxidatie.....	20
3.6 Andere niet-landbouwbronnen .....	24
4 Conclusie .....	26
Referenties .....	28
Bijlage 1 .....	31
Bijlage 2 .....	35

## LIJST MET AFKORTINGEN EN SYMBOLEN

As	arseen	N <sub>2</sub>	distikstof of stikstofgas
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	arsenaat	NO	stikstofmonoxide
Ca	calcium	N <sub>2</sub> O	lachgas
Cd	cadmium	Ni	nikkel
CH <sub>2</sub> O	formule voor organisch materiaal	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitriet
cm	centimeter	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitraat
Cr	chrom	O	zuurstof
Co	kobalt	O <sub>2</sub>	dizuurstof of zuurstofgas
Cu	koper	o.a.	onder andere
Eh	redoxpotentiaal	OM	organisch materiaal
Fe	ijzer	OS	organische stof
Fe(OH) <sub>3</sub>	ijzerhydroxide	OVAM	Openbare Vlaamse Afvalmaatschappij
FeS <sub>2</sub>	pyriet	P	fosfor
g	gram	Pb	lood
H	waterstof	pH	zuurtegraad
HCO <sub>3</sub>	waterstofcarbonaat	ppm	'parts per million' of delen per miljoen
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	koolzuur of diwaterstofcarbonaat	S	zwavel
H <sub>2</sub> O	water	S <sup>2-</sup>	sulfide
Hg	kwik	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfaat
kg	kilogram	vb.	voorbeeld
l	liter	VMM	Vlaamse Milieumaatschappij
MAP	MestActiePlan	Zn	zink
Me	zwaar metaal		
mg	milligram	μ	micro
N	stikstof	%	percentage

## LIJST MET FIGUREN

Figuur 1:	Zuurtegraad (pH) - redox (Eh) diagram van het systeem arseen (As) - waterstof (H) - zuurstof (O) (Bron: Steketee, 2007).....	6
Figuur 2:	Achtergrondniveaus van chroom (Cr) en zink (Zn) in Vlaamse bodems (0-50 cm) (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) gebaseerd op metingen bij verplichte bodemanalyses bij grondoverdracht of bij vermoeden van vervuiling (1988-2005) (Bron: Meklit, 2009) .....	8
Figuur 3:	Zware metalen in het Tertiair (ppm of mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) (Bron: Broothaers, 2003) .....	11
Figuur 4:	Referentiewaarden van zware metalen in het grondwater (µg l <sup>-1</sup> ) (Bron: Soesma, 2007) .....	14
Figuur 5:	Zware metalen in het grondwater gemeten in 2011 (µg l <sup>-1</sup> ) (Bron: VMM, 2013) .....	15
Figuur 6:	Geschatte concentraties van cadmium (Cd), koper (Cu) en zink (Zn) in de bodem (0-50 cm) (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) gebaseerd op metingen bij verplichte bodemanalyses bij grondoverdracht of bij vermoeden van vervuiling (1988-2005) (Bronnen: Meklit, 2009 & Van Meirvenne & Meklit, 2010) .....	25
Figuur 7:	Referentiewaarden van zware metalen in het grondwater (µg l <sup>-1</sup> ) (Bron: Soesma, 2007) .....	31
Figuur 8:	Zware metalen in het grondwater gemeten in 2011 (µg l <sup>-1</sup> ) (Bron: VMM, 2013) .....	33
Figuur 9:	Concentratie aan zware metalen in de 0-20 cm bodemlaag in Europa (2009-2012) (Bron: Toth <i>et al.</i> , 2016).....	35

## LIJST MET TABELLEN

Tabel 1:	Gemiddelde, mediaan en spreidingsbreedte van de concentratie van zware metalen in de bodem (0-20 cm) (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) en aantal stalen voor de bepaling van de achtergrondniveaus in Vlaanderen (1979-1980 voor niet-kleibodems en 1995 voor kleibodems) (bodems waarbij contaminatie door menselijke invloed vermoed werd, werden uit de dataset geschrapt) (Bron: Tack <i>et al.</i> , 1997) en richt- en streefwaarde bij bodemsanering (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) (Bronnen: Vlarebo, 2007a & b).8	8
Tabel 2:	Spreidingsbreedte van de normale concentraties van zware metalen in de akkerlandbodems (0-23 cm) (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) (Vlaanderen) (Bron: De Temmerman <i>et al.</i> , 1984 in De Temmerman <i>et al.</i> , 2003) .....	9
Tabel 3:	Gemiddelde, standaardafwijking, minimum en maximum van de concentratie van zware metalen in het sediment van rivieren (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) (105 stalen genomen van maart tot en met juni 2006 - er werden geen stalen uit de dataset geschrapt zodat de meetresultaten door menselijke bronnen beïnvloed kunnen zijn) (Vlaanderen) (Bron: De Saedeleer <i>et al.</i> , 2008) .....	16
Tabel 4:	Overzicht van de normale concentraties aan zware metalen in drijfmest (mg (kg droge stof) <sup>-1</sup> ) in Vlaanderen (2005-2007) (Bron: Coppens <i>et al.</i> , 2009) .....	17
Tabel 5:	Gemiddelde, mediaan, minimum en maximum van de concentraties van zware metalen in Vlaamse akkerlandbodems (staalname van 0-23 cm in 1995) (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) (Bron: De Temmerman <i>et al.</i> , 2003) .....	18
Tabel 6:	Mediaan van de concentraties aan zware metalen in Vlaamse en Europese bodems (LUCAS dataset) (staalname van 0-20 cm in 2009 in Vlaanderen en in 2009-2012 in Europa) (mg (kg droge bodem) <sup>-1</sup> ) (Bronnen: Mouazen <i>et al.</i> , 2021 & Fernandez-Ugalde <i>et al.</i> , 2022) .....	18

## 1 ACHTERGROND

In het akkoord tussen de landbouw-, milieu- en natuurorganisaties betreffende de uitgangsprincipes van MestActiePlan 7 (MAP7) werd onderzoek gevraagd naar het risico op verhoogde concentraties van zware metalen in het grond- en oppervlaktewater veroorzaakt door pyrietoxidatie door uitgespoeld nitraat.

In deze korte nota werd deze vraag opengetrokken en werd nagegaan welke informatie er ter beschikking is over de link tussen landbouwpraktijken en de concentratie aan zware metalen in de bodem en het grond- en oppervlaktewater. De bedoeling van deze nota is om op basis van een literatuurstudie de relevante beschikbare informatie en onderzoeksresultaten samen te brengen maar niet om berekeningen of analyses uit te voeren. Er wordt een aanzet gegeven over de informatie die ontbreekt en welk verder onderzoek noodzakelijk is om het regionale belang van landbouw op de concentratie aan zware metalen in de bodem en het grond- en oppervlaktewater te kunnen inschatten.

## 2 INLEIDING

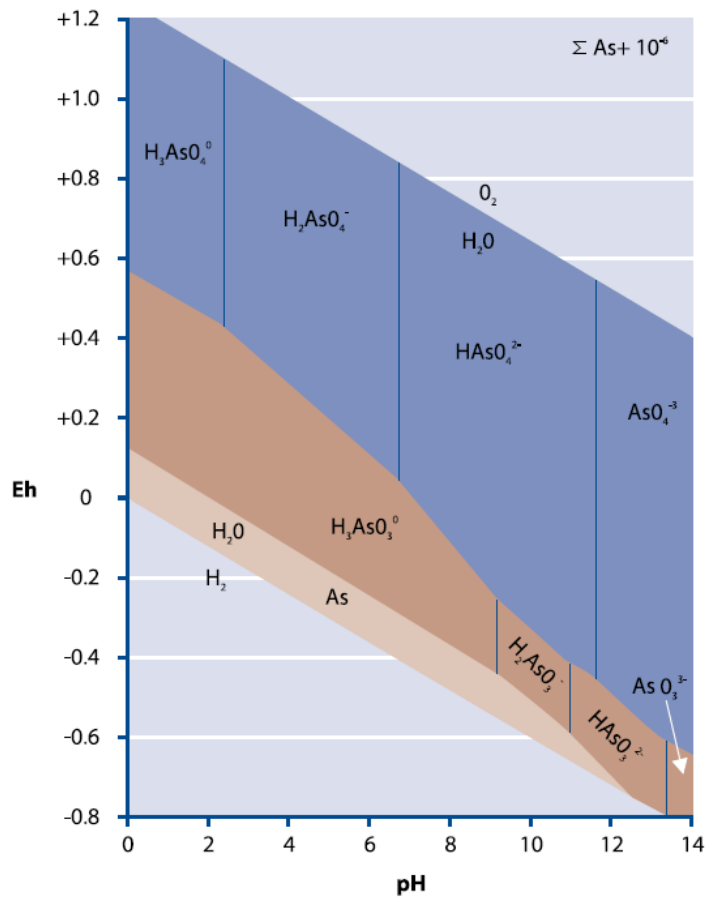
Zware metalen vormen een groep van sterk verschillende elementen die in veel verschillende vormen kunnen voorkomen. Het gaat vooral over cadmium (Cd), chroom (Cr), kobalt (Co), koper (Cu), kwik (Hg), lood (Pb), nikkel (Ni) en zink (Zn). Arseen (As) is metalloïde of semi-metaal dat qua eigenschappen tussen de metalen en niet-metalen inzit. Het gedrag en de risico's van zware metalen zijn sterk afhankelijk van de condities in het milieu. Zware metalen, zoals Cu, Ni, Cr en Zn, worden zonder risico voor de gebruiker op grote schaal in allerlei gebruiksvoorwerpen en bouwmaterialen toegepast. Een aantal zware metalen zoals Cu en Zn vervullen essentiële functies in enzym-systemen van zowel bacteriën, planten, dieren als van de mens. In dit geval spreekt men van sporenelementen die dan in opneembare vorm in de bodem of in het voedsel aanwezig moeten zijn. Een tekort aan sporenelementen leidt tot ziekteverschijnselen, maar kunnen boven een bepaalde inname in ernstige gezondheidsschade of zelfs vergiftiging met dodelijke afloop resulteren (Broothaers, 2003; Steketee, 2007).

Veel zware metalen komen in verschillende valenties (= het maximaal aantal bindingen dat een atoom van een gegeven chemisch element kan aangaan met andere atomen) voor. Deze verschillen vaak sterk qua toxiciteit en mobiliteit. Er bestaan verschillende fysisch-chemisch bindingsvormen van zware metalen. Zware metalen kunnen zowel aanwezig zijn in zeer stabiele, slecht opneembare verbindingen, als in goed oplosbare of zelfs vluchtige verbindingen. Alleen zware metalen in oplossing kunnen door planten, dieren en de mens worden opgenomen. De oplosbaarheid van de zware metalen is meestal sterk afhankelijk van de condities in het milieu, hoofdzakelijk de zuurtegraad (pH) en de redoxpotentiaal (Eh). Als deze condities veranderen, kan de oplosbaarheid toe- of afnemen. Ook kunnen in de loop van de tijd langzame omzettingen optreden, zoals verwerking of corrosie (Steketee, 2007).

Verzuring (= verlagen van de pH) en een verhoging van de pH resulteren voor de meeste zware metalen in zowel een hogere oplosbaarheid als een vermindering van de adsorptie. Voor As-houdende anionen zoals arsenaat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) geldt dat een verlaging van de pH gunstig is voor de adsorptie (Steketee, 2007).

De Eh is een maat voor het oxiderend of reducerend karakter van een milieu. Hoe hoger de redoxpotentiaal, des te meer oxiderend de omgeving is (VMM, 2013). Elk chemisch deeltje heeft een eigen intrinsieke redoxpotentiaal. Algemeen geldt hoe positiever de redoxpotentiaal, hoe groter de affiniteit voor elektronen en hoe groter de neiging om elektronen op te nemen en te verlagen van de valentie (= een oxidator). Omgekeerd betekent een negatieve redoxpotentiaal een lage affiniteit voor elektronen, en dus een neiging om elektronen af te staan en te verhogen van de valentie (= een reductor). Reducties zijn altijd gekoppeld aan oxidaties en vormen op deze manier redox-reacties. In het algemeen wordt in natuurlijke milieusystemen vastgesteld dat de volgorde waarin de redoxreacties plaatsvinden van de energiewinst afhangt. Reacties met de grootste energiewinst lopen onder optimale omstandigheden eerst af, gevolgd door andere reacties in volgorde van dalende energiewinst (Eppinger, 2008). In de meeste gevallen neemt de mobiliteit van zware metalen af als de redoxpotentiaal kleiner wordt, maar ook het omgekeerde kan zich voordoen. Wat precies het effect is van de redoxpotentiaal op de mobiliteit van zware metalen, verschilt van element tot element (Steketee, 2007; VMM, 2013).

Welke verbindingen onder de heersende condities stabiel zijn, kan worden berekend met een chemisch evenwicht model of worden afgelezen in een pH - Eh diagram. Uit een pH - Eh diagram kan worden afgelezen wat het effect is als de redoxpotentiaal stijgt of daalt of als de pH verandert. Figuur 1 bevat een voorbeeld van een dergelijk diagram voor het systeem As – waterstof (H) – zuurstof (O). Het is dan echter nog niet bekend hoe snel de omzetting verloopt. Mobilisatie van zware metalen door omzetting kan een tijdelijk effect zijn. Sulfiden in baggerspecie worden weliswaar geoxideerd als de baggerspecie op het land wordt gebracht, maar het materiaal bevat zoveel klei en organische stof (OS) dat de gemobiliseerde metalen weer gebonden worden. Daarom is de uitloging van gerijpte baggerspecie in het algemeen gering (Steketee, 2007).



Figuur 1: Zuurtegraad (pH) - redox (Eh) diagram van het systeem arseen (As) - waterstof (H) - zuurstof (O) (Bron: Steketee, 2007)

## 3 VERSCHILLENDE BRONNEN VAN ZWARE METALEN

### 3.1 INLEIDING

Naast het natuurlijk voorkomen van zware metalen in de bodem, de ondergrond, riviersedimenten en het grond- en oppervlaktewater worden in dit hoofdstuk de andere bronnen besproken om een globaal beeld te krijgen. De bronnen gelinkt aan landbouw -nl. bemesting, klauwontsmetting, het gebruik van gewasbeschermingsmiddelen en pyrietoxidatie- worden in meer detail besproken.

### 3.2 ZWARE METALEN IN DE BODEM EN DE ONDERGROND

Alle zware metalen vormen een natuurlijk bestanddeel van de aardkorst en kunnen als dusdanig in de bodem voorkomen. In de bodem zijn de gehalten aan zware metalen afhankelijk van het klei- en OS-gehalte. Klei en OS hebben een veel grotere capaciteit om metalen te binden dan zand en kunnen metalen uit oppervlakte- of grondwater opnemen, zodat de gehalten in de loop van de tijd kunnen stijgen. Accumulatie kan ook optreden als planten metalen opnemen en als dit OS op het land blijft, zal op langere termijn humus of veen gevormd worden (Steketee, 2007; Peeters, 2013).

Door Tack *et al.* (1997) werden de achtergrondniveaus van zware metalen in Vlaamse bodems bepaald (staalname van 0-20 cm in 1979-1980 en kleibodems in 1995, extractie met koningswater<sup>1</sup>) (Tabel 1). De concentraties zijn vergelijkbaar met resultaten in centraal Oost-Europa wat erop wijst dat de metingen niet door menselijke activiteiten beïnvloed werden. Er werd in Vlaanderen eveneens een correlatie vastgesteld tussen de concentratie aan zware metalen en het klei- en OS-percentages, met uitzondering van Hg en Cr waarbij er enkel een correlatie met het kleigehalte werd geconstateerd (Tack *et al.*, 1997). De gemiddelden en mediaan gemeten door Tack *et al.* (1997) zijn lager dan de richt- en streefwaarden bij sanering (met uitzondering van Hg), maar sommige gemeten waarden zijn hoger (Tabel 1) (Vlarebo, 2007a & b).

