

Energy
Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
Postbus 80015
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T +31 88 866 42 56

TNO-rapport

TNO 2019 R11224

Dateren grondwater in het KRW-meetnet Zand-Maas Inzicht in de toestand en trends van 12 indicatoren van de grondwaterkwaliteit

Datum 20 augustus 2019

Auteur(s) Tano Kivits
Hans Peter Broers
Mariëlle van Vliet

Exemplaarnummer
Oplage

Aantal pagina's 103 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen 5
Opdrachtgever Provincie Limburg
Projectnaam Dateren KRW Meetnet Provincie Limburg Zand-Maas
Projectnummer 060.26274

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2019 TNO

Inhoudsopgave

1	Inleiding	4
2	Bemonstering	6
3	Datering van het grondwater	8
3.1	Tritium-helium analyses.....	8
3.2	Leeftijdsbepaling.....	8
3.3	Check op consistentie en herkomst.....	11
3.4	Mengen met heel oud water	12
3.5	De aanwezigheid van Maaswater.....	14
3.6	Resultaten datering.....	17
4	Methode trendanalyses op basis van de dateringen	18
4.1	Kwaliteitscontrole dataset	18
4.2	Leeftijdsklassen in de gebiedstypen	18
4.3	Leeftijdsverdeling in de gebiedstype	19
4.4	Leeftijds-diepte patronen	21
4.5	Toestand.....	23
4.6	Trend	24
5	Resultaten toestand- en trendanalyse per stof	31
5.1	Inleiding	31
5.2	Som kationen.....	33
5.3	Oxidatievermogen.....	37
5.4	Nitraat	42
5.5	Sulfaat.....	46
5.6	Hardheid	51
5.7	Chloride	55
5.8	Kalium	58
5.9	Koper	61
5.10	Cadmium	65
5.11	Zink	69
5.12	Nikkel	73
5.13	Arseen	77
6	Conclusies & Samenvatting	81
6.1	Conclusies over de leeftijdsbepaling	81
6.2	De ouderdom en herkomst van het water in de gebiedstypen	82
6.3	Gebruik van dateringen voor de toestand	82
6.4	Gebruik van dateringen voor het vaststellen van trends en trendombuiging	84
6.5	Wat is de meerwaarde van dateren?.....	85
7	Aanbevelingen	87
7.1	Inleiding	87
7.2	Scherp sturen op meetdoelen	87
7.3	Opties trendbepaling “laatste 15 jaar trend”	88
7.4	Toestandbepaling in overige filters	89
8	Referenties	90

9	Ondertekening	92
----------	----------------------------	-----------

Bijlage(n)

A Overzicht veldparameters

B Resultaten van de datering

C Overzicht consistentie check dateringen 2017/2018

D Bevindingen bij de kwaliteitscontrole

E Veranderingen trends in de tijd

1 Inleiding

Aanleiding

In 2005 is een opzet gemaakt van het KRW-meetprogramma voor het stroomgebied Maas (Broers et al., 2005). Specifiek in het grondwaterlichaam Zand-Maas zijn voor de grondwaterkwaliteit filters geselecteerd uit het provinciale meetnet grondwaterkwaliteit (PMG) van de provincies Noord-Brabant en Limburg. Volgens de opzet van het KRW-meetprogramma (Broers et al., 2005) worden de meetpunten uit het meest kwetsbare gebiedstype landbouw-droog voor het aantonen van trendombuiging jaarlijks gemonitord. De meetpunten in het "surveillance" meetprogramma in Zand-Maas worden met een lagere meetfrequentie gemeten. In de praktijk van het meetnet worden eigenlijk jaarlijks metingen uitgevoerd in alle meetpunten van het KRW-meetnet in Limburg.

De meerwaarde van de tijdreeksen uit het meetnet kan via datering van het water sterk worden vergroot. Dit komt doordat meetgegevens van oud grondwater door middel van de datering kunnen worden gescheiden van metingen van jong grondwater. Daarom zijn in 2008 de filters van het gebiedstype 'landbouw-droog' reeds bemonsterd en gedateerd door middel van tritium-helium methode (Broers et al., 2009). Aangezien dit gebiedstype het meest kwetsbaar is gebleken voor uitspoeling van (mest)stoffen naar het diepere grondwater, is het grondwater onder dit gebiedstype als eerste gedateerd. Met behulp van deze dateringen zijn in 2009 de trends in de grondwaterkwaliteit bepaald voor een achttal stoffen/parameters in het gebiedstype "landbouw-droog". Van de 37 putten in het Limburgse deel van het KRW-meetnet Zand-Maas liggen er 23 buiten het gebiedstype "landbouw-droog" en deze zijn nog niet gedateerd met de tritium-helium methode.

Vraagstelling

De provincie Limburg heeft TNO verzocht om een datering van de resterende putten uit te voeren via het bemonsteren en analyseren van het grondwater op tritium-helium in de overige gebiedstypen en een bijbehorende interpretatie en rapportage over het gehele KRW-meetnet Zand-Maas. De provincie wil op die manier de meetnetopzet versimpelen en de meetfrequentie gelijktrekken, waardoor een kostenbesparing op de monitoring wordt gerealiseerd. De dateringen maken het dan mogelijk wel trends te blijven bepalen, zonder dat een meetserie van jaarlijkse metingen hoeft te worden opgebouwd.

Doelen van het onderzoek zijn:

- Verkrijgen van een hoge precisie analyse van de tritium- en 3-heliumconcentratie van het grondwater van de te bemonsteren filters van het PMG-meetnet in Limburg;
- Het interpreteren van die meetgegevens in de vorm van een leeftijdsbepaling per bemonsterd filter;
- Het bepalen van een geaggregeerde trend per gebiedstype van het KRW-meetnet Zand-Maas voor 12 stoffen/parameters voor alle filters waarbij een eenduidige datering mogelijk is;
- Het bepalen van de toestand per gebiedstype van het KRW-meetnet Zand-Maas voor 12 stoffen/parameters waarbij een eenduidige datering mogelijk is.

Het voorliggend onderzoek is parallel uitgevoerd met het onderzoek 'Dateren Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit Noord-Brabant, Inzicht in de toestand en trends van 12 indicatoren van de grondwaterkwaliteit' (Kivits et al, 2019). In dat onderzoek is het grondwater uit het Provinciale Meetnet Grondwaterkwaliteit (PMG) van Noord-Brabant gedateerd en zijn de toestand en trends van de grondwaterkwaliteit in Brabant besproken. In het voorliggend onderzoek wordt de bemonstering van de Limburgse filters besproken. De uitwerking van de datering en de methode waarop de toestand- en trendanalyses zijn uitgevoerd is gezamenlijk vastgesteld en wordt op dezelfde manier besproken. Voorliggend onderzoek beschrijft de resultaten van de toestand- en trendanalyses van de grondwaterkwaliteit in het KRW-meetnet in het grondwaterlichaam Zand-Maas. In het KRW-meetnet worden de filters van PMG Brabant en Limburg samengenomen.

Opbouw rapport

In het volgende hoofdstuk wordt de bemonstering van de Limburgse putten in 2017 toegelicht. Hoofdstuk 3 gaat in op de datering van het grondwater. In hoofdstuk 4 wordt het gebruik van de datering in de toestand- en trendanalyse toegelicht en wordt ook uitgelegd welke methoden en figuren worden gegenereerd om de resultaten van de toestand- en trendanalyse te bespreken. De resultaten zelf worden in hoofdstuk 5 gegeven. Hierin worden de resultaten van geheel KRW-meetnet Zand-Maas weergegeven, dus inclusief de putten van zowel het Brabantse als het Limburgse meetnet. In hoofdstuk 6 worden de belangrijkste conclusies weergegeven; uit het rapport blijkt dat dateren van grondwater een grote meerwaarde heeft voor de interpretatie van de grondwaterkwaliteit, zowel voor het vaststellen van de herkomst van het water, als voor het begrijpen van de chemische toestand en het vaststellen en interpreteren van trends. De resultaten van de dateringen kunnen daarnaast forensisch worden ingezet, of bijvoorbeeld bij de "early warning" van opkomende stoffen in het grondwater. In hoofdstuk 7 worden een aantal aanbevelingen gedaan voor de toekomstige meetnetopzet in relatie tot de meetdoelen van het meetnet.

2 Bemonstering

De bemonstering van de gedateerde putten is uitgevoerd in de periode juni-juli 2017, waarbij de putten in de gebiedstypen landbouw-nat, natuur, stad en kwel zijn bemonsterd. Ook zijn twee filters uit het gebiedstype landbouw-droog bemonsterd, deze konden in eerder onderzoek (Broers et al., 2009) niet gedateerd worden. Filter 256-3 (Baexem) was in 2008 kapot, waardoor bemonstering niet mogelijk was. Deze is inmiddels gerepareerd waardoor deze nu alsnog bemonsterd is. De datering van filter 2221-3 was in 2009 niet mogelijk vanwege een te hoge gasdruk. Deze is opnieuw bemonsterd, echter is de analyse ook in dit onderzoek niet gelukt (zie ook hoofdstuk 3).

De bemonstering van tritium (^3H) en helium (^3He) is specialistisch werk en wezenlijk anders dan reguliere grondwaterbemonstering. Voor de bemonstering van ^3H volstaat het vullen van een PE-fles met 1 liter grondwater. Hierbij zijn enkele voorzorgsmaatregelen vereist. Het dragen van luminicerende horloges dient vermeden te worden: dit soort horloges kunnen een hoge concentratie tritium bevatten wat de meting kan verstoren. Daarnaast dient elk contact met omgevingswater vermeden te worden: de concentratie tritium in regenwater kan vele malen hoger zijn dan in (oud) grondwater.

Helium-3 is een zeer licht gas en diffundeert makkelijk door slangen of slangverbindingen. Bovendien kunnen door hoge concentraties van opgelost gas, met name stikstofgas, luchtbellens ontstaan waarin ^3He kan ontsnappen. Om dit te voorkomen zijn de monsters onder druk opgeslagen in koperen buizen (ca 80 cm lang en 0.6 cm doorsnee) die aan beide zijden zijn afgeklemd om het monster te beschermen tegen contact met de atmosfeer (zie Figuur 2.1). De monsters zijn genomen met behulp van onderwaterpompen (Grundfos MP-1) waarmee de druk opgevoerd kan worden. Bij de monsternamming is de slang aan het uiteinde van de koperen buis afgesloten, waardoor de tegendruk dusdanig hoog blijft dat de vorming van belletjes onmogelijk is.



Figuur 2.1 Het afklemmen van de koperen buizen waarin het grondwatermonster voor de bepaling van ^3He onder druk is opgeslagen

In het veld is naast de standaard veldparameters (pH, opgelost zuurstof, EGV en temperatuur) ook de TDG (Total Dissolved Gas of totaal opgelost gas) gemeten (zie Figuur 2.2). Deze wordt gemeten op filterdiepte, onder de pomp. De TDG is nodig voor de correctie van eventuele ontgassing en wordt daarnaast ook gebruikt voor een inschatting van de benodigde tegendruk tijdens de bemonstering. De TDG geeft het verschil weer tussen de luchtdruk en de hydrostatische druk gemeten in millimeter kwik (ΔP mmHg). Eén atmosfeer druk staat gelijk aan 760 mmHg. Om te voorkomen dat belletjes ontstaan in de monsterlijn moet de tegendruk groter zijn dan de atmosferische druk en hydrostatische druk samen, dit is de som van de TDG en de luchtdruk. In Bijlage A zijn alle veldmetingen per bemonsterd filter opgenomen.



Figuur 2.2 Het meten van pH, zuurstof, EGV en temperatuur (in een doorstroomcel) en TDG (in-situ) tijdens afpompen en bemonstering van een grondwaterfilter.

3 Datering van het grondwater

3.1 Tritium-helium analyses

De tritium-heliumanalyses zijn uitgevoerd door het Oceanografisch Laboratorium van de Universiteit Bremen. Voor de tritiumbepaling is van elk monster door het lab een submonster genomen. Dat monster wordt ontgast waardoor al het aanwezige ^3He uit het monster verdwijnt. Hierna wordt het monster ca 6 maanden bewaard, in deze periode -met bekende duur- verval een deel van het aanwezige ^3H tot ^3He . Na de vervalperiode wordt de concentratie ^3He gemeten waarmee de aanwezige hoeveelheid ^3H in het monster voor de vervalperiode kan worden afgeleid. Hoewel de concentraties ^3H bijzonder laag zijn (in de orde van 1 atoom ^3H per 10^{18} atomen waterstof, of ca 30.000 atomen per gram water) is het bemonsteren en meten van ^3H zeer betrouwbaar en bestaan er weinig bronnen van onzekerheid over de gemeten concentratie.

De concentratie ^3He wordt bepaald op een geavanceerde en speciaal voor dit doel ingericht massaspectrometersysteem (Sültenfuß et al., 2009). Naast ^3He worden ook de concentraties van ^4He (de "normale" isotoop van helium), neon (Ne) en de isotopenverhouding van neon ($^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$) bepaald. Deze metingen zijn nodig om te bepalen hoeveel ^3He in grondwater afkomstig is van ^3H -verval. Helium-3 is namelijk ook aanwezig in de atmosfeer en kleine concentraties zijn reeds opgelost op het moment dat grondwater infiltreert.

Alle monsters (voor zowel ^3H als ^3He) zijn in duplo genomen en gemeten. Daarmee wordt de kans verkleind dat een volledig monster komt te vervallen als er iets misgaat met een van de half-duplo's tijdens de monsternamen of de analyse in het lab.

Van de volgende Limburgse monsters zijn geen resultaten ontvangen door onregelmatigheden tijdens de analyse in het lab:

2207_3 gasbepaling mislukt, tritium geeft geen eenduidige aanduiding leeftijd
 2210A_4 gasbepaling mislukt, tritium geeft geen eenduidige aanduiding leeftijd
 2221_3 Te hoge gasdruk, geen goede meting. Tritium geeft geen eenduidige aanduiding leeftijd

3.2 Leeftijdsbepaling

3.2.1 Standaard leeftijdsbepaling

De grondwaterleeftijden ter plaatse van de filters zijn berekend op basis van de concentraties van tritium (^3H) en helium (^3He) gemeten in grondwater. ^3H is een radioactief isotoop van waterstof met een halfwaardetijd van 12.32 jaar, en het vervalproduct is ^3He , een stabiele isotoop van helium. Door het verval van ^3H neemt de concentratie ^3He in grondwater toe. Uit de verhouding van deze isotopen kan de "leeftijd" van het grondwater sinds het passeren van de grondwaterspiegel berekend worden aan de hand van de volgende formule (Tolstikhin & Kamenski, 1969):

$$\tau = \lambda^{-1} \ln \left(\frac{^3\text{He}^*}{^3\text{H}} + 1 \right)$$

In deze vergelijking zijn ${}^3\text{H}$ en ${}^3\text{He}^*$ de concentraties tritium en tritioogeen helium-3 (helium-3 geproduceerd door het verval van tritium), λ is de vervalconstante van tritium (0.05626 per jaar) en τ is de grondwaterleeftijd in jaren. ${}^3\text{H}$ en ${}^3\text{He}^*$ worden gerapporteerd in TU (Tritium Units). 1 TU is gelijk aan 1 atoom tritium per 10^{18} atomen waterstof en 1 TU ${}^3\text{H}$ vervalt tot 1 TU ${}^3\text{He}$. De op deze manier afgeleide leeftijd noemen we in dit rapport de *schijnbare leeftijd*. In veel gevallen is dit ook daadwerkelijke een goede indicatie van de leeftijd van het water, maar in gevallen dat water gemengd is geraakt in de ondergrond kan de schijnbare leeftijd een verkeerde voorstelling van zaken geven. Dat wordt in paragraaf 3.3 verder uitgewerkt.

3.2.2 *Leeftijdsbepaling met correctie voor ontgassing*

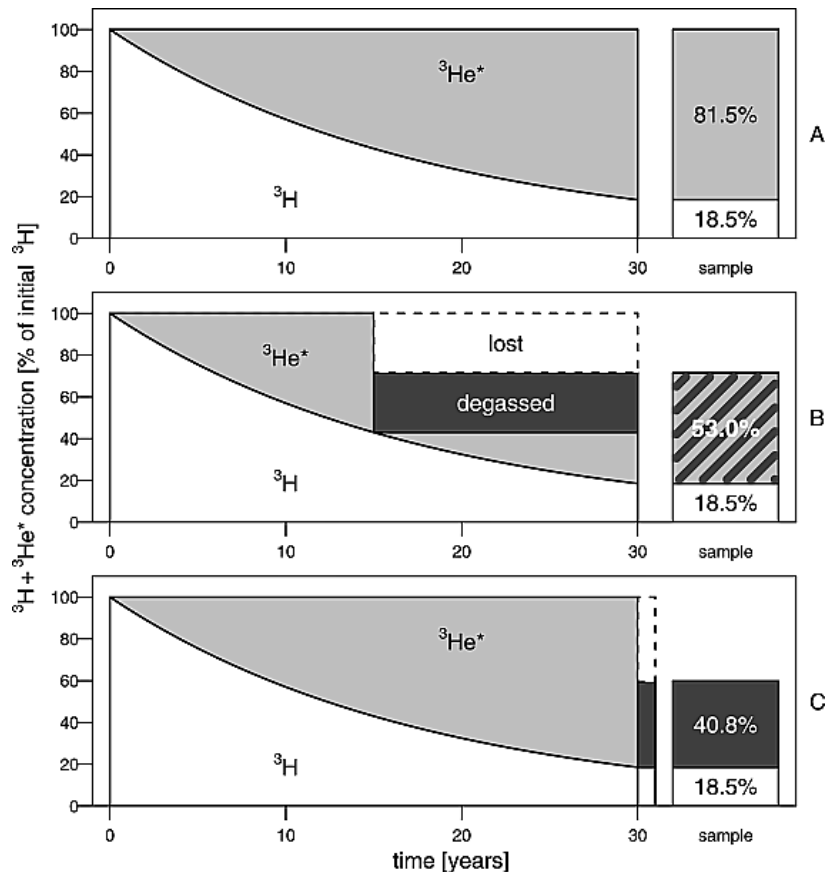
In Visser et al. (2007a) is een methode beschreven waarmee water waarin ontgassing heeft plaatsgevonden toch kan worden gedateerd na een correctie voor ontgassing. Hiervoor zijn de TDG-metingen (totale hoeveelheid opgelost gas) gebruikt die bij de bemonstering zijn gedaan.

Door de productie van stikstofgas (als gevolg van denitrificatie in combinatie met pyrietoxidatie) ontstaan belletjes in het grondwater. Dit heeft als gevolg dat edelgassen die opgelost zijn in grondwater, waaronder ${}^3\text{He}$, ontsnappen in de belletjes. Dit proces (ontgassing) toont zich door verlaagde concentraties helium en neon gemeten in grondwater. Correctie van de gemeten ${}^3\text{He}$ concentraties voor ontgassing is in principe eenvoudig, maar doordat ${}^3\text{He}$ continu gevormd wordt door ${}^3\text{H}$ -verval is het noodzakelijk te weten wanneer ontgassing heeft plaatsgevonden. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 3.1. Deze figuur toont de productie van ${}^3\text{He}$ door ${}^3\text{H}$ verval, uitgaande van 100% ${}^3\text{H}$. Na 30 jaar is 81.5% van het ${}^3\text{H}$ vervallen en bevat een monster 18.5% ${}^3\text{He}$ (situatie A in Figuur 3.1). Uit deze verhouding wordt de leeftijd bepaald.

Als 50% van het ${}^3\text{He}$ ontsnapt, afgeleid van de ${}^4\text{He}$ concentratie, dan is het van belang of de ontgassing na 15 jaar (situatie B) of na 30 jaar (situatie C) plaatsvindt. Na 15 jaar is ca 57% van het ${}^3\text{H}$ vervallen tot ${}^3\text{He}$. Ontsnapt hiervan de helft dan blijft ca 28% over. Gedurende de laatste 15 jaar vervalt nog ca 25% ${}^3\text{H}$ tot ${}^3\text{He}$, waardoor het monster ca 53% ${}^3\text{He}$ bevat. Als ontgassing plaatsvindt na 30 jaar (C) dan ontsnapt 50% van de 81.5% ${}^3\text{H}$. Dus bij gelijke mate van ontgassing kan het monster verschillende hoeveelheden ${}^3\text{He}$ bevatten, afhankelijk van het moment waarop ontgassing plaatsvindt. Het is daarom van belang te weten wanneer en waar ontgassing plaatsvindt. Visser et al. (2007a) hebben een methode opgesteld waarmee deze correctie voor ontgassing kan worden uitgevoerd, door gebruik te maken van het meten van de TDG bij bemonstering. De technische details van deze procedure zijn beschreven in Visser et al. (2007a). Daarin wordt ook uiteengezet hoe de onzekerheid van de ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ grondwaterleeftijden is bepaald.

De Visser-methode is zondermeer geschikt voor de correctie van het gebiedstype landbouw-droog. In deze droge landbouwgebieden wordt verondersteld dat grondwater continu naar beneden stroomt. Daarbij neemt de druk op het grondwater continu toe. Wanneer zich op een bepaalde diepte beneden de grondwaterspiegel een gasbel heeft gevormd, dan zal het gas dat nog in oplossing is in het grondwater in evenwicht zijn met de druk in de gasbel. Omdat na ontgassing de druk op het water toeneemt door neerwaartse stroming is verdere ontgassing onwaarschijnlijk. Daardoor is de totale opgeloste gas concentratie bij het

filter nog steeds in evenwicht met de druk tijdens het laatst contact met de gasbel. Uit die druk kan dan de diepte van ontgassing worden afgeleid. Uitgaande van een constante verticale snelheid van grondwaterstroming kan ook het moment van ontgassen worden afgeleid uit de totale concentratie opgeloste gassen. Met dit doel wordt tijdens de monsternamming voor $^3\text{H}/^3\text{He}$ ook de totale opgeloste gasconcentratie gemeten met een gasdruksonde. Deze metingen zijn essentieel voor de interpretatie van ontgaste $^3\text{H}/^3\text{He}$ monsters.



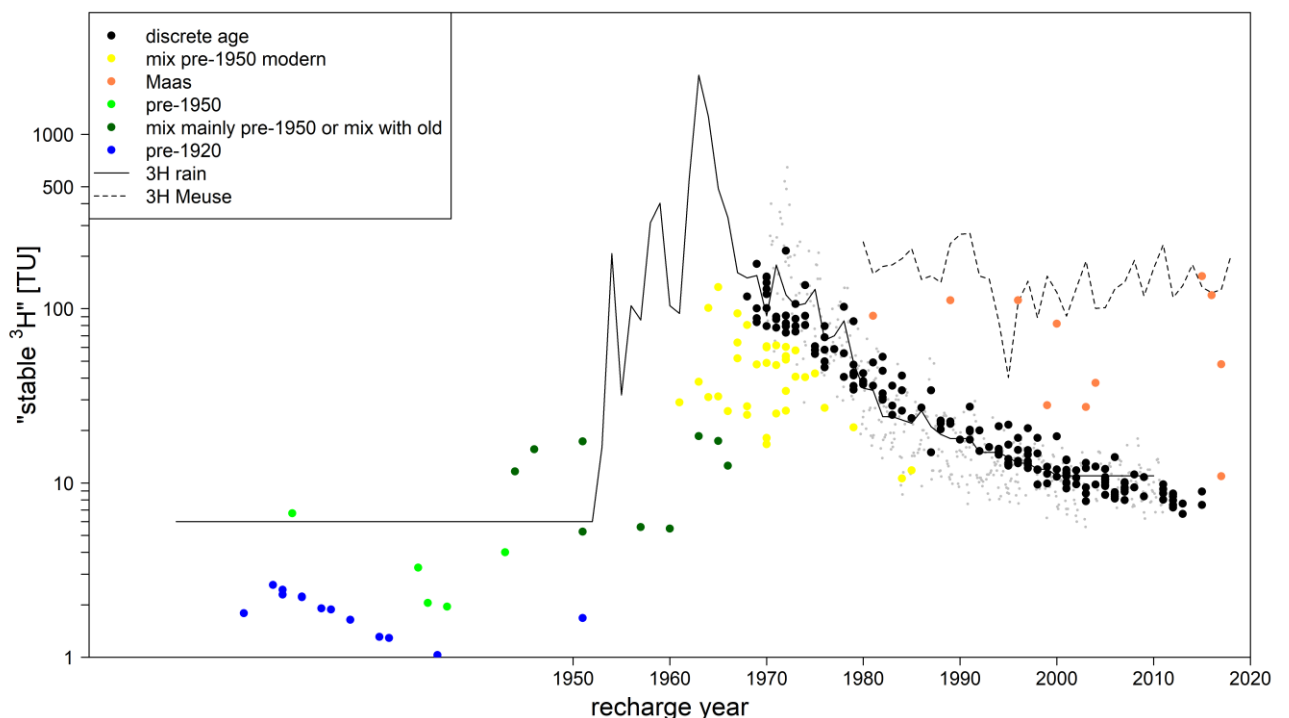
Figuur 3.1 Principe van de correctiemethode voor ontgassing (Visser et al., 2007a).

De methode voor ontgassing is in dit rapport ook voor de andere gebiedstypen toegepast, waarmee dus eigenlijk een aanname wordt gedaan over het rustig infiltreren van water in de bodem. Dat geldt naar alle waarschijnlijkheid voor veel monsters in de gebiedstypen natuur-infiltratie, stedelijk gebied, in delen van landbouw-nat en op plekken waar Maaswater infiltreert (zie later). Het geldt logischerwijs niet voor kwelgebieden. De methode is desalniettemin toegepast, maar achteraf is nagegaan of de aanname voor het betreffende filter terecht is geweest. Deels blijkt dit wanneer de gascorrectie tot onmogelijke leeftijden leidt, maar in de meeste gevallen gaf een evaluatie van de initiële tritiumconcentratie de doorslag (zie paragraaf 3.3).

3.3 Check op consistentie en herkomst

Eén van de voordelen van de tritium-helium methode is dat de resultaten na afloop kunnen worden gecheckt door een vergelijking van de som van de gemeten ^3H en ^3He concentraties (ook wel “stabiel tritium” of “initieel tritium” genoemd) met de tritiumconcentraties die in infiltrerend regenwater voor zijn gekomen. Inherent in de $^3\text{H}/^3\text{He}$ methode is namelijk dat het gemeten tritium en het vervallen tritium, dat wordt afgeleid uit de ^3He meting, opgeteld weer gelijk moeten zijn aan de oorspronkelijke tritiumconcentratie in het infiltrerende water. Door zowel voor de normale als de ontgaste monsters de initiële tritium uit te zetten tegen de infiltratieleeftijd (zie Figuur 3.2) wordt duidelijk of een monster inderdaad aan de relatie voldoet. Het infiltratiejaar is hier gedefinieerd als het meetjaar minus de afgeleide leeftijd van het grondwater in het monster. Met de figuur wordt feitelijk de aanname van paragraaf 3.2 getoetst.

In Figuur 3.2 geven grijze, kleine stippen alle concentraties aan zoals die door het jaar heen zijn gemeten in regenwater en de dikke zwarte lijn de voor neerslag gewogen gemiddelde tritiumconcentratie in regenwater. Dit is onze beste schatting van de werkelijke initiële tritiumconcentratie. Alle monsters die in zwart zijn geplott in de figuur voldoen dus aan de verwachting; dit zijn de monsters waarvoor een discrete grondwaterleeftijd kon worden afgeleid, omdat mag worden aangenomen dat het grondwater inderdaad uit het geïnfilterde regenwater is ontstaan.



Figuur 3.2 Som van tritium en helium (weergegeven als stabiel tritium) tegen de infiltratiejaren voor alle filters van Zand-Maas. De zwarte lijn geeft de voor neerslag gewogen gemiddelde tritiumconcentraties weer, de grijze stippen laten de gemeten concentraties in regenwater zien. In verschillende kleuren zijn de monsters weergegeven die een uitzondering vormen op de monsters die zondermeer verklaard kunnen worden door infiltrerend regenwater (zwarte stippen).

Uit Figuur 3.2 wordt direct duidelijk dat een flink aantal monsters niet op deze manier kunnen worden gedateerd. Er kan echter wel een indicatie gegeven worden van de relatieve ouderdom en/of er sprake is van menging van relatief oud en jong grondwater. Er is een zestal groepen te onderscheiden:

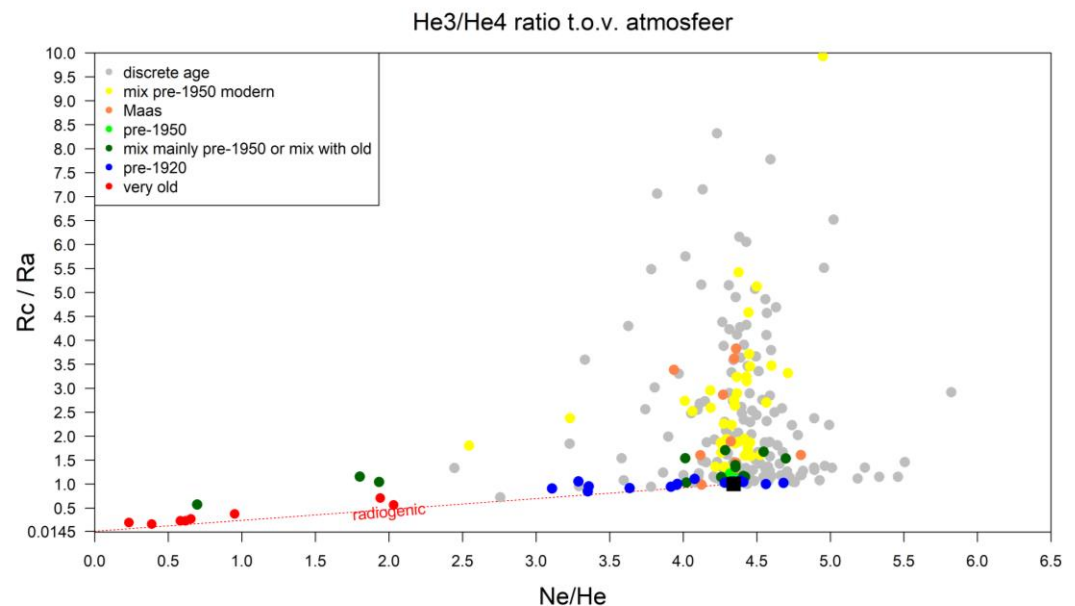
- 1 Monsters die een tekort aan initieel tritium vertonen en een schijnbare leeftijd die leidt tot infiltratiejaren tussen ca. 1960 en 1980 (gele monsters in Figuur 3.2). In deze monsters is sprake van menging van bijvoorbeeld jonger water en ouder water in de ondergrond. We hebben deze monsters aangeduid met "mix pre-1950 - modern".
- 2 Monsters die een groter tekort aan initieel tritium hebben (donkerder groene symbolen). Deze monsters hebben een lage tritiumconcentratie (<1 TU) wat erop wijst dat ze een grote bijdrage van water van voor 1950 hebben. Deze monsters zijn genoemd; "mix mainly pre-1950". De groepen 1 en 2 hebben gemeen dat er geen discrete leeftijd voor kan worden afgeleid.
- 3 Monsters met een tritiumconcentratie kleiner dan 0,08 TU, die grotendeels voor 1950 zijn geïnfiltreerd (lichter groen). Dergelijke tritiumconcentraties kunnen nog worden verklaard door het radioactief verval van water uit de periode rond 1950.
- 4 Monsters die een tritiumconcentratie van 0,01 TU hebben, en die zeker zijn geïnfiltreerd voor het jaar 1920 (blauw)
- 5 Monsters met een hogere initiële tritiumconcentratie dan kan worden verklaard door infiltratie uit regenwater (oranje). Deze monsters relateren wij aan de infiltratie van Maaswater, wat in paragraaf 3.5 verder wordt uitgewerkt.

Voor de monsters in de klassen 1 tot en met 4 gaat het in de meeste gevallen om de diepe filters van putten in bijvoorbeeld landbouw-nat of om putten in de gebiedstype kwel. Dit wordt in hoofdstuk 4 verder uitgewerkt, waarbij per gebiedstype wordt aangegeven wat de leeftijdsopbouw is.

3.4 Mengen met heel oud water

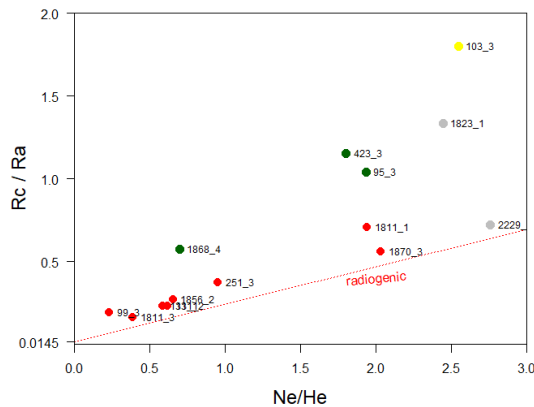
Binnen de groepen 2 tot en met 4 is nagegaan of in de mix wellicht ook een component heel oud water aanwezig is, dus duidelijk ouder dan ca. 100 jaar, en mogelijk tot duizenden jaren oud. Indicaties daarvoor komen namelijk uit de edelgassamenstelling van een deel van het onderzochte grondwater. Dat is geïllustreerd in Figuur 3.3. In die figuur is de verhouding tussen neon en helium uitgezet op de x-as en de verhouding tussen ^3He en ^4He op de y-as. Die verhouding is aangeduid met de term R_c/R_a , waarbij R_c de $^3\text{He}/^4\text{He}$ verhouding uit het monster is en R_a de $^3\text{He}/^4\text{He}$ verhouding in de atmosfeer. De Ne/He verhouding is in de atmosfeer = 4.343 / 1. De atmosferische verhouding is met een zwart blok weergegeven in de grafiek op coördinaat (1,4.343). In principe zou infiltrerend grondwater dus beginnen met ongeveer die verhouding. Een hogere $^3\text{He}/^4\text{He}$ verhouding wijst dan op de vorming van ^3He in de ondergrond; dat is wat er gebeurt als tritium verval naar ^3He . Dus monsters die verticaal omhoog zijn verschoven, zijn monsters waar tritiumverval is opgetreden; dit gaat dan altijd om modern tritium uit de periode na 1950. Alle monsters die we als pre-1950 hebben gekarakteriseerd bevinden zich daarom in de buurt van het atmosferische evenwicht (licht groen). Maar er is een set monsters die ten opzichte van dit atmosferisch evenwicht naar links en naar beneden zijn verschoven. Dit gaat om een deel van de monsters die

we in paragraaf 3.3 als pre-1920 hebben gekarakteriseerd (blauw), maar ook om een aantal monsters die meer dan 0,01 TU tritium bevatten.



Figuur 3.3 Gebruik van informatie uit de edelgassen om een radiogene invloed op de gemeten ^3He , ^4He en Neon concentraties in beeld te brengen. Op deze manier kan een aantal monsters met een component heel oud water worden opgespoord.

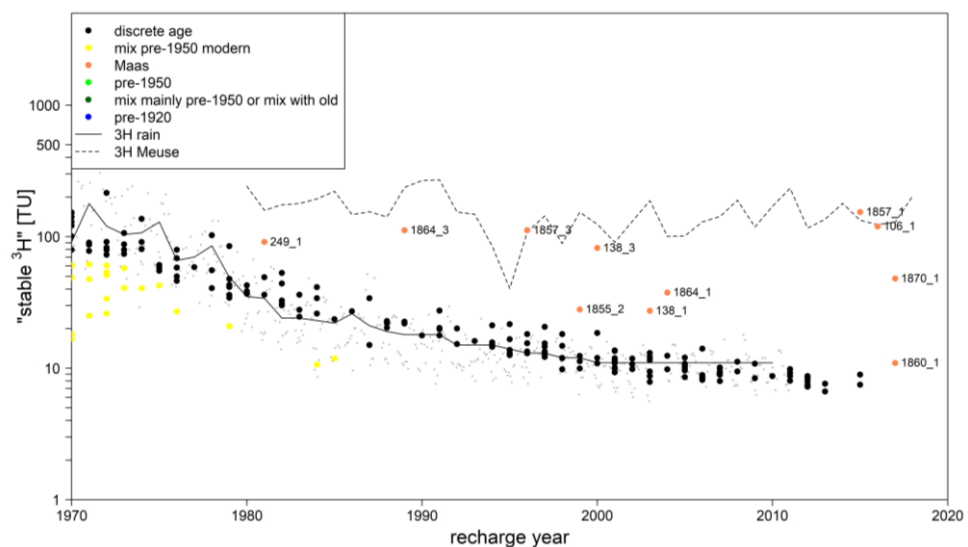
Deze monsters liggen allen rond een lijn die een menging aanduidt tussen atmosferische edelgasconcentraties en concentraties die zouden ontstaan bij radioactief verval van uranium en thorium in de ondergrond. Bij dat proces wordt namelijk maar heel weinig ^3He gevormd in verhouding tot ^4He dat vrijkomt bij het radioactief verval (α -straling). We hebben een dergelijk patroon ook gevonden in een deel van het ruwwater van de waterwinningen in Noord-Brabant (Broers et al. 2012). Voor monsters met een Ne/He verhouding kleiner dan 2,2 hebben we aangenomen dat ze geheel of gedeeltelijk bestaan uit heel oud water. Die monsters zijn weergegeven in Figuur 3.4. Een aantal van deze monsters heeft nog relatief hoge tritiumconcentraties, zoals 95_3, 423_3 en 1868_4 (Brabantse filters), waardoor het hier moet gaan om een mengvorm tussen modern water van na 1950 met honderden of duizenden jaren oud water. In kwelgebieden of gebieden waar stroming convergeert naar sloten en beken, is een dergelijke menging zeer goed mogelijk (Broers, 2004).



Figuur 3.4 Monsters die op basis van hun ³He, ⁴He en Neon concentraties als heel oud, of een mengvorm tussen heel oud en modern water zijn gekarakteriseerd.

3.5 De aanwezigheid van Maaswater

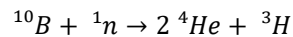
Een andere bijzonderheid in de dataset is de groep monsters waarin de initiële tritiumconcentratie hoger ligt dan die mag worden verwacht voor infiltratie vanuit regenwater. Dit duidt op een andere herkomst van het water, en enig speuren leidde tot de conclusie dat het kan worden teruggeleid naar de infiltratie van water dat een herkomst heeft uit de Maas. Maaswater wordt via een stelsel van kanalen door België en delen van Noord-Brabant en Limburg geleid, waar het wordt ingelaten in beken en wordt gebruikt voor de bevoeiing van gewassen, of rechtstreeks vanuit beekbodems kan infiltreren naar het grondwater. Figuur 3.5 geeft de filters weer waarover het hier gaat. Filter 249-1 ligt in de provincie Limburg, de overige filters in Noord-Brabant.



