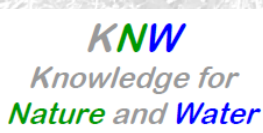

Zwaveldynamiek in het West-Nederlandse laagveengebied

Met het oog op klimaatverandering

Jan Vermaat¹, Joop Harmsen², Fritz Hellmann³, Harm van der Geest⁴, Jeroen de Klein⁵, Sarian Kosten⁵, Fons Smolders⁶ en Jos Verhoeven⁷

- 1 sectie Aarde en Economie, Faculteit Aard- en Levenswetenschappen, Vrije Universiteit Amsterdam
- 2 Alterra, Wageningen-UR
- 3 Instituut voor Milieuvraagstukken, Vrije Universiteit, Amsterdam
- 4 Universiteit van Amsterdam, Aquatische Ecologie en Ecotoxicologie
- 5 Wageningen-UR, Aquatische Ecologie en Waterkwaliteit
- 6 Onderzoekscentrum B-WARE, Radboud Universiteit Nijmegen
- 7 Knowledge for Nature and Water, Utrecht



vrije Universiteit *amsterdam*

Rapport AE-12/01
Juni 2012

Sectie Aarde en Economie, Faculteit Aard- en Levenswetenschappen

Vrije Universiteit Amsterdam
De Boelelaan 1087
1081 HV AMSTERDAM
T +31-20-598 9596
E jan.vermaat@falw.vu.nl

Copyright © 2012, Faculteit Aard- en Levenswetenschappen

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke wijze ook, zonder voorgaande schriftelijke toestemming van de houder van het auteursrecht.

Samenvatting

Sulfaatconcentraties in het oppervlaktewater van het West-Nederlandse laagveengebied kunnen bijzonder hoog zijn (van 2 tot $> 1000 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4$). Er bestaat onduidelijkheid over de bronnen en de effecten van dit sulfaat. De huidige studie combineert jaarbalansen op perceel-, polder- en stroomgebiedsschaal met een analyse van de ruimtelijke variatie in sulfaatconcentraties, en met een literatuurstudie naar kritische drempelconcentraties voor eutrofiëring, toxiciteit, en de ontwikkeling van gewenste laagveennatuur. De bevindingen worden gecombineerd met KNMI klimaatsscenario's zodat de effecten van klimaatsveranderingen kunnen worden ingeschat.

Veenweidepolders hebben drie belangrijke bronnen van sulfaat: (1) oxidatie van de veenbodem, (2) onderwaterbodems, en (3) ingelaten boezemwater. Oxidatie van de veenbodem en van het hierin aanwezige pyriet na peilverlaging is de belangrijkste interne bron. Sulfaat in inlaatwater is weliswaar de belangrijkste externe bron, maar deze bron is altijd geringer dan de vorige en draagt slechts in geringe mate bij aan de mineralisatie van de veenbodem, omdat zuurstof vrijelijk de uitdrogende bodem binnendringt en dus voldoende beschikbaar is. Onderwaterbodems zijn een belangrijke tijdelijke opslagplaats van zwavel, die door baggeren periodiek geleegd wordt en dan verdeeld wordt over het land, waardoor de zwavel weer beschikbaar komt.

Mineralisatie leidt tot maaiveldddaling en elke mm maaiveldddaling correspondeert met een sulfaatflux van zo'n $32 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$. Onderwaterdrains lijken een gunstig compromis te zijn waarmee maaiveldddaling verminderd wordt en agrarisch landgebruik bevordert. De sulfaatproductie wordt ook verminderd, onder de belangrijke conditie dat het peil verhoogd wordt naar 40 cm onder maaiveld. Op stroomgebiedsschaal exporteren veenweidepolders aanzienlijke hoeveelheden sulfaat naar de boezems. Hier is RWZI-effluent een vierde, niet te verwaarlozen, bron van sulfaat in de zelfde orde als inlaatwater van buiten het boezemgebied.

Een drempelwaarde voor het voorkomen van een soortenrijke onderwatervegetatie (start voor het verlandingsproces) ligt rond de $10\text{-}15 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$ ($0.3\text{-}0.5 \text{ mmol l}^{-1}$). In de zomer blijft zo'n 24% van de ~5000 getallen in onze database onder deze grens. Hier is potentie voor een soortenrijke waterplantenvegetatie.

Klimaatverandering zal aanzienlijke gevolgen hebben voor de sulfaaddynamiek, met name als we uitgaan van het W+ scenario. Hogere temperaturen zullen alle biogeochemische processen versnellen. Het watertekort in de zomer kan vanuit het oogpunt van bodemdaling meestal beter aangevuld worden met water van buiten de veenpolder, dan dat wegzakken van sloot- en grondwaterpeil wordt geaccepteerd.

Dankwoord - Dit project is gegund en begeleid door Ron Mes (Provincie Zuid-Holland) en Maarten Ouboter (Waternet). Hun open stijl van begeleiden heeft zeker bijgedragen tot een goede, coöperatieve sfeer en een goed product. Ook de waterschappen die in tweede lijn betrokken waren hebben belangeloos grote databestanden beschikbaar gesteld die van groot belang zijn voor de robuustheid van onze analyses. Allen bedankt!

Jan Vermaat

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
Inhoudsopgave	4
1. Inleiding	5
1.1 Aanleiding	5
1.2 Het probleem	6
1.3 Onderzoeksvragen	7
2. Aanpak	8
3. Systeemanalyse	10
3.1 Inleiding	10
3.2 De zwavelbalans op perceel-, sloot- en polderschaal	11
3.3 De zwavelbalans op perceelschaal	17
3.4 Zwavelbalans op polderschaal	27
3.5 Zwavelbronnen en dynamiek op stroomgebiedsschaal	32
3.6 Ruimtelijke patronen: zwavel in ondergrond en oppervlaktewater	37
4. Drempelwaarden van sulfaat: toxiciteit, interne eutrofiering, veenaafbraak	46
4.1 Inleiding	46
4.2 Biogeochemische processen	46
4.3 Directe en indirecte effecten van sulfaat op waterplanten	53
4.4 Drempelwaarden afgeleid uit metingen	58
4.5 Toetsing aan recente verspreidingsgegevens	59
5. onderwaterdrains	61
6. Verlanding in het veenweidegebied: veenvormende natuur	64
6.1 Moerasnatuur: verlanding	64
6.2 Plantengemeenschappen	65
6.3 Slootmilieus als onderdeel van aquatische natuurwaarden	67
6.4 Mogelijkheden en beperkingen voor ontwikkeling van verlandingsvegetaties	67
7. Klimaatinvloed op de zwaveldynamiek	70
7.1 Inleiding	70
7.2 Interne zwavelbelasting	71
7.3 Externe zwavelbelasting	72
7.4 Samenvattend: gevolgen van klimaat op de sulfaatbelasting van oppervlaktewater	74
8. Conclusies	75
9. Aanbevelingen	76
9.1 Beïnvloeden sulfaatconcentratie	76
9.2 Tot besluit	77
10. Literatuur	78

1. Inleiding

1.1 Aanleiding

Deze studie is uitgevoerd in opdracht van de provincie Zuid-Holland, Waternet en het Hoogheemraadschap Rijnland in het kader van het Actieprogramma Klimaat en Ruimte. Deze opdrachtgevers signaleerden een mogelijk kritisch dilemma voor een toekomstige, klimaatbestendige inrichting van het West-Nederlandse laagveengebied. Om mineralisatie¹ en verdere bodemdaling tegen te gaan is peilverhoging waarschijnlijk noodzakelijk. Klimaatprojecties suggereren dat hiervoor in steeds vaker voorkomende droge zomers water van elders ingelaten zal moeten worden. Dit water bevat echter vaak hoge concentraties sulfaat en het vermoeden bestaat dat hierdoor interne eutrofiering en versnelde, irreversibele veenoxidatie kan optreden. De offerte-aanvraag (Mes et al., 2011) bevatte een aantal deels samenhangende vragen (Tabel 1) die in dit onderzoek in overleg met de opdrachtgevers enigszins anders gestructureerd en verwoord zijn.

Tabel 1. Onderzoeksvragen uit het oorspronkelijke offerte-verzoek (Mes et al. 2011).

1.	Geef een literatuuroverzicht van de systeemkennis van sulfaat: wat is de werking van S in eutrofiëring en veenaafbraak? Wat is het effect van klimaatverandering (W / W+ 2050)?
2.	Oppervlaktewaterkwaliteit Rijn en IJsselmeer, schaalniveau Groene Hart resp. deelgebieden Groene Hart. Geef een beeld van de te verwachten ontwikkeling van de oppervlaktewaterkwaliteit in een aantal grotere oppervlaktewateren in het Groene Hart. Vergelijk de huidige situatie en die van 2050 (W en W+). Breng bij de bronnen van sulfaat in kaart (rivieren Rijn, veen (pyriet), oud zout (IJmeer), nieuw zout (indringing vanuit Noordzee).
3.	Drempelwaarde(n) sulfaat. Geef een beschrijving van (een) drempelwaarde(n) waaraan de sulfaatconcentratie van (aanvoer)water zou moeten voldoen vanuit verschillende functies (kritische natuurtypen, vormen van landbouw, drinkwater) . Ook hierbij kan mogelijk op verschillende schaalniveaus worden gedacht.
4.	Maatregel onderwaterdrains. Op verschillende plaatsen zijn pilots gestart met de toepassing van onderwaterdrains. Geef een overzicht van deze pilots en de (voorlopige) resultaten. Wat is het effect van sulfaat op veen bij toepassing van onderwaterdrainage?
5.	Rol van sulfaat bij verlanding in natuurgebieden. Breng in beeld wat de rol van sulfaat is bij het proces van verlanding (bij huidige klimaat en voor W en W+). Diep dit uit voor relevante gebieden waarvoor data beschikbaar zijn.

Het consortium veronderstelde dat een belangrijk deel van de noodzakelijke gegevens en deskundigheid veelal wel aanwezig is, maar dat die kennis (a) verdeeld is over verschillende onderzoeksgroepen, (b) dat een en ander slechts ten dele gepubliceerd is in de publiek beschikbare internationale literatuur, en (c) dat dit ook slechts in geringe mate vertaald is in eenduidige praktisch uitvoerbare vuistregels voor beleid, ruimtelijke ordening en de inrichting van het Hollandse veenweidegebied. Deze studie beoogt dan ook niet nieuwe gegevens te verzamelen, maar de bestaande kennis bijeen te brengen, dit

¹ Bij mineralisatie van veen wordt het veen geoxideerd en omgezet in CO₂ en mineralen. Als zuurstof wordt gebruikt voor de mineralisatie worden tevens aanwezige sulfiden (amorphe ijzersulfiden en pyriet) geoxideerd tot sulfaat.

te toetsen aan bestaande maar nog niet gecombineerde data sets, om vervolgens gefundeerde uitspraken te kunnen doen over het relatieve belang van verschillende zwavelbronnen op sloot- polder-, en deelstroomgebied-schaal voor veenafbraak en eutrofiering. De opzet van de studie is hier op toegesneden. Een breed samengesteld consortium behandelt de gestelde vragen door middel van data-analyse en debat in interne workshops, om de bevindingen te toetsen aan een breder klankbord van externe deskundigen.

Dit verslag behandelt eerst de probleemstelling als breder kader om daaruit de vijf gedetailleerde onderzoeksvragen af te leiden. In het hoofdstuk systeemanalyse zullen we de belangrijkste stappen van de zwavelkringloop behandelen in hun afhankelijkheid van variatie in waterkwantiteit en kwaliteit in veenweidepolders. We hanteren daarbij drie ruimtelijke schalen: die van de sloot met onderwaterbodem en oevers, die van een polder als zelfstandig reguleerbaar peilgebied, en de grootste schaal van het veengebied van heel Zuidwest Nederland, gelegen tussen Noordzeekanaal, duinen, Rotterdam, Lek, Amsterdam-Rijnkanaal, Vecht en Amsterdam.

1.2 Het probleem

Het offerteverzoek (Mes et al., 2011) concludeert uit modelberekeningen dat in de komende decennia met name in droge perioden de beschikbaarheid van eigen water in veenpolders onvoldoende kan zijn (zie ook Kosten, 2011). Hellmann & Vermaat (2011) suggereren dat dit vooral het geval zal zijn bij het W+ scenario. Voor de handhaving van het polderpeil zal boezemwater van elders ingelaten moeten worden, dat mogelijk te hoge concentraties sulfaat bevat. Dit sulfaat wordt verondersteld te kunnen functioneren als zuurstofdonor zodat het veen oxideert en sulfiden resteren (o.a. Lamers et al., 2002). Sulfide kan vervolgens ijzer binden waardoor aan ijzer gebonden fosfaat vrijkomt, wat tot eutrofiëring leidt.

Het is de vraag of een kritische drempelwaarde voor sulfaat in van elders aangevoerd oppervlaktewater te schatten valt. Het offerteverzoek citeert een bandbreedte van 10 tot 100 mg l⁻¹ sulfaat uit verschillende bronnen. Een dilemma is dan ook water inlaten en daarmee mogelijk met sulfaat veenmineralisatie aanzetten, of het polderpeil in de zomer laten zakken, geen water inlaten, maar dan veenmineralisatie toelaten, waardoor de bodem inklinkt, maar mogelijk ook sulfaat vrijkomt uit het mineraliserende veen. Mineraliserend veen levert immers ook aanzienlijke hoeveelheden stikstof en fosfor (Beltman et al., 2009; Vermaat & Hellmann, 2010; Hendriks et al., 2008) gemiddeld zo'n 1/3 van de N inputs en 1/5 van de P, afhankelijk van de samenstelling van het veen), maar ook zwavel. Dit dilemma is slechts te ontrafelen als (a) globale budgetten van zwavel bekend zijn voor verschillende typen veenbodem in combinatie met de waterbalansen en als (b) de condities bekend zijn waaronder sulfaat zal bijdragen aan veenoxidatie. Tegelijkertijd kunnen we hiermee een samenhangend beeld krijgen van de rol die sulfaat of meer algemeen zwavel in de verschillende processen zou kunnen spelen.

Een complicerende factor is de waarschijnlijk grote ruimtelijke variatie in zwavelbeschikbaarheid binnen en tussen polders. Het is zeer goed mogelijk dat een ruimtelijke analyse van bestaande gegevensbestanden hier opheldering over kan

verschaffen. Opgeschaald naar het beheersgebied van een hoogheemraadschap is het van belang dat alle bronnen van zwavel verdisconteerd worden, interne en externe bronnen en de atmosfeer. Reeds gepubliceerde verspreidingskaarten van Rijnwater tijdens droge zomers en kwelkaarten kunnen hierbij zeker van dienst zijn.

1.3 Onderzoeksvragen

Het consortium heeft de vragen in het offerteverzoek doorvertaald naar de volgende onderzoeksvragen. Met name de vragen 1 en 2 zijn anders geordend. De oorspronkelijke vragen 1 en 2 zijn samengevoegd en in een hiërarchisch ruimtelijk verband geplaatst. De nieuwe vraag 2 is geformuleerd vanuit een optimistische kijk op de grote hoeveelheid gegevens die beschikbaar zijn en idealiter na ruimtelijke matching en een multivariate analyse veel informatie zou moeten kunnen verschaffen (vgl Netten et al. 2011 of Vermaat & Hellmann, 2010). De gevolgen van klimaatsverandering hebben we gemeend beter apart te behandelen. Daarvoor hebben we een afsluitende vraag geformuleerd.

1. *Systeemanalyse door middel van een massabalans van zwavel op sloot-, polder- en stroomgebiedschaal.* Wat zijn de belangrijkste processen en condities die de bronnen, fluxen en voorraden in de zwavelkringloop op deze drie schalen bepalen? Wat is de invloed hiervan op veenafbraak en interne eutrofiering? Mogelijke belangrijke condities: alkaliniteit, pH, Fe-beschikbaarheid, timing peilfluctuaties.
2. *Ruimtelijke correspondentie zwavel in bodem en oppervlaktewater.* Door middel van een GIS analyse na ruimtelijke koppeling van bestaande uitgebreide gegevensbestanden onderzoeken hoe de samenhang precies is tussen verhoogd sulfaat in het oppervlaktewater en zwavelbeschikbaarheid in de onderliggende veengrond. Deze analyse zal waarschijnlijk voornamelijk op polderschaal zijn.
3. *Drempelwaarden.* Hoe solide is de onderbouwing van verschillende drempelwaarden? Kunnen we ze slechts in samenhang met andere factoren interpreteren, zoals Fe of NO₃? Waarvoor zijn ze opgesteld? Effecten op veenafbraak, interne eutrofiering en verlanding, of op macrofyten en macrofauna? Maakt het soort veen uit (fenolgehalte)? Complexe interacties op het grensvlak bodem-water?
4. *Onderwaterdrains.* Hoe grijpt een onderwaterdrain in op de zwaveldynamiek en wat zijn de consequenties gezien de antwoorden op vraag 1? Wat is het gevolg van ontwatering in het verleden geweest? Welk deel van de sulfide is al verdwenen?
5. *Verlanding.* Voorkomt sulfaat de ophoping van organische stof en daardoor de verlanding? Ruimtelijke maat van een waterlichaam maar ook steilheid oevers, tijd zijn hierbij belangrijke factoren. Ze nopen tot het maken van een onderscheid tussen sloten, petgaten en plassen.
6. *Klimaat.* Wat is de invloed van de verwachte klimaatsverandering op de bevindingen uit de voorgaande vragen, met name de vragen 1, 4 en 5. Uitgaande van W en W+ voorspellingen van de hydrologie van een polder zal gespeculeerd worden wat de gevolgen voor de zwaveldynamiek zal zijn, en wat dat op zijn beurt mogelijk weer betekent voor de afbraak van veen, voor de werking en effecten van onderwaterdrains, voor mogelijke verlanding en voor eutrofiering van het oppervlaktewater. Hierbij wordt uitgegaan van het huidige, ongewijzigde beleid.

2. Aanpak

Het project is gestart met een halfdaagse interne kick-off vergadering op 10 januari 2012. Projectfasering (zie tabel 2) is tijdens de kick-off workshop aan de realiteit aangepast. Hierin is de projectstructuur bevestigd, zijn de onderzoeksvragen nader gespecificeerd in overleg met de opdrachtgevers, zijn mogelijke probleempunten verkend en werden concrete werkafspraken gemaakt. De eerste fase omvatte de compilatie van beschikbare literatuur en gegevens (in een gedeelde DROPBOX folder: www2.dropbox.com). De twee trekkers bereidden een groeidocument voor waarin per onderzoeksvraag de stand van zaken wordt aangegeven. De vragen 1 tot en met 6 (zie sectie 1.3) vormden de inhoudsopgave van het werkdocument dat als input voor de interne workshop fungeerde. Agendapunt was ook de definitieve identificatie van deskundigen die gevraagd zullen worden om tijdens de tweede workshop bij te dragen. Vastgesteld werd welke gegevens en processen niet ter discussie staan en welke zaken in de workshop besproken moeten worden. Hiervoor is door de trekkers een lijst concrete open nog niet oplosbare vragen geformuleerd. Op 17 februari vond deze tweede, eendaagse, interne workshop plaats in het Horagebouw in Ede. De volgende vragen waren richtinggevend. Hoe zien de antwoorden op de deelvragen er in grote lijnen uit? Wat is de onderliggende empirische onderbouwing? Welk consortiumlid levert ontbrekende kennis of schrijft welk deel van het rapport? Bijlage 1 bevat de gecomprimeerde uitkomst van de brainstorm. Op basis hiervan is vervolgens de inhoud voor de volgende hoofdstukken van dit verslag uitgeschreven.

Tabel 2. Fasering van het onderzoek

10 januari 2012	Start project, kick-off; halve dag vergadering
17 februari 2012	Eerste eendaagse workshop ¹⁾
	Interim verslag naar opdrachtgever
eind februari 2012	Feedback opdrachtgever naar consortium
medio maart 2012	Conceptrapport intern circuleren
eind maart 2012	Tweede conceptrapport circuleren in bredere kring extern deskundigen
18 april 2012	Tweede, externe, eendaagse workshop
eind mei 2012	Eindverslag naar opdrachtgever

Voor de tweede deelvraag is door Hellmann en Massop een ruimtelijk expliciete analyse gedaan van de waterkwaliteits- en bodemgegevens, en naar de mogelijkheden voor een correspondentie-analyse tussen deze twee groepen data.

Het conceptverslag is na interne circulatie gereviseerd en vervolgens gedeeld met een panel van externe deskundigen. Dit panel fungeerde als kritisch klankbord tijdens een halfdaagse discussie-workshop op 18 april in Utrecht, waarbij de projectbevindingen gepresenteerd zijn in 6 korte (~5 minuten) samenvattende presentaties, opgesplitst naar deelvraag. Nadruk lag hierbij op debat en interactie. De uitkomsten van de tweede workshop zijn geïntegreerd in het eindverslag dat eind mei aan de opdrachtgever aangeboden wordt.

De volgende experts hebben deelgenomen aan de tweede workshop:

Ron Mes (provincie Zuid-Holland), Maarten Ouboter, Bart Specken (beide Waternet), Bruce Michielsen (HH Rijnland), (allen namens opdrachtgever);

Jan van den Akker, Rob Hendriks (beiden Alterra), Wim Twisk (HH Schieland en Krimpenerwaard), Gert van Ee en Ben Eenkhoorn (HH Noord-Hollands Noorderkwartier), Nicko Straathof (Natuurmonumenten), Jan Kuiper (NIOO), en Sebastiaan Schep (Witteveen en Bos) Ook uitgenodigd maar op korte termijn verhinderd waren Gijsbert Cirkel (KWR), Hans Mankor (provincie Utrecht) en Bas van der Wal (STOWA).