Via een geostatistische analyse werd de spreiding van de achtergrondniveaus van Cr en Zn in de 0-50 cm laag van Vlaamse bodems<sup>2</sup> bepaald. De kaarten illustreren de link tussen de achtergrondniveaus van deze zware metalen en de bodemtextuur. De laagste Cr- en Zn-achtergrondniveaus werden in zandbodems gevonden (Figuur 2) (Meklit, 2009).

---

<sup>1</sup> Door de extractie met koningswater wordt de maximaal plantbeschikbare hoeveelheid aan zware metalen bepaald, maar worden niet alle zware metalen geïncorporeerd in mineralen gemeten (De Temmerman *et al.*, 1984; Shahbazi & Beheshti, 2019).

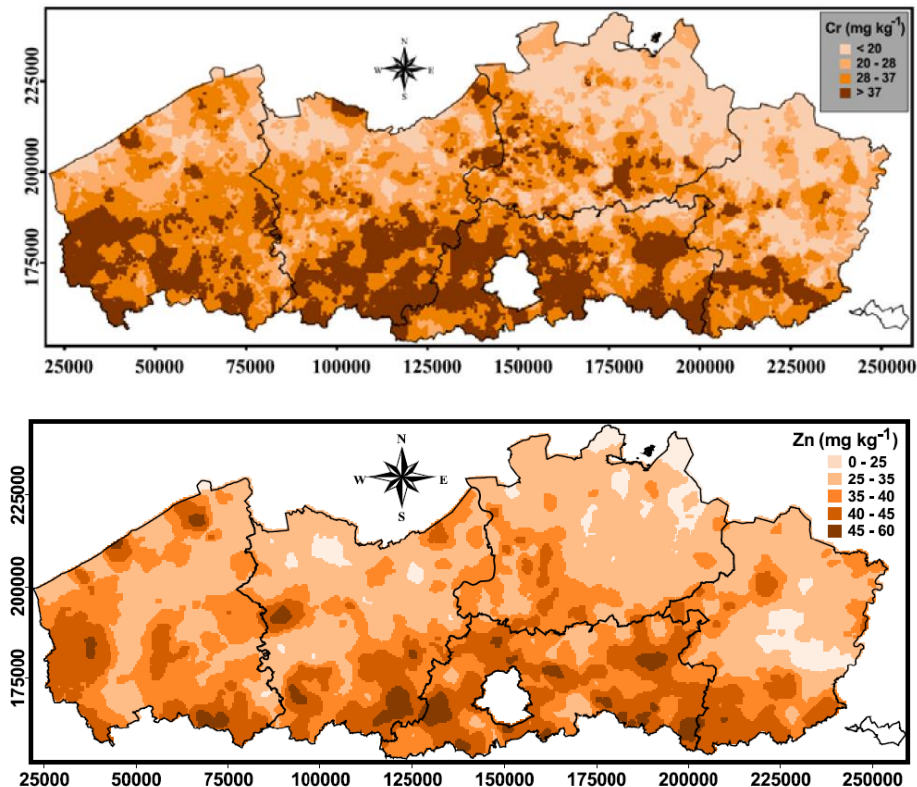
<sup>2</sup> De analyse gebeurde op basis van de meetresultaten uit de OVAM-databank met verplichte metingen bij grondoverdracht of bij vermoeden van vervuiling (Meklit, 2009).



Tabel 1: Gemiddelde, mediaan en spreidingsbreedte van de concentratie van zware metalen in de bodem (0-20 cm) ( $\text{mg (kg droge bodem)}^{-1}$ ) en aantal stalen voor de bepaling van de achtergrondniveaus in Vlaanderen (1979-1980 voor niet-kleibodems en 1995 voor kleibodems) (bodems waarbij contaminatie door menselijke invloed vermoed werd, werden uit de dataset geschrapt) (Bron: Tack *et al.*, 1997) en richt- en streefwaarde bij bodemsanering ( $\text{mg (kg droge bodem)}^{-1}$ ) (Bronnen: Vlarebo, 2007a & b)

	Gemiddelde	Mediaan	Spreidingsbreedte	Aantal	Richtwaarden	Streefwaarde
Arseen (As)	10.5	7.0	0.8 - 95.0	162	35	16
Cadmium (Cd)	0.33	0.18	0.02 - 5.30	456	1.2	0.7
Chroom (Cr)	25.7	24.6	1.2 - 119.0	147	91	62
Kobalt (Co)	0.42	0.05	0.03 - 7.70	408	/	/
Koper (Cu)	10.6	9.6	1.7 - 39.0	463	72	20
Kwik (Hg)	0.30	0.17	0.01 - 2.26	153	1.7	0.1
Lood (Pb)	24.4	21.5	0.0 - 132.0	454	120	31
Nikkel (Ni)	4.1	3.5	0.3 - 23.0	457	48	16
Zink (Zn)	40	35	6 - 208	461	200	77

/: geen wettelijk richt- en streefwaarden



Figuur 2: Achtergrondniveaus van chroom (Cr) en zink (Zn) in Vlaamse bodems (0-50 cm) ( $\text{mg (kg droge bodem)}^{-1}$ ) gebaseerd op metingen bij verplichte bodemanalyses bij grondoverdracht of bij vermoeden van vervuiling (1988-2005) (Bron: Meilit, 2009)

De spreidingsbreedte van de normale waarden voor zware metalen in akkerbouwpercelen bepaald door De Temmerman *et al.* (1984 in De Temmerman *et al.*, 2003) (Tabel 2) liggen binnen de spreidingswaarde van de concentraties aan zware metalen gemeten door Tack *et al.* (1997). De laagste waarden werden gemeten in zandbodems (De Temmerman *et al.* (1984 in De Temmerman *et al.*, 2003)).

Tabel 2: Spreidingsbreedte van de normale concentraties van zware metalen in de akkerlandbodems (0-23 cm) (mg (kg droge bodem)<sup>-1</sup>) (Vlaanderen) (Bron: De Temmerman *et al.*, 1984 in De Temmerman *et al.*, 2003)

	Zand	Zandleem	Leem	Klei
Arseen (As)	0.3 - 8.0	1.0 - 10.0	5.0 - 12.0	5.0 - 12.0
Cadmium (Cd)	0.10 - 0.50	0.10 - 0.50	0.10 - 0.50	0.10 - 0.50
Chroom (Cr)	0.5 - 10.0	1.0 - 20.0	5.0 - 30.0	5.0 - 30.0
Kobalt (Co)	0.30 - 2.00	0.30 - 5.00	1.00 - 10.00	1.00 - 10.00
Koper (Cu)	3.0 - 15.0	5.0 - 20.0	2.0 - 25.0	5.0 - 25.0
Kwik (Hg)	/	/	/	/
Lood (Pb)	5.0 - 40.0	5.0 - 40.0	15.0 - 40.0	15.0 - 40.0
Nikkel (Ni)	0.5 - 10.0	1.0 - 25.0	5.0 - 25.0	5.0 - 25.0
Zink (Zn)	25 - 70	25 - 100	50 - 100	20 - 100

/: geen data

Verder kunnen mineralen<sup>3</sup> in de bodem worden gevormd die hoge gehalten aan zware metalen bevatten. Als er voldoende OS en sulfaat ( $SO_4^{2-}$ ) in een bodem aanwezig zijn, zal onder zuurstofloze condities  $SO_4^{2-}$ -reductie optreden, waarbij pyriet ( $FeS_2$ ) wordt gevormd. Dit ijzersulfide kan relatief hoge gehalten aan As, Co, Ni en Zn bevatten. Een ander proces is het opkwellen van zuurstofloos grondwater dat Fe-ionen ( $Fe^{2+}$ ) in oplossing bevat. Als dit in contact komt met zuurstof, worden de Fe-ionen geoxideerd en worden ijzeroxiden afgezet. Deze ijzeroxiden zijn een effectieve 'spons' voor zware metalen (Steketee, 2007).

Ook in de ondergrond komen er zware metalen voor. De chemische eigenschappen en mineralogische samenstelling van de ondergrond verschillen zowel horizontaal als met de diepte. Die verticale heterogeniteit is ontstaan doordat de ondergrond bestaat uit lagen die in verschillende tijdsperiodes onder wisselende milieucondities zijn afgezet (VMM, 2013). Door Broothaers (2003) werden de concentraties aan zware metalen in het Tertiair<sup>4</sup> gemeten (extractie met koningswater) in boorkernen aanwezig in de archiefruimtes van de Belgische Geologische Dienst en in zelfgenomen monsters in ontginningsputten waaruit zand, klei, leem en andere delfstoffen gewonnen worden

<sup>3</sup> Mineralen zijn natuurlijke stukjes materie in vaste en kristallijne toestand. Kristallijn wil zeggen dat de atomen waaruit de massa van een specifieke stof bestaat, netjes gerangschikt en opeengestapeld zijn volgens een geometrisch regelmatig driedimensionaal patroon (Broothaers, 2003).

<sup>4</sup> Tertiaire afzettingen zijn deze die tussen het Quartair en het krijt (65 miljoen jaar geleden) gevormd zijn. Met quartaire afzettingen worden de recente geologische afzettingen bedoeld (jonger dan 1,77 miljoen jaar geleden) (Anonymous, 2014).



of werden. De monsters waren samengesteld uit minstens twee submonsters, verdeeld over een tweetal meter dikte van de specifieke sedimentlaag. Het absolute karakter van de analyseresultaten moet sterk gerelativeerd worden omwille van (Broothaers, 2003):

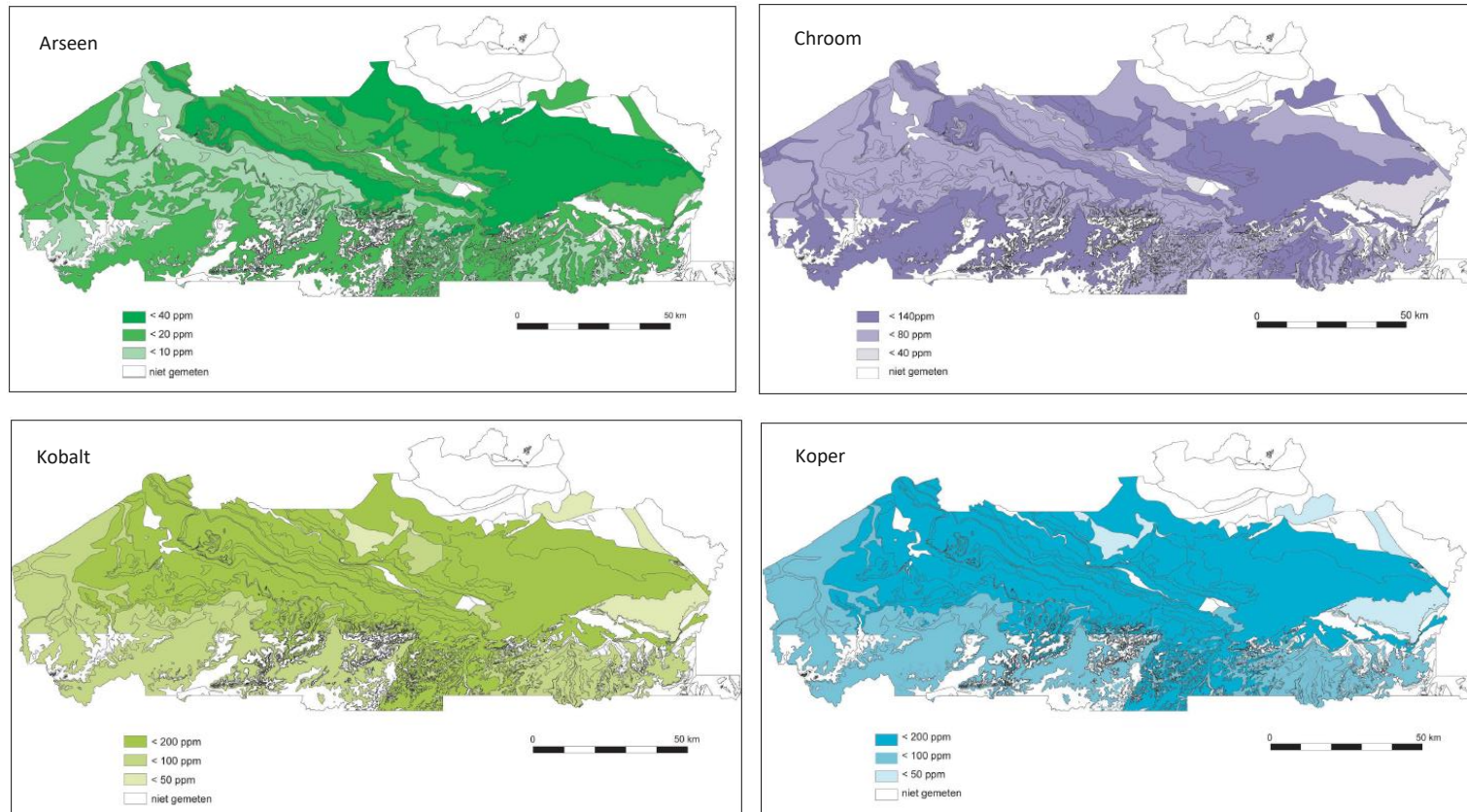
- de representativiteit van de monsternamen: er is weinig of niets bekend over de verticale en laterale variaties in gehalten aan zware metalen in deze sedimenten. Kennis over de variatie zowel over kleine afstanden van enkele decimeters, als over grotere afstanden van meerdere tot tientallen meters zou nog ontzettend veel onderzoekswerk vergen. Wel kan worden uitgegaan van de veronderstelling dat de ondergrond vanuit zijn ontstaanswijze zeer heterogeen is en daarom van nature een zekere variabiliteit inhoudt. De concentraties mogen niet als een absoluut en onveranderlijk gegeven beschouwd worden, maar als een vork waarbinnen of waarrond de waarden kunnen schommelen.
- door het heterogene karakter van geologische materialen kan de toevallige aanwezigheid van een of twee korrels van een accessorisch mineraal met daarin één of meerdere zware metalen, voor onverwacht hoge gehalten aan zware metalen zorgen.
- de homogeniteit van de monsters: een perfecte menging van een al of niet samengesteld monster in het laboratorium vergt een aanzienlijke voorbereidingstijd. Elke onvolkomenheid op dat vlak kan door de reductie van het monstervolume tijdens de voorbereiding uitvergroot worden.