Figuur 3.5 Uitsnede van Figuur 3.2 met labels voor de monsters die verklaard kunnen worden door infiltrerend Maaswater

De aanwezigheid van verhoogde tritiumconcentraties is bekend vanuit RIWA Maas rapportages (zie <https://www.riwa-maas.org/publicaties>). Vermoedelijk zijn deze

concentraties gerelateerd aan het opwekken van nucleaire energie. Langs de Maas staan twee kerncentrales: in Chooz (Frankrijk, bij de grens met België) en in Tihange (België). Beide centrales bestaan uit meerdere drukwaterreactoren (Pressurized Water Reactor, of PWR). In dit soort type kernreactor wordt boorzuur (H_3BO_3) aan het koelwater toegevoegd waarmee de kernreactie wordt gecontroleerd. Boor-10 (^{10}B) is geschikt voor het afvangen van neutronen door zijn grote werkzame doorsnede. Bij dit proces wordt tritium geproduceerd volgens de volgende vergelijking:



Het koelwater wordt regelmatig geloosd waarbij het tritium in de Maas terecht komt. De concentraties worden gerapporteerd door het RIWA. In 2017 was de maximaal gemeten concentratie tritium in Maaswater bij Eijsden bijvoorbeeld 50,2 Bq/l (of ca 425 TU, 1 Bq/l = 8,47 TU). Dit is een overschrijding van de streefwaarde die in Nederland geldt voor zoet- en zeewater (10 Bq/l, of 84,7 TU), maar blijft wel onder de drinkwaternorm van 100 Bq/l (847 TU).

Om het vermoeden te bevestigen dat de verhoogde tritiumconcentraties afkomstig zijn van infiltrerend maaswater zijn in 2018 aanvullende monsters genomen van en nabij een van de putten waar dit wordt verondersteld. Het eerste filter van de put 1857 is opnieuw bemonsterd op zowel tritium als helium en er zijn twee tritiummonsters genomen uit de Peelse Loop, welke op ca 20 meter langs put 1857 stroomt. Dit riviertje wordt gevoed uit het Peelkanaal (ook bekend als Defensiekanaal), welke zelf weer gevoed wordt door Maaswater. De resultaten van de metingen zijn opgenomen in Figuur 3.6. De tritiumconcentratie in 1857_1 is 133,3 TU. De concentratie in de Peelse Loop ter hoogte van put 1857 is 64,9 TU. Dichter bij de inlaat bij het Peelkanaal (ter hoogte van de Landmeter van Beurdenweg) is de tritiumconcentratie 65,93 TU. Opvallend is dat de tritiumconcentratie in de put ruim twee keer zo hoog is dan in de Peelse Loop, dit komt waarschijnlijk door fluctuerende concentraties in de Maas: in 2017 schommelde het tussen 1,11 en 50,2 Bq/l (9,4 en 425 TU). Ter vergelijking zijn de resultaten van het eerste filter van de nabije put 121 ook weergegeven: de tritiumconcentratie is hier veel lager met 12,3 TU en kan worden verklaard uit infiltratie van regenwater.

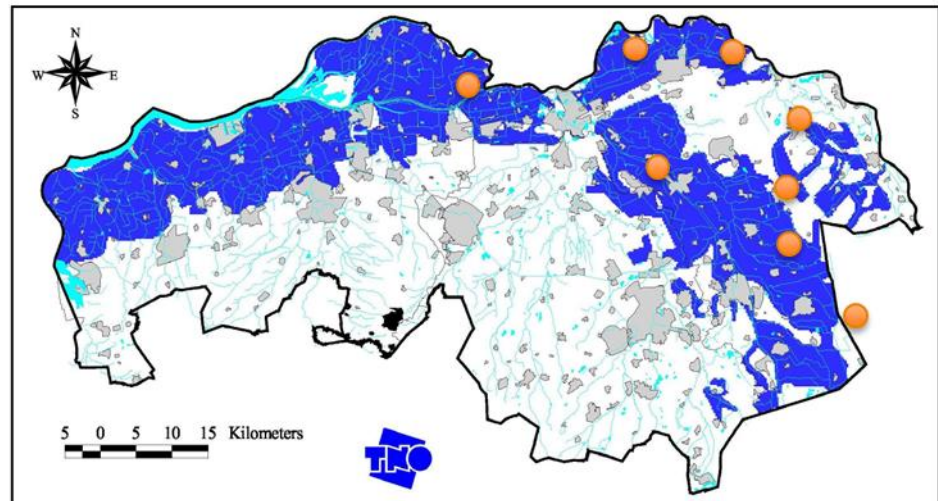


Figuur 3.6 Boven: mogelijke infiltratie van Maaswater uit het Peelkanaal vanuit de Peelse Loop bij put 1857. Linksonder: Peelse Loop bij put 1857. Rechtsonder: Peelse Loop ter hoogte van de Landmeter van Beurdenweg

De overige locaties waar Maaswater wordt gemeten zijn weergegeven op Figuur 3.7 en in Tabel 3.1. Naast put 1857 zijn er zeven andere locaties waarin Maaswater gemeten wordt (in totaal 10 filters in Noord-Brabant en 1 filter in Limburg). In onderstaand overzicht is weergegeven welke putten dit zijn en welke stroom/beek het meest waarschijnlijk is voor de herkomst van het gemeten Maaswater. Overigens kon voor al het water dat als Maaswater is gekarakteriseerd een discrete grondwaterleeftijd worden afgeleid (zie bijlage B).

Tabel 3.1 Locaties waarbij infiltrerend Maaswater wordt gemeten met de meest waarschijnlijke stroom of rivier waarmee het water is aangevoerd

Put- en filternummer	Locatie	Stroom/rivier
106_1	Landhorst	Sloot afkomstig van Peelkanaal
138_1 + 138_3	Genderen	Maas
249_1	Griendtsveen	Helenavaart
1855_2	Boerdonk	Zuid-Willemsvaart
1857_1 + 1857_3	Rips	Peelse Loop
1860_1	Wanroy	Lage Raam
1864_1 + 1864_3	Lith	Lithse Aanvoersloot
1870_1	Ravenstein	Ravensteinse Aanvoersloot



Figuur 3.7 De putten waarvan is aangetoond dat er grondwater aanwezig is dat is aangevuld door infiltrerend Maaswater. De achtergrond met gebieden met aanvoer van Maaswater is overgenomen uit Stuurman et al. (2000).

3.6 Resultaten datering

De resultaten van de datering zijn voor alle onderzochte Limburgse meetfilters opgenomen in Bijlage B. (Zie Kivits et al., 2019 voor de resultaten van de Brabantse filters van het meetprogramma Zand-Maas). Uit de voorgaande paragrafen is gebleken dat niet voor alle meetfilters een discrete grondwaterleeftijd kon worden afgeleid. Voor filters waarvoor dat niet lukte is de leeftijdsklasse weergegeven:

- Mix pre-1950-modern
- Mix met voornamelijk pre-1950 water
- Pre-1950 water
- Pre-1920 water
- Mix met een heel oude component
- Zeer oud.

Bijlage C geeft een overzicht van de consistentie check op de tritium en heliumanalyses voor de Limburgse filters. (Zie Kivits et al., 2019 voor de resultaten van de Brabantse filters van Zand-Maas).

Voor de verdere verwerking van deze leeftijdsklassen naar toestand en trendanalyses van stoffen wordt verwezen naar de hoofdstukken 4 en 5.

4 Methode trendanalyses op basis van de dateringen

4.1 Kwaliteitscontrole dataset

Voor het resultaat van de trendanalyse is het belangrijk dat de trendanalyse met data van goede kwaliteit wordt uitgevoerd. De kwaliteitscontrole van de gehele Limburgse dataset is uitgevoerd in 2017. De bevindingen van TNO en de reacties van de Provincie Limburg hierop zijn opgenomen in Bijlage D. Hiermee is ook voor toekomstige onderzoeken vastgelegd wat is uitgezocht, waarover is gediscussieerd en wat daarover is besloten. De resultaten van de kwaliteitscontrole van het Brabantse data zijn te vinden in hoofdstuk 4 van Kivits et al. (2019).

Op basis van de leeftijdsbepaling uit hoofdstuk 3 en de kwaliteitscontrole van de data is besloten filter 249-1 van gebiedstype natuur naar een nieuw gebiedstype "Maas-invloed" te verplaatsen. Bij dit filter is sprake van de infiltratie van Maaswater en het monster is dus niet representatief voor het landgebruik in de omgeving.

4.2 Leeftijdsklassen in de gebiedstypen

In Tabel 4.1 en Tabel 4.2 is weergegeven hoe de leeftijdsklassen uit Figuur 3.2 zijn verdeeld over de gebiedstypen in het KRW-meetnet Zand-Maas. Deze tabel omvat zowel de filters van Noord-Brabant als van Limburg, omdat deze gezamenlijk het KRW-meetnet Maas vormen. Ook de resultaten van de dateringonderzoeken uit 2001 en 2008 zijn hierin opgenomen. Uit Tabel 4.1 blijkt dat voor vrijwel alle ondiepe filters in de gebiedstypen landbouw-droog, natuur en Maas-invloed een discrete leeftijd kon worden afgeleid. In de andere gebiedstypen is regelmatig sprake van mengwater met daarin een oude component. De gebiedstypen landbouw-nat en stedelijk gebied hebben nog voornamelijk filters met discrete leeftijden (in de periode 1960-2010), maar ook een component mengwater. In het gebiedstype kwel domineert mengwater en heeft circa 30% van de filters jong water zonder bijmenging. In de kwelgebieden is circa 65% van het ondiepe water grotendeels afkomstig uit de periode voor 1920 en is ca. 5% heel oud. De kolom 'Geen leeftijd' geeft de hoeveelheid monsters per gebiedstype weer welke wel bemonsterd zijn maar waarvoor geen leeftijd bepaald kon worden.

Tabel 4.1 Verdeling van de leeftijdsklassen over de gebiedstypen van Zand-Maas (ondiepe filters < 15 m diep)

gebiedstype	Discrete leeftijd	Mix modern - pre-1950	Mix voornamelijk pre-1950	Pre-1950	Pre-1920	Mix met oud	Heel oud	Geen leeftijd
Landbouw-droog	94%	6%						
Landbouw-nat	76%	8%		4%	4%	4%		4%
Natuur	100%							
Stedelijk gebied	80%	13%						7%
Kwel	31%	19%	6%	13%	19%		6%	6%
Maas-invloed	100%							

In de diepe filters komt oud water en mengwater veel vaker voor dan in de ondiepe filters (zie Tabel 4.2). Met name in het gebiedstype kwel is het mengwater dominant aanwezig, 40% van het water is ouder dan 1950. Ook in landbouw-nat komt relatief veel water voor dat ouder is dan 1950. De rest van het water heeft een moderne component. In landbouw-droog heeft 82% van het water een moderne component, en kan voor 59% een discrete leeftijd worden afgeleid. Ook voor natuur en Maas-invloed kan het meeste water precies worden gedateerd.

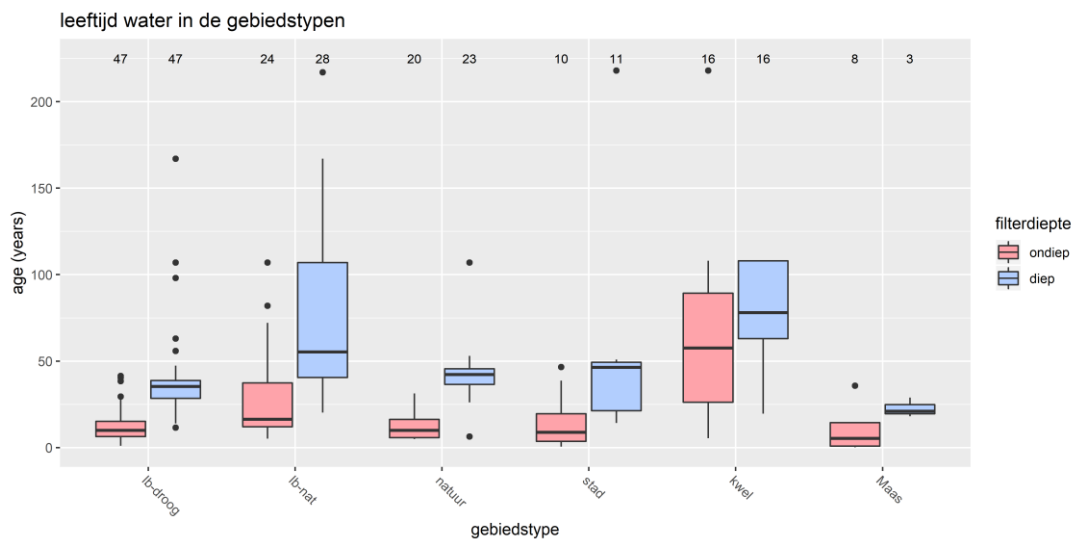
Tabel 4.2 Verdeling van de leeftijdsklassen over de gebiedstypen van Zand-Maas (diepe filters > 15 m diep)

gebiedstype	Discrete leeftijd	Mix modern - pre-1950	Mix voornamelijk pre-1950	Pre-1950	Pre-1920	Mix met oud	Heel oud	Geen leeftijd
Landbouw-droog	59%	23%	6%		4%	2%		6%
Landbouw-nat	34%	20%	10%	7%	20%	3%	3%	3%
Natuur	83%	13%			4%			
Stedelijk gebied	67%	17%					8%	8%
Kwel	13%	13%	20%	7%	40%			7%
Maas-invloed	100%							

De verdeling zoals hierboven geschetst komt goed overeen met het beeld wat was gebruikt voor het ontwerp van het KRW-meetnet Zand-Maas (Broers, 2004, Broers & van der Grift, 2004). In landbouw-droog vinden we bijvoorbeeld ook in het diepe filter nog jong water, terwijl in landbouw-nat een snellere toename van de leeftijd met de diepte en een toename van mengwater te zien is. Die toename van mengwater wordt verklaard door convergerende stroming naar ontwateringsmiddelen, zoals die in landbouw-nat typisch voorkomen (Broers, 2004). In de kwelgebieden is zoals verwacht sprake van ouder opkwellend water.

4.3 Leeftijdsverdeling in de gebiedstype

Figuur 4.1 toont de verdeling van de leeftijd van het grondwater in de gebiedstypen die zijn onderscheiden in het KRW-meetnet Zand-Maas. De ondiepe filters (<15 m diep) zijn in rood weergegeven, de diepe filters (> 15 m diep) in blauw.



Figuur 4.1 Boxplots die de leeftijdsverdelingen van de gebiedstypen uit het KRW-meetnet Zand-Maas samenvatten voor de diepten <15 m (rood) en >15 m (blauw). De getallen boven de boxplots geven het aantal filters weer in de desbetreffende gebiedstypen en diepteklassen. De verticale streep in de boxplot geeft de mediaan weer, en de gekleurde delen geven het 25^e en 75^e percentiel weer. De verticale strepen (whiskers) geven de punten weer met maximaal 1,5 keer de interkwartielafstand (het verschil tussen het 25^e en 75^e percentiel). De uitschieters daarboven of daaronder worden door de punten weergegeven.

Omdat niet alle monsters een discrete leeftijd hebben meegekregen bij de leeftijdsbepaling is een proxy-leeftijd opgesteld, die de gemiddelde leeftijd in de mix enigszins benadert. De volgende proxy-leeftijden zijn hierbij gebruikt:

- Discreet: de schijnbare $^3\text{H}/^3\text{He}$ leeftijd
- Mix pre-1950-modern: de schijnbare $^3\text{H}/^3\text{He}$ leeftijd van de mix
- Mix met voornamelijk pre-1950 water: bemonsteringsjaar minus 1945
- Pre-1950 water: bemonsteringsjaar minus 1935
- Pre-1920 water: bemonsteringsjaar minus 1910
- Mix met een heel oude component: bemonsteringsjaar minus 1850
- Zeer oud: bemonsteringsjaar minus 1800.

Deze proxy-leeftijden hebben geen absolute waarde maar geven wel inzicht in de verdeling van leeftijden in de boxplots uit deze paragraaf en de leeftijd-diepte plots van paragraaf 4.4. Ten opzichte van de analyse uit paragraaf 4.2 ontstaat hier met name meer inzicht in de leeftijdsverdeling van het jongere water.

In Figuur 4.1 is een aantal patronen duidelijk te onderscheiden:

- In de ondiepe filters van de gebiedstypen landbouw-droog, natuur, stad en Maas-infiltratie is sprake van water dat jonger is dan 25 jaar, met een beperkte spreiding in leeftijden.
- In deze gebiedstypen is het water in het diepere filter vaak rond de 30 tot 50 jaar. In de gebiedstypen landbouw-droog en Maasinvloed is vaak nog jonger water.
- In landbouw-nat komt ondiep ook jonger water tot 25 jaar voor, maar de leeftijdsspreiding is duidelijk groter dan in de eerdergenoemde gebiedstypen.
- Het water in de diepere filters van landbouw-nat is duidelijk ouder dan in de diepe filters van landbouw-droog. In die diepe filters van landbouw-nat is vaak sprake van een mix van leeftijden.

- Het grondwater in de kwelgebieden is duidelijk ouder, en wordt vaak gekenmerkt door een mix van modern water met ouder water (ondiepe filters) of een mix met voornamelijk ouder water.

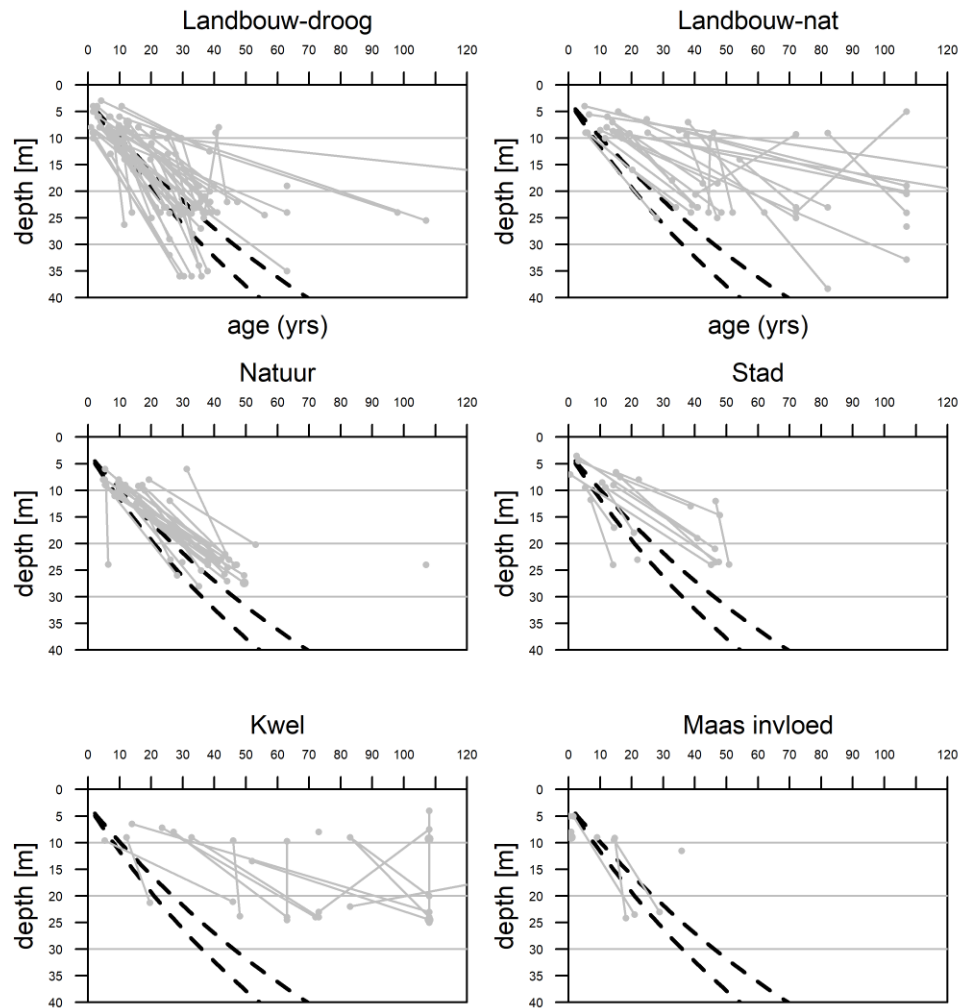
Duidelijk is dat in het gebiedstype landbouw-nat duidelijk ouder water wordt gevonden in vergelijking met landbouw-droog, zowel in het ondiepe filter als in het diepere filter. Dit beeld bevestigt de eerdere vermoedens; de infiltratiesnelheid is in de natte gebieden duidelijk kleiner doordat een groter deel van het water ondiep wordt afgevoerd. Ook het feit dat in de natte gebieden soms sprake is van opwaartse stroming en daarmee sprake is van menging tussen infiltrerend water en dieper water helpt mee om tot een gemiddelde oudere leeftijd te komen.

4.4 Leeftijds-diepte patronen

De in de voorgaande paragraaf beschreven patronen worden nog duidelijker door de leeftijd van het water uit te zetten tegen die diepte voor de 6 gebiedstypen. In Figuur 4.2 gebeurt dit door de leeftijd van het ondiepe en diepe filter met elkaar te verbinden met een grijze lijn. Ter referentie zijn in de figuur ook 2 lijnen weergegeven die het theoretisch verband van de leeftijd-diepte relatie geven voor een infiltratiegebied met een grondwateraanvulling van 350 mm/jaar (onderste lijn) en een grondwateraanvulling van 250 mm/jaar (bovenste lijn), bij een porositeit van 0,35 en een aquiferdikte van 80 m (voor de afleiding van deze lijnen, zie bijvoorbeeld Ernst 1981, Broers 2004).

Duidelijk is dat de leeftijden in het gebiedstype landbouw-droog vaak in die orde van grootte liggen van deze theoretische lijnen, echter met de nodige variatie hieromheen. In de natuurgebieden is het verloop van de leeftijd met de diepte gemiddeld wat minder steil dan in landbouw-droog, wat waarschijnlijk te maken heeft met de relatief grote verdamping van bossen en de kleinere netto grondwateraanvulling die daar het gevolg van is.

In landbouw-nat is duidelijk sprake van ouder water op kleinere diepte. Dit heeft waarschijnlijk te maken met een mindere aanvulling naar de diepere ondergrond, maar ook met het plaatselijk opwaarts stromen van grondwater in de richting van drains en sloten. De aanname dat het water niet gemengd is geraakt, geldt voor deze gebieden in mindere mate en dus niet voor alle putten. Toch is ook in landbouw-nat nog een groot aantal putten aanwezig dat op een "normale" manier een stijging van de leeftijd met diepte laat zien.



Figuur 4.2 Leeftijd van het grondwater als functie van de diepte per meetpunt voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat, natuur, stad, kwel en Maas-Invloed. De twee onderbroken lijnen tonen de theoretische leeftijd-diepte verhouding met infiltratieoverschotten van 250 en 350 mm/jaar. De grijze punten geven de filters weer, waarbij het ondiepe en diepe filter van dezelfde put zijn verbonden met een grijze lijn.

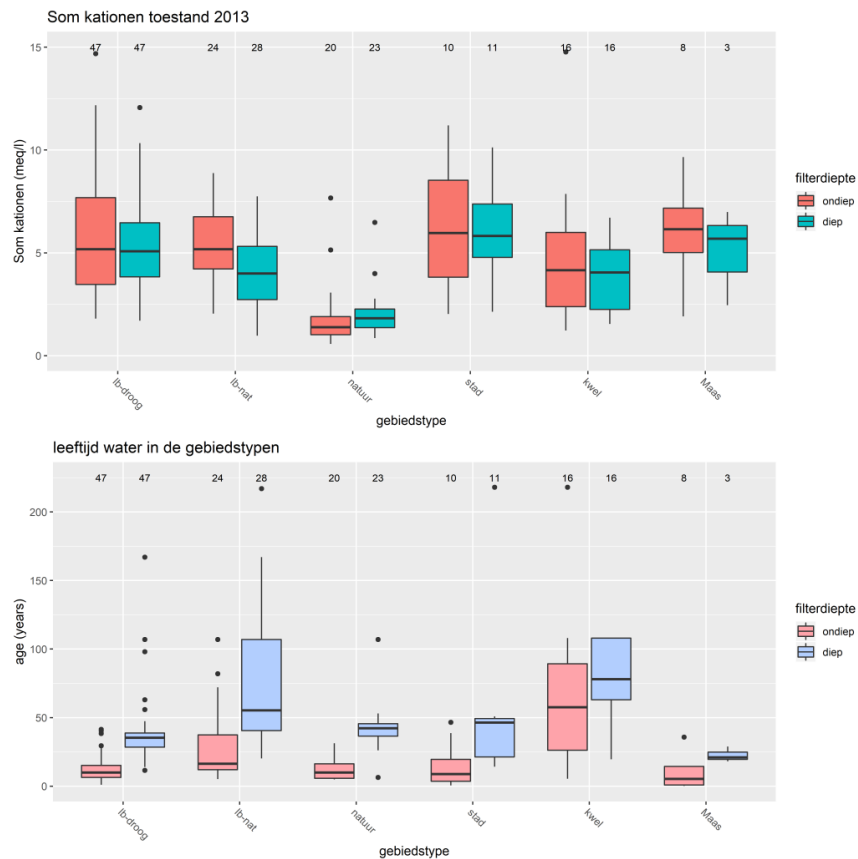
In stedelijke gebieden blijkt een groot deel van de putten een reguliere toename van de leeftijd met de diepte te tonen, maar is ook een aantal putten met mengwater aanwezig. Putten waarin Maas-Invloed is aangetoond hebben een relatief steil verloop van de leeftijd met de diepte; de grondwateraanvulling is daar relatief groot, mogelijk doordat het water vanuit beken en sloten met een vast peil infiltreert, wat tot grotere fluxen kan leiden dan infiltratie vanuit neerslag. Bij de putten in de kwelgebieden is, op een enkele uitzondering na, van een normaal patroon van steeds ouder water met de diepte geen sprake meer en is, zoals in paragraaf 4.2 besproken sprake van een dominantie van mengwater met een oude component.

Concluderend kan gesteld worden dat de leeftijdsverdelingen zodanig verschillend zijn, dat dit een groot effect zal hebben op de waterkwaliteit in de gebieden; verontreinigingen zullen minder snel uitspoelen naar de diepte in een groot deel

van het gebiedstype landbouw-nat. In het meetnetontwerp en in de latere optimalisaties, zoals voor de implementatie van de KRW, is de grote lijn van de bovenstaande analyse al verdisconteerd. Bijvoorbeeld door de meetfrequentie te verlagen in gebieden waarin geen jong water aanwezig is. Met de nieuwe leeftijdsgegevens kan deze optimalisatie verder worden doorgezet (zie hoofdstuk 7 - Aanbevelingen).

4.5 Toestand

Voor het beschrijven van de toestand in de verschillende gebiedstypen en diepteklassen wordt gebruik gemaakt van boxplots (zie als voorbeeld Figuur 4.3). Voor alle stoffen zijn deze boxplots gemaakt voor de laatste toestandronde van 2013, omdat in 2013 voor alle meetfilters meetgegevens van de waterkwaliteit beschikbaar zijn. In de figuren wordt onderscheid gemaakt tussen de verschillende gebiedstypen en diepteklassen, waarbij de klasse ondiep alle filters boven 15 meter worden genomen en de klasse diep de filters dieper dan 15 meter. De getallen boven de boxplots geven voor ieder gebiedstype en diepteklasse weer hoeveel filters beschikbaar zijn. Ter referentie zijn onder deze figuren ook steeds de boxplots van de grondwaterleeftijden opgenomen, zodat een eventuele samenhang tussen kwaliteit en leeftijd direct zichtbaar wordt. Voor de metalen (koper, cadmium, zink, nikkel en arseen) zijn ook boxplots voor pH in de figuur opgenomen aangezien de concentraties van deze stoffen pH-afhankelijk zijn en de verschillen tussen de gebiedstypen hiermee beter verklaard kunnen worden.



Figuur 4.3 Voorbeeld van de boxplots die de toestand in de verschillende gebiedstypen beschrijven, samen met de boxplots die de leeftijden in dezelfde gebiedstypen weergeven. De getallen boven de boxplots geven het aantal filters in het bijhorende gebiedstype en diepteklasse weer die in de meetronde van 2013 zijn meegenomen. Voor een inhoudelijke beschrijving van deze figuur voor som kationen, zie paragraaf 5.2.2.

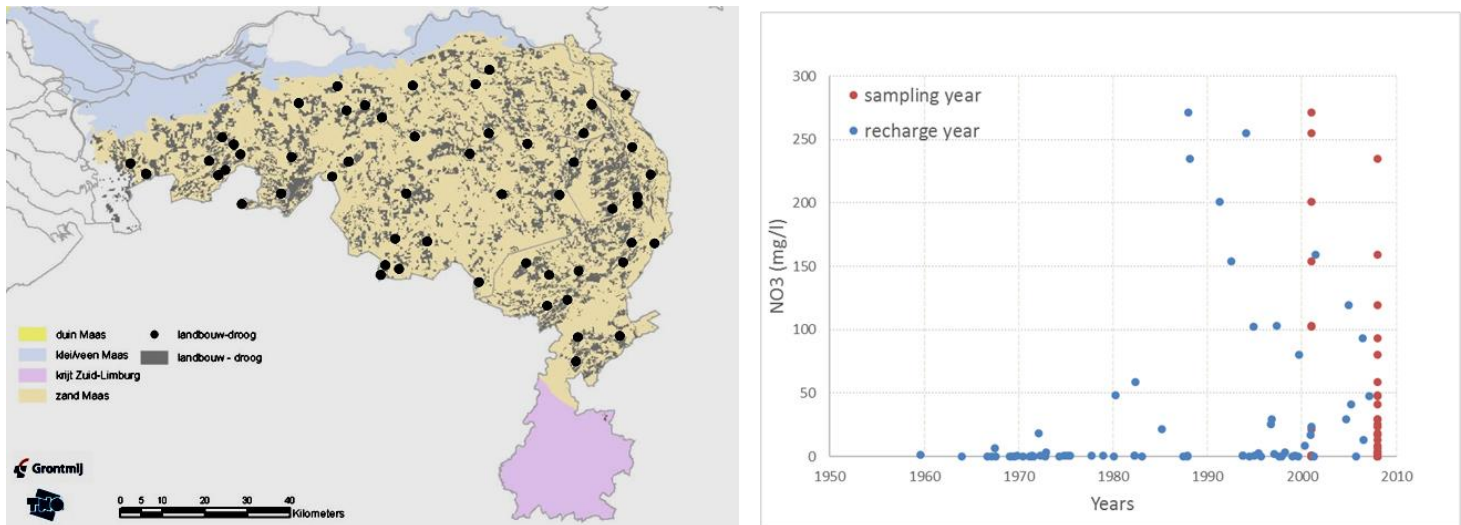
4.6 Trend

Voor het beschrijven van trends voor de verschillende stoffen worden in dit rapport feitelijk *twee meetdoelen* onderscheiden. Het eerste doel is om inzicht te bieden in het verloop van concentraties in de tijd *sinds ca. 1950 tot heden*. Dit gebeurt aan de hand van “infiltratiejaar-plots”, waarvan de methode in paragraaf 4.6.1 verder wordt beschreven. Het tweede meetdoel dat in dit rapport beschreven wordt, is het aantonen van een mogelijke trend in het *meest recente* water. Hiervoor wordt de Mann-Kendall methode gebruikt, die in paragraaf 4.6.2 wordt beschreven.

4.6.1 Infiltratiejaarmethode

Na datering van het grondwater kan voor de verschillende gebiedstypen als geheel een geaggregeerde trend worden vastgesteld. Dit gebeurt door de meetreeksen niet uit te zetten tegen het meetjaar, zoals gebruikelijk, maar door ze uit te zetten tegen het infiltratiejaar (=meetjaar minus de leeftijd van het water in het filter). Figuur 4.4 toont het principe van de infiltratiejaarmethode. De rode stippen in deze figuur tonen de concentraties tegen het jaar waarin ze bemonsterd zijn (2001 en 2008), waardoor ze op één lijn liggen. Na het aftrekken van de leeftijd van het water

van het bemonsteringsjaar blijft het infiltratiejaar over en zijn de punten verspreid over de grafiek (blauwe punten). Dit geeft weer dat de monsters uit 2001 en 2008 een verzameling zijn van veel verschillende infiltratiejaren.



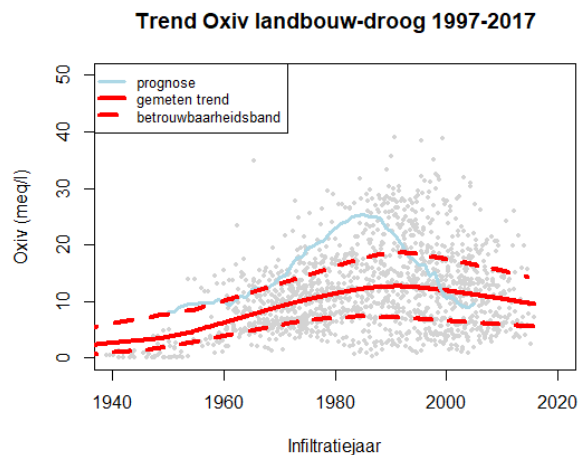
Figuur 4.4 Principe van de infiltratiejaarmethode

Vervolgens kan door de puntenwolk die ontstaat met een statistische schatter op eenduidige en objectieve wijze een trend worden bepaald. Deze methode is ook gebruikt in het dateringsonderzoek van het gebiedstype landbouw-droog in het KRW-grondwaterlichaam Zand-Maas (Broers et al., 2009). Verder is deze methode beschreven in Visser et al. (2007b) en Visser et al. (2009) en als case study opgenomen in de EU Guidance on Status and Trend Assessment (Grath et al., 2008).

Onder een geaggregeerde regionale trend wordt hier verstaan een trend die alle informatie uit meetpunten in een bepaald gebied of een bepaald grondwaterlichaam samenvat. Voordeel van aggregatie is dat alle uitschieters en fluctuaties in individuele meetreeksen worden uitgesmeerd en dat de regionale trend overblijft. Figuur 4.5 toont een voorbeeld van een infiltratiejaarplot voor het oxidatievermogen in het gebiedstype landbouw-droog. De grijze stippen geven de metingen weer van de monsters die zijn genomen tussen 1997 en 2017. De metingen uit deze jaren worden weergegeven op hun betreffende infiltratiejaar, welke gelijk is aan de monsterdatum minus de leeftijd van het water (zie Figuur 4.4). De rode lijn toont de regionale geaggregeerde trend die uit het totaal van de data op eenduidige wijze wordt afgeleid en de rode stippellijnen de bijbehorende betrouwbaarheidsbanden, waarbinnen circa 50% van de beschikbare data is gelegen.

De infiltratiejaarplots worden gemaakt op basis van de dataset over de bemonsteringsjaren 1997-2017. De verschillende landgebruiken en gebiedstypen worden bij deze methode onderling vergeleken. Alle mengmonsters uit de groep "mix modern - pre-1950", die in paragraaf 3.3 zijn beschreven, zijn wel integraal meegenomen in de trendanalyse, omdat niet alleen de ^3H concentraties maar ook de concentraties van de onderzochte stoffen gemengd zullen zijn bij deze monsters. In de infiltratiejaar-methode en de later beschreven MKT-methode zal dit geen verstoringen van het beeld geven. Voor de andere onderscheiden

leeftijdsklassen is steeds de proxy-leeftijd gebruikt voor het bepalen van het infiltratiejaar; deze punten vallen echter buiten de x-schaal van de infiltratiejaarplots.



Figuur 4.5 Voorbeeld infiltratiejaarplot voor oxidatievermogen (OXIV) voor het gebiedstype landbouw-droog. Voor een verder inhoudelijke verklaring van deze figuur, zie paragraaf 5.3.3.

4.6.2

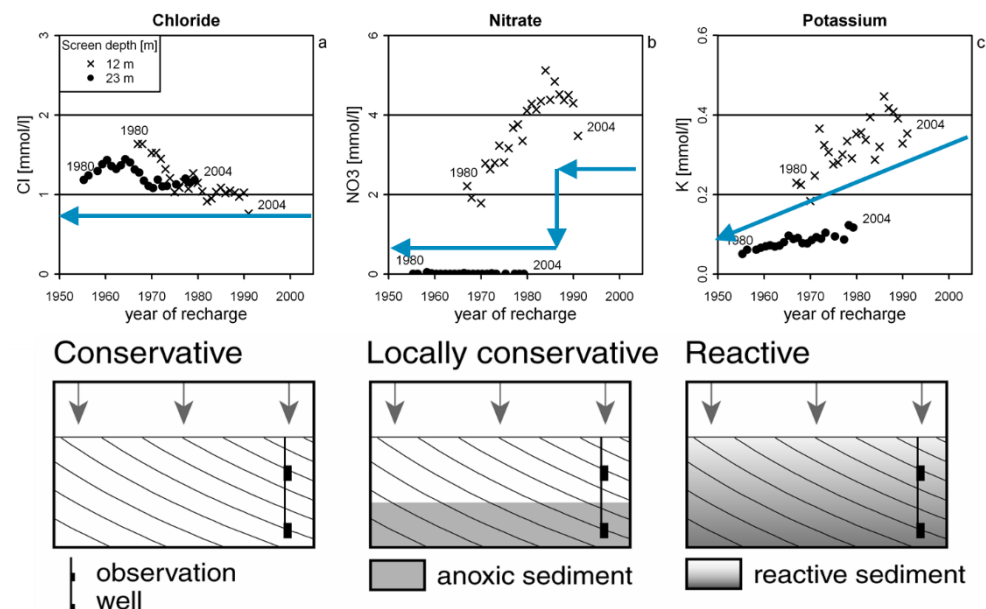
Nadelen van de infiltratiejaarplots voor het afleiden van recente trends

De infiltratiejaarplots zoals beschreven in de vorige paragraaf geven een goed beeld van het verloop van de concentraties in het verleden en tonen mogelijke trendomkeringen weer. Een nadeel van deze methode is echter dat de meest recente jaren door de LOWESS niet goed begrensd zijn aangezien van deze jaren weinig meetpunten beschikbaar zijn en er aan de rechterzijde geen meetdata is die de LOWESS goed begrenst.

Tevens schetst de infiltratiejaarmethode een vertekend beeld bij lokaal conservatieve en reactieve stoffen waarbij processen zoals denitrificatie en kation-uitwisseling zorgen voor een vertraagd transport in de ondergrond (zie Figuur 4.6 die is gepubliceerd in Visser et al., 2009). Chloride gedraagt zich bijvoorbeeld conservatief in de ondergrond: het reist even snel als het grondwater zelf en wordt niet vertraagd of omgezet. De metingen uit het ondiepe filter (kruisjes in Figuur 4.6) en het diepe filter (bolletjes) komen grotendeels overeen en veranderen dus niet naarmate chloride met de grondwaterstroming dieper in de ondergrond wordt getransporteerd. Hierdoor kunnen de chlorideconcentraties in oud water direct gerelateerd worden aan de omstandigheden die geldig waren rond de tijd van infiltratie. Voor *lokaal conservatieve stoffen* zoals nitraat geldt dit niet. Uit Figuur 4.6 blijkt dat er een stijgende trend is voor het ondiepe filter. Dit komt echter niet overeen voor het diepe filter, waar alle metingen onder de detectielimiet zijn. Als nitraat zich conservatief zou gedragen zouden de concentraties in het diepe filter overeen moeten komen met de metingen in het ondiepe filter met dezelfde infiltratiejaren. De scherpe overgang tussen het ondiepe en diepe filters toont aan dat er een redox-overgang aanwezig is tussen het ondiepe en diepe filter waar nitraat wordt omgezet naar stikstofgas bij denitrificatie. Bij het plotten van de totale dataset wordt hier geen rekening mee gehouden en zijn de metingen in het oude water dus niet te relateren aan de omstandigheden rond de periode van infiltratie. Om dit te ondervangen worden voor de lokaal conservatieve stoffen alleen de oxische monsters weergegeven; in die monsters is het omzettingsproces namelijk

nog niet opgetreden en zijn de concentraties vergelijkbaar met de periode van infiltratie. Voor de gehele datareeks is daarom bepaald welke monsters oxisch zijn; tijdreeksen zijn als oxisch bestempeld als nitraat typisch groter is dan 2 mg/l én Fe kleiner dan 5 mg/l. Dit komt methodisch overeen met werk in eerdere rapportages (Broers et al. 2009) en internationale studies (Hansen et al. 2010).

