

Haalbaarheidstudie gebruik van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ voor bronherkenning van fosfaat in het watersysteem: bodem, landbouw of RWZI?

Marc Verheul
Jasper Griffioen

1203785-000

Titel

Haalbaarheidstudie gebruik van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ voor bronherkenning van fosfaat in het watersysteem: bodem, landbouw of RWZI?

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem Hoogheemraadschap van Rijnland Waterschap Vallei en Veluwe Hoogheemraadschap van Schie en de Krimpenerwaard	1203785-000	1203785-000-BGS-0012	79

Trefwoorden

Fosfaat, bronherkenning, isotopen $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio

Samenvatting

Te hoge concentraties nutriënten in het oppervlaktewater vormen in Nederland een groot knelpunt voor het realiseren van een goede (ecologische) waterkwaliteit. Duidelijk is dat de landbouw een belangrijke bron is van nutriënten. Discussies maken echter zichtbaar dat het minder duidelijk is in welke mate de landbouw precies bijdraagt aan de nutriëntenbelasting van het water en welk deel toe te schrijven is aan de zogenaamde natuurlijke achtergrondbelasting. Met de invoering van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) is het belang van de kennis over de relatie tussen waterkwaliteit, herkomst van nutriënten en bodemgebruik alleen maar urgenter geworden.

De doelstelling van het project was om de hier geïntroduceerde isotoop-traceertechniek voor fosfaat breed geaccepteerd te krijgen als analysetechniek die de bron van fosfaat in het bodem/watersysteem vast kan stellen. Het gaat hierbij met name om onderscheid te maken tussen de achtergrondbelasting van fosfaat uit de bodem (zoals mineralisatie van veen en nutriëntrijke kwel) en belasting uit antropogene bronnen (zoals kunstmest, dierlijke mest en RWZI's) op de bodem of direct in het watersysteem. Het project was ingedeeld in twee fases:

1. Het karakteriseren van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in fosfaatbronnen in Nederland.
2. Onderzoeken of $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's gebruikt kunnen worden om fosfaatbronnen te onderscheiden en te herkennen. Hiervoor is gekeken naar drie verschillende pilotgebieden: veenweidegebied in de Krimpenerwaard, zandgebied nabij Veluwe en een zandgebied in het Bollengebied.

De resultaten uit de eerste fase van het project laten zien dat er verschillen in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio gemeten worden tussen de verschillende fosfaatbronnen. De verschillen zijn subtiel, maar wel duidelijk meetbaar, het is niet mogelijk om alle onderzochte fosfaatbronnen aan de hand van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio te onderscheiden. De natuurlijke fosfaatbronnen zoals veenoxidatie en het onderzochte diepe grondwater zijn wel onderscheidbaar van koeien- en/of varkensmest. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio kan dus potentieel gebruikt worden om fosfaatbronnen te onderscheiden, dit gaf aanleiding om verder te gaan met fase 2 van het project.

De gemeten $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in de verschillende pilotgebieden (met als uitzondering het Bollengebied) hadden een $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio afkomstig van de oorspronkelijke fosfaatbron (bronsignatuur) en kunnen dus gebruikt worden om fosfaatbronnen te onderscheiden en eventueel te herkennen. Dit betekent dat het gebruik van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's om fosfaatbronnen te onderscheiden potentie heeft, maar de resultaten in de onderzochte pilotgebieden laten

zien dat het niet direct inzetbaar is. In de verschillende pilotgebieden was de bemonstering suboptimaal en door het gebrek aan een uitgebreide referentiedataset was het niet mogelijk om de dominante fosfaatbron in de verschillende gebieden overtuigend te identificeren.

Verder onderzoek moet gedaan worden naar de processen en factoren die de uiteindelijke $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio bepalen om de tijdens deze studie geïntroduceerde traceertechniek praktisch inzetbaar te maken. Ook de temporele variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in het water of de fosfaatbronnen is op dit moment onvoldoende bekend. Een belangrijke conclusie is dat volledig inzicht in een watersysteem en de lokale bronnen een multidisciplinaire aanpak vergt met toepassing van een variëteit aan analyses (bijvoorbeeld zeldzame aardelementen, boorconcentraties en –isotoopratio's en de isotoopratio's van de andere nutriënten) die interpretatie van de fosfaatisotoop ratio's mogelijk maken.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	maart 2014	Marc Verheul		Harry Veld		Hilde Passier	
		Jasper Griffioen					

Status
definitief

Inhoud

1 Inleiding	1
1.1 Probleemstelling en knelpunten	1
1.2 Duurzaam water- en bodembeheer	1
1.3 Doelstelling en het beoogde resultaat	2
2 Beschikbare methode: het principe en de leemten	3
2.1 Literatuur	4
2.2 Project opzet	5
3 Karakteriseren van de fosfaatbronnen	7
3.1 Monsteselectie	7
3.1.1 Mestmonster	7
3.1.2 Watermonsters	9
3.2 Resultaten: bron karakterisatie	11
3.2.1 Mestmonsters	12
3.2.2 Watermonsters	14
3.3 Voorlopige conclusies	16
4 Overige analyses	17
4.1 Ondersteunende analyses	17
4.1.1 SO ₄ isotopen ()	17
4.1.2 NO ₃ -isotopen ()	18
4.1.3 δ ¹⁸ O- H ₂ O ()	18
4.1.4 δB ¹¹ - isotopen()	19
4.1.5 REE, Gd-anomalie ()	19
5 Pilotgebieden	21
5.1 Bollenstreek, Voorhout	21
5.1.1 Setting pilotgebied	21
5.1.2 Inrichting pilot locatie en snapshot bemonstering op 25-09-2012	21
5.1.3 Boor, chloride en δ ¹¹ B (‰)	23
5.1.4 Variatie van ortho-fosfaat in de verzamel drains (RGP100V en RGP 103V)	25
5.1.5 Variatie van δ ¹⁸ O-H ₂ O door verdamping	25
5.1.6 Variatie van sulfaat en sulfaatisotopen	27
5.1.7 Variatie in de δ ¹⁸ O-PO ₄ ratio	28
5.2 Veluwe	30
5.2.1 Setting pilotgebied	30
5.2.2 Hydrologie	32
5.2.3 Fosfaat, δ ¹⁸ O-PO ₄ ratio	35
5.3 Krimpenerwaard	38
5.3.1 Krimpenerwaard nabij Vlist	39
5.3.2 HH Schieland en Krimpenerwaard, nabij Stolwijk	43
6 Toepassingmogelijkheid van δ¹⁸O-PO₄ ratios	49
7 Conclusies	53

8 Referenties	55
Bijlage(n)	
A Verslag projectbijeenkomst 3 april 2012	A-1
B Veldgegevens watermonsters (fase 1)	B-1
C Analyse resultaten Bollenstreek	C-1
D Analyse resultaten Krimpenerwaard	D-1
E Analyse resultaten Pilotgebied Veluwe	E-1
F Analyse resultaten vaste stofmonsters	F-1

1 Inleiding

1.1 Probleemstelling en knelpunten

Duidelijk is dat hoge concentraties nutriënten in Nederland een groot knelpunt vormen voor het realiseren van een goede waterkwaliteit. Ook in andere Europese landen zijn vooral nutriënten een belangrijk knelpunt voor de waterkwaliteit. Duidelijk is ook dat de landbouw een belangrijke bron is van nutriënten. Discussies maken echter zichtbaar dat het minder duidelijk is in welke mate de landbouw precies bijdraagt aan de nutriëntenbelasting van het water en welk deel toe te schrijven is aan de zogenaamde natuurlijke achtergrondbelasting. Waar het lokale ecosysteem op ingericht is, zoals veenoxidatie of nutriëntrijk kwelwater. Ook is niet duidelijk in hoeverre duurzaam landbouwkundig gebruik mogelijk is in combinatie met de realisatie van een goede waterkwaliteit. In veenweidegebieden is deze discussie daarbij sterk gekoppeld aan duurzaam bodemgebruik: welke ontwatering is nodig voor landbouwkundig gebruik en wat betekent dit voor de nutriëntenbelasting van het water als gevolg van mineralisatie van veen en de uitspoeling van meststoffen (naast de vraag wat dit betekent voor de bodemdaling)?

Met de invoering van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) is het belang van de kennis over de relatie tussen waterkwaliteit, herkomst van nutriënten en bodemgebruik alleen maar urgenter geworden. Zo verlangt de KRW dat bij het afleiden van waterkwaliteitsnormen (waaronder nutriëtnormen) wel rekening wordt gehouden met de natuurlijke achtergrondbelasting, maar niet met de antropogene belasting. Daarnaast verlangt de KRW een goede afweging van waterkwaliteitsdoelen t.o.v. andere maatschappelijke belangen (zoals landbouwkundig bodemgebruik) én met de maatschappelijke kosten van maatregelen. Er is dus een directe relatie tussen de kennis over de herkomst van nutriënten, keuze van waterkwaliteitsdoelen, bodemgebruik en keuze van maatregelen.

1.2 Duurzaam water- en bodembeheer

Waterkwaliteitsproblemen als gevolg van overbelasting door nutriënten en de daaraan gekoppelde discussie over bronnen, doelen en maatregelen spelen binnen Nederland in meerdere geografische regio's: zandgebied, bollengebied, sommige kleigebieden zoals Flevoland en Zeeland, en sommige veenweidegebieden zoals Krimpenerwaard. Het gaat daarbij met name om zoetwater waarin veelal fosfaat de bepalende factor is voor de ecologische toestand. Het aangeven van de herkomst van fosfaat en het aangeven van het nut van maatregelen die de emissies van met name fosfaat naar het watersysteem beperken, wordt gehinderd door het complexe gedrag dat fosfaat vertoont in zowel het bodemsysteem als het watersysteem (vergelijk Fig. 1). Het vergt met de traditionele benaderingen erg veel inspanning, en daarmee erg veel geld, om de bronnen van fosfaat op overtuigende wijze aan te tonen. Het gaat hierbij met name om onderscheid tussen fosfaat uit de bodem door kwel van nutriëntrijk grondwater en mineralisatie van veen (of ander natuurlijk organisch materiaal) versus fosfaat uit de landbouw dat via de bodem of middels oppervlakkige afstroming het oppervlaktewater bereikt. In de dagelijkse praktijk bestaat dientengevolge een gebrek aan inzicht in de herkomst van het fosfaat. Juiste afleiding van de KRW-normen is daardoor niet mogelijk en ook de keuze van effectieve, maar ook maatschappelijk verantwoorde maatregelen wordt daardoor belemmerd. Dit staat daardoor ook uiteindelijk duurzaam en maatschappelijk verantwoord beleid en beheer van bodem en water in de weg.

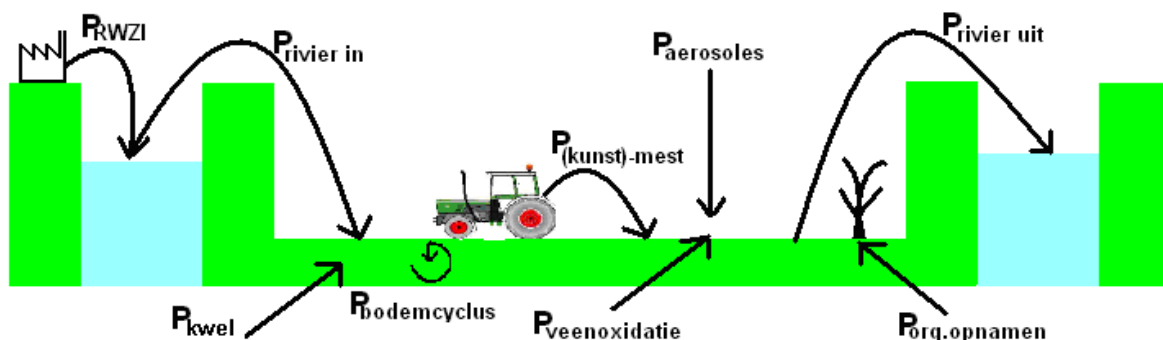
1.3 Doelstelling en het beoogde resultaat

Drie waterschappen zijn aanwezig in dit projectconsortium, die studiegebieden inbrengen die wezenlijk van elkaar verschillen in bodemgebruik en hydrologie. De thematiek van het project is relevant voor nagenoeg geheel Nederland aangezien de fosfaatproblematiek in vrijwel geheel Nederland speelt. Twee citaten uit de Ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water (Kwaliteit voor Later; Milieu en Natuur Planbureau, 2008) illustreren de brede betekenis van dit project:

Ecologisch doelbereik regionale wateren niet waarschijnlijk. Ten opzichte van de huidige situatie verbetert de waterkwaliteit in geringe mate. Op basis van voorgestelde doelen zal naar verwachting in 2027 50-60% van de regionale wateren voldoen aan de doelen voor fosfor, het meest sturende element in de zoete oppervlaktewateren (p.143).

Wat betreft eutrofiëring is de verwachting dat de temperatuurstijging en de verwachte toename van de neerslagintensiteit het risico op ongunstige situaties doet toenemen (overmatige algenbloei en daarmee verbonden een lage ecologische kwaliteit). De beleidsopgave om de negatieve effecten van eutrofiëring tegen te gaan zal daarmee eerder groter dan kleiner worden (p.168).

Het project heeft hiermee betekenis voor alle stakeholders die betrokken zijn bij landbouwontwikkeling, waterbeheer en bodembeheer in het landelijk gebied. Dit zijn o.a. provincies, Dienst Landelijk Gebied, natuurbeheerders, waterschappen, LTO.



Figuur 1: Schematische weergave van de fosfaatstofstromen in een (polder)gebied.

Het hoofddoel van het project is om de hier geïntroduceerde isotoop-traceertechniek voor fosfaat breed geaccepteerd te krijgen als analysetechniek die de bron van fosfaat in het bodem/watersysteem vast kan stellen. De isotoop-traceertechniek betreft hierbij het meten van de isotoopratio van de zuurstofatomen in het fosfaat-ion, ofwel de verhouding tussen ^{16}O en ^{18}O van fosfaat en aangeduid met $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ (zie hieronder voor uitleg). In het bijzonder is van belang om onderscheid te kunnen maken tussen de natuurlijke achtergrondbelasting van fosfaat uit de bodem (zoals mineralisatie van veen en nutriëntrijke kwel) en belasting uit antropogene bronnen op de bodem of direct in het watersysteem (zoals kunstmest, dierlijke mest en RWZI's).

2 Beschikbare methode: het principe en de leemten

In de natuur hebben veel elementen verschillende isotopen: isotopen hebben een gelijk aantal protonen en elektronen, maar een ander aantal neutronen. Hierdoor hebben ze een andere massa terwijl ze chemisch identiek zijn, door de andere massa kunnen ze zich fysisch anders gedragen. Deze verdeling van isotopen, de isotopratio, kan per bron verschillen en dit maakt het mogelijk om analyses op isotopratio te gebruiken als tracer voor de herkomst van stoffen. Het is bijvoorbeeld voor stabiele isotopen van nitraat al vergaand onderzocht zodat de verschillende nitraatbronnen in het milieu herkend kunnen worden (www.isonitrate.brgm.fr). Het gebruik van stabiele isotopen voor bronherkenning van fosfaat is complexer dan voor nitraat en mede hierdoor pas recenter onder de aandacht gekomen. Er is maar één stabiel in de natuur voorkomend fosforisotoop (fosfor met massa 31 = ^{31}P) waardoor voor het onderscheid tussen de verschillende bronnen alleen de zuurstofisotopratio van het fosfaat-ion (PO_4^{3-}) gebruikt kan worden. Zuurstof heeft van nature drie verschillende isotopen, namelijk ^{16}O , ^{17}O en ^{18}O , waarvan alleen de ratio $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ wordt gebruikt. De hier geïntroduceerde isotoop-traceertechniek is gebaseerd op de isotopratio van de zuurstofatomen in specifiek het fosfaat-ion (PO_4^{3-}), ofwel de verhouding tussen ^{16}O en ^{18}O van fosfaat wordt gemeten en deze wordt vergeleken met de ^{16}O en ^{18}O verhouding van een referentiemonster. De gegeven isotopratio van het monster is dus een verschil in isotopratio ten opzichten van het referentiemonster. Als referentiemonster wordt "Standard Mean Ocean Water" (SMOW). Voor fosfaat wordt dit aangeduid met de volgende notatie: $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$, en wordt op de volgende manier berekend:

$$\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4 = 1000 \times \left(\frac{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{PO}_4\text{monster}}}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{REF}}} - 1 \right) \quad (1)$$

Waarbij:

$\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ = deltawaarde van zuurstofisotopen van het fosfaat-ion in het monster

$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{PO}_4\text{monster}}$ = verhouding $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ van het fosfaat in het monster

$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{REF}}$ = verhouding $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in het referentiemonster, voor zuurstof is dit SMOW (Standard Mean Ocean Water)

De hypothese is dat de zuurstof isotopratio per fosfaatbron verschilt en dat dit verschil gebruikt kan worden om specifieke fosfaatbronnen te identificeren. Het vooraf beoogde eindresultaat is om een kaart van de zuurstof isotop-ratio's van fosfaat in het oppervlaktewater te maken, die gekoppeld is met de zuurstof isotop-ratio's van specifieke fosfaatbronnen in een gebied. Op deze manier zou direct kunnen worden vastgesteld wat de bron van het fosfaat is. Dat zal er dan voor zorgen dat er gericht maatregelen genomen kunnen worden om de fosfaatconcentratie terug te brengen. Op deze manier kan de duurzaamheid en bestendigheid van het natuurlijke systeem worden verbeterd.

2.1 Literatuur

In de afgelopen tientallen jaren zijn er publicaties verschenen waarin stabiele isotopen van koolstof, stikstof en zwavel gebruikt worden om verschillende bronnen te herleiden (Kendall et al., 1998, Vitoria, 2004). Fosfor heeft maar één in de natuur voorkomend stabiel isotoop namelijk ^{31}P , vanwege het gebrek aan meerdere natuurlijke stabiele isotopen is het niet mogelijk fosforisotopen direct te gebruiken voor de bronherkenning van fosfaat. Fosfor is in het milieu echter sterk gebonden aan zuurstof in de vorm van het fosfaat-ion (PO_4). Zuurstof heeft drie in de natuur voorkomende stabiele isotopen (^{16}O , ^{17}O en ^{18}O). De (P-O)-binding in het fosfaat-ion is ongevoelig voor allerlei anorganische extracties, lage pH en temperaturen tot 70°C . Dit betekent dat eventuele jaarlijkse cycli van absorptie/ desorptie processen geen invloed op de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio heeft. Zonder microbiële omzettingen, die de onderlinge verhouding van de zuurstofisotopen wel kunnen veranderen (fractionering), zijn de veranderingen in de isotoopsignatuur in water of bodems verwaarloosbaar (O'Neil et al., 2003). Op korte termijnen van 24 uur is echter wel een beperkte fractionering van $\sim 1\%$ aangetoond tijdens adsorptie van fosfaat aan ijzeroxides. Deze fractionering verdween na 2000 uur en zal in het natuurlijk milieu geen rol van betekenis spelen (Jaisni et al., 2009).

Ondanks dat er al geruime tijd $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ metingen uitgevoerd worden (Longinelli et al., 1968) zijn er recentelijk nieuwe ontwikkelingen geweest in het isoleren van het fosfaat-ion uit water (McLaughlin, 2004) en, na verschillende extracties, uit bodems, mest, etc. (Tamburini et al., 2010). Deze nieuwe ontwikkelingen maken het mogelijk om eventueel $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ te gebruiken voor bronherkenning van het fosfaat (Young et al., 2009, Gruau et al., 2004).

Internationaal is er recentelijk aandacht om te onderzoeken of $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ isotoopratio's daadwerkelijke gebruikt kunnen worden om antropogene van natuurlijke fosfaatbronnen te onderscheiden (Mc Laughlin et al., 2006, Gruau et al., 2004, Young et al., 2009). Tot op heden hebben deze studies wisselend resultaat opgeleverd. De oorzaak hiervan is voornamelijk de complexiteit van de onderzochte gebieden en het kleine onderscheid in de isotoopratio tussen de verschillende bronnen. Daarnaast lijkt de variabiliteit in isotoopratio tussen de fosfaatbronnen regio afhankelijk (pers. comm. F. Tramburini), terwijl de in de literatuur gerapporteerde variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in dezelfde orde grote is ($+10$ - $+25\%$) (McLaughlin, 2004, Elsbury et al., 2009; Young et al., 2009). Binnen isotoopchemie is de eenvoudige regel: "you are what you eat", waardoor de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ signatuur van mest of veen sterk beïnvloed wordt door de isotoopsignatuur van het voedsel. Het ontbreken van een standaard isolatiemethode van het fosfaat uit het water, dan wel bodem of mest, compliceert de vergelijkbaarheid van de verschillende studies verder (Colman et al., 2002; Lécuyer et al., 2004). Dit naast het gebrek aan een betrouwbare database van potentiële fosfaatbronnen; een goed voorbeeld hiervan is dat er wereldwijd nog geen enkele data beschikbaar was van veenwaters (pers. comm. F. Tramburini).

Microbiële processen kunnen de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het water beïnvloeden. De manier en mate waarop deze processen de isotoopratio fractioneren hangt af van de temperatuur en de zuurstof isotoopratio van het omringende water ($\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$), ($T\text{ }^\circ\text{C} = 111.4 - 4.3 \times (\delta^{18}\text{O-PO}_4 - \delta^{18}\text{O-H}_2\text{O})$) (Longinelli et al., 1973; Kolodny et al., 1983). De verwachting is echter dat bij intensieve landbouw deze omzetting, door de overmaat fosfaat in deze gebieden, onvolledig zal zijn en er dus nog een bronsignatuur aanwezig zal zijn (Elsbury et al., 2009; Young et al.,

2009). Internationale studies (o.a. Young et al., 2009) laten zien dat verschillende fosfaatbronnen een verschillende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ -ratio hebben en niet in evenwicht zijn met het omringende water. Zo ver bekend zijn bij aanvang van deze studie in Nederland geen gegevens beschikbaar voor de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's en zal hiervan een database moeten worden opgesteld.

2.2 Project opzet

Bij aanvang van het project zou het worden opgezet in 3 afzonderlijke fasen. Op de projectbijeenkomst van 3 april 2012 is besloten fase 2 en 3 samen te voegen (hoofdstuk 9.1). De doelstelling van beide fasen bleef ongewijzigd, alleen de go/no-go beslissing na fase 2 verviel. Voor twee studiegebieden (Krimpenerwaard en Schuivenbeek) kan dit project voornamelijk voortbouwen op de verzamelde gegevens tijdens het project Monitoring Stroomgebieden. Dit is een project dat Deltares en Alterra gezamenlijk hebben uitgevoerd. Voor het derde gebied wordt gebruikt gemaakt van een lopende studie van HH Rijnland in de Bollenstreek, alsook gegevens die Deltares heeft verkregen vanuit het KRW-project Puridrain. Dit is een project dat onderzoek doet naar methoden voor waterzuivering van drainwater in o.a. de Bollenstreek. Hieronder staan de doelstellingen van de twee afzonderlijke fasen van het project:

1. Het analyseren van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in verschillende fosfaatbronnen in Nederland. Naast de voor de hand liggende fosfaatbronnen, zoals: verschillende mest en kunstmest soorten, RWZI, veenmineralisatie en nutriënt-rijk grondwater, is het ook gewenst om inzicht te krijgen in mogelijke achtergrondwaarden in de grote Nederlandse rivieren en eventueel regenwater. Doelstelling van deze fase is: achterhalen of de verschillen fosfaatbronnen verschillende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio hebben. Dit om te waarborgen dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio daadwerkelijk als traceertechniek gebruikt kan worden onder Nederlandse condities. De representatieve mest en kunstmest bronmaterialen werden verzameld door Alterra. Daarnaast zijn er locaties voor veenwater, rivierwater en grondwater geselecteerd en bemonsterd in de voor fase 2 geselecteerde veldwerkgebieden. De verkregen monsters werden vervolgens naar Zwitserland opgestuurd waar de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio werd gemeten door "Eidgenössische Technische Hochschule Zürich" (ETH).
2. In meer detail kijken naar drie verschillende pilotgebieden: veenweidegebied in de Krimpenerwaard, zandgebied nabij Veluwe en een zandgebied in het Bollengebied. Voornamelijk in het zandgebied nabij de Veluwe wordt onderzocht of de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in de bodem (zand) beïnvloed worden door biogeochemische en hydrologische processen in de bodem. Belangrijkste vraag hierbij is of er wel of geen relevante fractionering optreedt waardoor het oorspronkelijke bronsignaal afzwakt of verdwijnt. Tijdens deze fase zal er meer gedetailleerd veldwerk worden gedaan om bodem, grondwater en oppervlaktewatermonsters te nemen. We zullen hierbij proberen om langs een grondwaterstroombaan te bemonsteren zodat de evolutie van de isotopratio in de tijd gevolgd kan worden. In de andere pilotgebieden (Bollenstreek en veenweidegebied De Krimpenerwaard) wordt de techniek nader toegepast, met als doelstelling of er verschillende fosfaatbronnen onderscheiden kunnen worden en of de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio eventueel herkend kan worden aan de hand van de

gekaracteriseerde fosfaatbronnen in fase 1. De doelstelling van deze fase is of $\delta^{18}\text{O}$ - PO_4 ratio's gebruikt kunnen worden om fosfaatbronnen te onderscheiden en te herkennen. En welke fosfaatbron in de pilotgebieden de grootste bijdrage levert aan de fosfaatbelasting van het oppervlaktewatersysteem. De in samenspraak met de deelnemende waterschappen geselecteerde veldwerkgebieden werden door Deltares bemonsterd en voor de $\delta^{18}\text{O}$ - PO_4 analyses naar de ETH opgestuurd.

