



Briefrapport 607300009/2008

J. Spijker

# Arseen in Nederlands grondwater

## Oorzaak van verhoogde arseenconcentraties

RIVM Briefrapport 607300009/2008

## **Arseen in Nederlands grondwater** Oorzaak verhoogde arseenconcentraties

Job Spijker (onderzoeker), RIVM MEV/LER

Contact:

Job Spijker

MEV - LER

job.spijker@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van VROM DGM/BWL, in het kader van Ondersteuning VROM bij invoering van de grondwaterrichtlijn, projectnummer M/607300/08/HA

© RIVM 2008

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'.

## Rapport in het kort

### Arseen in Nederlands grondwater

De lokaal hoge concentraties arseen in Nederlandse grondwater hebben zeer waarschijnlijk een natuurlijke oorzaak. Ze komen namelijk vooral voor in natuurlijke grondwatertypen die niet door de mens, via bemesting vanuit de landbouw, zijn beïnvloed. Verhoogde arseenconcentraties worden vooral gevonden in de kustprovincies, langs de Veluwerand en de Sallandse Heuvelrug.

Om de arseengehalten in kaart te brengen heeft het RIVM met een statistische techniek het Nederlandse grondwater opgedeeld in zes grondwatertypen. De indeling is gemaakt op basis van de chemische samenstelling. Deze informatie is relevant voor de Stroomgebiedbeheersplannen, die momenteel door de provincies worden opgesteld. Dit onderzoek heeft gebruikgemaakt van de gegevens uit het Landelijk grondwatermeetnet en Provinciale grondwater meetnetten.

Waarschijnlijk liggen er twee mechanismen ten grondslag aan de natuurlijke oorzaak voor de hoge arseenconcentraties. Het ene mechanisme is gerelateerd aan het verdwijnen (oxidatie) van de pyrietmineralen uit het veen. Pyrietmineralen in het veen kunnen van nature hoge concentraties arseen bevatten, die vrijkomen als het pyriet afbreekt. Het andere mechanisme is gerelateerd aan ijzeroxidemineralen in de bodem. Ook deze kunnen van nature hoge concentraties arseen bevatten. Door (natuurlijke) processen in het grondwater lossen de ijzeroxiden langzaam op waarbij arseen vrijkomt. Beide mechanismen spelen een rol in de kustprovincies. Langs de randen van de Veluwe en de Sallandse Heuvelrug is vooral het oplossen van ijzeroxiden van belang.

Trefwoorden:

arsen, grondwater, drempelwaarden

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Stand van kennis rond Arseen</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Methode</b>	<b>6</b>
3.1	Geochemische karakterisatie van grondwatertypen	7
3.2	Inzicht in mechanismen	7
<b>4</b>	<b>Resultaten en discussie</b>	<b>8</b>
4.1	Fuzzy clustering	8
4.2	Ruimtelijke analyse	10
4.3	Aanwezigheid arseen	12
4.3.1	Arseenhoudend grondwater in Zeeland en ten zuiden van A'dam	12
4.3.2	Arseenhoudend grondwater rond de bovenloop van de IJssel	13
4.4	Relatie arseen en antropogene beïnvloeding	13
<b>5</b>	<b>Conclusies</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	<b>Toepassing van deze studie</b>	<b>15</b>
<b>7</b>	<b>Aanbevelingen</b>	<b>15</b>
<b>8</b>	<b>Dankwoord</b>	<b>16</b>
<b>9</b>	<b>Referenties</b>	<b>16</b>
<b>10</b>	<b>Bijlagen</b>	<b>18</b>
10.1	kaartbeelden	19
10.2	Beschrijving methode fuzzy c-means clustering	23

## 1 Inleiding

Op meerdere locaties in Nederland is in het diepere grondwater veel arseen (As) aangetroffen die de advies drempelwaarden overschrijden. Het is veelal onduidelijk of deze verhoogde concentraties van arseen worden veroorzaakt door natuurlijke of antropogene processen. VROM heeft aan het RIVM gevraagd om aan te geven of deze arseenconcentraties daadwerkelijk natuurlijk van aard zijn en om aan de hand van enkele casussen inzicht te geven hoe de natuurlijke processen kunnen verlopen.

Het doel van deze notitie is tweeledig. Enerzijds zal op basis van de bestaande grondwatergegevens een onderverdeling worden gemaakt in verschillende grondwatertypen en deze grondwatertypes zullen worden gekarakteriseerd. Ten tweede zal onderzocht worden in welke grondwatertypen relatief hoge arseenconcentraties voor komen en welke natuurlijke mechanismen hieraan ten grondslag liggen.

Voor dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van dezelfde (chemische) grondwatergegevens die ook voor de drempelwaarden zijn gebruikt. Omdat deze studie onderzoek doet naar natuurlijke niveaus van de arseenconcentraties zullen verschillende concentratieniveaus uitsluitend worden vergeleken ten opzichte van elkaar. Een vergelijking met de (kunstmatige) drempelwaarden is geen onderdeel van deze studie. Hierbij zal data-analyse zich concentreren op de hoogste concentraties die in de dataset voorkomen.

## 2 Stand van kennis rond Arseen

Arseen is een metalloïde, een type element met eigenschappen van metalen en niet metalen. Het element is van nature aanwezig in de aardkorst en komt daarom ook voor in de Nederlandse bodem. Arseen is met name berucht om de problematiek in landen zoals Bangladesh en West Bengal. De gezondheid van miljoenen mensen wordt door arseenhoudend drinkwater bedreigd. Arseen is daarom één van de meest onderzochte elementen.

Natuurlijk arseen komt regelmatig voor in hogere concentraties, boven de WHO grens van 50 µg/l, in grondwaterlichamen van jonge sedimentaire gebieden (< 10.000 jaar) (Smedley, 2008). Nederland is ook een sedimentair gebied en op basis van de bekende geochemische mechanismen is te verwachten dat ook in ons land hoge natuurlijke arseenconcentraties aanwezig zullen zijn. In de praktijk worden in Nederland hoge arseenconcentraties in het grondwater dan ook aangetroffen welke meestal worden toegeschreven aan natuurlijke mechanismen. Echter, er zijn binnen dit onderzoek geen gepubliceerde studies gevonden waarin de voorgestelde natuurlijke mechanismen voor Nederland worden getoetst. Omdat hoge arseenconcentraties ook door de mens kunnen worden veroorzaakt is een goede toetsing van het veronderstelde mechanisme (natuurlijk en/of antropogeen) van belang.

Voor Nederland wordt algemeen verondersteld dat twee natuurlijke mechanismen van belang zijn: 1) reductie van ijzeroxides en 2) oxidatie van pyriet. Als gereduceerd water ('zuurstofloos') in contact komt met zuurstofhoudend water dan zal het opgelost ijzer neerslaan als ijzeroxiden. Met het neerslaan van deze oxiden wordt ook het aanwezige arseen vastgelegd. Deze vastlegging van arseen kan resulteren in een sterke concentratietoename van arseen in de vaste fase. Als de ijzeroxiden na verloop van tijd in contact komen met reducerend water dan lossen de ijzeroxiden op en komt het arseen versneld, in hogere concentraties, vrij. In de Nederlandse bodem komen lagen voor met veel ijzeroxiden, de ijzeroerbanken zijn daar het meest bekende voorbeeld van. Deze lagen met ijzeroxiden zijn in het geologische verleden ontstaan onder invloed van zuurstofhoudend (grond)water. Vandaag de

dag liggen deze lagen in (dieper) ijzerreducerend grondwater waardoor de ijzeroxiden oplossen. Dit vormt een constante bron van arseen in de Nederlandse bodem. De mate van het vrijkomen van arseen is afhankelijk van de mate waarin deze processen (oxidatie en reductieprocessen) plaatsvinden. Dit is sterk afhankelijk van de lokale omstandigheden.