Deze studie is in nauwe samenwerking door alle consortiumleden als collectief verricht. Voor elk van de hoofdstukken is steeds een of twee auteurs hoofdverantwoordelijk geweest. Dit waren: Jan Vermaat en Joop Harmsen (hoofdstuk 3, systeemanalyse), Fons Smolders en Harm van der Geest (hoofdstuk 4, drempelwaarden), Joop Harmsen (hoofdstuk 5, onderwaterdrains), Jos verhoeven (hoofdstuk 6, verlanding) Jeroen de Klein en Sarian Kosten (hoofdstuk 7, klimaat), Jan Vermaat en Joop Harmsen (hoofdstuk 8 en 9, conclusies en aanbevelingen). De eindredactie is gevoerd door Jan Vermaat.

3. Systeemanalyse

3.1 Inleiding

We behandelen de dynamiek van zwavel en daarmee de posten op de zwavelbalans in deze systeemanalyse van klein naar groot, omdat we denken dat de mechanismen het best eerst op kleine ruimtelijke schaal te begrijpen zijn. Zwavel is een belangrijk element dat meedoet aan diverse (biologische) processen. De verschillende verschijningsvormen van zwavel zijn weergegeven in kader 1.

Sulfaat zelf heeft relatief weinig effect op de omgeving, het is niet acuut toxisch en heeft geen sterk bemestende invloed. Sulfaat is echter wel betrokken bij een groot aantal processen in de bodem en onderwaterbodem² waarvan eutrofiering en afbraak van veen het gevolg kunnen zijn. Deze processen maken deel uit van de systeemanalyse, vinden plaats op alle schaalniveaus en worden uitgaand van de perceel- en slootbalans besproken.

Kader 1 Zwavel wiki. Verschillende verschijningsvormen van zwavel en hun rol in biogeochemische kringlopen

Op aarde komt zwavel als verbinding in grote hoeveelheden voor in mineralen zoals bijvoorbeeld pyriet. Het meeste zwavel op aarde zit vast in rotsen en zouten of zit diep in de oceaan begraven in oceanische sedimenten. In alle levende wezens komt zwavel voor omdat de aminozuren methionine en cysteïne zwavelverbindingen bevatten. Dat wil zeggen dat de meeste eiwitten zonder zwavel niet kunnen bestaan. Planten kunnen zwavel opnemen wanneer het opgelost is in water. Dieren eten deze planten, zodat ze voor hun gezondheid voldoende zwavel binnenkrijgen. Zwavel kan ook gevonden worden in de atmosfeer. Het komt zowel via menselijke als natuurlijke bronnen in de atmosfeer terecht. De diverse oxidatietoestanden die zwavel kan aannemen zorgt ervoor dat er zeer diverse verbindingen met zwavel kunnen ontstaan.

De elektronenconfiguratie van zwavel zorgt ervoor dat het element een rijke verzameling oxidatietoestanden kan aannemen. (-2, -1, 0, +2, +4, +6) en zowel als oxidator en als reductor kan optreden. Optredend als oxidator kan een zwavelatoom twee elektronen opnemen en het sulfide ion S^{2-} vormen. Diwaterstofsulfide H_2S is een giftig gas met een geur van rotte eieren. Opgelost in water vormt het een zwak zuur. Met vele metalen vormt zwavel sulfiden, die als de zouten van dit zuur beschouwd kunnen worden. Vele mineralen horen tot deze categorie. In de regel vormen sulfiden slecht oplosbare zouten. Indien slechts één elektron wordt opgenomen vormt zwavel vaak disulfide paren. Mineralen als pyriet (FeS_2) behoren tot deze groep. Met koolstof wordt koolstofdissulfide CS_2 gevormd, een apolaire, vluchtige vloeistof. Wanneer zwavel zes elektronen afgeeft, bijvoorbeeld als het geoxideerd wordt door zuurstof, worden o.a. zwavelzuur en zouten van zwavelzuur (sulfaten) gevormd.

In het milieu worden de omzettingen van de diverse zwavelverbindingen voor het overgrote deel biologisch gemedieerd. Zo kunnen bacteriën bij de afbraak van organisch materiaal in de waterbodem sulfaat gebruiken als alternatieve elektronen-acceptor bij afwezigheid van zuurstof (reducerend milieu). Bij deze redoxreactie wordt sulfide gevormd. Tegelijkertijd kan zwavel vrijkomen bij de afbraak van het zwavelhoudende organische materiaal. Er zijn allerlei diverse groepen micro-organismen die gespecialiseerd zijn in de diverse omzettingen binnen de zwavelkringloop. Het zijn vaak de

² In Nederland wordt zowel de term waterbodem als onderwaterbodem gebruikt. De term waterbodem suggereert dat het de bodem is in een waterlichaam en dus permanent onder water ligt. Volgens de wetgeving is een waterbodem die tijdelijk droogvalt ook een waterbodem. Uiterwaardengrond valt ook onder deze categorie. In deze rapportage gaat het om waterbodems die permanent onder water staan in sloten en plassen. Om deze reden maken we daarom gebruik van de term onderwaterbodem.

milieuomstandigheden (wel of geen aanwezigheid van zuurstof bijvoorbeeld) die bepalen of specifieke omzettingen plaatsvinden.

In het laagveengebied zijn de belangrijke vormen van zwavel: organisch zwavel (vastgelegd in de veenresten), opgelost sulfaat, pyriet (dat in situ wordt gevormd bij voldoende Fe, S, en organisch stof in een reducerend milieu en wordt vastgelegd in de veenbodem), en opgelost sulfide (bij onvoldoende ijzer om sulfide te binden).

Deze wiki tekst is deels overgenomen uit de volgende bronnen:

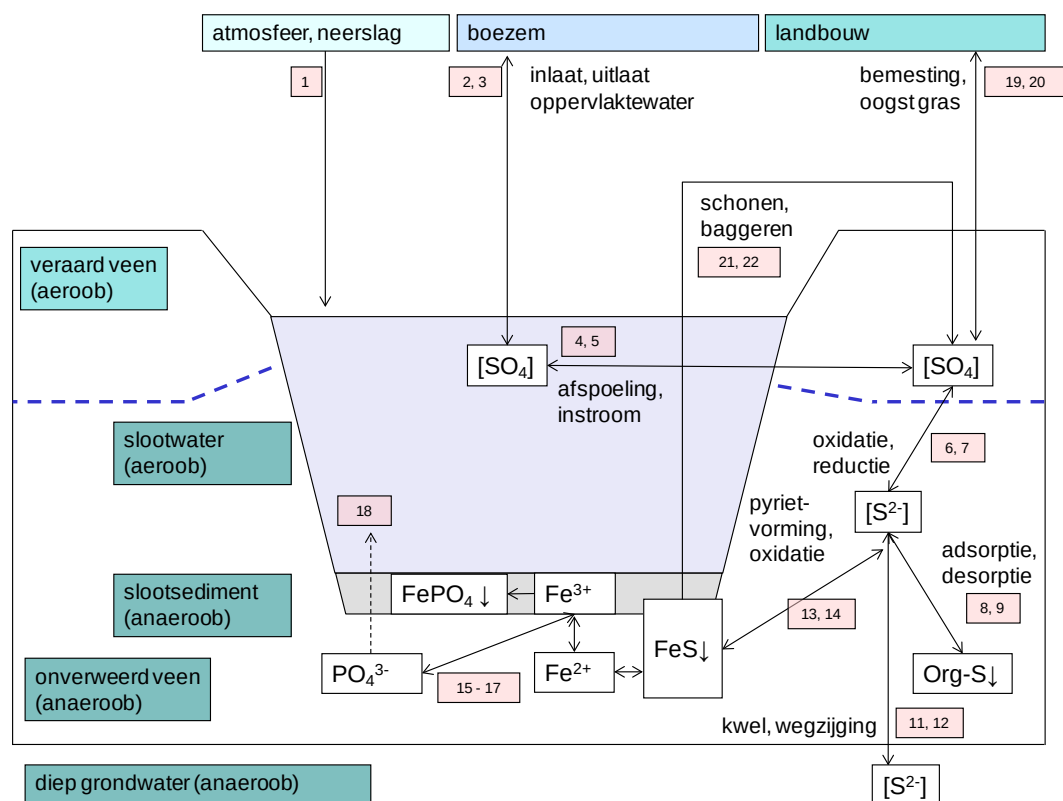
<http://nl.wikipedia.org/wiki/Zwavel>

<http://nl.wikipedia.org/wiki/Zwavelchemie>

<http://www.lenntech.nl/zwavel-cyclus.htm#ixzz1xZAU82RT>

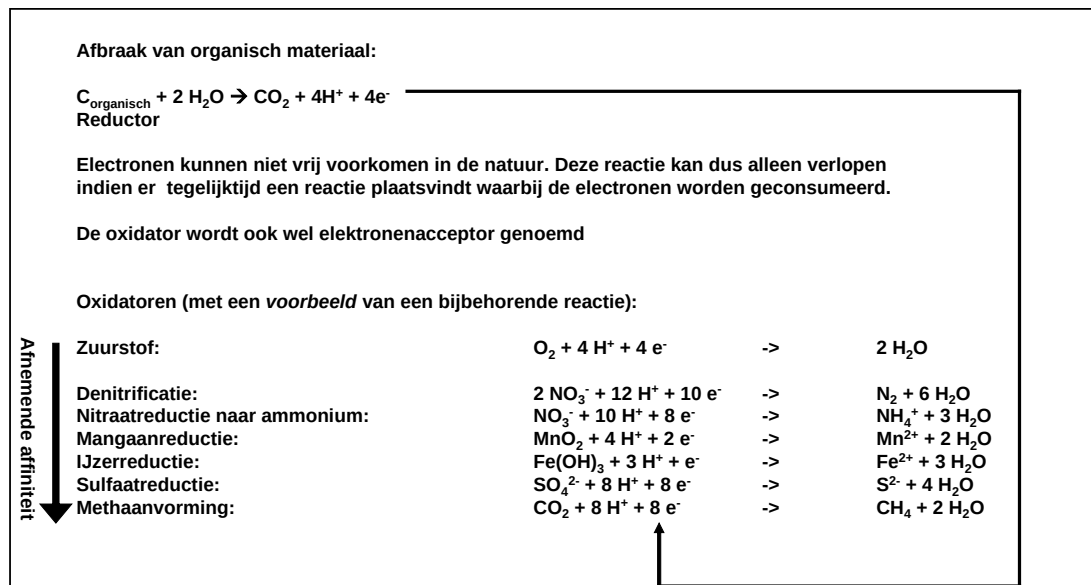
3.2 De zwavelbalans op perceel-, sloot- en polderschaal

Het grootste deel van het studiegebied is in gebruik als veenweidegebied. Een kleiner deel heeft een functie als “natte” natuur, als open water, of is bebouwd, weg of spoorweg. Dat betekent dat een schematisering van een graslandperceel met een aangrenzende sloot als representatief beschouwd kan worden (Figuur 1). Die zal dan ook ons uitgangspunt zijn. We behandelen eerst de processen in veenbodem van het perceel (de rechterkant van figuur 1) vervolgens de interactie met de veensloot en benoemen de bijbehorende balanstermen en schatten de grootte van deze fluxen.



Figuur 1. Schematisering van posten in de zwavelbalans in een veenperceel en -sloot. Nummering van de fluxen wordt ook aangehouden in de tekst.

Anorganisch zwavel kan zowel in gereduceerde (S^{2-}) als geoxideerde vorm (SO_4^{2-}) voorkomen in de bodems, het grondwater en het oppervlaktewater³ van het laagveengebied. Omzettingen tussen deze vormen vinden plaats afhankelijk van de redoxpotentiaal, oxidatoren als zuurstof of nitraat, pH en aanwezigheid van tegenionen (Ca, Fe) waaraan S of SO_4 zwak tot zeer sterk gebonden kan worden (Lamers et al., 2002; Smolders et al. 2006; Van Gerven et al., 2011a, b). Het gaat hier om oxidatie van organische stof door bacteriële omzettingen. De hierbij gebruikte oxidator hangt samen met de redox potentiaal en de pH (Figuur 2, afgeleid van Eh-pH diagrammen).



Figuur 2. Belangrijkste redoxprocessen bij de oxidatie van organisch materiaal (bron Smolders)

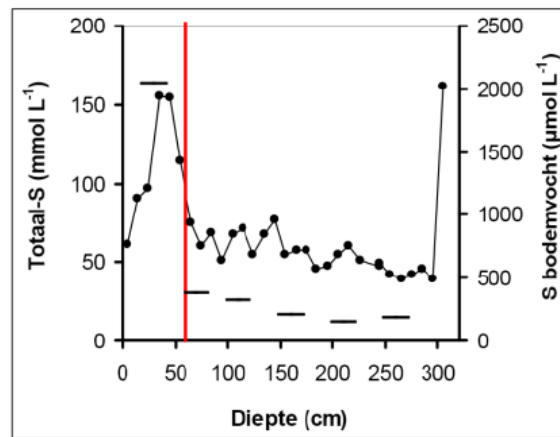
In de bovengrond zijn poriën in de bodem deels met gas gevuld (onverzadigde bodem). Zuurstof is hier de oxidator die in voldoende mate aanwezig is en de bodem in diffundeert. Als de bodem verzadigd raakt kan zuurstof onvoldoende infiltreren en daalt de redoxpotentiaal. Als eerste wordt dan opgelost nitraat als oxidator gebruikt en vervolgens mangaanoxide en driewaardig ijzer. Het driewaardig ijzer reduceert hierbij tot tweewaardig ijzer. Bij een nog verder dalende redoxpotentiaal wordt vervolgens sulfaat als oxidator gebruikt waarbij sulfide wordt gevormd. Dit vormt met het aanwezige tweewaardige ijzer het zeer slecht oplosbare ijzersulfide.

In de veenbodem beweegt de grondwaterstand gedurende het seizoen tussen de GLG (gemiddeld laagste grondwaterstand, nazomer) en de GHG (gemiddeld hoogste grondwaterstand, winter en voorjaar). Onder de GLG is bodem en bodemvocht in de regel zuurstofloos en komt zwavel in gereduceerde toestand, dus als S^{2-} voor. Deze zwavel kan sterk worden gebonden aan het oplosbare tweewaardig ijzer, en dan neerslaan. Vermeulen & Hendriks (1996) rapporteren voor de Alblasserwaard dat ijzersulfide als pyriet 2-4% van het veen (als drooggewicht) vormt. Van Gaans et al. (2007) rapporteren een mediaan pyrietgehalte van 8% voor veen in de ondergrond (<1.5

³ Sulfaat (SO_4) heeft als molecuulgewicht $32 + 4 \times 16 = 96$. Er is geen consistentie bij waterbeheerders en aquatische ecologen in de eenheid waarin de concentratie sulfaat wordt uitgedrukt. Vaak is dat $mg\ l^{-1}$, soms $mmol\ l^{-1}$, maar ook $mg\ S\ l^{-1}$. In dit rapport komen alle drie voor.

m, formatie van Nieuwkoop; mediaan 60% organische stof) van het Hollandse laagveengebied.

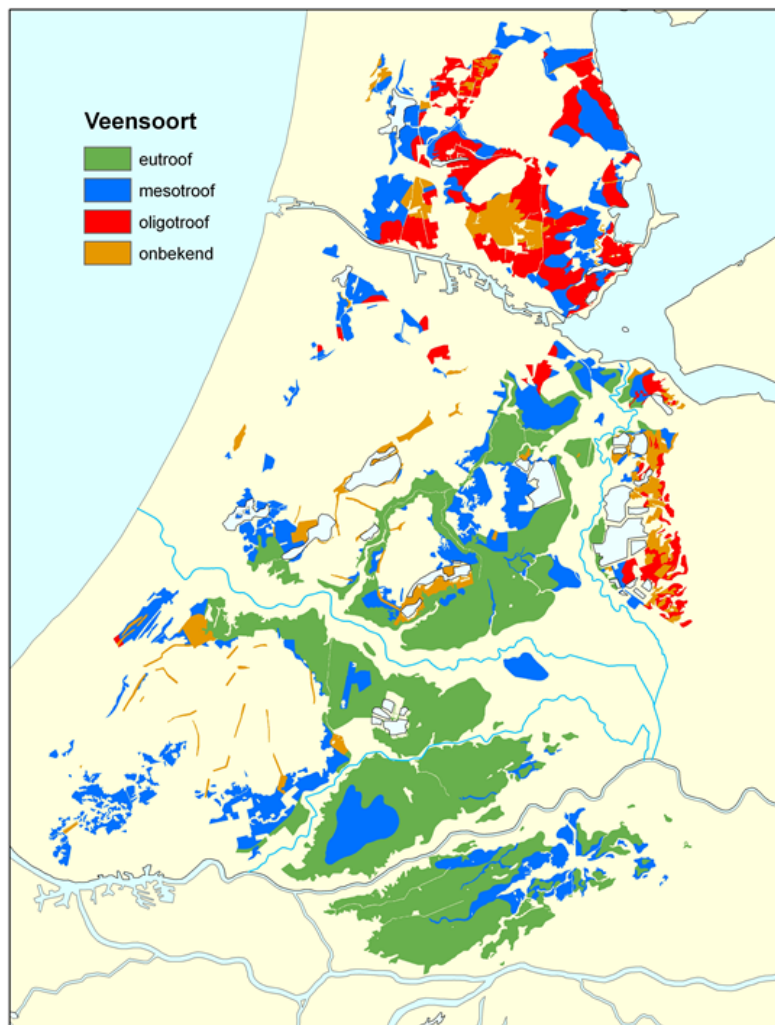
In aanwezigheid van zuurstof, maar ook met een andere oxidator zoals nitraat, kan eerder gevormd sulfide weer worden omgezet in vrij, opgelost sulfaat. Dit proces vindt jaarlijks plaats in de onverzadigde zone⁴ tussen de GLG en GHG. Het gevormde sulfaat kan uitspoelen naar het oppervlaktewater en ook infiltreren naar de ondergrond, wat vooral in het natte najaar zal gebeuren. Omzettingen van in ijzersulfide gebonden S naar sulfaat en terug worden verondersteld relatief langzaam te zijn, en in de grootte orde van maanden te kosten (Harmsen et al., 2005; Smolders, pers. mededeling). Uitspoeling uit de bovengrond kan aanleiding geven tot accumulatie van sulfide in het bovenste deel van de permanent verzadigde zone (Fig. 3).



Figuur 3. accumulatie van sulfide in een bodemprofiel inde polder Wormer, Jisp en Neck. De horizontale lijnen geven S in het bodemvocht weer (rechteras) en de verbonden cirkels geven totaal S weer (linkeras), de rode verticale lijn op 60 cm is de GLG. Op 3 m diepte bevindt zich een kleilaag (bron: Smolders).

Organisch zwavel komt van nature voor in de veenbodem, het is gebonden in de organische stof die resteert van het oorspronkelijke plantenmateriaal. Omdat veen anaeroob is accumuleert anorganisch zwavel in het veen en in de onderwaterbodem, bronnen in het verleden waren de neerslag, de zee en soms ook de kwel. In het veen is sulfaat omgezet in sulfide wat zich heeft gebonden aan aanwezig ijzer. Omdat het om eeuwenlange processen gaat zal ook een kleine aanvoer hebben gezorgd voor accumulatie. Veen kan daarom grote hoeveelheden anorganisch zwavel bevatten. Afhankelijk van de toenmalige condities kan het zwavelgehalte hoger of lager zijn. Het eutrofe rietveen bevat waarschijnlijk meer zwavel dan mosveen, dat onder oligotrofe hoogveencondities is gevormd (Lowe & Bustin, 1985). De veenkaart (Fig. 4) laat zien dan het veen in het studiegebied voornamelijk eutroof of mesotroof is. De afbraak, of mineralisatie van het veen is een lokale, interne bron van zwavel. Op de verschillen tussen oligotroof en eutroof veen wordt teruggekomen in het hoofdstuk 5.

⁴ Door capillaire opstijging houdt de verzadigde zone pas een stukje boven de GLG op. Bij drukhoogten van -10 cm en -31 cm is respectievelijk 1.2% en 4.7% van het volume met lucht gevuld (Rijtema et al., 1999).



Figuur 4. Voedselrijkdom van de het veen in West-Nederland (bron: Hendriks & van den Akker, 2012)

De huidige externe bronnen zijn atmosferische depositie, inlaatwater, en mest. De atmosferische depositie bedraagt tegenwoordig (~ 2010) $45 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ (Van Dam, 2009; Hendriks & Van Gerven, 2011). Deze zwaveldepositie is in het recente verleden veel hoger geweest (Buijsman et al., 2010): Sinds 1980 is de totale zuurdepositie in Nederland gehalveerd (naar $\sim 3000 \text{ mol ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ in 2007) en de SO_2 emissie is gedecimeerd van 465 naar 40 kt j^{-1} . Inlaatwater wordt in polders gebruikt als gedurende het groeiseizoen het slootpeil dieper wegzakt dan in de legger is overeengekomen (vaak 60 cm onder maaiveld). Via het boezemstelsel maakt het waterschap hiervoor gebruik van Rijn- Lek-, of IJsselmeerwater. De sulfaatgehaltes van dit water zijn in de afgelopen decennia afgenomen (vgl. Specken & De Groot, 2010; IJsselmeer van ~ 200 in 1983 naar $90 \text{ mg SO}_4 \text{ l}^{-1}$ in 2009). We komen hier op terug in onze analyse op stroomgebiedschaal (hoofdstuk 3.4).

