



Ate Visser, Deltares

Hans Peter Broers, TNO

Anne Wim Vonk, Provincie Noord-Brabant

Bert Veldstra, Provincie Limburg

Verbetering grondwaterkwaliteit aangetoond door leeftijdsbepalingen

Trendanalyse van grondwater vormt één van de bouwstenen van de nieuwe Grondwaterrichtlijn. Tot nu toe werd de analyse altijd gecompliceerd door de onzekerheid van de leeftijd van het bemonsterde grondwater. Door grondwaterdatering met tritium-helium kan deze onzekerheid worden weggenomen. Grondwaterleeftijden bieden de mogelijkheid om de kwaliteitsmeetreeksen uit verschillende putten samen te voegen voorafgaand aan de trendanalyse. Alle meetgegevens worden dan samen uitgezet tegen het infiltratiejaar van de grondwatermonsters in plaats van het monsternamejaar. Uit de samengevoegde meetgegevens kunnen direct de geaggregeerde regionale trends worden afgeleid. Deze trends tonen in landbouwgebieden een verbetering van de grondwaterkwaliteit aan in 'jong' water van na 1990.

Door eenmalig een goede datering van grondwater uit te voeren, is het mogelijk om uit de KRW-metingen, die zijn samengesteld uit meetpunten van het landelijke en

provinciale grondwaterkwaliteitsmeetnet, een veel betrouwbaarder inzicht in trends in grondwaterkwaliteit te verkrijgen. Tevens is een minder hoge meetfrequentie van het operationele meetnet nodig. In 2006

is voor de Kaderrichtlijn Water voor het Nederlandse deel van het stroomgebied Maas een meetprogramma voor grondwater uitgewerkt¹⁾. Als onderdeel van dit monitoringsplan zijn 28 filters in Limburg en 44 filters in Noord-Brabant van de meetnetten grondwaterkwaliteit gedateerd, in aanvulling op een reeks meetpunten die al eerder als test waren gedateerd²⁾.

Het beschreven onderzoek kende drie doelen: het verkrijgen van een dataset van leeftijden van het grondwater in KRW-meetpunten in het gebiedstype 'landbouw-droog' als basis voor trendonderzoek, het uitvoeren van een trendanalyse voor een breed scala aan stoffen om de toegevoegde waarde van de datering aan te tonen én een optimalisatie van het meetnetbeheer.

De bemonsterde filters maken deel uit van het KRW-meetnet en worden regulier bemonsterd om tijdreeksen te krijgen van de grondwaterkwaliteit ten behoeve van trendanalyse. Voor dit doel zijn alle filters van het gebiedstype 'landbouw-droog' geselecteerd, het gebiedstype dat het meest kwetsbaar is gebleken voor uitspoeling van meststoffen naar het diepere grondwater. Veranderingen in de waterkwaliteit in dit gebiedstype zijn beleidsmatig relevant in het kader van bescherming van de (diepe) grondwatervoorraad.

Tritium-heliumbemonstering van grondwater.