Voor *reactieve stoffen* zoals kalium bepalen processen zoals kation-uitwisseling de concentraties met het verloop in de diepte. In het voorbeeld van Figuur 4.6 is er een stijgende trend in het ondiepe filter. Het diepe filter laat ook een stijgende trend zien, echter zijn de concentraties lager dan in het ondiepe filter en is de stijging minder sterk. Als kalium een conservatieve stof zou zijn zouden de concentraties en de helling van de stijgende trend voor dezelfde infiltratiejaren overeen moeten komen tussen het diepe en ondiepe filter. Aangezien kalium reactief is kunnen metingen van oude infiltratiejaren uit zowel het diepe als ondiepe filter niet gerelateerd worden aan de infiltratieomstandigheden rond het moment van infiltreren. Hierdoor kunnen voor de reactieve stoffen alleen meer recente infiltratiejaren gebruikt worden om trends te bepalen.

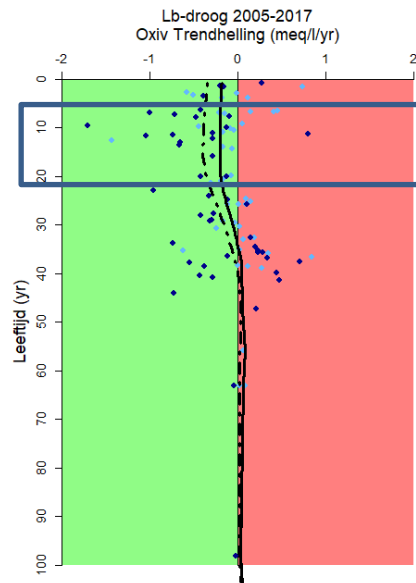


Figuur 4.6 Voorbeelden van een conservatieve stof (chloride) voor een lokaal conservatieve stof (nitraat) en een reactieve stof (kalium) (bron: Visser et al., 2009).

4.6.3 MKT-methode aggregeren per leeftijd

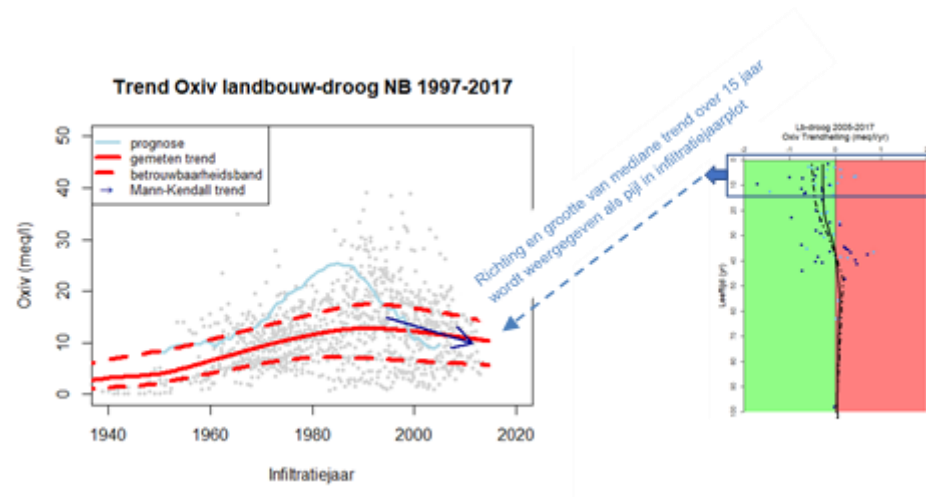
Om de trends voor recente infiltratiejaren beter weer te kunnen geven wordt gebruikt gemaakt van Mann-Kendall trends (MKT). Bij deze methode worden trends bepaald voor de individuele tijdreeksen per meetpunt en daarna geaggregeerd. De methode daartoe is eerder beschreven door Broers en van der Grift (2004) en gebruikt in de RHDHV-rapportage uit 2012 (Verhagen et al., 2012). Nieuw is dat we deze methode combineren met de infiltratiejaar-plots; daarvoor is in het GeoERA project HOVER een nieuwe methodiek ontwikkeld, die we in dit rapport voor het eerst hebben toegepast.

Bij de nieuwe methode leggen we de nadruk op recente jaren en worden de meetjaren 2005-2017 gebruikt voor de trendbepaling. Deze methode levert resultaten op, zoals weergegeven in Figuur 4.7. In deze figuur is de trend weergegeven op de x-as, waarbij negatieve getallen dalende trends zijn (weergegeven in het groene vlak) en positieve getallen stijgende trends (in het rode vlak). De leeftijd van het grondwater is weergegeven op de y-as. Elk bolletje in de plot representeert 1 meetfilter waarvoor een Mann-Kendall trend (MKT) is bepaald. Die trend wordt in de plot dus uitgezet tegen de leeftijd van het water. Trends in het groen vlak zijn dalend (de waterkwaliteit wordt beter), die in het rode vlak stijgend.



Figuur 4.7 Voorbeeld Mann-Kendall Trends (MKT) tegen leeftijd, waarin de resultaten van Mann-Kendall trends in de individuele meetfilters als functie van de leeftijd van het grondwater voor een bepaald gebiedstype worden getoond. Elk bolletje representeert de Mann-Kendall trend in één meetfilter. Groen = dalende trends, rood = stijgende trends. Donkerblauw bolletje = significante trend in meetfilter, lichtblauw bolletje = niet-significante trend in meetfilter. De LOWESS-lijnen geven het midden van de puntenwolk aan voor de significante trends (zwart onderbroken lijn) en voor alle trends, zowel wel als niet significant (zwarte doorgetrokken lijn).

Aangezien we vooral geïnteresseerd zijn in trends in recente infiltratiejaren worden de putten geselecteerd waarbij het grondwater jong is (<15 jaar oud aan de bovenzijde van deze plots). Van deze selectie wordt vervolgens de mediane trend afgeleid welke is weergegeven aan de hand van de richting van de pijl in de infiltratiejaarplots (zie Figuur 4.5). De positie van de pijl op de y-as is de mediane concentratie van de stof van dezelfde meetjaren als waar de Mann-Kendall trends over berekend zijn (2005-2017). De lengte van de pijl wordt bepaald door het 5^e en 95^e percentiel van de infiltratiejaren van dezelfde meetjaren (2005-2017). Een dikke blauwe pijl staat voor een significante trend en een dunne grijze pijl voor een niet-significante trend. Figuren zoals Figuur 4.7 worden niet apart in het rapport opgenomen maar zijn dus verwerkt in de infiltratiejaarplots door middel van een pijl die de trend in de meest recente infiltratiejaren weergeeft (Figuur 4.8).



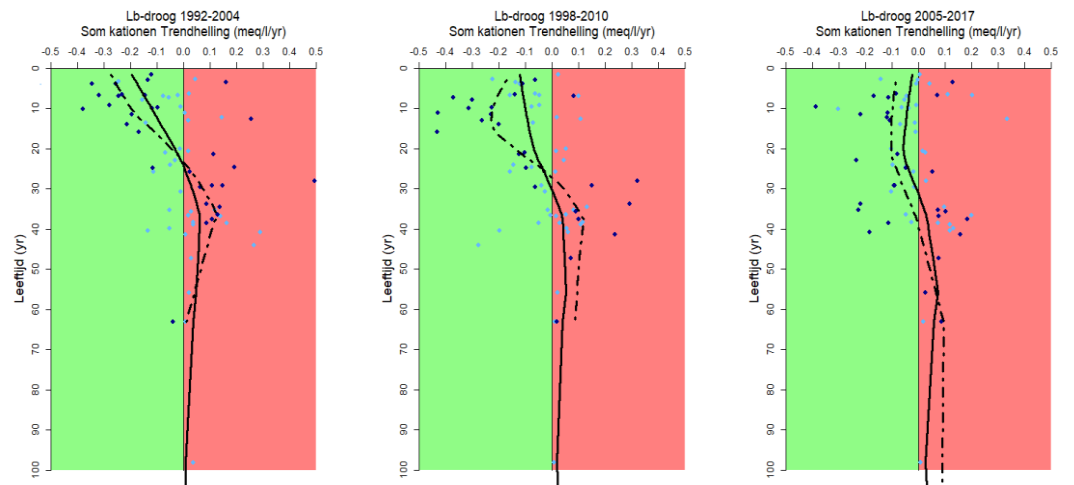
Figuur 4.8 Voorbeeld infiltratiejaarplot waarbij de mediane Mann-Kendall trend van de putten met jong grondwater (<15 jaar) over de meetperiode tussen 2005-2017 is weergegeven aan de hand van een pijl. De dikte en kleur van de pijl geeft aan of de geaggregeerde trend significant is of niet. Een dikke blauwe pijl geeft een significante trend aan, een dunne grijze pijl toont een niet-significante trend. In dit voorbeeld is dus sprake van een significante dalende trend.

Voordeel van de op deze manier afgeleide trends is dat reactieve processen in de ondergrond niet leiden tot een vertekening van de trend over de laatste 15 jaar. Bij reactieve stoffen, zoals de zware metalen die sterk geadsorbeerd worden in de ondiepe ondergrond, zijn de concentraties in het jonge water weliswaar hoger, wat zou kunnen worden geïnterpreteerd als een stijgende trend, maar wordt in het algemeen, terecht, geen trend gevonden over de laatste 15 jaar met de MKT-methode.

4.6.4 Veranderingen van trends in de tijd

Voor het gebiedstype landbouw-droog werden in eerdere rapportages al significant dalende trends gevonden voor nitraat, sulfaat, oxidatievermogen en chloride (Verhagen et al. 2010). Voor dit gebiedstype en deze stoffen hebben we de trends over de periode 2005-2017 vergeleken met de eerdere rapportageperiodes 1992-2004 en 1998-2010. Op die manier zijn we nagegaan of de trend in de tijd is veranderd. In dit rapport zijn deze vergelijkingen kort beschreven en in bijlage E is de achterliggende informatie te vinden.

In Bijlage E zijn figuren opgenomen van de Mann Kendall Trends (MKT) tegen leeftijd (zie als voorbeeld Figuur 4.9), waarin de resultaten van Mann-Kendall trends als functie van de leeftijd van het grondwater voor landbouw-droog worden getoond voor de periode 1992-2004 (linker), 1998-2010 (middelste) en 2005-2017 (rechter figuur). Te zien is dat de trends in de meetperiode 1992-2004 meer uitgesproken waren dan in de meetperiode 2005-2017. Sterkere dalingen in de monsters met water jonger dan 15 jaar, en duidelijkere stijging van het water van ca. 30 jaar oud. Het nieuwste patroon is duidelijk afgevlakt in de laatste meetperiode. Voor het jongste water in het gebiedstype landbouw-droog betekent dat dat de trend nu minder sterk is dan in de eerdere perioden 1992-2004 en 1998-2010. De huidige dalende trend van -0.5 meq/l per 10 jaar is ca. drie keer zo klein als de trend uit de meetperiode 1992-2004 toen de daling van mestgiften het grootst was (-1.4 meq/l per 10 jaar).



Figuur 4.9 Visualisatie van de verandering van de trend in de tijd in het gebiedstype landbouw-droog, zoals opgenomen in bijlage E.

5 Resultaten toestand- en trendanalyse per stof

5.1 Inleiding

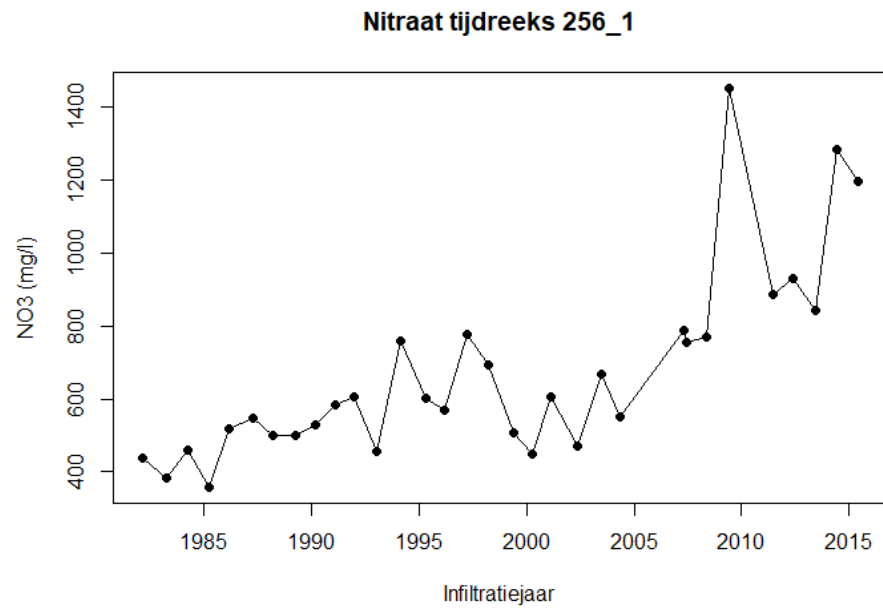
In dit hoofdstuk worden achtereenvolgens de toestand en trends per stof behandeld voor het gehele KRW-grondwaterlichaam Zand-Maas (dus samenvoeging Limburgse en Brabantse data). Voor de analyse van de toestand is de dataset uit 2013 gebruikt. De provincies hebben in het meetjaar 2013 een complete bemonstering uitgevoerd voor het meetdoel 'toestand'. Voor dit meetjaar is dan ook informatie voorhanden uit alle gebiedstypen van het meetnet. In dit hoofdstuk wordt de toestand geïnterpreteerd op basis van de in dit rapport beschikbaar gekomen informatie over de leeftijd van het grondwater.

Voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur wordt vervolgens ook een trendanalyse uitgevoerd, zowel volgens de infiltratiejaarmethode als de MKT-methode. De filters in deze gebiedstypen worden systematisch met een hogere frequentie bemonsterd voor het trend-meetdoel. Voor een beschrijving van de gebruikte trendmethodieken wordt verwezen naar hoofdstuk 4.

Bij de bespreking van de trends in de stofgroepen bespreken we landbouw-droog en landbouw-nat apart, maar nemen we ze ook samen onder de noemer "landbouw" als we de resultaten vergelijken met de resultaten uit "natuur". Dat werkt voor trends goed, omdat de hydrologische component die landbouw-droog en landbouw-nat voor een groot deel onderscheidt, al verdisconteerd is in de leeftijdsbepaling.

Voor het gebiedstype landbouw-droog werden in eerdere rapportages al significant dalende trends gevonden voor nitraat, sulfaat, oxidatievermogen en chloride (Verhagen et al. 2010). Voor dit gebiedstype en deze stoffen zullen we de trends over de periode 2005-2017 vergelijken met de eerdere rapportageperiodes 1992-2004 en 1998-2010. Op die manier gaan we na of de trend in de tijd is veranderd.

Op basis van de kwaliteitscontrole van de data is besloten om put 256 (Baexem) buiten beschouwing te laten bij de toestand- en trendanalyses. Deze put laat extreme concentraties van nitraat, sulfaat en oxidatievermogen zien die in de afgelopen jaren tot duizelingwekkende hoogte zijn gestegen (zie Figuur 5.1). Een nitraatconcentratie van meer dan 1400 mg/l is wereldwijd een unicum en een concentratie van 28 keer de drinkwaternorm van 50 mg/l is ongekend. Een veldbezoek aan de locatie leverde geen duidelijke herkomst op van dit water; de put ligt aan de rand van een bosje tussen de landerijen in een typisch landbouw-droog gebied. Er zijn in de omgeving geen sloten. Wij achten het het meest waarschijnlijk dat het bosje in recent verleden is gebruikt om overtollige mest te dumpen, maar we hebben daarvoor geen aanwijzingen kunnen vinden. Meenemen van dit meetfilter verstoort de trendanalyse en we achten deze put niet representatief voor het gehele gebiedstype landbouw-droog.



Figuur 5.1 Tijdreeks van nitraat voor filter 256_1 te Baexem

In de volgende paragrafen worden achtereenvolgens som kationen, oxidatievermogen, nitraat, sulfaat, hardheid, chloride, kalium, koper, cadmium, zink, nikkel en arseen besproken.

5.2 Som kationen

5.2.1 *De parameter*

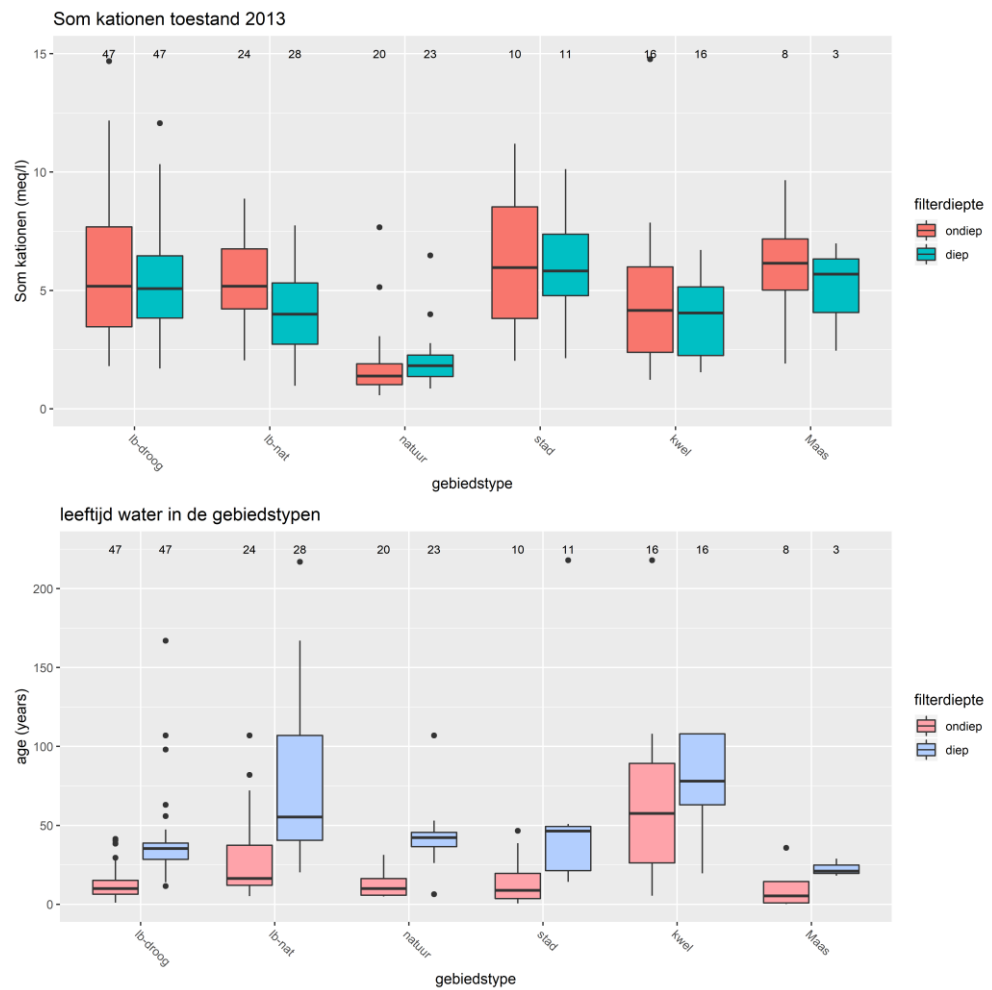
Som kationen is een maat voor de totale hoeveelheid opgeloste stof in het water. In de landbouwgebiedstypen hangt die hoeveelheid direct samen met de mestbelasting: een hoge mestbelasting leidt niet alleen tot hoge concentraties nitraat, sulfaat, maar ook tot hoge concentraties calcium, magnesium, natrium en kalium in het water en daarmee tot hoge waarden voor som kationen. Ook infiltrerend water in stedelijke gebieden kan hoge opgeloste stofconcentraties hebben, bijvoorbeeld door het gebruik van wegzout. Infiltrerend oppervlaktewater kan hoge stofconcentraties hebben door bijvoorbeeld het effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties of andere antropogene bronnen. Een andere reden voor hoge opgeloste stofconcentraties is het in oplossing gaan of desorberen van mineralen in de ondergrond waardoor het grondwater belast wordt met deze stoffen.

5.2.2 *Toestand*

Figuur 5.2 toont de boxplots van de som kationen in 2013 (boven) en de leeftijd van het grondwater (onder) per gebiedstype.

In landbouwgebieden zijn de concentraties van zowel het ondiepe als diepe grondwater van beide landbouwgebieden aanzienlijk, wat is terug te voeren op de belasting met meststoffen. Omdat die belasting al een geruime tijd gaande is (sinds ca. 1970) is som kationen verhoogd in zowel de ondiepe als diepe filters in deze gebiedstypen. Trendanalyse in deze gebiedstypen laat daarbij overigens een omkering zien (zie paragraaf 5.2.3). De concentratie van som kationen is duidelijk het laagst in de natuurgebieden; in dit gebiedstype is de belasting met stoffen voornamelijk afkomstig van atmosferische depositie en worden er aan maaiveld geen stoffen toegevoegd door de mens. Voor de landbouw en natuur gebiedstypen geeft de trendanalyse uit paragraaf 5.2.3 een verdere duiding.

In de overige gebiedstypen stad, kwel en Maas zijn de concentraties qua hoogte vergelijkbaar met de landbouwgebieden. In stedelijk gebieden en de gebieden met Maas-invloed is dit vooral gerelateerd aan de input van antropogene stoffen bij infiltratie. In de kwelgebieden speelt waarschijnlijk de mineralisatie in de ondergrond de belangrijkste rol, wat ook blijkt uit de hoge hardheid in het water die samenhangt met de oplossing van kalk.

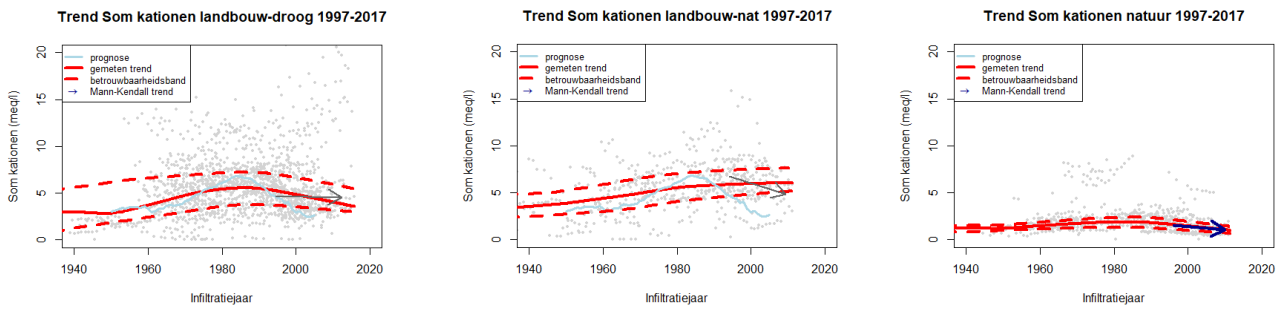


Figuur 5.2 Toestand boxplots van som kationen (boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

5.2.3 Trend

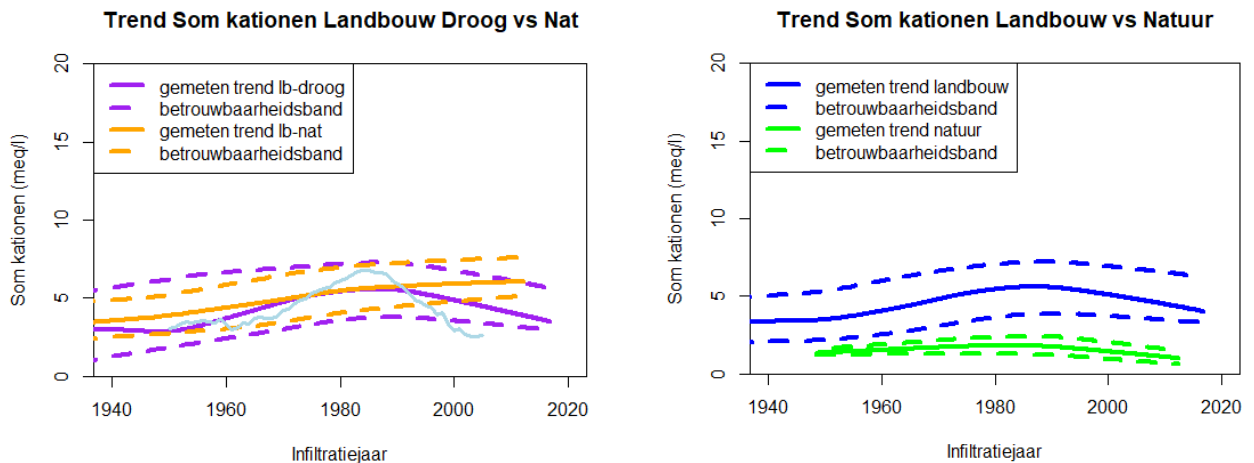
5.2.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

De infiltratiejaar-trends voor som kationen voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur zijn afgebeeld in Figuur 5.3. De gemeten trend in landbouw-droog laat een toename zien tot 1985 en een afname in de tijd erna. Deze vorm is ook in de natuurgebieden te zien, alhoewel de concentraties op veel lagere waarden blijven steken. In landbouw-nat lijken de concentraties ook over de meest recente jaren te blijven toenemen.



Figuur 5.3 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor som kationen voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven.

Uit het linker plaatje van Figuur 5.4 blijkt dat met name in de meer recente jaren er een verschil is met het verloop van de concentraties tussen landbouw-droog en landbouw-nat. Aangezien de lijnen wel goed in overeenstemming zijn voor de oudere infiltratiejaren is het verschil waarschijnlijk te wijten aan het feit dat er voor de meer recente infiltratiejaren in landbouw-droog relatief weinig metingen zijn waardoor de LOWESS niet goed begrensd is aan de rechterkant van de figuur.



Figuur 5.4 Vergelijking van de trends voor som kationen tussen landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

In het rechter figuur is duidelijk dat de concentraties in landbouwgebieden substantieel hoger zijn dan in de natuurgebieden. Dit is volgens verwachting, aangezien de som kationen een maat is voor de totale hoeveelheid opgeloste stof in het water welke in landbouwgebieden direct samenhangt met de mestbelasting. Toch is ook in de natuurgebieden de mestgolf zichtbaar. Door invang van ammoniak en depositie van zwavel neemt ook hier de som kationen licht toe tot in jaren 80 en daarna weer af. Deels heeft deze afname ook te maken met de afname van de invang van SOx uit atmosferische depositie die niet is gerelateerd aan landbouw (zie paragraaf 5.5 sulfaat).

5.2.3.2 *Trends in het meest recente grondwater*

Om de trend in het jonge water nader te karakteriseren zijn voor som kationen de trends op basis van individuele tijdreeksen per filter bepaald en is vervolgens nagegaan hoe die trends zich verhouden tot de leeftijd van het water. Voor landbouw-droog en landbouw-nat zijn de trends niet significant, waar bij landbouw-droog een aanwijzing is voor een constante trend en bij landbouw-nat een indicatie voor een dalende trend. Dit laatste is in tegenspraak met de vorm van de LOWESS, wat het vermoeden versterkt dat de stijgende vorm van de lijn afkomstig is door het lage aantal metingen aan de rechterkant van de figuur, en niet doordat de som kationen in dit gebiedstype daadwerkelijk stijgt. Voor natuur is een zeer lichte maar toch significante daling te zien van circa 0.1 meq/l per 10 jaar.

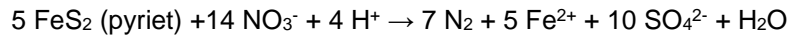
5.2.3.3 *Verandert de trend in de tijd?*

De gevonden trend in het jongste water in het gebiedstype landbouw-droog is afgenomen ten opzichte van de eerdere perioden 1992-2004 en 1998-2010. De huidige trend is veel kleiner als de trend uit de meetperiode 1992-2004 toen de daling van mestgiften het grootst was (1.4 meq/l per 10 jaar). De reductie van meststoffen lijkt dus minder groot dan in het verleden.

5.3 Oxidatievermogen

5.3.1 *De parameter*

Het oxidatievermogen (OXIV) is de som van nitraat en sulfaat in milli-equivalenten uitgaande van de reactie tussen nitraat en pyriet:



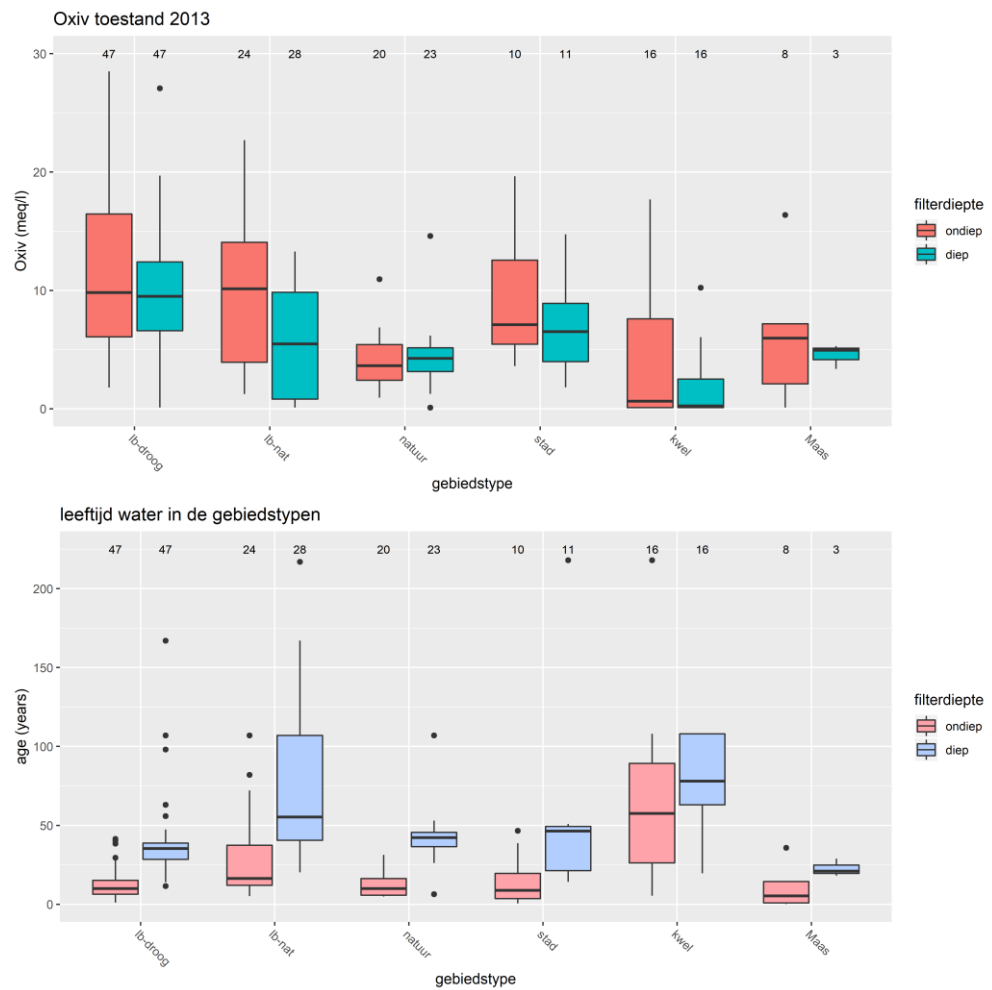
Het oxidatievermogen bleek in eerdere studies een goede indicator voor vermisting van het grondwater, omdat eventuele omzetting van nitraat door pyriet erin verwerkt zit. Voor en na de reactie blijft het oxidatievermogen namelijk gelijk, zodat het oxidatievermogen niet door de belangrijkste reactie wordt beïnvloed. Hierdoor is een rechtstreekse vergelijking te maken met de uitgespoelde concentratie uit de bodemzone.

5.3.2 *Toestand*

Figuur 5.5 toont de boxplots van de toestand over het jaar 2013 voor de verschillende gebiedstypen. De hoogste mediaan voor oxidatievermogen wordt gevonden in beide filterdiepten in landbouw-droog en in het ondiepe filter van landbouw-nat. Dat zijn ook de filters waarin landbouwwater van de laatste 40 jaar wordt aangetroffen. In het gebiedstype landbouw-nat is de spreiding duidelijk groter dan in landbouw-droog, wat is terug te voeren op het grote aantal filters met mengwater met een oude component in landbouw-nat (zie paragraaf 4.2). In die mengwaters is het oxidatievermogen duidelijk lager dan in het water waarvan een discrete leeftijd kon worden afgeleid. Dat er in de diepere filters van landbouw-droog ook zulke duidelijke verhoogde oxidatievermogens worden gemeten heeft te maken met de lange periode sinds 1970 met een forse mestbelasting. In de volgende paragraaf beschreven trendanalyse wordt overigens aangetoond dat er in 1985 wel een duidelijke trendomkering heeft plaatsgevonden.

Het gebiedstype natuur toont, net als voor som kationen, duidelijke lagere oxidatievermogens dan de landbouw gebiedstypen, hetgeen terug te voeren is aan het ontbreken van bemesting aldaar. Opvallend is dat in de stedelijke gebieden en in de gebieden met infiltratie van Maaswater het oxidatievermogen ook aanzienlijk is. Gezien de jonge leeftijd van dit water, is dit terug te voeren op belasting vanuit het stedelijk gebied en vanuit het infiltrerende rivierwater. Voor het Maaswater is dit gerelateerd aan de bijdrage van sulfaat, een stof die ook in het rivierwater duidelijk verhoogd is: de gemiddelde concentratie sulfaat in de Maas bij Eijsden in 2017 was 48,7 mg/l met een minimum gemeten waarde van 11,4 mg/l en een maximum van 90,8 mg/l).

In het relatief oude water in het gebiedstype kwel is het oxidatievermogen laag dat samenhangt met de sulfaatreducerende condities in de ondergrond van dit gebied, waardoor het oude water het weinige sulfaat dat mogelijk is geïnfiltreerd in de oudheid weer is kwijtgeraakt. Het verhoogde oxidatievermogen in enkele ondiepe filters is terug te voeren op monsters waarin een moderne component is gevonden.

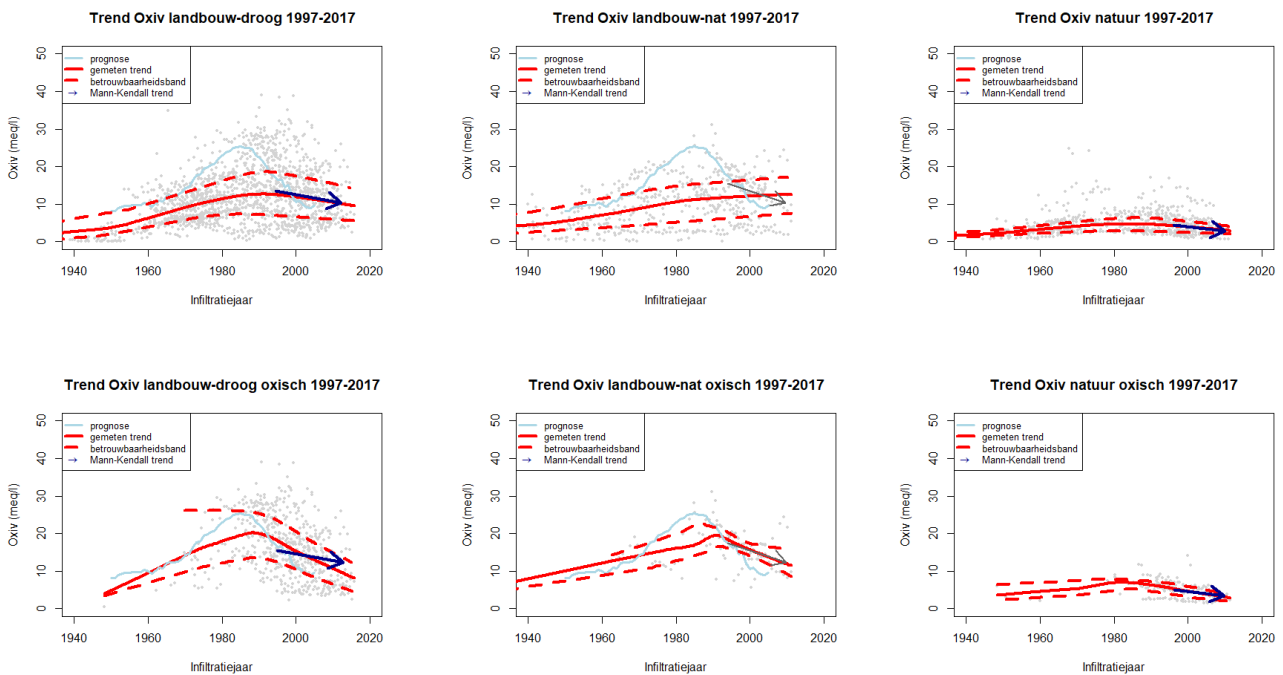


Figuur 5.5 Toestand boxplots van oxidatievermogen (oxiv, boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

5.3.3 Trend

5.3.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

De infiltratiejaar trends zijn afgebeeld in Figuur 5.6. De figuur linksboven voor landbouw-droog is qua patroon gelijke aan de eerdere rapportages in 2009 en 2012 (Broers et al., 2009, Verhagen et al.2012). Er is een duidelijke toename van oxidatievermogen tot aan 1985, het jaar waarin de Mestwet werd ingevoerd en een duidelijke afname daarna. Een duidelijke trendomkering, zoals bedoeld in de EU Grondwaterrichtlijn, is zichtbaar. Voor de gebiedstypen landbouw-droog en landbouw-nat geldt dat er over het hele bereik verhoogde oxidatievermogen concentraties zijn, ook in het diepere en oudere water. Dat betekent dat de belasting met meststoffen in water op grotere diepte en vanaf het infiltratiejaar 1970 aanzienlijk is verhoogd ten opzichte van de achtergrondconcentraties. In de natuurgebieden is duidelijk sprake van een lager oxidatievermogen over alle infiltratiejaren (figuur rechtsboven van Figuur 5.6).



Figuur 5.6 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor oxidatievermogen (Oxiv) voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Bovenste rij: alle monsters, onderste rij: alleen oxische monsters. Met de pijl is de mediane Mann-Kendall trend weergegeven voor het meest recente grondwater.