Op basis van de gemeten concentraties werden kaarten gemaakt (Figuur 3). Deze kaarten hebben om de volgende redenen slechts een indicatieve waarde (Broothaers, 2003):

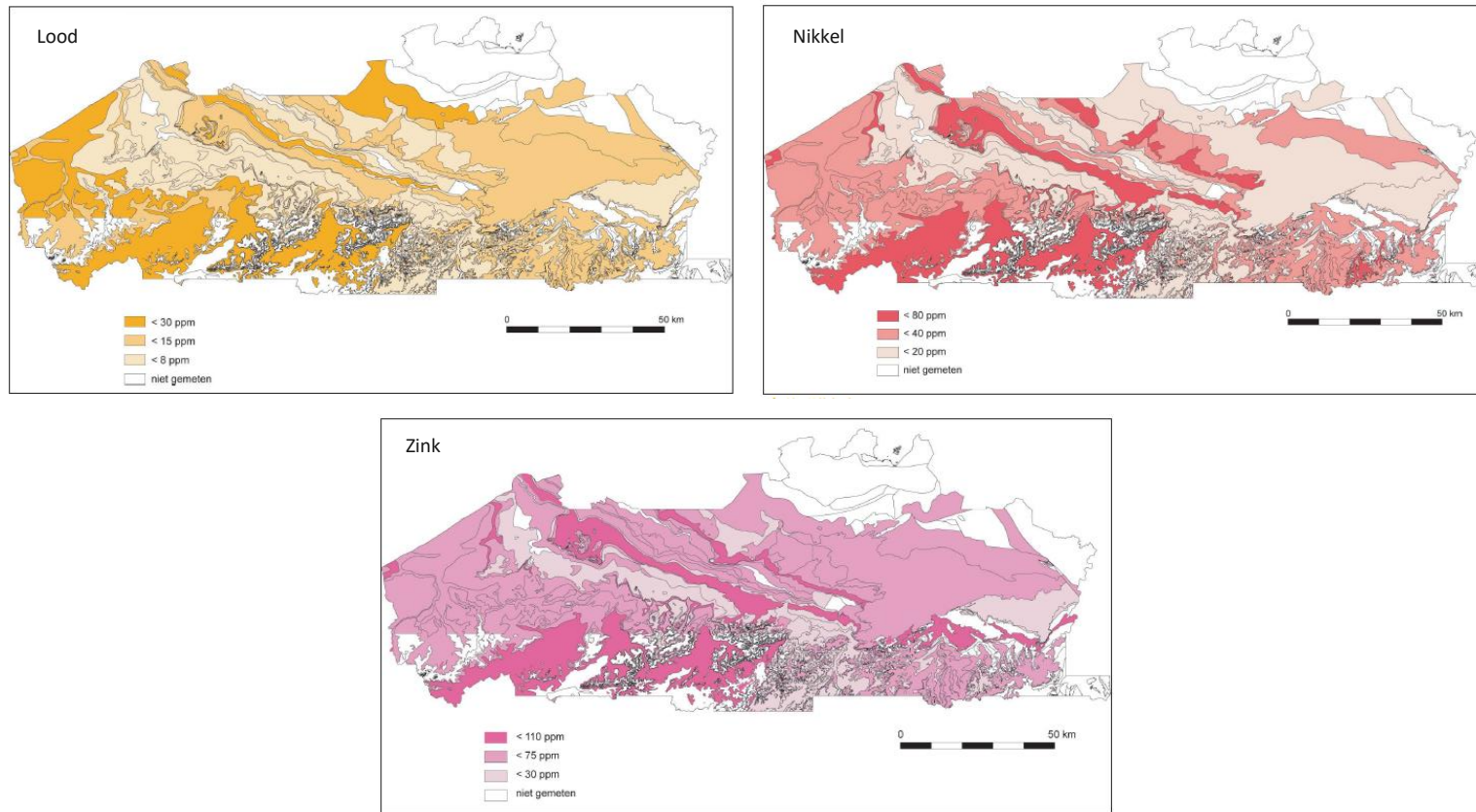
- het kleine aantal gegevens is nog ontoereikend om echt representatief te zijn voor zulke grote volumes aan sedimenten, verspreid over zulke grote afstanden en met soms aanzienlijke diktes.
- de meeste monsters komen uit grotere dieptes. Er zijn geen garanties dat de chemische samenstelling van een geologische eenheid op grotere diepte dezelfde zou zijn als nabij een ontsluiting van het Tertiair. Tussen de twee kunnen immers belangrijke afstanden liggen.

De kaarten geven ook geen informatie over de beschikbaarheid en het risico op uitloging naar het grond- en oppervlaktewater. De zware metalen kunnen immers in mineralen vb. pyriet geïncorporeerd zijn (Broothaers, 2003).

Opvallend is dat de kaarten van Figuur 3 soms hogere waarden dan deze vermeld in Tabel 1 hebben. Tevens bevatten deze kaarten nog een aanzienlijk aantal blanco vlekken omdat niet overal adequate gegevens voorhanden zijn (Broothaers, 2003).



Figuur 3: Zware metalen in het Tertiair (ppm of mg (kg droge bodem)<sup>-1</sup>) (Bron: Broothaers, 2003)



Figuur 3: Zware metalen in het Tertiair (ppm of mg (kg droge bodem)<sup>-1</sup>) (Bron: Broothaers, 2003) (vervolg)



### 3.3 ZWARE METALEN IN GROND- EN OPPERVLAKTEWATER EN RIVIER- SEDIMENTEN

Op basis van de metingen van zware metalen in het grondwater<sup>5</sup> werd via een statistische analyse (o.a. een cumulatieve waarschijnlijkheidsplot) hun achtergrond- of referentiewaarden ten opzichte van een verontreiniging bepaald en gekarteerd. Hieruit bleek dat er een ruimtelijke spreiding van de concentratie van de verschillende zware metalen in het grondwater is. Hogere referentiewaarden konden soms aan de bodemtextuur gekoppeld worden vb. As in kleibodems en Cd, Cu en Zn in zandbodems (Figuur 4 - Figuur 7 (Bijlage 1)). Voor sommige zware metalen waren hoge referentiewaarden aan stadskernen gelinkt vb. Cr, Cu, Hg, Ni en Pb. Voor Pb en Zn werden de hoge referentiewaarden in het oosten door jarenlange industrie verklaard (Soresma, 2007). Deze referentiewaarden bepaald door Soresma (2007) zijn hoger dan de achtergrondniveaus die door de VMM gebruikt werden om de grondwaterkwaliteit te evalueren. De achtergrondniveaus afgeleid door VMM zijn bepaald op basis van de concentraties aan zware metalen gemeten in 2006. Het 90<sup>ste</sup> percentiel van de gemeten concentraties werd bepaald in stalen zonder merkbare menselijke beïnvloeding. Zo werden bv. stalen met een nitraat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) -concentratie hoger dan 10 mg l<sup>-1</sup> niet mee in de analyse genomen (VMM, 2013).

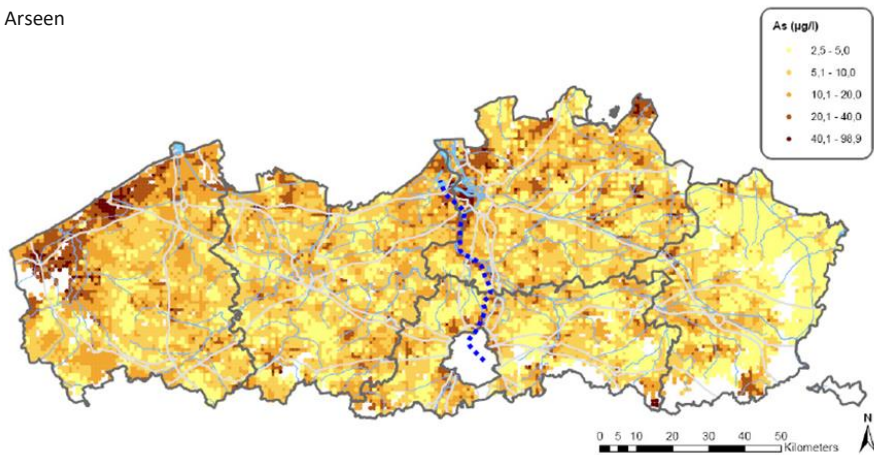
De meetdata van het grondwatermeetnet van 2011 werden door de VMM gebruikt om de bron(nen) van lokaal hoge concentraties aan zware metalen te bepalen. Een vergelijking van de referentiewaarden (Figuur 4 - Figuur 7 (Bijlage 1)) en de metingen van de concentratie aan zware metalen in het grondwater gemeten door de VMM in 2011 (Figuur 5 - Figuur 6 (Bijlage 1)) visualiseert de verhoging door antropogene bronnen in sommige meetpunten (VMM, 2013). Een vergelijking van de concentraties aan zware metalen gemeten in het grondwater tussen 2006 en 2018 toont een lichte verbetering. In 2018 was de aanwezigheid van As en Ni (respectievelijk 3.4 en 6.7% van de meetplaatsen scoorden matig of ontoereikend) in het grondwater het vaakst problematisch. Voor Cd, Cr, Cu, Hg, Pb en Zn waren er globaal veel minder of geen problemen in het grondwater (VMM, 2020a).

In het oppervlaktewater werd er geen duidelijke trend tussen 2010 en 2019 vastgesteld. Er werden in 2019 het vaakst problemen met Co vastgesteld (een overschrijding in 52% van de meetplaatsen). Voor As en Zn werd de norm in respectievelijk 18% en 10% van de meetpunten in 2019 overschreden (VMM, 2020b). Op te merken valt dat de maximale normen in het oppervlaktewater vaak lager zijn dan in het grondwater.

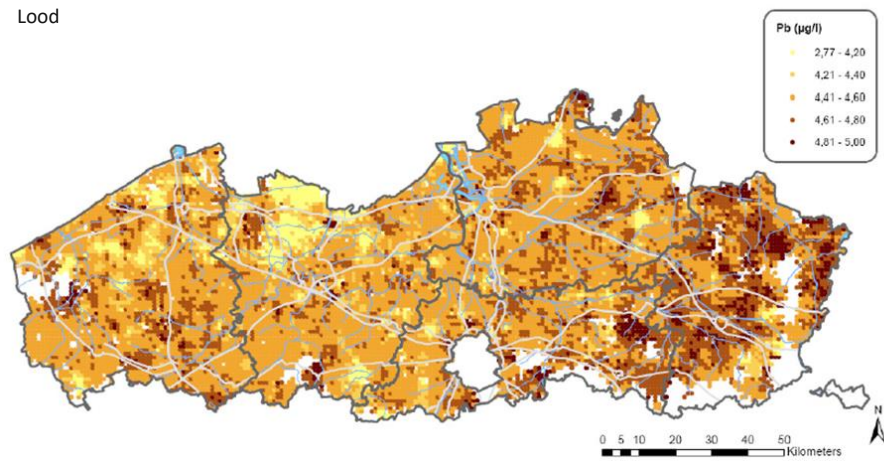
---

<sup>5</sup> De analyse gebeurde op basis van de meetresultaten uit de OVAM-databank met verplichte metingen in het kader van het bodemsaneringsdecreet (Soresma, 2007). Het is niet uitgesloten dat er op bepaalde plaatsen enige verontreiniging aanwezig was zodat we achtergrondwaarden vervangen hebben door referentiewaarden.

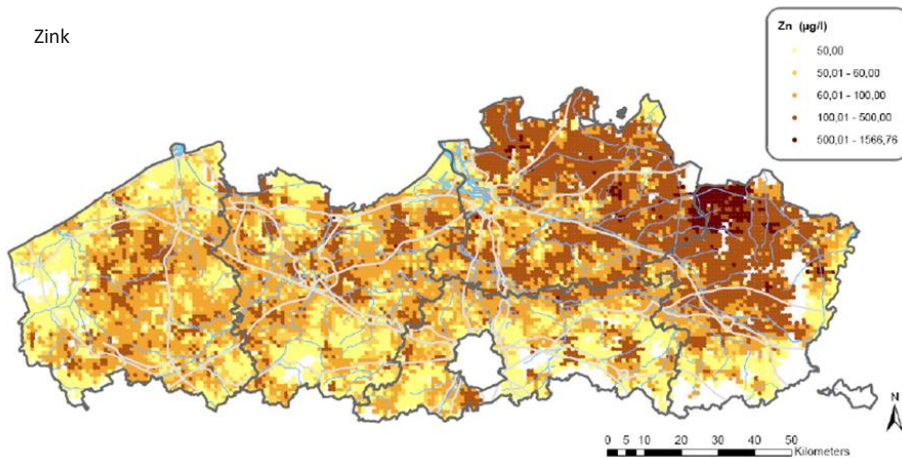
Arseen



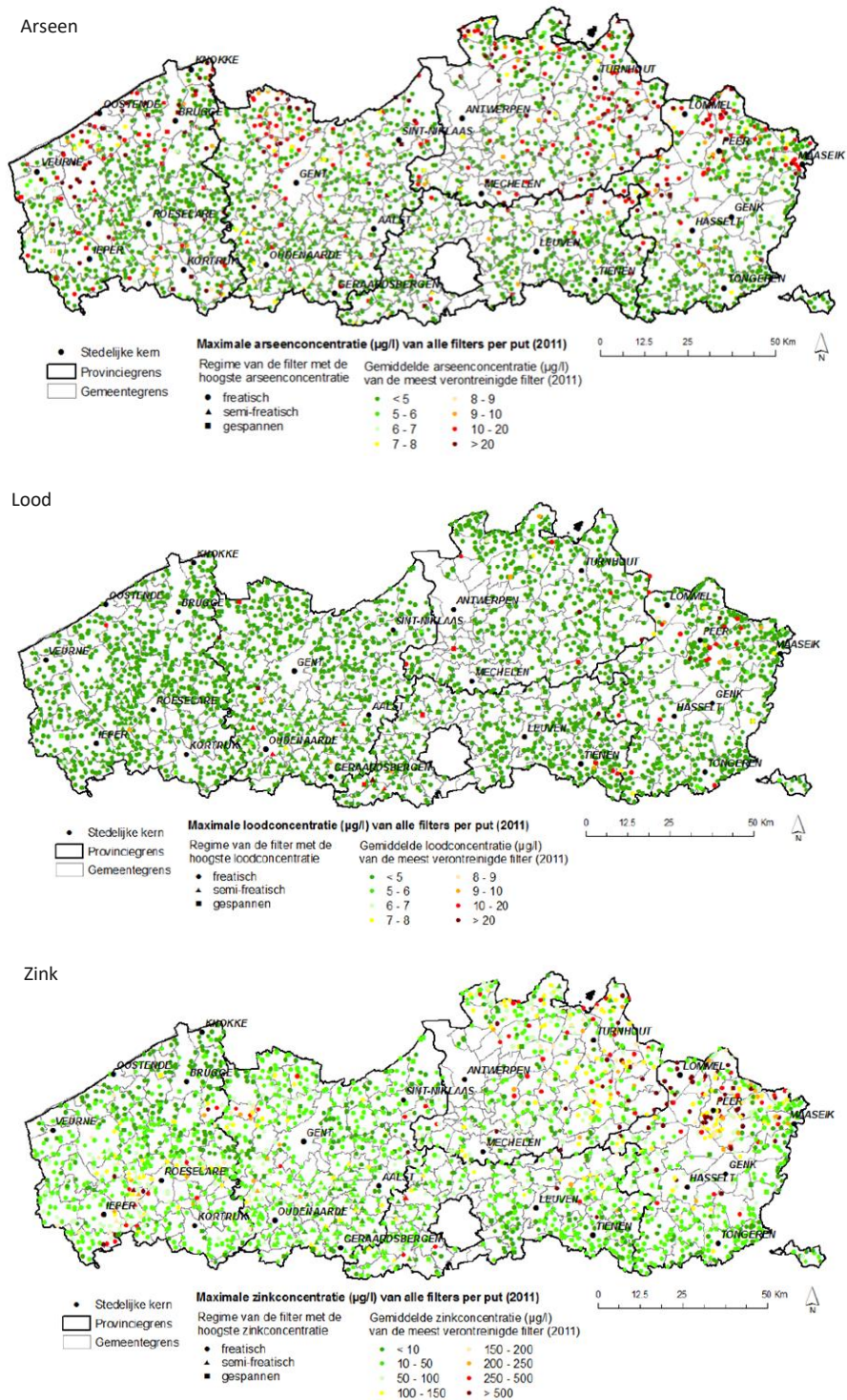
Lood



Zink



Figuur 4: Referentiewaarden van zware metalen in het grondwater ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bron: Soresma, 2007)



Figuur 5: Zware metalen in het grondwater gemeten in 2011 ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bron: VMM, 2013)



Ook in het sediment van Vlaamse rivieren bevinden er zich zware metalen (Tabel 3 - extractie met koningswater) (De Saedeleer *et al.*, 2008). De zware metalen kunnen zowel van natuurlijke als antropogene oorsprong zijn (Hindel *et al.*, 1996). Meervoudige lineaire regressies toonden aan dat naast OS en klei ook Fe en calcium (Ca) belangrijke verklarende variabelen zijn voor de totale concentraties aan zware metalen in riviersedimenten (De Saedeleer *et al.*, 2008).