Tritium-heliumdatering

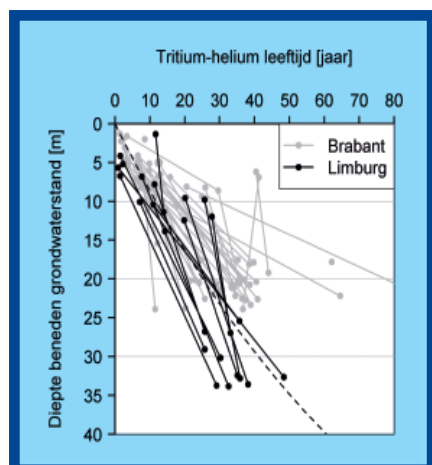
In deze studie is de tritium-heliummethode toegepast voor grondwaterdatering. Die wordt gemakkelijk verward met de klassieke dateringsmethode op basis van alleen tritium. De klassieke tritiumbepaling is echter niet meer toepasbaar voor het grondwaterkwaliteitsmeetnet. Deze methode was gebaseerd op het lokaliseren van de tritiumpiek afkomstig van atoomproeven in de 50-er jaren. Inmiddels is deze piek de diepe filters op 25 meter gepasseerd. De tritiumconcentraties in jonger grondwater vertonen geen kenmerkende veranderingen op basis waarvan de leeftijd van grondwater kan worden vastgesteld. De nieuwe tritium-heliummethode daarentegen is tot op enkele jaren nauwkeurig en ook toepasbaar op grondwater dat jonger is dan 50 jaar. Tritium-helium is op dit moment internationaal de meest gangbare methode om grondwater te dateren. De grondwaterleeftijden bij de filters van het provinciale en landelijke meetnet grondwaterkwaliteit in Brabant en Limburg zijn berekend op basis van de concentraties van ^3H en ^3He gemeten in grondwater. ^3H is een radioactief isotoop van waterstof met halfwaardetijd van 12,32 jaar. Het vervalproduct is ^3He , een stabiele isotoop van helium. Door het verval van ^3H neemt de concentratie ^3He in grondwater toe. Uit de verhouding van deze isotopen kan de 'leeftijd' van grondwater sinds het passeren van de grondwaterspiegel berekend worden. De bemonstering van de KRW-meetpunten en de bronnen is uitgevoerd in april en mei 2008. Bemonstering van tritium-helium is een specialistisch werk en wezenlijk anders dan reguliere grondwaterbemonstering. Voor deze datering zijn tritium-heliummetingen uitgevoerd door de Universiteit van Bremen.

Resultaten datering

Afbeelding 1 toont de resultaten van de datering met daarin de leeftijd van het grondwater als functie van de diepte voor de PMG-meetpunten in Noord-Brabant (grijs) en in Limburg (zwart) in het gebiedstype 'landbouw-droog'. Filters uit dezelfde put zijn via een getrokken lijn met elkaar verbonden.

Uit de grafiek blijkt duidelijk dat de leeftijd van het grondwater met de diepte toeneemt, zowel voor de hele groep meetpunten

Afb. 1: Resultaten van de datering: de leeftijd van het grondwater als functie van de diepte.



samen als voor de individuele meetpunten. De gemiddelde leeftijd van het grondwater stemt redelijk overeen met de theoretische benadering volgens de formule van Ernst (onderbroken lijn). De spreiding in leeftijden is echter groot. Op circa tien meter diepte varieert de leeftijd tussen acht en circa 30 jaar en op 20 meter diepte tussen 20 en 40 jaar met enkele uitschieters naar boven. Juist deze spreiding in leeftijden maakt trendanalyse zo lastig zonder dateringen. Het water dat op dezelfde meetdiepte wordt geanalyseerd, komt immers uit een heel andere infiltratieperiode. De trendanalyse op basis van tritium-helium lost dit probleem op.

Trendanalyses op basis van de dateringen

Na datering van het grondwater kon voor het gebiedstype 'landbouw-droog' als geheel een geaggregeerde trend worden vastgesteld. Dit gebeurt door de meetreeksen niet uit te zetten tegen het meetjaar, zoals gebruikelijk, maar door ze uit te zetten tegen het infiltratiejaar (= meetjaar minus de leeftijd van het water in het filter). De individuele meetreeksen van de putten 108 en 122 tonen bijvoorbeeld geen duidelijke trend wanneer ze worden uitgezet tegen het jaar van monsternamen (zie afbeelding 2, rechts). Door de vier reeksen samen in één grafiek uit te zetten tegen het jaar van infiltratie (links) begint zich een trend af te tekenen. De trends in grondwaterkwaliteit zijn met deze aanpak beter aan te tonen, omdat meer meetgegevens beschikbaar zijn voor de trendanalyse waardoor ruis wordt onderdrukt én omdat meetgegevens uit oud grondwater, waarin opwaartse trends worden verwacht door de intensivering van de landbouw, gescheiden worden van metingen in jong grondwater, waarin neerwaartse trends worden verwacht door mestwetgeving. Deze aanpak is in 1995 geïntroduceerd door Böhlke van de USGS³⁾ en is recentelijk toegepast op verschillende locaties van het National Water-Quality Assessment-programma in de Verenigde Staten⁴⁾. De aanpak is uitgewerkt voor de Nederlandse situatie binnen het Europese onderzoeksprogramma AquaTerra⁵⁾.