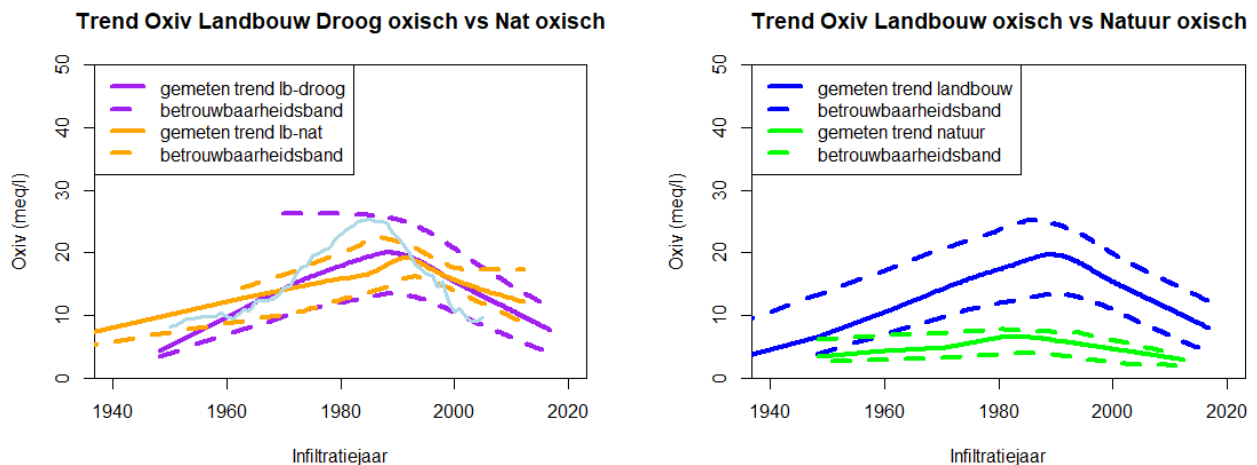
Ten opzichte van de eerdere rapportages in 2009 en 2012 is de curve enigszins afgevlakt en is het patroon verzwakt. In het kader van GeoERA project HOVER hebben we daar in meer detail naar gekeken en geconcludeerd dat ook oxidatievermogen zich eigenlijk niet helemaal conservatief gedraagt. Daarvoor waren ook in 2012 al aanwijzingen. Deze zijn indertijd beschreven, maar waren nog niet zo sterk als nu. Het reactieve karakter is overigens het gevolg van nitraatreductie en denitrificatie, en niet zozeer het gevolg van reacties met sulfaat (zie volgende paragrafen).

Toen we ons dit gerealiseerd hadden, is besloten om ook voor oxidatievermogen plots te maken voor alleen de oxische monsters, zoals we al eerder deden voor nitraat. Dat in het jongere grondwater nog geen ijzer aanwezig is, is een aanwijzing dat de redoxreacties nog nauwelijks hebben plaatsgevonden. Hierdoor zijn de gemeten concentraties nog representatief voor de belasting van het bovenste grondwater. Met het dieper stromen van het grondwater wordt het grondwater ouder, maar neemt ook de kans op reacties met pyriet en organische stof in de ondergrond toe.

Als we naar de resultaten van de oxische monsters kijken (tweede rij in Figuur 5.6) dan blijkt dat zowel in landbouw-droog als in landbouw-nat het oxidatievermogen substantieel afneemt in de tijd; jonger water bevat duidelijk minder hoge concentraties. Reacties met nitraat hebben dan nog geen effect gehad; met andere woorden de gezamenlijke input van nitraat en sulfaat uit de landbouw neemt duidelijk af in de tijd, zowel in het gebiedstype landbouw-droog als in het jongere water in landbouw-nat.

Opvallend is dat in het gebiedstype landbouw-nat maar een zeer beperkt aantal oxische monsters aanwezig zijn. Afzwakkende (Engels: attenuation) processen zijn dus al duidelijk op kleinere diepte en in jonger water aanwezig in dit gebiedstype. Dat heeft te maken met een relatief grote reactiecapaciteit in de ondiepe ondergrond van deze gebieden die later in ontginning zijn genomen. Toch is ook in het gebiedstype landbouw-nat sprake van een hoog oxidatievermogen dat nauwelijks onderdoet voor het gebiedstype landbouw-droog, zeker ook in vergelijking met de oxidatievermogen concentraties in natuurgebieden. De mestinvloed is dus ook groot in het gebiedstype landbouw-nat, en de data suggereren dat de opgaande trend tot 1985 ook daar in de concentraties aanwezig is geweest.

In alle voorgaande rapportages en hierboven zijn we ervan uitgegaan dat oxidatievermogen een conservatieve indicator is, en de indicator geeft ook wel degelijk informatie over de belasting met meststoffen. Echter, om trends vast te stellen in het jongere water, die het gevolg zijn van mestreducerende maatregelen, is het goed om apart naar de oxische monsters te kijken (onderste rij in Figuur 5.6). De trend in beide landbouw gebiedstypen is goed vergelijkbaar als we alleen de oxische monsters beschouwen (Figuur 5.7, links). Opvallend is dat beide trends in overeenstemming zijn met de prognose die eerder is gemaakt op basis van de N- en S-gehalten in meststoffen (lichtblauwe lijn).



Figuur 5.7 Vergelijking van de OXIV-trends in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

Het verschil in mestlast tussen landbouwgebieden en natuurgebieden (Figuur 5.7, rechts) vertaalt zich in een zeer verschillende hoogte van het oxidatievermogen. Natuurgebieden hebben een significant lager oxidatievermogen. Het patroon is daarbij wel vergelijkbaar; het lijkt erop dat de invang van ammoniak in bosgebieden, en de daarop volgende nitrificatie naar nitraat, ook een piek heeft gehad in de jaren 80; de concentraties vertonen sindsdien een dalende trend.

5.3.3.2 *Trends in het meest recente grondwater*

Om de trend in het jonge water nader te karakteriseren zijn voor oxidatievermogen ook de trends op basis van individuele tijdreeksen per filter bepaald (zie pijlen in Figuur 5.6). Voor landbouw-droog is een significante en substantieel dalende trend zichtbaar voor het jonge water. Voor landbouw-nat zijn de trends weliswaar dalend, maar niet significant. Voor natuur zijn de trends voor zowel alle als alleen de oxische monsters significant en dalen licht, waarmee ze goed in overeenstemming zijn met de LOWESS.

5.3.3.3 *Verandert de trend in de tijd?*

Voor landbouw-droog zijn we nagegaan wat de verandering van de trend in de tijd is. Dit doen we door de MKT-trend plaatjes voor drie verschillende periode (1992-2004, 1998-2010 en 2005-2017) te maken en de trends in het jongste met elkaar te vergelijken (zie bijlage E). De gevonden trend (o.b.v. alle monsters) in het jongste water in het gebiedstype landbouw-droog is afgenomen ten opzichte van de eerdere perioden 1992-2004 en 1998-2010. De huidige trend van 2,9 meq/l per 10 jaar is twee keer zo klein als de trend uit de meetperiode 1992-2004 toen de daling van mestgiften het grootst was (5,9 meq/l per 10 jaar).

5.4 Nitraat

5.4.1 *De stof*

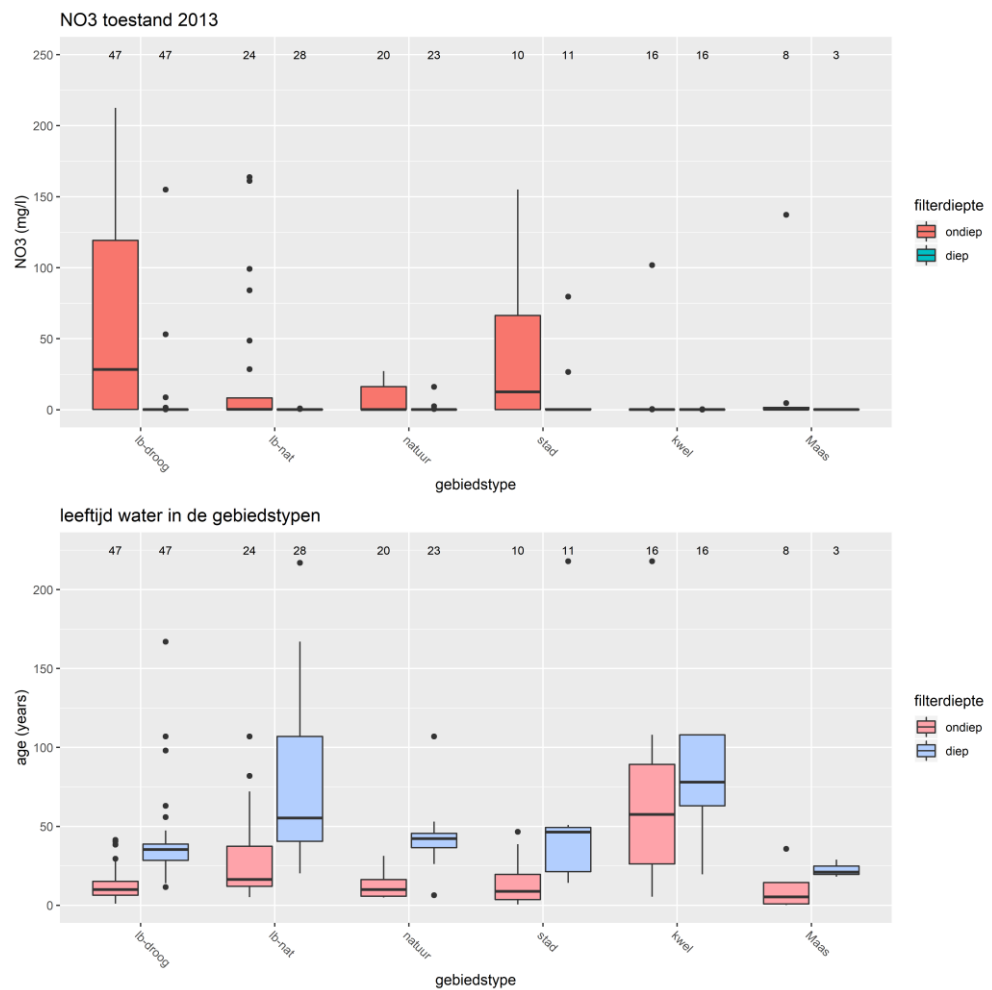
Nitraat is een stof die in de bodem wordt gevormd na bemesting op landbouwgronden met stikstof uit dierlijke mest of kunstmest. De stikstofbelasting en daarmee de niraatuitspoeling is vanaf jaren 50 van de vorige eeuw sterk toegenomen met een maximumbelasting in 1985. De introductie van de Mestwet in 1985 en de EU Nitraatrichtlijn uit 1991 hebben geleid tot een daling van de niraatbelasting. Nitraat kan in de ondergrond worden gedenitrificeerd door organische stof in de ondergrond. Ook vindt omzetting van niraat plaats door pyrietoxidatie. De reactievergelijking hiervan is reeds opgenomen in paragraaf 5.3.1.

5.4.2 *Toestand*

Figuur 5.8 geeft de boxplots van de niraatconcentraties (boven) en de leeftijden (onder) van de verschillende gebiedstypen weer. Duidelijk is dat de niraatconcentratie in het ondiepe grondwater van landbouw-droog het hoogst is van alle gebiedstypen, en regelmatig de drinkwaternorm van 50 mg/l overschrijdt. In dat ondiepe filter is het grondwater jong; typisch rond de 10 a 15 jaar oud, met een aantal uitschieters richting de 35 jaar. In het diepe grondwater van landbouw-droog wordt bijna geen niraat aangetroffen, ook al is dit water geïnfiltreerd in een periode dat er veel niraat uitspoelde. Het ontbreken van niraat moet dan ook aan reductieprocessen worden geweten, met simultane oxidatie van organische stof en/of pyriet. In het ondiepe grondwater van landbouw-nat komt maar een enkele keer niraat voor; de niraatconcentraties blijven hier meestal onder de detectielimiet. Ook dit wordt verklaard door denitrificatie, die in dit gebiedstype echter ondieper voorkomt dan in landbouw-droog omdat de ondiepe ondergrond reactiever is. Dat blijkt ook uit de sulfaatpatronen (zie paragraaf 5.5).

Opvallend zijn de hoge concentraties van niraat in de ondiepe filters van stedelijke gebieden. Dit komt met name door drie filters: 252_1 (Weert, 155 mg/l), 2215_1 (Meijel, 115 mg/l) en 2210A_1 (Horst, 80 mg/l). De put in Meijel (2215) ligt aan de rand van het dorp en zou mogelijk invloed kunnen hebben van omringende landbouwgronden. Het grondwater van het eerste filter van 2210A is voor een ondiep filter relatief oud (22 jaar) en heeft mogelijk nog invloed van oudere landbouwgronden die inmiddels zijn bebouwd. Dit is voor 252_1 minder waarschijnlijk: het water is hier zeer jong (0.5 jaar) en de put ligt redelijk centraal in Weert. De hoge niraatbelasting in dit water is vrijwel zeker niet te wijten aan input vanuit landbouw.

In de overige gebiedstypen blijft zowel in het ondiepe als diepe grondwater de niraatconcentratie ruimschoots onder de norm van 50 mg/l. In deze gebiedstypen is het grondwater grotendeels oud (kwel en de diepere filters) of is niet in serieuze mate belast met meststoffen (natuur, Maas-Invloed).



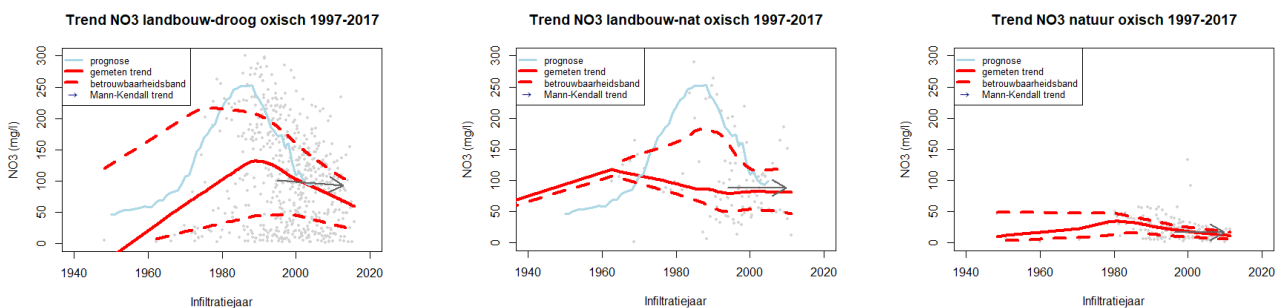
Figuur 5.8 Toestand boxplots van nitraat (boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen

5.4.3 Trend

5.4.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

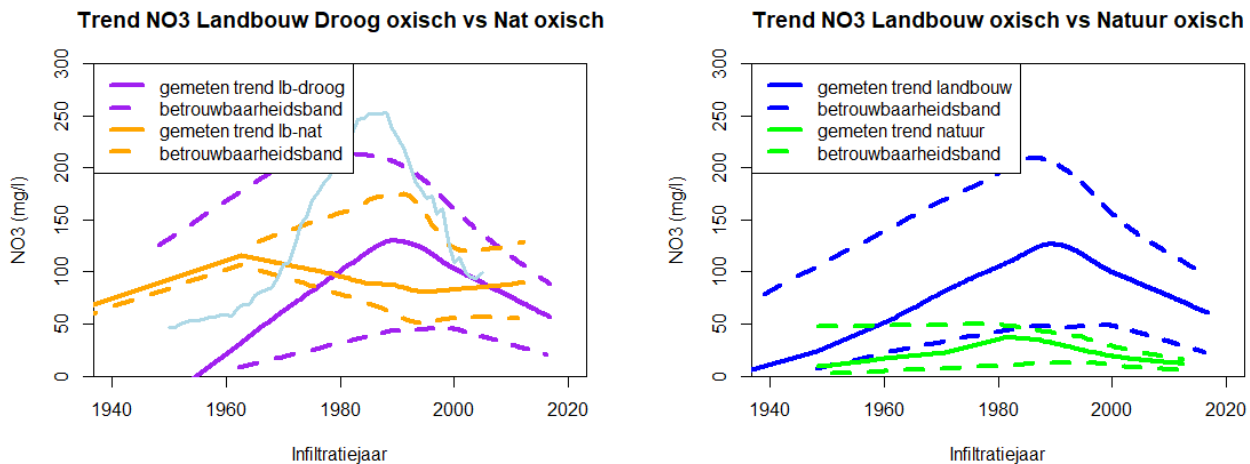
De infiltratiejaar trends zijn afgebeeld in Figuur 5.9. Aangezien nitraat zich *plaatselijk conservatief* gedraagt in de ondergrond (zie paragraaf 4.2.2) zijn alleen de figuren voor de oxische monsters opgenomen; van die monsters wordt verondersteld dat ze nog niet zijn beïnvloed door omzettingprocessen en representatief zijn voor de belasting met stikstof aan maaiveld. Figuur 5.9 laat voor alle drie onderzochte gebiedstypen een dalende trend zien, alhoewel de trend bij landbouw-nat en natuur in de meer recente jaren constant lijkt te zijn. De trendomkering rond 1985 is goed te zien voor landbouw-droog, alhoewel de mediane trend volgens de LOWESS lager ligt dan de reconstructie op basis van mestcijfers; een aanwijzing dat denitrificatie toch ook in de oxische monsters al een rol speelt. De bovenste betrouwbaarheidsband volgt deze reconstructie wel goed; waarschijnlijk is er in een aantal van de bovenste filters in dit gebiedstype al sprake van denitrificatie. Ten opzichte van voorgaande KRW-tendrapportages van Zand-Maas waarin deels dezelfde meetpunten zijn meegenomen als in dit rapport (Broers

et al., 2009 en Verhagen et al., 2012) valt op dat de mediane piekconcentratie rond 1985 lager lijkt te zijn, maar dat ook de trend minder sterk lijkt te dalen. In Broers et al. (2009) is de meetperiode 1992-2007 beschouwd, waarbij de mediane concentratie rond 1985 ca. 180 mg/l was en afnam tot 50 mg/l in 2005. In Verhagen et al. (2012) nam de mediane concentratie nitraat af van ca. 150 mg/l in 1985 tot 60 mg/l in 2010, waarbij gebruik werd gemaakt van de monsters in de meetperiode 1990-2010. Deze afzwakking zet zich in deze rapportage door: de mediane concentraties nemen nu af van ca 130 mg/l tot 80 mg/l met de meetperiode 1997-2010. Dit komt doordat de metingen steeds jonger worden ten opzichte van de mestpiek rond 1985. Uit de grijze punten in Figuur 5.9 blijkt dat er nog maar weinig oxische monsters zijn die voor 1985 zijn geïnfiltrerd, waardoor deze periode steeds minder goed wordt weergegeven. Hierdoor schuift de piek op naar meer recente jaren (de piek lijkt nu rond 1990 te liggen). Mede om deze reden bepalen we nu ook de trend via de Mann-Kendall methode, omdat die aanpak ongevoelig is voor dit versluierende effect (zie paragraaf 5.4.3.2).



Figuur 5.9 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor nitraat voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur voor alleen de oxische monsters. Met een pijl is de mediane Mann-Kendall trend weergegeven voor het meest recente grondwater.

Figuur 5.10 toont de vergelijking van de trends voor nitraat in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen landbouwputten samen en natuurputten samen (rechts) voor de oxische monsters. De trend in beide landbouwgebiedstypen is minder goed vergelijkbaar dan bij oxidatievermogen. Met name de trend van landbouw-nat is grillig, dit komt doordat er weinig oxische monsters zijn in dit gebiedstype waardoor de LOWESS niet goed begrensd is. In het rechter plaatje is het verschil tussen landbouwputten en natuurputten goed zichtbaar. Beide landgebruikstypen tonen een piek in de jaren 80, maar de piekconcentratie in de natuurgebieden blijft onder 50 mg/l terwijl de nitraatconcentraties onder landbouwgebieden ondanks de ingezette daling zich nog boven de norm van 50 mg/l bevinden.



Figuur 5.10 Vergelijking van de trends voor nitraat in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

5.4.3.2 Trends in het meest recente water

Voor het karakteriseren van de nitraattrends in het jonge water zijn de trends op basis van individuele tijdreeksen per filter bepaald en is de mediaan van de trends in het jongste water weergegeven in Figuur 5.9. Geen van deze trends is significant, al geven ze een indicatie dat de nitraatconcentraties niet of niet veel meer dalen in het meest recente water.

5.4.3.3 Verandert de trend in de tijd?

Voor landbouw-droog zijn we nagegaan wat de verandering van de trend in de tijd is. Dit doen we door de MKT-trend plaatjes voor drie verschillende periodes (1992-2004, 1998-2010 en 2005-2017) te maken en de trends in het jongste met elkaar te vergelijken (zie paragraaf 4.6.4 en bijlage E). De gevonden trend in het jongste water in het gebiedstype landbouw-droog is afgenomen ten opzichte van de eerdere periodes 1992-2004 en 1998-2010. De huidige, niet significante, trend in de oxische monsters is veel kleiner dan de trend uit de meetperiode 1992-2004 toen de daling van mestgiften het grootst was. In deze periode had nitraat een significant dalende trend in de oxische monsters van 46,5 mg/l per 10 jaar. Overigens neemt het aantal filters toe waarin geen trend of zelfs een stijgende trend te zien is; de grotere hoeveelheid individuele filters met stijgingen is bepalend voor het niet-significant zijn van de huidige trend. Alles bij elkaar is dit een sterke aanwijzing dat de concentraties nitraat nauwelijks nog dalen en plaatselijk weer stijgen. Dat de dalende trend van oxidatievermogen, als alternatieve vermistingsindicator, nog wel significant is, is vooral te wijten aan dalende sulfaatconcentraties in het infiltrerende water (zie paragraaf 5.5).

5.5 Sulfaat

5.5.1 *De stof*

Er zijn een aantal duidelijke bronnen voor sulfaat in grondwater:

- Sulfaat is een nevenbestanddeel in dierlijke mest en is samen met nitraat in aanzienlijke hoeveelheden uitgespoeld uit landbouwbodems sinds de jaren-70 van de vorige eeuw;
- Sulfaat is ook afkomstig uit atmosferische depositie van SO_x concentraties, afkomstig uit luchtverontreiniging bij de stook van kolen sinds het begin van de industriële revolutie, maar ook uit de uitstoot van industrie en vervoersmiddelen in de 20^e eeuw. Deze depositie is goed bekend uit het regenwatermeetnet waaruit blijkt dat SO_x concentraties sinds ca. 1975 aan het dalen zijn, onder andere vanwege rookgasafvanging bij centrales en het gebruik van minder zwavelhoudende brandstoffen;
- Sulfaat komt ook voor in bijna alle oppervlaktewateren, en wordt zowel aangevoerd door de grote rivieren als via rioolwaterzuiveringen, of zelfs door opkwellend grondwater. Infiltrerend oppervlaktewater is dus ook een bron van sulfaat;
- Tenslotte vormt de oxidatie van pyriet in de ondergrond van Noord-Brabant en Limburg een belangrijke bron van zwavel. Hier bevatten de sedimenten op de meeste plaatsen vanaf ca. 5-10 m diepte pyriet, dat reageert met infiltrerend nitraat (zie bijv. Zhang et al. 2009).

De atmosferische depositie van sulfaat piekte al wat eerder dan de belasting vanuit meststoffen. In gebieden zonder mestbelasting zijn de sulfaatconcentraties sinds ca. 1970 aan het dalen, in gebieden met mestbelasting pas vanaf 1985.

5.5.2 *Toestand*

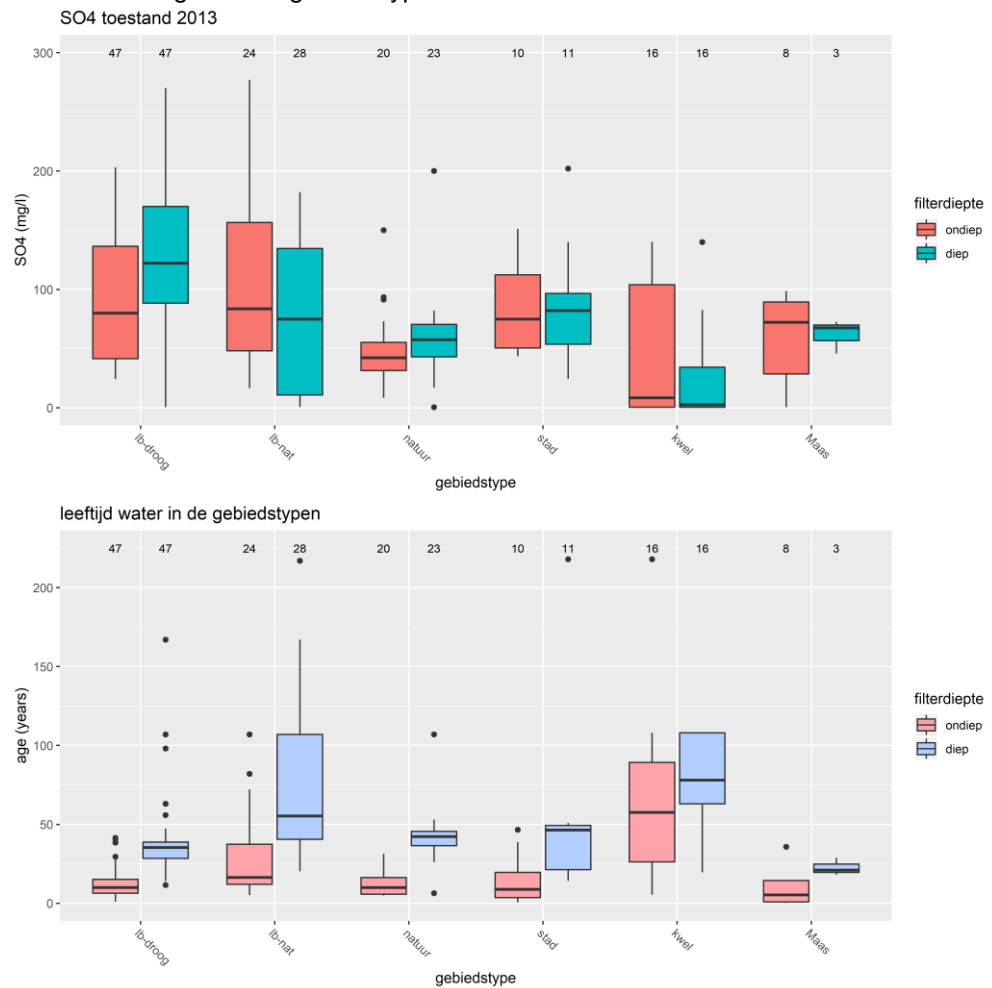
Figuur 5.11 toont de boxplots van de sulfaatconcentraties in 2013 (boven) en de leeftijden (onder) van de verschillende gebiedstypen.

De hoogste concentraties en de grootste spreiding in de sulfaatconcentraties komen voor in het ondiepe en diepe grondwater van landbouw-droog en landbouwnat. Concentraties boven de 100 mg/l komen zeer regelmatig voor. In de natuurgebieden blijven de sulfaatconcentraties grotendeels onder de 100 mg/l, met een mediaan tussen de 40 en 60 mg/l. De hogere concentraties in de landbouwgebieden hebben zowel te maken met de belasting vanuit meststoffen, als met de omzetting van pyriet naar sulfaat bij de omzetting van nitraat. Dit proces is ook verantwoordelijk voor de hoge sulfaatconcentraties in relatief ouder water. Bij de trendanalyse wordt dat nader toegelicht. De relatief hoge sulfaatconcentraties in het diepere, oudere water in de natuurgebieden hangen samen met de hogere atmosferische sulfaatbelasting uit de periode rond 1970-1980. Sindsdien is de atmosferische belasting afgenomen met afnemende concentraties in het jongere grondwater tot gevolg.

De relatief hoge sulfaatconcentraties in het stedelijk gebied zullen te maken hebben met de invang van luchtverontreiniging in het infiltrerende jonge stadswater. Ook hier zijn de concentraties in het oudere, diepere water hoger dan in het jongere, ondiepere water, net als in de natuurgebieden. Dat de stedelijke gebieden hoger belast zijn door de nabijheid van autoverkeer en stedelijke activiteiten vormt de waarschijnlijke reden voor de hogere sulfaatconcentraties ten opzichte van de

natuurgebieden. Ook het infiltrerende Maaswater vertoont aanzienlijke sulfaatconcentraties (gemiddeld 48.7 mg/l in 2017 in de Maas bij Eijsden); de bronnen voor dit sulfaat zijn de Maas zelf, en de bijdrage vanuit RWZI's in de tocht door de kanalen richting de infiltratieplekken.

Hogere sulfaatconcentraties komen plaatselijk ook voor in het gebiedstype kwel, maar alleen op de plekken waar jong water of mengwater met een jonge component aanwezig is. Het oudere mengwater in dit gebied is juist sulfaatloos, ten gevolge van sulfaatreductie in de ondergrond. Dat verklaarde al eerder het lage oxidatievermogen in dit gebiedstype.



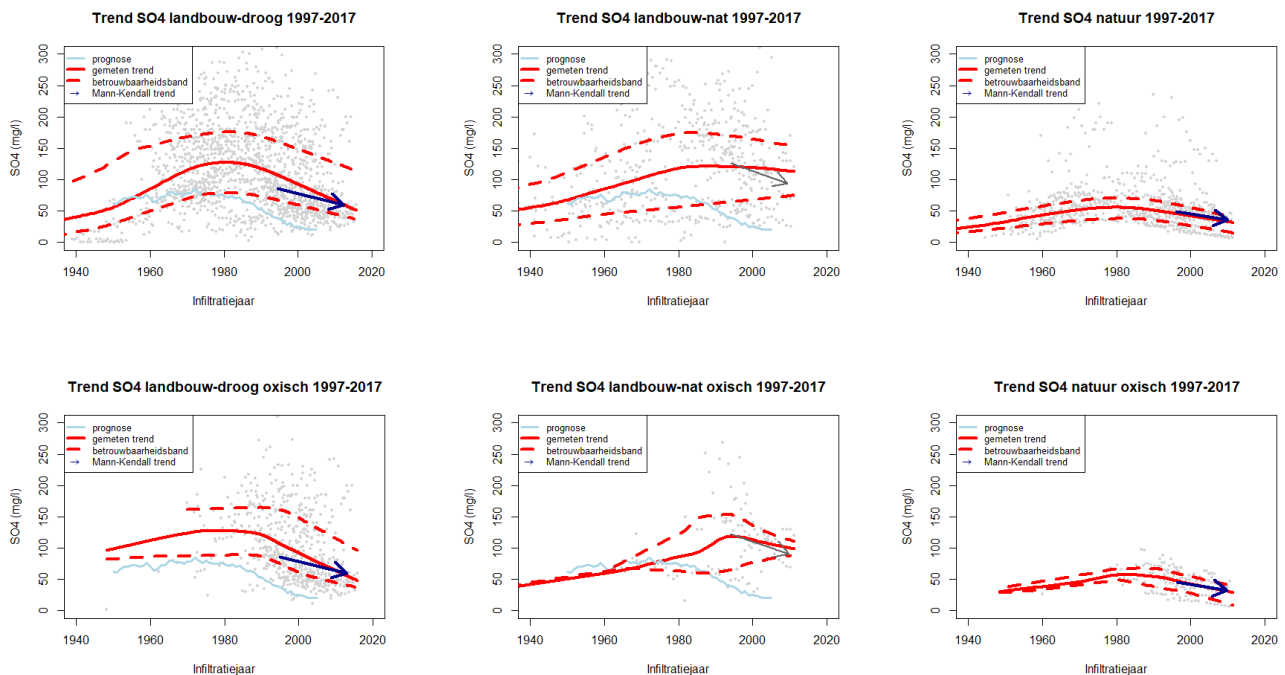
Figuur 5.11 Toestand boxplots van sulfaat (boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

5.5.3 Trend

5.5.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

De infiltratiejaargrafieken voor sulfaat zijn weergegeven in Figuur 5.12. In de bovenste plaatjes zijn alle monsters meegenomen. De trend voor landbouw-droog (linksboven) toont een trendomkering rondom 1980. Dat de maximale concentraties tussen 1975 en 1980 liggen is logisch, omdat sulfaat zowel uit mest als uit

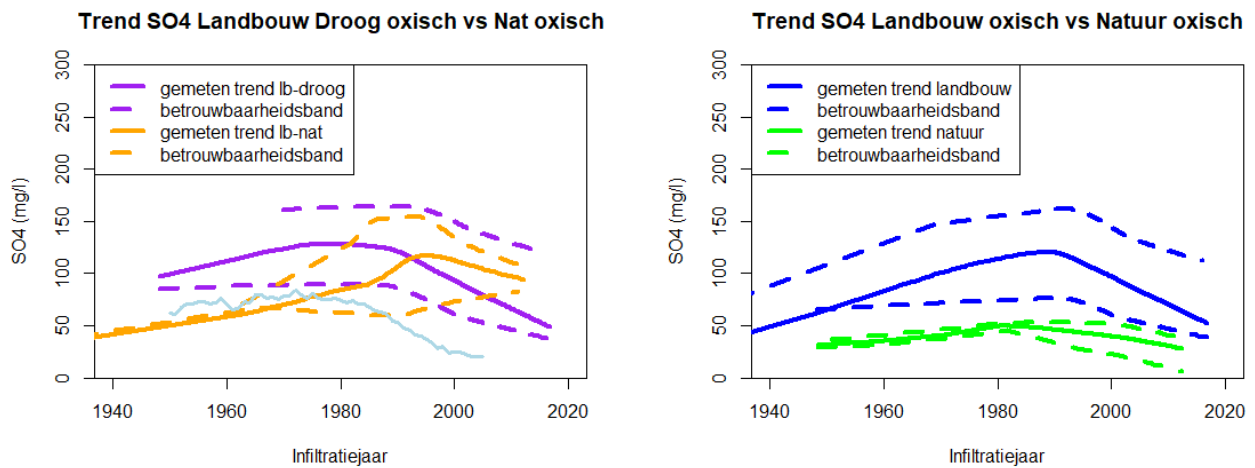
atmosferische depositie afkomstig is en de SO_x concentraties in de depositie al eerder dan 1980 piekten (Broers et al., 2009). De gemeten sulfaatconcentraties liggen hoger dan de prognose op basis van mest en depositie samen. Deels is dit waarschijnlijk aan onzekerheid in de zwavelinput te wijten, maar deels wordt dit ook zeker veroorzaakt doordat in de ondergrond sulfaat geproduceerd wordt bij de denitrificatie van nitraat door pyriet. Het beeld voor landbouw-nat (boven, middelste figuur) is voor de infiltratiejaren tot aan ca 1980 vergelijkbaar met landbouw-droog. Daarna blijven de sulfaatconcentraties ongeveer gelijk in tegenstelling tot de dalende concentraties bij landbouw-droog. De hogere sulfaatconcentraties in landbouw-nat in het jongere water hebben ermee te maken dat de reactie met pyriet hier ondieper optreedt in de reactieve bodem in die gebieden. Het is ook de reden dat in landbouw-nat nauwelijks nitraat voorkomt, op een drietal uitzonderlijke filters na. De trends voor nitraat en sulfaat samen laten duidelijk zien dat de verschillen tussen landbouw-nat en landbouw-droog zowel te maken hebben met de leeftijd van het water, maar zeker ook met de meer reactieve bodem in landbouw-nat.



Figuur 5.12 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor sulfaat voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Bovenste rij: alle monsters, onderste rij: alleen oxische monsters. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater.

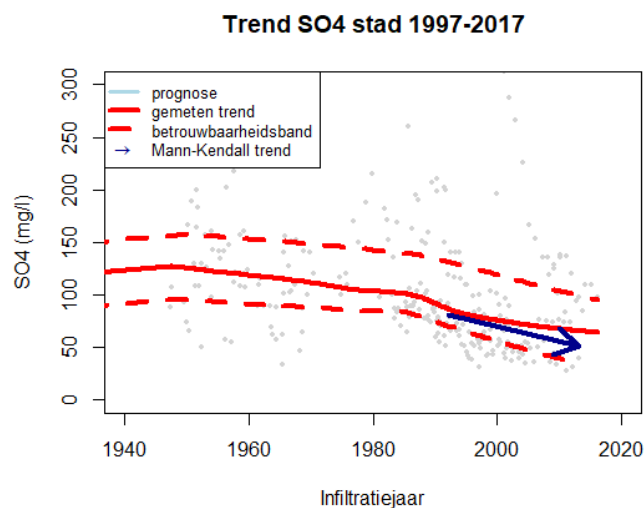
In de natuurgebieden liggen de concentraties duidelijk lager dan in de landbouwgebieden (figuur rechtsboven van Figuur 5.12). Wel is ook hier een piek rond 1980 zichtbaar. Sulfaat is in deze gebieden voornamelijk afkomstig van atmosferische depositie uit luchtverontreiniging.

Als we alleen naar de oxische monsters kijken (de onderste rij figuren) dan volgt de gemeten trend van landbouw-droog redelijk de vorm van de prognose met een daling sinds de jaren 80. In landbouw-nat zijn te weinig oxische monsters beschikbaar voor een goede analyse.



Figuur 5.13 Vergelijking van de trends voor sulfaat (van de oxische monsters) in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

Figuur 5.13 toont nogmaals de vergelijking tussen landbouw-droog en landbouw-nat (linker figuur) en tussen alle landbouwputten samen en de natuurputten samen (rechts) voor alle oxische monsters. In het rechter plaatje is zichtbaar dat de concentraties in landbouwgebieden hoger zijn dan in natuurgebieden, maar dat ze wel beide een piek rond 1980 hebben.



Figuur 5.14 Infiltratiejaarplot voor sulfaat voor het gebiedstype stad

Voor sulfaat hebben we ook een infiltratiejaarplot voor het gebiedstype stad opgenomen (Figuur 5.14). Deze figuur toont dat ook in stedelijk gebied sulfaat daalt. Hier is een duidelijke afnemende trend sinds jaren-50 zichtbaar door de afname van de atmosferische depositie, die in stedelijke gebieden relatief groot was door de nabijheid van bronnen als industrie en verkeer.

5.5.3.2 *Trends in het meest recente water*

In de pijlen in de bovenste rij figuren van Figuur 5.12 is zichtbaar dat er een significant dalende trend aanwezig is in de gebiedstypen landbouw-droog (14 mg/l per 10 jaar) en natuur (10 mg/l per 10 jaar). De trends in landbouw-nat zijn niet significant, mede omdat er maar weinig jong, oxisch water in dit gebiedstype aanwezig is. De dalende trend in de natuurgebieden is gerelateerd aan de afnemende atmosferische depositie uit industrie en verkeer. In de landbouwgebieden wordt de daling in sulfaat uit de zwavelbelasting door meststoffen versterkt door de afnemende nitraatbelasting in het infiltrerende water. Een deel van de afnemende sulfaatconcentraties ontstaat hier doordat er minder sulfaat in de ondergrond wordt geproduceerd bij pyrietoxidatie, omdat de nitraatlast afneemt.

5.5.3.3 *Verandert de trend in de tijd?*

Voor landbouw-droog zijn we nagegaan wat de verandering van de trend in de tijd is. Dit doen we door de MKT-trend plaatjes voor drie verschillende periode (1992-2004, 1998-2010 en 2005-2017) te maken en de trends in het jongste water met elkaar te vergelijken (zie bijlage E). De gevonden afnemende trend in het jongste water in het gebiedstype landbouw-droog was in de eerdere perioden 1992-2004 en 1998-2010 rond 17 mg/l per 10 jaar en is in de periode 2005-2017 iets minder groot, namelijk een afname van ca 14 mg/l per 10 jaar. Omdat eerder bleek dat de nitraatconcentraties nauwelijks nog dalen, moeten we deze trend vooral toeschrijven aan de gestaag afnemende sulfaatconcentraties in het uitspoelende water. De sulfaattrend verklaart daarmee ook de dalende trend in het oxidatievermogen (zie paragrafen 5.3 en 5.4).