Riviersediment staat in regelmatig contact met het rivierwater, waardoor het herhaaldelijk wordt getransporteerd en herafgezet. Vanuit het sediment in rivieren kan een langdurige nalevering optreden van zware metalen naar het oppervlaktewater ten gevolge van mobilisatie van metaalhoudende slibdeeltjes (De Saedeleer *et al.*, 2008). Een studie aan de hand van stalen van 200 Vlaamse waterbodems wijst uit dat in vele gevallen in Vlaanderen de bio-beschikbaarheid van metalen in riviersedimenten beperkt is, omwille van de aanwezigheid van sulfiden die de zware metalen binden (Vangheluwe *et al.*, 2005 in Peeters, 2013).

Metingen van sedimenten tussen 2000 en 2021 tonen dat het percentage sterk verontreinigde waterbodems voor de meeste zware metalen afneemt vnl. voor Hg en Zn. De concentraties van Cd, Cu, Hg, Pb en Zn in sedimenten zorgen voor een verontreiniging (VMM, 2023).

Tabel 3: Gemiddelde, standaardafwijking, minimum en maximum van de concentratie van zware metalen in het sediment van rivieren ( $\text{mg (kg droge bodem)}^{-1}$ ) (105 stalen genomen van maart tot en met juni 2006 - er werden geen stalen uit de dataset geschrapt zodat de meetresultaten door menselijke bronnen beïnvloed kunnen zijn) (Vlaanderen) (Bron: De Saedeleer *et al.*, 2008)

	Gemiddelde	Standaardafwijking	Minimum	Maximum
Arseen (As)	9.7	8.5	1.0	61.0
Cadmium (Cd)	1.30	1.50	0.10	7.50
Chroom (Cr)	32.8	27.4	1.8	172.0
Kobalt (Co)	/	/	/	/
Koper (Cu)	27.6	34.1	2.2	189.0
Kwik (Hg)	0.20	0.30	0.01	1.86
Lood (Pb)	43.9	52.2	3.8	364.0
Nikkel (Ni)	13.3	10.4	1.5	67.0
Zink (Zn)	252	348	14	2380

/: geen meetdata

### 3.4 BEMESTING, KLAUWONTSMETTING EN GEWASBESCHERMINGSMIDDELEN

Via de toediening van drijfmest komen er zware metalen op de bodem terecht (Tabel 4) (Coppens *et al.*, 2009; Deltares, 2018; Indraratne *et al.*, 2021; van der Grift, 2023). De hoogste concentraties worden voor Cu en Zn gemeten aangezien deze aan voeders toegevoegd worden om de groei van de dieren te stimuleren. Sinds 2003 is er een verstrenging van de maximale concentraties van Cu en Zn in voeders geïntroduceerd omdat deze zware metalen naast hun direct toxisch effect ook antibioticaresistentie van bacteriën kunnen verhogen (Huygens *et al.*, 2020). Cadmium, Cu en Zn kunnen via minerale meststoffen op de bodem gebracht worden (Bonten *et al.*, 2009; Peeters, 2013).

Tabel 4: Overzicht van de normale concentraties aan zware metalen in drijfmest (mg (kg droge stof)<sup>-1</sup>) in Vlaanderen (2005-2007) (Bron: Coppens *et al.*, 2009)

	Arseen	Cadmium	Chroom	Kobalt	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink
Runderdrijfmest	<5	0-1	0-20	/	40-60	<0.1	<5	0-15	200-600
Varkensdrijfmest	<5	0-2	0-20	/	100-1200	<0.1	<5	10-40	150-1700

/: geen meetdata

Via gewasbeschermingsmiddelen kunnen As, Cu en Hg (Steketee, 2007; VMM, 2013) en via klauwontsmetting Cu op de bodem terechtkomen. De vloeistof gebruikt voor de klauwontsmetting komt in de mestkelder terecht en via de mest op de bodem (Bonten *et al.*, 2009; Passchyn, 2013).

In 1995 werden door De Temmerman *et al.* (2003) de concentraties aan zware metalen in 638 Vlaamse akkerbouwpercelen (0-23 cm) gemeten (Tabel 5). Op sommige percelen werden er verhoogde Cu- en Zn-concentraties gemeten. Deze verhoging werd afhankelijk van de locatie gelinkt aan de toediening van varkensdrijfmest (West- en Oost-Vlaanderen) of de industrie (De Temmerman *et al.*, 2003). De gemeten hogere Cu-concentratie in landbouw- en bospercelen in gans Europa (2009-2012) werden verklaard door industriële activiteit of het gebruik van fungiciden met Cu, vooral in wijn- en boomgaarden in vochtige regio's (Tabel 6 - Figuur 9 in bijlage) (Toth *et al.*, 2013 & 2016; Ballabio *et al.*, 2018). In Europese regio's met veel vee werden er verhoogde Zn-concentraties in graslandbodems gemeten (2009-2012) (Van Eynde *et al.*, 2023).

De gemeten concentraties aan zware metalen in Vlaamse bodems tonen vergelijkbare resultaten in 1995 en 2009 met uitzondering van Ni (Tabel 5 - Tabel 6) (De Temmerman *et al.*, 2003; Toth *et al.*, 2013 & 2016; Mouazen *et al.*, 2021; Fernandez-Ugalde *et al.*, 2022). De mediaan concentratie van Ni gemeten in 2009 was echter vergelijkbaar met het gemiddelde voor gans Europa (Mouazen *et al.*, 2021; Fernandez-Ugalde *et al.*, 2022). Gezien de relatief lage dosis van zware metalen toegediend via bemesting ten opzichte van de aanwezige voorraad kan een toename in de bodem vaak pas na één of meerdere decennia gemeten worden (van der Bolt *et al.*, 2022). In Vlaanderen werd er tussen 1995 en 2009 geen verhoging van de Cd-concentratie in de bodem gemeten. Berekeningen uit Nederland geven aan dat de aan- en afvoer van Cd op landbouwpercelen van dezelfde grootteorde zijn (van der



Bolt *et al.*, 2022). In Europa werd een verhoging van de Cd-concentratie in de bodem (vb. Ierland) gelinkt aan de Cd-aanwezigheid in fosfaatmeststoffen en industrie (Ballabio *et al.*, 2024). Door Ballabio *et al.* (2024) werd geadviseerd om de Cd-concentratie in fosfaatmeststoffen wettelijk te limiteren.

Tabel 5: Gemiddelde, mediaan, minimum en maximum van de concentraties van zware metalen in Vlaamse akkerlandbodems (staalname van 0-23 cm in 1995) (mg (kg droge bodem)<sup>-1</sup>) (Bron: De Temmerman *et al.*, 2003)

	Gemiddeld	Mediaan	Minimum	Maximum	Gemiddeld	Mediaan	Minimum	Maximum
	Zandbodem (225 staalnames)				Zandleembodem (274 staalnames)			
Arseen (As)	4.7	3.8	0.9	34.4	5.8	5.2	2.2	19.6
Cadmium (Cd)	0.28	0.26	0.07	0.72	0.30	0.28	0.08	1.33
Chroom (Cr)	9.8	8.5	3.1	39.3	14.0	14.0	4.4	30.0
Kobalt (Co)	1.44	1.10	0.06	7.80	3.80	3.70	0.15	8.90
Koper (Cu)	10.3	9.3	1.5	32.0	12.0	11.0	2.5	43.0
Kwik (Hg)	/	/	/	/	/	/	/	/
Lood (Pb)	21.0	18.0	3.2	191.0	21.0	19.0	10.0	83.0
Nikkel (Ni)	3.1	2.5	0.2	14.4	7.6	6.9	1.0	19.1
Zink (Zn)	37	32	13	207	49	45	17	20
	Leembodem (115 staalnames)				Kleibodem (24 staalnames)			
Arseen (As)	6.8	6.6	3.6	21.9	8.2	7.7	2.6	12.4
Cadmium (Cd)	0.36	0.35	0.11	0.66	0.26	0.28	0.09	0.45
Chroom (Cr)	18.0	18.0	8.1	36.0	18.0	19.0	7.2	30.0
Kobalt (Co)	5.60	5.70	0.15	8.90	5.10	5.30	0.91	8.30
Koper (Cu)	12.0	11.0	5.7	88.0	8.9	8.9	2.4	15.5
Kwik (Hg)	/	/	/	/	/	/	/	/
Lood (Pb)	21.0	19.0	9.6	106.0	18.0	17.0	7.9	58.0
Nikkel (Ni)	12.0	12.0	4.2	21.0	12.0	12.0	3.3	19.0
Zink (Zn)	64	54	28	264	48	49	21	78

/: geen data

Tabel 6: Mediaan van de concentraties aan zware metalen in Vlaamse en Europese bodems (LUCAS dataset) (staalname van 0-20 cm in 2009 in Vlaanderen en in 2009-2012 in Europa) (mg (kg droge bodem)<sup>-1</sup>) (Bronnen: Mouazen *et al.*, 2021 & Fernandez-Ugalde *et al.*, 2022)

	Arseen	Cadmium	Chroom	Kobalt	Koper	Kwik	Lood	Nikkel	Zink
Vlaanderen	3.7	0.13	22.4	3.72	14.3	0.06	23.0	21.0	/
Europa	10.0	0.40	20.2	5.40	13.0	0.10	17.9	21.4	39

Bonten *et al.* (2009) modelleerden voor Nederland voor enkele scenario's van bemesting het potentiële positieve effect op de concentratie van Cd, Cu en Zn in het grondwater. Het 'business as usual' scenario was de bemesting van 2004 op basis van de MINAS-wetgeving zonder een specifieke beperking op de toegediende hoeveelheid van dierlijke mest. De andere scenario's berekenden het effect van:

////////////////////////////////////

- het verlagen van de stikstof- (N) en fosfor- (P) hoeveelheid via bemesting (volgens de gebruiksnormen van 2009, een evenwichtsbemesting voor P vanaf 2015 en een beperking van de dierlijke mest tot 170 en 250 kg N ha<sup>-1</sup> voor respectievelijk niet-derogatie- en derogatiebedrijven) en dus indirect van de hoeveelheid aan zware metalen,
- het verlagen van de Cu- en Zn-concentratie in dierlijke mest,
- het verlagen van de Cd-concentratie in minerale fosfaatmeststoffen,
- en het afschaffen van klauwontsmetting met Cu.

De modelberekeningen gaven aan dat voor Cd de modelonzekerheid te hoog was om conclusies te kunnen trekken, maar dat de aan- en afvoer van Cd op landbouwpercelen vergelijkbaar zijn. Na 100 jaar het 'business as usual' scenario aan te houden waren de gemiddelde Cu-verliezen 4 keer hoger dan bij de start. Voor Cu was een aanpassing van de bemesting aan de nieuwe bemestingsnormen, een halvering van de concentratie in veevoeders en een afschaffing van Cu in klauwbaden nodig om geen verhoging van de concentratie in het grondwater te hebben. Voor Zn gaf de modelering aan dat bij een onveranderd beheer na 100 jaar de Zn-verliezen met ongeveer 20% toenamen. Een aanpassing van de bemesting aan de nieuwe bemestingsnormen en een halvering van de Zn-concentratie in veevoeders was noodzakelijk voor gelijkblijvende Zn-verliezen. De modelresultaten duiden erop dat er voor Cu en Zn een grote inspanning noodzakelijk was zodat bemesting en klauwontsmetting in regio's met een intensieve veehouderij geen extra uitspoeling van zware metalen veroorzaakten. Er werd door de onderzoekers echter niet nagegaan of een verlaging van de concentraties in het veevoeder een negatief effect op de groei van het vee zou hebben en zodoende is het onduidelijk of deze maatregel realiseerbaar is (Bonten *et al.*, 2009).

Voor het gebruik van Cu bij de ontsmetting van klauwen zijn er intussen alternatieven beschikbaar zodat de gebruikte vloeistof die in de mestkelder terecht komt geen Cu meer bevat. Het gebruik van CuSO<sub>4</sub> en ZnSO<sub>4</sub> is in Vlaanderen sinds 2006 officieel verboden als ontsmettingsmiddel (Passchyn, 2013).

Door het aanpassen van de bemesting aan de normen en de invoering van een beperking van de toegediende hoeveelheid dierlijke mest vanaf 2009 en de afschaffing van ontsmetting met Cu werden voor Cu en Zn ongeveer 2/3<sup>de</sup> van de noodzakelijke daling van de verliezen in Nederland gemodelleerd (Bonten *et al.*, 2009). Door de controle van de normen van dierlijke mest en de aanwezigheid van alternatieve klauwontsmettingsmiddelen kan aangenomen worden dat de Cu- en Zn-verliezen in Vlaanderen momenteel lager liggen dan het 'business as usual' scenario in de Nederlandse studie en eerder in de grootteorde van dit aangepaste scenario met 2/3<sup>de</sup> lagere verliezen veroorzaakt door landbouwactiviteiten. Een daling van de Cu- en Zn-concentraties in het veevoeder lijkt voor zowel varkens- als runderdrijfmest realistisch (Smolders *et al.*, 2008; van Krimpen *et al.*, 2013) maar meer gedetailleerde informatie over de voedersamenstelling bij de verschillende scenario's en de mogelijke verbetering is nodig om te bepalen of dit voldoende is om op lange termijn geen negatief effect van bemesting op de bodem en grond- en oppervlaktewater te hebben.

Metingen van meststalen duiden erop dat er in Nederland tussen 1996 en 2017 geen afname in concentratie aan zware metalen in de mest plaatsvond. Nieuwe modelberekeningen (1990-2019) op basis van recente metingen in mest, bodem, bodem- en grondwater en depositie toonden een toename van Cr, Co, Cu, Pb en Ni in de bodem omdat het grootste aandeel van de aangevoerde zware metalen in de bodem accumuleren. Voor As en Zn werd ongeveer de helft via de teelt afgevoerd en was de relatieve toename in de bodem lager. Bijna alle aangevoerde Cd werd via de teelt van de percelen verwijderd. De onzekerheid op de aan- en afvoer van zware metalen van landbouwpercelen is echter erg hoog omdat ze gebaseerd zijn op een beperkt aantal metingen. De toename van de verschillende metalen is echter niet steeds hoofdzakelijk te verklaren door landbouwactiviteiten maar depositie kan ook een belangrijke bijdrage hebben vb. bij Pb. De onzekerheid van de concentratie aan zware metalen in de bodem en de beperkte kennis van de lokale hydrologie zorgden ervoor dat de modelberekeningen vooral bruikbaar zijn om inzicht te krijgen in de regionale verschillen om zo de mogelijke pistes te bepalen om de verliezen naar grond- en oppervlaktewater te verlagen. De modelberekeningen geven aan dat oppervlakkige afspoeling beperkt is en dat zware metalen via diepere stroombanen in het grondwater terechtkomen (Van der Bolt *et al.*, 2022; van der Grift, 2023).