Wordt deze procedure toegepast op alle beschikbare meetreeksen, dan vormen die

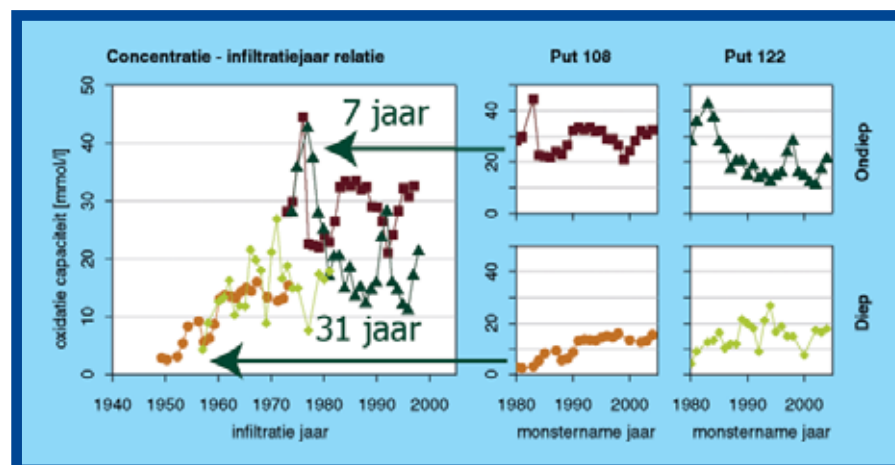
samen een warrige puntenwolk. Deze kan op twee manieren worden geanalyseerd: door een statistische schatter⁶⁾ kan de geaggregeerde regionale trend worden bepaald die alle informatie uit meetpunten in een bepaald gebied of een bepaald grondwaterlichaam samenvat. Daarnaast kan de puntenwolk worden geanalyseerd met non-parametrische test om een significante trend te onderscheiden, bijvoorbeeld de Mann-Kendall-trendtoets⁷⁾. Beide aanpakken zijn toegepast op de meetgegevens van het KRW-meetnet in het stroomgebied van de Maas. De geanalyseerde parameters zijn: som kationen, hardheid, nitraat, sulfaat, oxidatiecapaciteit, kalium, cadmium, koper, nikkel en zink. Voor nitraat en sulfaat is een onderscheid gemaakt tussen oxische (nitraathoudende) monsters en anoxische (nitraatloze) monsters.

Voorbeelden van kwalitatieve trendanalyse: nitraat en kalium

Om de nitraattrend te laten zien, is een trendanalyse uitgevoerd met uitsluitende de oxische (nitraathoudende) monsters, omdat nitraat in de Limburgse en Brabantse ondergrond kan verdwijnen door denitrificatie. Diepere monsters zeggen dan niet veel meer over trends in nitraat in relatie tot het landgebruik.