3 Karakteriseren van de fosfaatbronnen

Het grootste probleem om in te kunnen schatten of $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's gebruikt kunnen worden om verschillende fosfaatbronnen te onderscheiden en eventueel te herkennen is het gebrek aan data. De isolatie van fosfaat uit water, dan wel uit vaste stoffen, is een zeer specialistisch werk dat bij een beperkt aantal universiteiten in de wereld uitgevoerd wordt. Dit heeft als nadeel dat de hoeveelheid beschikbare data voor de fosfaatbronnen in de internationale literatuur zeer beperkt is, maar wel snel groeiende. Naast de beperkte data wordt verondersteld dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio een regionaal karakter heeft, dit komt door de invloed van de zuurstof isotoopratio van het regenwater, dat wereldwijd sterk kan variëren (+0 tot -45‰)(www.iaea.org). Dit maakt het noodzakelijk om de lokale fosfaatbronnen van het onderzoeksgebied te allen tijde mee te analyseren. De doelstelling van fase 1 is het analyseren van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van verschillende fosfaatbronnen in Nederland. Naast het analyseren van de meest relevante fosfaatbronnen (tabel 1) zoals: kunstmest en mest, RWZI, water uit veenpakketten en (nutriënt-rijk) grondwater, is het ook gewenst om enig inzicht te krijgen in de achtergrondwaarden van de grote Nederlandse rivieren (Rijn en Maas).

3.1 Monstersselectie

Er zijn twee soorten monsters, namelijk vaste stof en watermonsters. De watermonsters zijn door Deltares genomen en het fosfaat geconcentreerd zoals beschreven in appendix 9.2. Dit concentraat is vervolgens opgestuurd naar de ETH en daar verder opgewerkt. De kunstmest en mestmonsters zijn door Alterra verzameld en door Deltares gevriesdroogd, gemalen en daarna doorgestuurd naar Zwitserland voor de verdere opwerking.

3.1.1 Mestmonster

De mest- en kunstmestmonsters zijn door Alterra geselecteerd en representeren verschillende typen boerenbedrijven en variëren in gehouden dieren, productiedoelstelling (vlees/ eieren/ melk), aangeboden voedsel en leefomstandigheden (biologisch of niet). De geografische spreiding van de bemonsterde boerderijen is minimaal, behalve twee melkveeboerderijen, die zich bevinden in Friesland en Noord-Brabant. De andere veebedrijven bevinden zich in en om Bennekom. De selectie van de boerderijen is **geen** representatieve afspiegeling van het Nederlandse boerenbedrijf. Bij aanvang van het project zijn er geen $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's van mest of welk ander soort monsters ook uit Nederland of de directe omgeving bekend uit de literatuur. Er is dus nog niets bekend over de variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio met de tijd, ruimte, diersoort, etc. De geanalyseerde mestmonsters zijn dus **niet** automatisch representatief voor Nederland, maar geven wel inzicht in de variatie van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in mestmonsters van verschillende dieren gehouden onder verschillende omstandigheden op dat moment. Of de verkregen $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's representatief zijn voor Nederland moet blijken door meer mest en kunstmest-monsters te analyseren. In Tabel 1 staat een overzicht gegeven van de geanalyseerde kunstmest en mestmonsters, deze is aangevuld met de mest en waterbodems die bemonsterd zijn in fase 2 van dit project. Deze waarden zijn uiteraard niet meegewogen tijdens de go/no-go beslissing voorafgaand aan fase 2.

Tabel 1: Overzicht van de verzamelde mestsoorten en meststoffen.

Dierlijke mestsoorten (verzameld in aug- sep 2011)			
	Type	Locatie	Bijzonderheid
1	Melkkoe	Noord-Nederland, nabij Lauwersmeer	Voornamelijk gras
2	Melkkoe	Zuid-Nederland, nabij Helmond	Voornamelijk maïs en krachtvoer
3	Biologische melkkoe	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Alleen gras
4	Vleesvarkens	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Krachtvoer
5	Vleesbiggen	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Krachtvoer
6	Gesloten systeem varkens	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Wisselend krachtvoer
7	Legkippen (scharrel)	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Krachtvoer
8	Vleeskippen	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Krachtvoer
9	Vleeskalveren	Midden-Nederland, nabij Bennekom	Voedsel onbekend
Meststoffen pilotgebieden (bemonsterd aug-sept, 2012)			
10	Melkkoe	WSV &E, nabij Putten, referentie voor pilot-gebied	Voedsel onbekend
11	Melkkoe	HHSK, nabij Vlist, referentie voor pilotgebied	Voedsel onbekend
12	Melkkoe	HHSK, nabij Stolwijk, referentie voor pilot-gebied	Voedsel onbekend
13	Compost	HH Rijnland, nabij Voorhout	-
Waterbodems			
14		Veluwe, in de Veldbeek	
15		Rijnland, in de meetsloot	
Algemeen: Alle dieren drinken kraanwater. Bij mestsoorten 3 en 8 wordt de mest gedurende een langere periode (enkele weken tot maanden) in de stal bewaard totdat het verder verwerkt wordt. Bij de overige mestsoorten wordt de mest continue, d.m.v. roosters in de stallen, afgevoerd en opgevangen in een tank.			

Kunstmest			
1	Triple superfosfaat	Asrifirm	
2	Triple superfosfaat	Heina	
3	Triple superfosfaat	Aferto	

De mestmonsters zijn gevriesdroogd, gemalen en daarna naar ETH-Zurich in Zwitserland opgestuurd. Daar is het fosfaat uit de monsters geïsoleerd, zoals beschreven door Tramburini (2010) en Kendall (2005). Het eindproduct is vervolgens neergeslagen als zilver(III) fosfaat (Ag_3PO_4). Hiervan is vervolgens de zuurstofisotoopratio bepaald met TC/EA-irms (Total Combustion/ Elemental Analyser- Isotope Ratio Mass Spectrometer).

3.1.2 Watermonsters

In de drie veldgebieden zijn in augustus-september 2011 tijdens relatief droge omstandigheden verschillende typen watermonsters (grondwater, grondwater in het veen (veenwater), RWZI effluentwater, etc) genomen. Figuur 2 geeft een overzicht van de veldwerkgebieden. Daarnaast zijn de Maas (nabij Eijsden) en de Rijn (nabij Lobith) bemonsterd. De exacte monsterlocaties zijn geselecteerd in samenspraak met de consortiumpartners en probleemeigenaren. De voornaamste selectiecriteria hiervoor waren:

- 1) De fosfaatconcentratie.
- 2) Relevante fosfaatbron in het gebied?
- 3) Informatie vooraf bekend over de locatie.

Het RWZI-effluentmonster is genomen in de grootste RWZI installatie van het waterschap. Bij het selecteren van de monsterlocaties is **geen** rekening gehouden met: peilbuisdiepte, wel of geen open verbinding tussen de bemonsterde locaties in een veldgebied. **De genomen watermonsters vertegenwoordigen dus potentiële fosfaatbronnen, maar niet de $\delta^{18}\text{O}$ - PO_4 ratio op een geografische locatie!** Om deze reden zijn de exacte geografische locaties niet in het verslag opgenomen.



Figuur. 2: Overzicht bemonsterde veldgebieden 1) Nabij Uddel (WS Veluwe), 2) Bollenstreek (HH Rijnland), 3) Krimpenerwaard (HH Schieland en Krimpenerwaard)

Tabel 2: Overzicht van monsterlocaties per veldgebied

Monsternaam	Type monster	Hoeveelheid (L)
Krimpenerwaard, RWZI		
Krimpenerwaard -1	RWZI	60
Krimpenerwaard -2	PO ₄ rijk grondwater	60
Krimpenerwaard -4,	PO ₄ rijk grondwater	60
Krimpenerwaard -5	Veenwater	60
Krimpenerwaard inlaat, Bergambacht	Veenwater	60
Krimpenerwaard RWZI	Oppervlaktewater (nabij gemaal)	60
Bollenstreek, HH Rijnland		
Bollenstreek RWZI	RWZI	60
Bollenstreek-1	PO ₄ rijk grondwater	60
Bollenstreek -2	PO ₄ rijk grondwater	60
Bollenstreek-5, Vlietpolder	Veenwater	2
Bollenstreek-6, Vlietpolder	Oppervlaktewater (sloot)	60
Bollenstreek inlaat, Gouda	Oppervlaktewater (nabij gemaal)	60
Veluwe, WS Veluwe		
Veluwe RWZI	RWZI	60
Veluwe 1	PO ₄ houdend grondwater	60
Veluwe 2	PO ₄ houdend grondwater	60
Veluwe 3	PO ₄ houdend grondwater	60
Rivieren		
Lobith	Rijnwater	60
Eijsden	Maaswater	60



Figuur 3: Fotocollage van de veldbemonstering, de verwerking van de monsters en het naar ETH Zurich opgestuurde monster. **Linksboven:** Het 60 L vat wordt met een slangenpomp gevuld. **Bovenmidden:** Tijdens het vullen wordt het water gefiltreerd door een 1 μm filterdoek. **Rechtsboven:** Na het bezinken van het mineraal bruciet ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) worden de 60 L vaten afgepompt tot ~ 10 L. **Linksonder:** In het lab wordt gericht het bruciet opgepompt en overgebracht naar een 5 L vat (**Ondermidden**). **Rechtsonder:** Nadat het monster is aangezuurd met salpeterzuur (HNO_3) lost het bruciet op en is de fosfaat uit de 60 L geconcentreerd in de resterende hoeveelheid (~ 5 L). Dit laatste proces wordt herhaald totdat er een volume van $\sim 200\text{ml}$ over is.

Omdat de fosfaatconcentratie tijdens bemonstering niet betrouwbaar direct gemeten kon worden is op alle locaties 60 L bemonsterd. Op één locatie, Bollenstreek-5, lukte dit niet omdat de peilbuis verstopt raakte na het oppompen van ~ 2 L, dit monster is verder normaal in behandeling genomen. Nadat de 60 L bemonsterd was werd er magnesiumchloride ($\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en natronloog (NaOH) toegevoegd. Hierdoor ontstaan er vlokken van het mineraal bruciet ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) waaraan het in het water aanwezige fosfaat volledig absorbeert. Door het monster gedurende 1 á 2 uren te laten staan bezinkt het bruciet in het 60 L vat. Nadat het bruciet bezonken is kan het 60 L vat worden gedecanteerd of afgepompt (Voor een volledige beschrijving van de gevolgde procedure in het veld en in het laboratorium, zie appendix 2, Karl et al., 1992). Voor het bepalen van de fosfaatconcentratie en de zuurstofisotoop ratio van het water zijn aparte monsters genomen. Tijdens de bemonstering zijn in het veld direct de pH, EC, Eh, O_2 en de temperatuur gemeten (voor deze gegevens zie appendix 3).

3.2 Resultaten: bron karakterisatie

De in dit hoofdstuk gegeven resultaten van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio zijn gemeten in het laboratorium van de ETH, alle overige analyses zijn door het laboratorium van Deltares in Utrecht uitgevoerd.

3.2.1 Mestmonsters

Er zijn 9 verschillende dierlijke mestmonsters en 3 kunstmestmonsters geanalyseerd. Van elk diersoort (koe, kip en varken) is één willekeurig mestmonster uitgekozen en daarop zijn vier verschillende extracties uitgevoerd, namelijk:

1. Lokaal dubbel gedestilleerd water;
2. Dubbel gedestilleerd water met een afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio (s);
3. HCl extractie, met lokaal dubbel gedestilleerd water (HCl);
4. HCl extractie met afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio (HCl s).

Het element fosfor (P) kan in het milieu in verschillende verbindingen voorkomen, voorbeelden hiervan zijn: fosfaat (PO_4), als onderdeel van organische stof, poly-fosfaten (ketens van $-\text{P}_2\text{O}_5-$), etc. Met een waterextractie (extracties 1 & 2) worden de makkelijk oplosbare fosforverbindingen geëxtraheerd, met de HCl extractie (extracties 3 & 4) worden (bijna) alle anorganische fosforverbindingen geëxtraheerd. De resultaten van de twee verschillende extracties representeren dus twee verschillend fosfor/ fosfaat voorkomens in het monster.

De extractie met afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio (extractie 2 & 4) zijn uitgevoerd om te controleren of er tijdens het opwerken van de monsters in het laboratorium zuurstof vanuit het water in het fosfaat-ion wordt ingebouwd. Dit zou het geval kunnen zijn als er in het monster poly-fosfaten en/ of organische fosfaten bevat en deze tijdens de extractie worden gemobiliseerd. Een mogelijke chemische reactie bij het oplossen van poly-fosfaten ($-\text{P}_2\text{O}_5-$) is:



Waarbij de "O" de zuurstof afkomstig uit het water representeert. De verdeling van de zuurstofatomen afkomstig van het water tussen de fosfaat-ionen kan variëren, maar het netto effect is hetzelfde. Zoals duidelijk uit formule 2 kan worden opgemaakt vindt er uitwisseling van zuurstof plaats tussen het water en het poly-fosfaat.

De mestmonsters zijn in enkelvoud opgewerkt en (minimaal) in drievoud geanalyseerd. De gegeven standaarddeviatie is dus een analytische standaarddeviatie, de variatie veroorzaakt door het opwerken van de monsters is hierin niet opgenomen. Er zijn twee kwaliteitscontroles uitgevoerd over de analyses:

1. Bij een standaarddeviatie hoger dan 0.5 % worden de analyses afgekeurd en na verdere zuivering opnieuw gemeten.
2. De zuurstofconcentratie in het opgewerkte monster van zilverfosfaat mag niet meer dan 0.3 % afwijken t.o.v. het theoretische massa percentage (O = 15.4 %).

Helaas zijn er geen fosfaatconcentratie gegevens bekend tijdens de verschillende extractiestappen. Deze gegevens zouden de verschillende extracties en de bijbehorende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's meer in perspectief kunnen plaatsen. Wanneer bijvoorbeeld 99% van het aanwezige fosfaat alleen geëxtraheerd wordt met HCl en niet met water, is het belang van een afwijkende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het water extract minder groot, dan wanneer dit lager zal zijn. Door het ontbreken van de concentraties kan deze afweging niet gemaakt worden.

Tabel 3: Alle $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's van de mest- en kunstmestmonsters, aangevuld met de mest en waterbodemmonsters uit de pilotgebieden. NN= Noord Nederland, MN =Midden Nederland, ZN =Zuid Nederland. S= geëxtraheerd met afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio.

Dier	Type bedrijf	$\delta^{18}\text{O-PO}_4$ (‰)	Stdev (%)
Aug-sept, 2011			
Koe			
1	Melk, NN	14,9	0,1
1 s		15,0	0,3
1 HCl		14,9	0,5
1 HCl s		14,9	0,1
2	Melk, ZN	14,8	0,1
2 s		15,5	0,1
3	Biologisch, MN	17,2	0,3
3 s		17,6	0,1
9	Vlees, MN	16,6	0,2
9 s		17,0	0,0
Varken			
4	Vlees, MN	13,8	0,2
4 HCl		14,0	0,1
4 HCl s		13,9	0,2
5	Biggenvlees, MN	14,0	0,0
6	Gesl. syst, MN	15,8	0,1
Kip			
7	Legkippen, MN	14,7	0,0
7 HCl		16,2	0,1
7 HCl s		16,1	0,2
8	Vleeskippen, MN	18,9	0,1
Kunstmest			
1	Asrifirm	23,7	0,3
2	Heina	23,2	0,1
2 HCl		17,7	0,3
2 HCl s		19,6	0,2
3	Aferto	18,7	0,1
Lokale bronnen pilotgebieden (aug-sept, 2012)			
Veluwe	Mest van melkkoe	16.3	0.3
HHSK Vlist	Mest van melkkoe	16.4	0.2
HHSK Stolwijk	Mest van melkkoe	16.7	0.1
Rijnland	Compost (indirect)	21.3	

Waterbodems			
Rijnland		15.7	-
Rijnland, HCl		19.5	-
Rijnland, HCl s		22.1	-
Veluwe		17.9	-
Veluwe, HCl		15.9	-
Veluwe, HCl s		16.0	-

De isotoopratio's van koeienmest variëren van 14.8 ‰ tot 17.6 ‰, bij varkensmest 13.8 ‰ tot 15.8 ‰ en kippenmest 14.7 ‰ tot 18.9 ‰. Van de dierlijke mestmonsters wordt alleen de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het kippenmestmonster (7) zwaarder bij een HCl extractie. Dit betekent dat een fosfaatfractie met afwijkende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio alleen met HCl geëxtraheerd wordt, en niet met water. Aangezien er geen fosfaatconcentraties van de verschillende extracties bekend zijn, kan er geen uitspraak worden gedaan welke $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio het meest representatief is. Alleen in de koeienmestmonsters (monsters 2, 3 en 9) is een (beperkte) invloed zichtbaar van water met een afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio tijdens de extractie. In deze monsters is dus (beperkt) sprake van extractie van poly-fosfaten en/ of organische fosfaten.

De beide waterbodems hebben een afwijkende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio bij een HCl extractie ten opzichten van tijdens een waterextractie. Het waterbodemmonster in het pilotgebied van Rijnland laat ook een sterke invloed van water met een afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio tijdens de extractie wat aangeeft dat poly-fosfaten aanwezig zijn.

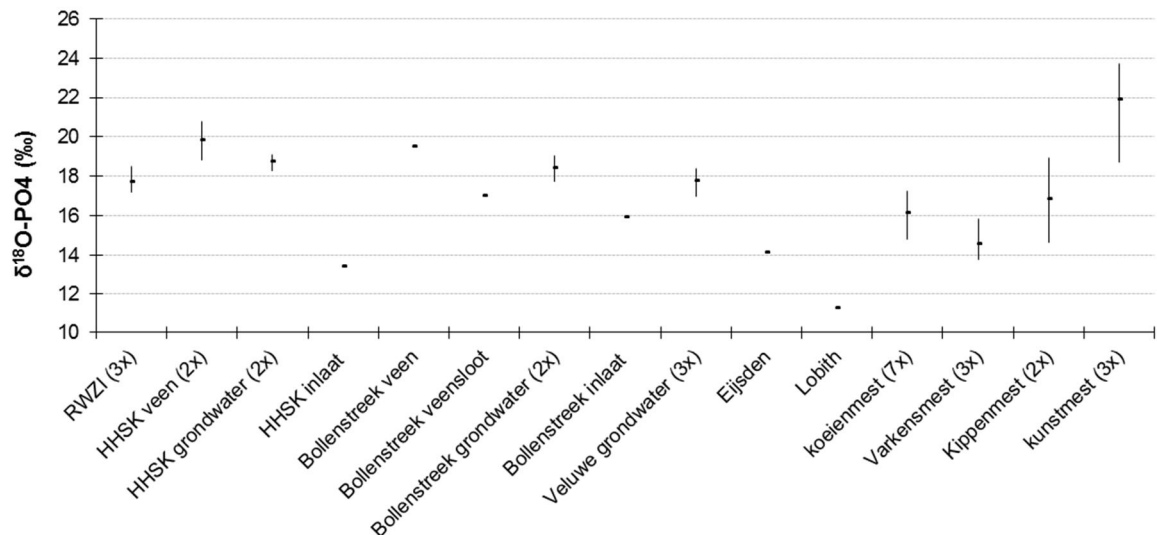
De variatie in de koeienmest is van 14.8 ‰ tot 17.6 ‰, de variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van specifiek alleen de melkkoeien tijdens de beide bemonsteringsrondes is 14.8 ‰ tot 14.9 ‰ (2011, n=2) en 16.3 ‰ tot 16.7 ‰ (n=3) in 2012. Beide bemonsteringen hebben een relatief grote geografische spreiding in Nederland, (Helmond-Lauwensmeer) tijdens de eerste bemonstering en (Veluwe-Bollenstreek) tijdens de tweede bemonstering. De variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het jaar (2011 en 2012) is niet significant, maar tussen de jaren wel (14.9 ‰ (2011) ten opzichten van 16.4 ‰ (2012)). Dit zou een indicatie kunnen zijn dat de variatie in de tijd belangrijker is dan de geografische variatie in Nederland. Maar aan de hand van deze twee bemonsteringsrondes is het niet mogelijk om een uitspraak te doen over de grote van deze variatie. Dit zou in eventueel vervolg onderzoek in meer detail onderzocht moeten worden.

De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de kunstmestmonsters varieert tussen de 18.7 ‰ tot 23.7 ‰, bij een waterextractie. Het kunstmestmonster 2 (Triple super fosfaat, Heina) laat, zoals verwacht, een grote invloed zien van water met een afwijkende $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ waarde, omdat de kunstmest monsters poly-fosfaten bevatten.

3.2.2 Watermonsters

In Figuur 4 staat een overzicht gegeven van alle gemeten $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's van de verschillende fosfaatbronnen in de 3 veldgebieden. De weergegeven spreiding geeft de maximale, minimale en gemiddelde waarde weer (mits er meer dan één monsters aan de groep is toegekend, het aantal toegekende monsters staat er tussen haakjes achter). Bij de

(kunst)mestmonsters zijn de met water geëxtraheerde $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's weergegeven. De resultaten van de waterbodems in de pilotgebieden zijn niet weergegeven.



Figuur 4: Overzicht $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de verschillende fosfaatbronnen. Tussen haakjes staat het aantal monsters (n) dat is toegekend aan dezelfde fosfaatbron.

De totale gemeten spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio is 11.4 ‰ tot 23.7 ‰, terwijl de analytische fout kleiner dan 0.5 ‰ is. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in verschillende fosfaatbronnen laten een overlap zien, waardoor deze techniek niet alleen in staat zal zijn om alle fosfaatbronnen van elkaar te onderscheiden. Om deze bronnen wel te kunnen onderscheiden zal er naast deze techniek ook gebruik gemaakt moeten worden van andere traceer technieken (hoofdstuk 4) en lokale gebiedskennis.

De verschillende mestmonsters laten een naar verhouding grote spreiding zien, vooral de kunstmest (18.7 ‰ tot 23.7 ‰, n = 3) en de kippenmest (14.7 ‰ tot 18.9 ‰, n = 2), maar ook de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het veenwater in de Krimpenerwaard varieert sterk (19.2 ‰ tot 21.5 ‰). Deze gemeten spreiding binnen eenzelfde fosfaatbron in eenzelfde veldgebied is groter dan de analytische variatie (maximaal 0.5 ‰). Het is dus een werkelijke variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio binnen één en dezelfde fosfaatbron. De dierlijke mestmonsters zijn afkomstig van een geografisch beperkte regio, met uitzondering van de koeienmest, (voornamelijk omgeving Bennekom), maar hebben in leefomstandigheden en voer een grote variatie. In de mest afkomstig van melkkoeien genomen in 2011 en 2012, met een relatief grote geografisch spreiding (Helmond, Lauwersmeer, Veluwe-Voorhout), hebben een beperkte spreiding in de isotopratio (14.8 ‰ tot 16.7 ‰). Er kan geconcludeerd worden dat er niet één diersoort-specifieke $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio is, die onafhankelijk is van voeding, geografische regio of leefomstandigheden waaronder de dieren gehouden worden. Er zijn dus geen constante landelijk dekkende waardes per diersoort. Tevens kan er geen uitspraak worden gedaan over de tijdsafhankelijkheid van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio. Dit zorgt er voor dat ook in vervolgstudies de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van lokale potentiële fosfaatbronnen geanalyseerd dient te worden.

3.3 Voorlopige conclusies

In het begin van het project is gesteld dat het verschil tussen de “natuurlijke” en antropogene fosfaatbronnen minimaal 3 maal groter moeten zijn dan de analytische onnauwkeurigheid in de metingen. De verkregen resultaten laten zien dat deze verschillen groter zijn. De verschillen in $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio zijn beperkt maar analytisch toch goed te onderscheiden. Het is echter niet mogelijk om alle fosfaatbronnen met de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio te onderscheiden.

- In het geheel genomen varieert de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de potentiële fosfaatbronnen van 11.4 ‰ tot 23.7 ‰, terwijl de analytische meetfout in veel gevallen kleiner is dan 0.5 ‰.
- De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in verschillende fosfaatbronnen laten een overlap zien, om deze fosfaatbronnen toch te kunnen onderscheiden van elkaar zal gebruik gemaakt moeten worden van additionele analysetechnieken en lokale gebiedskennis.
- De eerste analyseresultaten laten zien dat op alle drie de gebieden het mogelijk is om het fosfaat uit koeienmest en varkensmest te onderscheiden van fosfaat in veenwater of grondwater.
- Rivier inlaatwater (Lobith, Eijsden of in de gebieden zelf) is onderscheidbaar van het veenwater/ grondwater en alle dierlijke en kunstmestsoorten.
- De gemeten variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio, samen met de structurele verschillen tussen rivierwater- grond/ veenwater en met name koe- en varkensmest geeft zeker aanleiding om door te gaan met fase 2 van het project.

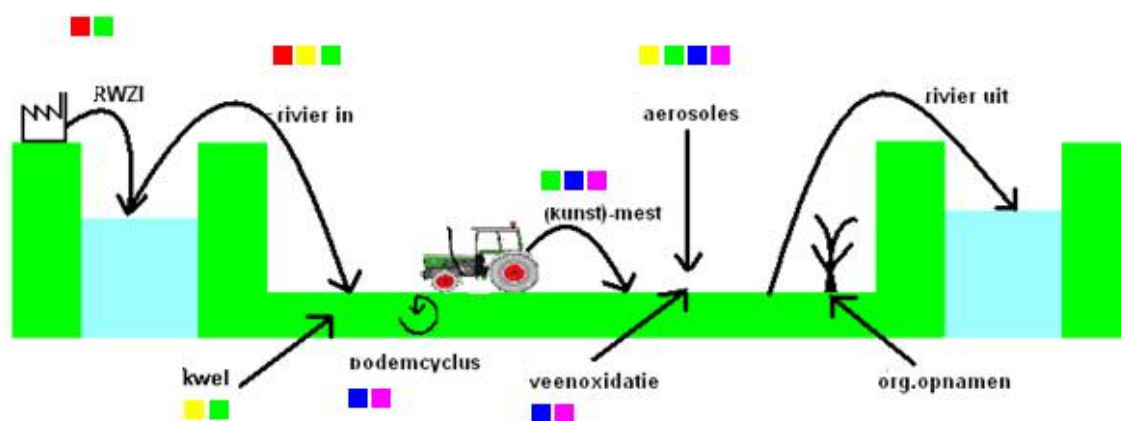
Bovenstaande overwegingen zijn meegenomen naar het projectoverleg op 3 april 2012 bij Deltares in Utrecht. Tijdens dit overleg is besloten om het project te continueren. Er werden alleen vraagtekens gesteld wat de toegevoegde waarde is om fase 2 en fase 3 na elkaar uit te voeren. De voorkeur gaat ernaar uit om deze twee fases te combineren tot één fase. Het voordeel hiervan is dat er direct getest kan worden of de techniek gebruikt kan worden om verschillende fosfaatbronnen te identificeren (voor het verslag van deze bijeenkomst zie appendix 8.2).