In de melkveehouderij, de belangrijkste gebruiker van de bodem in het veengebied wordt zwavel aangevoerd. Zwavel is bijvoorbeeld een component van bijvoorbeeld superfosfaat of bij K en Mg-bemesting. Oenema (1999) schatte dat er daardoor een overschot van zo'n $25\text{-}50 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ bestond op Nederlandse melkveebedrijven. Inmiddels wordt geregeld aan veehouders geadviseerd ook met zwavel te bemesten,

omdat de historisch veel hogere zwaveldepositie zodanig is afgenomen dat zwavelbemesting productieverhogend werkt (BLGG, 2010; $\sim 15 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$, vooral in het voorjaar, omdat nieuwe sulfaat door mineralisatie in de loop van het groeiseizoen beschikbaar komt). De invloed van de melkveehouderij als bodemgebruiker op de zwavelhuishouding wordt verder in hoofdstuk 3.3.3 behandeld.

In de anaerobe onderwaterbodem zijn de omstandigheden niet volledig vergelijkbaar met de eveneens zuurstofloze diepere veenbodem. Belangrijke verschillen zijn de aard en de ouderdom van de organische stof, en waarschijnlijk ook de beschikbaarheid van fosfaat. We veronderstellen dat de fosfaatbeschikbaarheid in de onderwaterbodem vaak hoger is (vgl Lamers et al., 2002; Beltman et al. 2009; Van Gerven et al., 2011a; zie hoofdstuk 4.1), en dat de organische stof recent is afgezet en snel afbreekbaar is. Sloten worden jaarlijks geschoond, waarbij oever- en watervegetatie met aanhangende onderwaterbodem op de kant wordt verspreid. Om de zes tot tien jaar worden sloten gebaggerd en weer op diepte gebracht. De bagger wordt ook op de kant verspreid. Dit heeft tot gevolg dat de slootkant vaak enigszins verhoogd is ten opzichte van het maaiveld en verrijkt is met nutriënten en snel afbreekbare organische stof. Slootkanten vertonen in de regel verhoogde methaanemissies (Vermaat et al., 2011).

In het oppervlaktewater in de sloot is zwavel nagenoeg altijd in de vorm van sulfaat aanwezig. Uitzonderingen zijn mogelijk zuurstofloze sloten met een gesloten kroosdek en een hoge zuurstofconsumptie door de hogere temperatuur. Dit treedt op in de tweede helft van de zomer en het najaar, waardoor sulfaat in het oppervlaktewater gereduceerd kan worden, en dan wellicht ontwijkt als H_2S -gas. Smolders et al. (2011) vonden inderdaad meetbare concentraties H_2S in sloten in de Lopikerwaard met dichte flab- en kroosdekken. In hoofdstuk 4.1 wordt dieper ingegaan op de samenhangende dynamiek van zwavel, ijzer en fosfaat in de sloot. Sulfaat in het oppervlaktewater heeft als mogelijke bronnen de neerslag, het ingelaten boezemwater en het naastgelegen perceel. Deze laatste bron is oppervlakkig afgespoelde drainagewater van het perceel maar sulfaat kan ook worden geïntroduceerd via de drains (Van den Akker, 2012). Dit sulfaat wordt verondersteld, eventueel met bicarbonaat (Lamers et al., 2002; Van der Heide et al., 2010) een mogelijk katalyserende rol te spelen bij veenmineralisatie. Hier raken we aan het onderliggende vraagstuk dat in hoofdstuk 1.2 al is aangestipt en waarvan we enige alinea's hierboven de afhankelijkheid van de redoxpotentiaal hebben geschetst.

Op basis van het voorgaande zijn alle mogelijke balansposten in tabel 3 weergegeven (zie ook Fig. 1). In principe zijn dit de posten die moeten worden meegenomen. De tabel is opgesplitst in een deelbalans voor een perceel, voor een sloot en een peilvak of polder. In de volgende hoofdstukken is weergegeven wat er per bekend is en welke balansposten verdisconteerd zijn in de bekende gegevens. Seizoensvariatie is in een aantal gevallen erg groot en kan een grote invloed hebben op de sulfaatconcentratie. Dit geldt voor in- en uitlaatwater, voor het oppervlakkig afstromende grondwater en voor wegzijging, maar minder voor kwel. Een en ander wordt in de volgende deelhoofdstukken in detail uitgewerkt.

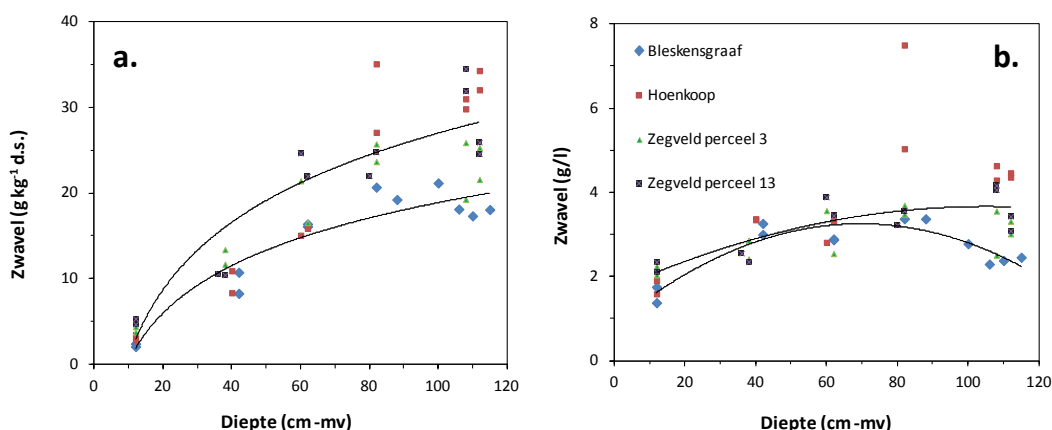
Tabel 3. Balansposten in de zwavelbalansen voor perceel, sloot en polder in het westelijk veenweidegebied. Postnummering correspondeert met figuur 1.

Balanspost	Toelichting, ordegrrootte ($\text{kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ jr}^{-1}$; literatuur)
<i>Perceelbalans</i>	
IN depositie (1)	15 $\text{kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ (Van Dam, 2009; Hendriks & Van Gerven, 2011)
IN beschikbaar door ontsluiting vanuit organische stof de veenbodem (9, 6)	Per mm zakking 2.4 $\text{kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$, (zie 3.3.2)
IN oxidatie van pyriet en minerale S-verbindingen in de veenbodem (13, 6)	Per mm zakking 30 $\text{kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$. (zie 3.3.2)
IN kwel (11, 6)	10-200 $\text{mg SO}_4 \text{ l}^{-1}$ (zie 3.5.1)
IN inspoeling slootwater (4)	Kruispost met slootbalans
IN mest (19)	~15 $\text{kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ (BLGG, 2010)
IN bagger en schoonmateriaal (21)	Eventueel kruispost met sloot, als onderwaterbodem meegenomen wordt in de slootbalans
UIT pyrietvorming (14)	..
UIT adsorptie aan veen (8)	..
UIT wegzijging naar diep grondwater (12)	Onder de GLG vaak meer S dan Fe, dus ook andere sulfiden dan pyriet
UIT afspoeling ondiep grondwater naar sloot (5)	Kruispost met slootbalans, ongeveer 30% van het gevormde sulfaat (6, 9, 13; zie 3.3.5, Meinardi, 2005), de rest verdeelt zich over 8, 12 en 14.
UIT grasoogst (20)	10 $\text{kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ (tabel 5)
<i>Slootbalans</i>	
IN depositie (1)	Zie perceel
IN inlaat boezemwater (2)	10-200 $\text{mg SO}_4 \text{ l}^{-1}$ (Specken & de Groot, 2010; Twisk, 2010)
IN afspoeling ondiep grondwater naar sloot (5)	Kruispost met perceelbalans
IN diffusie uit slootbodem (18)	..
UIT uitlaat polderwater naar boezem (3)	Concentratie x debiet = vracht
UIT inspoeling slootwater naar perceel	Kruispost met perceelbalans
UIT bagger en schoonmateriaal (21)	Kruispost met perceelbalans, mogelijk
UIT wegzijging naar dieper grondwater (pm)	Verdisconteerd via afspoeling naar perceel; wegzijging kan direct via de slootbodem plaatsvinden,
UIT vervluchtiging H_2S (pm)	Mogelijk bij erg lage zuurstofgehalten in sloot
<i>Polderbalans</i>	
IN depositie (1)	Zie perceel
IN mineralisatie en pyrietoxidatie (9, 13)	Opschalen uit perceelbalans, m.b.v. % oppervlaktewater
IN inlaatwater uit boezem (2)	Opschalen uit slootbalans, sulfaatgehalten afhankelijk van inlaatwater, dat varieert
IN bemesting (19)	Opschalen uit perceelbalans
IN kwel (11)	..
IN rwzi (pm)	niet verwaarloosbaar
UIT uitlaatwater naar boezem (3)	..
UIT pyrietvorming (14)	..
UIT wegzijging (12)	..

3.3 De zwavelbalans op perceelschaal

3.3.1 Uitgangssituatie

De uitgangssituatie voor de balans is de situatie ontstaan door het huidige water beheer. Kort gezegd komt dit er op neer dat het grondwater in de winter is gestegen tot de GHG en in de zomer zakt het water tot de GLG. Tussen beide niveaus ligt een laag die onder invloed is gekomen van zuurstof. Voor het aanwezige anorganisch zwavel betekent dit dat het in het zomerhalfjaar wordt geoxideerd en beschikbaar kan komen als sulfaat en dit sulfaat kan in het natte deel van het jaar in eerste instantie uitspoelen en vervolgens weer reduceren tot sulfide.



Figuur 5. Diepteprofiel van het zwavelgehalte in een aantal veengronden (Van den Akker, 2012); (a) uitgedrukt per gewicht in mg kg^{-1} droge stof en (b) uitgedrukt per volume bodem (g l^{-1}). Verzadigings- (a) en optimumcurves (b) slechts gefit ter illustratie van de trend (allen wel $r^2 > 0.80$).

Bij de mineralisatie van veen oxideert organische stof en ook het sulfide. Het zwavelprofiel van een aantal veengronden is redelijk vergelijkbaar (Figuur 5, Van den Akker, 2012). Deze profielen zijn ontstaan door voortschrijdende ontwatering en gebruik in het verleden. Bovenin het profiel zal al het sulfide geoxideerd zijn en wordt het zwavelgehalte bepaald door sulfaat en organisch zwavel (Oenema & Postma, 2003). Het meeste sulfaat zal al zijn uitgeloozd en in de bovengrond draagt het dan weinig bij aan het zwavelgehalte. Bij hoge calciumgehalten kan sulfaat aanwezig zijn als gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tezamen met CaCO_3 . Adsorptie van sulfaat kan plaatsvinden bij aanwezigheid van aluminium en ijzerhydroxides. De adsorptie van sulfaat neemt toe bij een lagere pH, omdat er dan meer positief geladen adsorptieplaatsen zijn in de bodem. Oenema en Postma (2003) geven C:S ratio's van 200- 400 en de metingen zijn hiermee in overeenstemming (Figuur 5a, rond de 10 cm diepte). Uitgaande van 58% koolstof in organische stof varieert het S-gehalte in organische stof dus tussen 0.29 en 0.15% (op basis van drooggewicht). In deze rapportage zijn we uitgegaan van 0. 2% op basis van organische stof. Op grotere diepte zijn de zwavelgehalten hoger en dit wordt verklaard door de aanwezige sulfiden. Het zwavelgehalte varieert hier rond de 2.5%. Rekening houdend met het organisch zwavel zal het veen 2 tot 3% zwavel in de vorm van sulfiden bevatten. De dichtheid van veen in de ondergrond is laag (zie ook 3.3.2). Het zwavelgehalte wordt daarom ook vaak uitgedrukt per volume eenheid (figuur 5b). Per volume-eenheid bodem neemt het zwavelgehalte minder dramatisch toe met de diepte,

omdat de dichtheid afneemt. Smolders et al. (2011) presenteren vergelijkbare profielen voor een drietal percelen in de Lopikerwaard.

Tabel 4. Maaiveldddaling als functie van drooglegging (Jansen et al., 2009)

Drooglegging (cm)	Maaiveldddaling (mm j^{-1})	
	Veen zonder kleidek	Veen met kleidek
30	6.6	2.2
45	9.2	3.6
50-80	10.2	4.9

3.3.2 Vorming sulfaat door oxidatie van veen

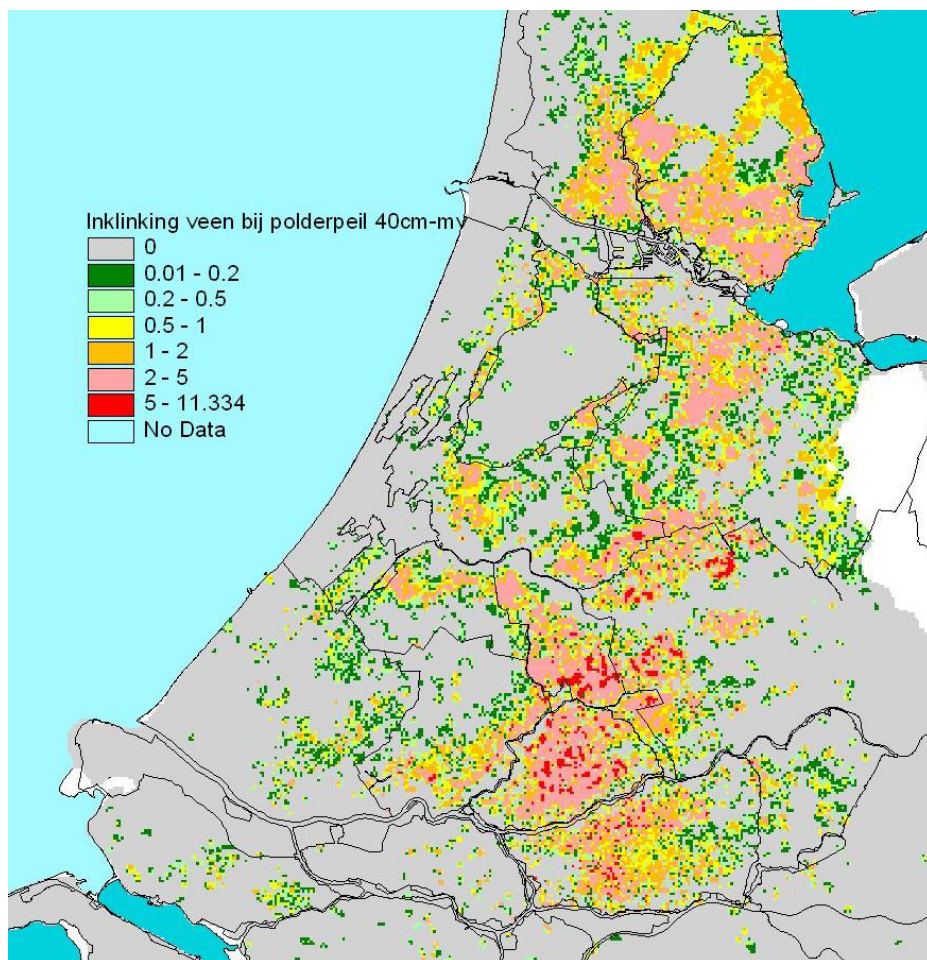
In de droge periode oxideert de organische stof. Dit is een zichzelf versterkend proces, omdat de organische stof na het eerste contact met zuurstof minder stabiel wordt en daardoor in opvolgende jaren makkelijker oxideert. Bij de oxidatie wordt ook het organisch gebonden zwavel geoxideerd tot sulfaat. De mate van oxidatie is afhankelijk van de drooglegging en van de eventuele aanwezigheid van een kleidek. Onder een kleidek treedt minder inklinking op (Schothorst, 1977; Jansen et al., 2009; Tabel 4). Deze oxidatie leidt tot maaiveldddaling (zakking) van de percelen. Massop heeft voor onderzoek naar behoud van veenbodems door ander peilbeheer (Jansen et al., 2009) een kaart gemaakt met maximale maaiveldddalingen, gebaseerd op een polderpeil van 40 cm-mv (Fig. 6). In werkelijkheid zijn momenteel de polderpeilen vaak lager, met bijbehorende grotere maaiveldddalingen. De traditionele drooglegging in veengebieden is minder en wel ca. 20 cm-mv (Hendriks, 1997). In figuur 6 komen de veengebieden duidelijk naar voren met maaiveldddalingen tussen 2 en 11 mm j^{-1} .

Veen bestaat uit een dichtere, veraarde bovenlaag en een slappe, nattere basis (Fig. 7, drie verschillende profielen, met vooral aanzienlijke variatie tussen deze profielen in % organische stof). De dichtheid van de basis is laag (ca. 0.15 kg l^{-1}). Bij zakking wordt organische stof in de bovenlaag geoxideerd. Dit wordt gecompenseerd door aanvulling uit de slappe basis. Het lijkt dus verstandig dat er wordt gerekend met dichtheden van de onderlaag. De berekening is stap voor stap uitgewerkt in kader 2.

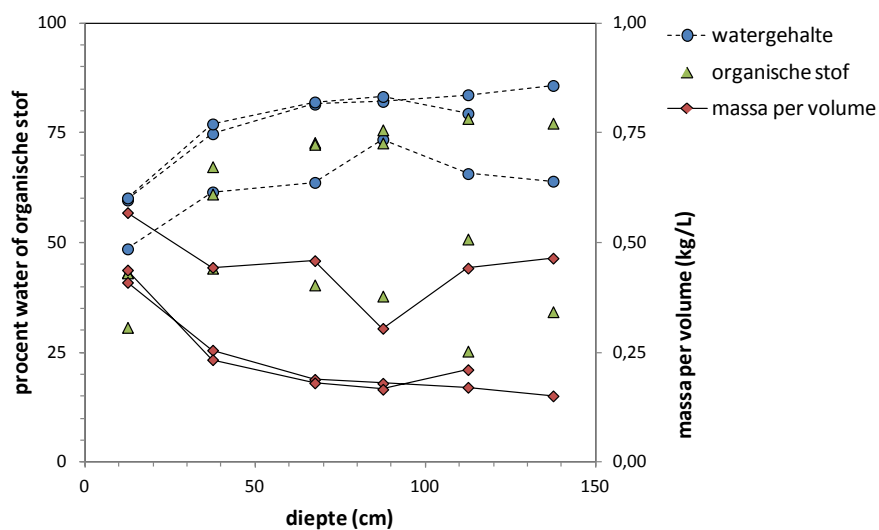
Kader 2. Schatting van de hoeveelheid sulfaat die vrijkomt bij een maaiveldddaling van 1 mm uit mineralisatie van het organische veen en uit oxidatie van minerale sulfiden inclusief pyriet (zie sectie 3.2 en hoofdstuk 4).

Een laag eutroof veen van 1 mm (dichtheid 0.15 kg l^{-1} , 80% organische stof, Rob Hendriks, pers. mededeling, zie ook Fig. 6) komt overeen met 120 g drooggewicht aan organische stof per m^2 . Deze organische stof bevat circa 0.2% organisch S. Bij 1 mm zakking wordt dus $120 \times 0.002 = 0.24 \text{ g SO}_4 - \text{S m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ gevormd, dit is $2.4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$. Een conservatieve schatting van de hoeveelheid minerale zwavel in een veenbodem is ca 2% (zie Fig. 5 en sectie 3.3.1). Oxidatie van deze sulfiden levert $150 \times 0.02 = 3.0 \text{ g SO}_4 - \text{S m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ of $30 \text{ kg ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ per mm maaiveldddaling.

Dat deze aanpak van schatten van pyrietoxidatie gerechtvaardigd is, wordt ondersteund door de bevinding van Hendriks en Van den Akker (2012) die een 1^e-orde snelheidsconstante vonden voor pyrietoxidatie oiv zuurstof door kalibratie van het model SWAP-ANIMO met gegevens over pyrietgehalten en sulfaatconcentraties in Westelijke veenweiden van 0.015 j^{-1} wat de orde van grootte is van de potentiële afbraaksnelheid van eutroof-mesotroof laagveen (Vermeulen en Hendriks, 1996). Zij berekenden sulfaatproducties door pyrietoxidatie in de orde van $300\text{-}400 \text{ kg SO}_4 - \text{S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$. Dit komt overeen met een maaiveldddaling van 10-13 mm j^{-1} volgens bovenstaande schatting.



Figuur 6. Ruimtelijk beeld van de maximale maaiveld daling (mm jaar⁻¹), uitgaand van een polderpeil van 40 cm onder maaiveld, in het Hollands-Utrechts veenweidegebied (Janssen et al., 2009b).



Figuur 7. Verloop met de diepte in watergehalte (% natgewicht), organische stof (% drooggewicht) en bodemdichtheid (massa per volume) in drie proefpercelen bij Hoenkoop (Lopikerwaard, Smolders et al., 2011). Van den Akker (2012) vond een goed vergelijkbaar verloop van bulkdichtheid (massa per volume) met de diepte voor de lokaties in figuur 5.

Tabel 5. zwavelbalans op bedrijfsschaal voor een melkveehouderij in de negentiger jaren, gebaseerd op Oenema & Postma (2003).