Voor nitraat wordt een duidelijke trend-omkering aangetoond met de geaggregeerde trend op basis van alle oxische metingen over de periode 1992-2007 (afbeelding 3, links). Ook hier ligt de piek in nitraatconcentraties bij water dat in 1985 is geïnfiltreerd. Sindsdien is een duidelijke afname te zien als gevolg van het gevoerde mestbeleid. De mediane trend (doorgetrokken lijn) ligt lager dan de reconstructie op basis van de mestcijfers, maar de bovenste betrouwbaarheidsband volgt die reconstructie zeer goed. Waarschijnlijk is ook in de bodemzone bij veel meetpunten al sprake van denitrificatie, waardoor veel meetpunten minder nitraat tonen dan bij puur conservatief transport. De trend in nitraatconcentraties is aanzienlijk. De mediane concentraties nemen af van circa 180 mg NO₃/l in 1985 tot 50 mg NO₃/l in 2005. Uit de grafiek blijkt echter ook dat in een kwart van het gebied de concentraties daalden van 250 naar 125 mg NO₃/l. Ondanks

Afb. 2: Procedure voor het uitzetten van de meetreeksen ten opzichte van het jaar van infiltratie. Het infiltratiejaar wordt bepaald met behulp van tritium-heliumdatering van het bemonsterde grondwater.



deze dalende trend werd in een groot deel van het gebiedstype landbouw-droog in 2007 nog niet voldaan aan de nitraatnorm van 50 mg NO₃/l.

De metingen van kalium in het grondwater tonen een geheel andere trend dan de metingen van nitraat of de oxidatiecapaciteit (afbeelding 3, rechts). Toch blijkt uit de reconstructie dat de kaliumbelasting wel degelijk een piek vertoont rond 1985. Kalium wordt echter niet met dezelfde snelheid als het water vervoerd, maar is reactief. Dat wil zeggen dat kalium reageert met de ondergrond, in dit geval via kationuitwisseling waarbij kalium wordt uitgewisseld met onder andere calcium en magnesium dat al in de ondergrond aanwezig was. Hierdoor reist kalium veel langzamer dan het water en is ook de kaliumtrend sterk vertraagd⁹⁾. Als gevolg van dit proces stijgen de kaliumconcentraties in het jongere grondwater nog steeds, terwijl ze voor nitraat al aan het dalen zijn. Voorspellingen van toekomstige trends van kalium zijn enkel mogelijk op basis van een model dat reactief transport van kalium simuleert.

Kwantitatieve trendanalyse en trendomkering

De Mann-Kendall-trendtoets is voor elke stof uitgevoerd op twee subsets van de gehele dataset: op metingen in water dat tussen 1960 en 1980 is geïnfiltrerd en op metingen in water dat tussen 1990 en 2000 is geïnfiltrerd. Trendomkering kan daarmee statistisch significant worden aangetoond: als de trend tussen 1960 en 1980 significant stijgt en tussen 1990 en 2000 significant daalt. Significante trendomkering is op die manier aangetoond voor som kationen, hardheid, oxidatiecapaciteit en nikkel. Voor nitraat en sulfaat zijn wel significant dalende trends aangetoond in jong (1990-2000) grondwater, maar geen significant stijgende trends in oud grondwater.

Vergelijking met 'normale' trendanalyse

Ongeveer tegelijkertijd met dit onderzoek verscheen de toestand- en trend-rapportage van de grondwaterkwaliteit in Noord-Brabant⁹⁾. Hierin worden trends in de (monstername)periode 1995-2007 onderzocht. Deze aanpak stelt eerst trends per meetreeks vast, waarna de mediane trend wordt gerapporteerd. Het verschil met grondwaterdateringen als trendmethode is dat de aggregatie van gegevens plaatsvindt nadat de trends op afzonderlijke reeksen zijn bepaald. In vergelijkbare meetgegevens wordt op de 'normale' methode geen dalende trend in de nitraatconcentraties in het ondiepe (jonge) grondwater gevonden. De oorzaak is dat het ondiepe water in circa de helft van de gevallen nitraatloos is, waardoor een mediane trend van 0 wordt berekend. Maar zelfs als de trendanalyse wordt uitgevoerd op alleen de oxische monsters, dan wordt wel een dalende, maar geen significante trend gevonden. Alleen door het nitraathoudende water apart te analyseren en bovendien alle beschikbare reeksen te aggregeren met behulp van

grondwaterleeftijden voorafgaand aan de trendanalyse, is het mogelijk de dalende trend in jong grondwater aan te tonen.