Het andere mechanisme is gerelateerd aan het voorkomen van pyriet, ook wel ijzersulfide genoemd. Zeewater bevat van nature relatief veel sulfaat, onder reducerende omstandigheden vormt dit sulfaat samen met ijzer het pyriet. Ook hierbij wordt arseen ingevangen in de matrix waardoor pyriet relatief veel arseen kan bevatten. Als dit pyriet later in aanraking komt met zuurstofhoudend grondwater dan zal het oxideren en weer ontbinden in ijzer en sulfaat. Hierbij komt ook het arseen weer vrij. Eén van de oorzaken waardoor het pyriet oxideert is een wisselende of verlaagde grondwaterstand. Deze wisseling kan enerzijds door getijde werking worden veroorzaakt maar ook door verlaging van het grondwaterpeil in polders. Deze verlaging kan gezien worden als een menselijk proces.

Naast de twee genoemde mechanismen zijn ook een aantal andere mechanismen geopperd die invloed kunnen hebben op de concentraties arseen in het grondwater. Zo kunnen sommige bacteriën ijzeroxiden reduceren waardoor het ijzeroxide gebonden arseen vrijkomt. Deze reductie van ijzeroxiden kan ook onder oxische omstandigheden plaatsvinden (e.g. Mukherjee e.a., 2008 en referenties daarin). Een andere theorie veronderstelt dat bicarbonaat en (antropogene toevoeging van) fosfaat het arseen van het ijzeroxide complex kunnen verdringen, waardoor het ijzer in oplossing gaat (Appelo, 2008). Daarnaast blijkt dat lokale omstandigheden, zoals afwisseling in bodemlagen, sterk van invloed kunnen zijn op de aanwezigheid van arseen in het grondwater (Nath e.a., 2008). Het is goed mogelijk dat arseenconcentraties in het grondwater moeten worden verklaard doordat meerdere processen gelijktijdig of afwisselend plaatsvinden (Mukherjee e.a., 1998).

Naast de genoemde natuurlijke mechanismen zijn ook een aantal door de mens geïnduceerde mechanismen bekend. Zo wordt gesteld dat verhoogde arseenconcentraties in Brabant zouden worden veroorzaakt door bemesting en nitraat. Binnen deze studie is niet gekeken naar deze antropogene mechanismen.

### **3 Methode**

De beantwoording van de onderzoeksvraag is opgesplitst in twee delen. Eerst wordt op basis van de geochemie het grondwater onderverdeeld in verschillende typen en zullen de grondwatertypen met hoge arseenconcentraties worden geïdentificeerd. Daarna zal onderzocht worden of de hoge arseenconcentraties in de arseenhoudende grondwatertypen verklaard kunnen worden op basis van bekende mechanismen.

De chemische gegevens van het grondwater zijn afkomstig uit het Landelijk Meetnet Grondwater (LMG) en de provinciale meetnetten (PMGs). De dataset is gelijk aan de dataset die wordt gebruikt voor de afleiding van de drempelwaarden.

Omdat de capaciteit voor deze studie beperkt is, is niet in detail naar de grondwatergegevens gekeken. Getracht is om de gegevens zoveel mogelijk te aggregeren zodat er een goed landelijk beeld ontstaat. Individuele metingen of putten zijn niet afzonderlijk in beschouwing genomen.

### 3.1 Geochemische karakterisatie van grondwatertypen

Voor de geochemische karakterisatie van de grondwatertypen zal gebruikt worden de methode toegepast zoals die begin jaren 90 is gebruikt door Frapporti e.a. (1993) Hierbij wordt gebruik gemaakt van een statistische techniek om op basis van aanwezige chemische relaties in een grondwatermonster de monsters in te delen in afzonderlijk groepen. Deze techniek wordt fuzzy c-means clustering (FCM) genoemd (Vriend e.a. 1988). Kenmerk van FCM is dat een monsterpunt deels tot het ene grondwatertype kan horen en deels tot een ander grondwatertype.

Van de verschillende grondwatertypen kunnen de kenmerken vastgesteld worden. Deze kenmerken kunnen bijvoorbeeld zijn zoet/zout grondwater, oxiderend/reducerend grondwater, ijzerhoudend grondwater etc. Van de grondwatertypen met hoge arseenconcentraties kan vervolgens uitgezocht worden welke kenmerken zij hebben en of dit overeenkomt met bekende mechanismen.

De indeling in grondwatertypen is gemaakt op basis van de chemische samenstelling van de hoofdcomponenten. Expliciet is arseen hier niet in opgenomen. Hierdoor ontstaat een indeling die onafhankelijk is van de arseen voorkomens. Vervolgens kan worden onderzocht welke grondwatertypen hoge arseenconcentraties bevatten en kunnen de kenmerken worden vastgesteld. Zou arseen meegenomen worden in de FCM analyse dan heeft arseen invloed op de indeling in grondwatertypen en kunnen de kenmerken van deze grondwatertypen niet onafhankelijk van de arseenconcentraties worden vastgesteld.

Op basis van de aanwezige data is gekozen om de FCM uit te voeren op alle grondwatergegevens afkomstig uit filters die dieper liggen dan 5 meter zodat het meeste freatische grondwater geen onderdeel is van de analyse. Er heeft geen aggregatie plaatsgevonden over monsters of over tijd (e.g. mediane waarden van monsters genomen binnen een jaar) of over diepte. Dit soort vormen van aggregatie kan een negatief effect hebben op de statistische relatie (covariabiliteit) in de dataset. Er is verder voor de FCM geen onderscheid gemaakt in de diepte van het grondwater, verondersteld wordt dat iedere type grondwater op iedere diepte voor kan komen.

Uiteindelijk zijn voor de FCM de componenten Cl, NO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, Fe, Mn, Na, Cai, SO<sub>4</sub> en Mg gekozen. Deze keuze is deels gebaseerd op de keuze van Frapporti e.a. (1993), de beschikbaarheid van voldoende metingen boven de detectielimiet en de betekenis die de elementen hebben voor grondwaterprocessen, oorsprong en redoxniveau's. Gekozen is om de data op te delen in zes clusters. Deze keuze is gebaseerd op de optimalisatie parameters van de FCM en op de resultaten van Frapporti e.a. (1998). Frapporti e.a. (1998) hadden totaal zeven grondwatertypen maar zij hadden ook meer componenten meegenomen, waaronder pH en DOC.

De resultaten van de FCM zijn weergegeven als boxplots en kaartbeelden. De boxplots geven inzicht in de spreiding van de concentraties van diverse componenten per grondwatertype en de kaartbeelden geven aan waar deze grondwatertypen in Nederland voorkomen.

### 3.2 Inzicht in mechanismen

Op basis van de resultaten van de FCM zal worden onderzocht of op basis van de kenmerken van het grondwatertype en de locatie waar het grondwatertype voorkomt eerder genoemde mechanismen van toepassing kunnen zijn. Dit betekent dat uitspraken over hoge concentraties arseen op regionaal niveau van toepassing zijn. Er wordt niet gekeken naar individuele putten of monsters