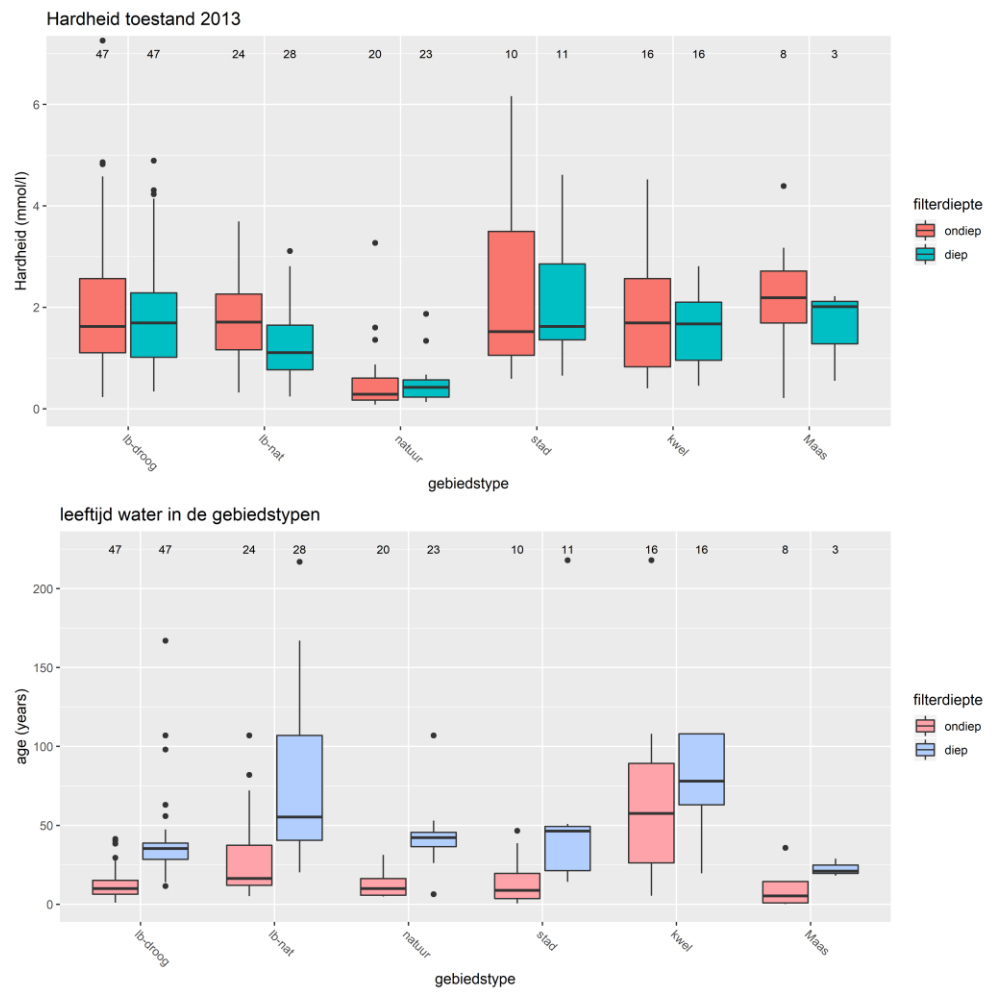
5.6 Hardheid

5.6.1 *De parameter*

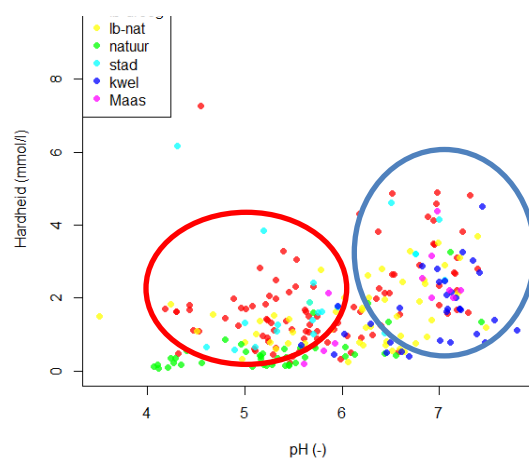
Hardheid is de som van calcium en magnesium (uitgedrukt in mmol/l) en is in landbouwgebieden net als som kationen deels gerelateerd aan de mestbelasting. De hardheid in grondwater zal ook toenemen door oplossing van kalk uit de ondergrond, maar de sedimenten in Noord-Brabant en Limburg zijn, zeker op ondiep niveau in de droge landbouwgebieden, meestal kalkloos (Broers et al., 2009). Dieper grondwater in Brabant en het noorden van Limburg heeft meestal een hogere hardheid door reacties met kalk in diepere Formaties. Opkwellend water kan dus een hoge hardheid hebben, wat deels versterkt wordt tijdens processen als mineralisatie van organische stof en de reductie van sulfaat (Griffioen et al. 2013).

5.6.2 *Toestand*

Figuur 5.15 geeft de boxplots van de hardheid (boven) en leeftijd van het grondwater (onder) per gebiedstype weer. In natuur is de hardheid zowel in het ondiepe als het diepe grondwater laag, wat wij relateren aan het ontbreken van de belasting met meststoffen en het ontbreken van kalk in de ondergrond. In landbouw-droog en landbouw-nat zijn de concentraties hoger, welke gerelateerd zijn aan de mestbelasting. Ook in de andere gebiedstypen (stad, kwel en Maas) liggen de concentraties hoger met een verschillende herkomst. In met name de kwelgebieden wordt de hardheid van dit oudere grondwater beïnvloed door het kalkgehalte van de ondergrond. Dit is ook goed zichtbaar in Figuur 5.16. Deze figuur laat niet direct een relatie zien tussen pH en de hardheid, maar er zijn wel twee groepen te onderscheiden. Aan de ene kant zijn er monsters in de gebiedstypen kwel en Maas die een relatief hoge pH en hardheid hebben (blauwe cirkel in Figuur 5.16). Aan de andere kant is er een groep monsters met een lage pH, die ook een redelijk hoge hardheid hebben (rode cirkel). Van de eerste groep kan de hardheid verklaard worden door de oplossing van carbonaten met koolzuur dat van nature in de bodem wordt gevormd en mee uitspoelt met het grondwater. De hogere hardheid bij een lage pH in de landbouwgebieden (rode groep) kan verklaard worden door de extra input van Ca en Mg door bemesting, het gebruik van kalk als bodemverbeteraar of door kation-uitwisseling van Ca en Mg met Al op het front van de verzuring.



Figuur 5.15 Toestand boxplots van hardheid (boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

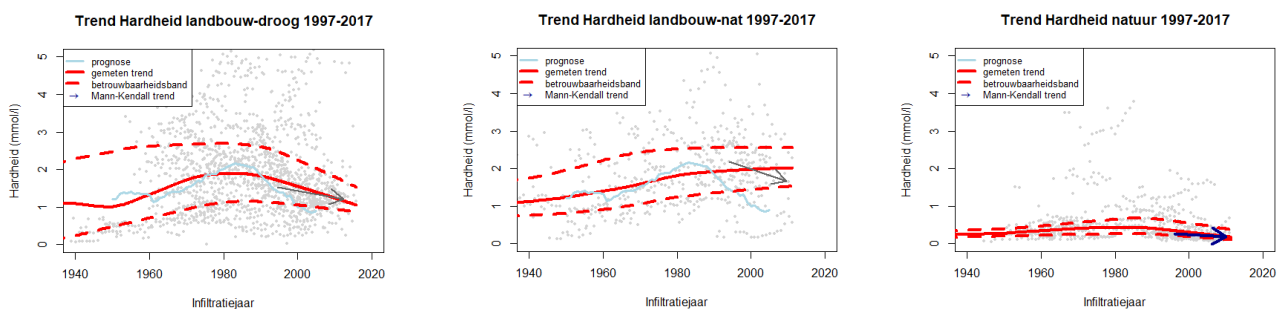


Figuur 5.16 Scatterplot van hardheid tegen de zuurgraad van de monsters uit het jaar 2013. De gebiedstypen zijn met kleuren aangegeven. De blauwe cirkel geeft het zwaartepunt aan voor de monsters uit de gebiedstypen kwel en Maas, de rode cirkel laat de monsters uit de gebiedstypen zien met een lage pH en verhoogde hardheid.

5.6.3 Trend

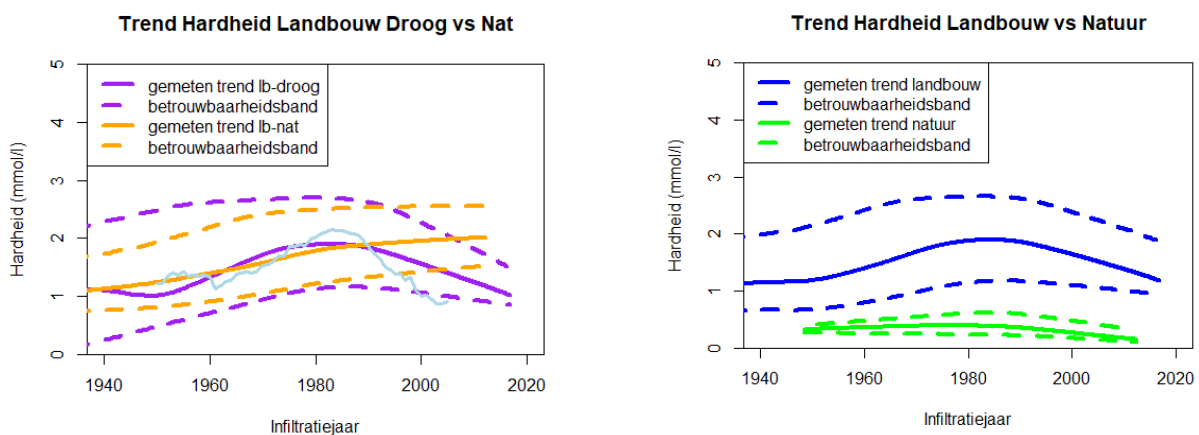
5.6.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

De infiltratiejaar trends zijn afgebeeld in Figuur 5.17. Voor landbouw-droog is het patroon gelijk aan de eerdere rapportage in 2009. Er is een duidelijke toename van de hardheid tot aan 1985, het jaar waarin de Mestwet werd ingevoerd en een duidelijke afname daarna. De geaggregeerde trend volgt ook zeer goed de reconstructie op basis van mestgegevens. Voor landbouw-nat lopen de concentraties tot 1985 gelijk op, maar lijken voor meer recente jaren nog een lichte stijging te vertonen. Bij natuur lijkt de trend een hele licht toe- en afname te tonen, wat laat zien dat de natuurgebieden ook invloed hebben van de landbouw, waarschijnlijk ten gevolge van enige natte en droge depositie vanuit het omliggende landbouwgebied.



Figuur 5.17 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor hardheid voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater

Figuur 5.18 geeft de vergelijking van de trends voor hardheid in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en de natuurputten samen (rechts). In het linker figuur is zichtbaar dat landbouw-nat en landbouw-droog met name in de meer recente jaren afwijken. In het rechterfiguur is zichtbaar dat de concentraties in natuurgebieden duidelijk lager zijn dan die in de landbouwgebieden, waar de trend de toe- en afname van de mestgift weerspiegelt.



Figuur 5.18 Vergelijking van de trends voor hardheid in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

5.6.3.2 *Trends in het meest recente water.*

In het jonge grondwater van de beide landbouwgebiedstypen is sprake van een lichte niet-significante daling van de concentraties (pijlen in Figuur 5.17). Bij landbouw-droog komt deze goed overeen met de trends van alle meetpunten samen (LOWESS). Voor landbouw-nat valt op dat de Mann-Kendall trend een lichte daling indiceert voor de recente meetjaren, in tegenstelling tot de LOWESS die een licht stijgende trend weergeeft. Dit verschil komt waarschijnlijk, net zoals bij som kationen, door de lage hoeveelheid metingen aan de rechterkant van de figuur waardoor de LOWESS hier niet goed begrensd is. Het verschil van de dalende trends in de landbouwgebieden met de nagenoeg constante trend in natuur laat goed de invloed van effectief mestbeleid op de hardheid van het grondwater zien.

5.7 Chloride

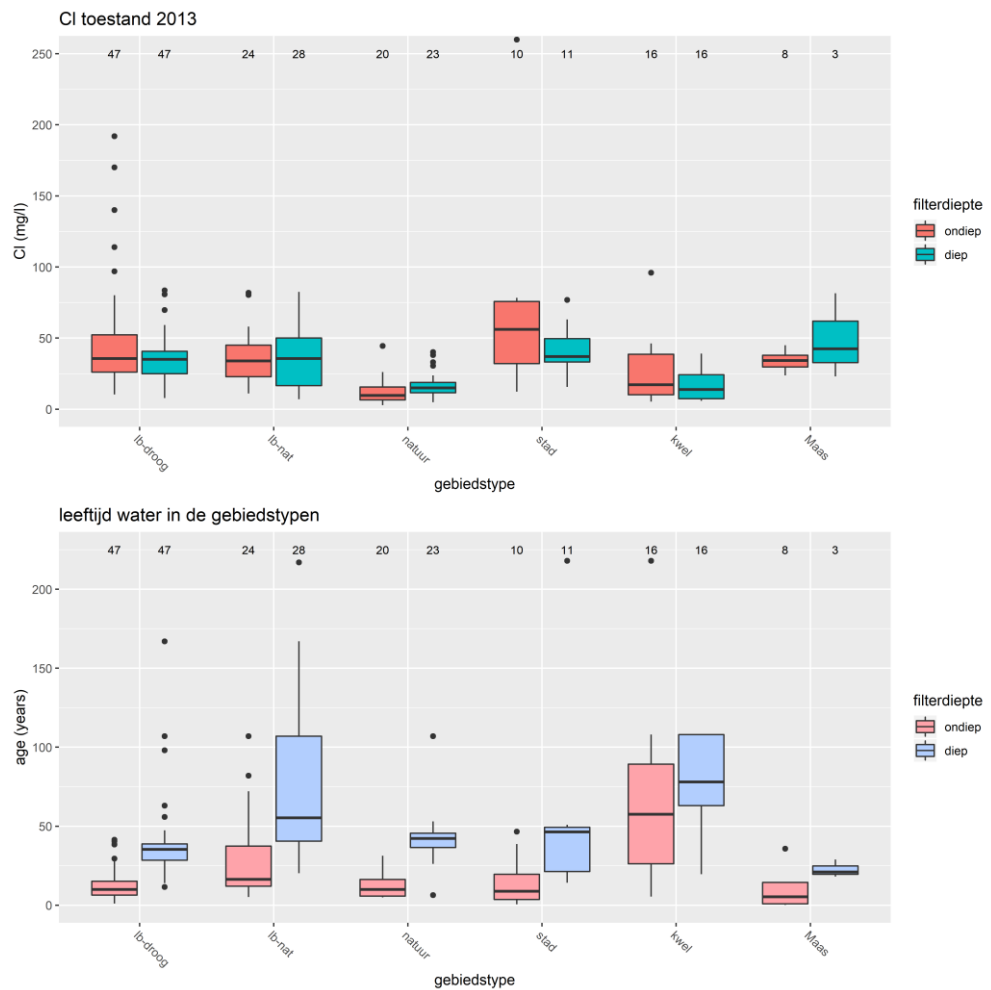
5.7.1 *De stof*

Chloride is goed oplosbaar, niet afbreekbaar, gedraagt zich conservatief en is mobiel in de ondergrond. Door natuurlijke achtergronddepositie van infiltratie van regenwater dat enig marien chloride heeft ingevangen is chloride van nature in lage concentraties aanwezig in grondwater. In landbouwgebieden is chloride in verhoogde concentraties aanwezig door het gebruik van kunstmest, maar ook dierlijke mest bevat in enige mate chloride. Een andere bron van chloride is het gebruik van wegzout. Chlorideconcentraties zijn daarnaast verhoogd in gebieden waar restanten brak water in de ondergrond aanwezig zijn ten gevolge van vroegere transgressies of zoutwaterintrusie.

5.7.2 *Toestand*

Figuur 5.19 toont de toestand voor chloride voor de verschillende gebiedstypen. Kijkend naar de verschillen tussen de verschillende gebiedstypen is duidelijk dat chloride in veel mindere mate aanwezig is in natuurgebieden dan in landbouwgebieden, waarmee de invloed van mest goed zichtbaar is. Opvallend is het chloridegehalte in ondiep water in stedelijke gebieden, deze steekt duidelijk boven de natuur- en landbouwgebieden uit. Deze hoge concentraties zijn waarschijnlijk afkomstig van strooizout, in combinatie met afspoeling van een mix van stoffen van bestrating. De chlorideconcentraties in de putten waar Maaswater gemeten wordt, komen goed overeen met de gemeten concentraties in de Maas zelf: in 2017 was de gemiddelde concentratie bij Eijsden 53,2 mg/l, met een minimum van 18,6 mg/l en een maximum concentratie van 96,2 mg/l wat goed overeenkomt met de spreiding van de boxplot in Figuur 5.19.

Enkele putten met brak water vallen buiten het bereik van deze figuur, dit zijn 1828/1 (stad, 1550 mg/l), 1809/1 (landbouw-droog, 1210 mg/l) en 2222/1 (landbouw-droog, 520 mg/l). Put 1828/1 heeft de afgelopen 15 jaar sterk verhoogde chlorideconcentraties in vergelijking met de jaren 90. Deze put ligt in het gebiedstype stad (in Tilburg). Wellicht dat hier sprake is van een lekkend riool (de metaalconcentraties zijn ook relatief hoog). Put 1809 ligt in gebiedstype landbouw-droog, de chlorideconcentraties vertonen hier een piek in 2013 (1210 mg/l) en zijn sindsdien gedaald naar 100 mg/l in 2016. Deze piek zou wellicht afkomstig kunnen zijn van een piek in strooizout van de naastgelegen weg. Put 2222 ligt ook langs een weg die mogelijk gestrooid wordt; in de periode 2005-2017 liggen de concentraties tussen 230 en 520 mg/l.

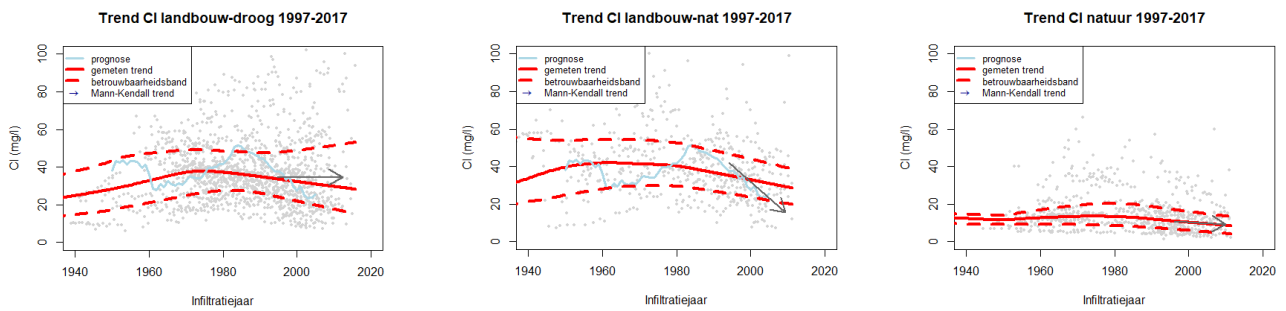


Figuur 5.19 Toestand boxplots van chloride (boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

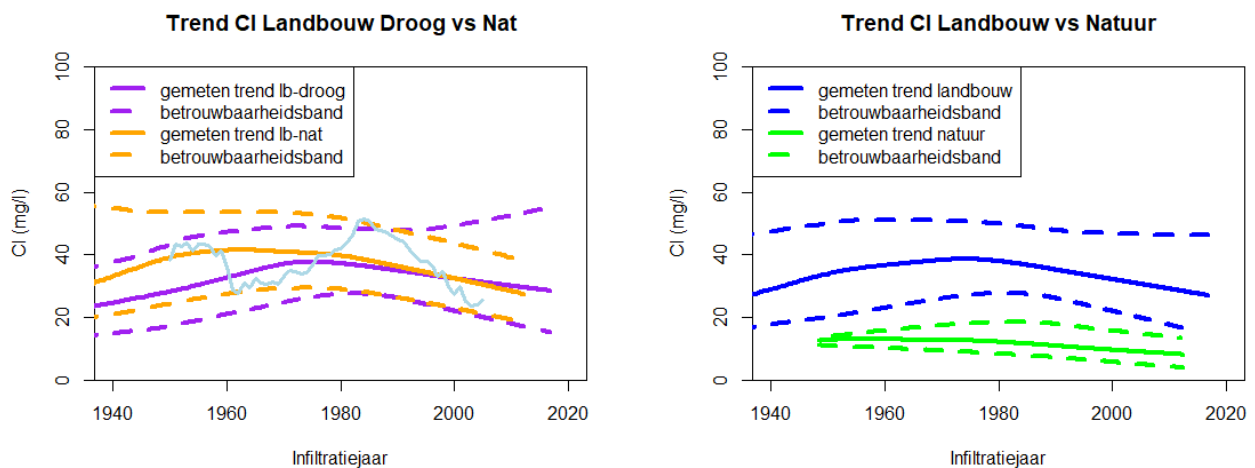
5.7.3 Trend

5.7.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

De gemeten concentraties van chloride in landbouw-droog en landbouw-nat lopen in lijn met de prognose (lichtblauwe lijn) die voor chloride vooral afkomstig zijn van (kunst)mest en atmosferische depositie (Figuur 5.20). De concentraties nemen sinds de jaren 80 af, gelijk met de afname in mestafzet. Deze afname loopt vrijwel gelijk voor de twee landbouwgebieden (zie ook Figuur 5.21, links). Wel lijken de chlorideconcentraties in oud water in landbouw-nat hoger te zijn dan in landbouw-droog. Vergelijkbaar met de toestandboxplots van Figuur 5.19 zijn de chlorideconcentraties in natuurgebieden duidelijk lager dan in de landbouwgebieden (Figuur 5.21, rechts).



Figuur 5.20 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor chloride voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen is de mediane Mann-Kendall trend weergegeven voor het meest recente grondwater.



Figuur 5.21 Vergelijking van de trends voor chloride in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten en natuur (rechts).

5.7.3.2 Trends in het meest recente water

De pijlen in Figuur 5.20 tonen de Mann-Kendall trends voor het meest recente grondwater. Het valt direct op dat deze trends voor beide landbouwgebieden afwijken ten opzichte van de gemeten waarden aangegeven met de LOWESS; de gevonden trends zijn echter geen van alle significant, op basis waarvan we de gevonden trends niet kunnen vaststellen. Dat geldt zeker voor de afwijkende trend in landbouw-nat, die op een zeer klein aantal locaties met jong water is gebaseerd.

5.7.3.3 Verandert de trend in de tijd?

In het gebiedstype landbouw-droog is in de nieuwste analyse geen significante trend meer aanwezig. In eerdere rapportages werd nog wel een afname van chloride gevonden in de orde van grootte van 10 mg/l per 10 jaar. Net als voor nitraat lijkt er geen verdere, duidelijke daling in concentraties meer te zijn opgetreden in de laatste 15 jaar.

5.8 Kalium

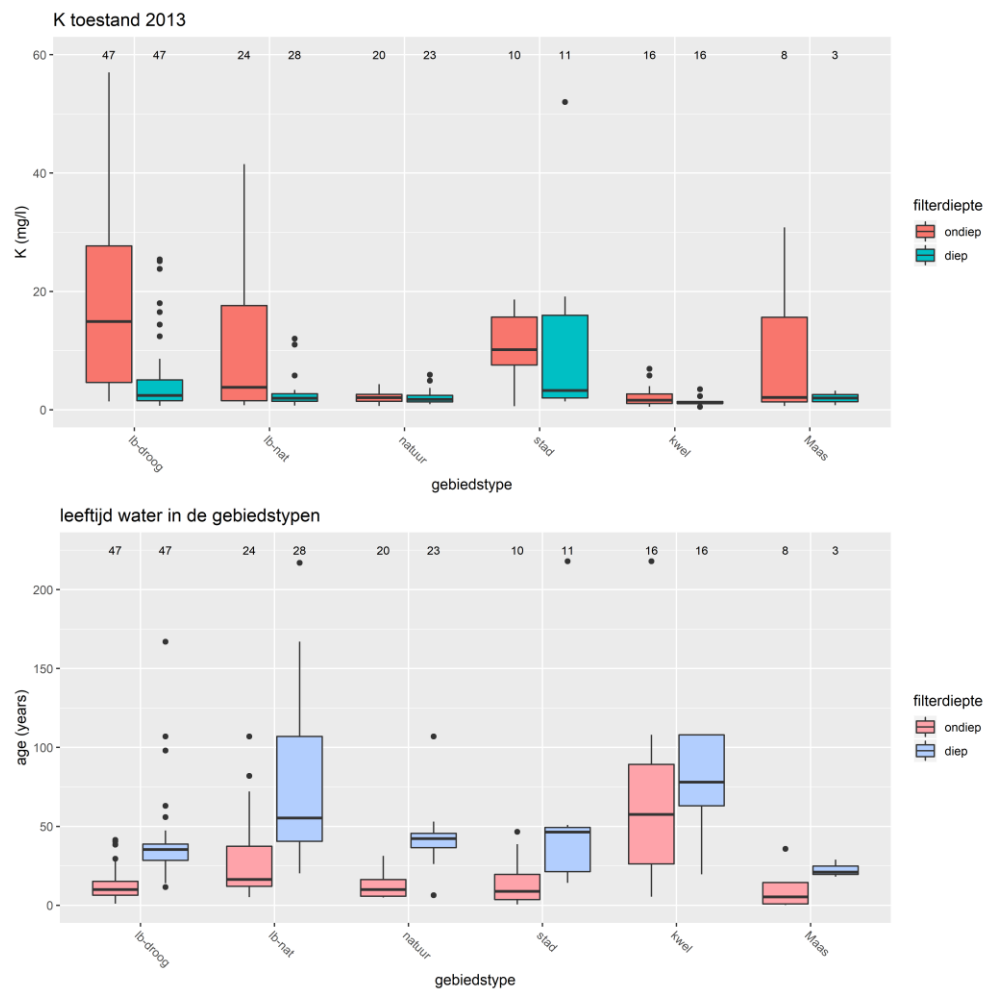
5.8.1 *De stof*

Ook kalium is afkomstig uit kunstmest en dierlijke mest en de input van kalium neemt daarom, net als bij voorgaande stoffen, ook toe tot ca 1985 en daalt na de invoering van de Mestwet in dat jaar. Kalium is echter een reactieve stof; Kalium wordt vastgelegd in de ondergrond en wordt uitgewisseld met calcium en magnesium die al in de ondergrond aanwezig was (Broers et al, 2009). Hierdoor beweegt kalium veel langzamer dan water en is de kaliumtrend sterk vertraagd. In Visser et al (2009) wordt weergegeven hoe de kaliumtrend er uitziet als er geen kationuitwisseling, een lage of een hoge kationuitwisseling plaatsvindt. Visser et al (2009) laten zien dat de kaliumconcentraties door reacties in het jonge grondwater in landbouw-droog tot ca. 1995 nog stijgen en daarna langzaam afnemen.

5.8.2 *Toestand*

Figuur 5.22 geeft de boxplots van de kaliumconcentraties in 2013 (boven) en leeftijd van het grondwater (onder) per gebiedstype weer. Het ondiepe grondwater van een viertal gebiedstypen vallen meteen in het bovenste figuur op. Het ondiepe grondwater van landbouw-droog en landbouw-nat hebben een hele grote spreiding van concentraties rond de detectielimiet tot boven 40 mg/l. In deze gebieden is kalium afkomstig uit kunstmest en dierlijke mest: K is immers een cruciale nutriënt voor groei en bloei van landbouwgewassen. Aangezien kalium wordt vastgelegd in de ondergrond en daardoor langzamer dan water door de ondergrond beweegt, worden in het diepe grondwater deze hoge concentraties (nog) niet aangetroffen. Dit tragere transport wordt wetenschappelijk als retardatie aangeduid en is voor kalium vooral gerelateerd aan kationuitwisseling (Griffioen, 2001).

Opvallend is de hoge concentratie in zowel ondiep als diep grondwater onder stad. Hoogstwaarschijnlijk is kalium hier afkomstig van strooizout; wegenzout bestaat vooral uit natriumchloride maar bevat een zeker percentage kaliumchloride. Het laatste gebiedstype waar kaliumconcentratie hoog is, is het ondiepe grondwater van Maas. Kalium is in deze filters afkomstig uit het rivierwater van de Maas, met een mogelijke bijmenging uit rioolwaterzuiveringsinstallaties die lozen op de Maas en/of de kanalen. In natuur en kwel is de kaliumconcentratie laag.

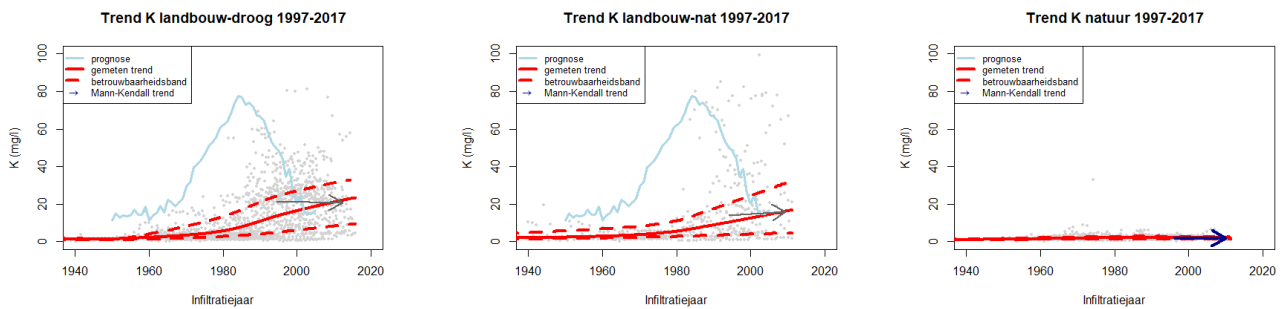


Figuur 5.22 Toestand boxplots van kalium (boven) en leeftijd (onder) voor de verschillende gebiedstypen

5.8.3 Trend

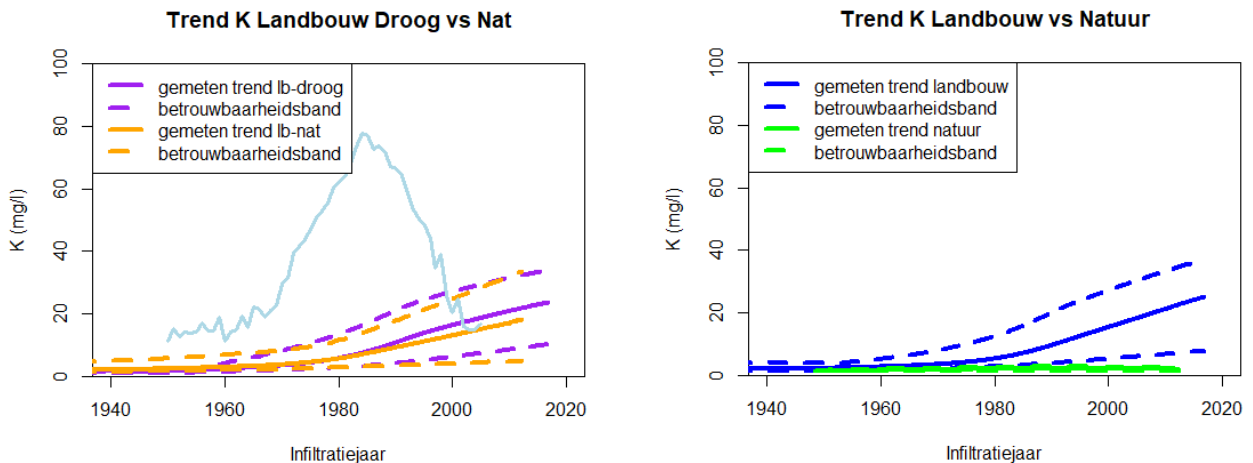
5.8.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

Figuur 5.23 toont de infiltratiejaargrafieken voor landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. De trends van landbouw-droog en landbouw-nat lijken toe te nemen in recente jaren. Zoals besproken in paragraaf 4.6.2 zijn deze patronen typisch voor reactieve stoffen. De schijnbare toenemende trends hebben niet te maken met toegenomen belasting van kalium in het jonge grondwater, maar met het feit dat kalium vertraagd wordt getransporteerd in de ondergrond door kationuitwisseling; het jongere, ondiepere water heeft daardoor de hoogste concentraties en met de diepte en de leeftijd neemt kalium af. Feitelijk is er dus sprake van accumulatie van kalium in de ondiepere ondergrond. De trend in de infiltratiejaar plots moet voor reactieve stoffen dus als artefact worden beschouwd; om die reden berekenen we in dit rapport ook de Mann-Kendall trends (zie paragraaf 5.8.3.2).



Figuur 5.23 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor kalium voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater.

De concentraties van kalium in landbouw-droog en landbouw-nat komen goed overeen (zie Figuur 5.24, links). Het verschil in mestlast tussen landbouw en natuurgebieden vertaalt zich in verschillende kaliumconcentraties; natuurgebieden hebben een duidelijk lagere kaliumconcentratie die op een constant concentratieniveau lijkt te blijven (Figuur 5.24, rechts)



Figuur 5.24 Vergelijking van de trends voor kalium in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

5.8.3.2 Trends in het meest recente water

Het misleidende beeld dat de LOWESS geeft ten aanzien van reactieve stoffen wordt bevestigd door de Mann-Kendall trends (Figuur 5.23). Het jonge water in de landbouwgebieden toont een niet significante kaliumtrend, waarbij in landbouw-droog de gemiddelde kaliumconcentratie licht daalt en bij landbouw-nat de kaliumconcentratie licht stijgt. De lichte daling in de droge gebieden kan worden verklaard doordat kalium weer langzaam desorbeert, of feitelijk terug uitwisselt, nu de input van kalium uit meststoffen aan het afnemen is; voorzichtigheid is nodig omdat de gevonden trends niet significant zijn. Voor natuur is de Mann-Kendall trend significant en vrijwel gelijk aan nul, wat overeenkomt met de gemeten concentraties.

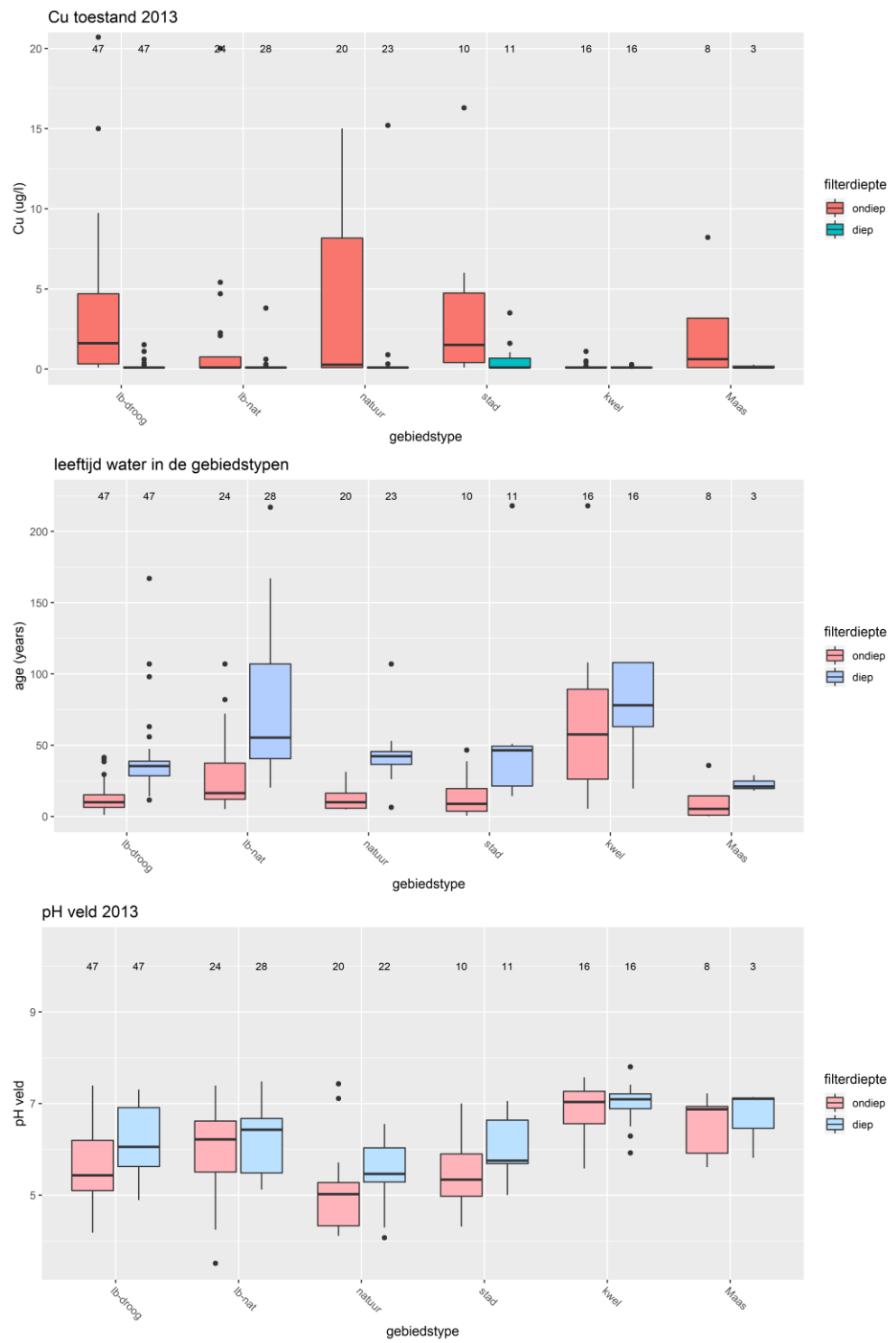
5.9 Koper

5.9.1 *De stof*

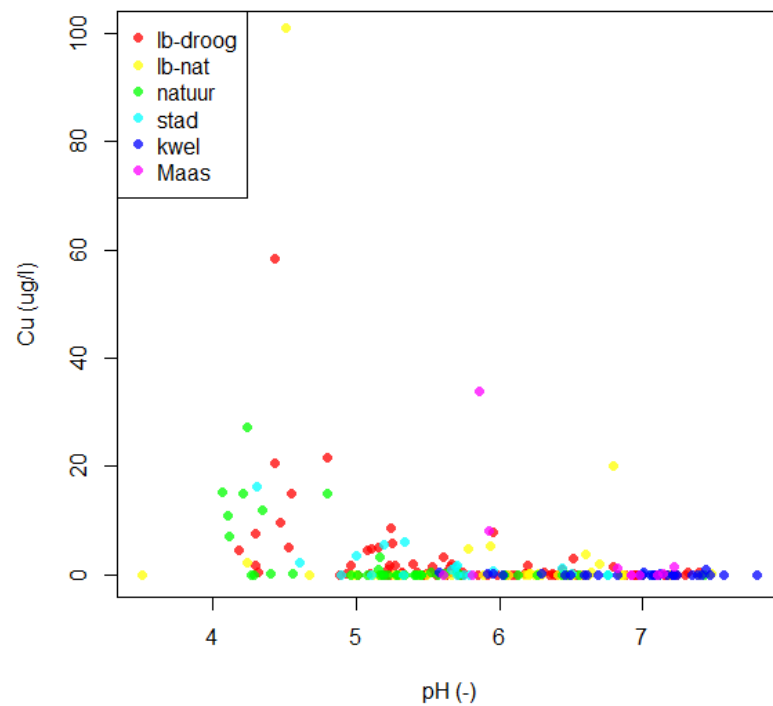
Koper in grondwater is in landbouwgebieden vooral afkomstig van bemesting, en in tegenstelling tot zink en cadmium niet of nauwelijks door atmosferische depositie. In stedelijke gebieden is koper een bekende verontreiniging, en ook in oppervlaktewater komt koper steevast voor ten gevolge van bronnen die samenhangen met verkeer en vervoer (<https://www.clo.nl/indicatoren/nl0133-belasting-oppervlaktewater-en-emissies-naar-water-door-verkeer-en-vervoer>). Koper is verder sterk reactief in de ondergrond, met name onder een hoge pH wordt koper vastgelegd.