4 Overige analyses

Er zijn in totaal 4 pilotgebieden geselecteerd in overleg met de deelnemende waterschappen. In de uitwerking van de pilotgebieden is uitgegaan van de verkregen data tijdens de tweede bemonsteringsronde, waar mogelijk zijn de gemeten fosfaatconcentraties wel vergeleken met langjarig gemiddeldes. Bij het herkennen van de geïdentificeerde uitgangsmaterialen zijn de waarden van de verschillende bronnen uit fase 1 gebruikt, aangevuld met de lokale bronnen in de desbetreffende pilotgebieden.

4.1 Ondersteunende analyses

Om uitspraken te kunnen doen over de haalbaarheid van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's als tracer voor het onderscheiden van fosfaatbronnen, is het van belang dat de onderzochte gebieden optimaal inzichtelijk worden gemaakt. Naast de gebruikelijke analyses, zoals anionen en kationen, zijn er in dit project meerdere stabiel-isotoop analyses uitgevoerd (nitraat-, sulfaat-, fosfaat-). In tegenstelling tot $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's zijn deze technieken veelvuldig succesvol in de internationale literatuur beschreven en toegepast. In dit hoofdstuk zijn de in deze studie toegepaste traceertechnieken in het kort beschreven. In Figuur 5 staat schematisch aangegeven welke bronnen of processen met welke traceertechniek onderscheiden kunnen worden. Door de redox-gevoeligheid van m.n. nitraat en sulfaat is het echter niet mogelijk om de bron van deze nutriënten direct te correleren met de bron van het fosfaat, maar deze informatie kan alleen gebruikt worden om beter inzicht te krijgen in het pilotgebied. Bij alle stabiele isotopen wordt gebruik gemaakt van de delta notatie, dit is uitgelegd in Hoofdstuk 2.



Figuur 5: Overzicht van welke "bronnen" onderscheiden kunnen worden met de verschillende tracers. Rood = Zeldzame aardelementen, Geel= $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, groen= $\delta^{11}\text{B}$, blauw= $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ & $\delta^{18}\text{O-NO}_3$, paars= $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ & $\delta^{18}\text{O-SO}_4$.

4.1.1 SO_4 isotopen ()

Zowel zwavel (^{32}S en ^{34}S) als zuurstof (^{16}O , ^{17}O en ^{18}O) hebben meerdere in de natuur voorkomende stabiele isotopen. Met zwavel- en zuurstofisotopen van sulfaat kan iets gezegd worden over de oorsprong van het sulfaat ((kunst-)mest (Vitoria et al., 2004; Otero et al., 2007), bodem (Clark en Frits, 1997) en/ of het sulfaat van pyrietoxidatie afkomstig is of dat

het een restant is van sulfaatreductie (Kendall et al., 1998). De analytische procedure is in het kort als volgt.

Geconcentreerd HCl wordt toegevoegd aan het watermonster en vervolgens geschud zodat HCO_3 ontgast als $\text{CO}_2(\text{g})$. Vervolgens wordt er 10% bariumchloride (BaCl) toegevoegd, zodat er een BaSO_4 neerslag ontstaat. Het precipitaat wordt vervolgens gefiltreerd en het residu wordt gedroogd. Het gedroogde bariet is vervolgens met de DDARP methode (Bao, 2006) verder opgezuiverd, m.n. bariumnitraat (BaNO_3), bariumfosfaat (BaPO_4) en bariumchloraten (BaClO_4) worden op deze manier verwijderd. Dit zorgt voor een betrouwbaar zuurstof isotoopsignatuur voor de sulfaatanalyse. Van de gezuiverde BaSO_4 is de zwavelisotoop ratio en zuurstofisotoopratio bepaald met Total Combustion/ Elemental Analyser - Isotope Ratio Massa Spectrometer (TC/ EA-irms).

4.1.2 NO_3 -isotopen (I)

Zowel stikstof (^{14}N en ^{15}N) als zuurstof (^{16}O , ^{17}O en ^{18}O) hebben meerdere in de natuur voorkomende stabiele isotopen. Door beide isotoopratio's en de nitraatconcentratie te meten is het mogelijk om meerdere bronnen te onderscheiden. De analytische procedure in het kort is als volgt.

Om nitraat te pre-concentreren wordt het water eerst gevriesdroogd. De ontstane zouten worden vervolgens opgelost in pure aceton, de vloeistof wordt gedecanteerd en aan de vloeistof wordt BaI_2 toegevoegd. Na het drogen van de neergeslagen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ worden met een TC/ EA-irms zowel de stikstofisotopen als zuurstofisotopen gemeten (Huber et al., 2011). Nitraat isotopen worden toegepast om de bron van nitraat vast te stellen en om aan te tonen of denitrificatie, reductie van nitraat naar uiteindelijk N_2 optreedt (meer informatie www.isonitrate.brgm.fr). Bij het ISONitrate project wordt vooral de combinatie met boorisotopen gebruikt.

4.1.3 $\delta^{18}\text{O}$ - H_2O (I)

Van het genomen watermonster wordt 600 μl in een gasdichte buis onder CO_2 atmosfeer gebracht, dit wordt vervolgens opgewarmd zodat het CO_2 isotopisch in evenwicht komt met het water. Het CO_2 wordt vervolgens geanalyseerd met Gasbench-irms (Friedman, et al 1977).

Om de $\delta^{18}\text{O}$ - H_2O ratio goed te kunnen interpreteren hebben we ook de $\delta^2\text{H}$ data van het geanalyseerde water nodig. De waarden van neerslag voldoen aan het verband van de Meteoric Water Line (MWL):

$$\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O} = 8 * \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 10$$

De $\delta^{18}\text{O}$ - H_2O ratio in grondwater dat direct infiltreert in de bodem en uitsluitend beïnvloed is door verdamping/ transpiratie van planten voldoet aan de MWL (Jasechko, 2013). Verdamping door planten geeft dus geen fractionering. In gevallen waarbij het grondwater of oppervlaktewater onderhevig is geweest aan directe verdamping vanuit openwater treedt er wel fractionering op. Door de verdamping worden beide isotoopratio's (waterstof en zuurstof) aangerijkt volgens een verband met een helling 5, dus:

$$\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O} = 5 * \delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + C$$

De constante C is de uitgangsratio van het water voordat het was blootgesteld aan de openwater verdamping. Door het ontbreken van $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ ratio's kunnen we de grootte van de verdamping niet uitrekenen. Maar lage $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio's in het grondwater geven aan dat het water aan openwater verdamping is blootgesteld.

4.1.4 δB^{11} - isotopen

Boor heeft van nature twee stabiele isotopen (B^{10} en B^{11}). De monsters worden verdund tot een boorconcentratie van 10 ppb, en vervolgens in drievoud op de HR-ICP-MS geanalyseerd volgens de methode zoals beschreven in Gäbler *et al.*, (1999). Voor en na elk monster wordt een referentiemonster (NIST 951) geanalyseerd, zodat er voor eventuele drift tijdens de analyse gecorrigeerd kan worden. Tevens worden de resultaten gecontroleerd aan de hand van een tweede referentiemonster (NASS-5).

Door de introductie van gebiedsvreemd boor met een andere isotoopratio (bijvoorbeeld in de vorm van wasmiddelen of meststoffen), kunnen B-isotopen als tracer worden gebruikt. Bij boorisotopen wordt gebruik gemaakt van de zogenaamde deltanotatie; dit houdt in dat de afwijking van de ratio $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ ten opzichte van een vaste referentiestandaard wordt gerapporteerd. Voor meer informatie over de toepassingsmogelijkheden zie www.isonitrate.brgm.fr.

4.1.5 REE, Gd-anomalie

Deltares heeft een techniek ontwikkeld om zonder pre- concentratie direct kwalitatief hoogwaardig zeldzame aardelementen (van lanthaan tot lutetium) te analyseren. De moeilijkheid hierbij is de extreem lage concentraties (<0.001 ppb) waarin deze elementen van naturen voorkomen in de Nederlandse oppervlaktewateren. Deze methode wordt in Klaver *et al.* (2014) gepubliceerd.

Zeldzame aardelementen hebben het voordeel dat ze van nature in vaste ratio's ten opzichte van elkaar voorkomen. Sinds halverwege de jaren 80 wordt een gadoliniumcomplex (een van de zeldzame aardelementen) als MRI-contrastvloeistof toegepast in de medische wereld. Deze MRI-contrastvloeistoffen komen via de patiënt in het riool, waar het onaangestast door een RWZI in het milieu terecht komt. Deze additionele gadoliniumconcentratie kan onderscheiden worden van de natuurlijke achtergrond en wordt de gadoliniumanomalie genoemd (Bau en Dulski, 1996). Een gadolinium anomalie geeft dus informatie over beïnvloeding van RWZI's, of het eventueel inlaten van rivierwater (Rozemeijer *et al.*, 2012).

5 Pilotgebieden

5.1 Bollenstreek, Voorhout

5.1.1 Setting pilotgebied

De waterkwaliteit in de Duin- en Bollenstreek voldoet op veel plaatsen niet aan de normen, maar het gebied behoort niet tot de prioritaire KRW-gebieden. Om de haalbaarheid van de KRW-doelen bespreekbaar te maken is kwantitatieve informatie nodig. Met name de werking van het hydrologisch systeem, mate waarin de belasting van het oppervlaktewater is te beïnvloeden door maatregelen en de mogelijke gevolgen van bron en effectgerichte maatregelen voor de waterkwaliteit zijn relevante onderwerpen. Vooral het mestbeleid leidt tot problemen voor de bollensector. Het op peil houden van een minimale organische stofpercentage in duinzandgronden met organische meststoffen legt een fors beslag op de ruimte die de gebruiksnormen bieden zonder dat nutriënten aan de planten ten goede komen (Alterra-rapportnummer 1947, 2009: Onderzoeksproject KRW-pilot bollensector: vooronderzoek en plan van aanpak).

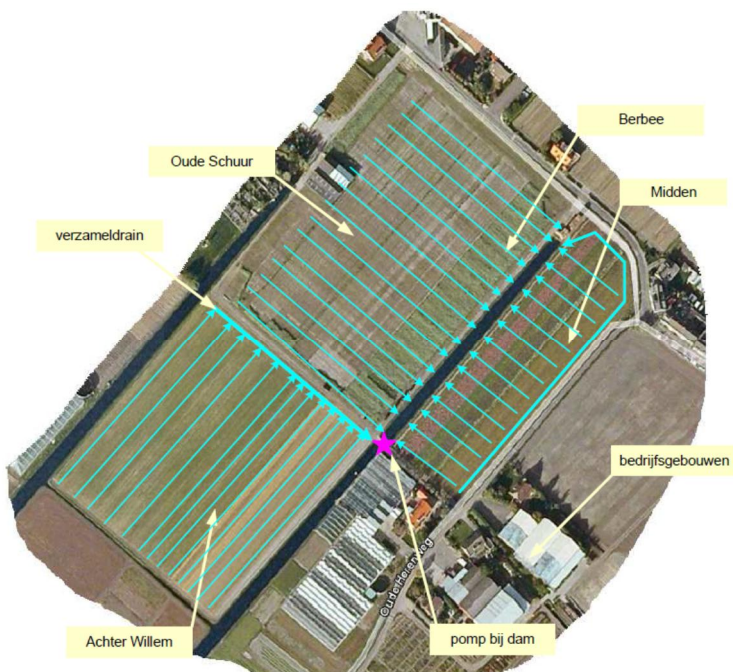
Het Hoogheemraadschap van Rijnland heeft een pilotlocatie ingericht waar door middel van veldonderzoek en experimenten het antwoord op de volgende vragen moet worden gevonden:

1. Hoe ziet de water- en stoffenbalans (vooral voor fosfaat) eruit van een gemiddelde bollenpolder?
2. Welke maatregelen zijn effectief en bedrijfseconomisch verantwoord?

5.1.2 Inrichting pilot locatie en snapshot bemonstering op 25-09-2012

De percelen liggen in de oostelijke zone van de Bollenstreek en hier is meestal sprake van infiltratie (Alterra-rapportnummer 1947, 2009). Ten noordoosten (ca. 500 m, PB3460) en zuidwesten (1000 m, PB3459 en 3388) liggen 3 meetpunten van het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit van Zuid-Holland. De P-totaal concentraties in het bovenste grondwater variëren tussen de 3,2 en 5,4 mg/ l. Bij de meetpunten PB3388 en 3460 is de fosfaatconcentratie constant met de diepte, bij het meetpunt PB3459 is er een duidelijke dip op 8 m-mv. Uit de concentratieprofielen kan worden afgeleid dat de fosfaatconcentratie in het grondwater tussen 1 en 4 mg/ l P varieert in het gebied. In de percelen wordt door peilbeheer, bemaling en wateraanvoer de grondwaterstand op de gewenste niveaus gebracht en treedt er weinig tot geen natuurlijke variatie in de grondwaterstand op.

Het onderzoeksgebied beslaat 5,5 ha en bevindt zich in het boezemgebied. Het land is verdeeld over drie percelen, die afwateren op een doodlopende sloot (Figuur 6). De percelen Midden, Berbee en Oude Schuur zijn gedraineerd met drainagebuizen die uitkomen in de sloot. De drains van het perceel Achter Willem komen uit in een hoofddrain die vervolgens ook uitkomt op de sloot. Deze sloot staat via een pomp in verbinding met het boezemwater. De pomp wordt gebruikt om het water in de sloot op te zetten in periodes dat het gewas sterk verdampt of tijdens periodes met vorst. In periodes van neerslagoverschot of tijdens grondbewerkingen wordt het waterniveau in de sloot verlaagd. In Tabel 4 en Figuur 7 staan de op 25-09-2012 bemonsterde locaties weergegeven.



Figuur 6: Inrichting van de drains in de drie percelen (Alterra-Rapport 1947, 2009)

Tabel 4: Overzicht genomen monsters op 25-09-2012

Bem. datum	code	diepte	opmerkingen
Grondwater			
25-09-2012	RGP080-4	1,47 m	
25-09-2012	RGP080-2	1,89 m	
25-09-2012	RGP081-1	1,01 m	
25-09-2012	RGP081-4	1,47 m	
25-09-2012	RGP100V	0,50 m	verzamel drain; onbemest land
25-09-2012	RGP080-3	2,90 m	
25-09-2012	RGP103V	0,50 m	verzamel drain; bemest land
25-09-2012	RGP080-1	1,01 m	
Oppervlaktewater			
25-09-2012	Opw. Comp. 103		
25-09-2012	Opw centrale sloot		
25-09-2012	doodlopende sloot west zijde		referentie
Referentiepeilbuis, grondwater			
25-09-2012	PB 3458	15 m	

Van de verzameldrains RGP100V en RGP103V zijn de meetgegevens aangeleverd door het Hoogheemraadschap Rijnland voor de periode 05-10-2010 tot 26-03-2012. Alle analyseresultaten van deze bemonstering zijn weergegeven in appendix 8.3.



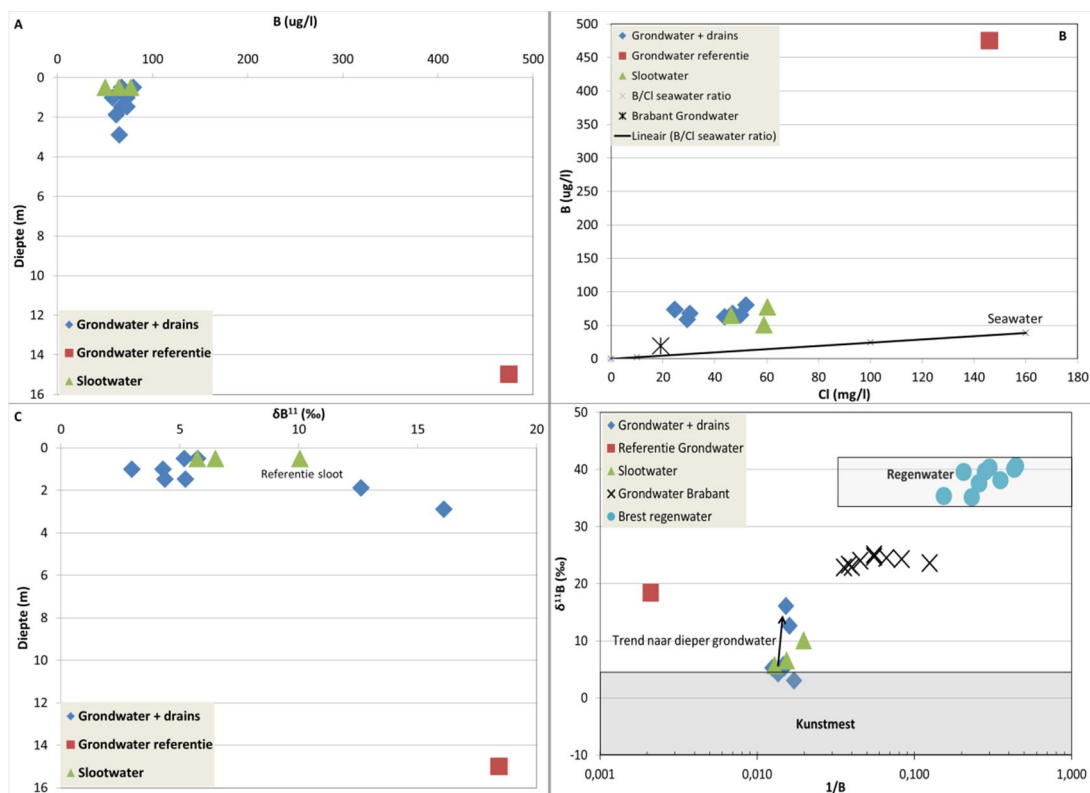
Figuur 7. Exacte locaties van de bemonsterde meetpunten op 25-09-2012.

5.1.3 Boor, chloride en $\delta^{11}\text{B}$ (‰)

Figuur 8A laat zien dat de genomen monsters uit de pilotlocatie een constante boorconcentratie hebben zonder enige trend met de diepte. Het referentie grondwatermonster (500 m ten noordwesten van de pilotlocatie, diepte 15 m-mv) heeft een 5 keer hogere boorconcentratie dan de monsters uit de pilotlocatie. Niet alleen de boorconcentratie is hoog, maar ook de chloride- en natriumconcentraties zijn hoog. Dit suggereert zout kwelwater, alleen dan moet de B/ Cl ratio overeenkomen met zeewater. Fig. 8B laat zien dat de boorconcentratie minimaal 10 keer te hoog is om van een zeewater signatuur te kunnen spreken. De reden voor de hoge boorconcentratie in het referentiegrondwater is niet bekend. Zowel de monsters uit de pilotlocatie als de monsters uit het grondwater-gevoede meer in Brabant (Petelet-Giraud et al., 2009) liggen boven de zeewatercorrelatielijn. Dit suggereert dat deze monsters door (een) andere bron(nen) zijn aangereikt.

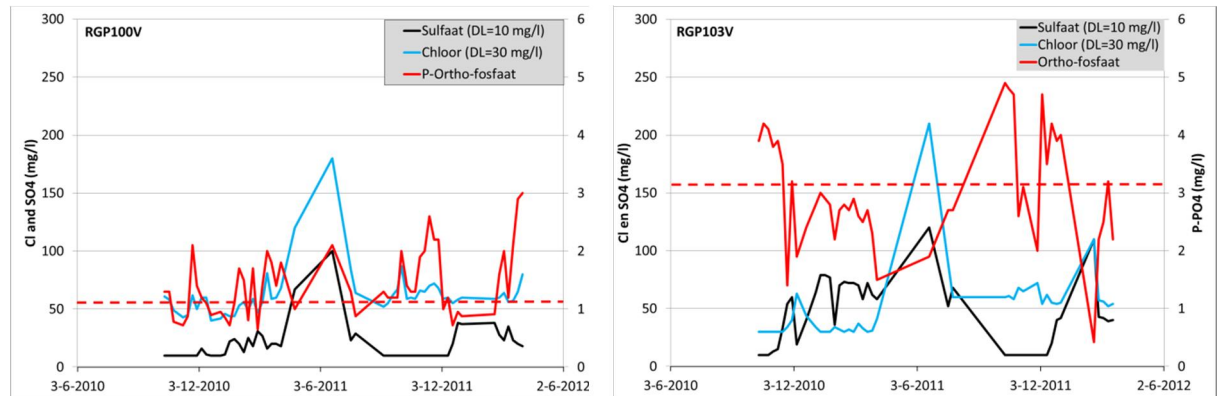
De $\delta^{11}\text{B}$ ratio neemt toe met de diepte, het referentiemonster heeft een minimaal hogere ratio dan de monsters uit de pilotlocatie zelf (Fig. 8C), terwijl de $\delta^{11}\text{B}$ ratio van zeewater ongeveer 40 ‰ is (Widory et al., 2005). In Fig. 8D is de $\delta^{11}\text{B}$ ratio tegen de reciproom ($1/[\text{B}]$) van de boorconcentratie uitgezet. Door de data op deze manier te presenteren moeten mengmonsters van twee verschillende boorbronnen op een rechte lijn komen te liggen. De trendlijn van de pilotlocatie komt niet in het grondwaterreferentie punt uit, wat betekent dat de diepere grondwatermonsters uit de pilotlocatie dus geen mengproduct zijn van de ondiepere

grondwatermonsters op de locatie zelf en het diepere referentiegrondwater. Dit geeft aan dat het referentiemonster niet geschikt is als referentiewaarde voor deze locatie. In Fig. 8D zijn verder uit de literatuur regenwater data van Brest (Millot et al., 2010), de variatie gemeten in het (voornamelijk) grondwater gevoed meer in Brabant (Petelet et al., 2009) en kunstmest (Widori et al., 2005) geplot. De mest datapunten zijn niet opgenomen in Fig. 8D omdat deze afhankelijk zijn van het dieet van het vee en de fysiologie (Komor, 1997). Alleen menging van kunstmest en regenwater geeft niet de trendlijn, tenzij de boorconcentratie in het Nederlandse regenwater veel hoger is dan in Brest (de data uit Brabant spreken dit tegen) of de verdamping is veel hoger dan de factor 4 die gebruikt is om het regenwaterveld in Fig. 8D af te perken.



Figuur 8: Variatie in boorconcentratie tegen de diepte (A), Chloride uitgezet tegen de boorconcentratie (B), boorisotoopratio (δB^{11} , ‰) uitgezet tegen de diepte (C) en boorisotoopratio uitgezet tegen ($1/B$ boorconcentratie) (D) in het ondiepe grondwater, drains en sloopwater. Literatuurwaardes: Grondwater Brabant (Petelet et al., 2009), Brest (Frankrijk, 5 km van zee; Millot et al., 2010) en kunstmest (Widori et al., 2006).

5.1.4 Variatie van ortho-fosfaat in de verzameldrains (RGP100V en RGP 103V)

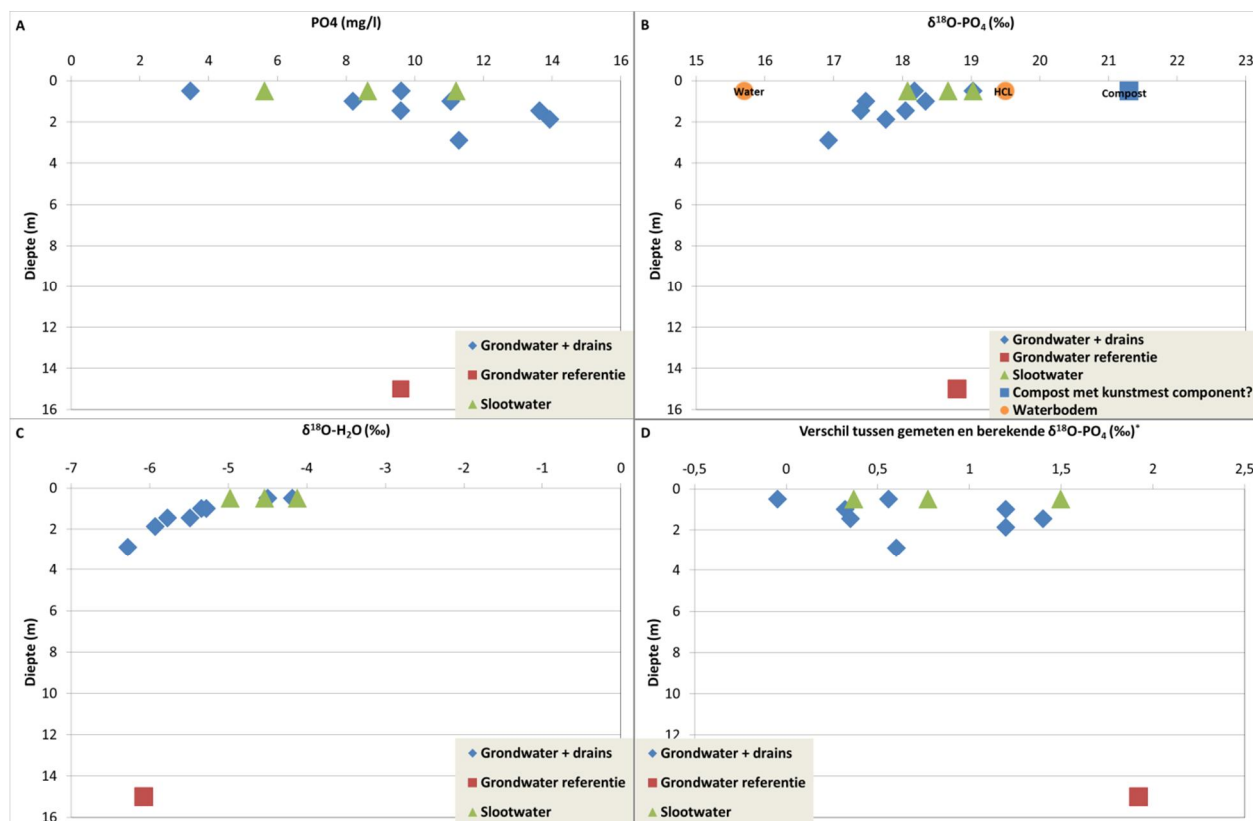


Figuur 9: Variatie in ortho-fosfaat, chloride en sulfaat in de verzameldrains van de percelen Berbee/ Oude Schuur (RGP100V) en het perceel Midden (RGP103V) voor de periode 05-10-2010 tot 26-03-2012. DL= detectielimiet. De gestippelde lijnen geven de P-ortho concentratie weer gemeten in deze verzameldrains gedurende de bemonstering.