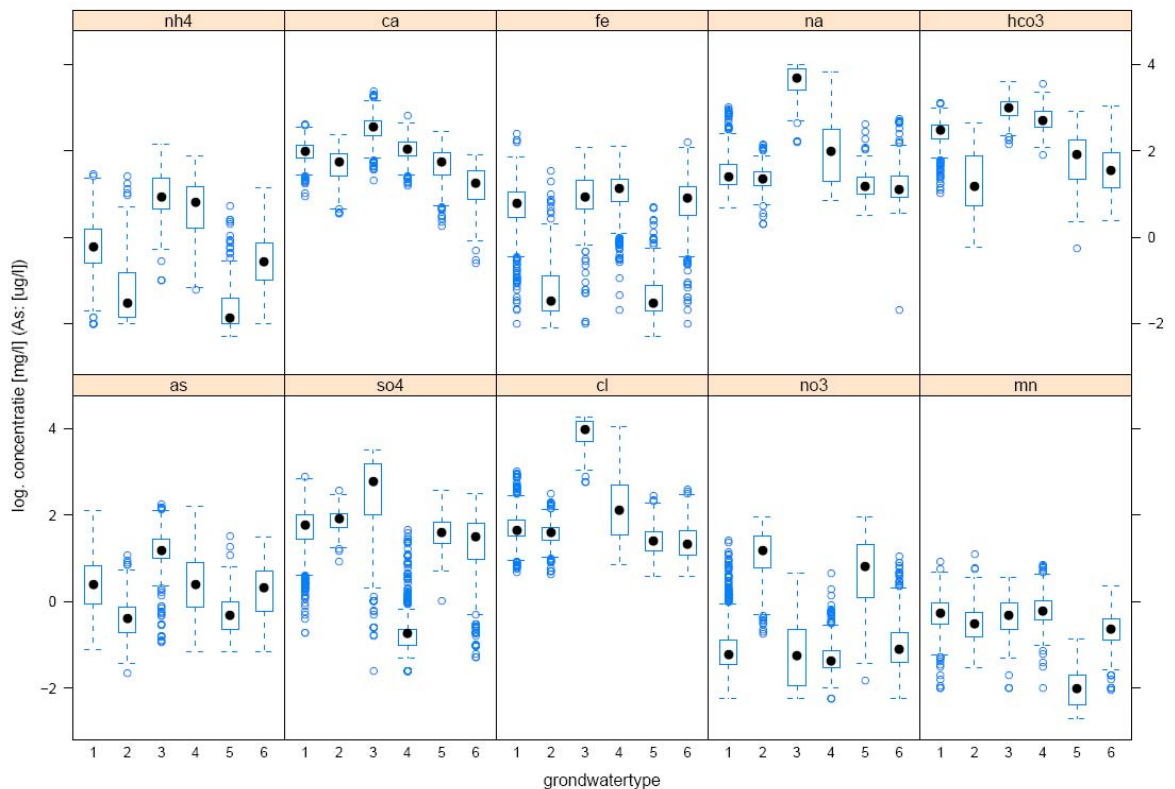


De dataset is weinig specifiek met betrekking tot componenten en paramaters die van belang zijn om op modelmatige manier te toetsen of een mechanisme ook daadwerkelijk van toepassing is. De uitspraken over welke mechanismen van toepassing zijn in bepaalde grondwatertypen zullen dus niet wetenschappelijk onderbouwd kunnen worden.

## 4 Resultaten en discussie

### 4.1 Fuzzy clustering

De fuzzy clustering is uitgevoerd op de log getransformeerde data (n=5122). De resultaten van de FCM zijn voornamelijk grafisch beoordeeld. Hiervoor zijn alleen die monsterpunten geselecteerd die duidelijk bij één enkel cluster horen, hiervoor is het criterium gebruikt zoals vermeld in Spijker (2005, hoofdstuk 6). Punten die tot meerdere clusters behoren en waar de gemeten arseenconcentraties onder de detectielimiet lagen zijn niet beschouwd.



Figuur 1: Statistische verdeling van geselecteerde componenten over de 6 grondwatertypen. De verdeling is weergegeven als box-and-whisker plot, de zwarte punt geeft de mediane waarde weer.

Figuur 1 geeft de statistische verdeling weer van concentraties van diverse componenten voor de zes verschillende grondwatertypen. De verdeling is weergegeven in Box-and-Whiskers plots waarbij de 'box' de spreiding tussen de 25 en 75 percentiel weergeeft en de 'whiskers' (de gestreepte lijnen) de spreiding van de normaal verdeelde data. Uitbijters zijn als losse punten weergegeven.

Tabel 1: Door de FCM afgeleide cluster centers voor de afzonderlijke grondwatertype. De clustercenters geven de karakteristieke (gecentreerde) concentraties [mg/l] weer voor ieder cluster. Het decimaal scheidingsteken is een weergegeven als punt.

Grondwater type	Cl	NO3	HCO3	Fe	Mn	Na	Ca	Mg	SO4
1	1.7E+02	0.29	9.4	3.3	2.2	1.6E+02	26	1.3E+02	16
2	0.26	0.45	0.19	3.1	0.70	0.26	0.077	0.14	0.92
3	0.53	0.33	2.5	2.7	2.5	0.50	2.0	0.59	1.7
4	2.0	0.25	6.1	4.1	3.4	2.1	2.8	2.2	0.028
5	0.35	37	0.055	0.045	1.2	0.33	0.33	0.53	2.5
6	0.24	16	0.23	0.037	0.012	0.26	0.33	0.30	1.7

Tabel 2: Interpretatie FCM, relatieve concentratieniveaus per cluster, deze niveaus zijn een interpretatie van de boxplots in figuur 1.

Cluster	As	SO4	Cl	NO3	Mn	NH4	Ca	Fe	Na	HCO3	zware metalen	pH
1	o	o	o	-	o	o	o	o	o	o	o	o
2	-	-	o	+	-	-	o	-	o	o	o	o
3	+	+	+	-	(+)	+	+	o	+	+	+	o
4	o	+	-	-	(+)	+	o	o	+	+	o	o
5	-	o	o	+	o	-	o	-	o	-	+	-
6	o (-)	o	o	-	o	o	-	o	o	-	o	-

- : lage concentratie range

o: gemiddelde concentratie range

+: hoge concentratie range

Tabel 2 geeft een interpretatie van de grondwatertypen, hierbij is de statistische verdeling van de componenten teruggebracht tot een enkel concentratieniveau. Op basis van de concentratieniveaus worden de grondwatertypen als volgt geïnterpreteerd:

- **Grondwatertype 1: carbonaat/oppervlaktewater** Kenmerkend voor dit grondwatertype is de gemiddelde samenstelling. Het grondwatertype bevat lage concentraties Cl en Na en is kan daarom als zoet worden gekarakteriseerd. De relatief hoge HCO3 concentratie ten opzichte van de overige zoete grondwatertypen (grondwatertype 2, 5 en 6) geeft aan dat het grondwater carbonaatrijk is.
- **Grondwatertype 2: antropogeen oxiderend** Dit grondwatertype bevat hoge concentraties aan NO3 wat wijst op een antropogene invloed. De lage concentraties aan Fe en Mn geven aan dat het water mogelijk (sub)oxisch is.
- **Grondwatertype 3: zeewater** De hoge Cl concentraties in dit grondwatertype geven aan dat het sterk wordt beïnvloed door zeewater. Hierdoor zijn ook andere componenten, zoals SO4, Na en Ca sterk verhoogd.
- **Grondwatertype 4: verzoeting:** De relatief hoge Cl concentraties zijn lager dan die in het zeewater type, maar nog steeds hoger dan de overige grondwatertypen
- **Grondwatertype 5: antropogeen reducerend** Ook dit grondwatertype heeft hoge concentraties aan NO3. Ten opzichte van het antropogeen oxiderend type (type 2) zijn de Mn concentraties hoger, wat wijst op een reducerende omgeving. De pH is aanzienlijk lager dan de eerdere grondwatertypen wat zou kunnen wijzen op verzuring.