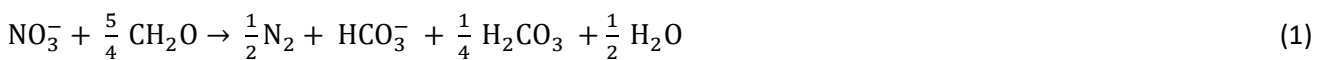
In Vlaanderen werd bemesting als een mogelijke bron voor hoge Cu-, Ni- en Zn-concentraties in het grondwater aangeduid. Aangezien deze zware metalen ook via de industrie en/of het transport op de bodem terecht kunnen komen, is het moeilijk om in te schatten op welke locaties bemesting een belangrijke bijdrage aan hoge concentraties in het grondwater heeft (VMM, 2013). Dierlijke mest werd als een mogelijke bron van hoge Co-concentraties in het oppervlaktewater vermeld (VMM, 2020b), maar dit kan op basis van de mest- of bodemdata niet bevestigd worden.

### 3.5 PYRIETOXIDATIE

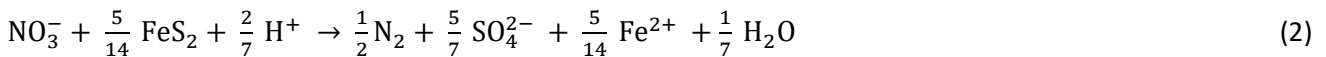
Niet alle N die via dierlijke mest en minerale meststoffen wordt toegediend, wordt door de teelten opgenomen, maar een deel kan als gasvormige verliezen verloren gaan. Bij niet-emissiearme toediening van drijfmest kunnen er belangrijke ammoniakale verliezen optreden. Bij anaerobe omstandigheden in de bodem kunnen  $\text{NO}_3^-$  en nitriet ( $\text{NO}_2^-$ ) via microbiologische en in mindere mate chemische denitrificatie gereduceerd worden en als stikstofgas ( $\text{N}_2$ ), lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) en stikstofmonoxide ( $\text{NO}$ ) verloren gaan. Deze vorm van anaerobe bacteriële ademhaling komt vooral in kleibodems voor (D'Haene *et al.*, 2003; Hofman & Van Cleemput, 2004).

Nitraatuitloging doet zich voor wanneer er bij een neerwaartse waterbeweging (drainage)  $\text{NO}_3^-$ -N uit het bodemprofiel wordt uitgespoeld en is bij Europese landbouwpercelen hoofdzakelijk tot de herfst en winter beperkt. Tijdens het transport naar en in het grond- en oppervlaktewater verlaagt de  $\text{NO}_3^-$ -concentratie door attenuatieprocessen voornamelijk door afbraak van  $\text{NO}_3^-$  via denitrificatie en in mindere mate door verdunning. Voor de afbraak van  $\text{NO}_3^-$ -N via denitrificatie is er nood aan een reductor (= elektronendonor). Organisch materiaal (OM) en  $\text{FeS}_2$  zijn de belangrijkste reductoren in het grondwatermilieu (Broers *et al.*, 2004; Eppinger, 2008). In de ondergrond kunnen biologische en chemische denitrificatie samen plaatsvinden, maar biologische denitrificatie is sneller (Robinson *et al.*, 2021).

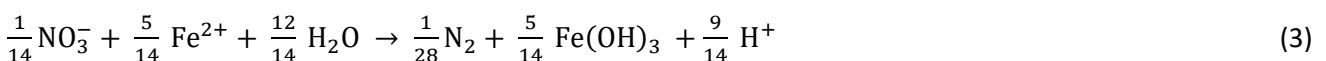
De samenstelling van het OM wordt in formule (1) vereenvoudigd voorgesteld als  $\text{CH}_2\text{O}$ . De reactie wordt vooral bepaald door de reactiviteit van het OM. Dit kan sterk uiteenlopen en hangt af o.a. van de oorsprong van het sediment (Broers *et al.*, 2004; Eppinger, 2008). In algemene zin is de verwachting dat mariene afzettingen meer reactief zijn dan terrestrische afzettingen. Mariene OM is bijvoorbeeld biogeochemisch reactiever dan terrestrisch materiaal, omdat het geen moeilijk afbreekbare lignine-componenten bevat. Daarnaast verwacht men dat fijne, kleiige afzettingen reactiever zijn dan grove, zandige afzettingen. Naast het OM dat zich in de ondergrond bevindt, kan in gebieden met bijv. grasbegroeiing ook reactief OM uitspoelen (Broers *et al.*, 2004).



De reactie met  $\text{FeS}_2$  vindt plaats op de grens tussen de oxidatie- en reductiezone, consumeert zuur en er komt  $\text{SO}_4^{2-}$  vrij.



Er kan echter ook een complete oxidatie van  $\text{FeS}_2$  plaatsvinden waarbij het gemobiliseerde  $\text{Fe}^{2+}$  ook wordt geoxideerd. Dit is een zuurproducerende reactie waarbij ijzerhydroxide ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) gevormd wordt. De twee reacties samen zijn verzurend (Broers *et al.*, 2004; Eppinger, 2008):



Het wel of niet optreden van complete oxidatie van  $\text{FeS}_2$  hangt waarschijnlijk af van de grondwaterstromingsnelheid ten opzichte van de  $\text{FeS}_2$ -oxidatiesnelheid. Als de grondwaterstromingssnelheid groot is, wordt het gemobiliseerde  $\text{Fe}^{2+}$  afgevoerd van de reactiezone voordat het in die zone door  $\text{NO}_3^-$  wordt geoxideerd naar  $\text{Fe}^{3+}$  en neerslaat als hydroxide (Broers *et al.*, 2004).

Andere bestanddelen zoals glauconiet of geadsorbeerd  $\text{Fe}^{2+}$  zijn ook potentiële reductoren voor  $\text{NO}_3^-$  (Broers *et al.*, 2004; Eppinger, 2008), met name wanneer gereduceerd  $\text{Fe}^{2+}$  aanwezig is.

Uit onderzoek van Eppinger (2008) blijkt dat  $\text{NO}_3^-$ -reductie met OM of met pyrietoxidatie domineert in de onderzochte Vlaamse watervoerende lagen. Op basis van de sedimentanalyses van testsites werd vastgesteld dat in

quartaire afzettingen meestal de door micro-organismen energetisch gefavoriseerde denitrificatie met OM domineert. Dit wordt verklaard door het feit dat dit vrij jonge sediment (en daarmee het OM) sterk reactief is. In mariene (tertiaire) afzettingen is  $\text{NO}_3^-$ -reductie met  $\text{FeS}_2$ -oxidatie het voorkeurproces (Eppinger, 2008). Eén negatief nevengevolg van  $\text{NO}_3^-$ -reductie met  $\text{FeS}_2$  is de (mogelijk geleidelijke) afname van de denitrificatiecapaciteit van de ondergrond (Broers *et al.*, 2004).

Niet enkel door de  $\text{NO}_3^-$ -uitspoeling uit landbouwpercelen maar ook door verdroging kan er zuurstofgas ( $\text{O}_2$ ) dieper in het profiel terechtkomen en resulteren in een versnelde oxidatie van  $\text{FeS}_2$  in de ondergrond (van Helvoort *et al.*, 2000; van der Grift, 2023):



Bij een zuurgraad hoger dan 3.5 tot 4.0 volgt de vorming van  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (van Helvoort *et al.*, 2000):

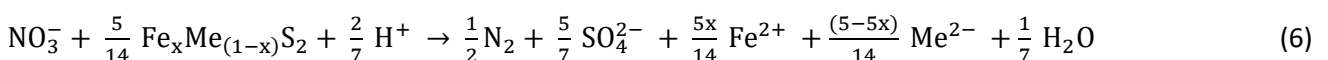


Pyrietoxidatie met  $\text{O}_2$  is sterker verzurend dan met  $\text{NO}_3^-$  (van Helvoort *et al.*, 2000). De aanwezigheid van grotere hoeveelheden opgelost  $\text{O}_2$  in het grondwater inhiberen alle andere redoxprocessen met lagere energiewinst (Eppinger, 2008).

Oxidatie met pyriet wordt vaak indirect via de verhoogde  $\text{SO}_4^{2-}$ -concentratie in het grond- en oppervlaktewater in combinatie met andere parameters zoals de pH of Eh vastgesteld (Broers *et al.*, 2004; Eppinger, 2008; Jessen *et al.*, 2017). De afbraak van sedimenten door chemische reacties wordt soms “chemische erosie” of “chemische verwerking” genoemd, alhoewel in deze context de term “chemische denitrificatie” meer verantwoord is.

Pyriet komt in Vlaanderen vooral voor in mariene afzettingen met klei (Tertiaire klei: Formatie van Tielt, Formatie van Kortrijk, Formatie van Maldegem, Boomse klei en Formatie van Gentbrugge (Gullentops & Wouters, 1996; Eppinger, 2008; De Koninck *et al.*, 2012, De Vos *et al.*, 2020) & quartaire klei: klei van de Kempen en lid van Merelbeke (Gullentops & Wouters, 1996; Anonymus, 2014)), maar kan ook in lage concentraties voorkomen in tertiaire zandsedimenten vb. Formatie van Diest, Formatie van Zelzate en Formatie van Maldegem of in quartaire zandsedimenten vb. Formatie van Zoetendale (Eppinger, 2008; Bertier *et al.*, 2008 & 2022; Adriaens *et al.*, 2018; De Beck & Vanderkerkhove, 2018).

Denitrificatie met OM leidt tot een afname van de  $\text{NO}_3^-$ -concentratie zonder verhoging van de concentraties van zware metalen. Echter zoals reeds vermeld kan  $\text{FeS}_2$  zware metalen bevatten en deze kunnen tijdens de oxidatie van  $\text{FeS}_2$  (formule bij niet-complete oxidatie) gemobiliseerd worden (Broers *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2009):



waarin Me een zwaar metaal is (Broers *et al.*, 2004). Zware metalen die vaak in pyrietconcreties voorkomen zijn As, Co, Ni en Zn (van Helvoort *et al.*, 2000; Broers *et al.*, 2004; VMM, 2013).

De natuurlijke variatie van de concentratie van pyriet en zware metalen in de ondergrond komt voort uit de heterogeniteit van de ondergrond (zie 3.2). De afzetting heeft naargelang de tijdsperiode plaatsgevonden in andere omstandigheden en die omstandigheden weerspiegelen zich tot op de dag van vandaag in de samenstelling en eigenschappen van het afgezette materiaal. Willen we de natuurlijke variatie van de concentratie aan zware metalen in het grondwater kennen, dan moeten we dus eerst weten hoe de ondergrond is opgebouwd (Eppinger, 2008; VMM, 2013).

Op basis van de redoxreacties kan geen inschatting gemaakt worden van de verhoging van de concentratie van zware metalen in het grondwater. De verschillende redoxprocessen kunnen tijdens het transport van  $\text{NO}_3^-$  door het profiel plaatsvinden en de vrijgestelde zware metalen kunnen mogelijk na mobilisatie geadsorbeerd worden (Broers *et al.*, 2004). Bij aanwezigheid van (calcium-)carbonaten in de sedimenten kan er bij de oxidatie van pyriet zuurbuffering ontstaan waarbij de carbonaten oplossen. In dergelijke situaties ontstaan stroomafwaarts meer neutrale pH-waarden en zijn sommige zware metalen minder mobiel. Daarentegen kunnen zware metalen ook geadsorbeerd in de ondergrond aanwezig zijn. Aangezien de meeste zware metalen als kation (= positief geladen deeltje) in de ondergrond voorkomen, kan de verzuring veroorzaakt door de redoxprocessen in desorptie van de meeste zware metalen resulteren (van Helvoort *et al.*, 2000; VMM, 2013). Een doorvertaling van de  $\text{NO}_3^-$ -afname naar concentratieverhoging aan zware metalen in het grondwater is zodoende niet mogelijk (Broers *et al.*, 2004). Ook tijdens het verdere transport naar het oppervlaktewater kunnen de zware metalen processen ondergaan.

Naast het feit dat OM of pyriet op de juiste locatie aanwezig moeten zijn, geven metingen van hun aanwezigheid geen informatie over de grootteorde van de denitrificatiecapaciteit van de ondergrond. Bij de capaciteit gaat het om de beschikbare hoeveelheid reductor die daadwerkelijk kan worden aangesproken voor denitrificatie. Indien de voorkeursreactie naar reactief OM gaat, kan bijvoorbeeld alleen laag reactief of zelfs inert OM langs de voorkeurbanen van de grondwaterstroming aanwezig zijn, terwijl de reactieve delen zich tot de minder toegankelijke poriënruimten beperken. De  $\text{FeS}_2$ -oppervlakken langs de voorkeurbanen kunnen door oxidatiekorsten bedekt zijn, of de potentieel reactieve sulfiden worden door de leem- en kleifraction gemaskeerd zodat ze fysisch niet beschikbaar zijn (Eppinger, 2008). Om gebieden waar denitrificatie optreedt ruimtelijk te kunnen afbakenen is een relatief grote karter- en meetinspanning noodzakelijk. Omwille van de nood aan de beschikbaarheid van de reductor en de impact van de transportsnelheid van het water is een combinatie van metingen van het grondwater en het sediment aangewezen om de ruimtelijke variabiliteit van de denitrificatiecapaciteit vast te stellen (Broers *et al.*, 2004).

Van Dijk *et al.* (2022) concludeerden voor Nederland dat er uitgebreide informatie nodig is over de ruimtelijke variabiliteit in de ondergrond en dat het moeilijk is om de bijdrage van pyrietoxidatie ten opzichte van af- en uitspoeling uit landbouwbodems en aanvoer via grondwater van zware metalen in het oppervlaktewater te kwantificeren. Met de beschikbare informatie en gehanteerde methode konden de verschillende potentiële bronnen goed aangewezen worden maar was het niet mogelijk om tot een inschatting van de daadwerkelijke



bijdrage van de vrachten van de verschillende bronnen te komen. Hiervoor is aanvullend locatie specifiek (geo)hydrologisch onderzoek noodzakelijk.