Figuur 9 laat zien dat de ortho-fosfaatconcentraties in de twee verzameldrains niet alleen verschillend zijn in concentratie range, maar ook dat de variatie in de tijd sterk verschillend is. De fosfaatconcentraties in het diepere grondwater uit de pilotlocaties (2.90 m-mv) komen overeen met de gemeten fosfaatconcentraties in het bovenste provinciale meetpunt. Verzameldrain RGP102V heeft eenzelfde patroon als RGP103V. De andere twee verzameldrains RGP074V en RGP101V hebben eenzelfde patroon als RGP100V: niet alleen de patronen zijn hetzelfde maar ook de ortho-fosfaatconcentraties range. De chloride- en sulfaatconcentraties laten minder variatie zien, met uitzondering van de piekconcentraties voor beide in juni 2011. Aangezien het in juni 2011, na een extreem droog en warm voorjaar, nat werd, is deze piek mogelijk veroorzaakt door snelle afvoer van het neerslagoverschot. Wat opvalt is dat de ortho-fosfaatconcentratie tijdens deze periode geen piek laat zien.

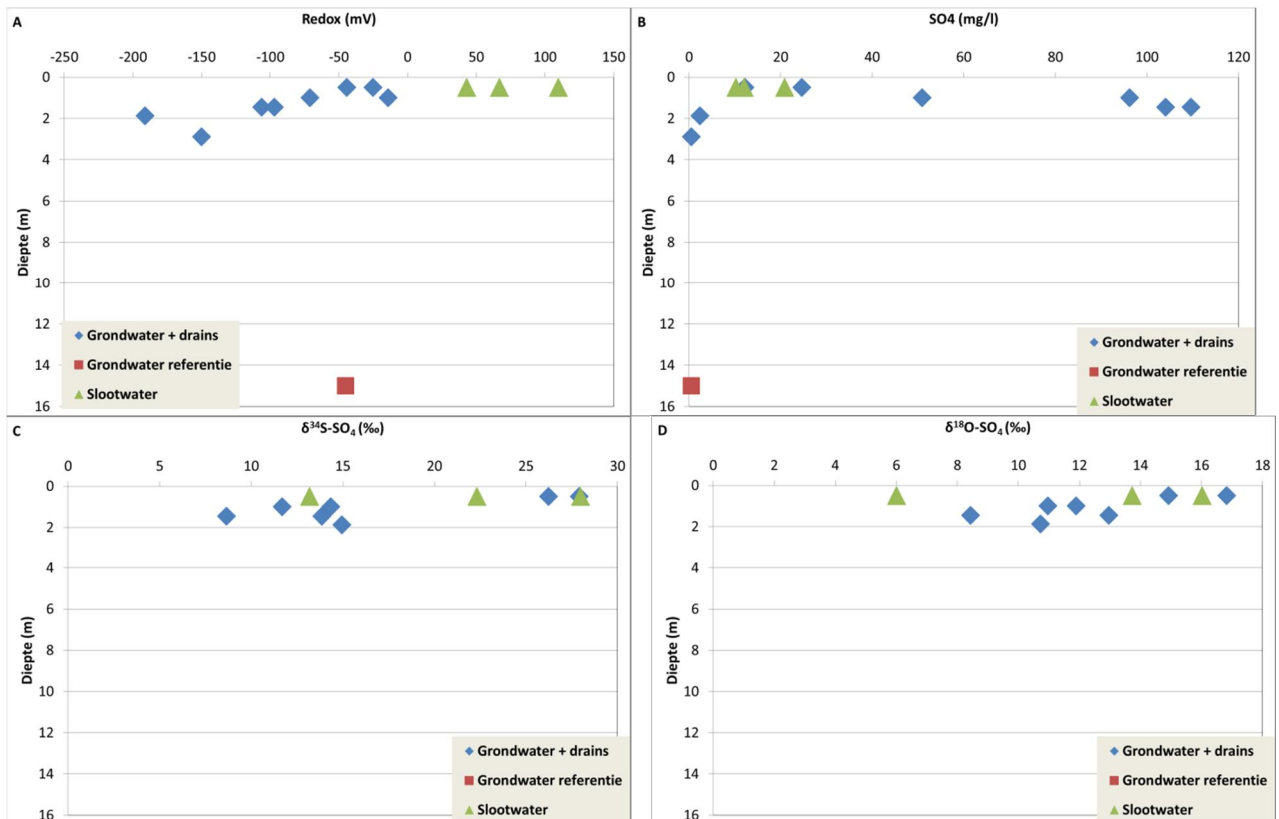
5.1.5 Variatie van $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ door verdamping

In Figuur 10 zijn de fosfaatconcentratie (toenemend naar diepte), $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (afnemend met diepte) en $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio (afnemend met diepte) weergegeven. Deze analyseresultaten laten een duidelijke trend met de diepte zien. De $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio's van de oppervlaktewatermonsters uit de sloten en de verzameldrains variëren tussen de -4 ‰ en -5 ‰. Voor regenwater in dit gebied worden ratio's verwacht die negatiever zijn dan -6 ‰. Deze waarden worden alleen in de diepste grondwaterlocaties van de pilotlocatie en het referentiegrondwater gemeten. Dit betekent dat alle locaties beïnvloed zijn door oppervlaktewater dat gedeeltelijk ingedampd is.



Figuur 10: Variatie met de diepte van de fosfaatconcentratie (mg/l) (A), $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ ratio (‰) (B), $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ratio (‰), incl $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ ratio's opgebracht compost en waterbodem (C) en het verschil tussen de gemeten en berekende $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ ratio (‰) (D) in grondwater en drains, grondwater referentiemonster en slootwater.

5.1.6 Variatie van sulfaat en sulfaat isotopen



Figuur 11: Variatie van Redox (A), sulfaat (SO₄)(B), δ³⁴S-SO₄ (‰)(C), en δ¹⁸O-SO₄ (‰)(D), met de diepte in het grondwater + drains, grondwaterreferentie monster en het slootwater.

In Figuur 11B is de variatie van sulfaat met de diepte weergegeven. In het diepste grondwatermonster (2,90 m-mv) op de pilotlocatie is geen sulfaat aanwezig. In het grondwatermonster genomen op een diepte van 1,89 m-mv is de sulfaatconcentratie met 2,4 mg/ l laag, in de andere grondwatermonsters (1,01-1,47 m-mv) varieert de sulfaatconcentratie tussen de 50 en 110 mg/ l. In de verzameldrains en het slootwater is de sulfaatconcentratie weer significant lager (12- 21mg/ l) dan de ondiepe grondwatermonsters (50-100 mg/ l). De gemeten variatie geeft aan dat de sulfaatconcentratie niet uit het diepere grondwater afkomstig kan zijn, er is daar immers geen sulfaat. Sulfaat moet dus wel ter plekke gevormd worden. Echter het grote probleem is hoe? De δ³⁴S-SO₄ ratio's variëren tussen de 10 ‰ en 15 ‰ (Fig. 11C) en dit geeft aan dat sulfaat niet afkomstig kan zijn van pyrietoxidatie, de verwachte δ³⁴S-SO₄ ratio's hiervan zijn <0 ‰. Dit betekent dat de sulfaat alleen gevormd kan zijn door oxidatie van zwavel uit het organisch materiaal. We hebben hier dus zowel organische stof als zuurstof voor nodig. Het is wel aannemelijk dat er organisch stof aanwezig is, maar tijdens de bemonstering is er (bijna) geen zuurstof gemeten in het grondwater op een diepte van 1,89 m-mv. Het blijft voor nu dus onduidelijk welk proces hierachter zit. Dit is echter niet het doel van dit onderzoek en zal niet verder onderzocht worden.

5.1.7 Variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio

Op de pilotlocatie variëren de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's van 17 ‰ (diepste grondwater in de pilotlocatie) tot 19 ‰ (Verzameldrains en slootwater) en volgen dezelfde trend als de $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio (vergelijk figuren 10B en C). Het genomen compostmonster heeft een waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 21,3 ‰, het waterbodemmonster heeft een waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 15,7 ‰ en een HCl-extraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 19,5 ‰. De waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de waterbodem is duidelijk lager dan de gemeten isotoopratio's in het oppervlaktewater (18-19 ‰). De HCl-extraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de waterbodem is 0,5 ‰ hoger dan de waardes gemeten in het oppervlaktewater (18-19 ‰). Dat er zo'n significant verschil tussen de waterextraheerbare en HCl-extraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio gemeten is geeft aan dat poly-fosfaten dominant aanwezig zijn. Dit zou een aanwijzing kunnen zijn voor de aanwezigheid van kunstmest, soortgelijke verschillen zijn immers alleen in kunstmest geconstateerd (hoofdstuk 3). De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het compostmonster is significant hoger dan de mestmonsters gemeten in fase 1 en kan alleen verklaard worden door een aanzienlijke bijdrage van kunstmest in het compostmonster. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het oppervlaktewater lijkt voornamelijk te worden beïnvloedt door de moeilijk oplosbare (HCl-extraheerbare fractie) in het waterbodemmonster en het compostmonster.

Het verschil tussen de gemeten en berekende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio, de zogenaamde $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (Figuur 10D) laat maar voor een aantal monsters een groter verschil zien dan 1 ‰. Aangezien de watertemperatuur sterk kan fluctueren (vooral oppervlaktewateren) is het goed om de microbiële evenwichtstemperatuur uit te rekenen aan de hand van de formule: $\delta^{18}\text{O-PO}_4 \text{ equilibrium} = ((111.4 - T_w) / 4.3) + \delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$. Tabel 5 laat zien dat slechts in het diepe grondwater en in een aantal grondwatermonsters uit de pilotlocatie de evenwichtstemperatuur bereikt is van beneden de 10 °C. Het evenwicht in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio wordt veroorzaakt door microbiële activiteit en bij een grondwatertemperatuur beneden de 10 °C is het niet aannemelijk dat dit evenwicht ontstaat. Voor de andere monsters is het verschil te klein en is de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio waarschijnlijk microbiëel in evenwicht met het omringende water. Alleen voor het referentiegrondwater monster is geen sprake van microbiëel evenwicht met het omringende water en is daarin nog sprake van een bronsignatuur. In alle overige monsters kan niet aangetoond worden dat er een bronsignatuur nog aanwezig is, dit betekend dat hier de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio niet gebruikt kan worden om fosfaatbronnen te onderscheiden. Terwijl juist in dit gebied, met de hoge fosfaatconcentraties in het oppervlaktewater (tot 13 ppm PO_4^{-3}), de verwachting was dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio zeker niet in evenwicht zou zijn met het omringende water (Elsbury et al., 2009, Young et al., 2009). Wat hiervan de oorzaak is zou in een vervolgstudie onderzocht moeten worden.

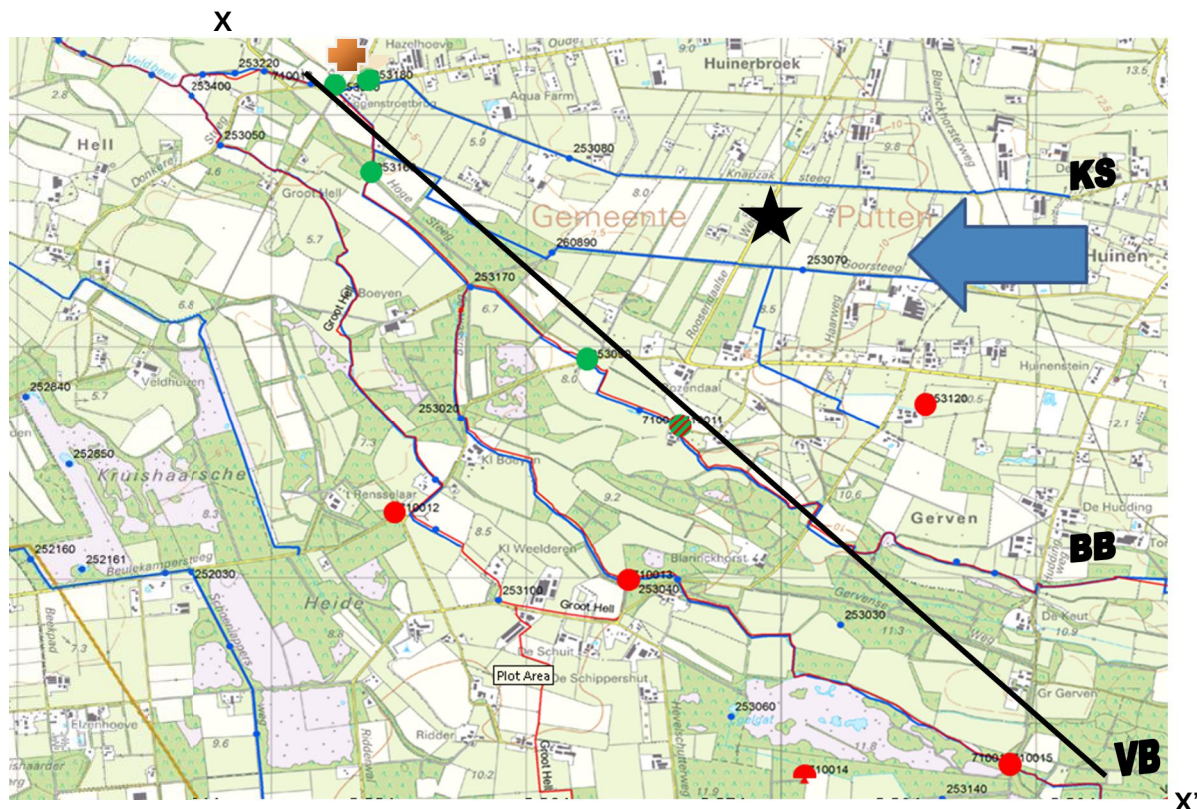
Tabel 5: Overzicht van de berekende evenwichtstemperaturen

Monsteromschrijving			Diepte	Veld Temp.	Evenwicht Temp.
			m	°C	°C
RGP103 verzameldrain; bemest land				14	11.6
RGP080-1	zand	diepte	1,01 m	14.7	13.3
RGP080-4	zand	diepte	1,47 m	14.5	13.0
RGP080-2	zand	diepte	1,89 m	14.7	9.5
RGP081-1	zand	diepte	1,01 m	15	9.8
RGP081-4	zand	diepte	1,47 m	15	9.0
RGP100 verzameldrain; onbemest land				13.7	13.9
RGP080-3	zand	diepte	2,90 m	14.2	11.6
PB 3458	zand		15m	12.7	4.4
Opvang compartiment RGP103				16.5	10.1
Centrale sloot				15.6	12.3
Doodlopende sloot west-zijde				15	13.4

5.2 Veluwe

5.2.1 Setting pilotgebied

Op 20 en 21 september 2012 zijn in totaal 5 oppervlaktewater-, 6 grondwater-, één mest- en één waterbodemmonster genomen in en om de Blarinckhorsterbeek, Veldbeek en de Knapzaksteeg nabij Putten (Figuur 12). Het totale onderzochte gebied beslaat ongeveer 50 km². De Blarinckhorsterbeek en de Veldbeek stromen door een bosrijk gebied en zijn minder beïnvloed door de intensieve landbouw. De Knapzaksteeg stroomt door een gebied met intensieve landbouw, waar met name melkvee houdende bedrijven actief zijn. Het lokale mestmonster is afkomstig uit dit landbouwgebied en is bij een willekeurig melkveebedrijf uit de giertank genomen. De veronderstelde grondwaterstroming is vanuit het Veluwemassief in het oosten naar de Gelderse Vallei in het westen, met kwelwater dat de verschillende sloten voedt. Het grondwater wordt van oost naar west “ouder” zodat een eventueel geochemisch/geohydrologisch effect op de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio onderzocht kan worden. Het waterbodemmonster is genomen op de locatie waar de Veldbeek en de Knapzaksteeg bij elkaar komen. Dit is tevens de locatie waar het verst stroomafwaarts genomen oppervlaktewatermonster is genomen. De Knapzaksteeg was stroomopwaarts vanaf locatie 253180 droog, de Veldbeek stroomopwaarts vanaf locatie 253170 en de Blarinckhorsterbeek vanaf locatie 710011. De grondwaterpeilbuizen zijn niet allen op dezelfde diepte bemonsterd. Ter verduidelijking is bij de uitwerking van de gegevens ook een diepteprofiel opgenomen, waarbij alle locaties zijn geprojecteerd naar de doorgetrokken profiellijn X-X’



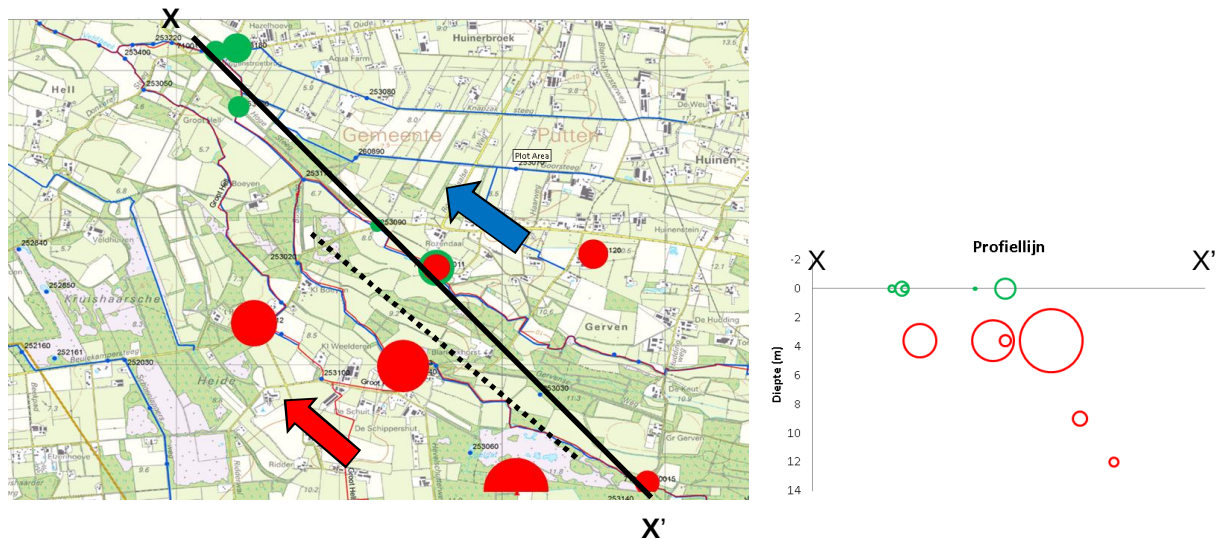
Figuur 12: Overzicht van de bemonsterde locaties. Rode punten = grondwaterlocatie, groene punten = oppervlaktewaterlocatie. Naar de doorgetrokken lijn (X –X’) is een diepteprofiel getransponeerd. De blauwe pijl geeft de aangenomen hoofdgrondwaterstroming weer, de zwarte ster geeft de locatie weer van de boerderij waar het mestmonster is genomen. Het bruine kruis is de locatie van het waterbodemmonster.

Tabel 6 Overzicht van de monsters in het pilotgebied van de Veluwe

Bem.datum	Locatie	breedtegraad	lengtegraad	opmerking
Oppervlaktewater				
20-09	253220, beekwater Veldbeek	52.24	5.55	Uitstroom pilotgebied
20-09	253180, beekwater Knapzaksteeg	52.24	5.55	
20-09	253160, beekwater Veldbeek	52.23	5.55	
20-09	253090, beekwater Blarinckhorsterbeek	52.23	5.57	
21-09	Poel; begin Blarinckhorsterbeek	52.22	5.57	Verst stroomopwaarts
Grondwater				
20-09	710012 (32EL9008)	52.22	5.56	3.6 m diep
20-09	710013 (32EL9007)	52.22	5.57	3.6 m diep
21-09	710019/ 710011 (32EL9006)	52.22	5.57	3.6 m diep
21-09	Bronwater achter Beulerk.steeg nr 34a	52.22	5.59	9 m diep
21-09	710017/ 710015 (32EP96)	52.21	5.59	12 m diep
21-09	710014 (32EL9003)	52.21	5.58	3.6 m diep
Overige monsters				
20-09	Waterbodemmonster, bij 253220			
21-09	Koeienmest van een melkveebedrijf			

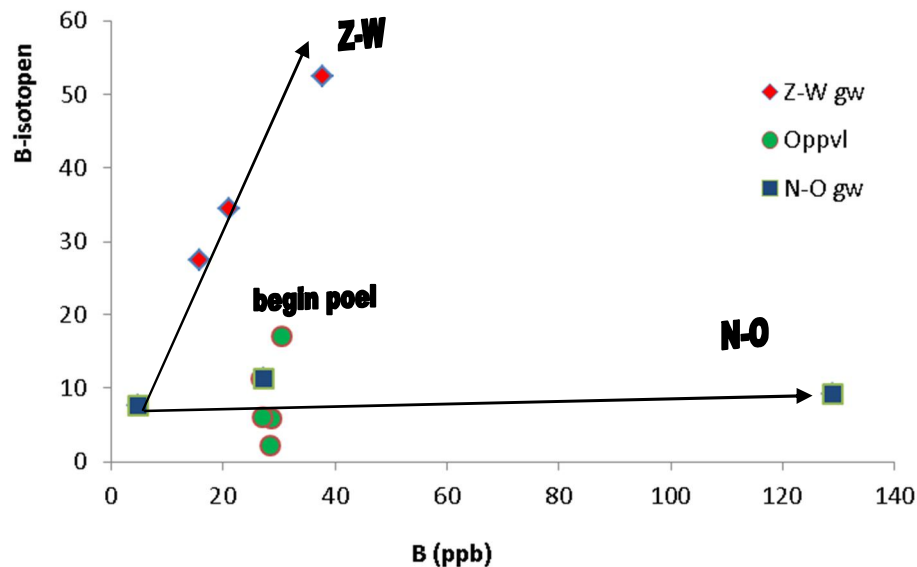
5.2.2 Hydrologie

In de watermonsters is de boorconcentratie en de $\delta^{11}\text{B}$ ratio gemeten. Boor is in beginsel een conservatief element dat gebruikt kan worden om inzicht te krijgen in waterstromingen en/of menging van verschillende watermassa's. Dit beeld kan alleen verstoord worden door menging met additionele boorbronnen met een afwijkende $\delta^{11}\text{B}$ ratio in een gebied.



Figuur 13: Overzicht van $\delta^{11}\text{B}$ ratio op de verschillende locaties en dieptes. De variatie in de grootte van de punten representeert de variatie in de gemeten $\delta^{11}\text{B}$ ratio. Rode punten= grondwaterlocatie, groene punten= oppervlaktewaterlocatie.

In Figuur 13 kunnen duidelijk twee watermassa's in het grondwater worden onderscheiden, namelijk in het zuidoosten met $\delta^{11}\text{B}$ ratio's van +50 tot +30 ‰ en in het noorden en noordoosten +17 tot +2 ‰. Er is dus een waterscheiding voor ondiep grondwater in het gebied aanwezig (ter verduidelijking aangegeven met een stippellijn in Figuur 13). Deze waterscheiding geeft aan dat de veronderstelde grondwaterstroming, zoals aangegeven in figuur 12 voor ondiep grondwater niet juist is. Verder kan geconcludeerd worden dat het oppervlaktewater in de Veldbeek en Knapzaksteeg afkomstig is van het noordoostelijke intensieve landbouwgebied. Dit betekent dat het grondwater, dat deze twee beken voedt, beïnvloed is door dit intensieve landbouwgebied en niet door het grondwater uit het Zuidoosten. Dit gegeven moet dus meegenomen worden bij de verdere interpretatie van de isotoopgegevens. Dit beeld wordt verder verduidelijkt door de $\delta^{11}\text{B}$ ratio uit te zetten tegen de boorconcentratie (Figuur 14).



Figuur 14 $\delta^{11}\text{B}$ ratio tegen de boorconcentratie.

Met $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ ratios en zeldzame aardelementen kan het onderscheid tussen de verschillende watermassa's niet gemaakt worden. De verschillen in deze analyses tussen de beide watermassa's zijn te beperkt (appendix 8.5).

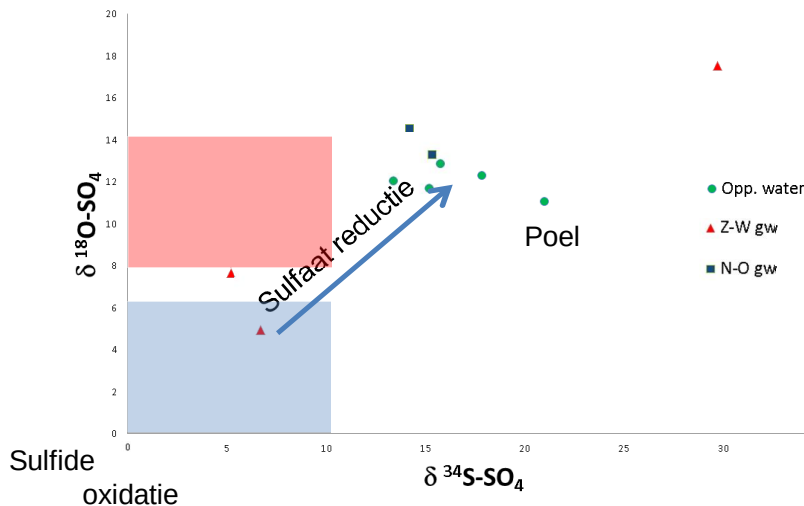
Sulfaat isotopen bevatten behalve informatie over de herkomst van het aanwezige sulfaat, ook inzicht in de redoxomzettingen die hebben plaatsgevonden of op dat moment plaatsvinden. In een reducerend milieu worden bij voorkeur de lichtere isotopen omgezet, met hogere (minder negatieve) deltawaarden voor S en O tot gevolg in het resterende sulfaat. Reductie van sulfaat naar sulfide vindt over het algemeen niet in het oppervlaktewater plaats, te meer omdat er dan zuurstof of nitraat aanwezig is. De aanwezigheid van een van deze oxidatoren zorgt er voor dat sulfaatreductie niet kan optreden. Een verschuiving in de isotoopratio's duidt in dergelijke gevallen dus op beïnvloeding vanuit het anaerobe grondwater.

De overeenkomst tussen het noordoostelijk grondwater en het oppervlaktewater in de beken komt terug in de resultaten van $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ ratio en $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ ratio (Figuur 15).