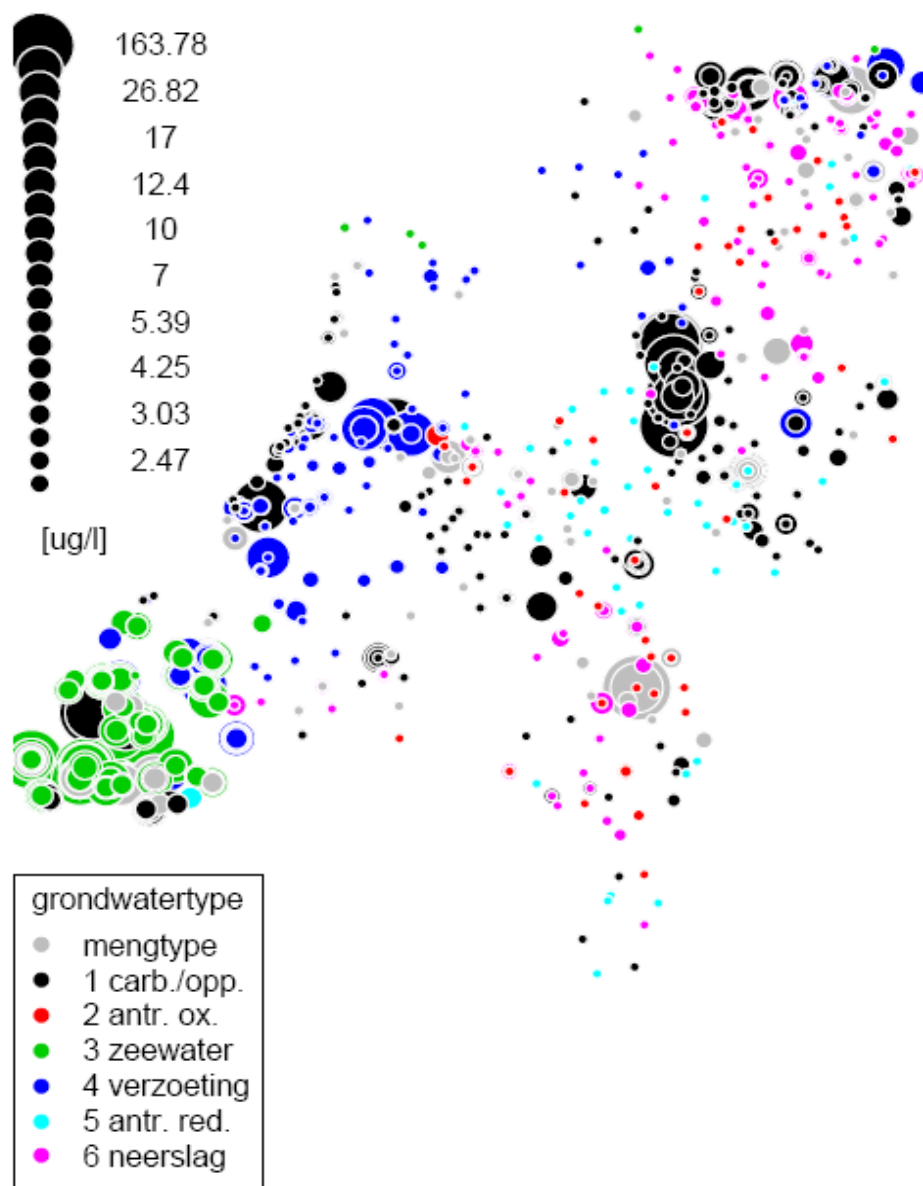
- **Grondwatertype 6: neerslag** Dit grondwatertype heeft veel overeenkomsten met het eerste grondwatertype (carbonaat). Voornaamste verschillen zijn de relatief lagere concentraties aan HCO<sub>3</sub> en Ca, daarnaast is de pH ook een stuk lager. De Mn concentraties liggen lager dan de meeste andere grondwatertype (uitgezonderd 2) wat wijst op een licht oxischer grondwatertype. Mogelijk dat dit grondwatertype gerelateerd is aan infiltrerend regenwater.

In de grondwaterkarakterisatie die door Frapporti e.a. (1993) is gemaakt komt in grote lijnen overeen met de resultaten van dit onderzoek, zij het dat door verschillen in de opzet van het FCM model er ook verschillen ontstaan in de uitkomsten. Zo wordt door Frapporti e.a. (1998) een ander carbonaat type grondwater onderscheiden dan in deze studie. Het carbonaatype van Frapporti e.a. (1998) heeft veel overeenkomsten met het antropogeen reducerend grondwatertype uit deze studie. Daarnaast onderscheiden Frapporti e.a. (1998) een apart grondwatertype carbonaat/redox en oppervlaktewater. Die grondwatertypen komen overeen met het eerste grondwatertype uit deze studie.

## 4.2 Ruimtelijke analyse

In de kaartenbijlage zijn de ruimtelijke beelden opgenomen van de concentraties van de verschillende componenten op zogenaamde bollenkaarten. De gebruikte weergavetechniek is toegespitst op de weergave van de hoogste concentraties (Gustavson e.a. 1997).

Uit de kaartbeelden blijkt duidelijk dat in het westen van het land de meer zoute grondwatertypen (type 3 en 4) liggen. In het oosten van het land, op de zandgronden, bevinden zich de grondwatertypen met hoge NO<sub>3</sub> concentraties. Het carbonaat/oppervlaktewater type bevindt zich daar ongeveer tussenin (type 1).



Figuur 2: Locaties met hoge concentraties arseen in het grondwater. De grote van de bollen geeft de concentratie weer, de kleur van de bollen het grondwatertype. De grote van de bollen is gebaseerd op de statistische verdeling van de arseenconcentraties en legt de nadruk op de hoogste concentraties. Het mengtype geeft de meetpunten weer die niet aan een enkel grondwatertype konden worden toegewezen

## 4.3 Aanwezigheid arseen

De relatief hoogste arseenconcentraties komen voor in de grondwater typen 1, 3 en 4, respectievelijk het carbonaat/oppervlaktewater, zeewater en verzoetingstype. Deze concentraties arseen zijn niet geassocieerd met de antropogeen beïnvloede grondwatertypen (type 2 en 5).

Op basis van het schaalniveau waarop de data in deze studie is bestudeerd kunnen geen associaties afgeleid worden tussen de hoge arseenconcentraties en andere kenmerken van de grondwatertypen. Relaties tussen arseen en componenten zoals ijzer en sulfaat zijn in deze korte studie niet aangetoond.

Figuur 2 geeft de ruimtelijke verdeling weer van de hoogste arseenconcentraties. Hierin zijn 3 regio's onderscheiden: 1) arseen in het zeewater grondwatertype in Zeeland, 2) arseen in het verzoetings grondwatertype ten zuiden van Amsterdam en 3) arseen in het carbonaat/oppervlaktewater type rond de bovenloop van de IJssel.

### 4.3.1 Arseenhoudend grondwater in Zeeland en ten zuiden van Amsterdam

In het grondwater van Zeeland en ten zuiden van Amsterdam, respectievelijk de grondwatertypen zeewater en verzoeting, komen relatief hoge arseenconcentraties voor. Algemeen wordt verondersteld dat deze hoge concentraties zijn te wijten aan oxidatie van pyriet. Deze veronderstelling is echter niet sluitend. Gezien de invloed van het mariene milieu die aanwezig is in het gebied, of in het geval van Amsterdam aanwezig is geweest, is aan te nemen dat in de bodem zich pyriet heeft gevormd. De veenlagen die enkele duizenden jaren geleden in dat milieu zijn ontstaan, zullen zeker pyriet bevatten.

In het basisveen ten zuiden van Amsterdam wordt pyriet aangetroffen waarin veel As aanwezig is. Door inpoldering is de grondwaterstroming veranderd en dit leidt mogelijk tot lokale oxidatie van het veen met de daarin aanwezige pyriet. Het ijzer en arseen komen daarbij in het grondwater terecht (Stuyfzand e.a. 2008).

Naast pyriet kunnen ook ijzeroxiden een rol spelen. Voor Amsterdam wordt verondersteld dat grondwater afkomstig van een oude stuwwal in het verleden gezorgd heeft voor depositie van arseenhoudende ijzeroxiden. Deze laag komt overal in het gebied ten zuiden van Amsterdam voor en het grondwater in deze laag bevat hoge concentraties arseen (tot boven de 800 µg/l, Vermooten en Gunnink, 2008). Boven deze laag met de arseenhoudende ijzeroxiden ligt het basisveen met pyriet, wat suggereert dat arseenhoudend grondwater uit deze laag mogelijk een rol heeft gespeeld bij de vorming van de arseenhoudende pyriet in het basisveen. Tijdens en mogelijk ook na de afzetting van het basisveen. Door kwel naar de polders, veroorzaakt door de lage polderpeilen (hiervoor worden diepe molensloten gebruikt die vaak door het basisveen steken), is het mogelijk dat het arseenhoudende grondwater uit de ijzerhoudende laag in de diepe polders ten zuiden van Amsterdam terecht komt.