Input	Atmosferische depositie	20 kg S ha ⁻¹ jaar ⁻¹
	Kunstmest	20
	<i>Totaal input</i>	<i>40</i>
Output	Afvoer via de koe	3
	Uitspoeling naar het grondwater	30
	Uitgescheiden S buiten het bedrijf	4
	Opslag in de bodem	3
	<i>Totaal</i>	<i>40</i>
Interne recycling	Opslag in voer	40
	Opname door koe via voer	32
	Dood gewas en wortels naar de bodem	23
	Uitgescheiden door grazend vee	25

3.3.3 Sulfaat uit meststoffen

Meststoffen bevatten ook zwavel (NMI, 2000). Zo bevat rundvee mest 2.4; 2.2 en 0.7 kg SO₄ m⁻³. Bij gebruik van K-bemesting (K₂SO₄) en Mg-bemesting (MgSO₄, Kieseriet) wordt ook sulfaat toegevoegd. Ook een meststof als superfosfaat bevat veel sulfaat (ca. 40%). Gras neemt weer zwavel op en bevat gemiddeld 3.8 g S kg⁻¹ droge stof (Rommeling et al., 2005).

Oenema (1999) maakte een schatting van het overschot op bedrijfsniveau van Nederlandse melkveehouderijen en kwam op 25-50 kg S ha⁻¹ j⁻¹. Uitgaande van Whitehead (2000) geven Oenema en Postma (2003) de waarden in tabel 5 voor extensieve veehouderij. Zij geven tevens waarden voor interne recycling. Belangrijke conclusie uit deze tabel is dat er slechts weinig zwavel via de koe wordt afgevoerd, en dat voor een veehouderij de aanvoer via atmosferische depositie en kunstmest de belangrijkste aanvoerroutes zijn. Drijfmest maakt deel uit van interne recycling en hoeft dus niet in beschouwing te worden genomen. Uiteindelijk wordt door de bedrijfsvoering 10 kg S ha⁻¹ j⁻¹ van het bedrijf afgevoerd of vastgelegd. De aanvoer van zwavel in de jaren negentig (Tabel 3, 5) was nog hoger dan nu het geval is. We veronderstellen dat er grosso modo nog 15 kg S per jaar wordt aangevoerd, terwijl de afvoer rond de 10 kg S zal blijven liggen. Dit suggereert dat er momenteel, rond 2010 een bedrijfsvoeringsoverschot zou bestaan van 35-10=25 kg SO₄ ha⁻¹ j⁻¹. Dit overschot spoelt uit naar de diepere bodem en sloot.

kader 3. Schatting van de hoeveelheid zwavel die met het schonen en baggeren van sloten op de kant wordt gebracht en zo aan het maaiveld beschikbaar komt.

Schonen is een jaarlijkse onderhoudsactiviteit waarbij de planten uit de sloot op de kant worden gezet. We nemen aan dat de aanhangende bagger zorgt voor een: jaarlijkse laag van 1 mm gerijpte bagger (dichtheid 0.56 kg l^{-1} , 80% organische stof, vgl. Smolders et al., 2011). Deze bagger bevat zowel organisch gebonden als minerale S. Aanname is dat de gehalten gelijk zijn aan die van de veenbodem (zie kader 2). Schonen levert per oppervlakte eenheid waarop geschoond materiaal is verspreid een sulfaatproductie van $((560 \times 0.8 \times 0.2 + 560 \times 2) / 100) = 12 \text{ g SO}_4\text{-S m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ op.

Baggeren: we nemen aan dat eens in de 10 jaar een veel dikkere laag slootbodem verwijderd wordt. Dit levert 3 cm gerijpte bagger op die vervolgens wordt geoxideerd (Harmsen et al., 2012). Totale sulfaat productie per baggerbeurt 30x zo hoog als per schoonbeurt. Dit is per jaar $30 \times 12 / 10 = 36 \text{ g SO}_4\text{-S m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. De meeste sulfaat wordt in het eerste jaar na baggeren gevormd en baggeren zorgt dus in de gebieden waar wordt gebaggerd voor een piekbelasting.

Samen leveren baggeren en schonen op jaarbasis een belasting van $480 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ op het deel van het perceel waarop de bagger is verspreid. Bij verdere verspreiding op het perceel door de boer wordt de laagdikte kleiner en dus ook dit getal kleiner. Vooral de bagger die direct op de kant is verspreid zal het sulfaatgehalte in de aanliggende sloot kunnen beïnvloeden. Voor de belasting per ha van een hele polder moet dit verrekend worden met een factor totaal met bagger belast oppervlakte / totaal polderoppervlakte.

3.3.4 Schonen en baggeren van sloten

Bij schonen en baggeren wordt er onderwaterbodem in de vorm van bagger op de kant gezet. Deze bagger bevat sulfiden die oxideren als ze aan de lucht worden blootgesteld. Bij het jaarlijkse schonen is dit waarschijnlijk een beperkte hoeveelheid, omdat het gaat om het verwijderen van de vegetatie met enige aanhangende onderwaterbodem. Baggeren vindt plaats bij onderhoud als sloten niet meer voldoen aan de criteria voor afvoer. De sloot wordt weer op diepte gebracht en de bagger wordt op de kant verspreid.

De wijze waarop bagger verspreid wordt is waarschijnlijk van groot belang voor de waterkwaliteit van de sloot. De praktijk bij schonen en baggeren is vaak dat het materiaal direct naast de sloot op de kant wordt gezet. De onderhoudsactiviteiten vinden meestal plaats in het najaar. Na indrogen en rijpen wordt het door de boer ondergeploegd of verder verspreid. De beïnvloede strook bodem is beperkt. Bij verspreiding over het volledige perceel zal de uit het maaiveld spoelende sulfaat waarschijnlijk grotendeels in de perceelbodem achterblijven. Als het meeste materiaal op de slootkant achterblijft kan een veel groter deel van dit uit de bagger afkomstige sulfaat weer terugspoelen in de sloot. Op basis van een aantal ruwe aannames schatten we de zwavelbelasting door schonen en baggeren samen (kader 3). We nemen aan dat schonen een jaarlijkse activiteit is waarbij samen met de plantenresten een relatief geringe hoeveelheid anaerobe onderwaterbodem (=bagger) mee wordt verspreid. Bij baggeren gaat het om een dikkere laag, maar dan wel eenmaal in de 6-10 jaar. Het sulfaat zal grotendeels in het eerste jaar worden gevormd (oxidatie S) en vervolgens uitlogen. De na baggeren geproduceerde hoeveelheid sulfaat is dusdanig hoog dat de uitspoeling vermoedelijk bepaald zal worden door het oplosbaarheidsproduct van CaSO_4 . Hoogst waarschijnlijk zal de uitloging meer dan één jaar duren.

3.3.5 Uitspoeling van sulfaat

Uitspoeling vindt plaats in de periode november tot april. In deze periode is er een neerslagoverschot van ca. 300 mm. Kemmers et al. (2003), laten bijvoorbeeld zien dat in een schraalgrasland in de Alblasserwaard (Zijdebrug) het sulfaatgehalte in het bodemvocht van de bovenste 10 cm in september hoog is (80 en 164 mg SO₄ l⁻¹). Dit water zal uitspoelen naar de sloot. De meting in maart laat zien dat dit water in de winter is vervangen door water met een lager sulfaatgehalte (18 en 13 mg SO₄ l⁻¹). Er zijn relatief weinig gegevens bekend van sulfaat, maar de uitspoeling van nitraat is veel beter onderzocht. Bij vergelijking van een veen en zandgebied blijkt dat de uitspoeling van nitraat in een veengebied een factor 10 kleiner is dan de uitspoeling in een zandgebied (Van Beek & Heinen, 2000). Dit verschil wordt verklaard door de mogelijkheid van denitrificatie in het veen. Nitraat in water dat eerst in de bodem infiltreert en na lange tijd in de sloot komt zal worden gedenitrificeerd. Alleen nitraat met een korte transportroute zal in de sloot terechtkomen. Uit deze vergelijking volgt dat 10% van het neerslagoverschot via de korte route in de sloot komt. Ook sulfaat dat de lange route volgt zal worden gereduceerd en vervolgens als sulfide in de bodem worden vastgelegd. Dit sulfaat zal niet uitspoelen naar de sloot. Sulfaat via de korte route zal uitspoelen naar de sloot. Het percentage is waarschijnlijk hoger dan voor nitraat, omdat sulfaat pas wordt gereduceerd als al het nitraat is verdwenen. Het gehalte daalt ook niet volledig tot nul (zie 3.3.6). Op basis van Meinardi (2005) schatten we dat 30% naar de sloot zal uitspoelen.

Uit voorgaande kan worden geconcludeerd dat voor de uitspoeling van sulfaat vooral de processen nabij de sloot van belang zijn. Met de afleiding van de breedte van een kritische zone langs een waterloop van waaruit een stof uitspoelt naar het oppervlaktewater is een start gemaakt in het onderzoek naar Fosfaatlekkende gronden (Schoumans et al., 2008). Het concept veronderstelt dat alleen de ondiepe routes door de bodem bijdragen aan de belasting van oppervlaktewater en dat de stof in het water dat een grotere diepte bereikt wordt vastgelegd of afgebroken. De diepte van het grensvlak van waaraf het water wordt “gezuiverd” is bepalend voor de mengverhouding van uitstromend grondwater dat wel of niet door de “gereduceerde” ondergrond is gestroomd. In dit onderzoek is er van uitgegaan dat 30% van het in het perceel gevormde sulfaat kan uitspoelen naar de sloot. De rest infiltreert naar de ondergrond en zal daar weer worden gereduceerd tot sulfide en kan vervolgens worden vastgelegd.

3.3.6 Oxidatie van organische stof door sulfaat

Onderzoek van de groep van Freeman (Freeman et al., 2004; Fenner & Freeman, 2011) suggereert dat bij de eerste oxidatie van veen de meest persistente fenolen worden afgebroken. Het overblijvende veen is daarna makkelijker afbreekbaar onder anoxische condities. De eerste oxidatie kan gebeuren bij een extreem droge nazomer of bij aanpassing van de drooglegging na maaivelddaling. Een daaropvolgend herstel van een hoog waterpeil hoeft de in gang gezette afbraak dan niet noodzakelijkerwijs weer te stoppen. Zuurstof is de belangrijkste electronenacceptor bij de oxidatie van veen. Sulfaat is ook een electronenacceptor en kan verantwoordelijk worden gesteld voor een deel van de bodemdaling. In kader 4 is geschat hoeveel sulfaat nodig is om bodemdaling door sulfaatoxidatie te verklaren.

kader 4. Schatting van de benodigde hoeveelheid sulfaat uit oppervlaktewater voor de oxidatie van een veenbodem

Reactievergelijking oxidatie organische stof: $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$

Een bodemdaling van 1 mm veenbodem (dichtheid 0.15 kg l^{-1} , 80% organische stof) komt overeen met oxidatie $1200 \text{ kg CH}_2\text{O ha}^{-1}$. Dit is 40 kmol ha^{-1} . Voor de oxidatie hiervan is 20 kmol ha^{-1} sulfaat nodig, dit komt overeen met $1920 \text{ kg SO}_4 \text{ mm}^{-1} \text{ ha}^{-1}$.

Veen is minder vergaand geoxideerd dan de organische stof uit de vergelijking. Veen bevat ca. 58% C en de organische stof uit de vergelijking 44%. Voor oxidatie van veen zal dus meer sulfaat nodig zijn

Zomerinlaatwater bevat 50 (Lek) tot 80 (IJmeer) mg l^{-1} sulfaat (zie sectie 3.5.2). Een hectare polder heeft 20% slootoppervlakte (optimistische schatting; gemiddeld 14%, range 6-43; Vermaat & Hellmann, 2010). Als we aannemen dat deze sloten 1 meter diep zijn (optimistische schatting, sloten zijn in de regel ondieper), dan bevat het volume sloot gevuld met inlaatwater in een hectare polder 100-160 kg SO_4 . In de zomer wordt extra water aangevoerd om het neerslagtekort (gemiddeld 100 mm; Huinink, 2001) te compenseren. Bij een volledige compensatie van het neerslagtekort wordt 50 tot 80 $\text{kg ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ sulfaat aangevoerd. In droge jaren kan dit beduidend meer zijn. Onze balansberekeningen met reële hoeveelheden inlaatwater en sulfaatconcentraties (sectie 3.4) laten zien dat er met het inlaatwater tussen de 42 en 93 $\text{kg ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ sulfaat wordt aangevoerd. Dit kan dus bij lange na niet genoeg zijn om de huidige bodemdaling van 2 - 5 mm j^{-1} (Fig. 6) te verklaren.

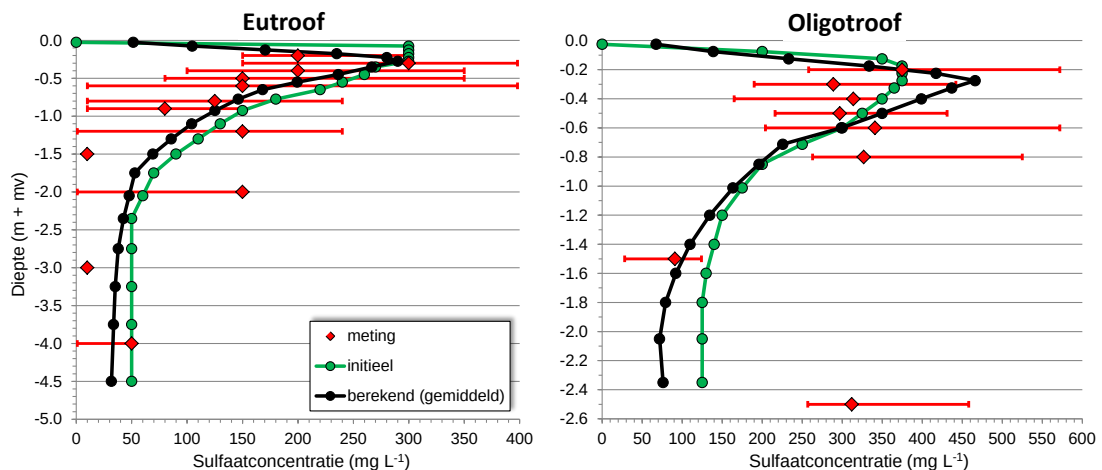
Het sulfaat kan worden aangevoerd via gebiedsvreemd water. Met zijn ‘sigarendoos-berekening’ heeft Van den Akker (2011) eerder al eens geschat in hoeverre dit mogelijk is. Als de concentratie van sulfaat in dit water $100 \text{ mg SO}_4 \text{ l}^{-1}$ is, moet er per ha 19200 m^3 water worden aangevoerd ($= 1920 \text{ mm ha}^{-1}$) om 1 mm bodemdaling te verklaren. Om het neerslag tekort in de zomer te compenseren wordt er echter 100-200 mm aangevoerd. Aanvoer van gebiedsvreemd water is dus niet een realistisch scenario om bodemdaling te verklaren. Onze eigen schatting (kader 4) bevestigt dit. Bij diepere ontwatering kan per jaar tot 10.2 mm veen worden geoxideerd (zie tabel 4). Hierbij komt 10.2×97.2 (zie tabel 3) $= 991 \text{ kg ha}^{-1} \text{ SO}_4$ vrij. Het vrijgekomen sulfaat kan op zijn beurt weer organische stof oxideren in afwezigheid van andere oxidatoren. Dit komt dan overeen met 0.52 mm van de 10.2 mm bodemdaling, een relatief kleine bijdrage.

Hendriks en Van den Akker (2012) schatten uit modelberekeningen een bijdrage van sulfaatreductie aan de veenaafbraak in Westerse veenweiden van hooguit 3% voor veenprofielen zonder kleidek en 5% (60 cm drooglegging) tot 10% (40 cm drooglegging) voor profielen met een kleidek.

Bij baggeren komt een grotere hoeveelheid sulfaat op een smalle strook aan de kant van de sloot (kader 3). Bij elke baggerbeurt komt $1080 \text{ g m}^{-2} \text{ SO}_4$ vrij. Ter plaatse kan dit verantwoordelijk zijn voor 5.6 mm bodemdaling als uitgegaan wordt van de dichtheid van 0.15 kg l^{-1} . Deze daling wordt gecompenseerd door de 3 cm aangevoerde gerijpte bagger met een dichtheid van 0.56 kg l^{-1} . Uit bovenstaande argumentatie kan worden geconcludeerd dat de rol van sulfaat bij de bodemdaling klein is. De rol van sulfaat kan worden gezien als een nalevering van oxidatiecapaciteit naar de anaerobe zone. Eerder in sulfaat vastgelegde zuurstof kan daar worden gebruikt om organische stof te oxideren, waarbij het ontstane sulfide door ijzer kan worden vastgelegd. Vastgelegd sulfide kan in een volgend jaar weer worden geoxideerd als de laag waar het is vastgelegd weer aeroob wordt.

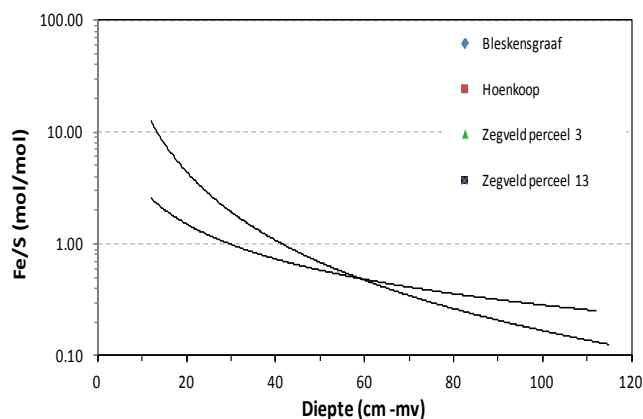
3.3.7 Sulfaat in de bodem

Zoals al is aangegeven heersen in de bovengrond aerobe processen en zal zwavel aanwezig zijn in de vorm van sulfaat. In de anaerobe ondergrond zal zwavel hoofdzakelijk aanwezig zijn in de vorm van sulfide. Bij begin van de discussies is in feite uitgegaan van een sulfaatprofiel waarbij de sulfaatconcentratie gelijk zou worden aan nul. Nadere analyse van de gegevens geven echter een ander beeld. Meinardi (2005) heeft in de Vlietpolder ook op grotere diepte gemeten (tot 255 cm) waar gehalten zijn gemeten rond de 30-50 mg l⁻¹ SO₄. Deze grootteorde komt vaker terug in het westelijke veengebied (pers. mededeling Smolders, Harms). Ook Hendriks & Van den Akker (2012) komen op basis van metingen en modellering op dergelijke sulfaatgehalten in de ondergrond van ca. 40 mg l⁻¹ SO₄ (Fig. 8). De metingen van Meinardi (2005) maakten onderdeel uit van hun databestand.



Figuur 8. Mediane gemeten en ingevoerde initiële en met ANIMO berekende 30-jaarsgemiddelde sulfaatconcentraties als functie van de diepte in het bodemvocht van het eutrofe en het oligotrofe veenbodemprofiel. Rode lijnen geven de spreiding rond de medianen als minimum- en maximumwaarde. Uit: Hendriks & Van den Akker (2012).

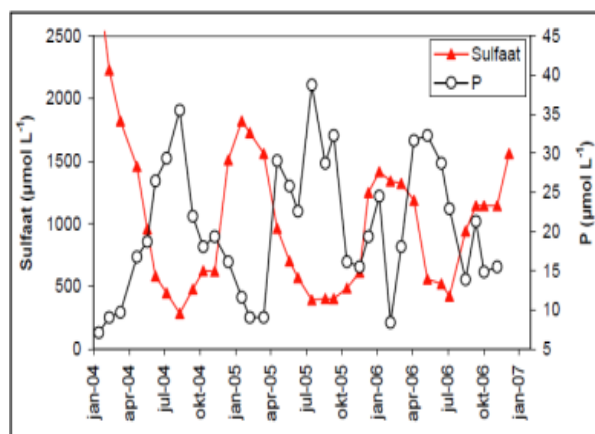
Op basis van bovenstaande gegevens kan geconcludeerd worden dat dat in veenbodems sulfaatgehalten niet of ieder geval minder snel dalen als dit gehalte kleiner is dan ca. 40 mg l⁻¹ SO₄. Dit gehalte komt ook overeen met het zomergehalte in sloten (Fig 10). Controle van deze conclusie is echter gewenst. Uit gegevens van Van den Akker (2012) is een diepteprofiel gemaakt van de ratio Fe/S (mol/mol, Figuur 9, zelfde lokaties als in Fig. 5). Het profiel laat zien dat op grotere diepte de Fe/S ratio kleiner wordt dan 0.5. Er is dan onvoldoende ijzer aanwezig om het gevormde sulfide te binden.



Figuur 9. De Fe/S ratio in vier veenprofielen (bron: Van den Akker, 2012).

Het gevormde sulfide kan dan aan andere adsorptieplaatsen adsorberen of in oplossing blijven als H_2S . Smolders et al. (2011) hebben bij lagere ratios in de onderwaterbodem dan 0.5 sulfidegehaltes tot 30 mg l^{-1} S gemeten (Fig 3). Bij de monsternamen voor de profielen in Fig. 9 was H_2S waarneembaar (A. van der Toorn, 2012, persoonlijke mededeling). Het is echter onzeker of de aanwezigheid van H_2S van invloed is geweest op de gemeten sulfaatgehalten, om de volgende redenen:

- Na monsternamen wordt H_2S in oplossing snel geoxideerd tot sulfaat als zuurstof wordt geïntroduceerd.
- S wordt momenteel meestal gemeten met de ICP, daarbij wordt totaal-S gemeten. Dit is de som van organisch S, H_2S -S, SO_4 -S en eventueel nog aanwezige andere vormen van zwavel. Op basis van veronderstellingen, aerobe of anaerobe omgeving en verwaarlozen van organisch S, mogelijke adsorptie van S aan ijzer wordt het gemeten gehalte vaak toegeschreven aan de sulfaatvorm. Bovenstaand laat zien dat dit niet altijd terecht is.