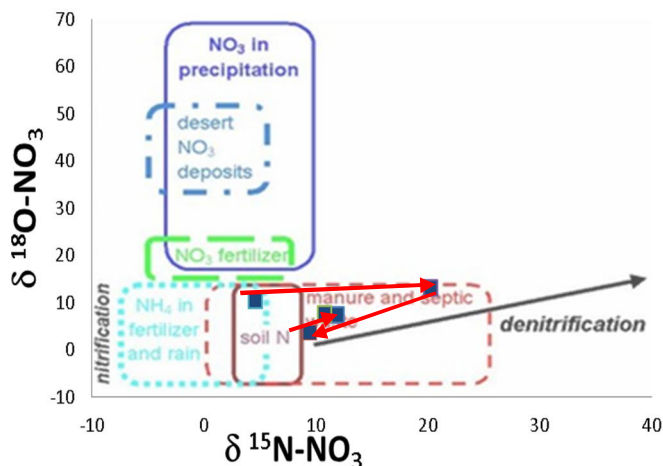
De gemeten $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ ratio en $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ ratio zijn hoog, ten opzichte van de isotoopratio's gemeten in mestmonsters (Vitoria et al., 2004; Otero et al., 2007). De verdere aanrijking van de isotoopratio's komt doordat het opgeloste sulfaat reduceert waardoor het hieruit gevormde sulfide is verarmd in het zwaardere isotoop, met als gevolg dat het sulfaatresidu in het water steeds rijker wordt in het zwaardere isotoop. Bij $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ ratio hoger dan 10 ‰ speelt dit sulfaatreductieproces een rol (Kendall et al., 1998). Er is geen fractionering in de sulfaat-isotoopratio's in het noordoostelijke grondwater en de oppervlaktewatermonsters zichtbaar. Dit duidt erop dat de sulfaatreductie niet in dit pilotgebied plaatsvindt, maar elders (of in het verleden) heeft plaatsgevonden.

De zwavelisotopen in twee van de monsterpunten in het zuidwesten leveren lagere isotoopratio's, terwijl een monsterpunt (het punt het verst stroomopwaarts) sterk afwijkt met veel zwaardere isotoopratio's. Op ditzelfde monsterpunt zijn de chloride- en natriumconcentraties 10 keer hoger dan in de andere monsters (appendix 8.5), er is dus duidelijk sprake van een voor ons onbekende bron van verschillende elementen. Aangezien

het achterhalen van deze onbekende bron geen doelstelling van het project is wordt hier verder niet in gegaan.



Figuur 15: $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ ratio tegen de $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ ratio. De blauwe box geeft de spreiding weer van (varkens) mest en sulfaat uit bodems (Clark en Fritz, 1997, Otero, 2007). De rode box geeft de spreiding weer in kunstmest (Vitoria et al., 2004). Als het sulfaat afkomstig is van sulfideoxidatie (pyriet) zouden de isotoopratio's zich linksonder buiten deze grafiek bevinden.



Figuur 16: $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ ratio tegen de $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ratio. De zwarte pijl geeft de trend van de isotopenfractionering bij denitrificatie weer. De rode pijlen geven de stroomafwaartse opeenvolging van de monsters weer. De kaders geven de range in de isotoopratio's weer die wereldwijd in verschillende bronnen wordt aangetroffen (www.ISOnitrate.brgm.fr).

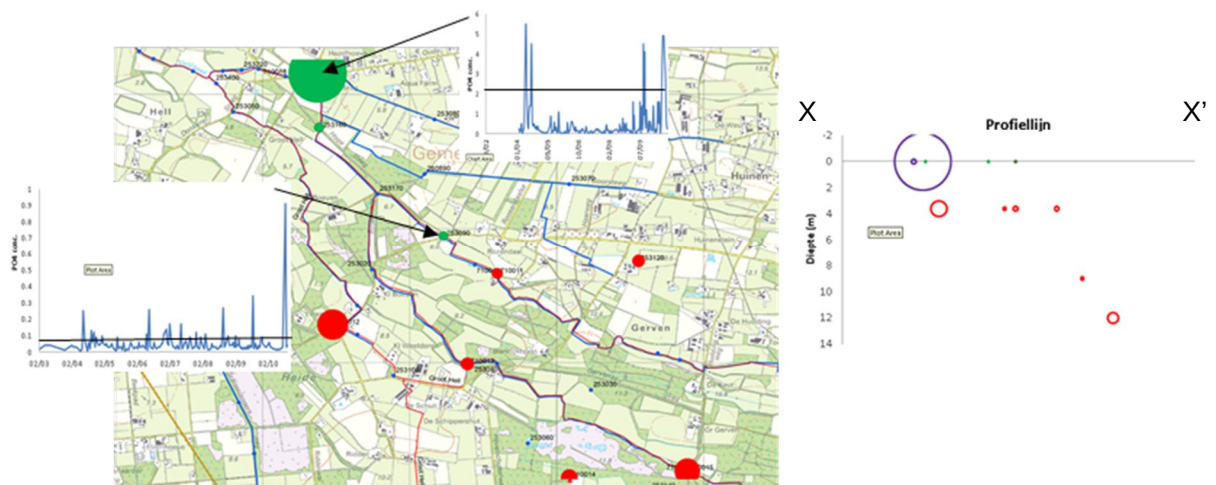
Alleen in het oppervlaktewater is de nitraatconcentratie hoog genoeg om isotoopanalyses op uit te voeren. De nitraatisotopen geven aan dat het oppervlaktewatermonster dat het verst stroomopwaarts is genomen, in de poel, afwijkt van de overige oppervlaktewatermonsters en dat het nitraat waarschijnlijk een natuurlijke of kunstmest-oorsprong heeft. Het verschil in de bron van het nitraat in de poel, het verst stroomopwaarts, correleert met afwijkende ratios voor $\delta^{11}\text{B}$ ratio en sulfaatisotopen in dit monster. Het nitraat in de overige oppervlaktewatermonsters lijkt afkomstig van mest, die afhankelijk van de locatie meer of

minder beïnvloed is door denitrificatie. Een andere verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat het nitraat op deze locatie van een andere (onbekende) nitraatbron afkomstig is. Om dit te kunnen uitsluiten zouden de isotoopratios van de lokale nitraatbronnen gekarakteriseerd moeten worden. De locatie die het sterkst is beïnvloed door denitrificatie bevindt zich bovenstrooms ten opzichte van de andere monsterpunten. Als de variatie verklaard wordt door denitrificatie moet er een toevoer van 'vers' (minder gedenitrificeerd) nitraat benedenstrooms de sloot in komen.

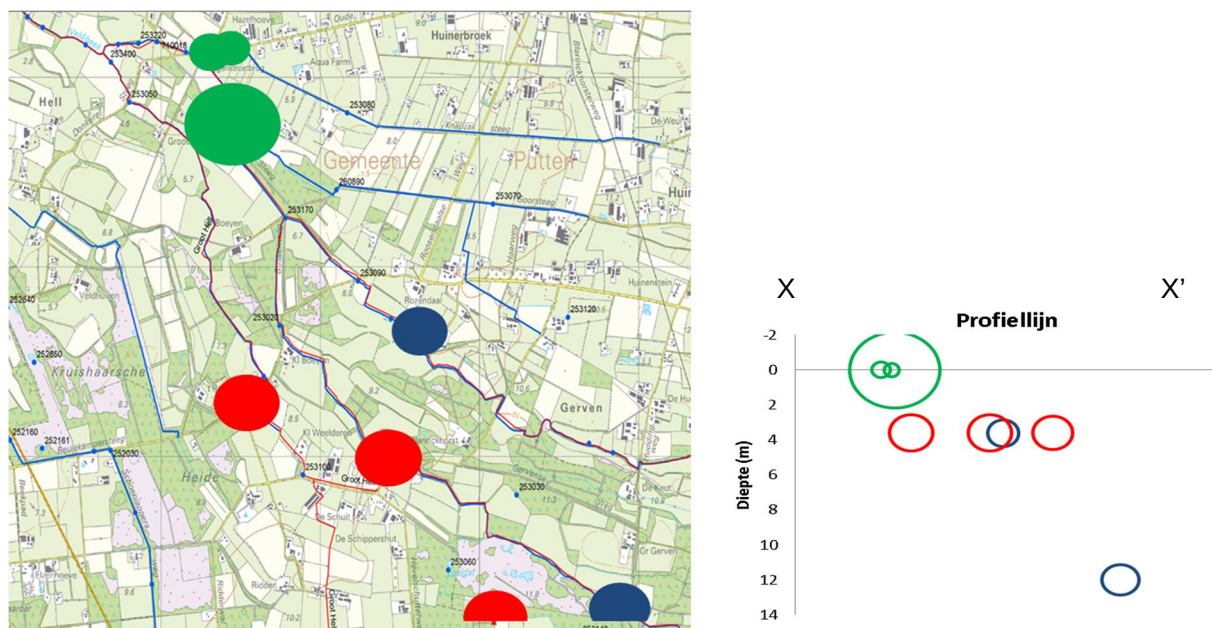
In het oppervlaktewater van de sloten wordt zowel nitraat als sulfaat gemeten, uit de waarden van de sulfaat isotopen kan geconcludeerd worden dat het overgebleven sulfaat gereduceerd is. Sulfaatreductie kan niet optreden in aanwezigheid van nitraat wat gemeten wordt in het oppervlaktewater, dit betekend dat de dominante sulfaatbron verder verwijderd moet zijn dan de nitraatbron in het gebied. Oftewel nitraat komt van relatief dichtbij en sulfaat van relatief ver weg.

5.2.3 Fosfaat, $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio

In Figuur 17 staat een overzicht van de gemeten fosfaatconcentraties in het gebied. De gemeten fosfaatconcentraties laten een grillig concentratiepatroon zien, met korte maar hoge pieken in de fosfaatconcentratie door de tijd. Deze pieken in de fosfaatconcentratie worden geassocieerd met harde regen, maar of de pieken nu veroorzaakt worden door afspoeling of opwerveling van slib is nog onduidelijk. De fosfaatconcentraties tijdens de bemonstering (horizontale lijnen in de tijdstrends van Figuur 17) waren hoger dan de achtergrondwaardes van het gebied; tijdens de bemonstering was er dus sprake van extreme fosfaatconcentraties. Vanwege een miscommunicatie tussen de ETH en Deltares zijn verschillende monsters verloren gegaan tijdens de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ analyses, waardoor van slechts drie oppervlaktewatermonsters en vijf grondwatermonsters de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio is gemeten.



Figuur 17: Overzicht van de fosfaatconcentratie. Groene punten = oppervlaktewater, rode punten = grondwater. De grootte van de punten representeert de relatieve fosfaatconcentratie. Op twee locaties is de langjarige fosfaatconcentratie aangegeven, met als horizontale lijn de fosfaatconcentratie tijdens de bemonstering.



Figuur 18: $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio grafisch weergegeven, met de diepte en per locatie. Groene punten= oppervlaktewater, rode punten = zuidwestelijk grondwater, blauwe punten = noordoostelijk grondwater

5.2.3.1 Grondwater

De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het zuidwestelijke grondwater heeft een waarde van 17,3 ‰ tot 17,9 ‰. Het noordoostelijke grondwater is iets lichter (15,9 ‰ tot 16,7 ‰). Het mestmonster in het gebied heeft een waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 16,3 ‰. Het waterbodemmonster heeft een waterextraheerbare ratio van 17,9 ‰ en een HCl-extraheerbare ratio van 15,9 ‰. Helaas zijn de fosfaatconcentraties van de water- en HCl extracties niet bekend, maar de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio verschilt significant per extractie in het waterbodemmonster. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het mestmonster komt overeen met de gemeten $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het noordoostelijk grondwater, terwijl de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het zuidwestelijk grondwater overeenkomt met de waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het waterbodemmonster in het gebied. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het grondwater lijkt voornamelijk te worden beïnvloed door gemakkelijk (water) en moeilijker (HCl) oplosbare fosfaat in de bodem. Om deze fosfaatfracties toe te kennen aan fosfaatbronnen zou dit in meer detail bekeken moeten worden, al zijn er wel overeenkomsten met de isotoopratio van het lokale mestmonster zichtbaar.

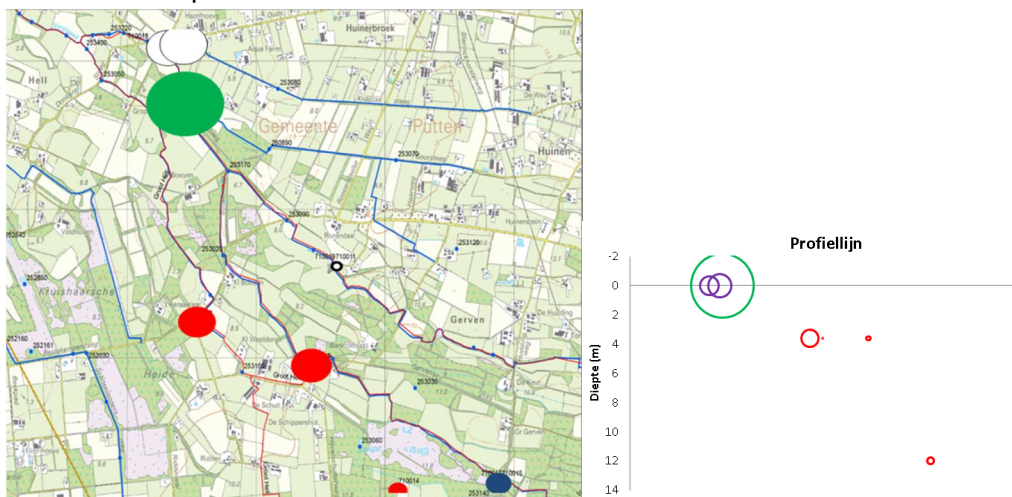
5.2.3.2 Oppervlaktewater

Helaas is het monster dat afwijkende $\delta^{11}\text{B}$ ratio, nitraat isotopen en in mindere mate sulfaat isotopen liet zien, verloren gegaan tijdens de analyses. Of deze locatie dus ook een afwijkend beeld voor de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio laat zien is dus niet duidelijk. Het eerstvolgende monster stroomafwaarts in de Veldbeek heeft een $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 26,6 ‰ en wijkt daarmee sterk af van de overige oppervlaktewatermonsters ($\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van Knapzaksteeg 12,9 ‰ tot in de Veldbeek direct na uitmonding van de Knapzaksteeg in de Veldbeek 13,4 ‰) die verder stroomafwaarts zijn genomen. Alle $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's wijken sterk af van de gemeten $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in het grondwater, maar ook van het mestmonster en het waterbodemmonster. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 26,6 ‰ ligt in dezelfde ordegrootte als de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het mestmonster.

PO₄ ratio van kunstmest (Hoofdstuk 3). De lage $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in de overige oppervlaktewatermonsters (12,9 ‰ tot 13,4 ‰) zijn eerder in de grote rivieren gemeten (Hoofdstuk 3). Invloed vanuit de grote rivieren is topografisch zeer onwaarschijnlijk en kan worden uitgesloten door de analyses van de zeldzame aardelementen en $\delta^{11}\text{B}$ ratio. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in varkensmest (tot 14,0 ‰) komt nog het dichtst in de buurt van de gemeten ratio, maar de fosfaatbron kan niet met zekerheid worden vastgesteld. Het fosfaat in de Veldbeek heeft in ieder geval duidelijk een andere bron dan het fosfaat in de Knapzaksteeg en het grondwater in het gebied.

Omdat de fosfaatconcentraties tijdens de bemonstering hoog waren ten opzichte van het langjaarlijkse gemiddelde (Figuur 16) en de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio slechts éénmalig is bemonsterd en geanalyseerd is het niet mogelijk om algemene uitspraken te doen over fosfaatbronnen in het gebied. De invloed van de variabele fosfaatconcentraties in het gebied op de huidige resultaten is niet bekend en moet onderzocht worden door de locaties meerdere keren te bemonsteren.

Bijna alle monsters, met uitzondering van de grondwaterlocaties in het noordoosten, hebben een significant afwijkende isotoopratio ten opzichte van de berekende evenwichtsratios (figuur 19). Aangezien de watertemperatuur sterk fluctueert (met name in het oppervlaktewater) moet ter controle de microbiële evenwichtstemperatuur berekend worden. Voor een uitleg hoe de evenwichtsratio berekend wordt zie paragraaf 2.5. In Figuur 19 staat de $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio ruimtelijk weergegeven in het pilotgebied en in de diepte op de profiellijn. Met de formule in paragraaf 2.5 kan tevens worden berekend bij welke temperatuur de gemeten $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio overeenkomt met de berekende $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio, dit noemen we de evenwichtstemperatuur. In Tabel 7 staat een overzicht van de berekende evenwichtstemperaturen in de verschillende monsters.



Figuur 19: De $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio. Groene punten= oppervlaktewater, rode punten= grondwater. De grootte van de punten representeert de relatieve $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio. De witte punten in het kaartje geven een negatieve afwijking weer.

Tabel 7: Overzicht van de berekende evenwichtstemperaturen

Monsterlocatie	Even. temp. (°C)
253220, beekwater Veldbeek	24
253180, beekwater Knapzaksteeg	28
253160, beekwater Veldbeek	-33
710012 (32EL9008) grondwater	5
710013 (32EL9007)	4
710011 (32EL9006)	14
710015 (32EP96)	6
710014 (32EL9003)	10

Bij een evenwichtstemperatuur lager dan 10°C is het onwaarschijnlijk dat microbiële activiteit de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in evenwicht met het omringende water kan brengen. Bij deze temperaturen zal de microbiële activiteit hiervoor te laag zijn. Daarnaast zijn evenwichtstemperaturen hoger dan 20°C in de Nederlandse situatie ook niet waarschijnlijk, aangezien dergelijke temperaturen over het algemeen slechts kortdurend alleen in stilstaand oppervlaktewater voorkomen in Nederland. In die korte periode zullen de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's waarschijnlijk niet in evenwicht komen met het omringende water. Het is dus het meest waarschijnlijk dat de variatie in de gemeten $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's afkomstig is van verschillende bronsignaturen van het fosfaat. Met de huidige dataset is het echter niet mogelijk om deze verschillende bronnen ook te benoemen.

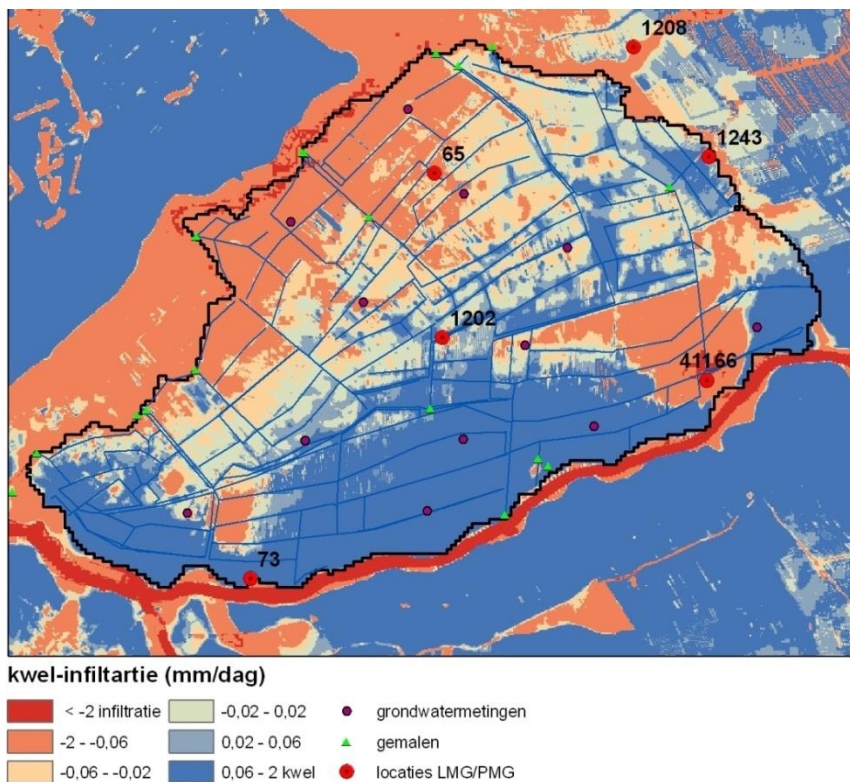
5.3 Krimpenerwaard

De Krimpenerwaard is een 13.000 ha groot poldergebied gelegen tussen de Lek in het zuiden, de Hollandse IJssel in het noordwesten en het riviertje de Vlist in het oosten. Het overgrote deel van de bodem bestaat uit een 3 tot 10 m dik bos- of broekveen pakket, met daaronder kleiig veen en daaronder zand. Het landschap heeft smalle kavels met voornamelijk grasland en vele sloten, in het gebied is dus veel oppervlaktewater aanwezig. Door eeuwenlange ontwatering en de daarbij behorende veenoxidatie van het gebied is het tegenwoordig 1 tot 2 meter onder zeeniveau gelegen. Door de combinatie van ontwatering en veenoxidatie wordt het oppervlaktewater extra belast met nutriënten. In de afgelopen 20 jaar is voornamelijk de stikstofbelasting teruggedrongen terwijl de fosforbelasting in dezelfde periode ongeveer gelijk is gebleven. De waterbodem lijkt hierin een belangrijke rol te spelen als fosfaatsink gedurende de winter en fosfaatbron gedurende de zomer (Eindrapportage monitoring stroomgebieden). Aangezien er tijdens deze studie maar een éénmalige bemonstering is uitgevoerd kunnen hierover geen uitspraken worden gedaan en nemen we dit als een gegeven aan.

Een apart gebied in de Krimpenerwaard is het 20 ha grote natuurgebied "Nooitgedacht". De fosfaatconcentraties hier zijn veel lager (0,1 mg/ l ten opzichte van de gemiddelde concentraties (~1 mg/l P) in het overige gebied. Dit gebied wordt vanaf 1982 als natuurgebied beheerd. Tot 1993 is echter wel baggermateriaal uit de omliggende sloten als meststof opgebracht in het gebied. Ook hiervan wordt gedacht dat zwavel, of eigenlijk het ontbreken hiervan, een grote rol speelt in de fosfaatsdynamiek van het gebied. De gehele

Krimpenerwaard kan worden ingedeeld in een kwelzone, voornamelijk in het zuiden en oosten, en een infiltratiegebied, voornamelijk in het noordwesten (Figuur 20).

In de Krimpenerwaard zijn twee pilotlocaties intensief bemonsterd in het veengebied. Daarnaast zijn in het natuurgebied Nooitgedacht twee oppervlaktewatermonsters genomen. De beide pilotlocaties bevinden zich in kwelzones, pilotlocatie Vlist is nabij PB 1243 en de pilotlocatie Stolwijk is nabij PB 1202.

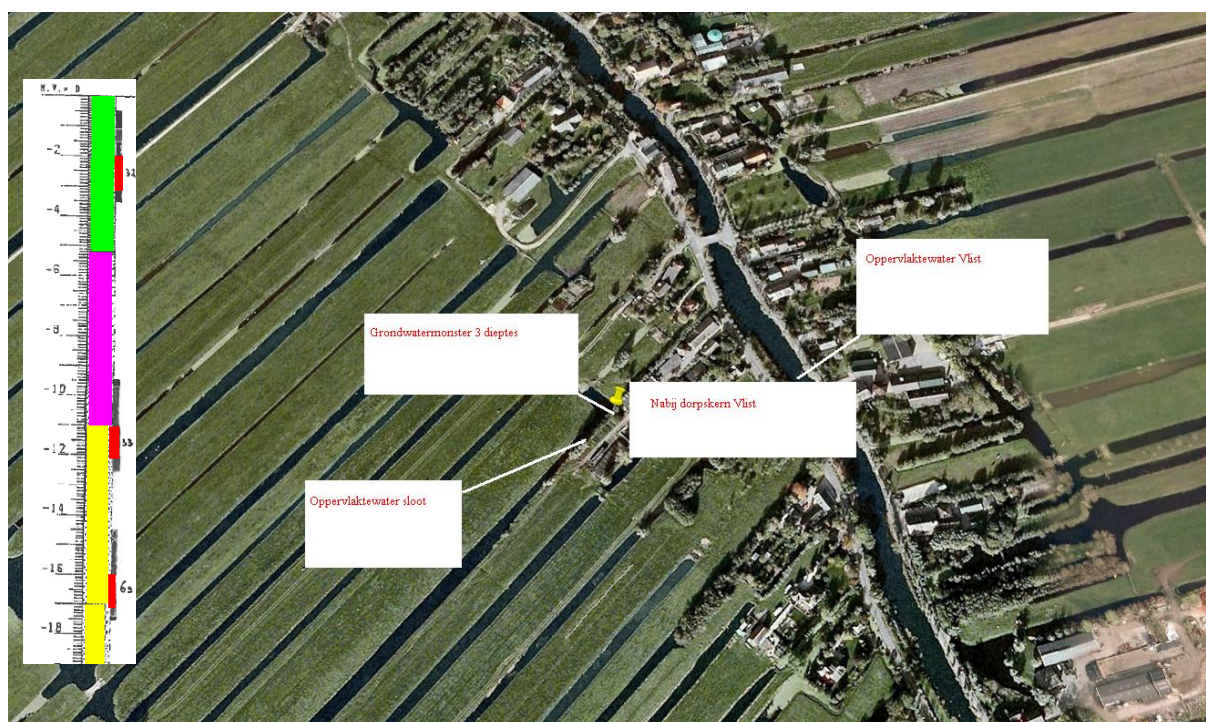


Figuur 20: Kwel- en infiltratiezones in de Krimpenerwaard. De in detail onderzochte gebieden zijn nabij PB 1202 (Stolwijk) en nabij PB 1243 (Vlist). Het natuurgebied Nooitgedacht is ten noorden van PB 1202 gelegen.

5.3.1 Krimpenerwaard nabij Vlist

5.3.1.1 Veldbemonstering

Op 30 augustus 2012 zijn bij het pilotgebied nabij Vlist in totaal twee oppervlaktewatermonsters, drie grondwatermonsters (tot een diepte van 16 m) en een mestmonster van een nabijgelegen melkveebedrijf genomen. Het totale onderzochte oppervlak is gering (50 m²), maar tot een diepte van 16 -17 m in het onderliggende zandpakket. Zie Figuur 21 en Tabel 8 voor een overzicht van de monsters. In het gebied is de grondwaterkwel tussen de 0.06-2 mm/dag (Figuur 20). De in het pilotgebied aanwezige kwel is waarschijnlijk afkomstig vanuit de hoger gelegen rivier de Vlist. De vraagstelling in dit pilotgebied is of met $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's de fosfaatbron in het oppervlaktewater, in de sloot en in de rivier de Vlist, herkend kan worden. De verwachte potentiële fosfaatbronnen in dit gebied zijn: veenoxidatie, fosfaatrijk kwelwater of koeienmest.