Voor Zeeland is minder bekend met betrekking tot de aanwezigheid van arseen. Ook hier zal waarschijnlijk deels sprake zijn van arseen afkomstig uit oxidatie van pyriet en reductie van ijzeroxiden. Echter, op locaties in Zeeuws-Vlaanderen en Zuid-Beveland waar hoge arseenconcentraties aanwezig zijn, laten de beschikbare data geen redox veranderingen zien. Hierdoor is oxidatie van pyriet of reductie van ijzer(hydr)oxiden daar niet waarschijnlijk. Mogelijk zit ook een deel van het arseen geabsorbeerd aan kleien en worden deze vrijgemaakt door competitieve uitwisseling van bicarbonaat en/of fosfaat (De Roo, 2007). In Tholen en op de grens van Brabant en Zeeland in Zuid-Beveland kan er door grote regionale grondwaterstroming ook arseen aangevoerd worden. Tot nu toe is

er voor beide veronderstellingen, die gebaseerd zijn op de regionale data, geen sluitend bewijs gevonden.

Ook hier geldt weer dat de veronderstelde mechanismen, die mogelijk van invloed kunnen zijn op de arseenconcentraties in Zeeland, voornamelijk van natuurlijke aard zijn. Een mogelijke invloed van fosfaat, afkomstig van bemesting, kon in deze studie niet worden aangetoond.

#### **4.3.2 Arseenhoudend grondwater rond de bovenloop van de IJssel**

Voor de hoge concentraties in het grondwater van de bovenloop van de IJssel zijn geen wetenschappelijk gepubliceerde gegevens gevonden die deze concentraties kunnen verklaren. Wel is het algemeen bekend dat aan de randen van de 'hoogten' van de Sallandse heuvelrug en de Veluwe ijzeroerbanken voorkomen, bodemlagen met zeer grote hoeveelheden ijzeroxide. Deze bodemlagen zijn in het begin van het Holoceen/Pleistoceen ontstaan. Het is te verwachten dat deze ijzeroxiden arseen bevatten. Uitgaande van het mechanisme van de oplossing van ijzeroxiden is te verwachten dat door het gereduceerde grondwater afkomstig uit de stuwwallen van de Veluwe en de Sallandse Heuvelrug de ijzeroxiden reduceert en het daarin aanwezige arseen mobiliseert.

Hoewel de reductie van ijzeroxiden door gereduceerd grondwater van de stuwwallen mogelijk de arseenconcentraties kan verklaren, is dit slechts een theorie die op basis van de beschikbare literatuur en data niet wetenschappelijk bevestigd kan worden. Wel betreft het hier een natuurlijk proces.

### **4.4 Relatie arseen en antropogene beïnvloeding**

Op basis van de literatuur en de data die voor deze korte studie beschikbaar zijn, is het mogelijk om alleen veronderstellingen te doen met betrekking tot de hoge arseenconcentraties in het Nederlandse grondwater. Binnen deze studie is het niet mogelijk om deze veronderstelling, deels gebaseerd op aannames, wetenschappelijk te bevestigen. Hoewel de voorgestelde mechanismen zeer aannemelijk zijn, is niet wetenschappelijk getoetst dat deze mechanismen ook daadwerkelijk de hoge arseenconcentraties veroorzaken.

Wat deze studie wel bevestigt, is dat componenten in grondwater die geassocieerd zijn met antropogene beïnvloeding, zoals nitraat en zware metalen, verhoogd zijn in andere grondwatertypen dan de grondwatertypen waarin arseen in relatief hoge concentraties voorkomt. Dit betekent dat deze relatief hoge arseenconcentraties niet gerelateerd zijn aan hoge concentraties nitraat. Dit wijst er op dat de processen, die de hoge concentraties arseen veroorzaken in grondwatertype 1,3 en 4, andere processen zijn dan de processen in de grondwatertypen die aangewezen zijn als antropogeen beïnvloed. Hoewel vermesting en nitraat ook arseen kan mobiliseren, zijn de concentraties in het grondwater lager ten opzichte van de hoogste concentratieniveaus in grondwatertype 1,3, en 4.

Het is binnen de omvang van deze studie niet mogelijk om uitspraken te doen over individuele putten. Hoewel een put in een niet antropogeen beïnvloed grondwatertype kan liggen, kan het grondwater uit de individuele put wel degelijk door antropogene processen zijn beïnvloed. In de grootschalige aanpak in deze studie vallen dergelijke details weg.

## 5 Conclusies

Vraagstelling in deze studie was om de beschikbare kennis rond arseen inzichtelijk te maken en uitspraken te doen over de aanwezigheid van relatief hoge arseenconcentraties in het grondwater. Deze studie is in een tijdsbestek van 2 weken uitgevoerd. Hierdoor is niet in detail op de processen ingegaan die plaats vinden in Nederlandse bodem met betrekking tot arseen. Binnen deze studie is daarom alleen gekeken naar de relatief hoogste arseenconcentraties in het Nederlandse grondwater. Meer subtiele processen zoals mobilisatie door nitraat zijn niet meegenomen.

Op basis van de gegevens uit het Landelijk Meetnet Grondwater en de Provinciale Meetnetten is er een karakterisatie gemaakt van de verschillende grondwatertypen. Deze karakterisatie is gebaseerd op de karakterisatie van Frapporti e.a. (1998). Hoewel de aanwezige data het niet mogelijk maakte om het werk van Frapporti e.a. (1998) te reproduceren komt de uiteindelijke indeling van deze studie goed overeen met de eerder gemaakte indeling van Frapporti e.a. (1998).

Op basis van een statistische techniek (Fuzzy C-means clustering, FCM) zijn de grondwatergegevens ingedeeld in zes grondwatertypen. Deze grondwatertypen betreffen 3 'natuurlijke' typen (genaamd zout, verzoeting, neerslag en carbonaat/oppervlaktewater) en twee antropogeen beïnvloede grondwatertypen (genaamd antropogeen oxiderend en antropogeen reducerend). De relatief hoge arseenconcentraties die in het grondwater worden aangetroffen komen, voor in de grondwatertypen zout, verzoeting en carbonaat/oppervlaktewater.

De hoogste concentraties van arseenhoudend grondwater komen voor in Zeeland (zeewater type), Ten zuiden van Amsterdam (verzoetingstype) en in de regio ronde de bovenloop van de IJssel (carbonaat/oppervlaktewater type).

Een mogelijke mechanismen die deze hoge arseenconcentraties kan verklaren, is de reductie van ijzeroxiden. Deze ijzeroxiden komen veelvuldig in de Nederlandse bodem voor en met name op de randen van hoger gelegen gebieden waaronder de stuwwallen van de Veluwe en Salland. Deze 'hogen' komen ook voor in de nabijheid van Zeeland en ten oosten van Amsterdam.

Een ander mechanisme is de oxidatie van pyriet. Met name aanwezig in mariene afzettingen (zeeklei) en veen. Dit mechanisme zal, naast de oxidatie van ijzeroxiden, ook een rol spelen in Zeeland en ten zuiden van Amsterdam.

Met de beschikbare data voor dit onderzoek en op basis van de beschikbare wetenschappelijke literatuur is het niet mogelijk om wetenschappelijk aan te tonen dat genoemde mechanismen ook daadwerkelijk de oorzaak zijn van de hoge arseen concentraties. Gezien dat zowel de mechanismen van natuurlijke aard zijn en dat de grondwatertypen waarin de hoge arseenconcentraties zich onderscheiden van antropogeen beïnvloede grondwatertypen, gekenmerkt door hoge nitraatgehalten, kan wel worden aangenomen dat de hoge arseenconcentraties in het algemeen niet te wijten zijn aan grootschalige antropogene processen zoals vermesting. Een belangrijke kantekening hierbij is dat door de mens uitgevoerde inpoldering en verlaging van de grondwaterspiegel invloed heeft gehad op de oxidatie van pyriet in het veen en daarmee arseen heeft vrijgemaakt.

Op basis van deze studie kan geconcludeerd worden dat relatief hoge arseenconcentraties in specifieke regio's (Zeeland, bovenloop IJssel, Zuiden van Amsterdam) voor kunnen komen en dat er geen verband aangetoond is tussen deze hoge concentraties en antropogene beïnvloeding van het grondwater door vermesting en nitraat. Uitzonderd grondwaterpeilverlaging in veenhoudende polders konden geen

andere antropogene invloeden worden aangetoond die invloed kunnen hebben op de arseenconcentratie.