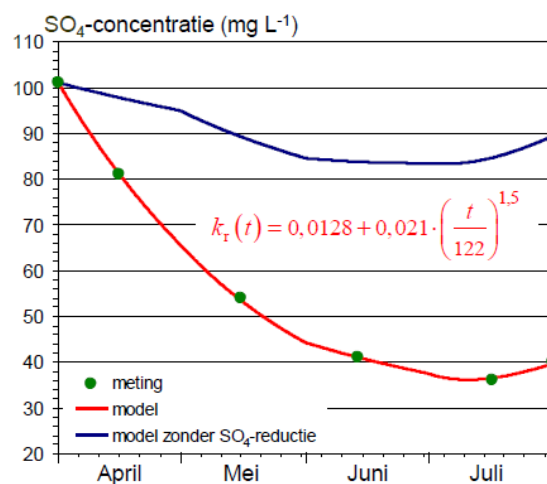
Figuur 10. Seizoensdynamiek van sulfaat en totaal P in de Tiendwegwetering bij Hoenkoop (Lopikerwaard; bron Smolders et al., 2011).

3.3.8 Seizoensinvloeden

Het optreden van specifieke processen is afhankelijk van de periode in het jaar. De grondwaterspiegel zal zakken in de zomerperiode met een neerslagtekort, en oxidatie

van veen met vorming van sulfaat treedt dan op. Uitloging vanuit het perceel zal echter nauwelijks optreden gedurende de zomer omdat verdamping de neerslag compenseert. Sulfaat in het slootwater zal worden gebruikt voor oxidatie van organische stof in de slootbodem. Dit zal leiden tot een extra verlaging van de sulfaatconcentratie in het oppervlaktewater. In de winter kan uitloging wel optreden, maar zal er geen nieuw sulfaat meer worden gevormd in de landbodem. Door de lage watertemperatuur in de winter zal het sulfaat in het slootwater niet noemenswaardig worden gebruikt voor de oxidatie van veen. In het tweede deel van de winter en het voorjaar neemt de uitspoeling af en zorgt de regen voor verdunning. In het voorjaar zal sulfaat weer worden gebruikt voor oxidatie van organische stof. Dit beeld wordt bevestigd in figuur 10. In de zomer zijn de sulfaatgehalten in de sloot laag en in de winter worden ze verhoogd. In de zomer zijn de gehalten lager dan die in het aangevoerde Rijnwater, wat mogelijk duidt op verbruik van sulfaat uit het oppervlaktewater voor de oxidatie van organische stof in de onderwaterbodem. Ook de recente metingen (gedaan in 2010, figuur 10) van Smolders et al. (2011) geven aan dat het sulfaatgehalte in de sloot laag is gedurende de zomer, toeneemt in de winter en dan weer afneemt in de richting van het voorjaar.

Hendriks & Van den Akker (2012) hebben een start gemaakt met de modellering van het sulfaatgehalte in de sloot. Hij is hierbij uitgegaan van het SWAP-ANIMO model dat een gedegen hydrologische basis heeft en veel gebruikt wordt in N en P studies. Aan het ANIMO model zijn door Hendriks de zwavelprocessen toegevoegd. De aanwezigheid van sulfaat in het poriewater in de ondergrond (zie figuur 8) is gesimuleerd door het gebruik van een rem op de sulfaatreductie. Op basis van dit model kon het verloop van de sulfaatconcentratie in een sloot worden gesimuleerd (zie figuur 11; Hendriks & Van Gerven, 2011). Het aangevoerde water had een concentratie van $58 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4$. Zowel in het model als in de waarnemingen was het uiteindelijke gehalte in de sloot lager dan het gehalte in het slootwater.



Figuur 11. Meting en modellering van sulfaat in slootwater in de Krimpenervaard. Hendriks en Van Gerven, 2011). Het model was een dynamisch balansmodel van de sloot waarin alle belangrijke bronnen en putten zijn meegenomen, zoals inlaat en uitslag, drainage en infiltratie, neerslag/verdamping op opvlakte water en wel of niet sulfaatreductie. Als wiskundig model is een 'lineair-vat-model' (lineaire differentiaalvergelijking) dat numeriek is opgelost.

De rekenexercitie liet zien dat 75% van het gereduceerde sulfaat uit de veenbodem kwam en slechts 25% uit het inlaatwater, terwijl 50% uit de winterberging kwam. Figuur

11 suggereert ook dat er een minimaal sulfaatgehalte in het veenweidesysteem lijkt te bestaan. Als onder deze waarde van 30-40 mg l⁻¹ SO₄ komen wordt het niet meer gebruikt om organische stof te oxideren. Deze concentratie is van dezelfde grootteorde als gevonden in 3.3.7.

3.3.9 Schatting van de sulfaatflux van oppervlaktewater naar onderwaterbodem

De concentratiedaling in voorjaar en zomer zal samenhangen met de hoeveelheid bagger in de sloot en de dikte van de bovenstaande waterkolom. Is deze waterkolom klein, dan is een grotere daling te verwachten. Het belang van assimilatie door benthische en drijvende draadalg (flab) is moeilijk in te schatten. Aan de hand van gegevens in Meuleman et al. (2004) en Smolders et al. (2011) is geprobeerd een grove fluxschatting te maken. Deze schattingen zijn samengevat in kader 5.

kader 5. Schatting van de sulfaatflux naar de onderwaterbodem

Meuleman et al. (2004) laten een duidelijke afname in sulfaatconcentratie zien in de aanvoersloot naar een schraalgrasland. Ze presenteren ook een waterbalans en concentraties. Er wordt 8143 m³ water ingelaten en van de oorspronkelijke 20 mg SO₄-S l⁻¹ wordt 13 mg l⁻¹ verwijderd. Dit is een vracht van 106 kg SO₄-S die in de sloot van 1.4 ha achterblijft. Deze afname treedt in voorjaar en zomer op, maar we gaan er vanuit dat die overeen komt met de totale jaarflux. Schatting is dan 106/1.4=76 kg SO₄-S ha⁻¹ sloot jr⁻¹.

Smolders et al. (2011) vonden voor drie sloten (fig 18, blz 24 in dat rapport) eveneens een afname in de concentratie sulfaat voor de periode april to augustus. De afname varieert van 32 tot 96 mg SO₄-S l⁻¹. Op basis van een geschatte slootdiepte van 50 cm en een ondergrens van 32 mg l⁻¹ komt dit overeen met een afname van 0.5x32 g SO₄-S m⁻² sloot gedurende het groeiseizoen. Dit komt overeen met 160 kg SO₄-S ha⁻¹ sloot jr⁻¹.

In de modeloefening voor de Krimpenerwaard waar onder andere figuur 11 het resultaat van is (afname sulfaat 21 mg SO₄-S l⁻¹) komen Hendriks en Van Gerven (2011) tot een sulfaatflux naar de onderwaterbodem van 167 kg SO₄-S ha⁻¹ sloot jr⁻¹.

De drie onafhankelijke schattingen komen qua grootteorde goed met elkaar overeen. Slootdiepte is een factor van groot belang in de laatste twee schattingen.

3.4 Zwavelbalans op polderschaal

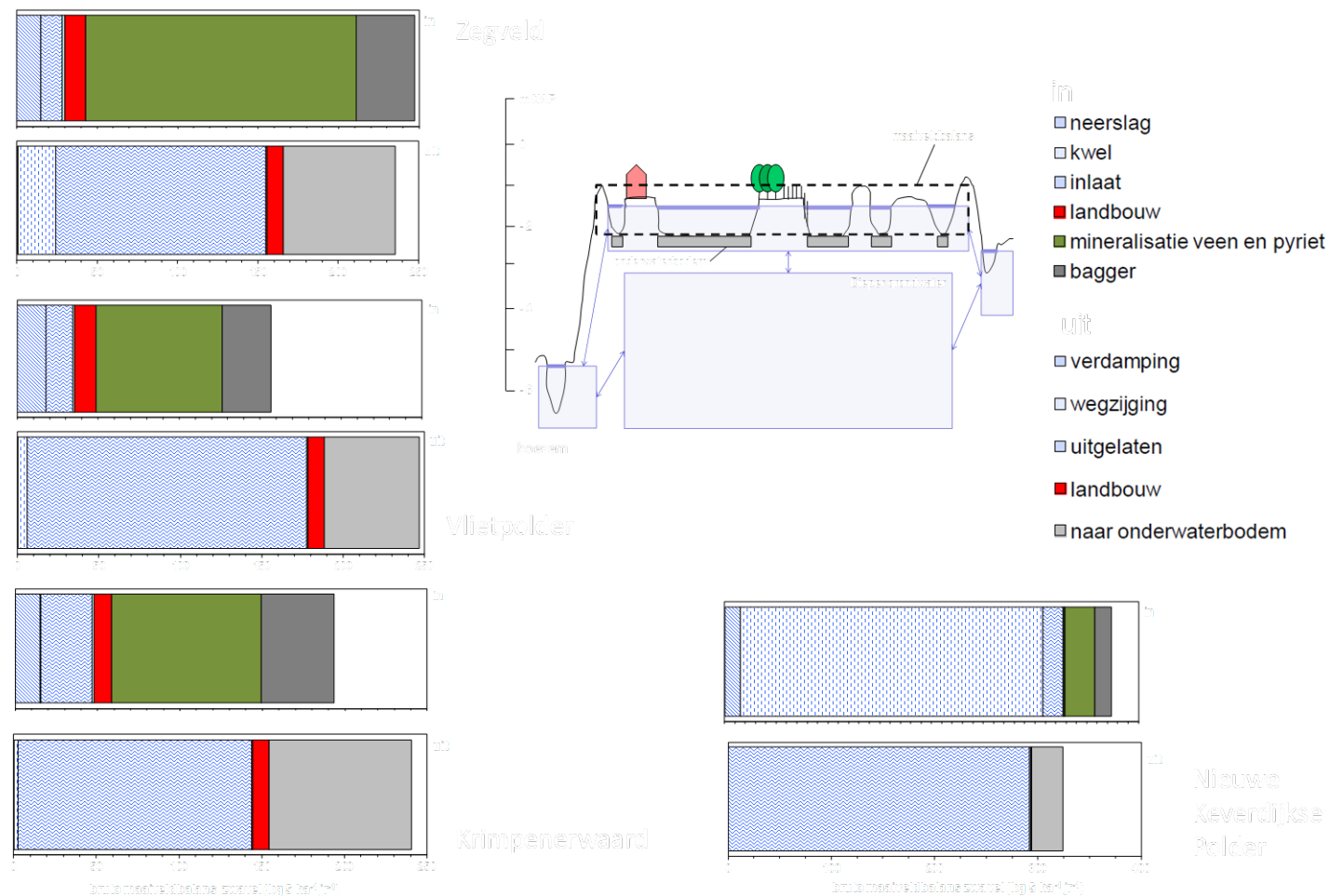
Voor een viertal veenpolders in West-Nederland is een zwavelbalans opgesteld voor de hele polder, te weten de Krimpenerwaard, Zegveld, de Nieuwe Keverdijkse Polder en de Vlietpolder. Dit was mogelijk omdat Vermaat & Hellmann (2010) voor deze polders goed sluitende water- en nutriëntenbalansen voorhanden hebben. Aan de hand van de voor een polder bekende bodemdaling, de balansgegevens uit tabel 3 en lokale waterkwaliteitsgegevens zijn deze balansen opgesteld. Er zijn twee typen balansen opgesteld, een bruto maaiveldbalans voor de bovenste meter van een polder inclusief het oppervlaktewater, maar exclusief de onderwaterbodem (Figuur 12), en een nettobalans waarbij slechts de externe invoer en uitvoerposten gedemonstreerd worden (Tabel 6). Dit onderscheid is een belangrijk hulpmiddel voor het nemen van maatregelen (Verder uitgewerkt in hoofdstuk 8). De begrenzing van de maaiveldbalans behoeft nadere toelichting: het gaat hier om een poging om op jaarbasis ook interne fluxen helder te krijgen. Vandaar dat het systeem waarvoor de invoer- en uitvoerposten geschat worden voor de hele polder als een ondiepe schijf van land en water (~1 m dik, ~boven de GLG),

drijvend op de onveraaarde veenbodem en de slootbodem. Fluxen van en naar deze laatste twee voorraden kunnen nu apart meegenomen worden, en dus ook verdisconteerd als bijdragen aan de netto export via het oppervlaktewater. Zijn de in- en uitvoer niet in balans, dan kan er ophoping optreden (bijvoorbeeld in de slootbodem of direct onder het maaiveld), of is de polder een netto exporteur. De nettobalans levert posten die op polderschaal en meer generiek kunnen worden aangepakt. De termen in de brutomaaiveldbalans zijn duidelijk gekoppeld aan de lokale situatie (peil, baggeren), maar kunnen van groot belang zijn voor de netto export.

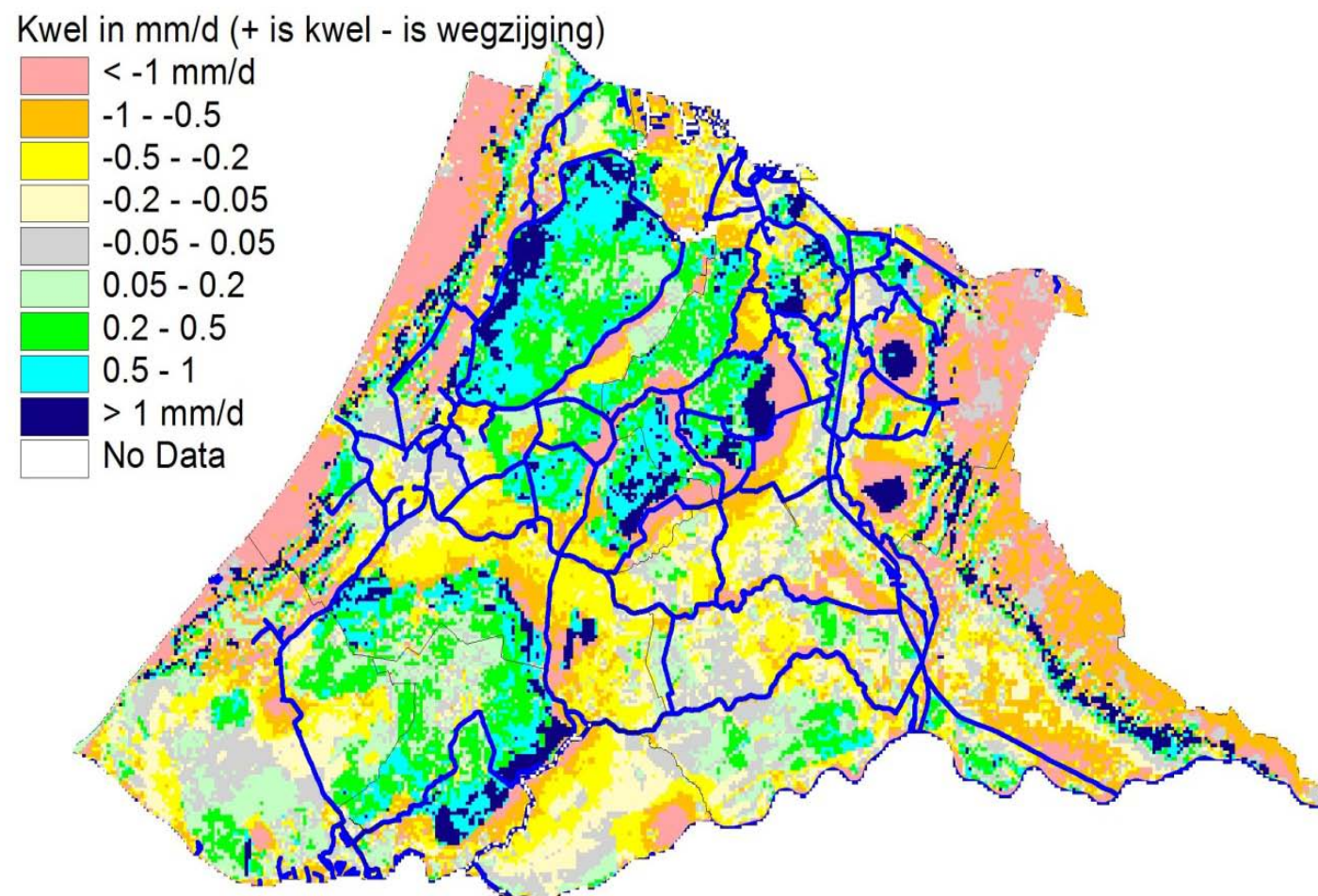
Tabel 6. Netto zwavelbalansen voor vier veenpolders (kg S ha⁻¹ jr⁻¹).

Polder	Zegveld	Krimpenerwaard	Vlietpolder	Nieuwe Keverdijkse Polder
Invoer				
Neerslag	15	15	15	15
Kwel	0	1	0	292
Landbouw mest/veevoer, p.m.)	20	20	20	20
Inlaat water	14	31	16	19
Som in	29	47	31	327
Uitvoer				
Wegzijging	24	2	6	0
Landbouwprodukten (melk, vlees,	10	10	10	1
Uitlaat water	131	141	172	292
Som uit	165	154	188	293
UIT – IN = productie in polder	116	85	137	-14

De belangrijkste inkomstenbronnen zijn meestal oxidatie van het veen, baggerverspreiding op het land en inlaatwater (figuur 12). Alleen in de Nieuwe Keverdijkse polder is kwel een grote inkomstenbron. In deze polder treedt over een grote strook brakke kwel op (Schot & Molenaar, 1992). Opvallend is verder het grote belang van slootbagger. Onze schatting gaat uit van een frequentie van eens in de 10 jaar. Blijkbaar is de slootbodem een belangrijk tijdelijk reservoir voor zwavel, dat na het baggeren weer op het land verspreid wordt om daar weer meegenomen te worden in de cyclus van oxidatie, reductie en uitspoeling. De polders verschillen aanmerkelijk in de verdeling over de inkomstenposten. De uitvoer is echter vrij uniform. De afvoer gebeurt met het uitgepompte oppervlaktewater, en eventueel met wegzijging naar het diepe grondwater (zie figuur 13). Of de post afvoer uit de landbouw werkelijk netto uitvoer uit de polder met melk en vlees betekent is nog onder discussie (zie hoofdstuk 3.3.3). Veenpolders zijn dus, afgezien van wellicht de Nieuwe Keverdijkse Polder (Tabel 6), op de keper beschouwd sterke exporteurs van zwavel in de vorm van in het oppervlaktewater opgelost sulfaat.



Figuur 12. Bruto maaiveldbalans voor zwavel in vier veenpolders. Het kader met de gebroken lijn geeft in de dwarsdoorsnede het gebied aan waar de maaiveldbalans betrekking op heeft.



Figuur 13. Kwel/wegzijgingskaart bepaald met het Nationaal Hydrologisch Instrumentarium (NHI).

3.5 Zwavelbronnen en dynamiek op stroomgebiedsschaal

3.5.1 Sulfaat aanvoer via kwelwater, een GIS-analyse

De belasting van het oppervlaktewater met sulfaat is onder andere afhankelijk van de interactie met de ondergrond (kwel of wegzijging) en de sulfaatconcentratie van het kwelwater. In wegzijgingsgebieden is geen sprake van belasting van het oppervlakte water uit de diepere ondergrond. Een deel van het neerslagoverschot wordt via drainage afgevoerd naar het oppervlaktewater en het overige deel verlaat het gebied via regionale grondwaterstroming. In kwelgebieden wordt het neerslagoverschot volledig afgevoerd naar het oppervlaktewater en daarnaast vindt er aanvoer van water via de ondergrond (kwel) plaats die geheel of gedeeltelijk via het oppervlaktewater wordt aangevoerd. Op basis van berekeningen met het Nationaal Hydrologisch Instrumentarium (NHI) is een kwel/wegzijgingskaart afgeleid (figuur 13).