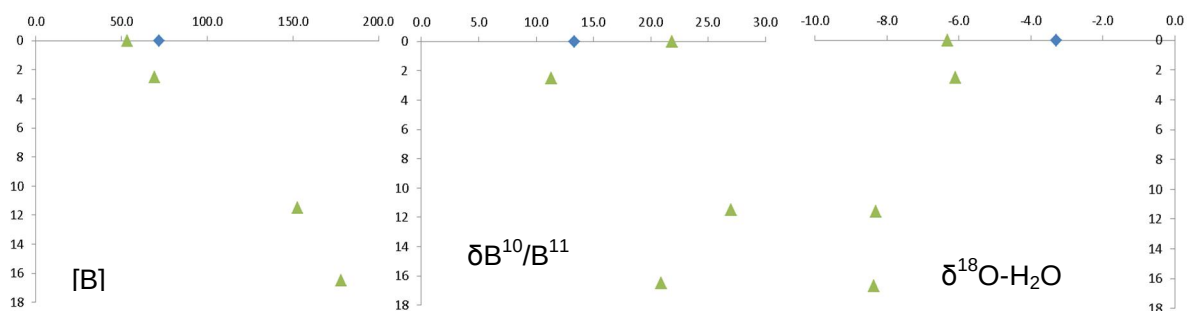
Figuur 21: Overzicht van de bemonsterde locatie nabij Vlist. Links: Lithologische eenheden; groen = veen, paars = kleig veen, geel = zand. De rode vakken geven de bemonsterde filterdieptes weer.

Tabel 8: Overzicht van de bemonsterde locaties in het pilotgebied nabij Vlist.

Bem. datum	Locatie	Opmerking
Watermonsters		
30-08	Vlist	Oppervlaktewatermonster
30-08	Slootwater	Kopsloot nabij PB1243
30-08	PB 1243	In het veen op een diepte van 2-3m
30-08	PB 1243	Net onder kleig veen op een diepte van 11-12m
30-08	PB 1243	In het (grove)zand op een diepte van 16-17m
Overige monsters		
30-08	Koeienmest van een melkveebedrijf	

5.3.1.2 Karakteriseren van het pilotgebied

Voor een overzicht van alle analysedata zie appendix 8.4. In beide oppervlaktewatermonsters, zowel de sloot als in de Vlist, is een gadoliniumanomalie gemeten (zie Hoofdstuk 4 voor verdere uitleg). De aanwezigheid van een gadoliniumanomalie in het oppervlaktewater wijst op beïnvloeding van het water door een RWZI. Dit maakt een RWZI tevens een potentiële fosfaatbron in dit pilotgebied. Dit geeft aan dat water uit de Vlist kwelt in de bemonsterde sloot. Dit maakt de interpretatie van de gegevens complexer omdat het water in de sloot niet alleen kwelwater van diepere herkomst is.



Figuur 22: Links: Boorconcentratie (ppb), Midden: $\delta^{11}\text{B}$ ratio (‰), Rechts: $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰) uitgezet tegen de diepte. De groene driehoeken zijn op de pilotlocatie zelf, de blauwe ruit is het monster genomen in de Vlist.

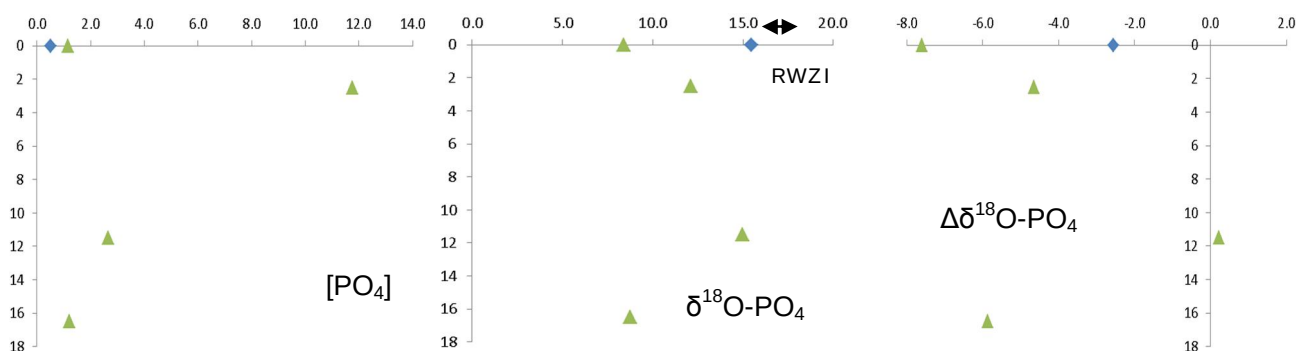
Het linker paneel in Figuur 22 geeft de boorconcentratie tegen de diepte weer, hieruit zou geconcludeerd kunnen worden dat op deze locatie vermenging optreedt van diep grondwater met het oppervlaktewater in de sloot, en dat in de Vlist een additionele bron van boor aanwezig is. De $\delta^{11}\text{B}$ ratio laat een ander beeld zien, met een variabele trend met de diepte. De $\delta^{11}\text{B}$ ratio kan alleen fractioneren bij langdurige blootstelling aan hoge (>9) dan wel lage (<5) pH, deze zijn niet gemeten in het grondwater (pH = 6.4-7). Dit lijkt dus niet de oorzaak, de hydrologie op deze locatie moet dus complexer in elkaar zitten dan vermenging van diep grondwater met oppervlaktewater. De aanwezigheid van een gadoliniumanomalie in de sloot bevestigt dit.

De $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio wordt negatiever (tot -8.2 ‰) met de diepte, terwijl het bovenste monster genomen in het veen direct beïnvloed lijkt door het oppervlaktewater in de sloot. De $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ratio in de Vlist (-3.3 ‰) is zwaarder dan het lokale grondwater en Nederlands regenwater (-7 ‰). Om deze waarde te bereiken moet dit water gedurende een langere periode zijn blootgesteld aan verdamping in open oppervlaktewater (Hoofdstuk 4). Het water van de Vlist zou voornamelijk uit het omliggende gebied komen, en gedurende een langere periode aan het oppervlak aanwezig moeten zijn geweest. Het monster in de sloot kan beschouwd worden als een lokaal monster, echter wel met beïnvloeding van lokaal kwelwater vanuit de Vlist.

5.3.1.3 Fosfaat, $\delta^{18}\text{O-PO}_4$

Figuur 22 links geeft de fosfaatconcentratie weer tegen de diepte. Een maximale fosfaatconcentratie wordt gemeten in het veenpakket (11.8 ppm), lagere fosfaatconcentraties in het diepe grondwater (2.7-1.2 ppm) en nog lagere fosfaatconcentraties in het oppervlaktewater (0.5-1.2 ppm). De middelste figuur met de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio heeft een lage $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (8.4 ‰) in de sloot en een $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 15.5 ‰ in de Vlist. De lage $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in de sloot is vergelijkbaar met grondwater op 15 meter. Het ondiepe grondwater in het veen (12.1 ‰) en kleiig-veen (15.0 ‰) hebben hogere $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's. Het mestmonster in de regio heeft een waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van 16.4 ‰, de spreiding van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in RWZI tijdens de karakterisatie van de fosfaatbronnen varieerde tussen 17.2 ‰ en 18.5 ‰.

Ter controle is de $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (‰) (Figuur 23, rechts) en de evenwichtstemperatuur berekend (Tabel 9). Deze resultaten geven duidelijk weer dat het fosfaat niet in evenwicht is met het omringende water, dit betekent dat er dus nog een bronsignatuur aanwezig is in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio. Ondanks dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ isotoopratio van het slootwater in overeenstemming is met de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ isotoopratio van het diepe grondwater lijkt het onwaarschijnlijk dat dit direct met elkaar in verbinding staat. De aanwezigheid van een gadoliniumanomalie in het slootwater geeft immers aan dat er een gedeelte van het water afkomstig is uit ondiepe kwel van de rivier de Vlist. Verder is het dan vreemd dat er afwijkende isotoopwaarden in de tussenliggende peilbuizen gevonden worden. Deze gegevens tonen duidelijk aan dat er, mits er meer data beschikbaar is, in dit gebied de verschillende fosfaatbronnen onderscheiden kunnen worden.



Figuur 23: Links: fosfaatconcentratie tegen de diepte (ppm), Midden: de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (‰) tegen de diepte uitgezet, groene kruis = waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het mestmonster de pijl geeft de spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de RWZI (hoofdstuk 3), Rechts: De $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (‰) uitgezet tegen de diepte.

Tabel 9: Evenwichtstemperaturen van de monsters:

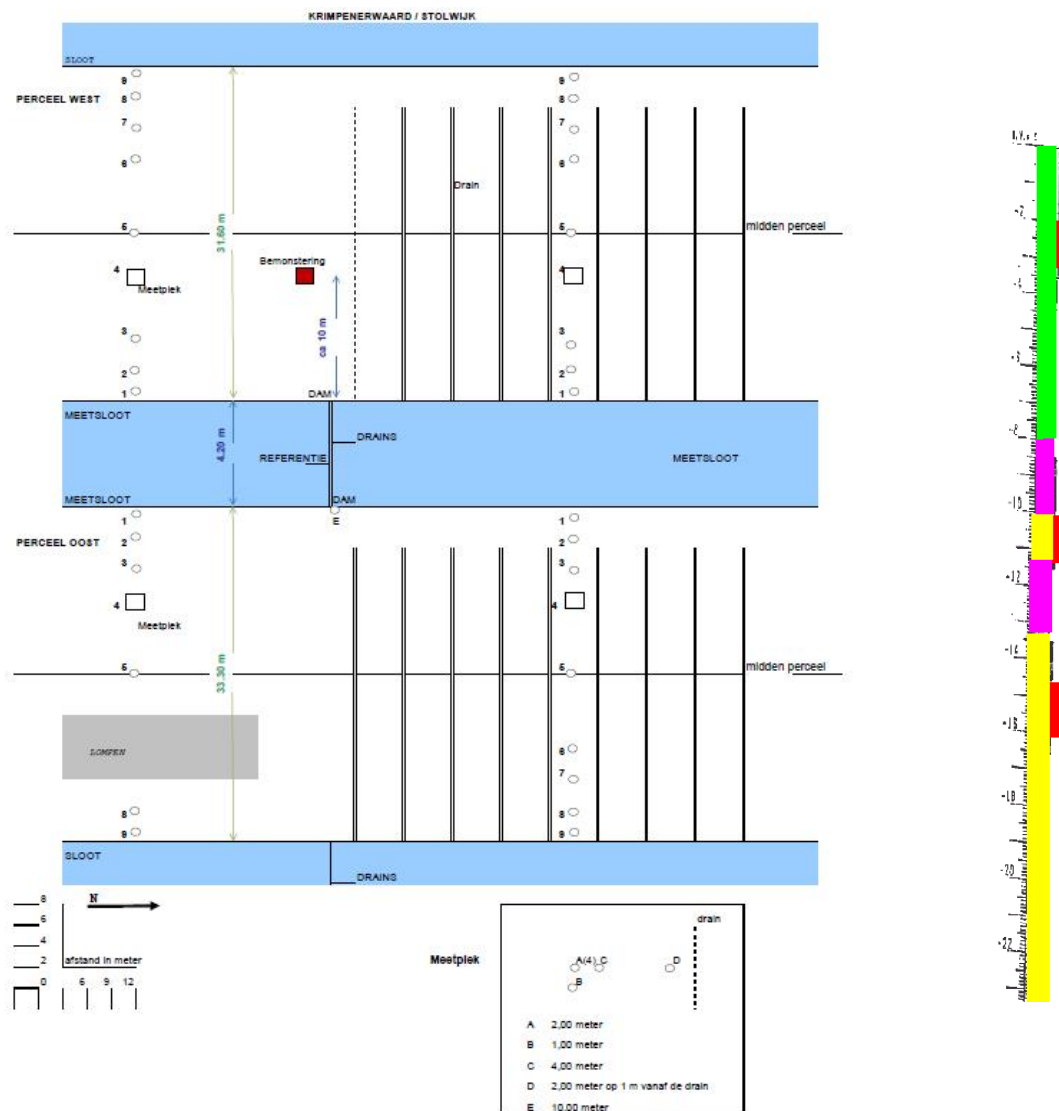
Monsterlocatie	Even. temp. (°C)
Vlist	31
Sloot nabij 1243	48
PB 1243, 2-3 m	33
PB 1243, 11-12m	11
PB 1243, 16-17 m	38

5.3.2 HH Schieland en Krimpenerwaard, nabij Stolwijk

5.3.2.1 Veldbemonstering

Op 6 september 2012 zijn bij het pilotgebied nabij Stolwijk in totaal een oppervlaktewatermonster, acht grondwatermonsters (tot een maximale diepte van 16 m) en een mestmonster van een melkkoeienbedrijf genomen (voor een overzicht zie Tabel 10 en Figuur 24). Deze locatie is tevens als pilotlocatie in de Alterra studie "Onderwaterdrainage Krimpenerwaard" (van den Akker, 2013, rapportnummer 2466) gebruikt. Tijdens deze studie is niet gekeken naar eventuele effecten van onderwaterdrainage op de fosfaatbron in het gebied. Alle voor dit rapport bemonsterde veldlocaties bevonden zich in het gedeelte waar buizen waren aangelegd voor onderwaterdrainage. De onderwaterdrainage wordt voornamelijk toegepast om daling van het maaiveld tegen te gaan. Deze daling wordt voor een groot deel veroorzaakt door mineralisatie van het veenpakket, waarbij nutriënten als nitraat en fosfaat kunnen vrijkomen. Al is die laatste stelling nog onderdeel van discussie (van den Akker, 2013).

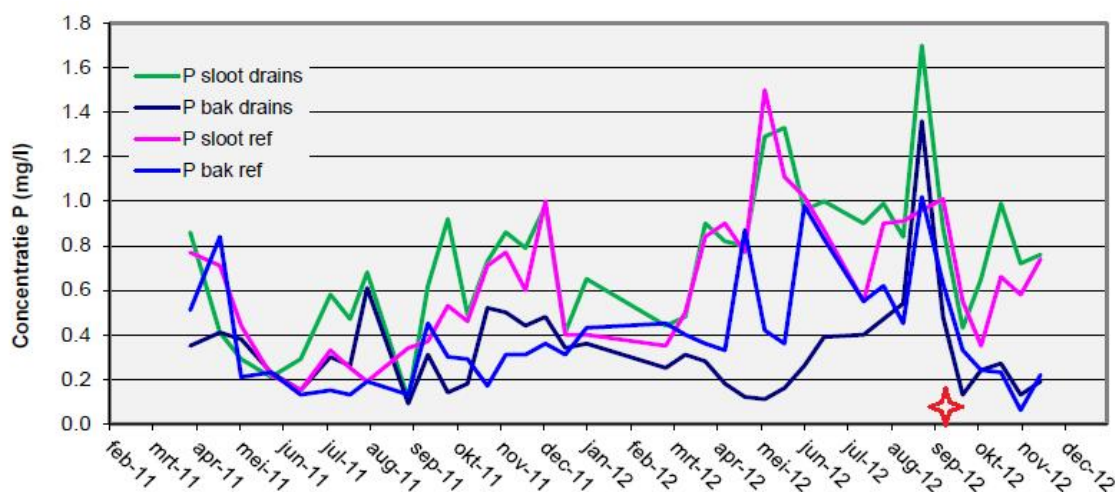
De drainagebuizen zijn met een tussenafstand van 6 m aangelegd en om de drainagebuizen zijn versnipperde bollennetten aangebracht. De bovenkant van de drain ligt ongeveer 15 cm onder het slootpeil die met 2 pompen op $-2.21 \text{ m} \pm 1 \text{ cm}$ NAP wordt gehouden. De lokale bodemsamenstelling is veen tot 8m, kleiige veen van 8 m tot 13m en daaronder (fijn tot grof) zand. Het totale onderzochte oppervlak is ongeveer 200 m^2 en de diepste peilbuis is 16 m. De resultaten zullen tegen de diepte worden uitgezet en geïnterpreteerd alsof op één locatie genomen. In het gebied is actief grondwaterkwel tussen de 0.06-2 mm/dag (Figuur 20), echter uit Van den Akker (2013) kan worden afgeleid dat er ten tijde van de bemonstering inzijging plaatsvond. De vraagstelling in dit pilotgebied is of met de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio de fosfaatbron in de sloot kan worden herkend en of er onderscheid is tussen de verschillende fosfaatbronnen. De verwachte potentiële fosfaatbronnen in dit gebied zijn: veenoxidatie, fosfaatrijk kwelwater of koeienmest.



Figuur 24: Schematische weergave van de bemonsteringslocatie nabij Stolwijk. Dit overzicht is overgenomen uit Van den Akker (2013). Rechts: Lithologische eenheden peilbuis 1202; groen = veen, paars = kleig veen en geel = zand. De rode vakken geven de bemonsterde filterdieptes weer.

Op de locatie zelf zijn de peilbuizen A, B en C allen bemonsterd, deze zouden een diepte hebben van 1, 2 en 4 m, maar bleken alle 2 m diep te zijn. De peilbuizen waren niet goed te bemonsteren en gaven in totaal niet meer dan 200-500 ml water per peilbuis. Het is dus goed mogelijk dat het water dat genomen is uit deze peilbuizen niet representatief is, maar al langere tijd stationair in de peilbuis aanwezig was. In Figuur 24 staat de langjarige debietproportionele (elke 5000 L) fosfaatconcentratie in drain- en oppervlaktewater. De rode ster (6 september 2012) geeft de tijdens deze studie gemeten ortho-fosfaatconcentratie (0.05 ppm P) weer in de sloot met onderwaterdrains. Ook de ortho-fosfaatconcentraties direct gemeten in de onderwaterdrains zijn significant lager (0.18 ppm P tot 0.34 ppm P) dan de langjarig gemiddelde fosfaatconcentratie. De door ons gemeten ortho-fosfaatconcentratie komt dus niet overeen met de langjarige trend, maar is wezenlijk lager. Een mogelijke oorzaak hiervan is de debietproportionele bemonstering tijdens de langjarige trends. Dat de tijdens deze

studie gemeten fosfaatconcentratie sterk afwijkt van deze trend, maakt het niet mogelijk om algemene uitspraken over fosfaatbronnen in het pilotgebied te doen aan de hand van deze eenmalige meetronde.

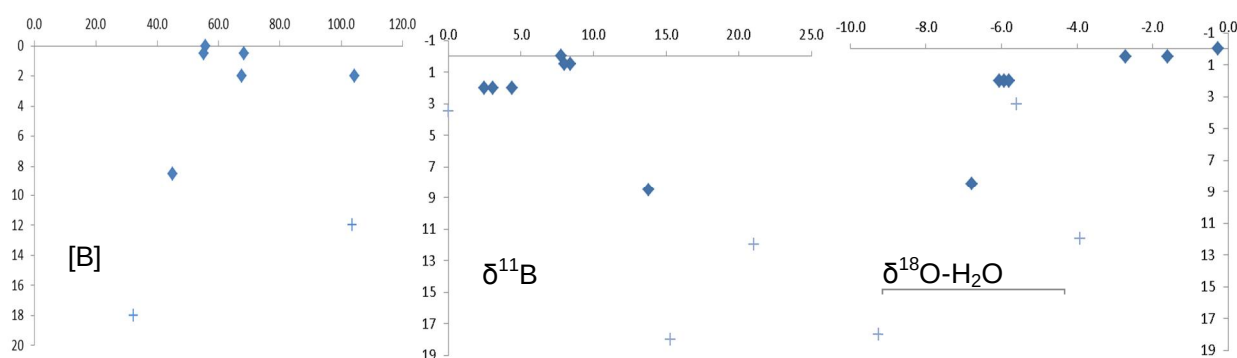


Figuur 25: Fosfaatconcentratie van april 2011 tot november 2012, op vier verschillende locaties in het pilotgebied. Rode ster is de fosfaatconcentratie tijdens bemonstering in de sloot met drains. Deze grafiek is overgenomen uit Van den Akker (2013).

Bem. Datum	Locatie	Opmerking
Oppervlaktewater		
06-09	slootwater	Verzamel sloot
Grondwater		
06-09	Drainwater	4 meter drain in, in veen, 0,5m diep, onder water
06-09	Drainwater	8 meter drain in, in veen, 0,5 m diep onder water
06-09	Grondwater, A	2 m diep grondwater, in veen
06-09	Grondwater, B	2 m diep grondwater, in veen
06-09	Grondwater, C	2 m diep grondwater, in veen
06-09	Grondwater, F	8.5 m diep grondwater, in kleig- veen
06-09	PB 1202	12m diep in zand, tussen kleig- veen in
06-09	PB 1202	18m diep in zand
Overige monsters		
06-09	Koeienmest van een melkveebedrijf	
Grondwater vorig jaar		
18-08-2011	PB 1202	3.5m diep in veen

5.3.2.2 Karakteriseren van het pilotgebied

Omdat vanuit de peilbuizen A, B en C maar 200-500 ml water gehaald kon worden en de ondersteunende veldmetingen niet konden worden uitgevoerd, is de vraag of het water dat is genomen uit deze peilbuizen representatief is voor het veenwater op die diepte. Dit wordt verder ontkracht door de aanwezigheid van sulfaat in de peilbuizen op 2 meter diepte in veenwater. Van den Akker stelt dat de zone van sulfaatreductie rond 0.60 m beneden maaiveld is. Dit maakt een hoge sulfaatconcentratie op die diepte zeer onwaarschijnlijk en geeft aan dat het water waarschijnlijk langere tijd stationair in de peilbuis heeft gestaan. Deze monsters worden wel meegenomen in de verdere uitwerking van dit pilotgebied, vanwege de beperkte hoeveelheid totaal aantal monsters.



Figuur 26: Links: Boorconcentratie (ppb), Midden: $\delta^{11}\text{B}$ ratio (‰), Rechts: $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (‰) uitgezet tegen de diepte. Donkerblauwe ruit geeft de monsters weer op de pilotlocatie, lichtblauwe plus geeft de monsters weer genomen in de referentiepeilbuis

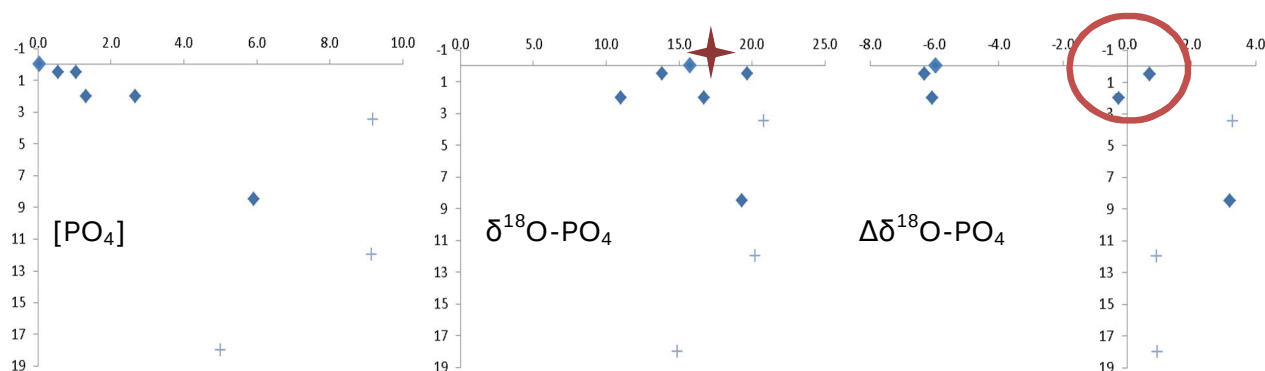
In Figuur 26 staan de boorconcentratie, $\delta^{11}\text{B}$ ratio en de $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ratio versus de diepte. De boorconcentratie laat geen duidelijke trend zien met diepte. De hoogste boorconcentraties zijn op 2 m gemeten en in de referentiepeilbuis van 12 m onder het kleiige veen. De $\delta^{11}\text{B}$ ratio in de peilbuizen van 2 m zijn laag +2.5 tot 4 ‰ wat kan wijzen op beïnvloeding van kunstmest (Hoofdstuk 4). De onderwaterdrainagebuizen die direct in verbinding staan met het slootwater, hebben vrijwel identieke boorconcentratie, $\delta^{11}\text{B}$ ratio en $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ratio als het slootwater. De $\delta^{11}\text{B}$ ratio in deze monsters (+8 ‰) is beduidend lager dan in Brabant (22 ‰ tot 25 ‰, Figuur 8) en nabij Stolwijk (in de Vlist 13 ‰ en in de sloot 22 ‰, Figuur 22). Of mesttoevoegingen hiervan de oorzaak zijn kan duidelijk worden door de lokale mestbronnen ook voor boorisotopen te karakteriseren. Voor de afwijkende $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ratio (-3.9 ‰) op 12 m in de referentiepeilbuis is geen goede verklaring. Dit monster wijkt ook af in boorconcentratie (100 ppb t.o.v. ~60 ppb) en $\delta^{11}\text{B}$ ratio (+21 ‰ t.o.v. ~15 ‰) van de overige monsters. De $\delta^{11}\text{B}$ ratio op diepte De $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ratio in het oppervlaktewater en de drainagebuizen is beduidend zwaarder dan het Nederlandse regenwater. Het oppervlaktewater moet dus langere tijd aan verdamping zijn blootgesteld, het direct correleren van deze monsters aan het grondwater is dus niet goed mogelijk.