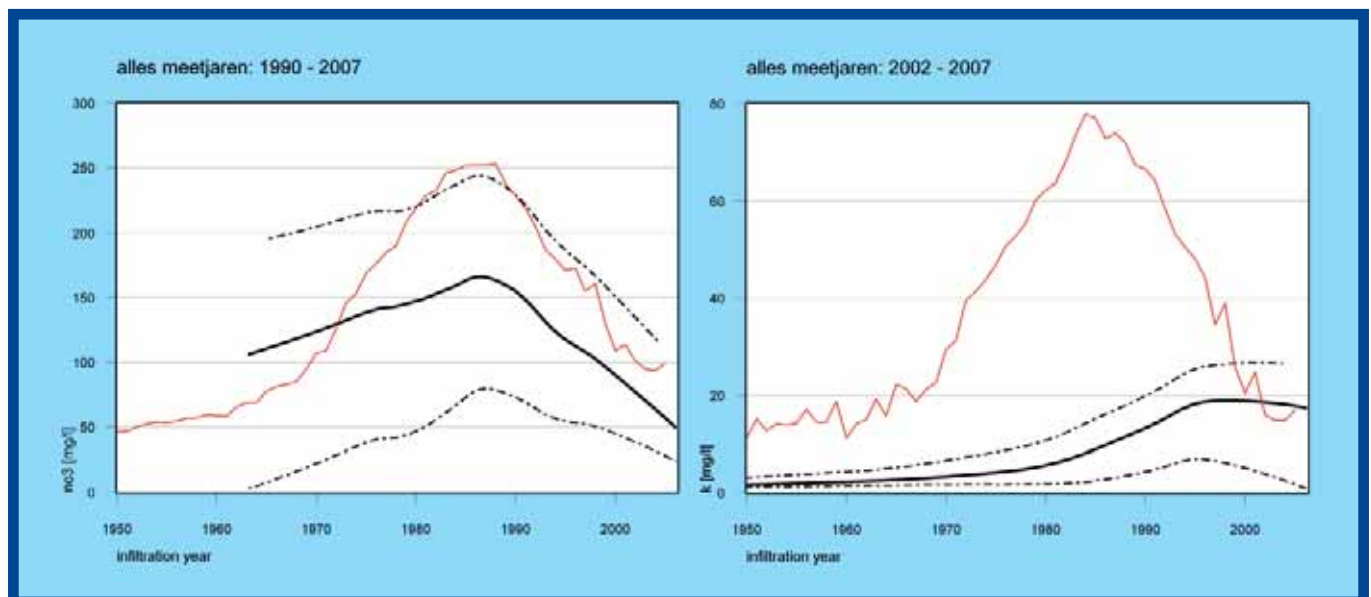
Conclusies

Samenvattend wordt voor een groot aantal stoffen en indicatoren een duidelijke trendomkering aangetoond onder droge landbouwgebieden in Zuid-Nederland. Hieruit is af te leiden dat in het jongere infiltrerende grondwater steeds lagere concentraties voorkomen. Dit geldt met name voor som kationen, hardheid, nitraat, sulfaat, oxidatievermogen en nikkel. Voor kalium, zink, cadmium en koper is nog sprake van stijgende concentraties in het jongere grondwater (op basis van kwalitatieve trendanalyse) en verplaatst het verontreinigingsfront zich langzaam in de diepte. De beschikbare gegevens voor Limburg en Noord-Brabant samen zijn zo omvangrijk dat de onzekerheid van de gevonden trends buitengewoon beperkt is. De trends geven daarmee een realistisch beeld van het concentratieverloop in het grondwater in het gebiedstype 'landbouw-droog' in het grondwaterlichaam Zand-Maas. De trend-

Trends bepaald met de Mann-Kendall-trendtoets op de gegevens van het grondwaterkwaliteitsmeetnet, gerelateerd aan het jaar van infiltratie (↑ = stijgende trend, ↓ = dalende trend, - = geen (significante) trend. Genoemde trends zijn significant (P < 0.05 eenzijdig)).