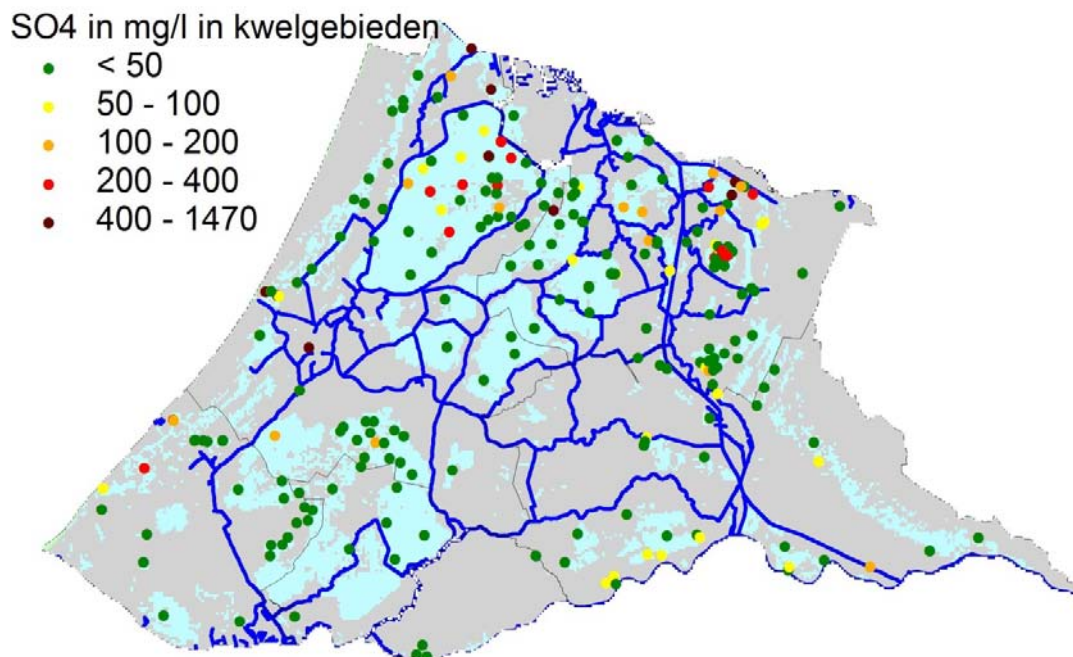
De duinen en de Utrechtse Heuvelrug zijn duidelijk herkenbaar als wegzijgingsgebieden, ook langs de droogmakerijen komen wegzijgingsgebieden voor. De Krimpenerwaard is grotendeels een wegzijgingsgebied als gevolg van de westelijk gelegen droogmakerijen en ook de waterwinning van Bergambacht. In Zuidoost Utrecht is de grote invloed van het Amsterdam-Rijnkanaal zichtbaar in de sterke wegzijging binnen het Kromme Rijngebied. De droogmakerijen zijn duidelijk herkenbaar als kwelgebieden. De Bethunepolder, de Horstermeer, de westrand van de Haarlemmermeer en de diepe Zuidplaspolder ten westen van de Krimpenerwaard zijn de gebieden met de grootste kwel.

Door Griffioen et al. (2002) is onderzoek gedaan naar de achtergrondbelasting vanuit de ondergrond onder andere voor sulfaat. Sulfaatbelasting van het oppervlaktewater uit de diepe ondergrond is alleen belangrijk in kwelgebieden (lichtblauwe gebieden in figuur 9), omdat er daar door kwel extra aanvoer van sulfaat plaatsvindt. Alleen als de concentratie van het kwelwater groter is dan van het inlaatwater zal de concentratie van het oppervlaktewater stijgen door deze extra aanvoer van sulfaat. Als de concentratie in het opkwellende grondwater echter lager is heeft kwel eerder een verdunnend effect. Op basis van de regimecurve van de Rijn, is de gemiddelde sulfaatconcentratie van het inlaatwater geschat op 50 mg l⁻¹ (zie hoofdstuk 3.5.2). In figuur 13 zijn de geselecteerde meetlocaties binnen de kwelgebieden (lichtblauw) weergegeven. Voor een groot deel van de locaties is het sulfaatgehalte kleiner dan 50 mg l⁻¹.

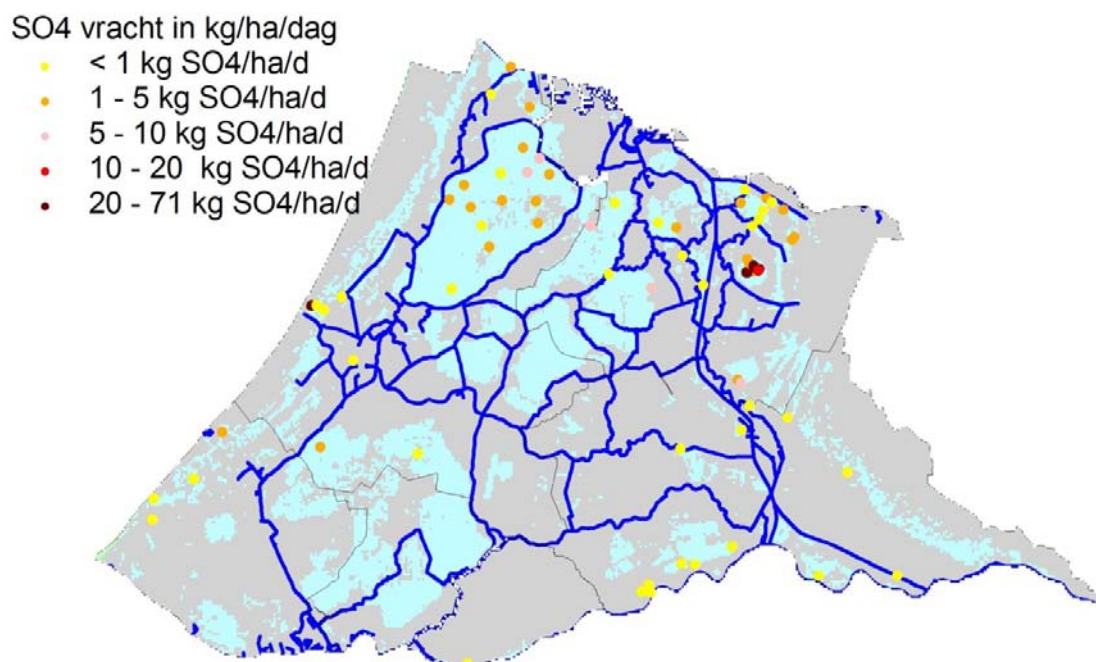
Om gebieden in kaart te brengen met de grootste risico's voor sulfaatbelasting uit kwel zijn meetlocaties met waarden kleiner dan 50 mg SO₄ l⁻¹ verwijderd. De totale sulfaatvracht voor de resterende meetlocaties is vervolgens bepaald door de combinatie van SO₄-concentratie en de kwelintensiteit. Om de vracht te bepalen is de volgende berekening gemaakt voor de geselecteerde meetlocaties:

$$\text{Vracht (kg ha}^{-1} \text{ d}^{-1}) = \text{kwel} \times \text{concentratie (mm d}^{-1} \times \text{mg l}^{-1} \times 10^{-2})$$

Uit figuur 15 blijkt dat er relatief weinig locaties resteren en dat de grootste sulfaatvrachten zijn gesitueerd in Horstermeer, Bethunepolder, Haarlemmermeer en nabij het Naardermeer. Deze locaties zijn deels ook bekend om hun brakke kwel.



Figuur 14. Kwelgebieden (lichtblauw) en SO₄-concentratie in dieper grondwater voorzover beschikbaar in het NHI. Concentraties lager dan 50 mg l⁻¹ zijn in groen aangegeven.

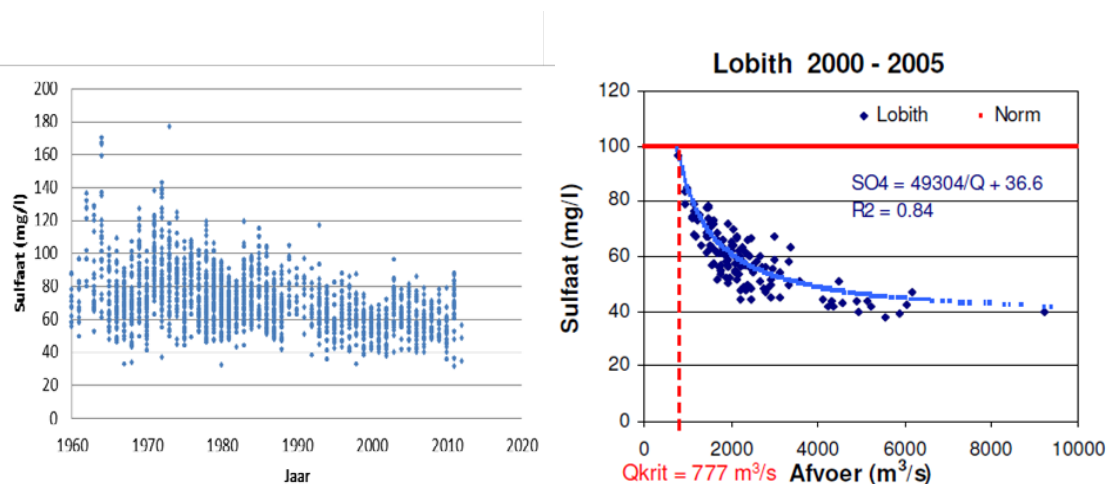


Figuur 15. Geschatte sulfaatvracht in kg ha⁻¹ dag⁻¹ voor meetpunten met een sulfaatconcentratie van het grondwater > 50 mg l⁻¹ gelegen in kwelgebieden.

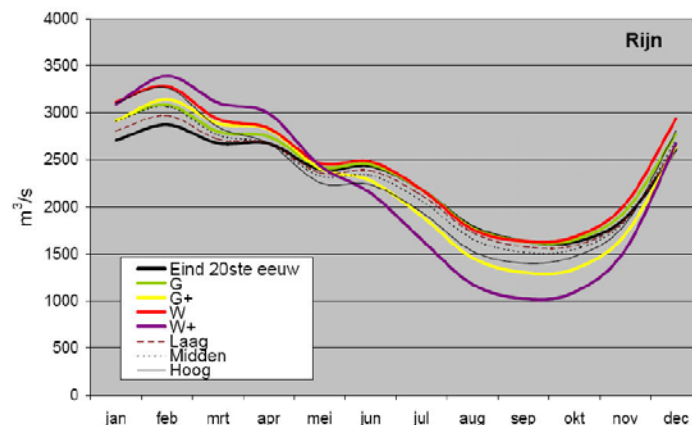
3.5.2 Aanvoer van sulfaat via oppervlaktewater van elders

Het neerslagtekort in de zomerperiode wordt aangevuld via toevoer van gebiedsvreemd water. Gemiddeld is hiervoor 100 mm (Huinink, 2001) water nodig oplopend tot 300 mm in een 1% droog jaar (1976). Per 100 mm aanvoer van water is dit 90 kg SO₄ ha⁻¹ j⁻¹

als gebruik wordt gemaakt van IJsselmeerwater en $50 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ als gebruik wordt gemaakt van Rijnwater bij normale afvoeren. Het sulfaatgehalte in de Rijn is in de loop der jaren gedaald en lijkt gestabiliseerd (Fig. 16). Bij lage afvoeren is het sulfaatgehalte hoger (Fig. 16 Van Vliet et al. (2008) hebben C-Q relaties voor chloride en sulfaat vastgesteld voor de Rijn bij Lobith voor de periode 2000-2005 (Fig. 16). Hieruit blijkt dat het SO_4 -gehalte stijgt tot boven de 100 mg l^{-1} bij een lage afvoer van $777 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. De kans op zo'n lage afvoer is echter klein, maar ook weer niet verwaarloosbaar (Fig. 16). Uit figuur 17 blijkt dat de afvoer van de Rijn gemiddeld over het jaar varieert tussen 1500 en $3000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, de bijbehorende sulfaatgehalten zijn 60 en 50 mg l^{-1} . Lage afvoeren komen voor in de zomer, maar vooral in het najaar. In het najaar van 2011 was er ook sprake van een extreem lage afvoer. De laagste afvoer van $840 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ is gemeten op 21 november (Rijkswaterstaat). Van Vliet et al (2008) schatten dat de tijd waarin de kritieke afvoer van $777 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, horende bij een SO_4 gehalte $> 100 \text{ mg l}^{-1}$ wordt onderschreden, in de huidige situatie (1950-2005) 0.3% bedraagt, bij benadering 1 dag per jaar. Ze schatten ook dat die kans bij de KNMI scenario's G+ en W+ (zie hoofdstuk 7) toeneemt tot 2.2 en 6.2% . Bij de scenario's G en W blijft die kans ongeveer even klein als in de periode 1950-2005.

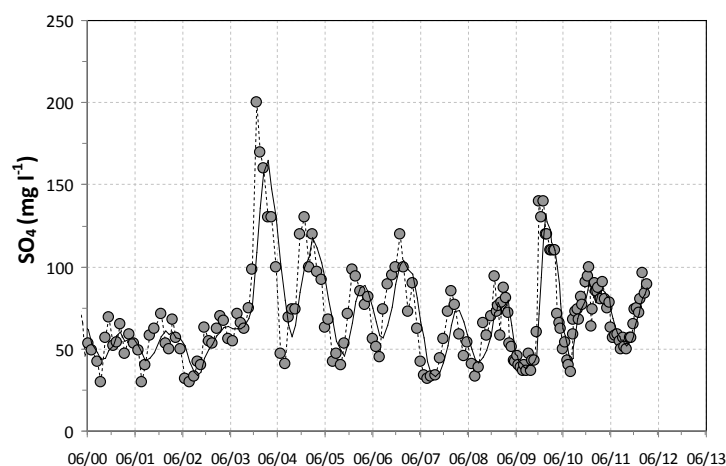


Figuur 16 Tijdserie sulfaatgehalte van het Rijnwater bij Lobith (links; bron: Waterdienst); en C-Q plot voor sulfaat en Rijnafvoer bij Lobith (Van Vliet et al., 2008; gebruikte norm 100 mg l^{-1} sulfaat, zie ook hoofdstuk 4).



Figuur 17. Veranderingen in afvoerregime Rijn (Lobith) eind 20^e eeuw versus 2050 voor KNMI'06 scenario's en WB21 scenario's (De Wit et al., 2007).

Nadat het Rijnwater zich in Nederland verdeelt over de verschillende armen, blijft de concentratie niet gelijk. Gegevens van Twisk (2010) laten zien dat het aanvoerwater uit de Lek in de zomer 50 mg l⁻¹ SO₄ bevat. In de winter is het 60 mg l⁻¹ SO₄. Deze gehalten zijn vergelijkbaar met die gemeten in Lobith. Het IJmeer bevat daarentegen zo'n 80 mg l⁻¹ SO₄ (geringe seizoensfluctuatie), de Hollandse IJssel bij Gouda fluctueert tussen 40 en 200 mg l⁻¹ SO₄, terwijl de gehalten van de Oude Rijn bij Bodegraven ook aanzienlijk fluctueren (Fig. 18).



Figuur 18. Seizoens- en jaarsvariatie in sulfaatgehalte van de Oude Rijn bij Bodegraven (gegevens HH Rijnland). Getrokken lijn is 3-maandelijks lopend gemiddelde. Gemiddelde 69, standaardafwijking 28 mg l⁻¹ SO₄.

3.5.3 Aanvoer via RWZIs

Rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZIs) zijn in een gebied een lokale bron van sulfaat. Effluent van RWZIs bevatten in 2001 sulfaat in een range van 10-110 mg l⁻¹ SO₄ (Dekker et al., 2011). In het studiegebied hebben de meeste RWZIs een trap om fosfaat te verwijderen. Door toevoeging van een ijzerzout wordt fosfaat neergeslagen. Oorspronkelijk werd hier ijzerchloride voor gebruikt, maar er is overgestapt naar producten die ook sulfaat bevatten. In het beheersgebied van Amstel, Gooi en Vecht is het gebruikte ijzerzout, PIX-110, een ijzerchloridesulfaat met 23.1% sulfaat. Het oppervlak van het beheersgebied is 710 km² en in 2011 is 646107 kg SO₄ gebruikt. Dit komt overeen met 9 kg SO₄ ha⁻¹. Ten opzichte van de andere bronnen is dit een kleine post. Lokaal is de bijdrage van een RWZI echter wel een post om aandacht aan te besteden. Een RWZI loost op de boezem en dit water kan vervolgens worden ingelaten. De range van Dekker et al. (2011) is groot, maar ook met een modale concentratie van 45 mg l⁻¹ kan effluent een aanzienlijke sulfaatvracht betekenen, zoals we in het volgende hoofdstuk laten zien.

3.5.4 stroomgebiedsbalans

Omdat het onderzoeksgebied voor deze studie zich over het beheersgebied van een aantal waterschappen uitstrekt, maar deze niet volledig dekt, is er gezocht naar een andere opzet. Het meest toegankelijk en consistent lijkt daarvoor uit te gaan van een bestaande waterbalans voor een groter gebied. Voor het beheersgebied van Rijnland is een sluitende waterbalans van de boezem beschikbaar (Rijnland, 2003). Aan de hand van de beschikbare gegevens en een gewogen jaargemiddelde boezemconcentratie is de

waterbalans omgerekend naar een zwavelbalans (Tabel 7). Voor RWZI-effluent is gewerkt met een mediaan sulfaatgehalte van $15 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4\text{-S}$, gerapporteerd in Dekker et al. (2011). De belangrijkste invoerpost is voor het beheersgebied van het hoogheemraadschap een interne bron: “uit polders” is verantwoordelijk voor 70% van de sulfaatvracht naar de boezem. Verdisconteren we deze vracht naar het oppervlakte polderland dat Rijnland beheert (ruwe schatting: 97200 ha), dan betekent dit een uitvoerpost van $130 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$, een getal dat in dezelfde ordegrootte ligt als onze eigen schattingen (131-292; Tabel 6). Na de polders volgen de posten rwzi-effluent en inlaat van Oude Rijnwater bij Bodegraven. Dit zogenaamde Rijnwater is echter al de lange weg gegaan uit de Lek bij Wijk bij Duurstede via de Kromme Rijn en de grachten van Utrecht. Het fungeert dan ook als boezem en afvoer voor de bovenstrooms liggende polders. De fluctuatie in sulfaatconcentratie is dan ook vergelijkbaar met die van een boezemwetering (vgl Fig. 10 en Fig. 18). De belangrijkste afvoerpost is het uitgeslagen water, dat in deze schatting proportioneel verdeeld wordt over Spaarndam, Halfweg en Katwijk. Meer dan de helft wordt afgevoerd naar het Noordzeekanaal, een derde verdwijnt direct naar de Noordzee bij Katwijk.

Tabel 7. Water en zwavelbalans voor het beheersgebied van het Hoogheemraadschap Rijnland.

	water miljoen m^3	sulfaat ($\text{mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$)	vracht ton (10^3 kg)	procent
in				
neerslag	41.8	1.6	66.88	0.4
uit polders	431.4	30	12942	70.4
inlaat Gouda	29	40	1160	6.3
inlaat Bodegraven	79.7	23	1833.1	10.0
rwzi-effluent	137.3	15	2059.5	11.2
inlaat sluizen	12.7	23	292.1	1.6
berging = sluitpost	0.9	23	20.7	0.1
som	732.8		18374.28	100
uit				
verdamping	26	0	0	0
naar polders	15.2	26	395.2	2.2
Spaarndam	105.1	26	2732.6	14.9
Halfweg	310.4	26	8070.4	43.9
Gouda	40.7	26	1058.2	5.8
Katwijk	209.9	26	5457.4	29.7
Leidschendam	0.2	26	5.2	0
KvL sluis	8.8	26	228.8	1.2
wegzijging uit boezem	16.4	26	426.4	2.3
berging	0	26	0	0
Som	732.7		18374.2	100

We kunnen dus concluderen dat het beheersgebied zelf de belangrijkste bronnen van sulfaat herbergt, en dat is met name het uitgeslagen polderwater en daarna het RWZI effluent. Het totale van elders ingelaten water is verantwoordelijk voor ongeveer 19% van de sulfaatvracht op Rijnlands boezem, RWZIs voor 11% en de polders dragen 70% bij. Het sulfaat in het polderwater is niet alleen afkomstig van oxidatie van het veen. Met name de Haarlemmermeer (Fig. 15) zal ook een belangrijke bijdrage leveren door kwel uit de diepere ondergrond.

3.6 Ruimtelijke patronen: zwavel in ondergrond en oppervlaktewater

3.6.1 Werkwijze

Gemeten sulfaat en chloride concentraties in oppervlaktewater voor het studiegebied zijn beschikbaar gesteld door Waternet/AGV, Rijnland, Schieland/Krimpenerwaard. Hoewel Noord-Holland ten noorden van het Noordzeekanaal officieel niet tot het studiegebied hoort, was er zo'n uitgebreide dataset beschikbaar dat besloten is (op 18 april tijdens de workshop) deze gegevens toch mee te nemen in de analyse.

Gemiddelden per locatie zijn uitgerekend voor groeiseizoen (april t/m oktober) en niet-groeiseizoen (rest van het jaar) ongeacht de lengte van de beschikbare tijdreeks. Dit betekent dus dat voor sommige punten het gepresenteerde getal een langjarig gemiddelde is, maar andere punten gebaseerd zijn op slechts enkele sporadische gegevens.

Er is geen koppeling tussen sulfaatconcentraties in het oppervlaktewater en het bodemprofiel gemaakt omdat de bodemkaart te grof bleek te zijn om verklarende waarde te hebben. De locaties met kattenklei bleken zeer fijnmazig over het gebied verdeeld te zijn (zie Van Wallenburg, 1972) en niet goed weergegeven te worden in de digitale bodemkaart. De beschikbare meetgegevens van pyrietgehaltes (bijv. bij BWARE) waren te fragmentarisch verdeeld over het gebied om een goede ruimtelijke analyse mogelijk te maken. Hierdoor is ervoor gekozen om te kijken naar het algemene ruimtelijke patroon van sulfaat in het oppervlaktewater in het studiegebied en daarbij verder in te gaan op de mogelijke correlatie tussen sulfaatconcentratie vs. chloride en hoogte van het maaiveld.