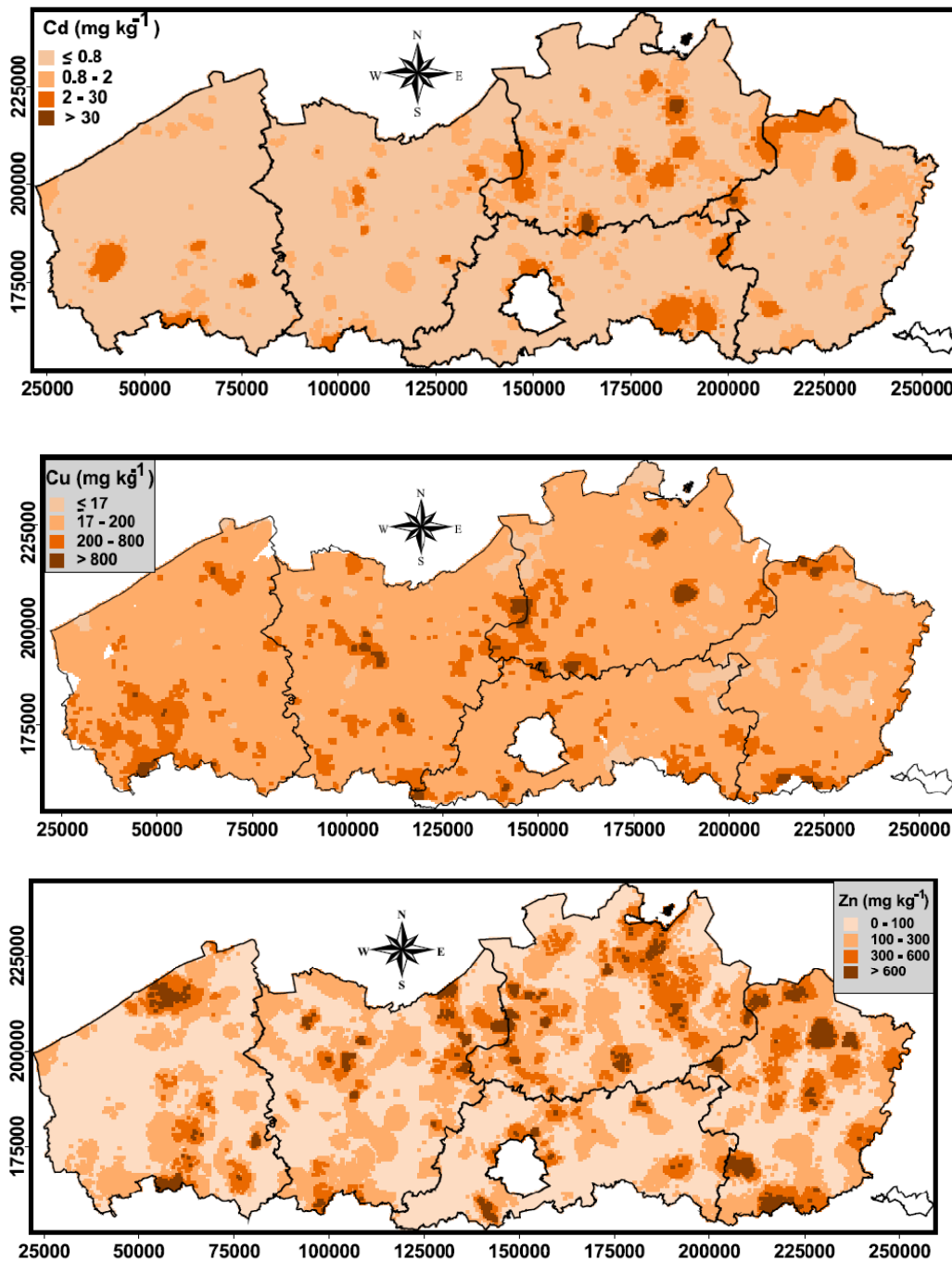
Vertrekkend van de concentratie aan zware metalen in het Vlaamse grond- en oppervlaktewater kan voor de locaties met hoge concentraties de potentiële bronnen -vb. aanwezigheid van pyriet- bekeken worden. In het noorden van de provincie Antwerpen en het zuiden van West- en Oost-Vlaanderen werden de hoge Co- en Ni-concentraties gemeten in het grondwater in 2011 gelinkt aan de aanwezigheid van pyriet in de ondergrond. Pyrietoxidatie werd niet als bron van As in het grondwater vermeld, maar de lokale omstandigheden in het grondwater zijn gunstig voor het opnieuw vastleggen van As zodat As-vrijstelling door pyrietoxidatie niet in het grondwater gemeten wordt (VMM, 2013).

Om voor Vlaanderen een globaal beeld van het belang van pyrietoxidatie op de concentratie aan zware metalen in het grond- en oppervlaktewater te hebben, is er nood aan fundamenteel onderzoek.

### 3.6 ANDERE NIET-LANDBOUWBRONNEN

Industriële activiteiten verklaarden volgens De Temmerman *et al.* (2003) de verhoging van de concentraties aan As, Cr en Co op sommige akkerbouwpercelen (Tabel 5). Hoge Cd-concentraties in Antwerpen en Limburg werden respectievelijk door de aanwezigheid van loodfabrieken en zinksmelters uitgelegd (Figuur 6) (Meklit, 2009 & Van Meirvenne & Meklit, 2010). Verhoogde Ni- en Pb-concentraties werden gemeten in Vlaamse bodems langs autostrades en industrie (Albasel & Cottenie, 1985 in Angelone & Bini, 1992). Naast de industrie rond Gent en Antwerpen werden de hoge Cu-concentraties in de bodems rond Ieper aan de oorlog gelinkt. Hoge Zn-concentraties in de bodem werden met industriële activiteiten verbonden (Meklit, 2009 & Van Meirvenne & Meklit, 2010).

De grootste antropogene Cd-bronnen in het grondwater in Vlaanderen zijn de metaal- en chemie-industrie en verbranding van fossiele brandstoffen en huishoudelijk afval. Voor Cr zijn de belangrijkste antropogene bronnen de industrie en de energiesector (steenkoolverbranding). Mogelijke antropogene Co-bronnen in het grondwater zijn de metaalindustrie, energiesector (elektriciteitscentrales en raffinaderijen) en afvalverbranding. Naast het gebruik van drijfmest en gewasbeschermingsmiddelen zijn de metaalindustrie en het transport een antropogene bron van Cu. Antropogene bronnen van Hg zijn elektriciteitscentrales en chemische industrie. Naast puntemissies van de metaalindustrie, kan Pb ook in het milieu terechtgekomen zijn door diffuse bronnen zoals uitlaatgassen. De industrie, de energiesector en landbouwactiviteiten staan vandaag in voor het merendeel van de antropogene uitstoot van Ni naar de lucht. Naast de industrie, dragen ook afvalverwerking en landbouw bij tot de Zn-emissies naar de lucht (Peeters, 2013; VMM, 2013).



Figuur 6: Geschatte concentraties van cadmium (Cd), koper (Cu) en zink (Zn) in de bodem (0-50 cm) ( $\text{mg (kg droge bodem)}^{-1}$ ) gebaseerd op metingen bij verplichte bodemanalyses bij grondoverdracht of bij vermoeden van vervuiling (1988-2005) (Bronnen: Meklit, 2009 & Van Meirvenne & Meklit, 2010)

## 4 CONCLUSIE

Zware metalen zijn van nature aanwezig in de bodem, de ondergrond, het riviersediment en het grond- en oppervlaktewater.

Door landbouwactiviteiten kunnen er extra zware metalen in de landbouwbodem terechtkomen die naar het grond- en oppervlaktewater kunnen uitlogen. Via mest is er vooral een risico dat Cu en Zn in de bodem accumuleren. Deze zware metalen komen via de voeders en (in het verleden) via klauwontsmetting in de mest terecht. Cadmium komt via minerale meststoffen op de bodem maar de afvoer is vergelijkbaar met de aanvoer zodat er geen toename in de bodems plaatsvindt. Metingen op sommige percelen in Vlaanderen en Europa en modelberekeningen in Nederland duiden op een toename van Cu en Zn via landbouwpraktijken in Vlaamse bodems. Recente modelberekeningen uit Nederland wijzen eveneens op een mogelijke toename van As, Cr, Co en Ni in landbouwbodems. Gezien de relatief lage dosis van zware metalen toegediend via bemesting ten opzichte van de aanwezige voorraad is het echter moeilijk om een toename in de bodem te meten. Om een goede bodembalans te berekenen is er nood aan extra meetdata vb. over de afvoer van zware metalen via de gewassen. Landbouw is echter slechts één van de mogelijke sectoren die potentieel een negatieve impact heeft op de concentratie aan zware metalen in landbouwbodems. Hoge concentraties kunnen ook indirect via depositie van (historische) industriële activiteiten afkomstig zijn.

De residuele nitraat-N hoofdzakelijk uitgelopen tijdens de herfst en de winter en drainage kunnen door de oxidatie van pyriet in hogere concentraties aan zware metalen in het grond- en oppervlaktewater resulteren. Arseen, Co, Ni en Zn aanwezig in pyrietconcentraties kunnen vrijgesteld worden bij de reactie van pyriet met uitgelopen  $\text{NO}_3^-$  of met zuurstof dat dieper in het profiel kan terechtkomen bij verdroging. Deze reacties met pyriet kunnen lokaal potentieel belangrijk zijn, maar er ontbreekt nog veel informatie om hierover een kwantitatieve inschatting te doen. Momenteel wordt vooral naar de samenstelling van het grond- en oppervlaktewater, eventueel in combinatie met zeer algemene informatie over de aanwezigheid van pyriet in specifieke formaties, gekeken om na te gaan of pyrietoxidatie bijdraagt aan de concentratie van zware metalen in het grond- en oppervlaktewater. In het noorden van de provincie Antwerpen en het zuiden van West- en Oost-Vlaanderen werden de hoge Co- en Ni-concentraties in het grondwater gelinkt aan de aanwezigheid van pyriet in de ondergrond. In gebieden met een geschiedenis van metallurgie kunnen zware metalen in het grondwater ook van deze industrie afkomstig zijn.

Om de verliezen aan zware metalen door pyrietoxidatie in te schatten, is er nood aan fundamenteel onderzoek over:

- De variabiliteit van de aanwezigheid van pyriet: zowel verticaal als horizontaal is er een grote variabiliteit in de aanwezigheid van pyriet. Deze variabiliteit moet gekend zijn om een meetprotocol op te stellen om de aanwezigheid van pyriet voldoende nauwkeurig te kunnen meten,
- De ligging en diepte van het oxidatie-/reductiefront en de aanwezige pyrietconcentraties ter hoogte van dit front. Vooral diepere afzettingen van pyriet uit de reductiezone zijn minder relevant wanneer men dit aan  $\text{NO}_3^-$  wil koppelen.



- De beschikbaarheid van het aanwezige pyriet: niet alle aanwezige pyriet zal immers geoxideerd worden, maar via de huidige, destructieve extractiemethodes wordt alle aanwezige pyriet bepaald,
- De aanwezigheid en variatie van zware metalen in pyrietconcentraties en in de ondergrond,
- De  $\text{NO}_3^-$ -hoeveelheid dat met OM wordt afgebroken,
- De processen, zoals sorptie of mineralisatie die in het grondwater tijdens het transport naar het oppervlaktewater kunnen plaatsvinden,
- De lokale grondwaterstromingen en de verdunning door de aanvoer van water uit verschillende locaties voor oppervlaktewater,
- Kwantificatie van effecten in het oppervlaktewatersysteem, bijvoorbeeld ten gevolge van interacties met waterbodems bij de vrijstelling of vastlegging van zware metalen.
- Een goede inschatting van het effect van alle andere bronnen van zware metalen vb. recente informatie over zware metalen in de landbouwbodems.

In het kader van de bekkenbeheerplannen loopt er onderzoek dat mogelijk kan bijdragen aan het verhogen van de kennis hieromtrent.

Omwille van de zeer hoge complexiteit door de grote variabiliteit in de natuur, het samenlopen van meerdere processen en het beperkt aantal metingen kan er geconcludeerd worden dat er momenteel hooguit een inschatting gemaakt kan worden waar landbouwactiviteiten van belang kunnen zijn (voor zowel grond- als oppervlaktewater) maar kan er geen globaal beeld voor Vlaanderen gemaakt worden.

## REFERENTIES

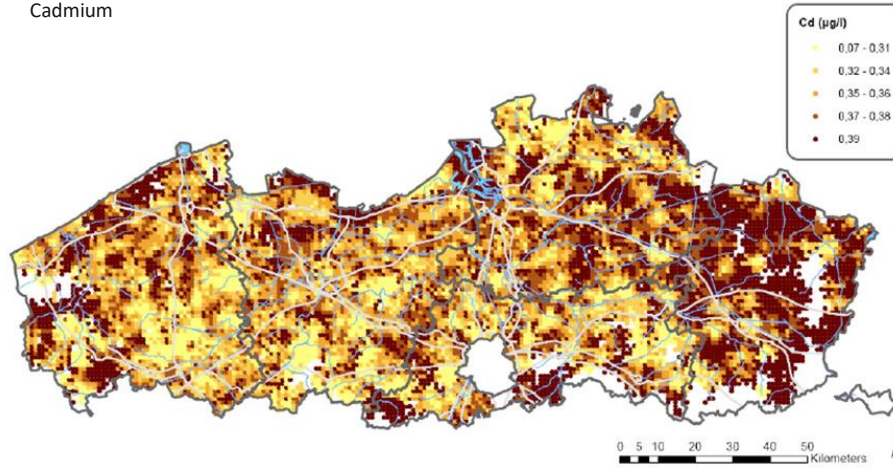
- Adriaens, D., De Becker, P., De Keersmaeker, L., 2018. PAS-gebiedsanalyse in het kader van herstelmaatregelen voor BE2400012 Valleien van de Winge en Motte met valleihellingen. Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek (INBO), 300 p.
- Albasel, N., Cottenie, A., 1985. Heavy metal contamination near major highways, industrial and urban areas in Belgian grassland. *Water, Air, and Soil Pollution* 24, 103-109.
- Angelone, M., Bini, C., 1992. Trace element concentrations in soils and plants of Western Europe. In: Adriano, D.C. (Ed.), *Biogeochemistry of Trace Metals*, CRC Press, Boca Raton, p. 19-60.
- Anonymus, 2014. 2<sup>de</sup> Algemeen Oppervlaktedelfstoffenplan. Departement Omgeving. Afdeling Vlaams Planbureau voor Omgeving, 246 p.
- Ballabio, C., Jones, A., Panagos, P., 2024. Cadmium in topsoils of the European Union - An analysis based on LUCAS topsoil database. *Science of the Total Environment* 912, 168710.
- Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, J.H., Orgiazzi, A., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Borrelli, P., Montanarella, L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Science of the Total Environment* 636, 282-298.
- Bertier, P., Swennen, R., Kemps, R., Laenen, B., Dreesen, R., 2022. Reservoir characteristics and diagenesis of the Buntsandstein sandstones in the Campine Basin (NE Belgium). *Geologica Belgica* 25(3-4), 145-184.
- Bertier, P., Swennen, R., Laenen, B., Lagrou, D., Kemps, R., 2008. Palaeo-climate controlled diagenesis of the Westphalian C & D fluvial sandstones in the Campine Basin (north-east Belgium). *Sedimentology* 55(5), 1375-1417.
- Bonten, L.T.C., Groenenberg, J.E., Römken, P.F.A.M., 2009. Mogelijkheden voor maatregelen en invloed van voorgenomen beleid m.b.t. nutriënten op de uitspoeling van zware metalen naar het oppervlaktewater. *Alterra-rapport 1818*, 41 p.
- Broers, H.P., Griffioen, J., Willems, W.J., Fraters, B., 2004. Naar een andere toetsdiepte voor nitraat in grondwater? Achtergronddocument voor de Evaluatie Meststoffenwet 2004. Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen, TNO-rapport NITG 04-066-A, 66 p.
- Broothaers, L., 2003. Natuurlijke samenstelling van delfstoffen. Afdeling Natuurlijke Rijkdommen en Energie, Ministerie van de Vlaamse gemeenschap, 144 p.
- Coppens, G., Vandendriessche, H., Moens, W., Bries, J., 2009. De mestwegwijzer. Overzicht van 15 jaar mestanalyse door de Bodemkundige Dienst van België. *Bodemkundige Dienst van België (BDB)*, 95 p.
- De Beck, L., Vanderkerkhove, K., 2018. PAS-gebiedsanalyse in het kader van herstelmaatregelen voor BE2300044 Bossen van het zuidoosten van de zandleemstreek. Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek (INBO), 150 p.
- De Koninck, R., Lanckacker, T., Matthijs, J., 2012. Geologisch 3D-lagenmodel voor 10 Cenozoïsche formaties. *Vito*, 35 p.
- Deltares, 2018. Zware metalen in dierlijke mest in 2017. *Deltares*, 19 p.
- De Saedeleer, V., Cappuyns, V., De Cooman, W., Swennen, R., 2008. Invloed van hoofdelementen en substraatkarakteristieken op de samenstelling van riviersedimenten in Vlaanderen. *HUB research paper 2008/55*, 14 p.
- De Temmerman, L., Hoenig, M., Scokart, P.O., 1984. Determination of 'normal' levels and upper limit values of trace elements in soils'. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 147(6), 687-694.
- De Temmerman, L., Vanongeval, L., Boon, W., Hoenig, M., Geyens, M., 2003. Heavy metal content of arable soils in Northern Belgium. *Water, Air, and Soil Pollution* 148, 61-76.
- De Vos, B., De Keersmaeker, L., Denys, L., Packet, J., 2020. Analyse van de mogelijkheden voor bos- en natuurontwikkeling in het klei-ontginningsgebied van Rumst en Boom na sanering en grondberging. Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek (INBO), 212 p.