Op basis van deze studie kan niet geconcludeerd worden dat voor individuele metingen afkomstig van afzonderlijk filters eventuele hoge arseenconcentraties een natuurlijke of antropogene oorzaak hebben. Hiervoor is het noodzakelijk dat aangetoond wordt welk mechanisme de hoge arseenconcentratie heeft veroorzaakt. Binnen deze studie was dat met de gebruikte gegevens niet mogelijk.

## 6 Toepassing van deze studie

Voor de regio's waarin hoge arseenconcentraties voorkomen is aangetoond dat hier sprake is van grondwatertypen die geen grote antropogene invloed hebben zoals de input van nitraat. Daarnaast is een aantal (conceptuele) modellen gegeven die de arseenconcentratie op basis van natuurlijke mechanismen kunnen verklaren. Deze mechanismen zijn in lijn met de mechanismen die gepubliceerd zijn in de internationale (wetenschappelijke) literatuur.

Verondersteld kan worden dat in de in deze studie genoemde regio's met hoge arseenconcentraties dit arseen een onderdeel is van het natuurlijke grondwatersysteem (voor beschrijving van de mechanismen, zie paragraaf 4.3 en 4.4). Dit grondwatersysteem is kenmerkend voor grondwatersystemen in delta/sedimentaire gebieden. Als een grondwaterbeheerder geconfronteerd wordt met hoge arseenconcentraties kan deze op basis van gebiedskennis toetsen welk mechanisme (zie hoofdstuk 2 en paragraaf 4.3/4.4) hiervoor verantwoordelijk kan zijn. Echter, door de schaalgrootte van deze studie zijn lokale processen in genoemde regio's die het lokaal aanwezige arseen extra kunnen mobiliseren niet in beschouwing genomen. Op basis van gebiedskennis zal moeten worden aangetoond of deze processen wel of niet spelen.

Deze studie geeft geen onderbouwing voor arseenconcentraties in de afzonderlijke putten of monsters. Op basis van deze studie is het, zonder extra onderbouwing, niet mogelijk om een individuele meting (en kleine groep van metingen) toe te wijzen aan natuurlijke processen.

## 7 Aanbevelingen

In deze rapportage zijn een aantal uitspraken opgenomen over het natuurlijk voorkomen van arseen in het grondwater. Deze analyse is uitgevoerd op een groot schaalniveau, er is niet in detail naar de afzonderlijke samenstelling van de verschillende grondwatertypen en meetpunten gekeken. Dit heeft geleid tot een voor het beleid mogelijk bevredigend antwoord met betrekking tot de hoge arseenconcentraties in het Nederlandse grondwater, maar wetenschappelijk gezien heeft deze studie niet tot meer inzicht geleid. Omdat 'problemen rond arseen' een regelmatig terugkerend fenomeen is, verdient het de aanbeveling te overwegen of met een goede gerichte studie de geochemische processen rond arseen wetenschappelijk en modelmatig te verklaren. De huidige theorieën geven geen zekerheid dat de veronderstelde mechanismen ook daadwerkelijk plaatsvinden op de in deze studie onderzochte schaalniveaus.

Binnen deze studie is alleen gekeken naar de relatief hoogste As concentraties. Meer subtiele processen zoals As mobilisatie door nitraat (zoals veronderstelt in Brabant) zijn niet meegenomen. Deze processen zijn mogelijk wel relevant voor de kwaliteit van het grondwater. Aanbevolen wordt om na te gaan of deze lokale processen daadwerkelijk relevant zijn en deze processen eventueel te beschrijven.



## 8 Dankwoord

Voor deze studie zijn we dank verschuldigd aan Gerard Klaver, Gerlinde Roskam en Jan Gunnink(TNO/Deltares) omdat zij op korte termijn tijd wilden vrijmaken voor discussie met betrekking tot resultaten van deze studie en voor het aanleveren van informatie.

## 9 Referenties

Appelo, T. 2008, *Arsenic in groundwater. A world problem* Netherlands National Committee of the IAH.

Frapporti, G., Vriend, S. P., & van Gaans, P. F. M. 1996, "Trace elements in the shallow ground water of The Netherlands. A geochemical and statistical interpretation of the national monitoring network data", *Aquatic Geochemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 51-80.

Frapporti, G., Vriend, S. P., & van Gaans, P. F. M. 2008, "Hydrogeochemistry of the Shallow Dutch Groundwater: Interpretation of the National Groundwater Quality Monitoring Network", *Water Resources Research*, vol. 29, no. 9, pp. 2993-3004.

Gustavson, N., Lampio, E., & Tarvainen, T. 1997, "Visualisation of geochemical data on maps at the Geological Survey of Finland", *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 59, p. 197-207.

Mukherjee, A. & Fryar, A. E. 2008, "Deeper groundwater chemistry and geochemical modeling of the arsenic affected western Bengal basin, West Bengal, India", *Applied Geochemistry*, vol. 23, no. 4, pp. 863-894.

Nath, B., Berner, Z., Chatterjee, D., Mallik, S. B., & Stöben, D. 2008, "Mobility of arsenic in West Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part II: Comparative geochemical profile and leaching study", *Applied Geochemistry*, vol. 23, no. 5, pp. 996-1011.

de Roo K. 2008, "Arsenic in Zeeland. A study towards the behaviour of arsenic in the soil, sediment and groundwater system of the province of Zeeland on provincial, regional and local scale". Master Thesis Universiteit Utrecht.

Smedley, P. L. 2008, "Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers," in *Arsenic in groundwater. A world problem*, T. Appelo, ed., Netherlands National Committee of the IAH, pp. 4-32.

Spijker, J. 2005, *Geochemical patterns in the soils of Zeeland, natural variability versus anthropogenic impact*. Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap.

Stuyfzand, P. J., van Rossum, P., & Mendizabal, I. 2008, "Does arsenic, in groundwaters of the compound Rhine-Meuse-Scheldt-Ems delta, menace drinking water supply in the Netherlands?," in *Arsenic in groundwater. A world problem*, T. Appelo, ed., Netherlands National Committee of the IAH, pp. 102-125.