Mann-Kendall-trends stof	infiltratiejaar		significante trendomkering
	1960-1980	1990-2000	
som kationen	↑	↓	*
hardheid	↑	↓	*
nitraat (oxisch)	-	↓	
sulfaat (oxisch)	-	↓	
oxidatie capaciteit	↑	↓	*
kalium	↑	-	
cadmium	↑	-	
koper	-	-	
nikkel	↑	↓	*
zink	↑	-	

Afb. 3: Geaggregeerde regionale trends voor nitraat en kalium. Geaggregeerde trend in zwart, spreiding rond mediane geaggregeerde trend in onderbroken lijnen (de helft van alle data valt hierbinnen). De dikke rode lijn geeft de concentraties weer die verwacht worden op basis van een reconstructie van de mestproductie en atmosferische depositie.



analyse zoals die is uitgevoerd, is geschikt om op te nemen in de KRW-rapportage voor de Europese Unie over trends en trendomkering in het grondwaterlichaam Zand-Maas.

Consequenties voor meetnetbeheer

De dateringen bieden de mogelijkheid om de meetfrequentie in het gebiedstype 'landbouw-droog' te verlagen tot eens per twee jaar zonder verlies aan informatie wat betreft het vaststellen van trends. De eenmalige investering in bemonstering en analyse van de grondwaterdatering kan daarmee worden terugverdiend. Daarbij verdient het de aanbeveling om trends die met behulp van grondwaterdateringen worden bepaald, drie- à vierjaarlijks te actualiseren na het aanvullen van de meetreeksen. Verder kan op basis van de gevonden trends en de relatie met de onafhankelijke reconstructie op basis van de mestcijfers een voorspelling van de ontwikkeling van de waterkwaliteit in de komende tien jaar worden gemaakt, met als invoer de mestinvoer als gevolg van het vierde Actieprogramma Nitraat.

LITERATUUR

- 1) Broers H. *et al.* (2005). Opzet van het KRW-metprogramma grondwater voor het stroomgebied Maas. TNO-NITG. Rapport 05-176-A.
- 2) Visser A. *et al.* (2007). Demonstrating trend reversal of groundwater quality in relation to time of recharge determined by $^3\text{H}/^3\text{He}$. *Environmental Pollution* 148 (3), pag. 797-807.
- 3) Böhlke J. en J. Denver (1995). Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research* 31 (9), pag. 2319-2339.
- 4) Rosen M. en W. Lapham (2008). Introduction to the U.S. Geological Survey National Water-Quality Assessment (NAWQA) of ground-water quality trends and comparison to other national programs. *Journal of Environmental Quality* 37 (S5), pag. 190-198.
- 5) Gerzabek M. *et al.* (2007). The integrated project AquaTerra of the EU sixth framework lays foundations for better understanding of river-sediment-soil-groundwater systems. *Journal of Environmental Management* 84 (2), pag. 237-243.
- 6) Cleveland W. (1979). Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots. *Journal of the American Statistical Association* 74, pag. 829-836.
- 7) Helsel D. en R. Hirsch (1992). *Statistical methods in water resources*. Studies in Environmental Science 49.
- 8) Visser A. *et al.* (2009). Trends in pollutant concentrations in relation to time of recharge and reactive transport at the groundwater body scale. *Journal of Hydrology* 3-4, pag. 427-439.
- 9) Delissen B. en R. van de Berg (2009). De kwaliteit van het grondwater in de provincie Noord-Brabant. Rapportage over de toestand in 2007 en trends in de periode 1995/2007. Arcadis. Rapport 110502/ZF9/1B4/201748 (concept).