- D'Haene, K., Moreels, E., De Neve, S., Chaves Daguilar, B., Boeckx, P., Hofman, G., Van Cleemput, O., 2003. Soil properties influencing the denitrification potential of Flemish agricultural soils. *Biology & Fertility of Soils* 38, 358-366.
- Eppinger, R., 2008. Mobiliteit en afbraak van nitraat in cenozoïsche watervoerende lagen in Vlaanderen en hun toepassing voor de bepaling van de kwetsbaarheid van ondiepe watervoerende systemen. Doctoraat UGent, 406 p.
- Fernandez-Ugalde, O., Scarpa, S., Orgiazzi, A., Panagos, P., Van Liedekerke, M., Marechal, A., Jones, A., 2022. LUCAS 2018 Soil Module. Presentation of dataset and results. EUR 31144 EN, Publications Office of the European Union, 110 p.
- Gullentops, F., Wouters, L., 1996. Delfstoffen in Vlaanderen. Departement Omgeving. Afdeling Vlaams Planbureau voor Omgeving, 178 p.
- Hindel, R., Schalich, J., De Vos, W., Ebbing, J., Swennen, R., Van Keer, I., 1996. Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration* 56, 105-122.
- Hofman, G., Van Cleemput, O., 2004. Soil and plant nitrogen. International Fertilizer Industry Association, 49 p.
- Huygens, D., Orveillon, G., Lugato, E., Tavazzi, S., Comero, S., Jones, A., Gawlik, B., Saveyn, H.G.M., 2020. Technical proposals for the safe use of processed manure above the threshold established for Nitrate Vulnerable Zones by the Nitrates Directive (91/676/EEC). EUR 30363 EN, Publications Office of the European Union, Luxemburg, 163 p.
- Indraratne, S.P., Spengler, M., Hao, X., 2021. Cattle manure loadings and legacy effects on copper and zinc availability under rainfed and irrigated conditions. *Canadian Journal of Soil Science* 101, 305-316.
- Jessen, S., Postma, D., Thorling, L., Müller, S., Leskelä, J., Engesgaard, P., 2017. Decadal variations in groundwater quality: A legacy from nitrate leaching and denitrification by pyrite in a sandy aquifer. *Water Resources Research* 53, 184-198.
- Meklit, T.C., 2009. Techniques for the inventory of soil pollution on a regional scale. Doctoraat UGent, 199 p.
- Meklit, T., Van Meirvenne, M., Verstrate, S., Bonroy, J., Tack, F., 2009. Combining marginal and spatial outliers identification to optimize the mapping of the regional geochemical baseline concentration of soil heavy metals. *Geoderma* 148, 413-420.
- Mouazen, A.M., Nyarko, F., Qaswar, M., Tóth, G., Gobin, A., Moshou, D., 2021. Spatiotemporal prediction and mapping of heavy metals at regional scale using regression methods and Landsat 7. *Remote Sens.* 2021, 13, 4615.
- Passchyn, P., 2013. Ook voetbaden vereisen goed management. *Praktijkdierenarts* 4, 34-35.
- Peeters, B., 2013. Milieurapport Vlaanderen MIRA. Themabeschrijving verspreiding van zware metalen. Vlaamse Milieumaatschappij (VMM), 19 p.
- Robinson, T.C., Latta, D.E., Notini, L., Schilling, K.E., Scherer, M.M., 2021. Abiotic reduction of nitrite by Fe(II): a comparison of rates and N<sub>2</sub>O production. *Environmental science: Processes & Impacts* 23(10), 1531-1541.
- Shahbazi, K., Beheshti, M., 2019. Comparison of three methods for measuring heavy metals in calcareous soils of Iran. *SN Applied Sciences* 1, 1541.
- Smolders, E.A.A., van Middelkoop, J.C., Verkaik, J.C., 2008. Beperking koper en zink op melkveebedrijven in Zuid-Nederland : balansen en aanbevelingen. Rapport / ASG 48, Animal Sciences Group, 53 p.
- Soresma, 2007. Opstellen gebiedsdekkende kaarten voor zware metalen in het grondwater. Studie in opdracht van OVAM, 28 p.
- Steketee, J., 2007. Zware metalen. Tauw, 74 p.
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Vanmechelen, L., Van Ranst, E., 1997. Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon content in soils in Flanders (Belgium). *The Science of the Total Environment* 201, 113-123.
- Tóth, G., Hermann, T., Szatmári, G., Pásztor, L., 2016. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of the Total Environment* 565, 1054-1062.
- Tóth, G., Jones, A., Montanarella, L., 2013. LUCAS topsoil survey – methodology, data and results. EUR 26102 EN, Office for Official Publications of the European Communities, 141 p.

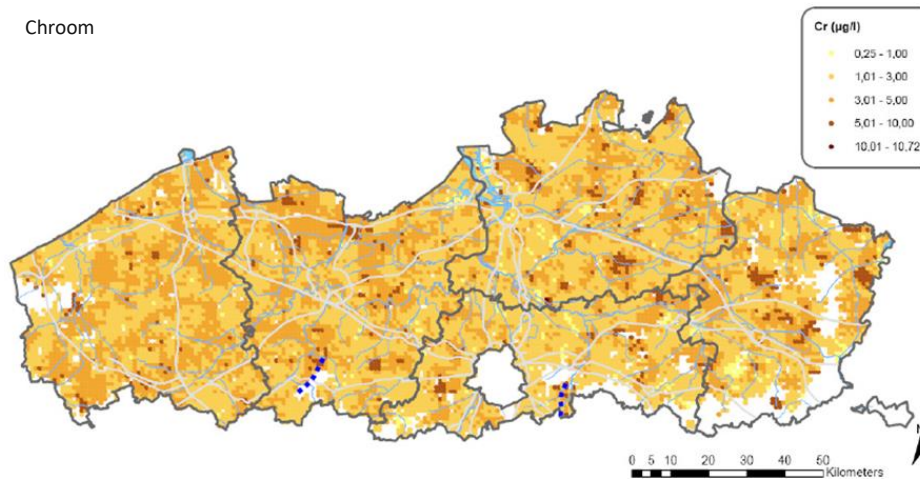
- van der Bolt, F.J.E., Römkens, P.F.A.M., Renaud, L., Bootsma, H., Brussée, T.J., Janssen, G., Qu, J., 2022. LWKM zware metalen: Emissieberekeningen voor de EmissieRegistratie 1990-2019. Rapport 3139, Wageningen Environmental Research, 202 p.
- van der Grift, B., 2023. Rol van droogte en vernatting bij mobiliteit metalen in het landelijk gebied. KWR 2023.018, 24 p.
- van Dijk, G., Koks, A.H.W., Postma, J., Smolders, A., 2022. Zware metalen in het oppervlaktewater. Een studie naar concentraties van zware metalen in oppervlakte-, grond- en drainagewater, de (water)bodem, normoverschrijdingen en potentiële bronnen in het beheergebied van waterschap Hollandse Delta. Onderzoekcentrum B-WARE, 97 p.
- Van Eynde, E., Fendrich, A.N., Ballabio, C., Panagos, P., 2023. Spatial assessment of topsoil zinc concentrations in Europe. *Science of the Total Environment* 892, 164512.
- Vangheluwe, M., Verdonck, F.A.M., Heijerick, D.G., Vandenbroele, M., Van Sprang, P., 2005. Application of the local SEM/AVS concept for assessing metal bioavailability in sediments on a regional or local scale. 15de jaarlijkse meeting van SETAC-Europe, 22-26 Mei 2005, Rijssel.
- Van Helvoort, J.-P., Broers, H.-P., Schipper, P., Appelo, C., 2000. Zware metalen in het grondwater: pyrietoxidatie en desorptie. *H<sub>2</sub>O* 24, 15-18.
- van Krimpen, M.M., van Vuuren, A.M., Bikker, P., 2013. Behoeftte en verbruik van micronutriënten in de diervoeding. Rapport No. 673, Wageningen UR Livestock Research, 31 p.
- Van Meirvenne, M., Meklit, T., 2010. Geostatistical simulation for the assessment of regional soil pollution. *Geographical Analysis* 42(2), 121-135.
- Vlarebo, 2007a. Besluit van de Vlaamse Regering van 14 december 2007 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering en de bodembescherming. Bijlage III: Streefwaarden voor bodemkwaliteit. <https://navigator.emis.vito.be/detail?wold=23676>
- Vlarebo, 2007b. Besluit van de Vlaamse Regering van 14 december 2007 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering en de bodembescherming. Bijlage II: Richtwaarden voor bodemkwaliteit & Bijlage III: Streefwaarden voor bodemkwaliteit. <https://navigator.emis.vito.be/detail?wold=22989>
- VMM, 2013. Zware metalen in het grondwater in Vlaanderen. Vlaamse Milieumaatschappij (VMM), 96 p.
- VMM, 2020a. Zware metalen in grondwater (2006-2018). <https://www.vmm.be/water/grondwater/zware-metalen-in-grondwater>
- VMM, 2020b. Zware metalen in oppervlaktewater (2010-2019). <https://www.vmm.be/water/kwaliteit-waterlopen/zware-metalen-in-oppervlaktewater>
- VMM, 2023. Zware metalen in waterbodem. <https://www.vmm.be/water/waterbodem/zware-metalen-in-waterbodem#:~:text=Een%20aantal%20stoffen%2C%20waaronder%20zware,en%20zink%20zorgen%20voor%20verontr%20eining.>
- Zhang, Y.-C., Slomp, C.P., Broers, H.P., Passier, H.F., Van Cappellen, P., 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(22), 6716-6726.

BIJLAGE 1

Cadmium



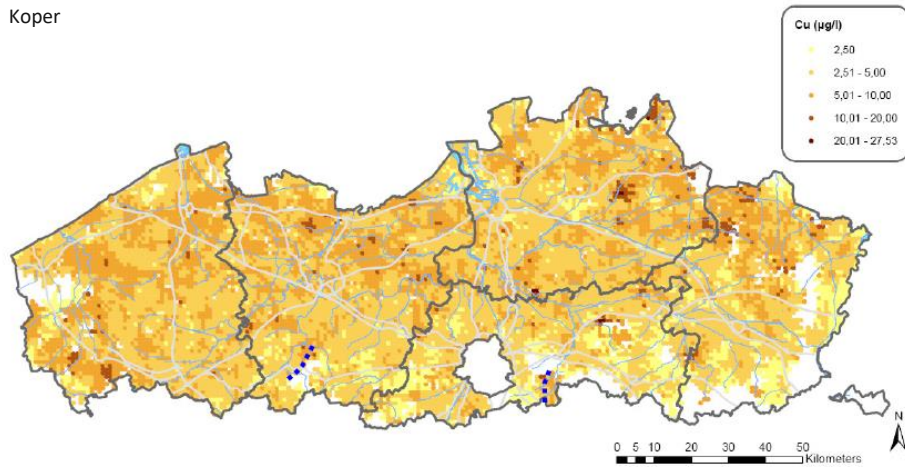
Chroom



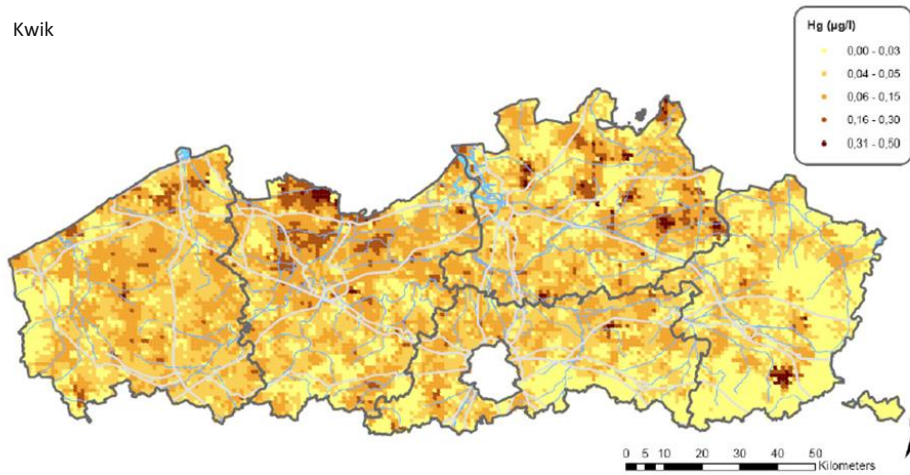
Figuur 7: Referentiewaarden van zware metalen in het grondwater ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bron: Soresma, 2007)