5.3.2.3 Herkomst fosfaat

De fosfaatconcentratie in het pilotgebied zelf laat een oplopende trend met diepte zien (Figuur 27). De referentiepeilbuis geeft een maximale fosfaatconcentratie van 9.5 ppm op 3 en 12 m. In het oppervlaktewater is een fosfaatconcentratie van 0.05 ppm gemeten. De periode van bemonstering is dus verre van representatief met betrekking tot de gemeten

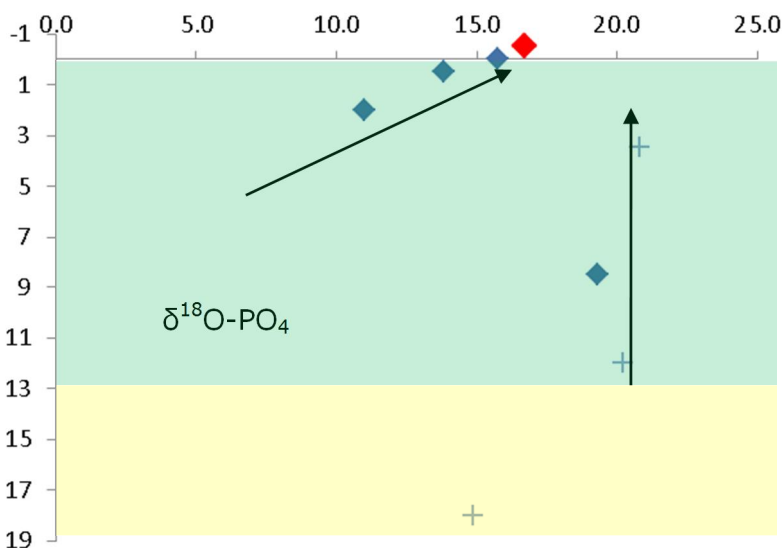
fosfaatconcentratie in het oppervlaktewater (van den Akker, 2013). Aan de hand van deze analysegegevens kunnen dus geen algemene uitspraken gedaan worden over de dominante fosfaatbronnen in het gebied. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in de referentiepeilbuis laat een overeenkomstig beeld zien als op de locatie nabij Vlist, met een lagere $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het diepe zand en hogere $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in het veen. De absolute ratio's (Vlist, maximaal 15 ‰, ten opzichte van maximaal 21 ‰ hier) komen niet overeen op de beide locaties. Dit terwijl tijdens de bronkarakterisatie een bereik in het veenwater van 19.2 ‰ tot 21.5 ‰ liet zien (hoofdstuk 3). Dus de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio gemeten op de locatie nabij Vlist wijkt met ~4 ‰ tot 6 ‰ af ten opzichten van hier en eerder bepaald. Hieruit blijkt dat de spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio vanuit het veen waarschijnlijk groter is dan verwacht. Een andere verklaring kan zijn dat op de locatie nabij de Vlist de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van het veenwater (mede) bepaald wordt door een secundaire fosfaatbron. Dit kan aan de hand van deze dataset niet bevestigd of ontkracht worden. Dit onderscheid moet wel verder onderzocht worden.

Bij de ondiepe monsters is er een grote spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio gemeten (Figuur 27, midden), in de drainagebuizen 13.8 ‰ en 19,7 ‰, in de peilbuizen van 2 m diepte 11 ‰ en 16.7 ‰ terwijl deze monsters bijna identieke zouden moeten zijn. De peilbuizen zijn immers even diep en op korte afstand van elkaar en de drainagebuizen staan in open verbinding met elkaar. Toch is deze spreiding tussen deze monsters vrijwel gelijk aan de totale spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio gemeten op deze pilotlocatie (11 ‰ tot 21 ‰). Dat de spreiding tussen deze monsters zo groot is kan maar gedeeltelijk verklaard worden door verdamping, dan wel stationair water in de peilbuis. Deze grote verschillen kunnen alleen worden verklaard door fractionering als gevolg van microbiële activiteit, of bijmenging van andere fosfaatbron(nen). Microbiële activiteit brengt de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in evenwicht met het omringende water (Hoofdstuk 2). In Figuur 27 staat de berekende $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio, daaruit blijkt dat twee watermonsters (één monster uit de onderwaterdrainagebuis en één monster van 2 m diepte) in evenwicht zijn met het omringende water.



Figuur 27: Links: fosfaatconcentratie (ppm), Midden: $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (‰), Rode ster= waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio mestmonster. Rechts: $\Delta\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio (‰), omcirkeling= monsters die in evenwicht zijn

De monsters die in evenwicht zijn met het omringende water in de drain en in de peilbuis van 2 m diepte, hebben dus geen bronsignaal in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio meer, de overige monsters hebben wel een fosfaatbronsignatuur in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio. In Figuur 28 zijn de datapunten die in evenwicht zijn met het omringende water verwijderd.



Figuur 28: $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio ten opzichte van de diepte, de twee datapunten zonder bronsignatuur zijn verwijderd. Groen = veen of kleiige veen, geel = zand. Rode ruit= waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in de koeienmest, donkerblauweruit is watermonster op pilotlocatie, lichtblauwe plus is referentiepeilbuis. De pijlen geven geïnterpreteerde trends weer.

Door de twee datapunten zonder bronsignatuur te verwijderen komt een duidelijker beeld naar voren. Tot 2 m diepte is er een positieve trend naar het maaiveld in de richting van de waterextraheerbare $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in de koeienmest. Met een minimale $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio op 2 m diepte van +11 ‰, dit is de laagste $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio die in dit pilotgebied is gemeten en is meer in overeenstemming met de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's gemeten in het veen en grondwater nabij Vlist (12 ‰). In het veen op deze locatie lijkt er een stabiele $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van ~20 ‰ te zijn, dit wordt ook gemeten op de pilotlocatie zelf op 8.5 m diepte. De waarde in het zandpakket onder het veen is met +14.8 ‰ duidelijk lager. In Figuur 28 kan de opgaande trend in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio vanaf 2 m naar het maaiveld niet verklaard worden door simpel het diepe grondwater te mengen met het lokale oppervlaktewater of mestuitspoeling. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de heterogeniteit in het veenpakket een rol kan spelen. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in het ondiepe veen nabij Vlist (+12 ‰) sluit immers beter aan bij de ondiepe grondwater op deze locatie (+11 ‰).

Aan de hand van een, niet optimale, bemonsteringsronde is het niet mogelijk om tot een duidelijke conclusie te komen welke processen een belangrijke rol spelen in dit gebied. Echter er kan wel gesteld worden dat de bemonsterde locaties veelal niet in evenwicht zijn met het omringende water en dat er dus een bronsignatuur aanwezig moet zijn in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio. Om een beter begrip te krijgen van de processen die er spelen zal er op meer locaties, en vaker bemonsterd moeten worden in het pilotgebied.

6 Toepassingmogelijkheid van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratios

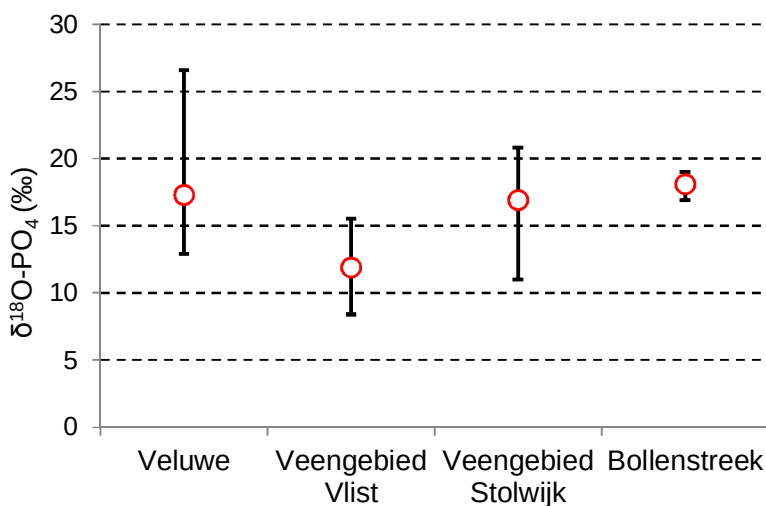
De doelstelling van dit project, zoals vooraf gesteld, was om de hier geïntroduceerde isotoop-traceertechniek om de bron van het fosfaat in het bodem-/ watersysteem vast te stellen breed geaccepteerd te krijgen. De focus in het huidige project lag op het onderscheiden van de natuurlijke achtergrondbelasting van fosfaat uit de bodem (zoals mineralisatie van veen en nutriëntrijke kwel) en belasting uit antropogene fosfaatbronnen (zoals kunstmest, dierlijke mest en RWZI's) op de bodem of direct op het watersysteem.

Hiervoor zijn in eerste instantie de potentiële fosfaatbronnen gekarakteriseerd (Hoofdstuk 2). Vervolgens is op een viertal pilotlocaties ingezoomd (Hoofdstuk 5). Bij de selectie van de pilotlocaties is er voor gekozen om goed onderzochte, maar qua omvang beperkte ($<500 \text{ m}^2$) locaties te bemonsteren. Met als uitzondering de pilotlocatie nabij de Veluwe, deze pilotlocatie bestreek een gebied ter grootte van $\sim 50 \text{ km}^2$. De afweging hierbij was dat de kleinschaligheid van de pilotgebieden het beeld zou vereenvoudigen en dat het dus makkelijker was om de toegevoegde waarde van de techniek te laten zien. Echter, versturende factoren voor een representatieve bemonstering waren ondermeer peilbuizen die (bijna) droog zijn, peilbuizen die niet de aangegeven diepte hebben, extreem lage fosfaatconcentraties tijdens bemonstering (ten opzichte van langjarige trends), infiltratie van oppervlaktewater in plaats van kwel van grondwater, etc. De bovenstaande beperkingen en de éénmalige bemonsteringsserie in de pilotgebieden maken het tot nu toe niet mogelijk om harde conclusies te trekken over het onderscheiden van verschillende fosfaatbronnen in een gebied. De lange analytische doorlooptijd om de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio te verkrijgen (tot 6 maanden) maakte het ook onmogelijk om direct in te spelen op nieuwe inzichten die aan de hand van de data verkregen waren. Dit probleem zou aangepakt kunnen worden door de opwerking van de monsters voor het meten van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio zelfstandig uit te gaan voeren. Tot op heden is dit voor Deltares commercieel niet uitvoerbaar.

Een nadeel van het inzoomen op pilotgebieden met een beperkte omvang voor het herkennen van verschillende fosfaatbronnen, is dat er in het onderzochte gebied daadwerkelijk (minimaal) twee fosfaatbronnen aanwezig moeten zijn. Bij voorkeur zelfs twee originele en niet al een mengproduct van twee (of meer) fosfaatbronnen. Aanname was ook dat in het pilotgebied van de Bollenstreek de veronderstelde originele fosfaatbron, het diepe grondwater, niet beïnvloed is door het bollengebied zelf. Dit zou beter uitgesloten kunnen worden door een groter gebied te bemonsteren, zodat dit soort fenomenen eventueel uitgesloten kunnen worden. In het pilotgebied waar een groter gebied is bemonsterd (nabij de Veluwe) is een betere correlatie tussen de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio en de overige gebruikte traceertechnieken zichtbaar. De inzetbaarheid van deze overige traceertechnieken zou echter verder kunnen worden vergroot door potentiële fosfaatbronnen ook met deze traceertechnieken lokaal te karakteriseren.

Aan de hand van de tijdens deze studie geanalyseerde $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio is het niet mogelijk gebleken om in de onderzochte pilotgebieden duidelijke uitspraken over de fosfaatbronnen te kunnen doen. Echter om een uitspraak te kunnen doen over de potentie van de hier geïntroduceerde traceertechniek moet breder gekeken worden. Een manier hiervoor is om alle verkregen data te evalueren en de verschillende gebieden ten opzichte van elkaar te vergelijken en op die manier een initiële generieke database te starten. Hiervoor is het dus nodig als het ware om uit te zoomen.

Als er uitgezoomd wordt en naar de samenhang van de verschillende gebieden gekeken wordt komt daaruit naar voren dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio per gebied verschillend is. De gemiddelde waarde van alle monsters in de Veluwe is 17.3 ‰ (min 12.9 ‰, max 26.6 ‰), het veengebied nabij Vlist van 11.9 ‰ (min. 8.4 ‰, max 15.5 ‰), het veengebied nabij Stolwijk van 16.9 ‰ (min 11.0 ‰, max 20.8 ‰) en de Bollenstreek van 18.1 ‰ (min. 16.9 ‰, max 19.0 ‰). Waarbij alleen de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in de Bollenstreek in evenwicht zijn met het omringende water en de overige monsters een bronsignatuur representeren. Met name het veengebied nabij Vlist heeft lagere $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's ten opzichte van het andere veengebied nabij Stolwijk, zie Figuur 29.



Figuur 29: Overzicht van het gemiddelde en de range van zuurstofisotoop waarden van het fosfaat uit de vier onderzochte gebieden in Nederland.

Daarnaast valt de beperkte spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in de, microbiel in evenwicht zijnde, Bollenstreek op. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het oppervlaktewater varieert van 8.4 ‰ (sloot nabij Vlist) tot 26.6 ‰ (nabij Veluwe in de Blarincorsterbeek), de extreme $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's worden dus gemeten in het oppervlaktewater waarin we de bron van het fosfaat willen vast stellen. Dat de extremen ratio's gemeten worden juist in het oppervlaktewater geeft aan dat fractionering door microbiële activiteit geen grote rol speelt. Dit zou immers resulteren in een minimale spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het oppervlaktewater. De huidige resultaten geven dus aan dat in potentie deze techniek geschikt is om verschillende fosfaatbronnen te onderscheiden in het oppervlaktewater. Echter, de beperkte verschillen in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's tussen de gemeten fosfaatbronnen en de niet altijd representatieve monsters maakt het niet mogelijk om binnen de pilotgebieden de dominante fosfaatbron vast te stellen met deze techniek. De bij de start van het project gestelde doelstelling om de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio breed geaccepteerd te krijgen om direct de fosfaatbron vast te stellen, is op dit moment nog niet haalbaar. De tijdens deze studie geïntroduceerde techniek om fosfaatbronnen vast te stellen aan de hand van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio is nog geen direct alternatief voor de huidige technieken. Een afweging van de toegevoegde waarde van deze techniek ten opzichten van alternatieve methoden heeft op dit moment geen zin. Om wel duidelijkheid te krijgen of deze techniek gebruikt kan worden zal verder onderzoek gedaan moeten worden naar de processen en factoren die de uiteindelijke $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio kunnen beïnvloeden (bijvoorbeeld verdamping,

bemonsteringsstrategie, microbiële processen, constante versus periodieke of eenmalige bronnen, trends en mengreeksen, stabiliteit van de bronnen).

De tijdens deze studie verkregen data geeft aan dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in specifieke toepassingen eventueel wel direct inzetbaar is. Een voorbeeld hiervan is dat de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de grote Nederlandse rivieren sterk afwijkt ten opzichte van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in mest en kunstmest. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio kan dus worden ingezet om het fosfaat dat afkomstig is van inlaatwater van de grote Nederlandse rivieren in een poldergebied te onderscheiden van de lokale fosfaatbronnen als RWZI, kunstmest en dierlijke mestsoorten.

7 Conclusies

In deze studie is aangetoond dat er variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's gemeten worden die potentieel gebruikt kunnen worden om verschillende fosfaatbronnen te onderscheiden. Het onderscheid tussen de verschillende fosfaatbronnen is wel subtiel en niet voor alle fosfaatbronnen onderscheidend. Veelal zijn de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's niet in evenwicht met het omringende water, wat betekent dat er een bronsignaal in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio aanwezig is. De focus in het huidige project lag op het onderscheiden van de natuurlijke achtergrondbelasting van fosfaat uit de bodem (zoals mineralisatie van veen en nutriëntrijke kwel) en belasting uit antropogene fosfaatbronnen op de bodem of direct op het watersysteem (zoals kunstmest, dierlijke mest en RWZI's).

De volgende constatering zijn te maken:

Bronkarakterisatie:

- De analyseresultaten van de geselecteerde fosfaatbronnen laten zien dat het mogelijk is om het fosfaat uit koeienmest en varkensmest te onderscheiden van fosfaat in veenwater of grondwater.
- Rivierwater als inlaatwater (nabij Lobith, nabij Eijsden of nabij de pilotgebieden zelf) is onderscheidbaar van het veenwater/ grondwater en alle dierlijke en kunstmestsoorten.
- In het geheel genomen varieert de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in de potentiële fosfaatbronnen van 11.4 ‰ tot 23.7 ‰, terwijl de analytische meetfout kleiner is dan 0.5 ‰.
- Door het lokale karakter van de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in de verschillende fosfaatbronnen en het gebrek aan grote datasets van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's is het ook bij vervolgstudies noodzakelijk om lokale fosfaatbronnen te karakteriseren.

Pilotstudies:

- Binnen de pilotgebieden, met als uitzondering de Bollenstreek, zijn grote verschillen in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's gemeten en deze waarden zijn niet in evenwicht met het omringende water. Dus heeft de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio in het grond- en oppervlaktewater een bronsignaal. Aan de hand van de tijdens deze studie geanalyseerde $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's is het niet mogelijk gebleken om in de onderzochte pilotgebieden duidelijke uitspraken over de fosfaatbronnen te kunnen doen. Voor specifieke toepassingen zijn $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's wel direct inzetbaar, zoals voor het volgen van fosfaat houdend inlaatwater uit de Rijn of Maas in een poldergebied.
- Tijdens het bemonsteren van de pilotgebieden waren veel versturende factoren voor een representatieve bemonstering, zoals ondermeer peilbuizen die (bijna) droog zijn, peilbuizen die niet de aangegeven diepte hebben, extreem lage of hoge fosfaatconcentraties tijdens bemonstering (ten opzichte van langjarige trends), infiltratie van oppervlaktewater in plaats van kwel van grondwater, etc.
- De verschillen in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's tussen de pilotgebieden geeft aan dat $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's potentieel gebruikt kunnen worden om gebieden/ bronnen te onderscheiden. Om het daadwerkelijk toepasbaar te krijgen zal verder onderzoek gedaan moeten worden naar de processen en factoren die de uiteindelijke $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio kunnen beïnvloeden (bijvoorbeeld verdamping, bemonsteringsstrategie, microbiële

processen, constante versus periodieke of eenmalige bronnen, trends en mengreeksen, stabiliteit van de bronnen)

- De oorzaak van de gemeten spreiding in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio van de verschillende fosfaatbronnen in Nederland is nog niet voldoende duidelijk. De spreiding in de tweede bemonsteringsserie was groter dan in de eerste bemonsteringsserie en varieerde van 8.5 ‰ tot 26.6 ‰. De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's gemeten in de water-extraheerbare en HCl-extraheerbare waterbodems laten de spreiding van $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's in een gebied zien. Of waterbodems gebruikt kunnen worden als een soort passive sampler voor $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's zou onderzocht moeten worden.
- Het meten van alleen de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ ratio's zal nooit definitief resulteren in een eenduidige identificatie van de dominante fosfaatbron. Hiervoor zal altijd lokale kennis van het watersysteem en ondersteunend onderzoek nodig blijven, zoals bij het berekenen van de evenwichtstemperaturen. Daarnaast geven $\delta^{11}\text{B}$, SO_4 -isotopen, zeldzame aardelementen en NO_3 -isotopen inzicht in de processen die spelen in de onderzochte gebieden. De impact van deze "overige analyses" kan verder worden vergroot door deze tracers ook in lokale (fosfaat)bronnen te analyseren. Naast het analyseren van de $\delta^{18}\text{O}$ het water moet ook de $\delta^2\text{H}$ van het water gemeten worden om verdamping kwantitatief vast te kunnen stellen.

8 Referenties

- Bao (2006), Purifying Barite for oxygen isotope measurement by dissolution and reprecipitation in a chelating solution, analytical chemistry, vol 78, no1, January 1, 2006
- Bau en Dulski, Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters, Earth and planetary science letter, vol. 143, no. 1, pp. 245-255, 1996
- Bolt, F. van der, Bosch, R. van den, Brock, T., Hellegers, P., Kwakernaak, C., Leenders, D., Schoumans, O.F. & Verdonschot, P. (2003) Aquarein : gevolgen van de Europese Kaderrichtlijn Water voor landbouw, natuur, recreatie en visserij. Rapport 835, Alterra Wageningen
- Coleman (2002), The oxygen isotope composition of dissolved inorganic phosphate and the marine phosphate cycle, PhD thesis, Yale University, New Haven, CT
- Elsbury, Paytan, Ostrom, Kendall, Young, McLaughlin, Rollog and Watson (2009), Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in lake Erie, environmental Science & Technology, vol. 43 no. 9, 2009
- Friedman, I., and O'Neil, J.R., (1977) *Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest*. In: Data of Geochemistry. U.S. Geol. Surv., Prof. Pap., 440-KK, 6th ed.
- Gäbler, Bahr 1999, Boron isotope ratio measurements with a double focussing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and groundwater, Chemical Geology (including isotope geoscience) 156, 323-330.
- Gruau, Legeas, Riou, Gallacier, Martineau, Henin (2005), The oxygen isotope composition of dissolved anthropogenic phosphates: a new tool for eutrophication research?, Water research 39, 232-238
- Huber, Bernasconi Luster, Graf Pannatier (2011), A new isolation procedure of nitrate from freshwater for nitrogen and oxygen isotope analysis, rapid communication in mass spectrometry, 25, 3056-3062.
- Jaisi, Blake, Kukkadapu (2009), Fractionation of oxygen isotopes in phosphate during its interactions with iron oxides, Geochemica et cosmochemica acta 74, 1309-1319
- Karl D.M, Tien G (1992) MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. Limnol. Oceanogr. 37, 105-116.
- Kendall, McDonnell, Eds(1998), Isotope tracers in catchment hydrology, Elsevier, ISBN-9780444501554
- Klaver, Verheul, Petelet, Bakker, Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and Lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse delta (the Netherlands), submitted
- Kronvang, B., Bechmann, M., Lundekvam, H., Behrendt, H., Rubæk, G.H., Schoumans, O.F., Syversen, N., Andersen, H.E., Hoffmann, C.C., (2005). Phosphorus losses from agricultural areas in river basins: effects and uncertainties of targeted mitigation measures. J. Environ. Qual. 34, 2129-2144.
- Kolodny, Luz & Navon(1983), Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic

apatites, I. Fish bone apatite- rechecking the rules of the game, Earth and Planetary Science letters, 64, 398-404

-
- Komor, 1997, Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota, Journal of environmental quality, 1997, vol 26, n5, pp 1212-1222
 - Lecuyer(2004), Oxygen isotope analysis of phosphate. In handbook of stable isotope analytical techniques (de Groot), pp 482-496, Elsevier
 - Lecuyer et al (2007), High-precision determination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio's of silverphosphate by EA-pyrolysis-IRMS continuous flow technique, Journal of mass spectrometry, 42, 36-41
 - Longinelli & Nuti (1968), Oxygen isotope ratio's in phosphate from fossil marine organisms. Science, 160, 879-882
 - Longinelli & Nuti (1973), Revised phosphate water isotopic temperature scale, Earth and Planetary science letters, 19, 373-376
 - Mclaughlin, Cade-Menun, Paytan, (2006), The oxygen isotopic composition of phosphate in Elkhorn Slough California: A tracer for phosphate sources, Estuarine coastal and shelf science 70, 499-506
 - Mclaughlin, Silva, Kendall, Stuart-Williams, Paytan, (2004), A precise method for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate in seawater, limnology and oceanography: methods, 2, 2004, 202-212
 - Millot, Petelet-Giraud, Guerrot and Négrel, (2010), Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD - $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: origin and spatio-temporal characterization, Applied Geochemistry 25, 10 (2010) p.1510-1524
 - O'Neil, Vennemann & McKenzie(2003), Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope between $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$ and H_2O , Geochemica et Cosmochimica Acta, 67, 3135-3144
 - Petelet-Giraud, Klaver, Négrel, (2009), Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly, Journal of Hydrology, Vol. 369, No. 3-4. (15 May 2009), pp. 336-349
 - Rozemeijer, Siderius, Verheul, Pomarius, 2012, Tracing the spatial propagation of river inlet water into an agricultural polder area using anthropogenic gadolinium, Hydrol. Earth Syst. Sci., 16, 2405-2415, 2012
 - Scott Jasechko¹, Zachary D. Sharp¹, John J. Gibson^{2,3}, S. Jean Birks^{2,4}, Yi Yi^{2,3} & Peter J. Fawcett (2013), Terrestrial water fluxes dominated by transpiration, April 2013, vol 496, nature 347.
-
- Tramburini F., S.M. Bernasconi, A. Angert, T. Weiner, E. Frossard, A method for the analysis of the $\delta^{18}\text{O}$ of inorganic phosphate extraceted from soils with HCl, European Journal of Soil Science, December 2010, 61, 1025-1032.
 - Van den Akker J.J.H., R.F.A. Hendriks, I.E. Hoving, B. Meerkerk, K. van Houwelingen, J. van Kleef, M. Pleijter en A. van den Toorn, Pilot onderwaterdrains Krimpenerwaard, Alterra-rapport 2466| ISSN 1566-7197
 - Van der Veer G., S. Voerkelius, G. Lorentz, G. Heiss, J.A. Hoogewerff (2009) Spatial interpolation of the deuterium and oxygen-18 composition of global precipitation using

- temperature as ancillary variable, Journal of Geochemical Exploration 101 (2009) 175–184.
- Vitoria (2004) Multiple isotope approach ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, δD and $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) of nitrate contaminated groundwaters by agricultural and stockbreeder activities, PhD thesis, Universidad Barcelona, 188p
 - Widory, Petelet-Giraud, Negrel, Ladouche, (2005), Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotope: a synthesis, Environmental science and technology, 2005, 39(2), 539-548
 - Young, McLaughlin, Kendall, Stringfellow, Rollog, Elsbury, Donald and Paytan (2009), Characterizing the oxygen isotopic composition of phosphate sources to aquatic ecosystems, environmental science & technology vol 43. No 14
 - Verschillende auteurs, Kwaliteit voor Later, Ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water, Planbureau voor de Leefomgeving (PBL), Bilthoven, juni 2008, publicatienummer 50014001/2008

A Verslag projectbijeenkomst 3 april 2012

Datum verslag	Project	Opgemaakt door
3 april 2012	1203785-000	Marc Verheul

Datum bespreking	Aantal pagina's
14 maart 2012	79

Vergadering
Continuering SKB project bronherkenning fosfaat

Aanwezig

Jasper Griffioen, Wim Chardon, Oene Oenema, Richard v. Hoorn, Irene v. d. Stap, Wim Twisk, Marc Verheul

Afwezig

Sonja Kooiman

Het doel van de bijeenkomst was: om gezamenlijk vast te stellen of de resultaten van fase 1 aanleiding geven om het project te continueren met fase 2.