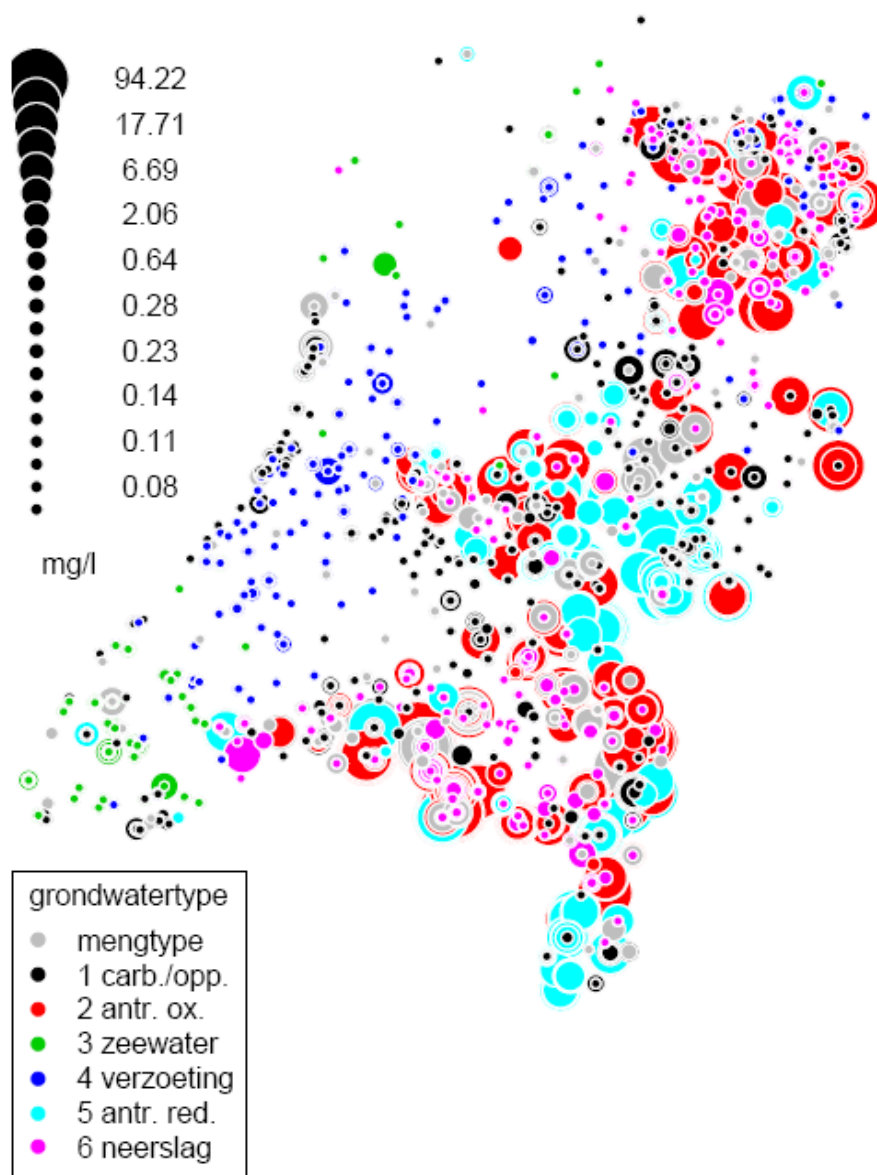
Vermooten, S. & Gunnink, J. 2008, "Arsenic in the Dutch coastal provinces," in *Arsenic in groundwater. A world problem*, T. Appelo, ed., Netherlands National Committee of the IAH, pp. 93-101.

Vriend, S. P., Gaans, P. F. M. v., Middelburg, J., & Nijs, A. d. 1988, "The application of fuzzy c-means cluster analysis and non-linear mapping to geochemical datasets: examples from Portugal", *ag*, vol. 3, p. 213--224.

## **10 Bijlagen**

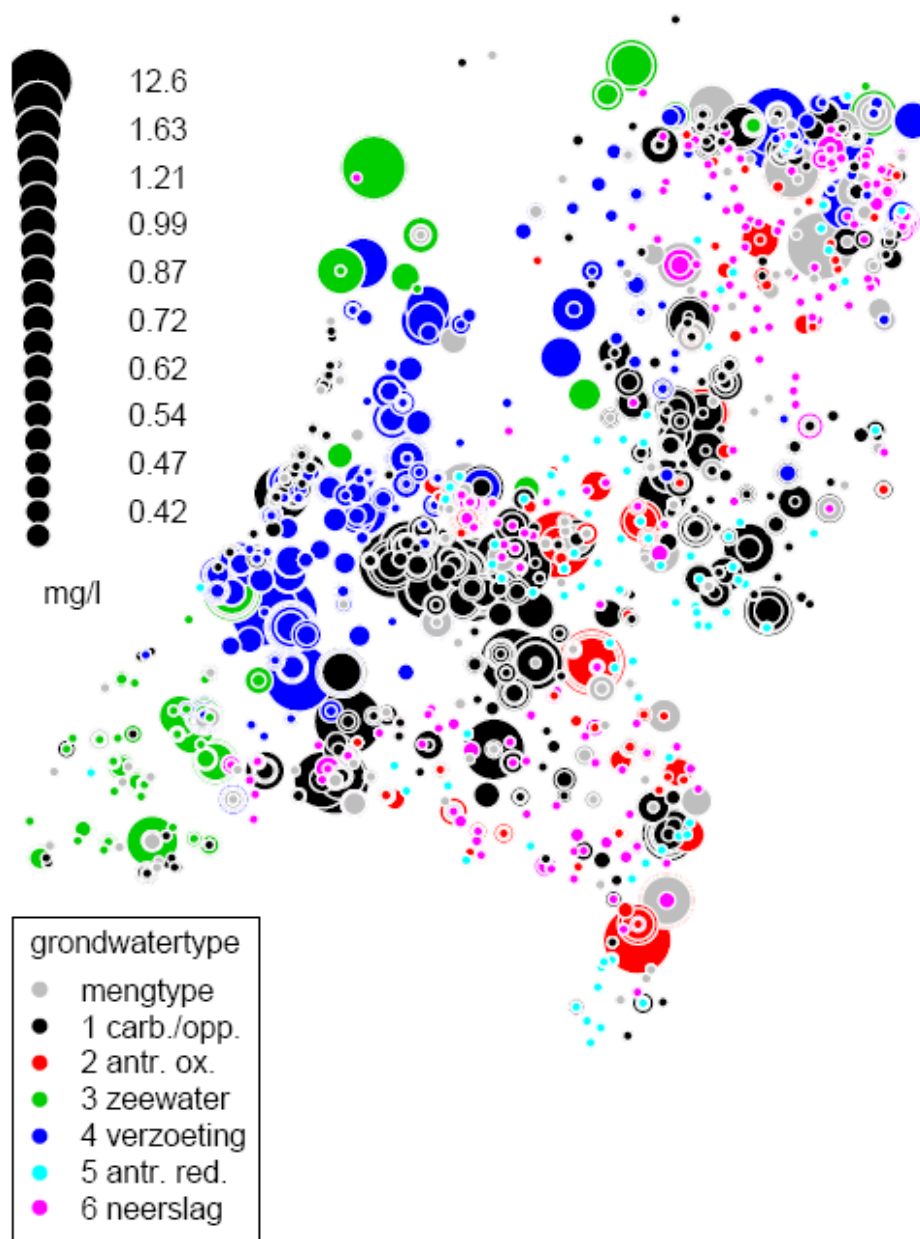
Deze bijlage bevat een selectie uit de kaarbeelden die voor deze studie zijn gemaakt.