5.9.2 *Toestand*

Figuur 5.25 toont de toestandboxplots voor koper. Bij de zware metalen zijn voor de interpretatie ook boxplots toegevoegd van pH voor de verschillende gebiedstypen omdat de zuurgraad sterk bepalend is voor de mobiliteit van de metalen in grondwater. Voor koper is duidelijk dat het vrijwel alleen in hoge concentraties voorkomt in jong water in de gebiedstypen landbouw-droog, natuur, stad en Maas. Aangezien koper een reactieve stof is wordt het vooral in jong grondwater gevonden, wanneer het dieper uitspoelt wordt het vastgelegd in de bodem. Uit de onderste boxplots van Figuur 5.25 blijkt dat koper vooral voorkomt in de gebiedstypen waar het grondwater zuur is. Dit wordt ook ondersteunt door Figuur 5.26, waar koper tegen pH is uitgezet voor de monsters uit het jaar 2013. Koper komt vooral in hogere concentraties voor in grondwater met een pH lager dan 5. De putten waar Maaswater wordt gemeten zijn hierop een uitzondering, hier komt ook bij hogere pH-waarden koper voor. De gemeten concentraties in 2013 komen overeen met de waarden die in de Maas bij Eijsden worden gemeten: in 2017 was de gemiddelde concentratie 3,24 µg/l met een maximum van 34,1 µg/l. Deze hoge concentraties zijn onder meer afkomstig van waterzuiveringsinstallaties in het stroomgebied van de Maas.



Figuur 5.25 Toestand boxplots van koper (boven), leeftijd (onder), en pH (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

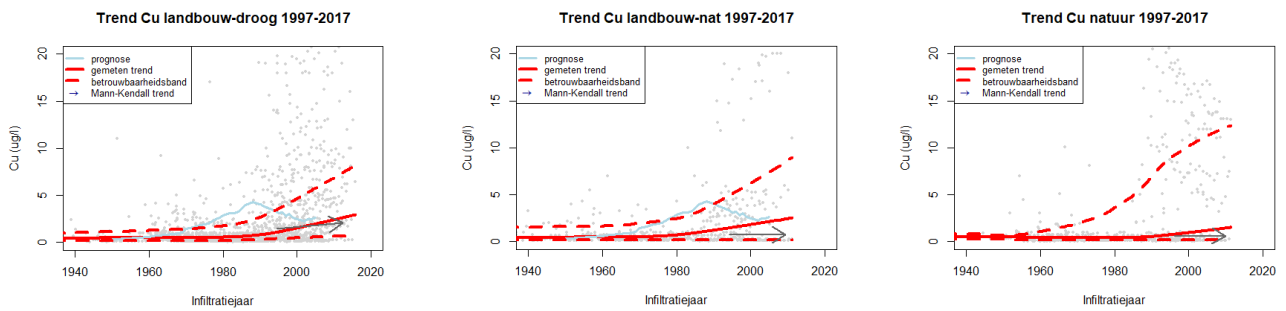


Figuur 5.26 Scatterplot van koper tegen de zuurgraad van de monsters uit het jaar 2013. De gebiedstypen zijn met kleuren aangegeven.

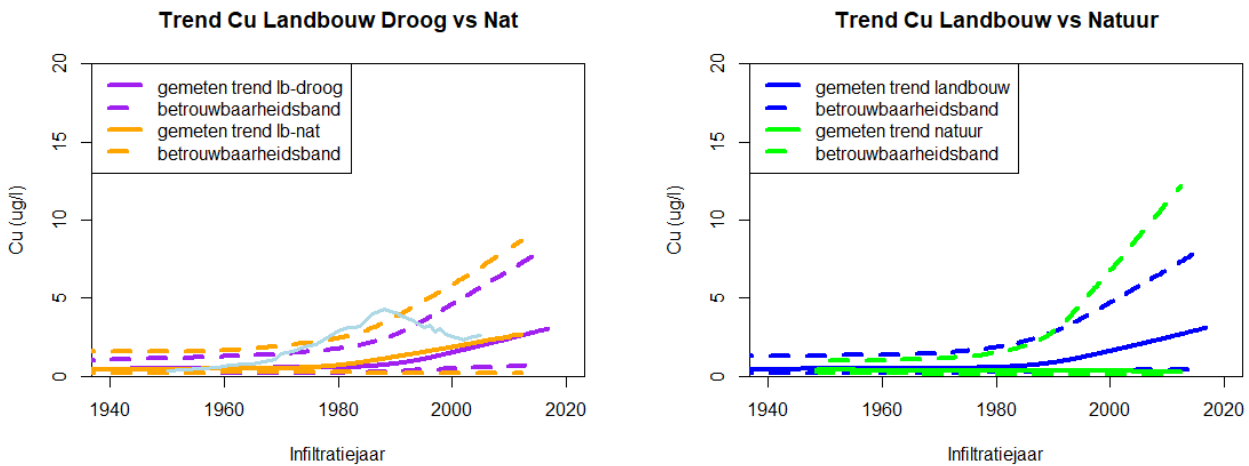
5.9.3 Trend

5.9.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

Figuur 5.27 toont de infiltratiejaarplots voor koper. De concentraties hebben duidelijk een reactief patroon (zie ook de paragrafen 4.6.2 en 5.8), waarbij het lijkt alsof koperconcentraties in jong water toenemen. Feitelijk tonen de plots de accumulatie van koper in de ondiepe ondergrond, waarbij een evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost koper ontstaat en koper ook in het ondiepe grondwater zelf is te meten. De concentraties in landbouw-droog en landbouw-nat komen goed overeen (zie Figuur 5.28, links). Over het algemeen zijn de concentraties in de landbouwgebieden hoger dan in natuur (Figuur 5.28, rechts), alhoewel er ook in natuurgebieden enkele uitschieters zijn met hoge koperconcentraties.



Figuur 5.27 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor koper voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater. De prognose voor koper is gedeeld door 100.



Figuur 5.28 Vergelijking van de trends voor koper in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts)

5.9.3.2 Trends in het meest recente water

De pijlen in Figuur 5.27 tonen de Mann-Kendall trends voor koper. Het verschil met de trend volgens de LOWESS is goed zichtbaar: de trends in het jonge water zijn voor alle drie gebiedstypen zo goed als constant en niet significant. Dit stemt overeen met het gedrag van koper in de ondergrond; toegevoegd koper zal snel sorberen en accumuleren in de ondiepe ondergrond, waarbij een evenwicht tussen gesorbeerd en opgelost koper ontstaat. Dit proces is zo dominant dat een eventuele trend in de belasting met koper volledig wordt overschaduwd; de concentraties koper in het water zijn diensgevolge heel constant.

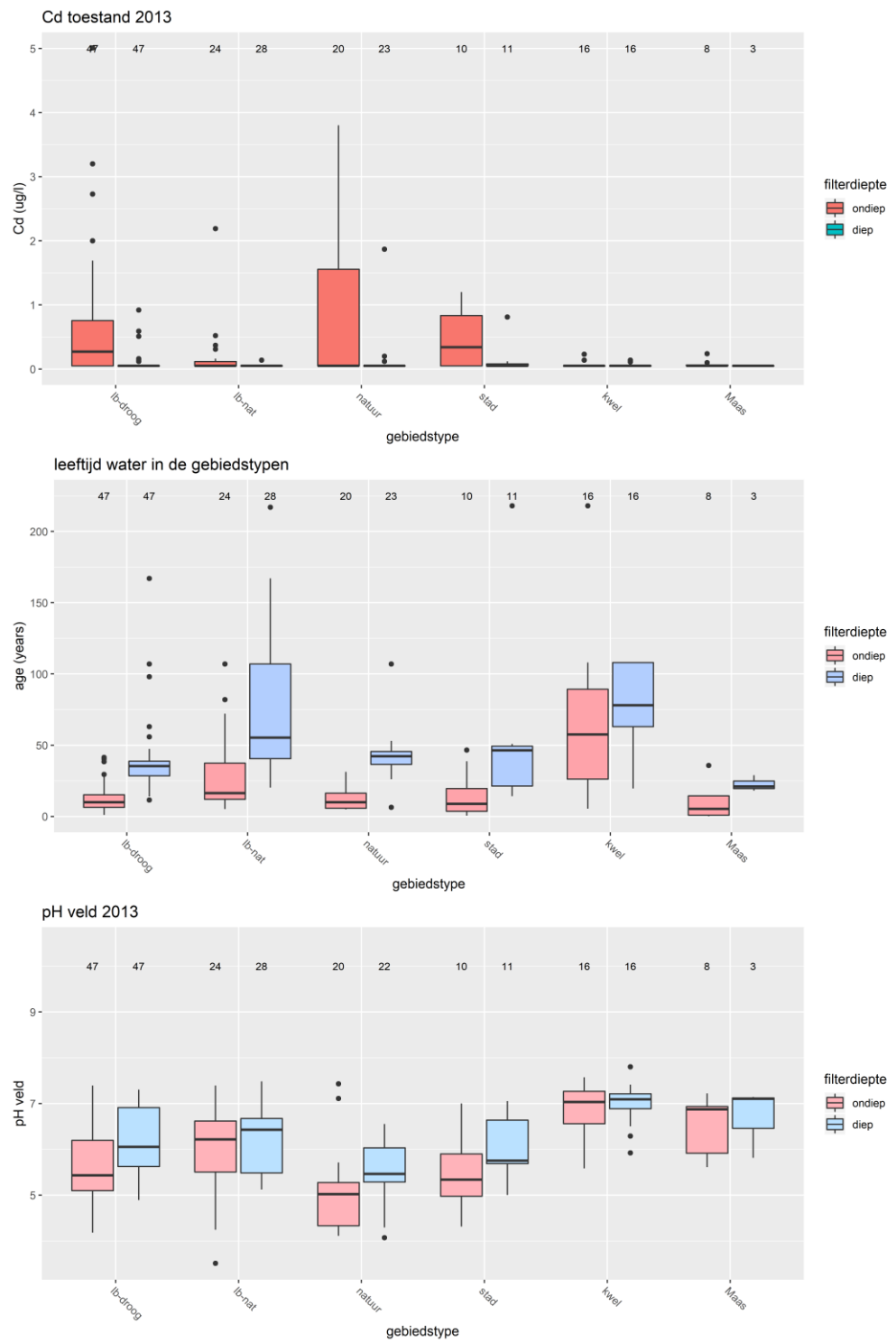
5.10 Cadmium

5.10.1 *De stof*

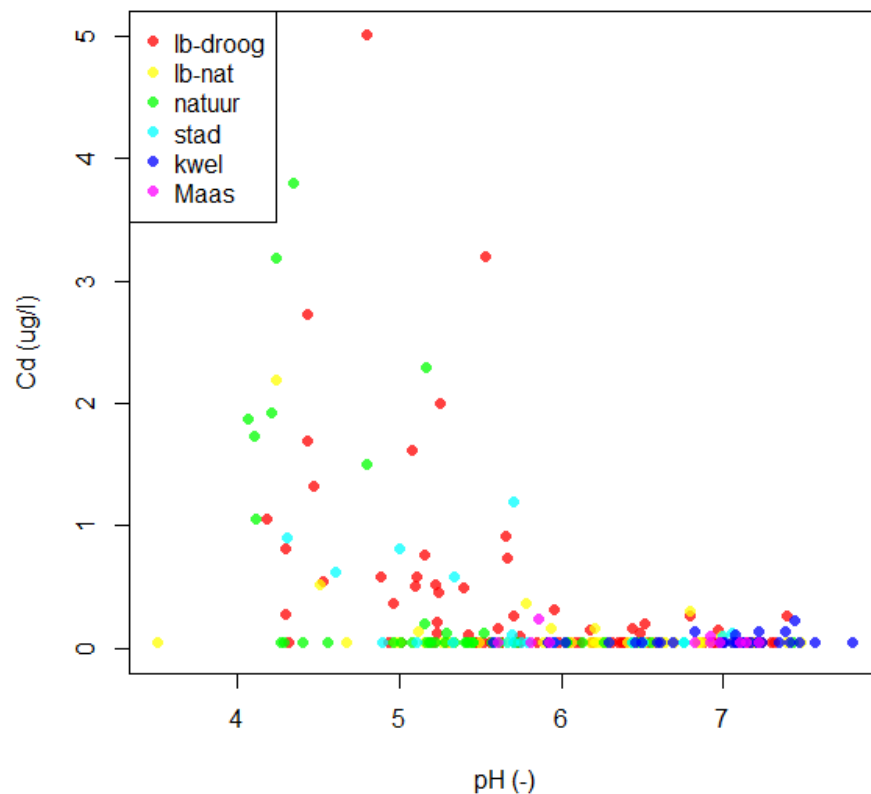
Cadmium in landbouw- en natuurgebieden is vooral afkomstig uit atmosferische depositie en deels uit bemesting. In de atmosferische depositie van cadmium zit een regionaal patroon. In de Kempen is de atmosferische depositie van cadmium tot de jaren 70 vele malen groter geweest dan in de rest van het Zand-Maas gebied. Dit werd veroorzaakt door de uitstoot van roetdeeltjes uit de zinksmelterijen in de grensstreek met België (Budel, Neerpelt, Lommel) (Van der Grift et al., 2004). In de jaren 70 is overgestapt op een andere productietechniek, waardoor de uitstoot is gestopt. Voor de periode 1880-1970 is in de direct nabijheid van de smelter een gemiddelde atmosferische depositie van ca 100 gr/ha/jr. berekend (Van der Grift et al., 2004). Cadmium is ook een bekende verontreiniging in het stedelijk gebied en wordt in oppervlaktewater normaliter aangetroffen (<https://www.clo.nl/indicatoren>). Cadmium absorbeert sterk aan organisch materiaal, ijzeroxiden en kleideeltjes en is net als de andere metaalkationen vooral mobiel bij een lage pH. Ten opzichte van koper sorbeert cadmium echter minder sterk en heeft het een minder sterk patroon van pH-afhankelijke sorptie.

5.10.2 *Toestand*

Figuur 5.29 toont de boxplots van de cadmiumconcentraties in 2013 (boven), leeftijd (midden) en pH (onder) per gebiedstype. Alleen in het ondiepe grondwater van landbouw-droog, natuur en stad worden nog vrij veel hoge waarden cadmium aangetroffen. In eerdere rapportages (Van der Grift et al., 2004) werd geconstateerd dat in de infiltratiegebieden blijkbaar doorslag van cadmium tot in het ondiepe grondwater plaats vindt. Dit wordt veroorzaakt door de relatief lage pH en ook de relatief lage leeftijd van het ondiepe grondwater. Dit laatste is zichtbaar in de boxplots van de leeftijd (onder). In landbouw-nat waar het grondwater ouder is, wordt op enkele uitschieters na geen cadmium meer aangetroffen. Deze uitschieters komen voor in zuur grondwater (zie Figuur 5.30). Hetzelfde geldt ook voor de stedelijke gebieden, verhoogde cadmiumconcentraties worden alleen gemeten in water met een lage pH.



Figuur 5.29 Toestand boxplots van cadmium (boven), leeftijd (midden) en pH (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

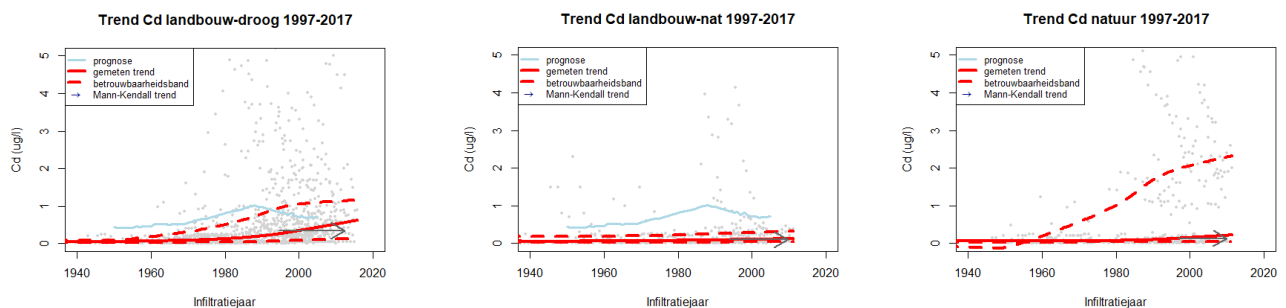


Figuur 5.30 Scatterplot van cadmium tegen de zuurgraad van de monsters uit het jaar 2013. De gebiedstypen zijn met kleuren aangegeven.

5.10.3 Trend

5.10.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

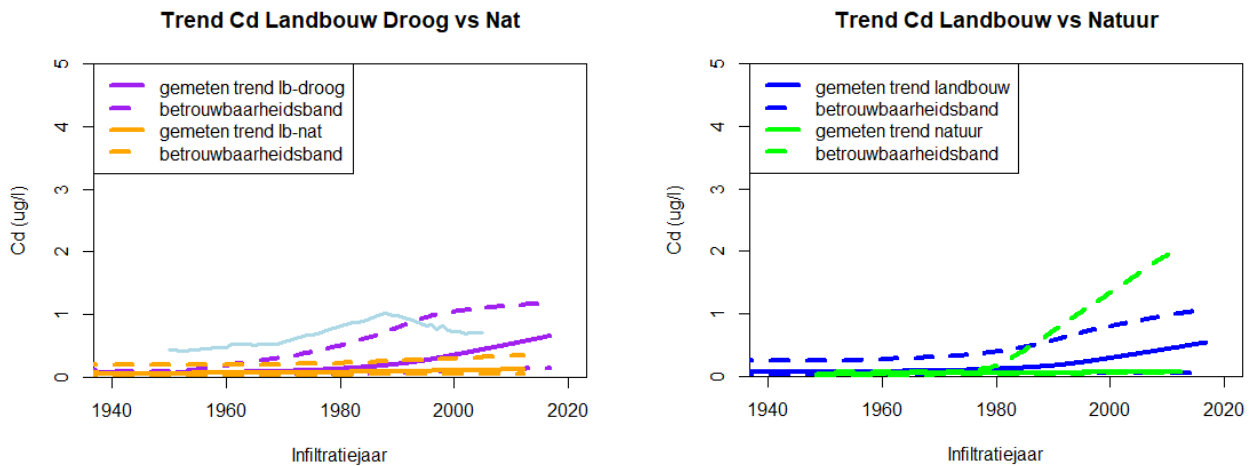
De infiltratiejaar-trends voor cadmium voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur zijn afgebeeld in Figuur 5.31. In deze figuren toont de trend van landbouw-droog een lichte stijging, waar de trend van landbouw-nat gelijk blijft. Ook bij natuur lijkt de trend heel licht te stijgen. Feitelijk tonen de plots de accumulatie van cadmium in de ondiepe ondergrond, waarbij een evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost cadmium ontstaat. De hoge cadmiumconcentraties die in de natuurgebieden worden gemeten zijn veroorzaakt door atmosferische depositie, onder andere historische uitstoot vanuit de zinksmelterijen. In de hiervoor



Figuur 5.31 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor cadmium voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater.

besproken boxplots van de toestand (Figuur 5.29) zijn deze hoge waarden ook duidelijk zichtbaar in het ondiepe relatief jonge grondwater.

Ook in Figuur 5.32 wordt het verschil in cadmiumconcentraties tussen de landbouwgebieden onderling (links) en de landbouw- en natuurgebieden (rechts) goed duidelijk. Over het algemeen kan gesteld worden dat cadmiumconcentraties in landbouwgebieden hoger zijn dan in de natuurgebieden.



Figuur 5.32 Vergelijking van de trends voor cadmium in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

5.10.3.2 Trends in het meest recente water

Ook voor cadmium zijn de gemeten trends voor de drie gebiedstypen niet significant (pijlen in Figuur 5.31). De concentraties zijn zo goed als constant, en niet stijgend voor het jonge water zoals de LOWESS suggereert. Dit stemt overeen met het gedrag van cadmium in de ondergrond; toegevoegd cadmium zal snel adsorberen en accumuleren in de ondiepe ondergrond, waarbij een evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost cadmium ontstaat. Dit proces is zo dominant dat een eventuele trend in de belasting met cadmium volledig wordt overschaduwd; de concentraties cadmium in het water zijn dientengevolge heel constant.

5.11 Zink

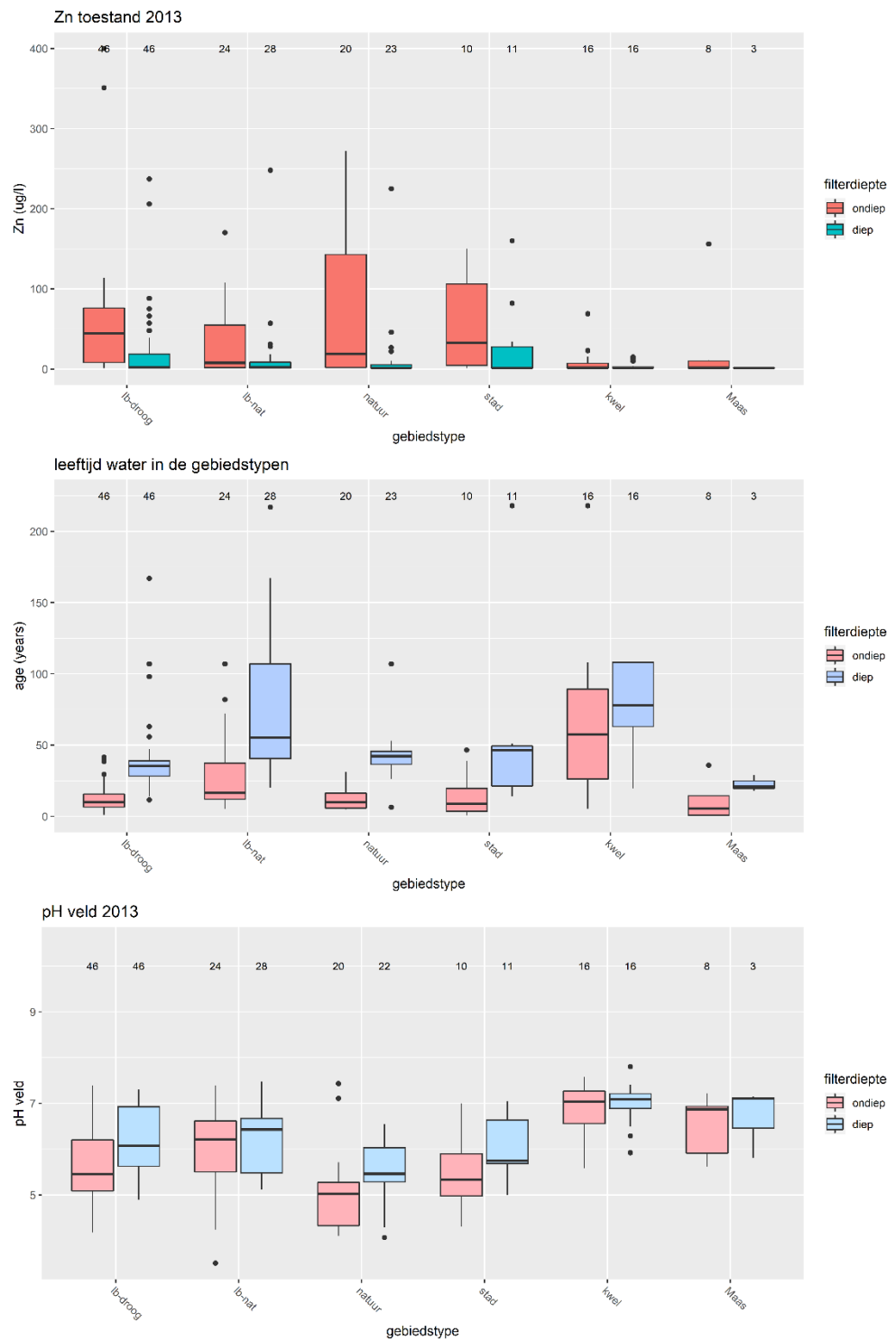
5.11.1 *De stof*

De concentratie van zink in grondwater wordt net zoals de andere zware metalen vooral bepaald door atmosferische depositie en bemesting. In stedelijke gebieden wordt het ook bepaald door afspoeling van bouwmaterialen (zinken daken en dakgoten, vangrails etc.) en slijtage van autobanden (Verschoor & Brand, 2008). Net zoals bij cadmium heeft de atmosferische neerslag een sterk regionaal patroon: met name in de Kempen is de depositie van zink in het verleden vele malen groter geweest dan in de rest van het Zand-Maas gebied door uitstoot van de zinksmelterijen in de grensstreek met België. Deze uitstoot is gestopt sinds de jaren 70 door veranderende productietechnieken. De atmosferische depositie in de directe nabijheid van de smelter was hiervoor hoog: voor de periode 1880-1970 is een gemiddelde berekend van 10.000 gr/ha/jr. (Van der Grift et al., 2004). Het gedrag in de ondergrond is ook vergelijkbaar met de andere zware metalen: zink absorbeert aan organisch materiaal, kleideeltjes en ijzeroxides en is vooral mobiel bij een lage pH.

5.11.2 *Toestand*

Figuur 5.33 toont de toestand voor zink voor de verschillende gebiedstypen. In deze figuur (en voor de rest van de figuren van zink) zijn put 1847 en 252_1 buiten beschouwing gelaten: op deze locaties zijn de zinkconcentraties vele malen hoger dan bij de rest van de putten. Deze putten liggen dicht bij de zinkfabriek in Budel, waarschijnlijk worden de hoge zinkconcentraties hier bepaald door uitspoeling vanuit zinkassenwegen.

Uit Figuur 5.33 blijkt dat zink met name in hoge concentraties aanwezig is in ondiep grondwater in landbouw-droog, landbouw-nat, natuur en stad. Dit wordt veroorzaakt door de lage pH in deze gebieden, zink adsorbeert hierdoor minder sterk aan bodemdeeltjes. Naast put 1847 en 252_1 zijn er enkele locaties met hoge zinkconcentraties die buiten het bereik van Figuur 5.33 vallen: 1843_2 met 1080 µg/l, 2204_1 met 820 µg/l en 1844_4 met 764 µg/l. Deze putten liggen, met uitzondering van 2204, in de Kempen en de hoge zinkconcentraties zijn waarschijnlijk afkomstig van atmosferische depositie uit de zinkfabrieken in Budel, Overpelt en Balen. Bij 2204 is de herkomst van de verhoogde zinkconcentratie waarschijnlijk niet gelinkt aan de zinkfabrieken, deze put ligt in een bos in de buurt van Venray.

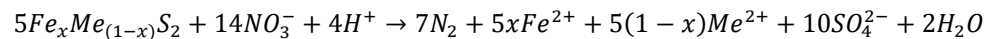


Figuur 5.33 Toestand boxplots van zink (boven), leeftijd (midden) en pH (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

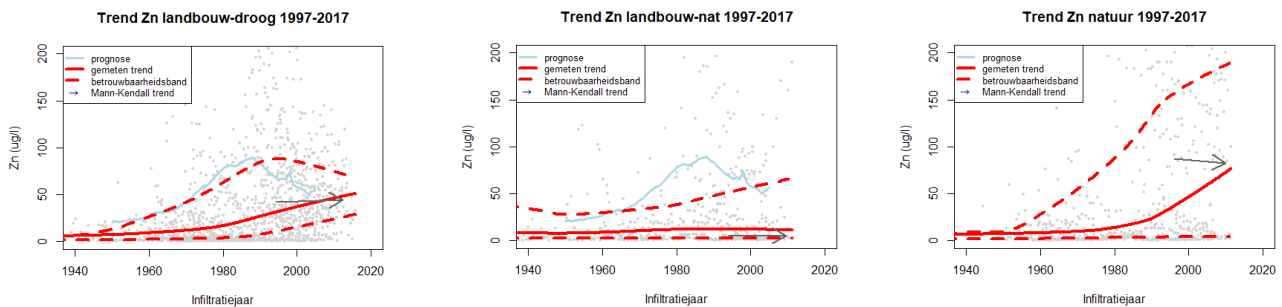
5.11.3 Trend

5.11.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

De infiltratiejaarplots voor zink zijn afgebeeld in Figuur 5.34. Voor landbouw-droog en natuur lijkt de zinkconcentratie gedurende meer recente jaren te stijgen. Dit is echter geen teken van een stijgende input van zink, maar van een reactieve trend (vergelijkbaar met de andere zware metalen). Wanneer zink in de bodem terecht komt wordt het geadsorbeerd aan organisch materiaal en ijzeroxides waardoor het accumuleert en zich maar langzaam in de diepte verplaatst en de concentraties in oud water over het algemeen lager zijn dan in jong water. Bij landbouw-droog valt echter op dat de bovenste betrouwbaarheidsband een piek laat zien rond eind jaren 80/begin jaren 90. Naast de uitspoeling door mest en atmosferische depositie kunnen zink en nikkel ook gemobiliseerd worden bij de oxidatie van pyriet als dit deze elementen bevat. Hiervoor geldt de volgende reactievergelijking, waarbij Me het betreffende sporenelement voorstelt (Broers & Buijs, 1997):

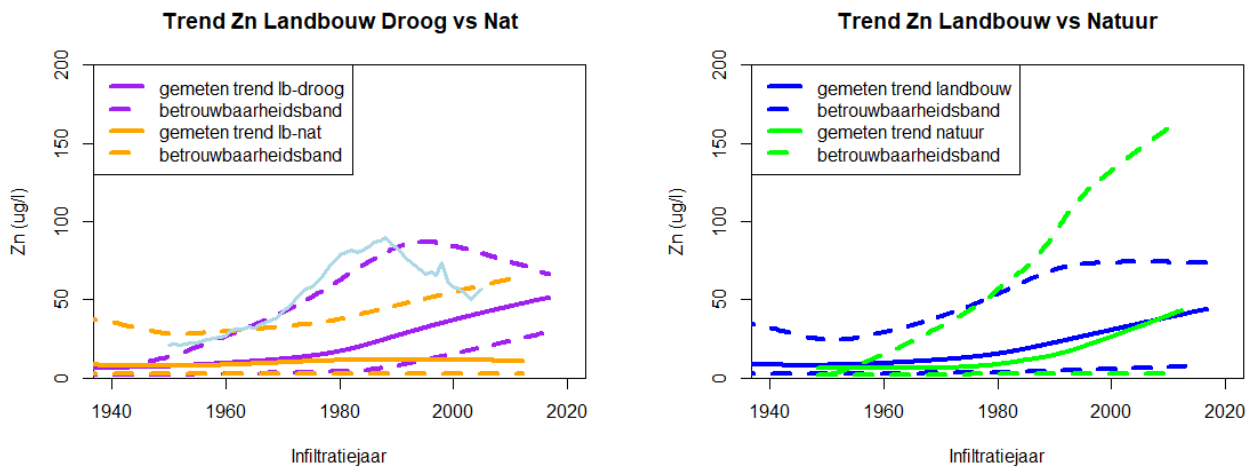


Door verhoogde nitraatconcentraties kunnen zink en nikkel dus dieper in de bodem vrijkomen als pyriet wordt geoxideerd. Daardoor is het mogelijk dat de piek in nitraat rond 1985 ook zichtbaar wordt voor zink en nikkel.



Figuur 5.34 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor zink voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater. De prognose (blauwe lijn) is gedeeld door 5, gelijk aan Broers et al. (2009).

In de vergelijking tussen landbouw-droog en landbouw-nat (Figuur 5.35, links) is een duidelijk verschil voor het jonge grondwater te zien. Voor landbouw-nat zijn de concentraties lager dan bij landbouw-droog. Dit heeft waarschijnlijk niet zoveel te maken met een verschil in depositie van zink (zowel atmosferisch als via bemesting) aangezien de zinkconcentraties in natuur vergelijkbaar zijn met landbouw in zijn geheel (Figuur 5.35, rechts). Het verschil tussen landbouw-nat en landbouw-droog komt waarschijnlijk door het verschil in pH, over het algemeen is deze lager bij landbouw-droog (zie ook Figuur 5.33) en zal zink daar langer gemobiliseerd blijven.



Figuur 5.35 Vergelijking van de trends voor zink in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

5.11.3.2 Trends in het meest recente water

In Figuur 5.34 zijn de Mann Kendall trends voor het meest recente water weergegeven voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Over het algemeen is hier hetzelfde te zien als bij de andere reactieve stoffen: de trend is vrijwel constant en niet significant in tegenstelling tot het stijgende patroon van de LOWESS. Bij landbouw-droog is wel een lichte stijging te zien, alhoewel dit zeer gering is. Dit stemt overeen met het gedrag van zink in de ondergrond; toegevoegd zink zal snel sorberen en accumuleren in de ondiepe ondergrond, waarbij een evenwicht tussen gesorbeerd en opgelost zink ontstaat. Dit proces is zo dominant dat een eventuele trend in de belasting met zink volledig wordt overschaduwd; de concentraties zink in het water zijn dientengevolge heel constant.

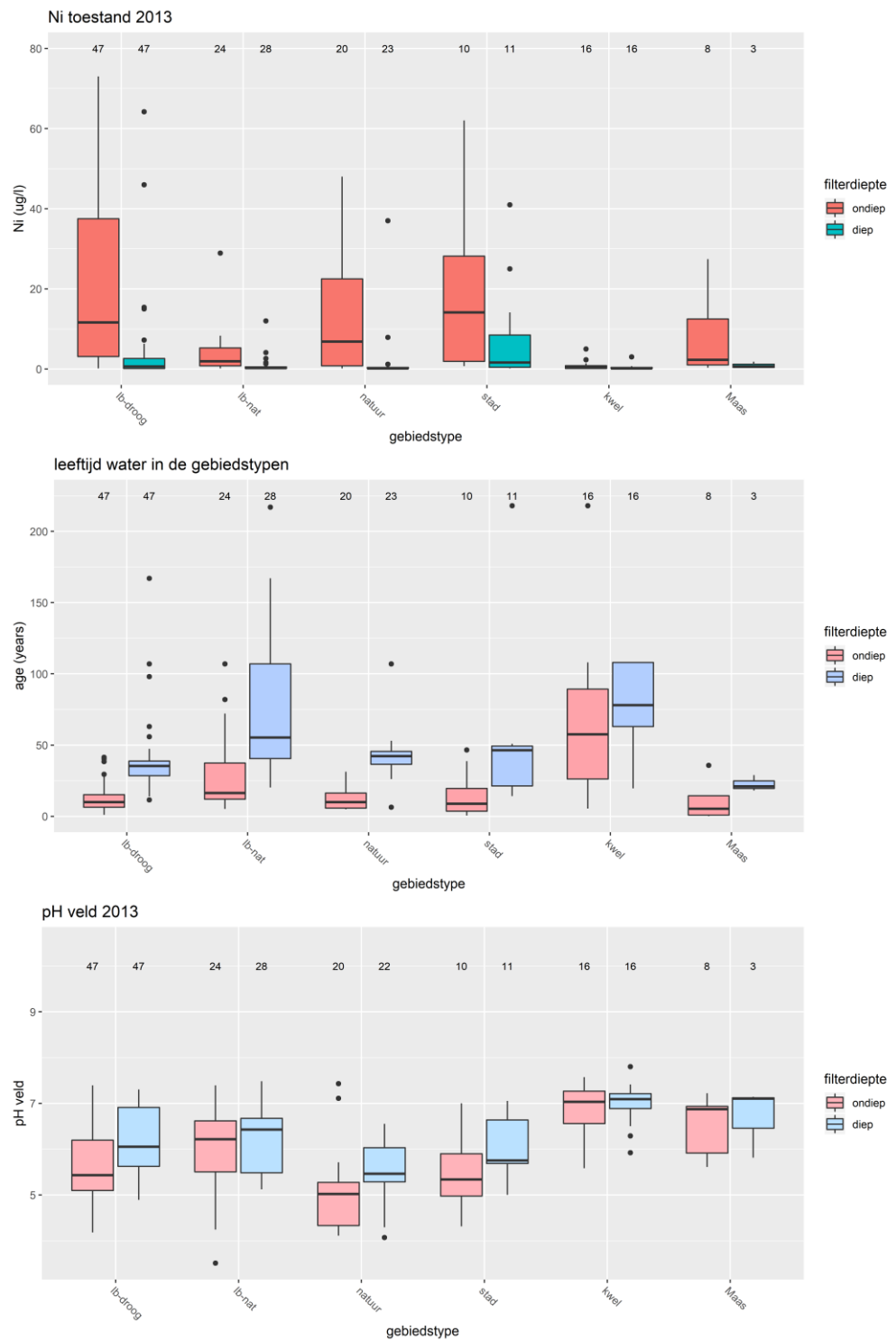
5.12 Nikkel

5.12.1 *De stof*

Het voorkomen van nikkel in grondwater is voor een belangrijk deel afkomstig van atmosferische depositie en in mindere mate van bemesting. In tegenstelling tot cadmium en zink volgt de depositie van nikkel geen regionaal patroon. Daarnaast is pyrietoxidatie ook een bron van nikkel, bij de oxidatie van ijzersulfiden komen sporenmetalen, waaronder nikkel vrij (zie ook paragraaf 5.11.3.1). Nikkel wordt in de bodem geadsorbeerd aan organisch materiaal, klei en ijzeroxides. De sterkte is afhankelijk van de pH (van der Grift et al., 2004) maar de sorptie-gradiënt is minder sterk dan voor bijvoorbeeld koper en cadmium, waardoor nikkel wat mobieler is bij een hogere pH dan koper.

5.12.2 *Toestand*

In Figuur 5.36 toestandboxplots per gebiedstype weergegeven voor nikkel. Duidelijk is dat verhoogde nikkelconcentraties vooral voorkomen in de ondiepe filters in landbouw-droog, natuur, in stedelijke gebieden en in de putten waar infiltrerend Maaswater is waargenomen. Voor deze laatste categorie lijken de gemeten waarden redelijk overeen te komen met de concentraties die in de Maas gemeten worden: in 2017 was de maximaal gemeten hoeveelheid nikkel bij Eijsden 14,1 µg/l (met een gemiddelde concentratie van 2,69 µg/l uit 52 metingen). In het diepe grondwater zijn de nikkelconcentraties over het algemeen veel lager, met uitzondering van enkele uitschieters bij de gebiedstypen landbouw-droog, natuur en stad. Die uitzonderingen zijn waarschijnlijk gerelateerd aan de oxidatie van pyriet in de wat diepere ondergrond. Het algemene patroon van nikkel wordt echter bepaald door de zuurgraad van het water; hogere nikkel in zuur water en sorptie bij hogere pH.