De agenda van het overleg was als volgt:

- Opening
- Voorstelronden
- Presentatie resultaten fase 1
- Nemen go/no-go beslissing fase 2
- (eventueel) uiteenzetting inhoud fase 2
- W.v.t.t.k.
- Sluiting

Voorafgaand aan de vergadering was een conceptversie van het rapport van fase 1 rondgestuurd. In de conceptversie van het verslag stonden de belangrijkste resultaten opgesomd. In het rapport was een positief advies opgenomen om het project te continueren met fase 2.

Opening

Tijdens de opening wordt door de projectleider de agenda gepresenteerd en het doel van de bijeenkomst benadrukt. Daarna wordt er gestart met de voorstelronden.

Presentatie resultaten fase 1

Marc Verheul verzorgt de presentatie van de resultaten van fase 1.

De presentatie begint met een uitleg over wat isotopen zijn en de eenheid waarin isotopratio's worden uitgedrukt. Welke monsters er geselecteerd zijn en waarop de selectie van de mest en watermonsters gebaseerd is. Naar aanleiding hiervan ontstaat een discussie, waarvan de essentie is hoe representatief de genomen monsters zijn. De uitkomst van deze

discussie is dat ze niet representatief zijn, maar als screening monsters dienen. Na het analyseren van deze monsters kan dus niet gesteld worden dat gemeten isotoopratio's representatief zijn voor dit type monsters in heel Nederland. Om deze uitspraak te kunnen doen moeten meerdere monsters van een geografisch grotere regio al dan niet door de tijd heen geanalyseerd worden. In het vervolg moeten lokale bronnen mee geanalyseerd worden om dit probleem te ondervangen. Dit geldt zowel binnen het project als bij andere vervolgprojecten.

Bij het overzicht van alle gemeten zuurstofisotoopratio van fosfaat wordt de opmerking geplaatst dat de verschillen tussen de fosfaatbronnen in isotoopsignatuur kleiner zijn dan verwacht. Het maximaal gemeten verschil tussen de bronnen is ~15%, de onnauwkeurigheid in de opwerking van de monsters en de analyse is maximaal ~0.5%. Het maximaal gemeten verschil is dus maximaal 30x de analytische onnauwkeurigheid. De resultaten van deze monsters geven aan dat ondanks dat de verschillen in isotoopratio's klein zijn, ze voor de meeste fosfaatbronnen wel analytisch onderscheidend zijn. Dat de fosfaatbronnen te onderscheiden zijn is de essentie van het project; in de vervolgfases moeten blijken of het binnen de pilotstudies ook toegepast kan worden.

Nemen go/no-go beslissing fase 2

Iedereen is enthousiast over de verkregen resultaten in fase 1 en is er voorstander van om door te gaan met het project. Er worden alleen vraagtekens gesteld wat de toegevoegde waarde is om fase 2 en fase 3 na elkaar uit te voeren. De voorkeur gaat ernaar uit om deze twee fases te combineren tot één fase. Het voordeel hiervan is dat er direct getest kan worden of de techniek gebruikt kan worden om verschillende fosfaatbronnen te identificeren.

Uiteenzetting inhoud fase 2 en 3

Omdat fase 2 en 3 gecombineerd gaan worden moet de inhoudelijke uiteenzetting van het vervolg van het project in de komende periode vorm gaan krijgen. Er wordt afgesproken om bij SKB uitstel aan te vragen van 1 maand om het vervolg van het project in te vullen. Inhoudelijk zal Deltares een voorstel doen en dit aan de rest van het consortium voorleggen. Het consortium als geheel zal actief meedenken over geschikte locaties om één of meerdere pilotstudies uit te voeren.

W.v.t.t.k.

Het conceptrapport zoals opgestuurd is nu nog te veel een discussiestuk, waarbij het basiskennisniveau hoog is. Het rapport moet veranderd worden in een zelfstandig leesbaar rapport. Er wordt afgesproken dat Marc Verheul commentaren verzameld en dit verwerkt in een definitieve rapportage.

Actiepuntenlijst

Actiepunt		Uitvoerder	Geplande datum	Datum gereed	Status
1.1	Aanleveren suggesties verbetering rapport fase 1	terAllen	16-03-2012	26-03-2012	Gereed
1.2	Verwerken discussie en kritiek op de conceptrapportage fase 1	MV	01-04-2012	30-04-2012	Gereed
1.3	Uitstel aanvragen bij SKB voor aanleveren concrete invulling combinatie fase 2 en 3	MV	01-04-2012	16-04-2012	Gereed
1.4	Projectinvulling combinatie fase 2 en 3	MV & JG	15-04-2012	30-04-2012	Gereed
1.5	Meedenken potentiële veldstudie gebieden	Allen	15-04-2012		
1.6	Verslag uitwerken van deze bijeenkomst	MV	01-04-2012	30-04-2012	Gereed

2 Opwerking watermonsters

MAGIC for freshwaters

F. Tamburini after Karl D.M, Tien G (1992) MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. Limnol. Oceanogr. 37, 105–116.

Modification of the MAGIC method to extract soluble reactive phosphorus from freshwaters (e.g. lake, river waters). $Mg(OH)_2$ (bruciet) is forming by adding Mg and raising the pH of the water. Phosphate is stripped out the solution and remains adsorbed on the bruciet floc.

Chemicals and Reagents

- | | | | |
|----|---|-------------|---------------------------|
| 1) | 3M | Mg | brine |
| | Weigh out 1.6 kg of $MgCl_2$ (hexahydrate; MW: 203.3 g/mol). Add 2.5 L of DD- H_2O . After the salt has dissolved, filter the brine on a GF/F filter. | | |
| 2) | 1M | NaOH | solution |
| | Weigh out 40g of NaOH pellets. Dissolve it in 1 L of DD- H_2O . | | |
| 3) | 1M | | HNO_3 |
| | Measure 934 ml of DD- H_2O and add 66 ml of conc. HNO_3 . | | |

Material

- 1) 50 L bottles with screw cap
- 2) 4 L bottles
- 3) 125 ml bottles
- 4) 250 ml graduated cylinder
- 5) 1000 ml graduated cylinder
- 6) Nylon mesh with fine opening (on the micron side).
- 7) Elastic bands
- 8) Plastic tube, wide opening
- 9) GF/F filters

Method Protocol

- 1) **50 L bottle preparation**
Once in the sampling location, prepare the 50 L bottle by fixing the nylon mesh on the opening of the bottle with the elastic bands.
- 2) **Water collection**
Using the 4L bottles, fill up the 50 L bottle. The nylon mesh will filter put the coarser material.
- 3) **Collection of sample for concentration measurement**
From the 50 L bottle, collect in the 125 ml bottle water to measure phosphate concentration.
- 4) **MAGIC step**
Measure out 1 L of the Mg brine and pour it into the 50 L bottle. Shake well. Measure out 250 ml of 1M NaOH and add it. Shake again. If it is cold, leave the 50 L bottle in the field and let the $Mg(OH)_2$ floc settle. After about one hour, siphon out the supernatant by using the plastic tube. About 1/10 of the initial volume will remain. If it is warm, the bottle should be transferred to the lab and to a fridge and after being shaken again, it should be left settle. After the floc is settled and no bruciet remains in suspension, the supernatant is discarded.
- 5) **Centrifugation**
The remaining bruciet floc should be centrifuged at about 3000 rpm for 15 minutes. The supernatant is then eliminated.

6) Bruciet

dissolution

Bruciet is removed from the centrifuging bottles by dissolving it with 1M HNO₃. Use the minimum amount of acid to dissolve the bruciet from each bottle. Combine the solutions. pH should be around 1.

7) Filtration

The solutions are filtered using the GF/F. Then, they can be stored/transported.

Measurement procedure

- 1) Measure original phosphate concentration from the 125 ml bottle using a suitable spectrophotometric method (molybdate blue or malachite green).
- 2) Once that the solutions from the MAGIC procedure have been filtered, measure the concentration in these solutions to get the amount of phosphate available for $\square^{18}\text{O-PO}_4$.

Additional information

- Leave the bruciet floc in contact with water for the minimum amount of time possible. The longer, the more phosphate could be desorbed from bruciet.
- If needed, after step 7 (filtration), the volume can be further reduced by performing additional MAGIC steps. This is done only by raising the pH to about 10-11 (e.g. by adding NaOH). Then, repeat step 5 and 6. No further filtration is needed. Generally, after 3 MAGIC steps, the volume is reduced from 50 L to about 250-300 ml.

B Veldgegevens watermonsters (fase 1)

Locatie : Veluwe						
Datum : 3-08-2011	1	2	3	4		
Peilbuisnummer :	2.10	1.19	Nabij Beek groot hell	RWZI		
Diepte :	10.40 m	18.80 m	3,50 m	Apeldoorn		
g.w.s(bovenkant peilbuis)	1.90 m	2.98 m	1,10 m			
Soort	grondwater	grondwater	grondwater	uitlaat		
PH	7,16	6,71	6,51	6,53		
EC						
µS/cm	413	398	840	643		
Temperatuur °C	10,6	11	11,8	20,8		
Redox MV	-159	-98	-108	56		
Zuurstof Mg/L	0,1	0,1	0,05	2,9		
Locatie : Lobith						
Datum : 5-08-2011						
Monsterpunt	Lobith					
Soort	Rivierwater					
PH	7,84					
EC	456					
Temperatuur	21,3					
Redox	185					
Zuurstof	7,3					
Locatie : Bollenstreek-Rijnland						
Datum:11-08-2011			Vlietpolder			
Monsterpunt	1 (3458)	2 (3460)	5**	6	inlaat	RWZI
Peilbuisnummer	3	3			Gouda	Katwijk
Diepte	15.30 m	15.63	1,20 m			
g.w.s(bovenkant peilbuis)	2.10 m	2.50 m				
Soort	grondwater	grondwater	veenwater	slootwater	opp-water	Effluent
PH	7,09	6.93	6,62	7,64	7,68	7,26
EC	1140	856	675	710	720	780
Temperatuur	13,5	11,9	16,9	17,5	18,4	19,4
Redox	-156	-146	-175	-93	142	3
Zuurstof	0,1	0,1	1,2	7,3	4,7	2,2
opmerking x						
**opmerking	veenwater liep slecht door mengmonster genomen van RGP153RP31 2 meter en RGP153RP31 7 meter totaal 2 Liter					
	De monsterflesjes zijn gevuld uit RGP15331 7 meter					

Locatie : Eijsden							
Datum : 13-08-2011							
Monsterpunt	Eijsden						
Soort	Rivierwater						
PH	7,84						
EC	456						
Temperatuur	20,6						
Redox	-						
Zuurstof	7,3						
Locatie: HH Schieland en Krimpenerwaard							
Datum:18-08-2011							
Monsterpunt	(1)B37F082	(2)B38A0263	(4) 1202	(5) 1243	inlaat	RWZI	
Peilbuisnummer	3	2	1	1	Bergambacht	Cappelle aan de ijssel	
Diepte	17.80 m	11.50 m	3.86 m	3.50 m			
g.w.s (bovenkant peilbuis)	1.86 m	0.70 m	1.08 m	0.99 m			
Soort	grondwater	grondwater	veenwater	veenwater	Opp-water	Effluent	
PH	6,57	6,61	6,28	6,5	7,99	7,33	
EC	1380	869	850	970	345	612	
Temperatuur	11,7	13,3	12	12,9	20	21	
Redox	-138	-128	-93	-251	1	29	
Zuurstof	1,8	1,6	0,45	0,7	5,75	5,6	
opmerking	ontgassing	ontgassing					

C Analyse resultaten Bollenstreek

Labcode	sample date	Monsteromschrijving				pH veld	Ec lab	Redox	Oxygen	Field T	PO4-P	F-	Cl-	Br	NO3	So4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca	δ18O SO4	δ34S SO4	[B] (ppb)	B10/B11 ‰	O18-H2O	Gd-an.	SLOPE REE	SUM REE	18O-PO4 Gemeten	evenwicht 18O-PO4	
2012094026	25-09-2012	RGP103 verzamel drain; bemest land	sand	groundwater	0.5 m	7.83	1093	-25	4.1	14	3.15	0.6	47.0	0.2	0.1	12.3	0.0	28.3	3.3	37.9	11.8	172.9	14.9	27.91	67.5	5.7	-4.2	0.6	0.0	0.0	19.03	18.5	0.6
2012094021	25-09-2012	RGP080-1	sand	groundwater	1,01 m	6.98	1075	-71	1.95	14.7	3.61	0.5	29.4	0.1	n.a.	51.0	0.0	25.8	2.1	33.5	10.2	176.9	11.9	14.36	58.1	3.0	-5.3	0.8	0.1	0.0	17.47	17.1	0.3
2012094022	25-09-2012	RGP080-4	sand	groundwater	1,47 m	6.95	1108	-106	0.8	14.5	3.13	0.5	30.4	0.1	n.a.	109.7	0.0	24.3	2.3	34.5	10.3	182.7	13.0	13.86	67.5	5.2	-5.5	0.9	0.1	0.1	17.4	17.0	0.4
2012094019	25-09-2012	RGP080-2	sand	groundwater	1,89 m	6.94	1227	-191	0.12	14.7	4.55	0.6	43.8	0.2	n.a.	2.4	0.0	23.4	11.6	55.3	14.1	179.9	10.7	14.96	62.1	12.6	-5.9	0.8	0.1	0.2	17.76	16.6	1.2
2012094020	25-09-2012	RGP080-3	sand	groundwater	2,90 m	7.03	1257	-150	0.4	14.2	3.69	0.6	50.1	0.3	n.a.	0.5	0.0	22.8	12.1	59.6	15.0	179.7			65.4	16.1	-6.3	0.8	0.1	0.1	16.93	16.3	0.6
2012094030	25-09-2012	PB 3458	sand	groundwater	15m	6.92	1537	-45	0.25	12.7	3.09	0.1	145.9	0.7	n.a.	0.5	0.0	117.8	19.1			79.8			474.8	18.4	-6.1	0.8	0.1	0.2	18.8	16.9	1.9
2012094023	25-09-2012	RGP081-1	sand	groundwater	1,01 m	7.00	1123	-14	0.8	15	2.7	0.6	24.5	0.1	0.1	96.3	0.0	22.3	2.2	31.8	10.1	190.8	11.0	11.70	73.3	4.3	-5.3	0.8	0.1	0.1	18.34	17.1	1.2
2012094024	25-09-2012	RGP081-4	sand	groundwater	1,47 m	6.98	1159	-97	0.35	15	4.48	0.5	24.7	0.1	n.a.	104.1	0.0	26.6	2.6	30.7	10.5	198.5	8.4	8.65	73.4	4.4	-5.8	0.9	0.1	0.2	18.05	16.6	1.4
2012094027	25-09-2012	oppvlw compartiment 103	sand	surfacewater		7.26	1110	43	6.5	16.5	3.67	0.6	46.4	0.2	n.a.	12.1	0.0	28.6	4.0	36.8	12.0	174.0	16.0	27.97	64.8	6.5	-4.5	1.0	0.0	0.0	19.03	17.5	1.5
2012094028	25-09-2012	oppvlw centrale sloot	sand	surfacewater		7.34	1114	67	4.7	15.6	1.77	0.5	60.3	0.2	n.a.	20.9	0.0	34.6	6.1	36.1	13.8	160.9	13.7	22.32	77.4	5.7	-5.0	0.7	0.1	0.0	18.08	17.3	0.8
2012094029	25-09-2012	doodlopende sloot west zijde	sand	surfacewater	reference surface water	8.06		110	7.1	15	2.79	0.3	59.0	0.1	0.3	10.2	0.0	32.1	0.3	29.6	10.5	98.8	6.0	13.19	50.5	10.0	-4.1	0.9	0.1	0.0	18.67	18.3	0.4
2012094025	25-09-2012	RGP100 verzamel drain; onbemest land	sand	groundwater	0.5 m	7.66	979	-44	7.3	13.7	1.15	0.6	52.1	0.2	0.1	24.7	0.0	30.0	5.0	31.3	13.5	137.9	16.8	26.23	79.9	5.2	-4.5	0.9	0.1	0.0	18.18	18.2	0.0

D Analyse resultaten Krimpenerwaard

Labcode	sample date	Lokatie	Monsteromschrijving			pH veld	Ec lab	Redox	Oxygen	Field temp	Fluoride	Chloride	Bromide	Nitrate	Sulfate	Lithium	Sodium	Ammonium	Potassium	Magnesium	Calcium	[B] (ppb)	B10/B11 %	O18-H2O	Gd-anomaly	SLOPE REE	PO4 lab	1/P O4	18O-PO4 Gemeten	evenwicht 18O-PO4
									mg/l	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l						mg/l			
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	PB 1243, 2-3 m	Clay/Peat	groundwater	6.36	1706	-163	0.23	13.1	0.1	122.0	0.5	0.7	0.8	0.0	64.5	44.7	23.0	22.8	199.7	69.2	11.3	-6.1		6.1	11.76	0.09	12.12	16.8
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	PB 1243, 11-12m	Clay/sand	groundwater	6.34	1205	-133	1.55	12.3	0.1	120.1	0.5	0.2	n.a.	0.0	64.7	19.6	2.9	16.1	136.2	152.6	27.0	-8.3		8.3	2.65	0.38	14.96	14.7
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	PB 1243, 16-17 m	sand	groudwater	6.34	1207	-110	1.3	12.5	0.1	117.0	0.5	n.a.	n.a.	0.0	60.8	9.7	4.6	18.6	148.9	178.1	20.9	-8.4		8.4	1.21	0.83	8.77	14.6
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	slootw nabij 1243		surfacewater	6.47	868	-81	1.7	15.5	0.2	124.2	0.4	0.1	40.2	0.0	72.2	0.2	11.2	12.4	72.3	53.1	21.8	-6.3	8.4	6.3	1.16	0.86	8.39	16.0
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	oppvlw "de vlist"		surfacewater	7.13	868	27	3.4	19.7	0.2	125.2	0.3	5.7	48.5	0.0	74.3	0.2	8.7	12.2	71.0	72.0	13.3	-3.3	11.8	3.3	0.50	2.01	15.47	18.0
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	Nooitgedacht inlaat		surfacewater	7.61	536	28	6	19.8	0.2	56.6	0.1	0.1	13.5	0.0	33.7	n.a.	11.7	8.6	55.6	56.4	10.1	-0.7	4.4	0.7	2.43	0.41	16.77	20.6
2.01 E+09	30-08-2012	Krimpenerwaard	Nooitgedacht uitlaat		surfacewater	7.36	391	49	5.6	19.8	0.2	39.9	0.1	n.a.	8.5	0.0	22.7	n.a.	6.0	6.3	41.7	47.3	10.2	-0.1	3.5	0.1	0.85	1.18	21.58	21.2
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	Alterra lokatie PB B, 2m	peat	groudwater	ntb		ntb	ntb	12.5												67.5	2.5	-6.0		6.0	2.67	0.37	16.69	17.0
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	Alterra lokatie PB A, 2m	peat	groundwater	ntb	838	ntb	ntb	12.5	0.1	31.5	0.2	0.2	242.4	0.0	23.0	5.8	23.0	19.0	99.2	104.3	3.0	-5.9		5.9	1.32	0.76	11	17.1
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	Alterra lokatie PB C, 2m	peat	groundwater	ntb	858	ntb	ntb	12.5	0.1	65.4	0.3	8.7	121.1	0.0	27.1	5.3	30.2	18.2	100.0	74.1	4.4	-5.8		5.8	1.66	0.60		
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	Drain 4m buis bemonsterd, 0.5 meter deep	peat	groundwater	5.47	447	-114	0.70->1.4	18	0.2	35.5	0.1	0.1	17.7	0.0	22.6	0.9	9.4	7.0	51.9	55.1	8.4	-1.6		1.6	0.55	1.82	13.82	20.1
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	(meet) slootwater		surfacewater	6.53	407	14	4.24	17	0.2	29.8	0.0	n.a.	18.8	0.0	20.1	0.2	7.0	7.0	53.1	55.7	7.8	-0.3		0.3	0.05		15.73	21.7
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	Drain 8m buis bemonsterd	peat	groundwater	5.32	491	-106	0.3	18	0.1	42.7	0.2	n.a.	14.1	0.0	25.0	1.8	13.2	8.1	58.0	68.2	8.0	-2.7		2.7	1.04	0.97	19.68	19.0
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard Alterra	PB (F) nabij meethuisje	peat/clay	surfacewater	6.08	1000	-102	0.8	12.9	0.0	36.3	0.2	n.a.	0.2	0.0	25.4	42.6	2.3	12.7	123.9	45.0	13.8	-6.8		6.8	5.92	0.17	19.31	16.1
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard	PB 120, 16 m deep	sand	groudwater	6.37	470	-134	0.55	11.7	0.1	9.7	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	9.3	16.9	1.8	5.1	60.1	32.2	15.3	-9.2		9.2	5.01	0.20	14.88	13.9
2.01 E+09	06-09-2012	Krimpenerwaard	PB 1202, 12 m deep	sand	groudwater	6.25	1119	-105	0.6	11.7	0.0	93.9	0.3	n.a.	n.a.	0.0	49.1	41.9	4.8	11.6	117.6	103.5	21.0	-3.9		3.9	9.15	0.11	20.2	19.3

E Analyse resultaten Pilotgebied Veluwe

sample date	Monsteromschrijving					pH	Ec lab	Redox	Oxygen	Field temp	PO4 lab	Fluoride	Chloride	Bromide	Nitrate	Sulfate	Lithium	Sodium	Ammonium	Potassium	Magnesium	Calcium	δ18O (BaSO4) /‰VSMOW	δ34S (BaSO4) /‰VSMOW	18O - NO3	15N - NO3	[B] (ppb)	B10/B11 %	O18 - H2O	Gd-anomaly	18O-PO4 Gemeten	evenwicht 18O-PO4	Even . temp	
									mg/l	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l												
20-09-2012	253220 beekwater Veldbeek	52.24	5.55	Opp. Water	mouth of stream	7.07	540	98	4.8	10.7	0.2	0.1	25.9	0.1	6.0	23.7	0.0	14.3	0.4	8.0	7.3	79.4	11.6	15.2	7.4	11.9	28.5	5.9	-7.0	0.7	13.4	16.5	24	
20-09-2012	253180 beekwater Knapzakbeek	52.24	5.55	Opp. Water		6.95	492	73	3	11.8	2.2	0.1	32.4	0.1	15.2	28.6	0.0	19.7	2.3	10.6	6.7	59.1	12.3	17.8	3.7	9.5	26.9	11.3	-6.5	0.8	12.9	16.6	28	
20-09-2012	253160 beekwater Veldbeek	52.23	5.55	Opp. Water		7.37	598	88	6.3	11.1	0.1	0.1	27.6	0.1	3.3	34.1	0.0	15.6	n.a.	6.2	8.8	91.1	12.8	15.8	7.6	10.8	26.9	6.0	-6.9	0.7	26.6	16.4	-33	
20-09-2012	253090 beekwater Blarinckhorsterbeek	52.23	5.57	Opp. Water		7.41	739	-9	7	11.4	0.1	0.1	38.6	0.2	11.4	59.3	0.0	20.7	0.4	9.5	9.9	112.0	12.0	13.4	13.1	20.2	28.3	2.2	-6.8	0.8		16.3		
20-09-2012	710012(32EL9008) grondwater	52.22	5.56	grond. Water	3.6m deep	6.51	1650	-45	0.1	12	0.6	0.0	396.4	0.1	0.0	28.1	0.0	161.2	1.5	3.6	14.0	115.9	17.5	29.7			15.8	27.4	-6.8	0.9	17.9	15.5	5	
20-09-2012	710013(32EL9007) grondwater	52.22	5.57	grond. Water	3.6m deep	4.98	528	120	0.25	15.4	0.1	0.2	74.9	0.1	0.0	103.8	0.0	36.7	0.4	7.0	10.3	26.6	4.9	6.7			21.0	34.5	-7.1	1.6	17.9	15.2	4	
21-09-2012	710019/710011(32EL9006)	52.22	5.57	grond. Water	3.6m deep	6.2	623	67	0.28	13.3	0.1	0.0	21.0	0.2	0.0	30.4	0.0	11.7	6.5	107.2	7.0	30.5	13.2	15.4			129.0	9.1	-6.9	0.9	15.8	16.0	14	
21-09-2012	Bronwater achter Beulerk.steeg nr 34a	52.22	5.59	grond. Water	9m deep	5.89	602	32	3.8	11	0.1	0.0	36.9	0.2	0.0	149.2	0.0	24.3	0.7	18.7	12.9	59.9				27.3	11.3	-7.0	0.8		16.4			
21-09-2012	Poel; begin Blarinckhorsterbeek	52.22	5.57	Opp. Water	start of stream	7.02	395	30	2.55	11	0.1	0.1	22.5	0.1	3.0	7.3	0.0	10.9	2.4	15.7	4.9	48.4	11.1	21.0	10.4	4.6	30.4	17.0	-5.8	0.7		17.7		
21-09-2012	710017/710015(32EP96)	52.21	5.59	grond. Water	12m deep	7.6	293	-108	0.23	10.5	0.4	0.1	7.6	n.a.	0.1	25.0	0.0	7.0	0.5	0.9	3.0	48.1	14.5	14.2			4.7	7.6	-7.8	0.7	16.8	15.7	6	
21-09-2012	710014(32EL9003)	52.21	5.58	grond. Water	3.6m deep	6.38	668	-20	0.15	12.3	0.2	0.1	23.8	0.7	0.0	70.7	0.0	13.6	0.4	2.2	15.7	99.1	7.6	5.2			37.7	52.4	-6.4	0.8	17.3	16.7	10	

F Analyse resultaten vaste stofmonsters

mestmonsters			Alle koeienmest				water extractie	stdev	
2012094005	Krimpenerwaard	manure					16.38	0.21	
2012094015	Krimpenerwaard Alterra	manure					16.7	0.08	
2012094032	Rijnland fa Bisschops	Compost					21.32		
2012094045	Veluwe	manure					16.3	0.3	
waterbodems							W	HCl	HCl s
2012094018	Krimpenerwaard Alterra	Waterbodem meetsloot					missing	missing	missing
2012094031	Rijnland fa Bisschops	Waterbodem centrale sloot					15.73	19.49	22.09
2012094036	Veluwe	Waterbodem Veldbeek					17.87	15.87	15.98