## 10.1 kaartbeelden



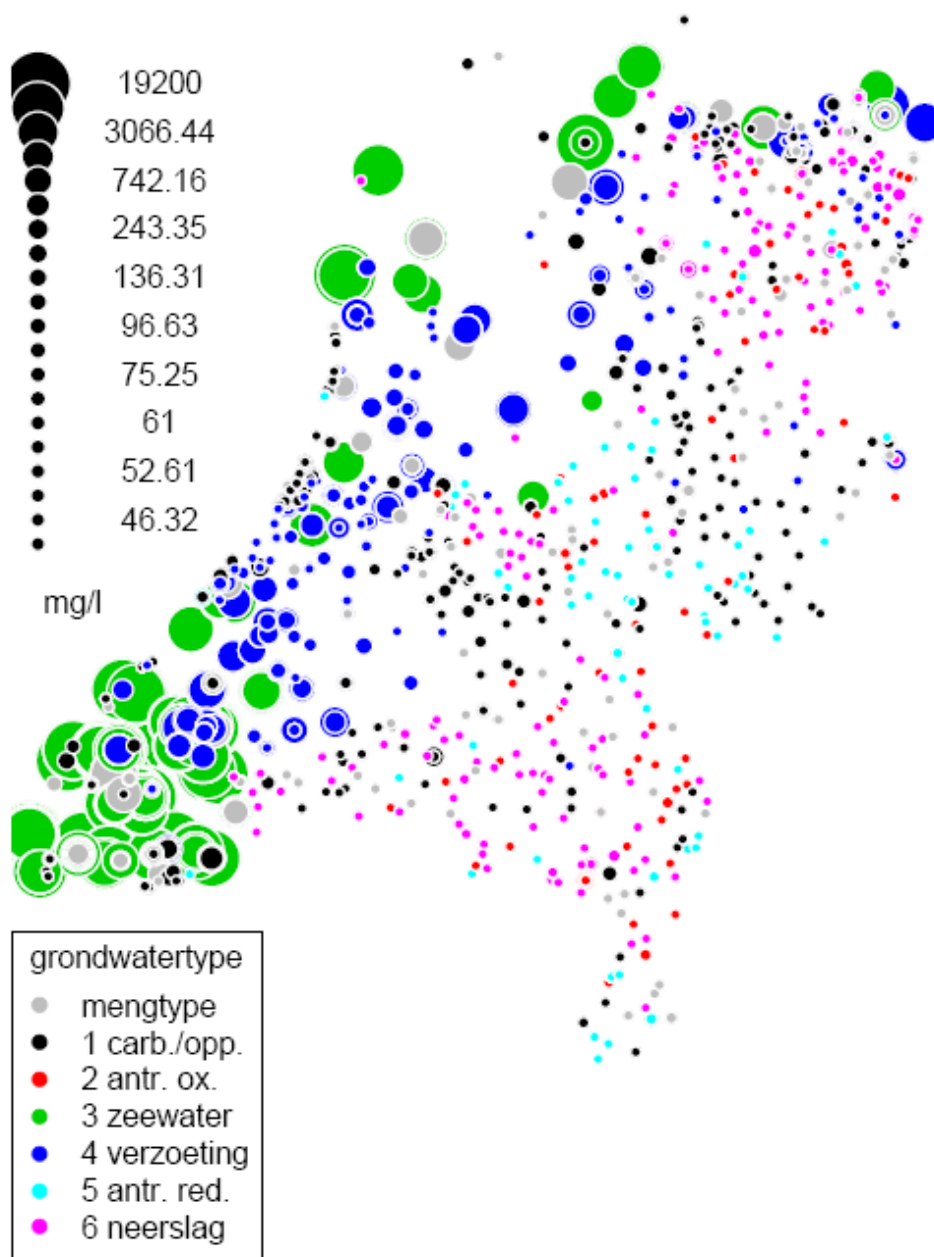
### NO<sub>3</sub>

Ruimtelijke spreiding van de concentraties nitraat. De grote van de bollen geeft de concentratie weer, de kleur van de bollen het grondwatertype, meetpunten die niet aan een enkel grondwatertype konden worden toegewezen zijn weergegeven als mengtype. De grote van de bollen is gebaseerd op de statistische verdeling van de concentraties en legt de nadruk op de hoogste concentraties.



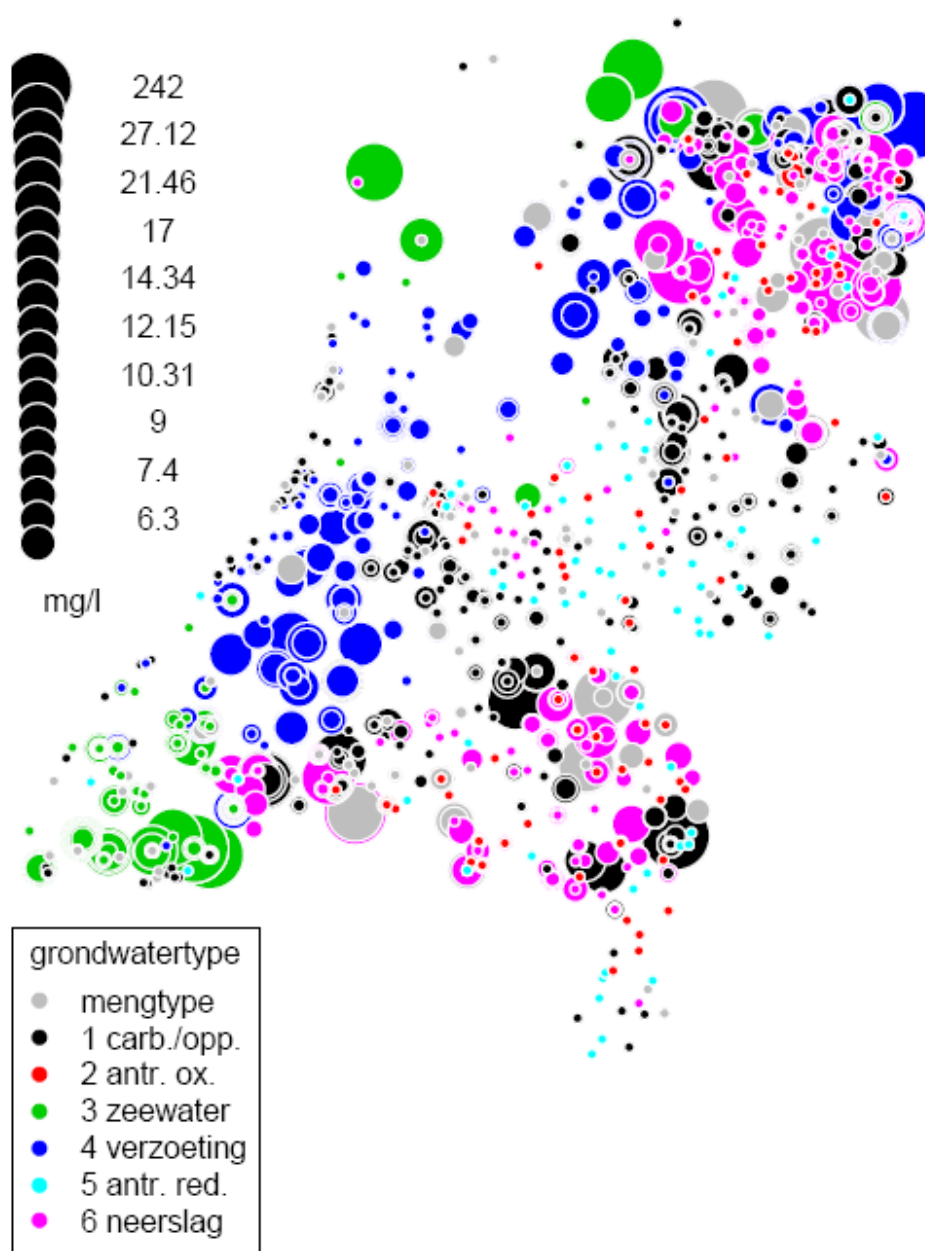
## Mn

Ruimtelijke spreiding van de concentraties mangaan. De grote van de bollen geeft de concentratie weer, de kleur van de bollen het grondwatertype, meetpunten die niet aan een enkel grondwatertype konden worden toegewezen zijn weergegeven als mengtype. De grote van de bollen is gebaseerd op de statistische verdeling van de concentraties en legt de nadruk op de hoogste concentraties.



## Cl

Ruimtelijke spreiding van de concentraties chloride. De grote van de bollen geeft de concentratie weer, de kleur van de bollen het grondwatertype, meetpunten die niet aan een enkel grondwatertype konden worden toegewezen zijn weergegeven als mengtype. De grote van de bollen is gebaseerd op de statistische verdeling van de concentraties en legt de nadruk op de hoogste concentraties.



## Fe

Ruimtelijke spreiding van de concentraties ijzer. De grote van de bollen geeft de concentratie weer, de kleur van de bollen het grondwatertype, meetpunten die niet aan een enkel grondwatertype konden worden toegewezen zijn weergegeven als mengtype. De grote van de bollen is gebaseerd op de statistische verdeling van de concentraties en legt de nadruk op de hoogste concentraties.

## 10.2 Beschrijving methode fuzzy c-means clustering

De opzet van de FCM is als volgt:

- de grondwaterdata is log getransformeerd en alleen de data met een filterdiepte (bovenkant)>5 meter is gekozen
- geen agregatie over diepte of over tijd van de meetpunten
- de volgende componenten zijn geselecteerd: Cl, NO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, Fe, Mn, Na, Cai, SO<sub>4</sub> en Mg
- metingen met nitraatconcentraties lager dan de detectielimiet zijn verwijderd
- totaal aantal meetpunten gebruikt voor FCM :5122
- FCM berekening met 'cmeans' functie uit 'e1071' library, R software pakket (<http://www.r-project.org/>)
- Aantal clusters: 6, methode 'cmeans'.
- fuzziness q=1.6
- entropy clustermodel: 0.86, partitie coëfficiënt: 0.58



**RIVM**

Rijksinstituut  
voor Volksgezondheid  
en Milieu

Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)