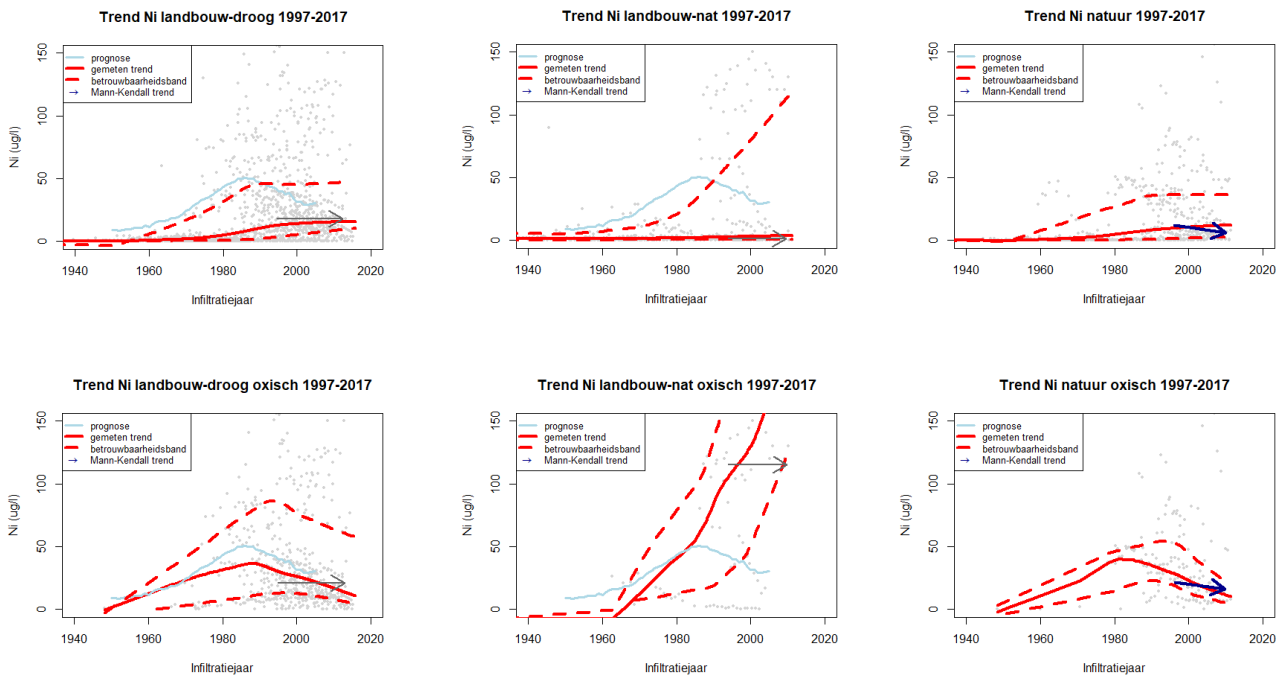


Figuur 5.36 Toestand boxplots van nikkel (boven), leeftijd (midden) en pH (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

5.12.3 Trend

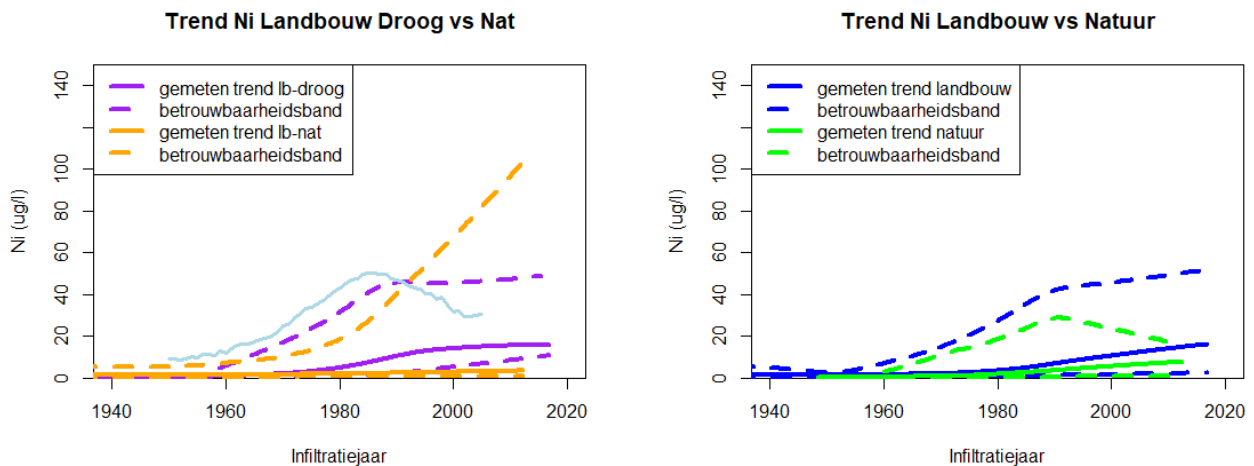
5.12.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

In Figuur 5.37 zijn de infiltratiejaartrends voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur weergegeven. Voor landbouw-droog en natuur is te zien dat jonger water gemiddeld meer nikkel bevat dan ouder water. Dit is waarschijnlijk niet het effect van een stijgende belasting maar van een reactieve trend. Dit beeld wordt bevestigd door de oxische monsters, deze volgen voor landbouw-droog vrijwel één op één de prognose op basis van mestbelasting en atmosferische depositie. Dit geldt ook voor de oxische monsters van het gebiedstype natuur, wat mede aantoont dat nikkel zowel bepaald wordt door atmosferische depositie als door mestbelasting. In de oxische monsters is de trendomkering in het gebiedstype landbouw-droog zeer duidelijk, wat er op wijst dat een deel van het nikkel met de mest wordt aangevoerd. De grote stijging in de oxische monsters van landbouw-nat dient vindt hoogstwaarschijnlijk niet werkelijk plaats, in dit gebiedstype gaat het maar om 6 meetpunten met oxisch water.



Figuur 5.37 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor nikkel voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Bovenste rij: alle monsters, onderste rij: alleen oxische monsters. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven voor het meest recente grondwater.

In Figuur 5.38 zijn de verschillen voor nikkel tussen de landbouwgebieden onderling (links) en tussen landbouw en natuur (rechts) weergegeven. Hieruit wordt duidelijk dat de concentraties in landbouw-droog hoger zijn dan in landbouw-nat (zie ook Figuur 5.36). De verschillen tussen alle landbouwputten samen en alle natuurputten samen is minder groot, wat aantoont dat nikkel voor een groot deel afkomstig is van atmosferische depositie en in mindere maten van bemesting.



Figuur 5.38 Vergelijking van de trends voor nikkel in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en natuur (rechts).

5.12.3.2 Trends in het meest recente water

Figuur 5.37 laat de trends zien voor de individuele meetpunten voor de drie gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Wederom zijn hier voor landbouw-droog en landbouw-nat de trends in tegenstelling tot de LOWESS constant en niet significant voor het meest recente water. Dat er in het jonge water van deze gebiedstypen geen trend aanwezig is voor nikkel hangt samen met het accumulatie en sortiegedrag van nikkel. Het ontbreken van die trends in het jonge water duidt er ook op dat de piek in 1985 niet zozeer is ontstaan doordat nikkel vanuit de ondiepe bodem naar de diepere bodem is getransporteerd, maar eerder dat de nikkel in het oudere water, terplekke in de diepte is gevormd bij de oxidatie van pyriet bij de omzetting van nitraat dat van bovenaf is toegestroomd. Voor natuur is wel een significante dalende trend te zien. Dit komt waarschijnlijk door een dalende atmosferische depositie.

5.13 Arseen

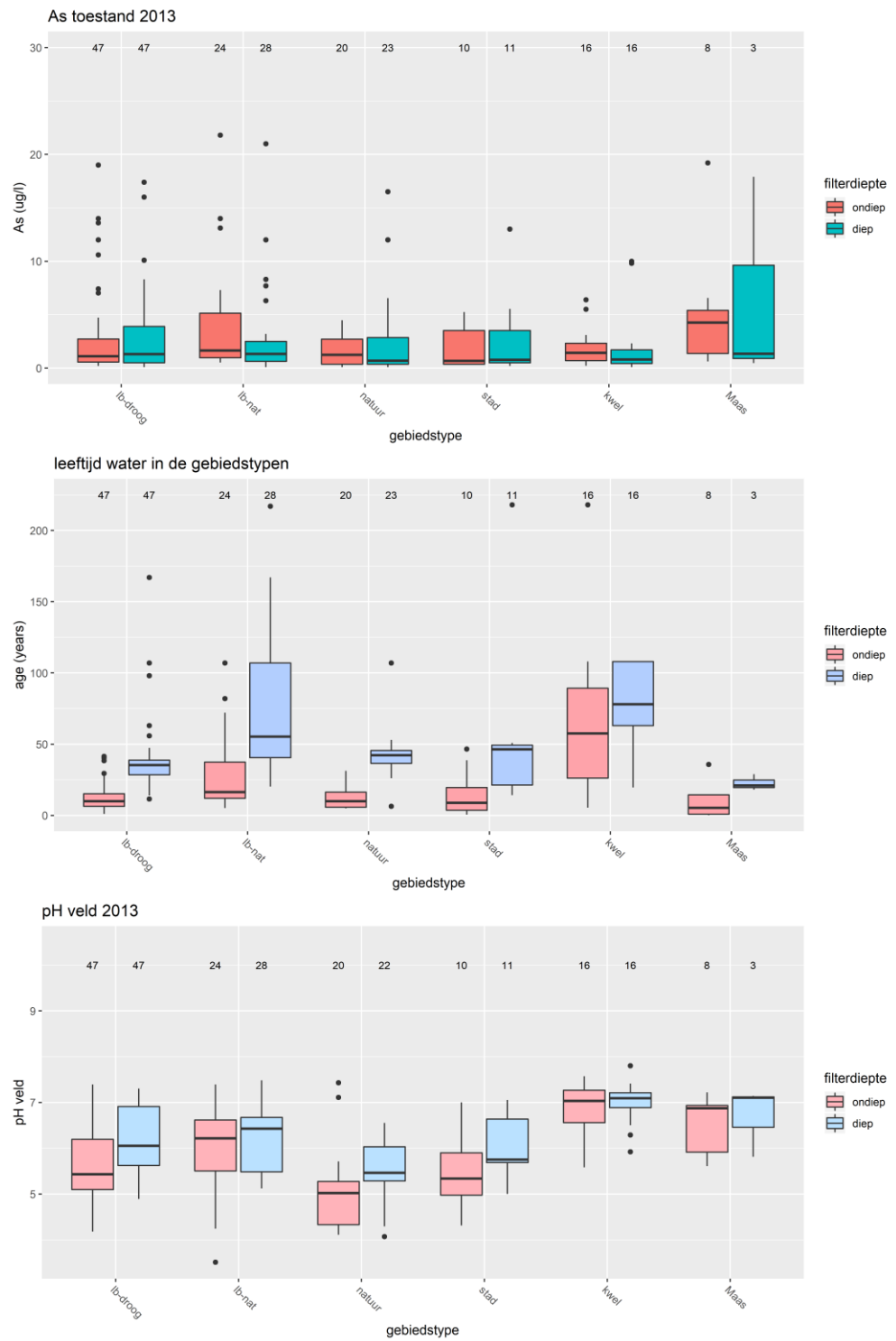
5.13.1 De stof

Arseen hoort tot de metalloïden, een groep elementen die qua eigenschappen tussen de metalen en niet-metalen zit. Qua eigenschappen en gedrag in de ondergrond is arseen anders dan de eerder besproken zware metalen. In grondwater is arseen vooral afkomstig door oxidatie van pyriet en reductie van ijzeroxides, en niet zozeer uit atmosferische depositie of uit mest zelf. Verhoogde nitraatconcentraties door bemesting kunnen wél leiden tot pyrietoxidatie waarbij arseen vrij komt. Arseen komt in 2 redox toestanden voor. Onder gereduceerde omstandigheden komt arseen voor als het oxy-anion arseniet ($\text{As}[\text{III}]\text{O}_3^{3-}$). Dit soort stoffen adsorberen sterker aan het sediment bij een lage pH (Broers & Buijs, 1997), in tegenstelling tot koper, cadmium, zink en nikkel die juist mobiel zijn bij een lage pH. De oxische vorm arsenaat is relatief mobieler onder zuurdere omstandigheden dan arseniet.

5.13.2 Toestand

De toestandboxplots uit Figuur 5.39 laten voor arseen een totaal ander beeld zien dan bij de andere metalen. Zoals eerder benoemd adsorbeert arseen sterker bij lage pH, tegenovergesteld aan de andere zware metalen. Dit blijkt ook uit Figuur 5.39; arseen is met name hoog in het gebiedstype Maas dat relatief neutraal water heeft. Vermoedelijk komt arseen daar in de driewaardige vorm voor. De hoogste arseenconcentraties komen allen voor in anoxisch water, wat de herkomst van arseen uit pyrietoxidatie of reductie van ijzeroxiden ondersteunt. In de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en de natuur zijn uitschieters aanwezig met arseenconcentraties groter dan 10 µg/l. Deze uitschieters wijten wij aan het proces van pyrietoxidatie met nitraatreductie waar nitraat uitspoelt en waar ook sulfaatproductie is aangetoond (zie paragraaf 5.5 en Zhang et al. 2009).

Opvallend is echter dat er ook in het jonge ondiepe water in deze gebiedstypen arseen voorkomt tot concentraties tot circa 5 µg/l. Dit arseen komt juist voor in zuur water van de laatste 10-15 jaar. Vermoedelijk is dit arseen wel het gevolg van de belasting met (dierlijke) mest en blijft arseen als arsenaat in oplossing onder de zure omstandigheden. Arseen heeft dus complexe patronen in ondergrond in Noord-Brabant en Limburg, waar relatief hoge concentraties in heel verschillende situaties kunnen voorkomen.

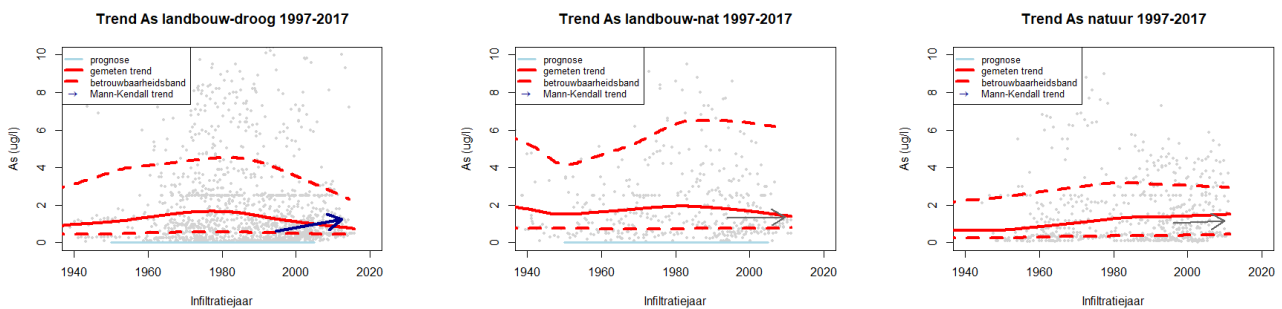


Figuur 5.39 Toestand boxplots van arseen (boven), leeftijd (midden) en pH (onder) voor de verschillende gebiedstypen.

5.13.3 Trend

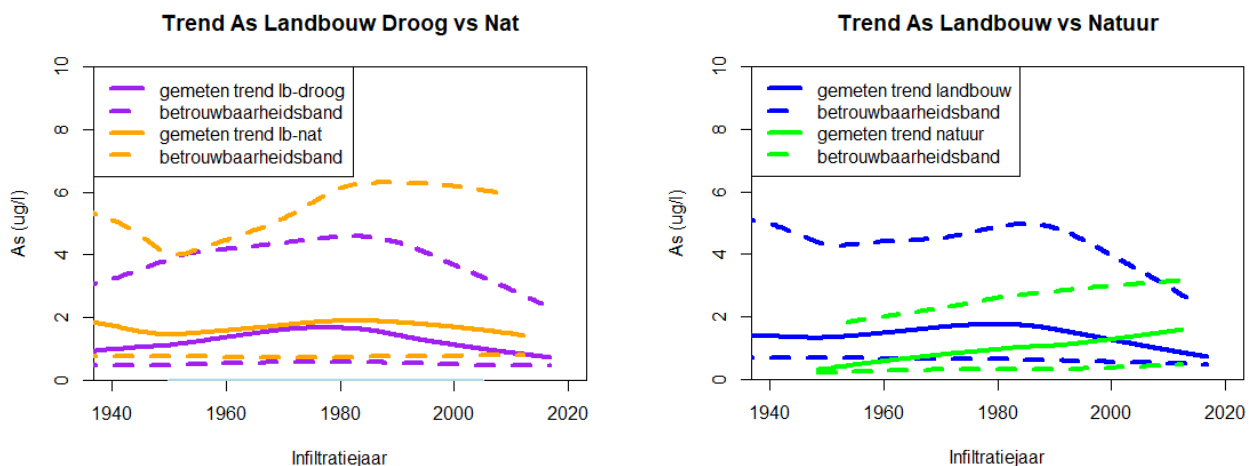
5.13.3.1 Verloop van de concentratie in de tijd

In Figuur 5.40 zijn de infiltratiejaarplots voor arseen opgenomen. Voor landbouw-droog is eenzelfde patroon zichtbaar als bij oxidatievermogen, de concentraties vertonen een (kleine) piek rond de jaren 80 en nemen sindsdien weer af. Hetzelfde gebeurt in mindere mate ook voor landbouw-nat. Deze patronen zijn vooral geochemisch; arseen spoelt niet in grote concentraties uit maar komt vooral vrij in de bodem bij processen als pyrietoxidatie. Voor natuurgebieden lijken de arseenconcentraties in recent water iets toe te nemen, maar mogelijk is dit patroon te verklaren door sorptie van As(V), net als voor de andere reactieve stoffen.



Figuur 5.40 Trendplots via de infiltratiejaarmethode voor arseen voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur. Met de pijlen zijn de mediane Mann-Kendall trends weergegeven.

Er zijn geen grote verschillen waar te nemen tussen de twee landbouwgebiedstypen (zie Figuur 5.41, links). Ook zijn de arseenconcentraties tussen landbouw en natuur niet sterk verschillend. Dit is niet opvallend, aangezien arseen niet afkomstig is van landbouw of atmosferische depositie maar vrijkomt in de bodem bij pyrietoxidatie of reductie van ijzeroxides.



Figuur 5.41 Vergelijking van de trends voor arseen in landbouw-droog en landbouw-nat (links) en tussen alle landbouwputten samen en de natuurputten samen (rechts).

5.13.3.2 *Trends in het meest recente water*

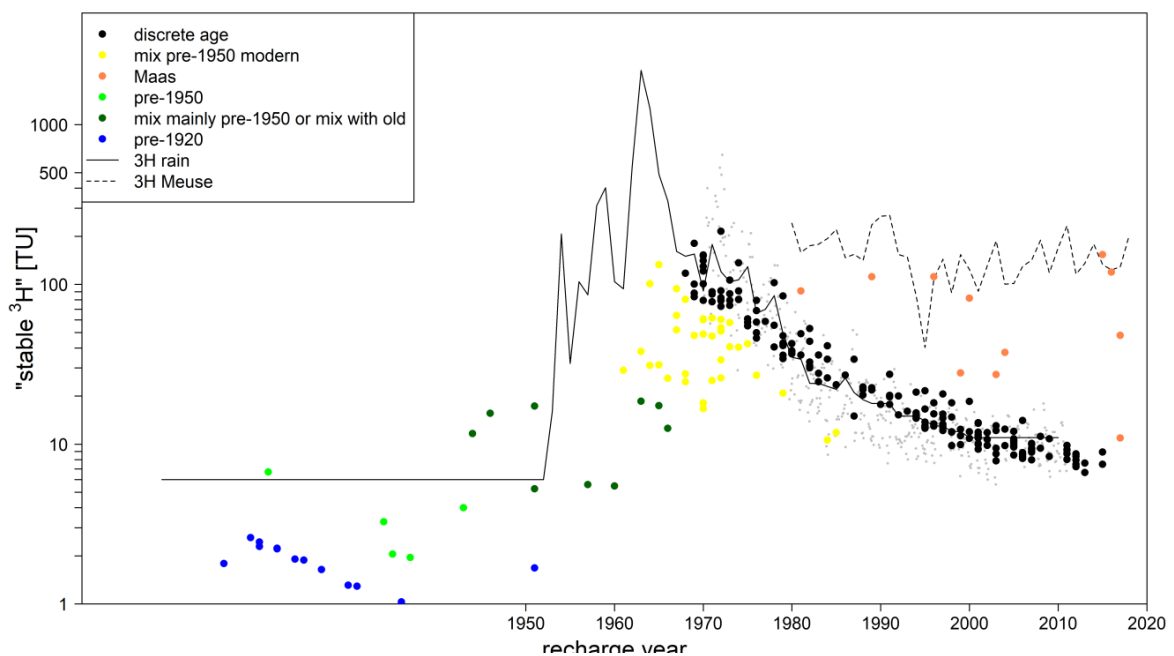
De Mann-Kendall trend laat in het gebiedstype landbouw-droog een significante toename van 0.5 µg/l per 10 jaar voor het meest recente water zien. De trend voor landbouw-nat en natuur zijn ook licht stijgend, maar niet significant. De significante trend is enigszins verbazingwekkend omdat we niet verwachtten dat arseen als gevolg van mestbelasting zou zijn toegenomen. Mogelijk is er sprake van desorptie van arseen nu de mestgolf achter ons ligt en de concentraties meststoffen afnemen.

6 Conclusies & Samenvatting

6.1 Conclusies over de leeftijdsbepaling

Dit onderzoek doet verslag van de datering van het grondwater in het KRW-grondwaterlichaam Zand-Maas. Met het gereedkomen van deze studie zijn in totaal 288 filters uit dit KRW-meetnet gedateerd. Voor die analyse is een check uitgevoerd op herkomst en consistentie. De resultaten van de datering zijn voor alle onderzochte meetfilters opgenomen in Bijlage B. De verkregen gegevens over tritium en de edelgassen zijn geïnterpreteerd in de vorm van een leeftijdsbepaling per bemonsterd filter.

Voor een groot deel van de filters kon een discrete leeftijd worden afgeleid die we konden valideren aan de hand van historische tritiumconcentraties in neerslag (zwarte punten in Figuur 6.1). De leeftijd die we voor deze filters hebben afgeleid kunnen we rechtstreeks gebruiken om te bepalen in welk jaar dit water in de bodem is geïnfiltrerd. Het water dat op die manier kan worden gedateerd is relatief jong en is in een infiltratiegebied gesitueerd. Een specifiek geval betreft de oranje monsters in Figuur 6.1; deze monsters zijn niet afkomstig uit regenwater maar hebben een herkomst die gerelateerd is aan Maaswater dat in de provincie wordt aangevoerd via een stelsel van kanalen. Dit Maaswater heeft hogere tritiumconcentraties en kan op die manier worden teruggevonden. Ook voor dit water kon een discrete infiltratiejaar en leeftijd worden afgeleid.



Figuur 6.1 Som van tritium en helium (weergegeven als stabiel tritium) tegen de infiltratiejaren voor alle filters in Zand-Maas.. De zwarte lijn geeft de voor neerslag gewogen gemiddelde tritiumconcentratie weer, de grijze stippen laten de gemeten concentraties in regenwater zien. In verschillende kleuren zijn de monsters weergegeven die een vormen die zondermeer verklaard kunnen worden door infiltrerend regenwater (zwarte stippen). De stippellijn geeft de gemeten tritiumconcentratie in de Maas bij Eijsden weer.

6.2 De ouderdom en herkomst van het water in de gebiedstypen

In Tabel 4.1 en Tabel 4.2 is weergegeven hoe de leeftijdsklassen zijn verdeeld over de gebiedstypen in het KRW-meetnet Zand-Maas. In vrijwel alle ondiepe filters in de gebiedstypen landbouw-droog, natuur en Maas-Invloed een discrete leeftijd kon worden afgeleid. In de andere gebiedstypen is regelmatig sprake van mengwater met daarin een oude component. De gebiedstypen landbouw-nat en stedelijk gebied hebben nog voornamelijk filters met discrete leeftijden (in de periode 1960-2010), maar ook een component mengwater. In het gebiedstype kwel domineert mengwater en heeft circa 30% van de filters jong water zonder bijmenging. In de kwelgebieden is circa 65% van het ondiepe water grotendeels afkomstig uit de periode voor 1920 en is ca. 5% heel oud.

In de diepe filters komt oud water en mengwater veel vaker voor dan in de ondiepe filters (zie Tabel 4.2). Met name in het gebiedstype kwel is het mengwater dominant aanwezig, 40% van het water is ouder dan 1950. Ook in landbouw-nat komt relatief veel water voor dat ouder is dan 1950. De rest van het water heeft een moderne component. In landbouw-droog heeft 82% van het water een moderne component, en kan voor 59% een discrete leeftijd worden afgeleid. Ook voor natuur en Maas-Invloed kan het meeste water precies worden gedateerd.

De verdeling, zoals hierboven geschetst, komt goed overeen met het beeld wat was gebruikt voor het ontwerp van het KRW-meetnet Zand-Maas (Broers, 2004, Broers & van der Grift, 2004).

6.3 Gebruik van dateringen voor de toestand

De dateringen zijn vervolgens gebruikt om de toestand en trends van de grondwaterkwaliteit in beeld te brengen en te interpreteren. Voor de toestandbepaling werpt de datering licht op de oorzaken tussen de diverse gebiedstypen en binnen die gebiedstypen.

6.3.1 *Herkomst*

Datering maakt ook de herkomst (landbouw, natuur, stedelijk, kwel, en Maas) van het grondwater inzichtelijk. Monsters met verhoogde initiële tritiumconcentraties zijn uiteindelijk terug te leiden naar de infiltratie van water dat een herkomst heeft uit de Maas. Het identificeren van dit geïnfilterde Maaswater is daarbij een duidelijke plus gebleken omdat dit water qua samenstelling duidelijk afwijkt. Het jonge Maaswater heeft bijvoorbeeld een duidelijk hogere pH dan het andere jonge water in de provincie, dat meestal matig zuur is. De stoffen die in dit water worden aangetroffen (sulfaat, koper, chloride) kunnen goed worden verklaard vanuit de bron oppervlaktewater en liggen vaak in het bereik van het water van de Maas zelf.

Het verschil in herkomst tussen natuur en landbouw wordt duidelijk bij het vergelijken van de concentraties van de verschillende onderzochte stoffen. De leeftijd van het grondwater is grotendeels vergelijkbaar, vooral tussen landbouw-droog en natuur, maar de duidelijke verschillen in concentraties geven aan dat de

herkomst wel degelijk anders is. De landbouwgebieden worden gekenmerkt door duidelijk hogere concentraties opgeloste stof en hogere concentraties van bijna alle onderzochte individuele stoffen en indicatoren.

Ook in de stedelijke gebieden zijn de concentraties opgeloste stof duidelijk verhoogd ten opzichte van de natuurgebieden. Stedelijke gebieden kregen in de interpretaties van het meetnet tot op heden weinig aandacht, mede vanwege de initiële grote onduidelijkheid over infiltratiesnelheden die het gevolg is van de complexe hydrologie in die gebieden. De dateringen zijn zeer behulpzaam om de hydrologie te begrijpen; in een deel van de stedelijke putten troffen we heel oud water aan, maar een andere, groter deel van de putten bleek sprake van infiltratie vanuit de stad. Het bleek dat in de meeste stedelijke gebieden zowel de leeftijdsverdeling als de zuurgraad van het water vergelijkbaar zijn met die onder de landbouwgebieden. In dit relatief jonge water met een matig zure pH worden metalen en antropogene stoffen zoals sulfaat aangetroffen; er zijn dus duidelijke aanduidingen voor antropogene beïnvloeding. De hoge concentraties chloride en kalium in de ondiepe filters van stad zijn bijvoorbeeld aan strooizout gerelateerd, de sulfaatconcentraties aan luchtverontreiniging met SO_x.

Het grondwater in de kwelgebieden is duidelijk ouder, en wordt vaak gekenmerkt door een mix van modern water met ouder water (ondiepe filters) of een mix met voornamelijk ouder water (diepe filters). De waterkwaliteit in dit gebied wordt dan ook voor een groot deel bepaald door reacties in de ondergrond, zoals het oplossen van kalk en de mineralisatie van organisch materiaal.

6.3.2 *Concentratieverloop met de diepte*

De leeftijd van het water bepaalt bijvoorbeeld vaak het verschil tussen de waterkwaliteit tussen de ondiepe en diepe filters in een gebiedstype. Het water in het diepe filter is gemiddeld ouder en afkomstig uit een eerdere infiltratieperiode. De mate waarmee de leeftijd van het water toeneemt met de diepte is verschillend voor de verschillende gebiedstypen.

Jong water (< 15 jaar) en een relatieve snelle infiltratie richting de diepte vinden we in de gebiedstypen Maas, landbouw-droog en natuur. Het water in het diepe filter kan daardoor nog goed worden gedateerd en is relatief jong. In de natuurgebieden is de leeftijd-diepte verhouding gemiddeld wat minder steil dan in landbouw-droog, wat waarschijnlijk te maken heeft met de relatief grote verdamping van bossen en de kleinere netto grondwateraanvulling die daar het gevolg van is. Stedelijk gebied laat ook een gestage toename zien van de leeftijd met de diepte, maar gemiddeld wordt het water wat sneller ouder met de diepte dan in landbouw-droog en natuur. In het gebiedstype landbouw-nat wordt het water met de diepte nog veel sneller oud, en ook komt er vaak mengwater voor met een oude component. Dit heeft waarschijnlijk te maken met een mindere aanvulling naar de diepere ondergrond, maar ook met het plaatselijk opwaarts stromen van grondwater in de richting van drains en sloten. Bij de putten in de kwelgebieden is, op een enkele uitzondering na, van een normaal patroon van steeds ouder water met de diepte geen sprake meer. In dit gebied is sprake van een dominantie van mengwater met een oude component.

Omdat we nu de leeftijden kennen, kunnen we voor concentraties tussen verschillende vormen van landgebruik onderling vergelijken en relateren aan de

herkomst (zie paragraaf 6.3.1). Omdat de leeftijds patronen redelijk vergelijkbaar zijn tussen landbouw-droog, natuur en stedelijk gebied gaat die analyse relatief eenvoudig. Lastiger is dat voor landbouw-nat, waar een deel van het water in situaties een gelijksoortige leeftijd-diepte relatie heeft als landbouw-droog, maar een ander deel van het diepe water vooral uit mengwater bestaat. Nu deze leeftijdsverdeling bekend is, is duidelijk geworden voor welk deel de verschillen tussen droge en natte landbouwgebieden komen door de hydrologische situatie en infiltratiesnelheid en voor welk deel geochemische processen in de ondergrond spelen. Uit die analyse volgt dat processen als denitrificatie in het gebiedstype landbouw-nat ondieper plaatsvinden, wat tot gevolg heeft dat bijvoorbeeld nitraat al ondieper uit het diepteprofiel verdwijnt en dat sulfaat in het jongere, ondiepe water relatief hoog is ten opzichte van de droge landbouwgebieden. Uit de analyse volgt dat de mestpiek ook in het gebiedstype landbouw-nat goed waarneembaar is, vooral door hogere OXIV- en sulfaatconcentraties- en totaal opgeloste stof concentraties, maar dat de piek minder diep in de ondergrond is doorgedrongen.

6.4 Gebruik van dateringen voor het vaststellen van trends en trendombuiging

Voor het beschrijven van trends voor de verschillende stoffen zijn in dit rapport feitelijk *twee meetdoelen* onderscheiden. Het eerste doel was om inzicht te bieden in het verloop van concentraties in de tijd *sinds ca. 1950 tot heden*. Daarvoor zijn zogenaamde “infiltratiejaar-plots” gemaakt waarin de ombuiging van concentraties als gevolg van de piek in mestbelasting in 1985 is gevisualiseerd. Het tweede meetdoel was het aantonen van een mogelijke trend in het *meest recente* water. Hiervoor hebben we Mann-Kendall trendtoets gebruikt voor de individuele filters, die we vervolgens hebben geaggregeerd om de trend in het jongste water (<15 jaar) vast te stellen in de gebiedstypen. Trendanalyse is uitgevoerd voor de gebiedstypen landbouw-droog, landbouw-nat en natuur, welke tevens de gebiedstypen zijn die frequenter worden bemonsterd met trendanalyse als een duidelijk meetdoel in de meetnetopzet.

In de landbouwgebieden is de omkering van trends in de concentraties voor en na 1985 te herkennen voor de som kationen, oxidatievermogen, nitraat, sulfaat, hardheid en chloride. In de natuurgebieden is diezelfde ombuiging te zien, maar op een aanzienlijk lager concentratieniveau. De dalende trends in de concentraties van oxidatievermogen en sulfaat in het water van de jongste 15 jaar in de gebiedstypen landbouw-droog en natuur konden significant worden bevestigd via een Mann-Kendall trendanalyse op de individuele meetpunten (zie Tabel 6.3). In het gebiedstype natuur kon ook een kleine dalende trend in de som kationen en nikkel significant worden vastgesteld, en voor arseen een zeer licht stijgende, maar nog onverklaarde, trend in het gebiedstype landbouw-droog.

Voor het gebiedstype landbouw-droog kon een vergelijking worden gemaakt tussen de huidige trend over de meetperiode 2005-2017 en de twee eerdere meetperiodes 1992-2004 en 1997-2012. Ten opzichte van die perioden is de neerwaartse trend duidelijk minder sterk geworden voor oxidatievermogen, som kationen en nitraat. Dit duidt erop dat de reductie in mestbelasting minder snel voortzet gedurende de laatste 15 jaar. Dit is logisch omdat met name in de periode na 1985 een zeer snelle daling optrad dankzij de verscherping van de gebruiksnormen en de intrede van het MINAS-stelsel, terwijl de huidige stappen in de nitraatactieprogramma's

duidelijk kleiner zijn. In een aantal meetfilters werden in de laatste periode ook weer stijgingen genoteerd, waar dat in de eerdere periodes niet het geval was. Daardoor is de trend in nitraat over de recente 15 jaar niet meer significant.

Voor het stedelijk gebied is niet systematisch een trendanalyse uitgevoerd, maar kon wel een significante afnemende sulfaatconcentratie worden vastgesteld via de infiltratiejaarmethode. Die trend is, net als in de natuurgebieden, gerelateerd aan de afnemende depositie van SO_x uit luchtverontreiniging, een belasting die vanzelfsprekend in het verleden hoger is geweest in steden dan in de natuurterreinen.

Tabel 6.1 Significante trends over de periode 2005-2017 in het jongste water (<15 jaar oud) bepaald per stof en per gebiedstype met de Mann-Kendall trend toets gerelateerd aan de leeftijd van het grondwater.

Parameter	Landbouw- droog	Landbouw- nat	Natuur
Som kationen			↓
Oxidatievermogen	↓		↓
Oxidatievermogen (oxisch)	↓		↓
Nitraat (oxisch)			
Sulfaat	↓		↓
Sulfaat (oxisch)	↓		↓
Hardheid			↓
Chloride			
Kalium			↓*
Koper			
Cadmium			
Zink			
Nikkel			↓
Nikkel (oxisch)			↓
Arsen	↑		

- De trend voor Kalium is significant maar verwaarloosbaar qua grootte

6.5 Wat is de meerwaarde van dateren?

De leeftijdsbepaling, zoals die in dit rapport is beschreven, is op een aantal manieren behulpzaam bij het interpreteren van de grondwaterkwaliteit. In grote lijnen gaat het om de volgende aspecten:

- 1 *Herkomst*: datering helpt om de herkomst van het water vast te stellen. We kunnen via de ³H en ³He metingen aantonen of water is geïnfiltreerd in de laatste 50 jaar uit regenwater of uit oppervlaktewater en kunnen oud water met een heel andere herkomst dan het huidige landgebruik onderscheiden. Het kunnen onderscheiden van geïnfiltreerd Maaswater is bijvoorbeeld een duidelijk pre, maar ook het begrip van de hydrologische situatie in de stedelijke gebieden is zeer behulpzaam om de waterkwaliteit te kunnen begrijpen. In een deel van de stedelijke putten troffen we heel oud water aan, maar in het overgrote deel van de putten bleek sprake van infiltratie vanuit de stad.

- 2 Bij de *toestandsbeschrijving* helpt de datering om na te gaan of we bij de vergelijking van concentraties onder verschillend landgebruik wel naar dezelfde infiltratieperiode kijken; alleen dan is een vergelijking feitelijk zinvol;
- 3 Voor de *trendanalyse* is kennis over de leeftijd van het water essentieel omdat daarmee de gevonden trend kan worden gerelateerd aan een bepaalde infiltratieperiode. Dat kan rechtstreeks door de concentraties te plotten als functie van het infiltratiejaar, of indirect door alleen de trends te aggregeren die uit een bepaalde periode stammen (bijvoorbeeld de laatste 15 jaar zoals in dit rapport). Op die manier wordt voorkomen dat (het ontbreken van) trends in ouder water de werkelijke trends in jong water maskeren;
- 4 Dat alle filters nu gedateerd zijn is ook nuttig in het kader van *early warning* voor bijvoorbeeld opkomende stoffen; het verdient aanbeveling een screening op nieuwe stoffen uit te voeren in meetfilters waar het water minder dan 10 jaar oud is.
- 5 De huidige studie richt zich qua illustraties op conventionele analyses van het meetnet en de macrochemie en metaalconcentraties. De dateringen zijn echter ook zeer nuttig om grip te krijgen op *organische verontreinigingen* zoals gewasbeschermingsmiddelen, geneesmiddelen etc., niet alleen qua vergelijking van gebruikperiodes, maar ook bij het bepalen van de herkomst uit bijvoorbeeld infiltrerend oppervlaktewater. De datering kan op die manier een rol spelen bij de interpretatie van gegevens uit de brede screening.
- 6 Dateren kan helpen om *keuzes* te maken over de operationele kant van het meetnet, zoals keuzes over meetfrequenties, analysepakketten etc. In het algemeen is een meetnet bedoeld om informatie te verkrijgen over recente processen en belasting en kan de meetfrequentie lager zijn als we weten dat water van grote ouderdom is;
- 7 Tenslotte is datering nuttig als een *forensische tool*. Bijvoorbeeld bij het aantreffen van een gewasbeschermingsmiddel kan worden nagegaan of het gebruik van een middel wel of niet was toegestaan in de periode waaruit het watermonster afkomstig is.

7 Aanbevelingen

7.1 Inleiding

Datering heeft meer inzicht in de beoordeling van de toestand en trends opgeleverd. Een van de wensen van de provincie was om dit inzicht te gebruiken voor een verdere aanscherping en vereenvoudiging van de meetnetopzet.

In de huidige opzet van het meetnet wordt eens in de 3 jaar of eens in de 6 jaar een volledige meetronde uitgevoerd waarbij alle filters (van heel KRW-Maas) worden bemonsterd. (Voor Limburgse deel van KRW-Maas is in de recentste meetjaren bijna jaarlijks het gehele meetnet bemonsterd). Het doel van die meetrondes is het maken van een toestandsbeschrijving van de grondwaterkwaliteit, waarbij zowel informatie wordt verkregen van gebieden met een hoog risico voor grondwaterverontreiniging als voor gebieden met een laag risico voor verontreiniging. Die laatste informatie wordt daarbij vooral ter referentie gebruikt. Dit sluit aan bij de meetstrategie van de KRW Surveillance monitoring zoals die voor het Maas stroomgebied is geadviseerd (Broers et al. 2005). Voor het meetdoel van trendbepaling, wat aansluit bij de operationele monitoring voor de KRW, wordt een hogere meetfrequentie van eens per jaar aangehouden in gebieden waar de risico's voor grondwaterverontreiniging groot zijn, of waar we zicht willen krijgen op de verbetering van de grondwaterkwaliteit als reactie op maatregelen.

Grosso modo heeft de differentiatie van meetfrequenties die eerder is doorgevoerd, goed gewerkt. Uit het huidige rapport blijkt dat een goede toestandsbeschrijving kan worden gemaakt met in dit geval het jaar 2013 waarvoor een volledige meetronde beschikbaar is. Ook zijn goede tijdreeksen beschikbaar van de gebiedstypen waar het jonge water voorkomt en het lukt daarmee om goede trendanalyses uit te voeren.