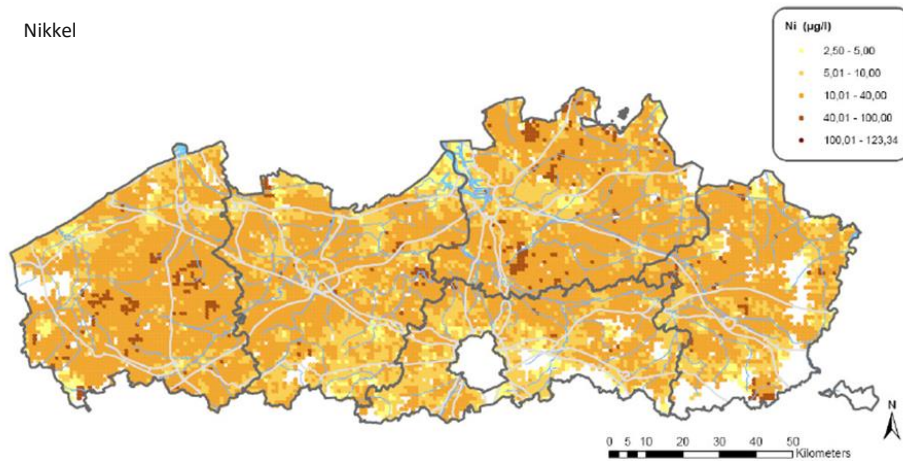
Koper



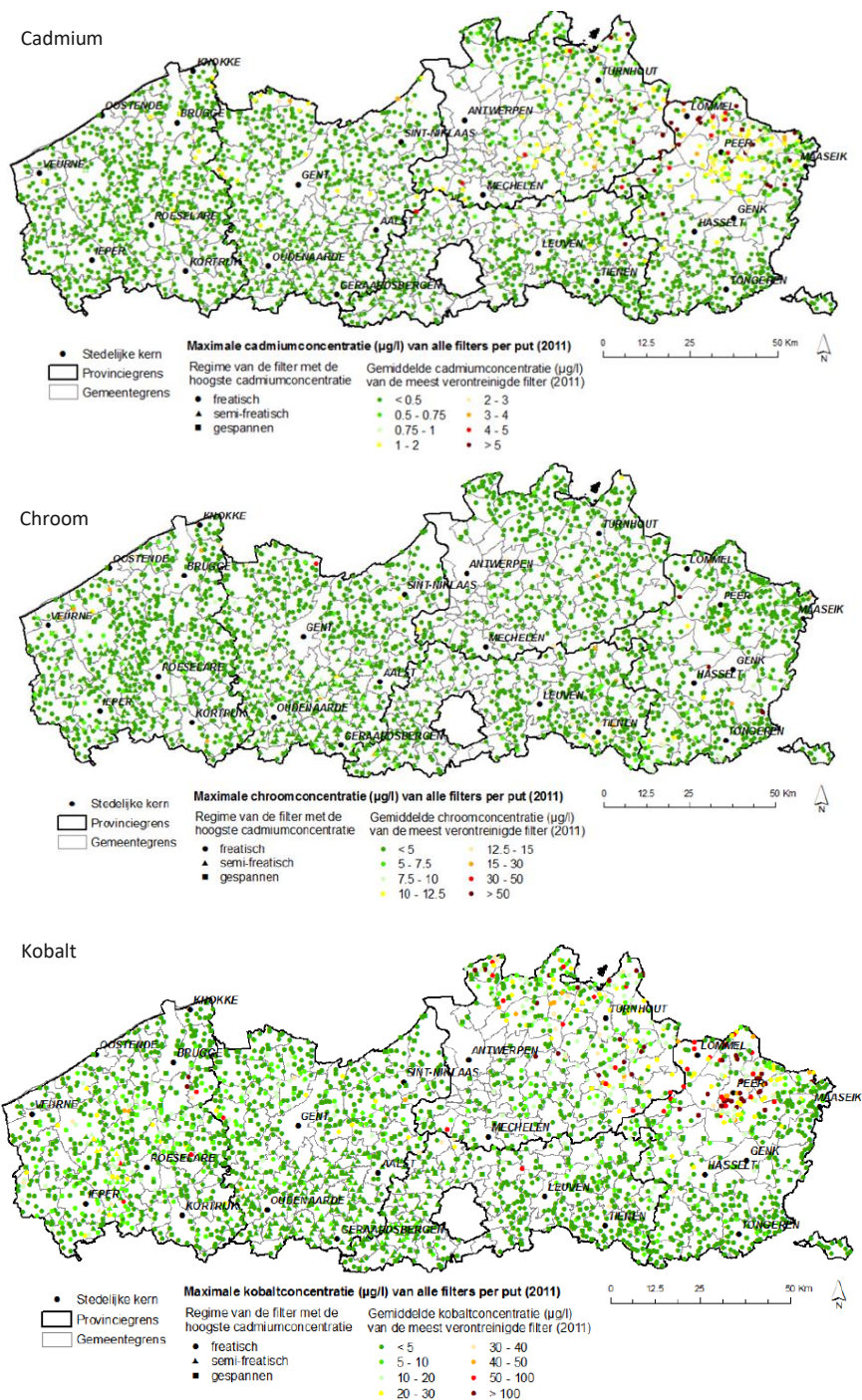
Kwik



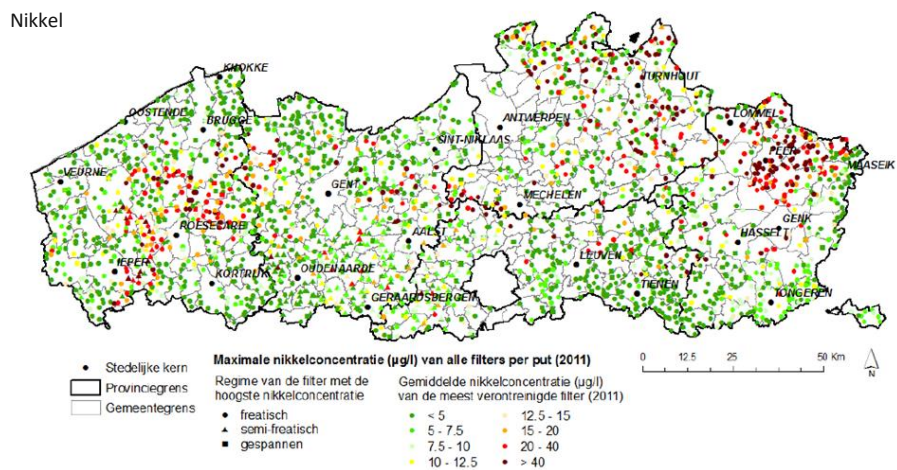
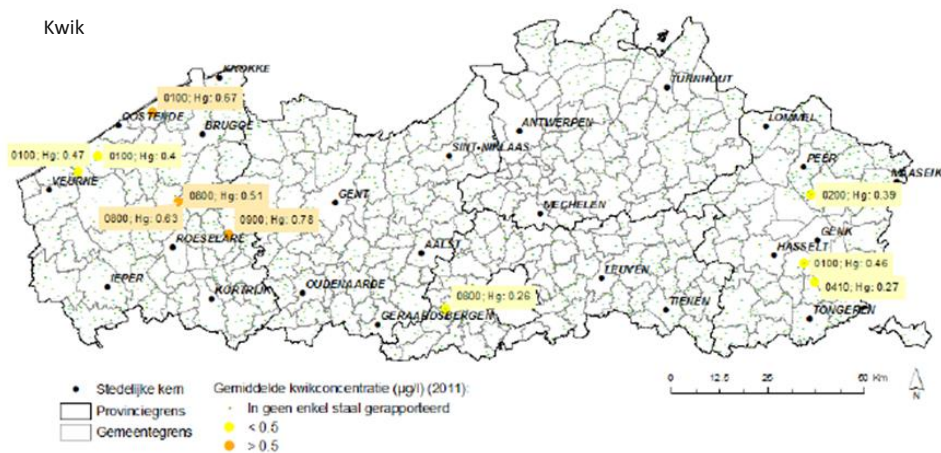
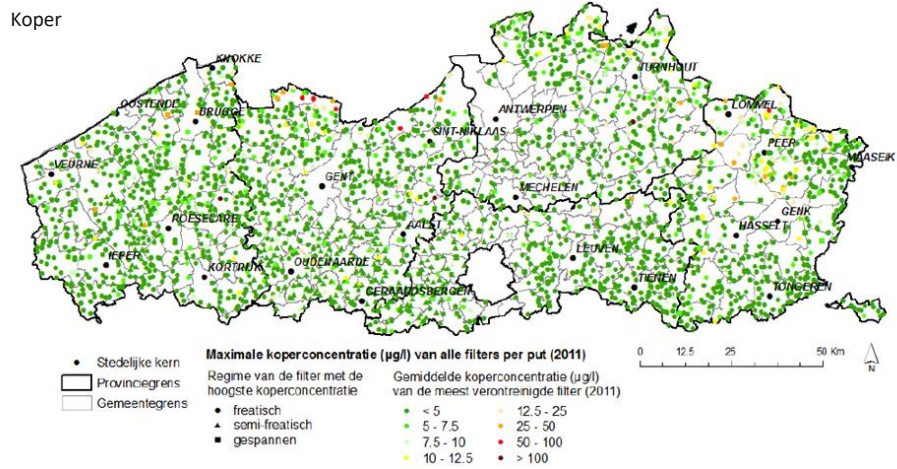
Nikkel



Figuur 7: Referentiewaarden van zware metalen in het grondwater ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bron: Soresma, 2007)(vervolg)

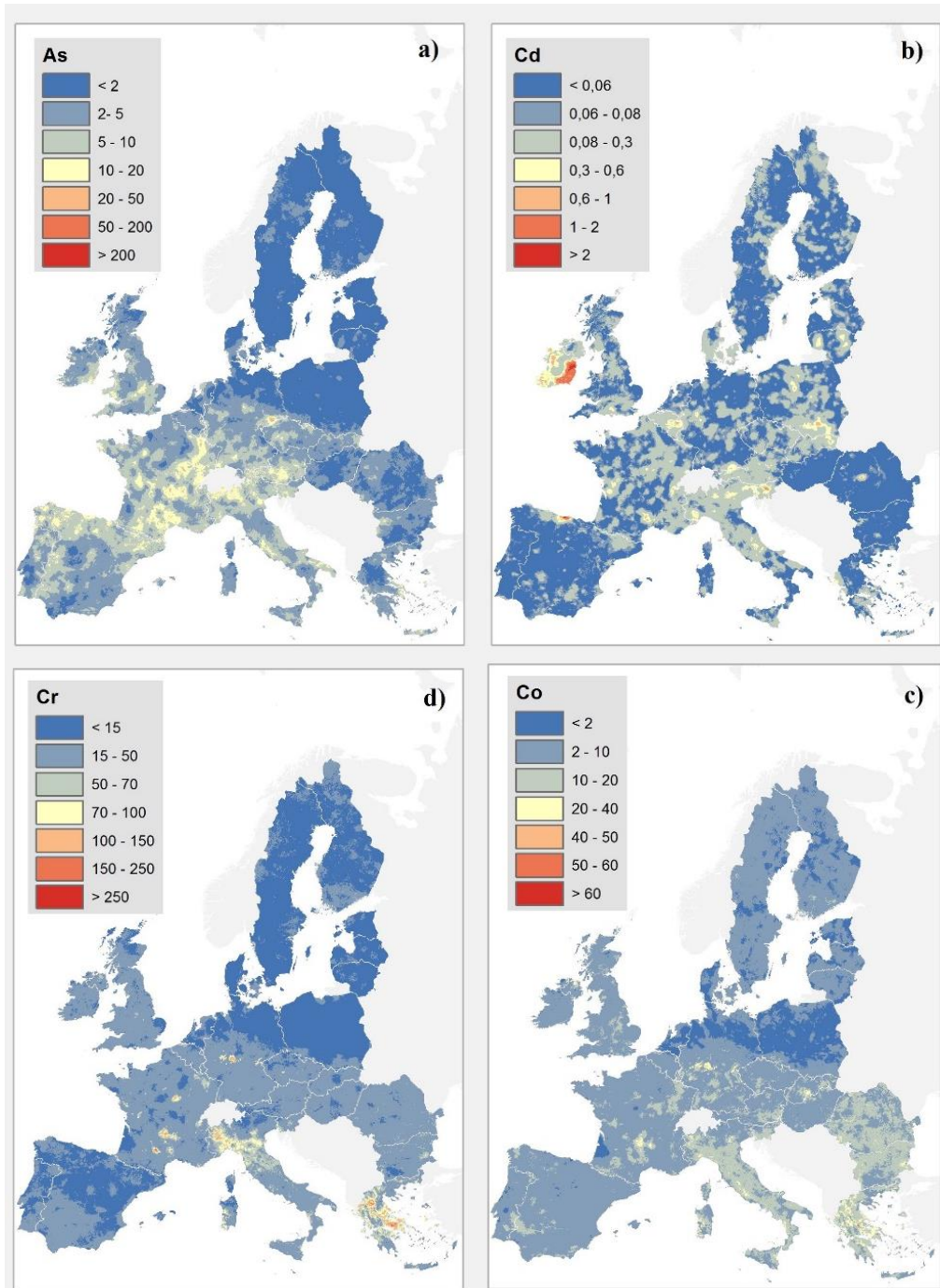


Figuur 8: Zware metalen in het grondwater gemeten in 2011 ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bron: VMM, 2013)

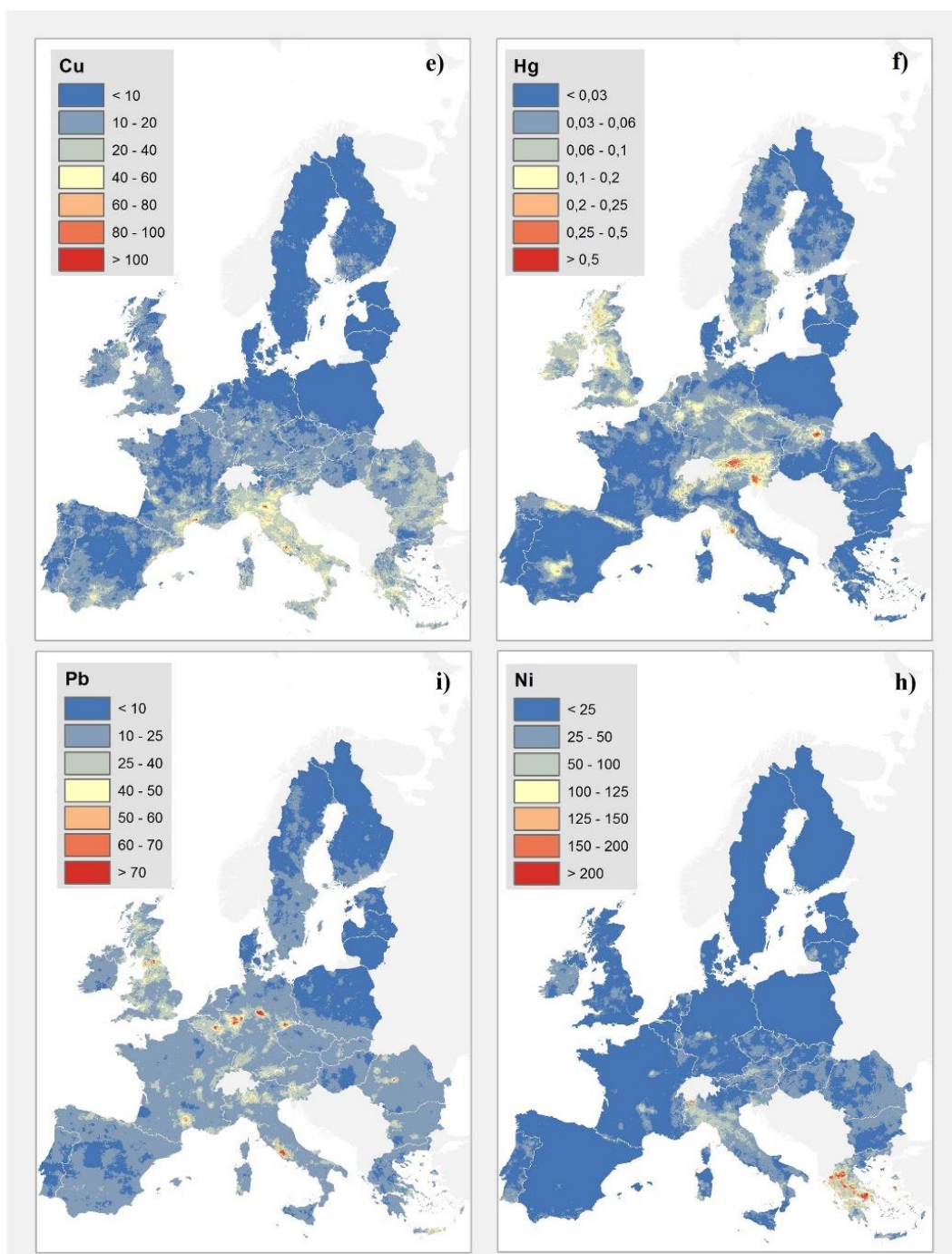


Figuur 8: Zware metalen in het grondwater gemeten in 2011 ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bron: VMM, 2013)(vervolg)

BIJLAGE 2



Figuur 9: Concentratie aan zware metalen in de 0-20 cm bodemlaag in Europa (2009-2012) (Bron: Toth *et al.*, 2016)



Figuur 9: Concentratie aan zware metalen in de 0-20 cm bodemlaag in Europa (2009-2012) (Bron: Toth *et al.*, 2016) (vervolg)