3.6.2 Resultaten en discussie

De overzichtskaarten met sulfaat en chloride concentraties in het studiegebied laten een aantal ruimtelijke patronen zien (Fig. 19 en 20):

- Noord-Holland boven het Noordzeekanaal heeft relatief hoge sulfaatgehaltes. Dit komt waarschijnlijk door de vroegere zee-invloed in dit gebied. Hoewel de chloride gehalten in een deel van het gebied ook relatief hoog zijn, is dit patroon niet zo duidelijk terug te vinden in de chloride gehalten als bij sulfaat. Opvallend zijn de lagere sulfaat en chloride concentraties langs de duinen, wat vermoedelijk te maken heeft met de kwel van sulfaat en chloride arm duinwater. Overigens worden lagere sulfaat en chloride concentraties ook gevonden langs de duinen in Zuid-Holland.
- Rondom het Noordzeekanaal zijn duidelijk hogere sulfaat- en chlorideconcentraties te vinden. Een logische verklaring hiervoor is de invloed van (sulfaatrijk) zeewater in dit gebied via het Noordzeekanaal.

- In het zuidelijke/centrale deel van het studiegebied vallen een aantal gebieden op waar de sulfaatconcentraties relatief laag zijn. Dit zijn de Krimpenerwaard, de polders rondom Boskoop, Langeraarse plassen en de Nieuwkoopse plassen. Sulfaatconcentraties zijn juist hoog in de dieper gelegen, omringende polders zoals de Haarlemmermeer, Mijdrecht, Legmeer, polder Nieuwkoop, en de polders rondom Zoetermeer. Opvallend is dat de sulfaatconcentraties in het (iets hoger gelegen) gebied rond de Oude Rijn weer wat lager zijn. In de Gooi- en Vechtstreek zijn de sulfaatconcentraties laag, waarschijnlijk door kwel vanuit de Gooise stuwwal. Wel zijn er in dit gebied een aantal opvallende plekken met lokaal hoge sulfaatconcentraties, waaronder de Horstermeerpolder en rondom het Naardermeer (Nieuwe Keverdijkse polder). Op deze locaties zijn de chloride concentraties ook verhoogd, wat duidt op lokale zoute kwel. Concluderend valt te zeggen dat er in het zuidelijke/centrale deel van het studiegebied een duidelijke relatie lijkt te bestaan tussen hoogte en sulfaatconcentratie die in andere delen van het studiegebied (Noord-Holland boven het Noordzeekanaal en direct rondom Amsterdam) veel minder duidelijk is. Deze relatie tussen hoogte en sulfaatconcentratie in het zuidelijke/centrale deel van het studiegebied is uitgezet in Figuur 21.

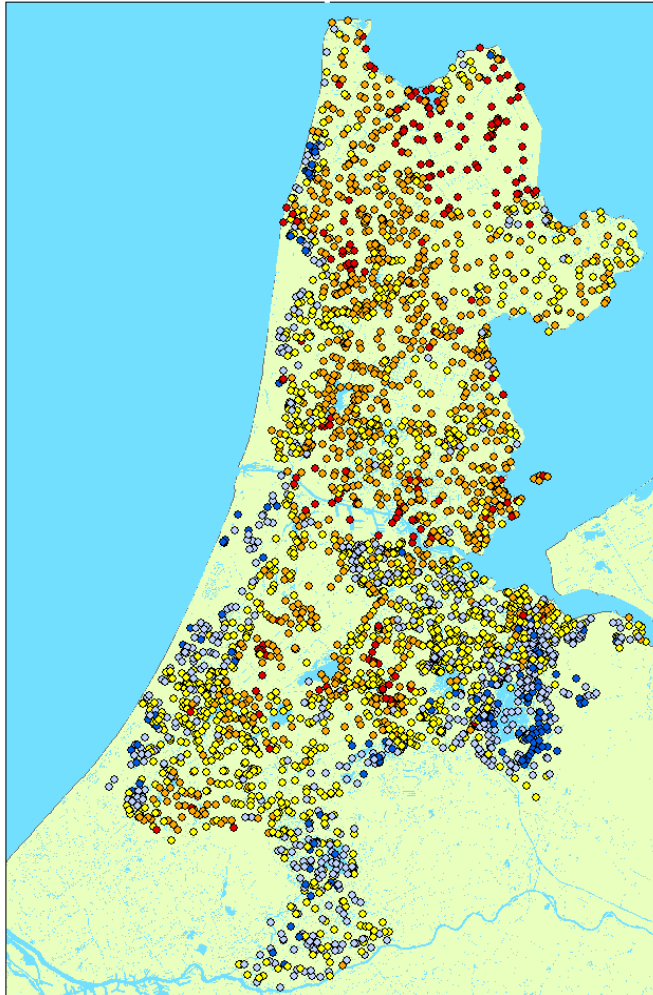
Er zijn ook duidelijke seizoensverschillen in sulfaatconcentraties te ontdekken in de overzichtskaarten. Grofweg zijn 's zomers de sulfaatconcentraties lager dan in de winter, maar blijven wel dezelfde ruimtelijke patronen als boven beschreven zichtbaar. De lagere zomerconcentraties zijn consistent met de veronderstelling dat door de geringere neerslagoverschot het tijdens veenmineralisatie en pyrietoxidatie gevormde sulfaat niet of minder afspoelt in de zomer. Dit reservoir van sulfaat spoelt juist af in de neerslagrijke winterperiode (wanneer de veenmineralisatie laag is) en wordt in de warmere zomer in de onderwaterbodem gereduceerd (zie 3.3.9). Wel suggereert het constante ruimtelijke patroon dat blijkbaar de zomerse inlaat van gebiedsvreemd water in het studiegebied niet een zodanig significante factor is dat de ruimtelijke verdeling van sulfaat totaal veranderd.

Wanneer de sulfaat concentraties uitgezet wordt tegen de chloride concentratie in een xy-plot (Fig. 22), valt op dat de data in grofweg drie groepen gedeeld kan worden. Er is een groep waarbij hoge sulfaat concentraties corresponderen met hoge chloride concentraties, maar er is ook een groep waarbij hoge sulfaat concentraties voorkomen bij lage chloride concentraties. Een grote groep punten valt in het tussenliggende gebied, waarbij intermediaire sulfaat concentraties gevonden bij eveneens intermediaire chloride concentraties. De geografische locatie van de eerste 2 groepen is nader bekeken door meetpunten te selecteren met een sulfaatconcentratie $> 500 \text{ mg l}^{-1}$ en/of een chloride concentratie $> 1000 \text{ mg l}^{-1}$ (Fig.23). Het valt hierbij op dat veel punten met zowel hoge sulfaat als chloride concentraties in Noord-Holland boven het Noordzeekanaal en in polder Mijdrecht gelegen zijn, wat logisch is gezien de invloed van brakke kwel met hoge sulfaat concentraties in deze gebieden. Locaties met alleen hoge sulfaat concentraties worden ook in Noord-Holland boven het Noordzeekanaal, rondom het Noordzeekanaal plus enkele andere verspreide locaties in Utrecht/Zuid-Holland gevonden. Hierbij lijkt het ook aannemelijk dat brak kwelwater een rol speelt, dat echter wel minder chloride moet bevatten dan bij de eerste groep. Een laatste opmerking is dat de relatie tussen sulfaat en chloride concentraties wat duidelijker aanwezig lijkt te zijn in de xy-plot van het groeiseizoen (Fig. 22).

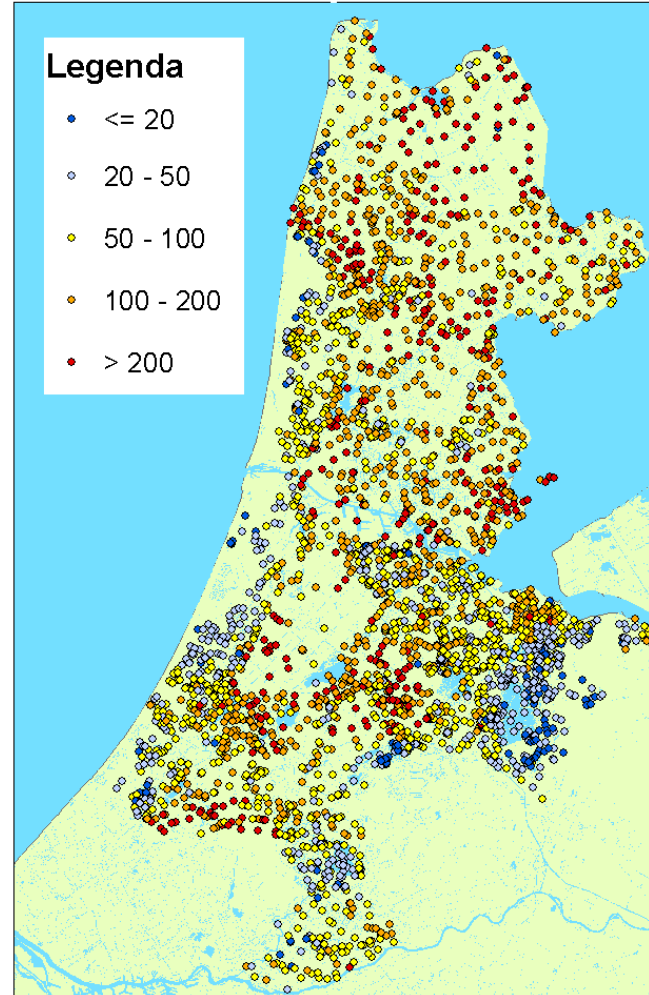
Wanneer meer lokaal gekeken wordt naar deze data vallen een aantal bijkomende patronen op. Dit zullen we illustreren aan de hand van 2 close-ups: polder Nieuwkoop en de Krimpenerwaard.

- In polder Nieuwkoop en omgeving is te zien dat hoge sulfaatconcentraties kunnen worden gevonden in de diepe polder Mijdsrecht met een laag waterpeil (Fig. 24). Eveneens worden hoge sulfaatconcentraties gevonden in en rondom de resterende veenstroken/gebieden met lage waterpeilen in dit studiegebied. De aanname is dat dit sulfaat vrijkomt bij de mineralisatie van veen als gevolg van de lage waterpeilen, en niet door de inlaat van sulfaatrijk water uit de omringende polder Mijdsrecht: namelijk dit patroon handhaaft zich in de winterperiode wanneer als weinig water wordt ingelaten. Lage sulfaatconcentraties worden gevonden in het natuurgebied de Nieuwkoopse plassen met zijn hoge waterpeil (en logischerwijs geringere veenmineralisatie).
- In de Krimpenerwaard en omgeving valt op dat het agrarische deel Krimpenerwaard (met lager waterpeil) een bron van sulfaat is (Fig. 25). Lagere sulfaatconcentraties worden gevonden in het natuurgebied Nooitgedacht in de Berkenwoudse driehoek, wellicht door het hogere waterpeil of een iets ander bodemprofiel). Toch is het opvallend dat er ook lagere sulfaatconcentraties worden aangetroffen in de Reeuwijkse plassen, welke ook een hoog waterpeil hebben. Hoge sulfaatconcentraties worden aangetroffen in de diep gelegen Zuidplaspolder. Deze observaties passen in het eerder beschreven grotere ruimtelijke patroon.

Sulfaat (mg/L) groeiseizoen

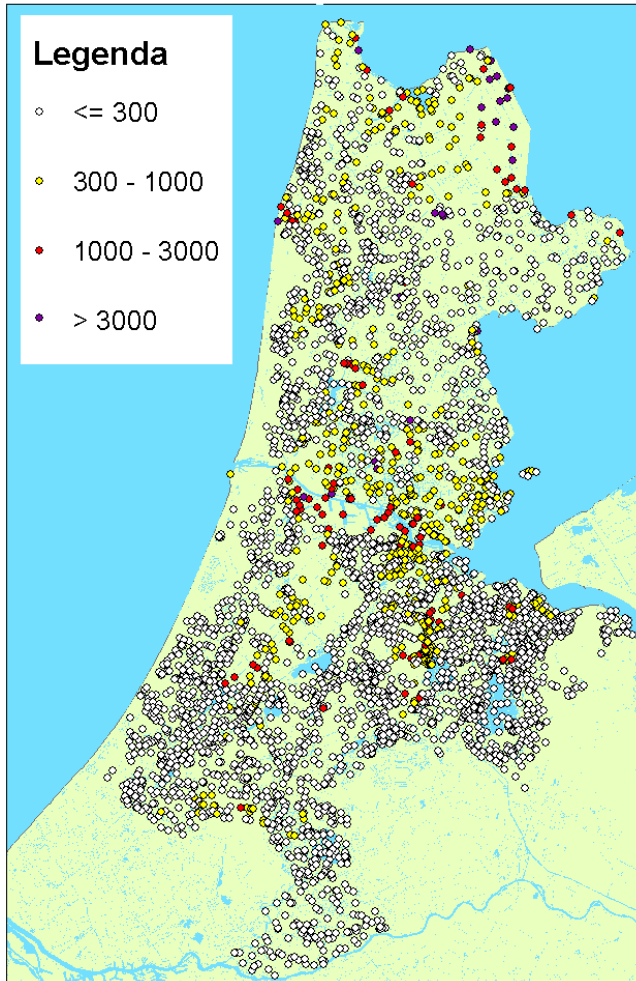


Sulfaat (mg/L) niet-groeiseizoen

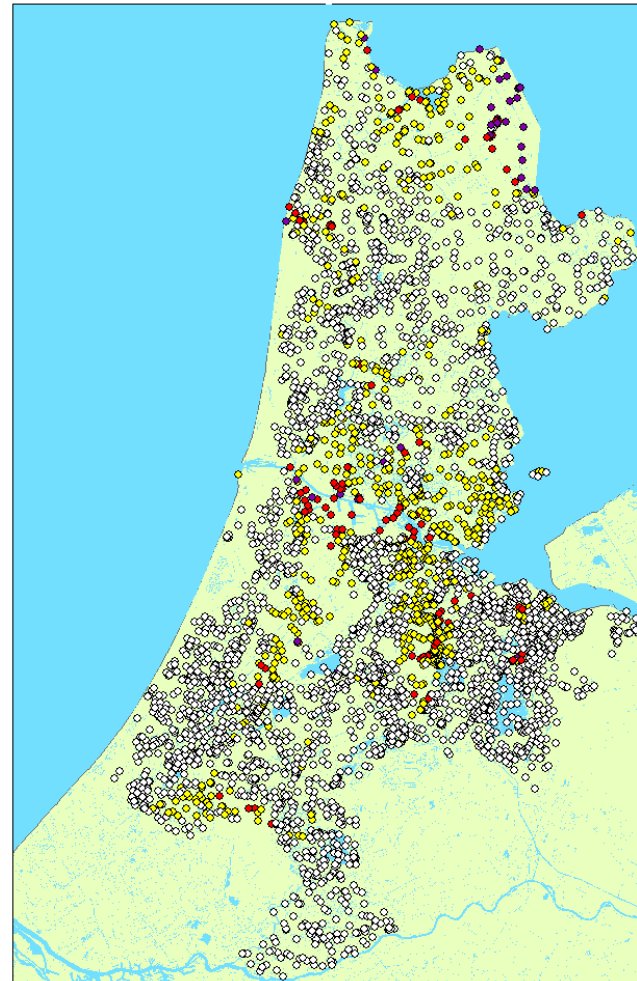


Figuur 19. Gemiddelde sulfaatconcentratie in groeiseizoen en niet-groeiseizoen in mg l^{-1} .

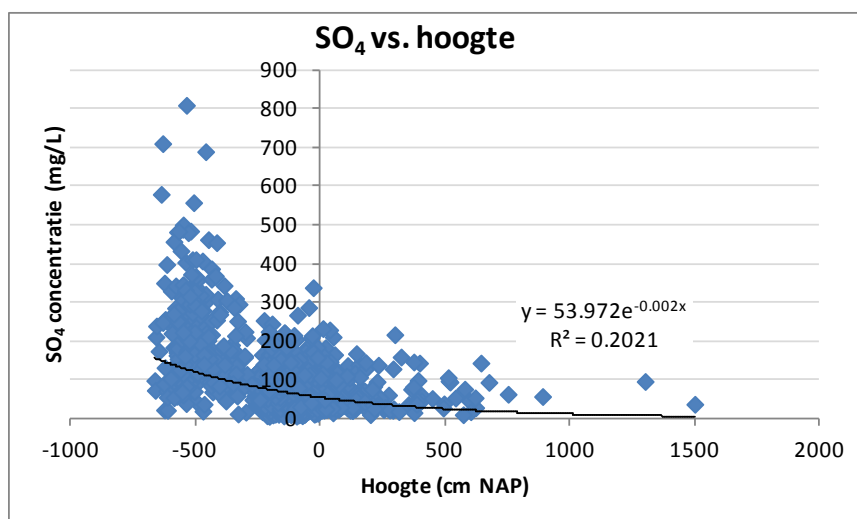
Chloride (mg/L) niet-groeiseizoen



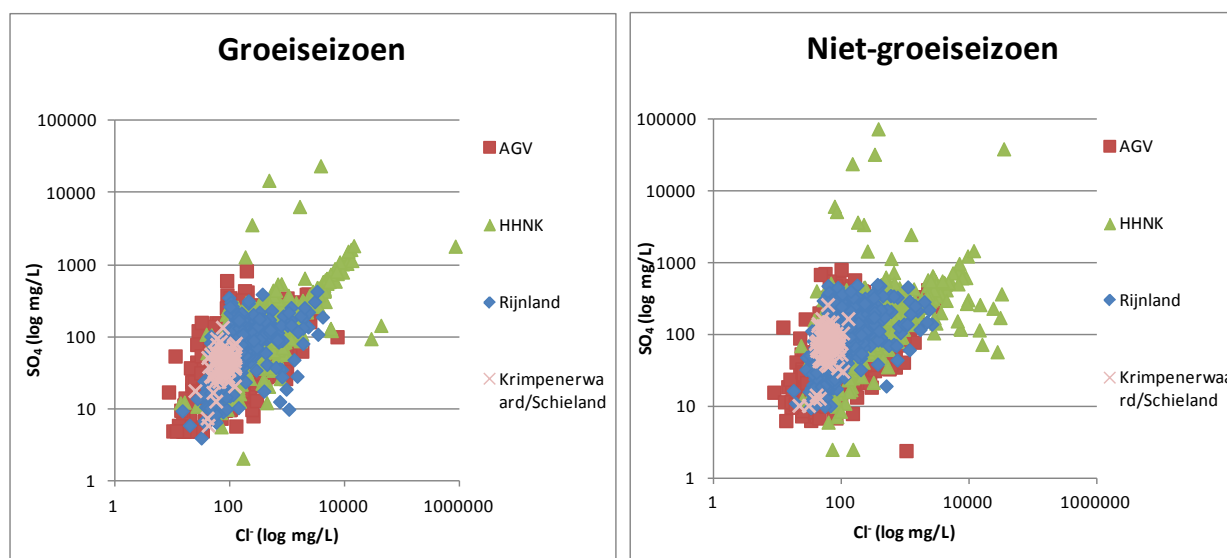
Chloride (mg/L) groeiseizoen



Figuur 20. Gemiddelde chloride concentratie in groeiseizoen en niet-groeiseizoen in mg l^{-1} .

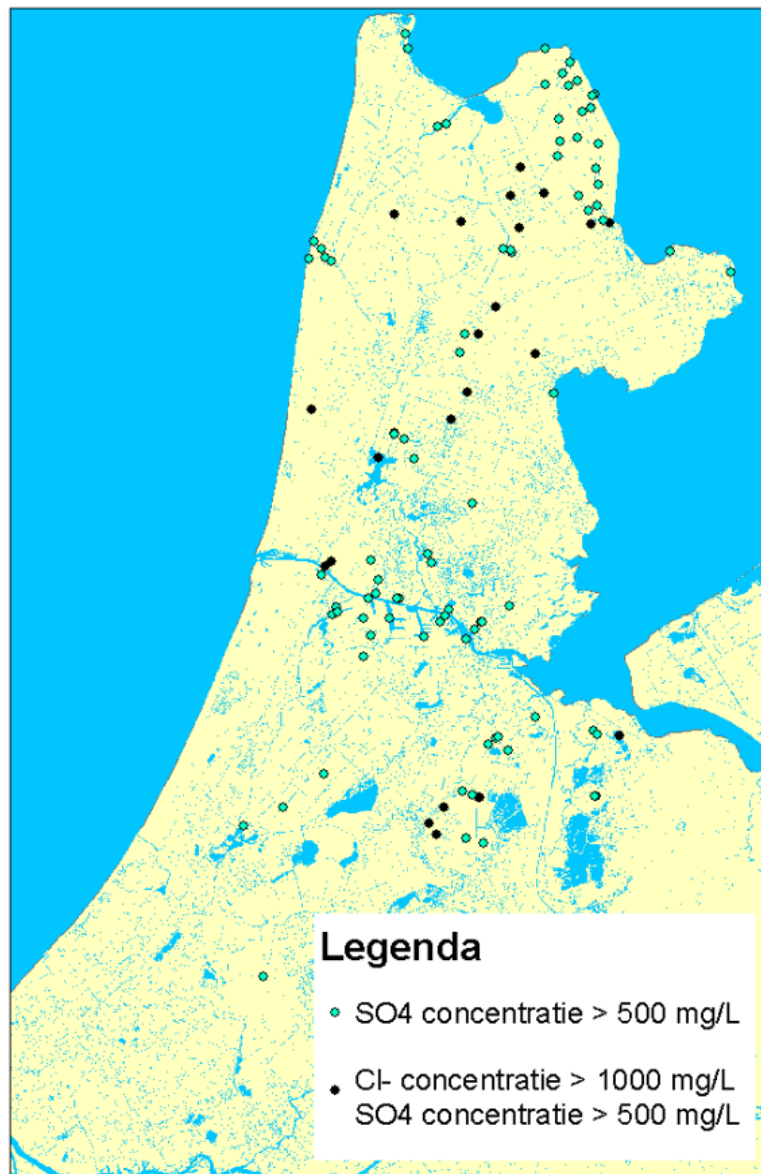


Figuur 21. Relatie tussen sulfaat concentratie buiten het groeiseizoen vs. maaiveldhoogte in het zuidelijk/centrale deel van het studiegebied (≈ Rijnland, Krimpenerwaard + zuidelijke helft AGV).