Voor een verdere optimalisatie kan worden overwogen om de meetfrequentie niet langer te differentiëren op meetdiepte maar op basis van leeftijden. Inherent blijft het daarmee een risico gestuurde aanpak, omdat de risico's voor verontreiniging met oude en nieuwe stoffen vooral optreden in water dat minder dan 50 jaar oud is. Door middel van datering is nu duidelijk waar het grondwater oud is, waar de grondwaterkwaliteit stabiel is en niet direct beïnvloed wordt. Daarmee geeft datering opties voor kostenbesparing door optimalisatie van het meetnet. Deze opties worden hieronder verder uitgewerkt.

7.2 Scherp sturen op meetdoelen

Belangrijk is dat bij de optimalisatie van het meetnet scherp wordt gestuurd op de meetdoelen. Vaststellen van een trend over de laatste 15 jaar, ofwel over de recente meetjaren, vereist een andere meetnetopzet dan vaststellen van de trend over de laatste 50 jaar. In het huidige rapport bepalen we voor een trend over de laatste 15 jaar eerst de Mann-Kendall trends voor de individuele tijdreeksen per meetpunt en gebruiken daarbij de 12 meest recente bemonsteringsjaren. Daarna aggregeren we de trends in het recente grondwater per gebiedstype voor alle monsters die water bevatten dat gedurende de laatste 15 jaar is geïnfiltreerd.

Met name voor de eerste stap, Mann-Kendall trends voor individuele meetpunten, is een relatieve hoge meetfrequentie noodzakelijk. We hebben nagegaan of een verlaging van de meetfrequentie naar eens in de 2 of 3 jaar tot wezenlijk andere resultaten van de trendanalyses zou leiden, en komen tot de conclusie dat een verlaging naar eens in de 2 jaar niet tot grote wijzigingen leidt. Weliswaar daalt daarmee het aantal significante trends *per meetfilter* maar bij de aggregatie *per gebiedstype* leidt het niet tot wezenlijke verschillen. Dat is wel het geval als de meetfrequentie wordt verlaagd naar eens in de 3 jaar. Dan resteren slechts 4 meetpunten in de tijdreeksen en zorgen uitschieters in de data tot te veel ruis.

Voor het maken van de infiltratie-jaar plots om de trend over de laatste 50 jaar weer te geven spelen deze overwegingen niet. In principe zouden deze plots zelfs kunnen worden gemaakt met alleen de data uit de toestandmeetrondes.

7.3 Opties trendbepaling “laatste 15 jaar trend”

Voor de bepaling van de trend over de laatste 15 jaar zetten we een aantal keuzemogelijkheden op een rij, waarbij een keuze gemaakt kan worden voor de meetfrequentie en voor welke filters voor trends geanalyseerd kunnen worden (zie Tabel 7.1).

Allereerst stellen we voor om de trends alleen nog te bepalen in de meetfilters met een discrete leeftijd. In de gebiedstypen waar momenteel trends in worden bepaald (landbouw-droog, landbouw-nat, natuur) gaat dit om 39 (Limburgse) filters. Ons advies is om deze selectie uit te breiden met de gebiedstypen stad (9 filters) en Maas (1 filter). De reden om dit voor stad te doen is dat in dit gebiedstype een aantal stoffen duidelijke trends met infiltratiejaar laten zien (zie bijvoorbeeld figuur 5.13). Het meenemen van de filters met infiltrerend Maaswater leidt tot een beter begrip van dit type water.

Binnen deze totale groep van meetfilters met een discrete leeftijd zou nog een verdere beperking en daarmee kostenbesparing kunnen worden gemaakt naar alleen de filters met een discrete leeftijd jonger dan 25 jaar. Het aantal filters per selectie van gebiedstypen is in de laatste kolom van tabel 7.1 weergegeven.

We stellen voor om de meetfrequentie voor trends niet verder terug te brengen dan eens per 2 jaar. Een andere optie zou kunnen zijn om jaarlijks te blijven meten. Deze optie is vanzelfsprekend kostbaarder. Ook binnen deze optie kan dan weer gekozen worden voor alle filters met discrete leeftijd of alleen de filters met discrete leeftijd <25 jaar.

Tabel 7.1 Aantal Limburgse filters met discrete leeftijd binnen het KRW-meetnet Maas voor verschillende opties voor trendbepaling “laatste 15 jaar trends”

Meetfrequentie	Gebiedstype	Discrete leeftijd	Discrete leeftijd <25 jaar
1x per jaar	Lb-droog, lb-nat, natuur	39	23
	“ “ incl stad	48	30
	“ “ incl Maas	40	Nvt
	“ “ incl stad + Maas	49	Nvt
	Alle filters met discrete leeftijd	52	33
1x per 2 jaar	Lb-droog, lb-nat, natuur	39	23

Meetfrequentie	Gebiedstype	Discrete leeftijd	Discrete leeftijd <25 jaar
	“ “ incl stad	48	30
	“ “ incl Maas	40	Nvt
	“ “ incl stad + Maas	49	Nvt
	Alle filters met discrete leeftijd	52	33

7.4 Toestandbepaling in overige filters

Voor de toestandbepaling in de overige filters (alle filters met een niet-discrete leeftijd en filters met discrete leeftijd welke niet geselecteerd zijn voor trendanalyse) bevelen we aan om de meetfrequentie op 1x per 4 jaar of 1x per 3 jaar te zetten. Voordeel is dat alle putten op die manier elke 3 of 4 jaar worden bezocht, zodat eventueel onderhoud kan plaatsvinden. De ervaring leert dat een 6-jarige periode tussen opeenvolgende bezoeken tot vervelende verrassingen leidt. Bijvoorbeeld omdat putten begraven en onvindbaar zijn geraakt of schade hebben opgelopen.

Indien gekozen wordt voor trendanalyse 1x per 2 jaar, dan is een frequentie voor toestandbepaling van 1x 4 jaar praktisch, waarbij in de ene meetronde alleen de trendfilters worden gedaan en in de andere meetronde alle filters (toestand- en trendfilters).

Voor afstemming met de monitoringsfrequentie van de KRW kan het echter handig zijn om de toestandbepaling 1x per 3 jaar uit te voeren.

Belangrijk is dat in een toestandmeetronde wel alle filters in hetzelfde meetjaar worden bemonsterd en niet worden verdeeld over meerdere meetjaren, zodat alle meetdata vergelijkbaar is qua bemonstering en analyses.

8 Referenties

Broers, H.P. en Buijs, E.A. (1997). De herkomst van sporenmetalen en arseen in het waterwingebied Oostrum. Speurwerk naar de rol van reactief sediment bij de totstandkoming van de grondwatersamenstelling. TNO-rapport NITG 97-109-A, TNO, Delft.

Broers, H.P. and van der Grift, B. (2004). Regional monitoring of temporal changes in groundwater quality. *Journal of Hydrology*, 296(1-4): 192-220.

Broers, H.P. (2004). The spatial distribution of groundwater age for different geohydrological situations for groundwater quality monitoring at the regional scale. *Journal of Hydrology*, 299(1-2): 84-106.

Broers, H.P., Visser, A., Klein, J. en Verheul, M. (2009). Vaststellen van trends en trendomkering in grondwater ten behoeve van de KRW. Resultaten van de datering onder landbouwgebieden op droge zandgrond in het grondwaterlichaam Zand-Maas, rapport 2009-U-R81132, Deltares, Utrecht.

Grath, J. and Ward, R. (2008). Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment - Final Draft 2.0, 15 October 2008, Working Group C – Groundwater, Activity WGC-2, “Status Compliance & Trends”.

Griffioen, J., Vermooten, S. and Janssen, G. (2013). Geochemical and palaeohydrological controls on the composition of shallow groundwater in the Netherlands, *Appl. Geochem.* 39, 129–149.

Griffioen, J. (2001). Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. *Journal of Hydrology* 254(1-4), 244-254.

Grift, B. Van der, Rozemeijer, J., van Vliet, M.E. en Broers, H.P. (2004). De kwaliteit van het grondwater in de provincie Noord-Brabant, Rapportage over de toestand van 2003 en trends in de periode 1992 t/m 2003. TNO-rapport NITG 04-206-B, TNO, Utrecht.

Grift, B. van der, van Vliet, M.E., Rozemeijer, J. en Broers, H.P. (2005). Trendmeetronde 2004 provinciaal meetnet bodem- en grondwaterkwaliteit, TNO-rapport NITG 05-132-A, TNO, Utrecht.

Kivits, T., Broers, H.P., Beeltje, H., van Vliet, M. and Griffioen, J. (2018). Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming. *Environmental Pollution* 241, 988-998.

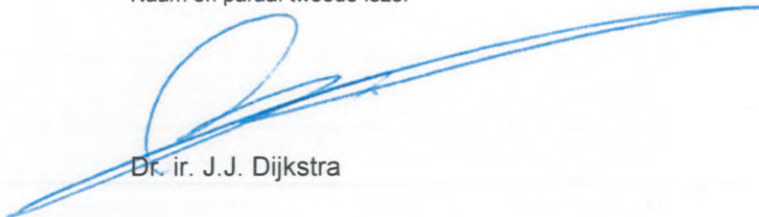
Kivits, T. Broers H.P. en M.E van Vliet (2019). Dateren Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit Noord-Brabant, Inzicht in de toestand en trends van 12 indicatoren van de grondwaterkwaliteit. TNO-rapport 2019 R11094 TNO, Utrecht.

Stuurman, R.J., van Beusekom, G. en Reckman, J. (2000). Watersystemen in beeld. Een beschrijving en kaarten van de grond- en oppervlaktewatersystemen van Noord-Brabant. TNO-rapport NITG 00-10-A, TNO, Delft.

- Sültenfuß, J., Roether, W. and Rhein, M. (2009). The Bremen mass spectrometer facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water. *Isotopes in Environment and Health Studies* 45(2), 83-95.
- Tolstikhin, I.N. and Kamenski, I.L. (1969). Determination of groundwater age by the T-3He method. *Geochemistry International* 6, 810-811.
- Verhagen F.Th., Swierstra, W., van Herpen, F.C.J., van Vliet, M.E., Krikken, A., Vermue, H. en Broers, H.P. (Deltares). (2012). KRW toetsing grondwater, 2012, Maasstroomgebied. Royal Haskoning, Den Bosch, 9X3355/R00004/900642/AH/DenB.
- Verschoor, A.J. en Brand, E. (2008). Afspoeling van bouwmetalen. Risicobeoordeling van emissies van koper, lood en zink. RIVM Rapport 711701078/2008, RIVM, Bilthoven.
- Visser, A., Broers, H.P. and Bierkens, M.F.P., (2007a). Dating degassed groundwater with 3H/3He. *Water Resources Research* 43(10).
- Visser, A., Broers, H.P., Van der Grift, B. and Bierkens, M.F.P., (2007b). Demonstrating Trend Reversal of Groundwater Quality in Relation to Time of Recharge determined by 3H/3He. *Environmental Pollution*, 148(3), 797-807.
- Visser, A., Broers, H.P., Heerdink, R. and Bierkens, M.F.P. (2009). Trends in pollutant concentrations in relation to time of recharge and reactive transport at the groundwater body scale. *Journal of Hydrology* 369, 427-439.
- Zhang Y., Slomp, C.P., Broers H.P., Passier H.F. and Van Cappellen, P. (2009). Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6716–6726.

9 Ondertekening

Naam en paraaf tweede lezer



Dr. ir. J.J. Dijkstra

Ondertekening



Dr. H.P. Broers
Auteur

Autorisatie vrijgave



Dr. M.J. van der Meulen
Research manager

A Overzicht veldparameters

Put-nummer	Filter-nummer	Diepte filter	Gebieds type	Datum bemonstering	GWS (m-mv)	pH (-)	Temp (°C)	EGV (µS/cm)	O ₂ (mg/l)	TDG ΔP mmHg
2201A	2	9	stad	21-6-2017	3.06	6.14	14.6	702	1.61	26
2201A	4	19	stad	21-6-2017	3.03	5.45	14.7	565	0.42	362
2203	1	9	natuur	5-7-2017	2.32	5.82	12.1	469	0.06	194
2203	3	24	natuur	5-7-2017	2.24	6.25	12.4	577	0.2	225
2204	1	8	natuur	26-6-2017	2.46	4.03	11.2	148.6	6.51	40
2204	3	20	natuur	26-6-2017	2.44	5.17	11.8	227	0.22	116
2205	1	8	natuur	26-6-2017	2.62	4.37	11.1	256	0.08	90
2205	3	20	natuur	26-6-2017	2.45	5.4	11.1	90.6	0.25	41
2207	1	7	lb-nat	5-7-2017	1.12	5.64	11.8	419	0.06	275
2207	3	21	lb-nat	5-7-2017	1.08	5.63	11.7	565	0.2	500
2210A	1	8	stad	6-7-2017	2.23	5.85	14.7	700	0.06	291
2210A	3	20	stad	6-7-2017	2.19	5.85	14.6	847	0.19	638
2215	1	9	stad	6-7-2017	3.35	5.04	14.6	414	0.99	128
2215	2	18	stad	6-7-2017	3.32	4.7	15.2	441	0.19	418
2217	2	16	lb-nat	12-7-2017	3.65	5.32	12.3	508	0.08	170
2217	3	24	lb-nat	12-7-2017	3.58	5.4	12	509	0.21	225
2221	1	11	lb-droog	7-7-2017	2.95	5.3	14	447	0.23	
2221	3	24	lb-droog	7-7-2017	3.09	5.67	12.7	362	0.06	>800
2224	1	9	lb-nat	13-7-2017	1.52	5.48	11.8	477	0.09	306
2224	3	24	lb-nat	13-7-2017	1.53	6.6	12	198.5	0.23	98
2226	1	7	kwel	18-7-2017	5.45	6.91	13.4	1133	0.07	104
2226	3	24	kwel	18-7-2017	5.34	7.08	12.8	331	0.23	135
2228	1	9	lb-nat	19-7-2017	0.87	5.69	12.6	500	1.13	59
2228	3	21	lb-nat	19-7-2017	0.73	6.48	13.3	147.1	0.21	128
2229	1	12	stad	11-7-2017	9.34	7.04	15	607	7.45	87
2229	3	24	stad	11-7-2017	9.36	6.89	13.9	786	1.51	57
245	1	9	kwel	21-6-2017	3.02	5.81	11.8	287	0.08	82
245	3	21	kwel	21-6-2017	3.1	6.25	11.7	387	0.23	69
247	1	9	lb-nat	23-6-2017	2.075	5.45	12.1	634	0.07	188
247	3	25	lb-nat	23-6-2017	2.08	5.22	12.7	570	0.21	648
249	1	12	natuur	22-6-2017	2.48	5.34	12	188.5	0.06	9
249	3	24	natuur	22-6-2017	2.49	5.4	12.4	145.5	0.24	159
251	1	6	lb-nat	23-6-2017	2.06	6.15	13.3	680	0.05	331
251	3	24	lb-nat	23-6-2017	2.83	6.58	12.7	254	0.23	88
252	1	7	stad	13-7-2017	4.12	5.23	14.9	1139	2.3	30
252	3	24	stad	13-7-2017	4.19	5.86	14.6	597	0.22	384

Put-nummer	Filter-nummer	Diepte filter	Gebieds type	Datum bemonstering	GWS (m-mv)	pH (-)	Temp (°C)	EGV (µS/cm)	O ₂ (mg/l)	TDG ΔP mmHg
255	1	9	lb-nat	14-7-2017	1.73	7.08	12.4	596	0.11	5
255	3	20	lb-nat	14-7-2017	1.67	6.74	12.5	245	0.22	-44
256	1	6	lb-droog	7-7-2017	4.72	3.9	15.9	2890	1.05	
256	3	24	lb-droog	7-7-2017	4.49	6.69	12.7	419	0.11	157
258	1	9	natuur	18-7-2017	2.95	4.52	12.1	150.5	0.1	-38
258	3	26	natuur	18-7-2017	2.94	6.44	12.3	222	0.24	91
260	1	9.6	kwel	19-7-2017	2.46	6.58	12.8	658	0.08	95
260	3	24	kwel	19-7-2017	2.46	6.69	13.1	619	0.26	107
421	1	9	lb-nat	14-7-2017	2.07	6.25	13.2	438	0.1	329
421	3	21	lb-nat	14-7-2017	1.97	6.26	12.3	632	0.22	501
58CP-0363	1	9	lb-nat	12-7-2017	2	7.17	12.2	616	0.06	273
58CP-0363	2	19	lb-nat	12-7-2017	2.02	6.17	12.5	240	0.21	252

B Resultaten van de datering

Putnummer	Filternummer	Diepte filter	Dateringsjaar	Leeftijd
202	1	14	2008	12
202	2	24	2008	14
247	1	9	2017	5
247	3	25	2017	28
249	1	12	2017	36
249	3	24	2017	pre-1920
250	1	13	2008	7
250	3	32	2008	26
251	1	6	2017	13
251	3	24	2017	Zeer oud
252	1	7	2017	1
252	3	24	2017	45
253	1	11	2008	20
253	3	35	2008	mix pre1950- modern
255	1	9	2017	14
255	3	20	2017	pre-1920
256	1	9	2008	2
256	3	24	2017	mix pre1950- modern
258	1	9	2017	6
258	3	26	2017	28
259	1	8	2008	1
259	3	35	2008	mix voornamelijk pre-1950
271	1	14	2008	20
421	1	9	2017	mix voornamelijk pre-1950
421	3	21	2017	40
2202	1	13	2008	28
2202	3	28	2008	33
2203	1	9	2017	10
2203	3	24	2017	38
2204	1	8	2017	10
2204	3	20	2017	38
2205	1	8	2017	19
2205	3	20	2017	mix pre-1950 modern
2207	1	7	2017	25
2207	3	21	2017	NA
2208	1	12	2008	11
2208	3	27	2008	mix pre-1950 modern
2209	1	13	2008	26

Putnummer	Filternummer	Diepte filter	Dateringsjaar	Leeftijd
2209	3	36	2008	mix pre-1950 modern
2215	1	9	2017	11
2215	2	18	2017	21
2216	1	10	2008	11
2216	3	29	2008	26
2217	2	16	2017	20
2217	3	24	2017	39
2220	1	9	2008	8
2220	3	36	2008	33
2221	1	16	2008	14
2221	3	24	2017	NA
2221	3	24	2017	NA
2222	1	9	2008	2
2222	3	36	2008	mix pre-1950 modern
2224	1	9	2017	46
2224	3	24	2017	mix pre-1950 modern
2227	1	10	2008	2
2227	3	36	2008	30
2228	1	8.5	2017	35
2228	3	21	2017	pre-1920
2229	1	12	2017	7
2229	3	24	2017	14
2201A	2	9	2017	14
2201A	4	19	2017	41
2210A	1	8	2017	22
2210A	3	20	2017	NA
58CP-0363	1	9	2017	10
58CP-0363	2	19	2017	mix pre-1950 modern

C Overzicht consistentie check dateringen 2017/2018

<i>Put/filter</i>	<i>Test op consistenties (duplo's, stable T)</i>	<i>Actie</i>	<i>Resultaat</i>
Limburg			
245_3	Hoog delta 22Ne, geen duplo voorhanden	behouden	Leeftijd onzekerder
251_3	Hoog delta 22Ne, geen duplo voorhanden	behouden	Leeftijd onzekerder
252_3	Afwijkende delta 22Ne, delta-Ne op 0 gezet, aannname geen ontgassing want nog heel veel 3He	behouden	Leeftijd onzekerder
258_1	Hoog delta 22Ne, geen duplo voorhanden	behouden	Leeftijd onzekerder
260_3	1 duplo verwijderd vanwege hogeredelta-22Ne	1 duplo behouden	Leeftijd
421_3	1 duplo verwijderd vanwege hogeredelta-22Ne	1 duplo behouden	Leeftijd
2201A_2	Hoog delta 22Ne, geen duplo voorhanden	behouden	Leeftijd onzekerder
2205_3	1 duplo verwijderd vanwege hogeredelta-22Ne	1 duplo behouden	Leeftijd
2207_3	Geen data retour		Geen leeftijd
2210A_3	Geen data retour		Geen leeftijd
2217_2	1 duplo verwijderd vanwege hogeredelta-22Ne	1 duplo behouden	Leeftijd
2221_3	Geen data retour		Geen leeftijd
2229_1	Erg hoog 4He, daardoor geen resultaat.	hoog He genegeerd	Leeftijd onzekerder

D Bevindingen bij de kwaliteitscontrole

Bevindingen kwaliteitscontrole PMG Limburg

Onderstaande opmerkingen hebben betrekking op data van tabblad '91-17 minus onbekende putten' van het databestand 'Putten_Data_1991-2017_GWK-voor import DAWACO_171211.xlsx' ontvangen per email op 13 december 2017.

Putten

Een aantal putten heeft geen indeling, 'niet ingedeeld' of 'niet-zand' en zijn daarom niet bemonsterd voor datering.

2223A (put 2223) is in rapport opzet KRW-Maas gekenmerkt als 'niet ingedeeld'. Daarom ook niet bij de datering mee genomen.

Put 2206 heet in databestand 'natuur' maar ligt ook in niet-zand waardoor het geen deel uitmaakt van KRW-meetnet en niet voor datering is meegenomen.

De putten 2230 t/m 2234 liggen in grondwaterlichaam Krijt Maas en kwamen daarom niet op eerdere lijsten voor.

Putten in landbouw-droog zijn al gedateerd, daarom nu niet door TNO bemonsterd. Overigens wel putfilters 2221-3 en 256-3 aangezien deze resp. te hoge gasdruk had en kapot was in 2008.

In bestand staat één keer 2215/3 (in de meetronde van 2012) Dit moet zijn 2215/2. Put 2215 heeft slechts 2 filters. [In bestand van de Provincie staat dit waarschijnlijk nog verkeerd, omdat dit pas na de kwaliteitscontrole in januari 2018 is opgevallen.](#)

Data 2017

Opmerkingen bij de 2017-data uit tabblad '91-17 minus onbekende putten':

1. Van put 2217 zijn filter 2 en filter 3 bemonsterd; Filter 2 bemonsterd i.p.v. 1. 1e filter is ondiep (3.5-4.8 m-mv) en stond droog (volgens veldmedewerker Limburg ooit overreden door tractor). Maar in de database van provincie hangen de data wel aan filter 1 en 3.
[Provincie is nagegaan sinds wanneer filter 2 i.p.v. 1 bemonsterd wordt. Filternummer is aangepast.](#)
[De Provincie zag bij een steekproef in de data van 2010 dat toen ook al filter 2 bemonsterd werd en niet 1. Ook vond Andrea een certificaat met data van 2217-2 bemonsterd d.d. 28-7-2010 waarvan de data niet in de tabel staan.](#)
[Deze data moet overigens nog aan de tabel toegevoegd.](#)
2. Veldparameters ontbreken in de database: pH, EGV, temperatuur, zuurstof en bicarbonaat. Voor de kwaliteitscontrole heeft TNO het volgende gedaan:
 - a. Aan de putten die TNO heeft bemonsterd tegelijk met provincie daar zijn de velddata van TNO overgenomen.
 - b. Er zijn een aantal putten die TNO heeft bemonsterd, maar waar de provincie op een ander moment het monster van 2017 heeft genomen. Dat zijn putten bemonsterd op 21, 22 en 23 juni: putten 2201, 245, 247, 249, 251. Hier zijn nu voor de kwaliteitscontrole de TNO-data aangekoppeld, maar daar moet t.z.t. de provinciale (of van derden) aangekoppeld worden.
 - c. Ook voor de overige (=niet door TNO-bemonsterd) monsters moet de velddata van een 'derde' partij worden overgenomen. De velddata was.

De velddata moet nog worden toegevoegd aan de provinciale dataset. TNO heeft voor de toestand- en trendanalyse de pH-veld van de eigen bemonstering gebruikt.

3. Voor de kwaliteitscontrole is HCO₃-lab van tabblad '2017' de data van HCO₃-lab overgenomen.
4. pH:
 - a. Grote verschillen tussen pH-veld en pH-lab. (Dit zie ik ook in de Brabantse data terug). Door ontbreken van pH-veld van de Provincie zelf kan niet een extra controle pH-veld-TNO met pH-veld-provincie worden gedaan.
 - b. Zowel pH-veld als pH-lab heb ik tegen bicarbonaat-lab uitgezet. Dan zie je vooral in de grafiek met pH -lab opvallende dingen: hoge pH-lab-waarden met een lage bicarbonaat-concentraties. Dit is niet waarschijnlijk.
 - c. Tevens zie je in de pH-lab grafiek een 'lijnen patroon' i.p.v. meer een 'scatter'. Ook dit heb ik in de Brabantse data gezien. Het is niet duidelijk wat hier aan de hand is.
Provincie geeft aan dat ook Omegam hier het uitvoerende lab is.
5. Putfilter 256-1 (Baexem) heeft hele hoge nitraatwaarden (1195 mg/l) en ook hoge EC (2890 uS/cm). In verleden vergelijkbare waarden.
6. Putfilter 252-1 (Weert): concentratie Zn en Cd vallen op in de grafieken. Ze lijken hoog, maar zijn goed vergelijkbaar met eerdere jaren.

Opmerkingen bij gehele dataset:

Kwaliteitscontrole uitgevoerd op alle data van tabblad '91-17 minus onbekende putten'.

7. Onduidelijke tekens:
 - In meerdere kolommen staat alleen een <-teken, zonder getal. Verwarrend of dit leeg moet zijn of <-bepaalde waarde.
De Provincie is het er mee eens. Deze <-tekens zijn door TNO overal weggehaald.
 - Verspreid door het bestand staan er 'x'. Wat betekent dit
Provincie geeft aan dat x voor getal onbetrouwbaar is, alleen x is mogelijk niet gemeten. Alle waarden met x voor getal en alleen x zijn weggehaald.
8. In meerdere meetjaren ontbreken veldparameters.
Dat is nog steeds het geval. Niet meer te achterhalen?
9. Ik mis bicarbonaat-veld en/of bicarbonaat-lab in het totaal bestand (tabblad '91-17 minus onbekende putten').
 - Waarschijnlijk is minimaal één van deze twee gemeten?
 - Op tabblad '1991-2015_Vlu incl 16 Antea' (in door provincie toegestuurd bestand) staat een kolom "HCO₃ (lab) {mol/l}". De waarden zouden volgens deze kolombeschrijving in mol/l zijn. Ik denk dat het niet het geval is, maar dat het mg/l zijn. Dit kan door de provincie worden gecheckt door originele metingen van RIVM-lab te pakken en deze met jullie bestand te vergelijken.
De Provincie heeft het nagekeken. Bicarbonaat is zowel aangeleverd als ZBV (mmol/l) als HCO₃(lab). Het klopt dat deze in mg/l is geleverd. ZBV is omgerekend van mmol/l naar mg/l en als HCO₃ in databestand opgenomen.
10. Mangaan:
 - Hierbij kom 3x de waarde 0 voor. Zou dit een rapportagegrens moeten zijn?
Provincie geeft aan dat dit mogelijk een foutieve afronding is.
De waarden zijn nog niet in de dataset van de provincie aangepast.

- <0.1 waarden (met geel gearceerd) die me onwaarschijnlijk lijken, omdat de overige metingen veel hogere liggen
Provincie heeft deze data nog niet bekeken en aangepast. Het betreft vaak Mn-metingen uit 2000.
 - Opmerkelijk is dat Mn uit 1991 heel vaak een stuk hoger is dan in de overige meetjaren. Deze data is twijfelachtig, maar waarschijnlijk is er niets meer over terug te vinden?
Provincie geeft aan dat alles voor 1997 niet meer te achterhalen is.
11. De LMG-putten bevatten slechts data vanaf 2009. Deze putten hebben waarnemingen vanaf jaren-80 (bij RIVM), maar niet in jullie database. Wel nuttig om dit compleet te hebben.
TNO heeft het trenddatabestand aangevuld met RIVM-data van 1984 t/m 2010.
12. Zink: data van 2015 zijn erg laag. Dit klopt niet. Het lijkt geen eenheid probleem van ug/l-mg/l te zijn.
Provincie meldt terug dat in 2015 zink en vanadium zijn verwisseld. Dit is aangepast.
13. Ptot:
- 0 waarden. Moet dit rapportagegrens zijn?
Provincie meldt dat dit mogelijk een foutieve afronding is. Dit is nog niet aangepast.
 - In 2011 is de rapportagegrens erg hoog, nl. <200 ug/l. Verder zijn de daadwerkelijke metingen slechts 3 waarden nl. 200, 300 of 400. Dit is opmerkelijk. Mijn voorstel zou zijn om deze data te checken.
Provincie is het eens met bovenstaande bevinding. De actie staat nog open, data is nog niet aangepast.
14. NO3: <0.00 waarschijnlijk is hier het gehele getal de rapportagegrens weg gevallen (data van 2006). Wellicht is dit nog achterhalen.
Waarschijnlijk moet deze controle bij de Provincie nog plaatsvinden.

Het trendbestand is gemaakt met nieuw aangeleverde data:

Import putten.csv (aangeleverd op 17 juli 2018) en import putten overige gegevens.xlsx (aangeleverd op 25 juni 2018).

Hierna hebben we op 10 juli 2018 nog een nieuw bestand gekregen (Kopie van import putten overige gegevens herstel verwisseling Zn en V.xlsx) waarin de verwisseling Zn en V is recht gezet.

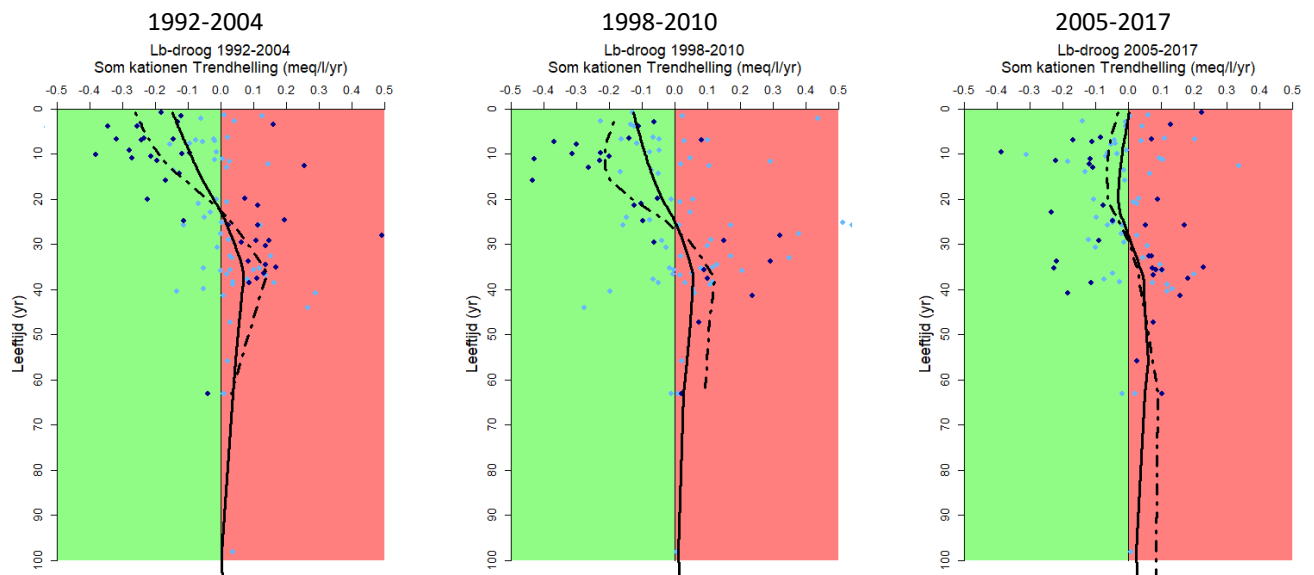
De bestanden import putten.csv en import putten overige gegevens.xlsx en zijn gekoppeld en hierin is de data van Zn en V uit 2015 opnieuw opgenomen (bij 96 monsters Zn en V aangepast, incl. 'geen zand-maas' monsters).

E Veranderingen trends in de tijd

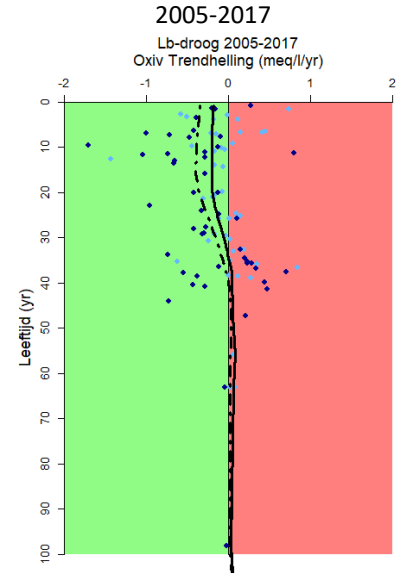
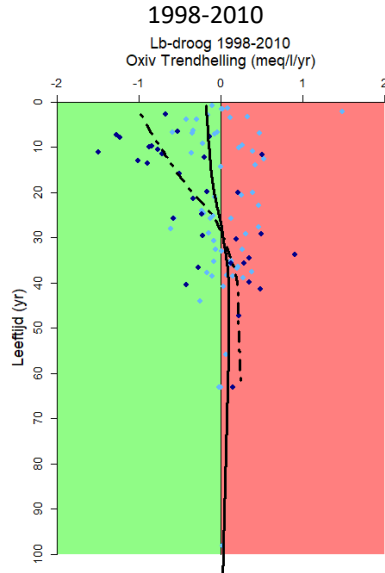
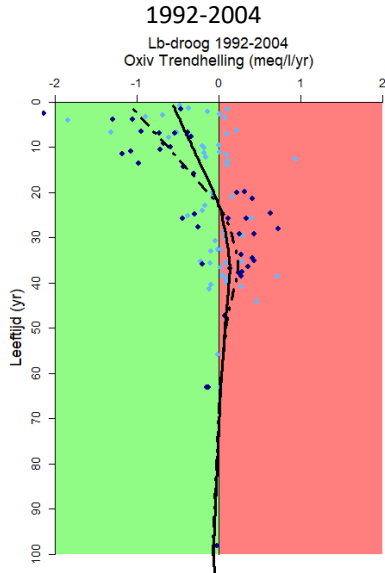
Legenda bij figuren in bijlage E:

Mann-Kendall trends (MKT) tegen leeftijd, waarin de resultaten van de MKT als functie van de leeftijd van het grondwater voor landbouw-droog worden getoond voor de periode 1992-2004 (links), 1998-2010 (midden) en 2005-2017 (rechts). De groene achtergrond aan de linkerkant van de figuren geeft de trends aan die dalen, de rode achtergrond aan de rechterkant weergeeft de stijgende trends. Een donkerblauw bolletje geeft een significante trend in een bepaald meetpunt weer, een lichtblauw bolletje weergeeft een niet-significante trend. De LOWESS-lijnen geven het midden van de puntenwolk weer voor de significante trends (zwart onderbroken lijn) en voor alle trends, zowel significante als niet-significante (doorgetrokken lijn).

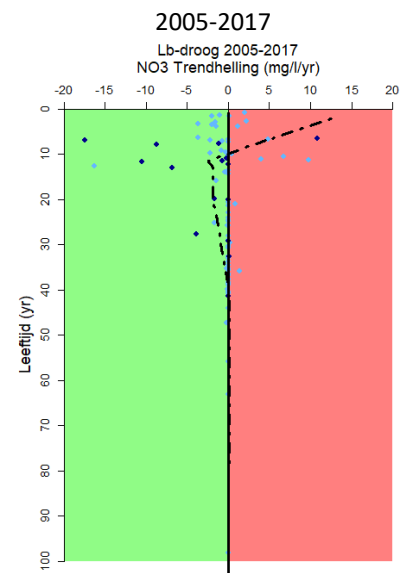
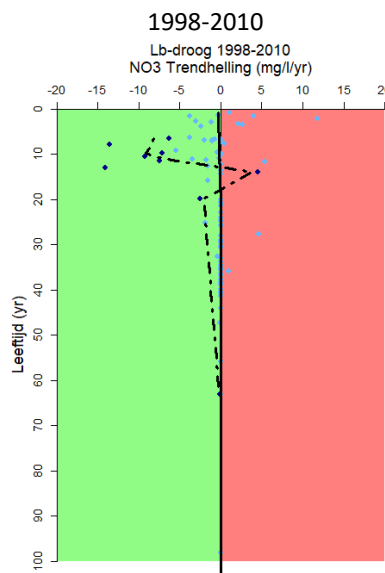
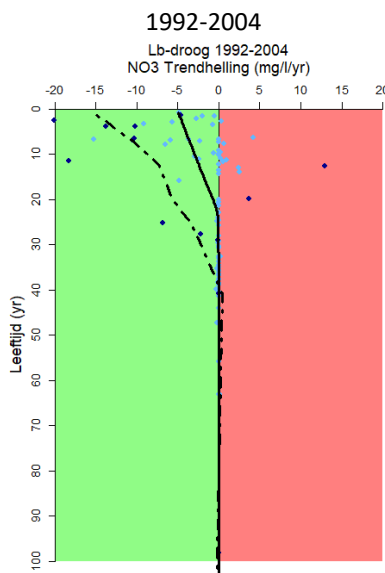
E.1 Som kationen



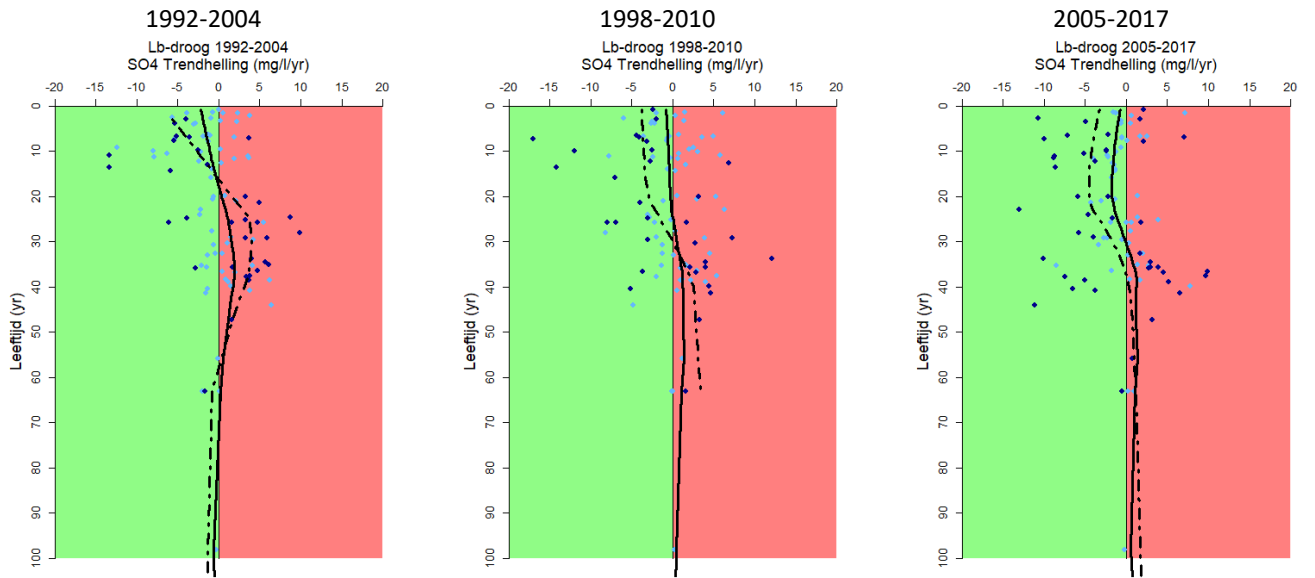
E.2 Oxidatievermogen



E.3 Nitraat



E.4 Sulfaat



E.5 Chloride