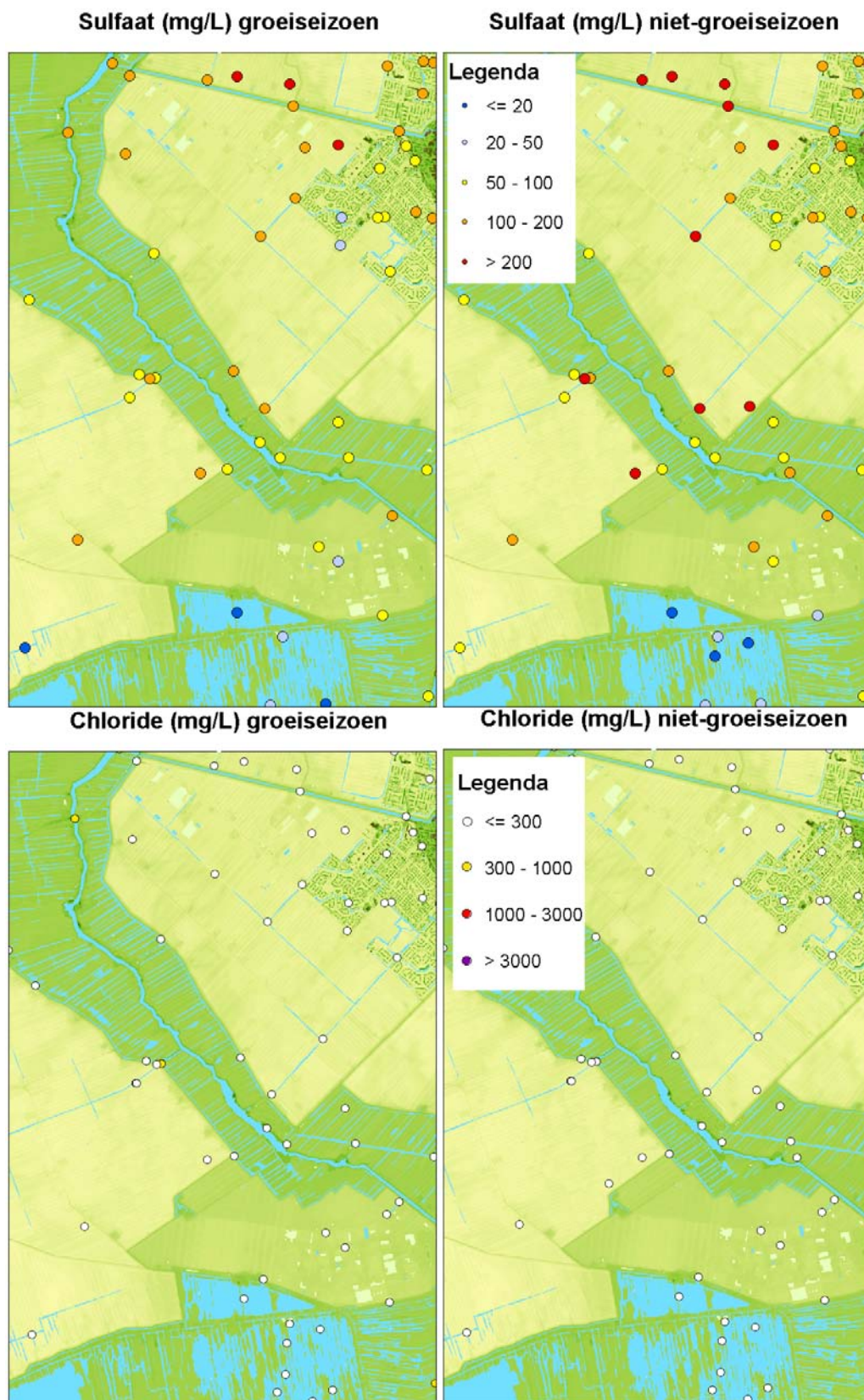


Figuur 22. Relatie tussen sulfaat en chloride concentraties voor het groeiseizoen en niet-groeiseizoen weergegeven voor de waterkwaliteitsmeetpunten van de waterschappen Amstel, Gooi en Vecht (AGV), Hoogheemraadschap Noorderkwartier (HHNK), Hoogheemraadschap van Rijnland en Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard.

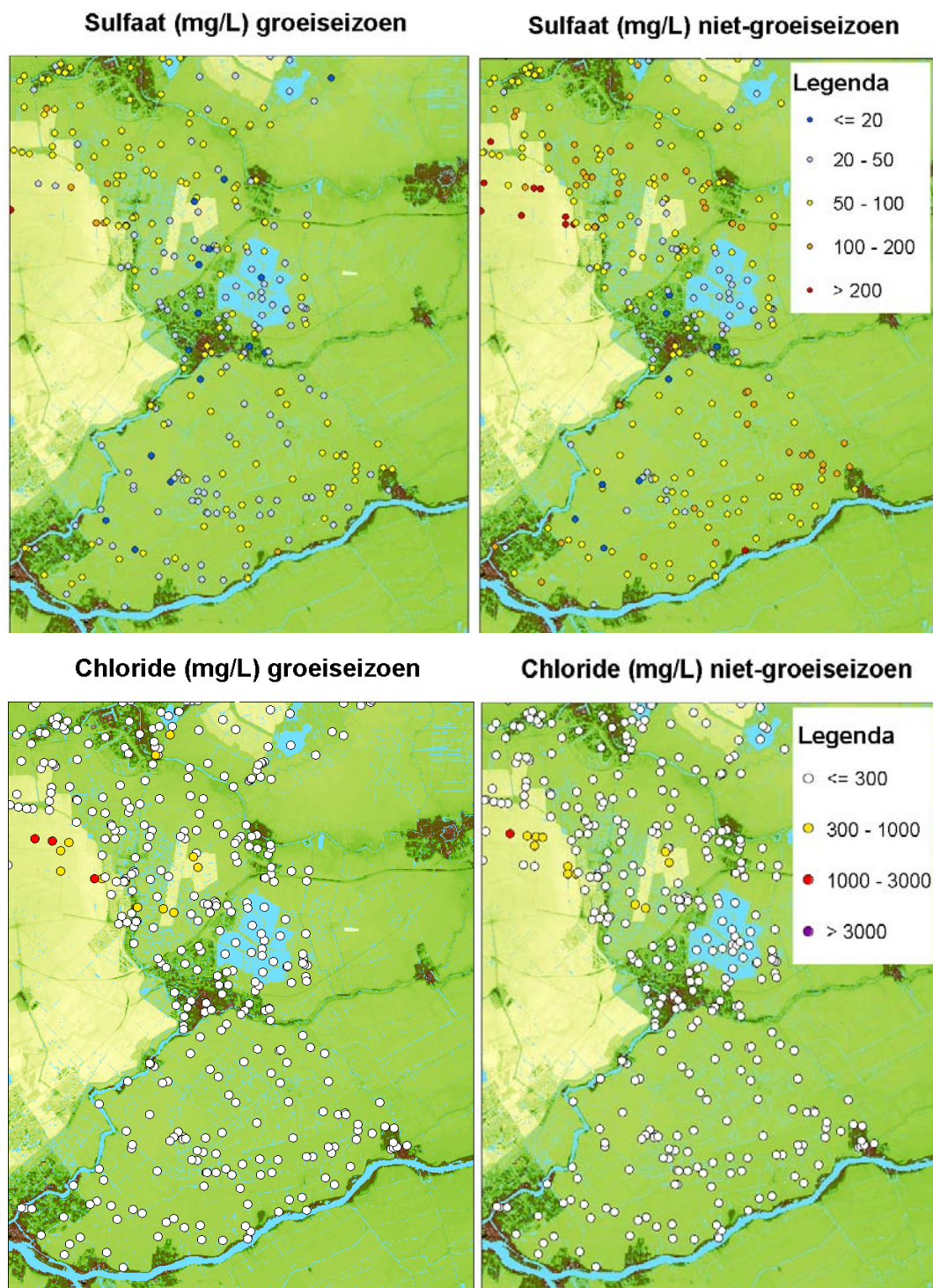
Meetpunten met extreme waarden



Figuur 23. Meetpunten met een gemiddelde sulfaatconcentratie > 500 mg l⁻¹ vs. meetpunten met zowel een chloride concentratie > 1000 mg l⁻¹ als een sulfaatconcentratie > 500 mg l⁻¹ in het niet-groeiseizoen.



Figuur 24. Gemiddelde sulfaat en chloride concentratie in groeiseizoenen en niet-groeiseizoenen in mg l^{-1} in polder Nieuwkoop en omgeving.



Figuur 25. Gemiddelde sulfaat en chloride concentratie in groeiseizoen en niet-groeiseizoen in mg l^{-1} in de Krimpenerwaard en omgeving.

4. Drempelwaarden van sulfaat: toxiciteit, interne eutrofiering, veenafbraak

4.1 Inleiding

Het vaststellen van drempelwaarden voor sulfaat is een lastig proces waarbij duidelijk in acht moet worden genomen op basis waarVAN en waarVOOR deze drempelwaarden worden opgesteld. In dit rapport is het uiteindelijke doel van de drempelwaarden het beschermen van een aquatisch ecosysteem dat past in het cultuurlandschap van de laagveengebieden, met de daarbij behorende kenmerkende soorten. Bij een te hoge sulfaatconcentratie kan de situatie ontstaan waarbij dit ecosysteem onder druk komt te staan, de redenen daarvoor zijn echter niet altijd makkelijk te herleiden. In principe hebben we te maken met een scala aan veranderingen die allemaal in gang kunnen worden gezet door een toename van de sulfaatbelasting van het oppervlaktewater. De interactie tussen de waterlaag en de bodem is in deze procesketen essentieel. Een verhoogde sulfaatbelasting kan leiden tot eutrofiëring, ijzergebrek, sulfidetoxiciteit en ammoniumtoxiciteit. Voor vegetaties van waterplanten en soorten die betrokken zijn bij de verlanding leidt dit tot multi-stress verschijnselen (Smolders et al. 2003) die weer leiden tot het verdwijnen van de meest karakteristieke en bijzondere soorten. Doordat echter de effecten vaak een gevolg zijn van de combinatie aan factoren, zijn er echter ook lokaties te vinden in het veld waar de sulfaatconcentratie wel hoog is, maar waar toch kenmerkende soorten te vinden zijn doordat andere stressfactoren bijvoorbeeld afwezig zijn. Zo gaat een toename in sulfaat vaak gepaard met een toenemende eutrofiering, maar deze relatie is niet 1 op 1.

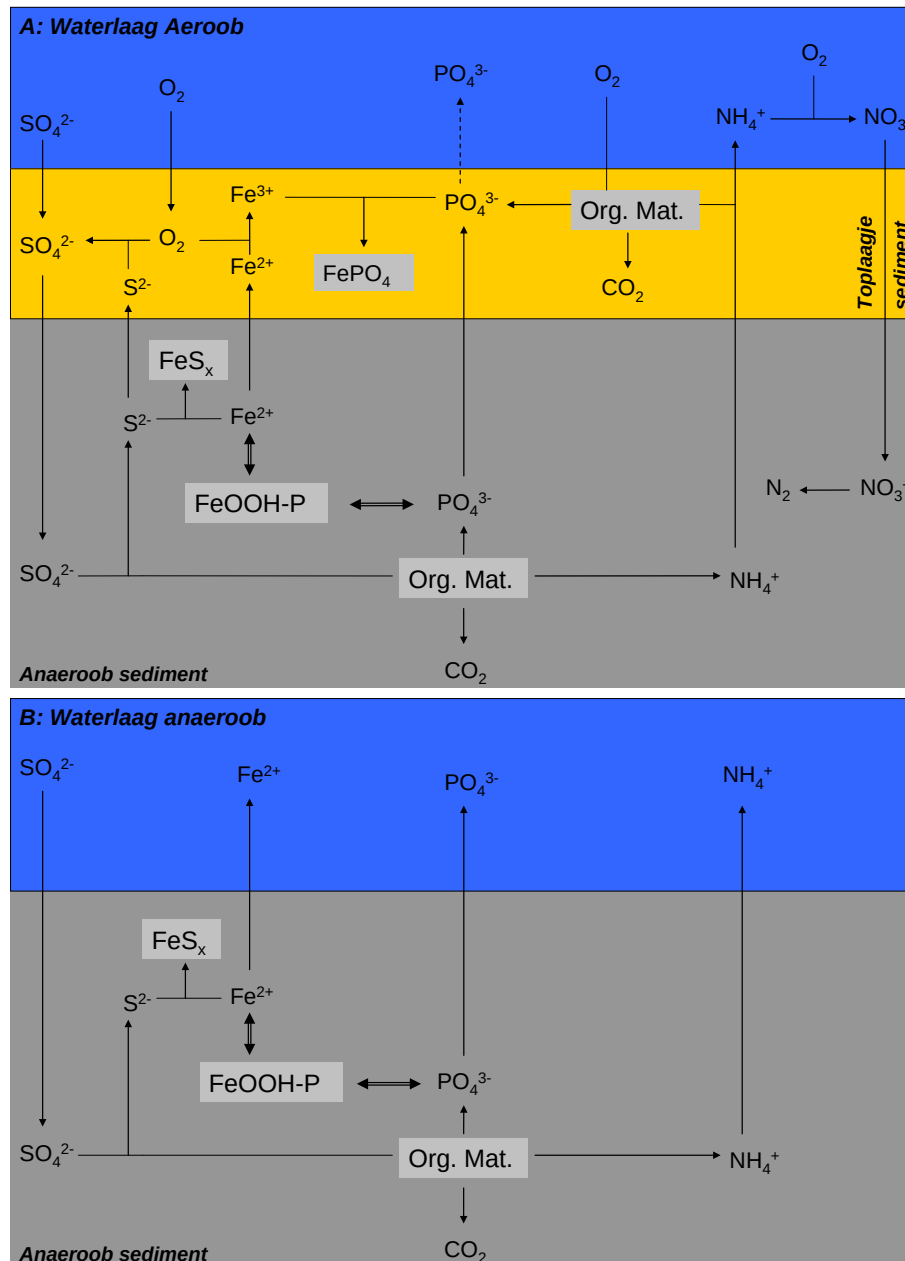
Om tot een juiste afleiding van drempelwaarden te komen, is een grote en complexe dataset nodig die directe en indirecte effecten, in combinatie met andere stressfactoren, beschrijft voor een groot aantal sleutelsoorten in het aquatische ecosysteem. Voor sulfaat is deze dataset niet aanwezig. Om toch een indicatie te geven is hier gekozen om de achtergronden van mogelijke schadelijke effecten te begrijpen (4.2) en vervolgens op basis van veldstudies de verspreiding van soorten in relatie tot sulfaatconcentraties te beschrijven (4.3). Op basis van deze tweeledige analyse wordt in sectie 4.4 een tabel met drempelwaarden vastgesteld. Deze is vervolgens nog getoetst aan een onafhankelijke dataset die beschikbaar gesteld is door Waternet.

4.2 Biogeochemische processen

4.2.1 Effecten van sulfaat op onderwaterbodem en waterkwaliteit

Sulfaat fungeert in natte anaërobe bodems als alternatieve electronenacceptor voor zuurstof waardoor het de afbraak van organisch materiaal versnelt (Figuur 26). Bij deze afbraak komen nutriënten vrij in de vorm van fosfaat, ammonium en sulfide. Het bij de sulfaatreductie gevormde sulfide reageert verder met in de bodem aanwezige ijzercomplexen waarbij ijzersulfiden (FeS_x) worden gevormd. Op deze wijze kan uiteindelijk een groot deel van het in de bodem aanwezige ijzer worden vastgelegd in de vorm van zeer slecht oplosbare ijzersulfiden (Lamers et al. 1998; Smolders et al., 2006). IJzer speelt een belangrijke rol bij de immobilisatie van fosfaat in de bodem. Zo wordt fosfaat in de bodem vastgelegd in de vorm van $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ en FePO_4 . Verder wordt een

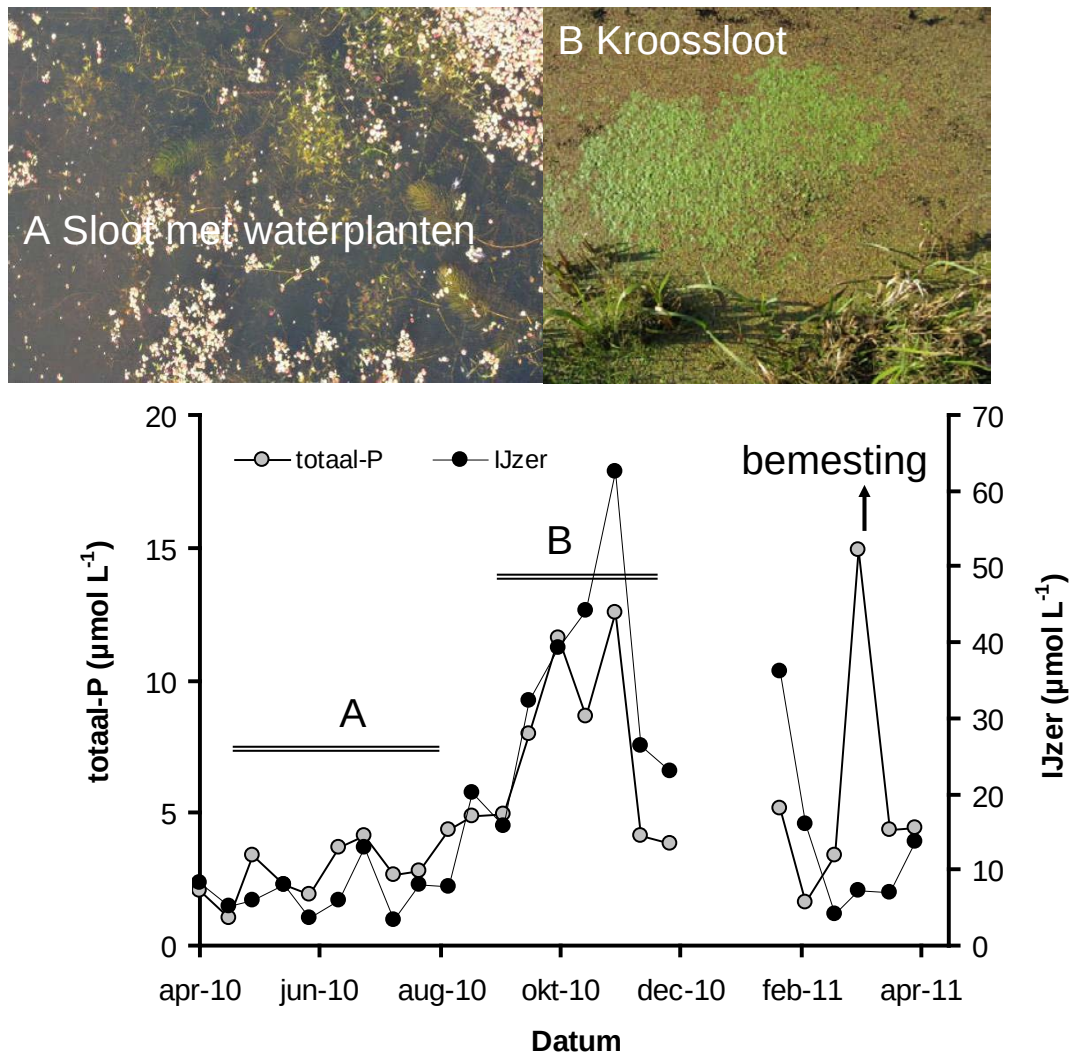
belangrijk deel van het fosfaat geadsorbeerd aan tweewaardige of driewaardige ijzer(hydr)oxiden. Naarmate een groter deel van het ijzer in de bodem gebonden is aan sulfide zal er minder fosfaat gebonden kunnen worden in de bodem waardoor de fosfaatconcentratie in het poriewater van de onderwaterbodem stijgt (Smolders et al. 1993; Smolders et al., 2006). Tegelijkertijd zal als gevolg van de vorming van slecht oplosbaar ijzersulfide de ijzerconcentratie van het poriewater dalen.



Figuur 26. Interacties tussen de zwavel ijzer en fosfor kringloop in wateren met een zuurstofhoudende waterlaag en wateren met een zuurstofarme waterlaag.

Hoge ijzerconcentraties in het poriewater gaan, zolang de waterlaag voldoende zuurstof bevat, de nalevering van fosfaat naar de waterlaag tegen. Relatief goed oplosbaar gereduceerd ijzer (Fe^{2+}) wordt in het geoxideerde toplaagje van het sediment geoxideerd tot slecht oplosbaar Fe^{3+} . Dit Fe^{3+} kan samen met fosfaat neerslaan als ijzer fosfaat of als

slecht oplosbaar ijzer(III)(hydr)oxide in de bodem neerslaan. Zolang er dus voldoende gereduceerd ijzer in het poriewater in oplossing is en de waterlaag voldoende zuurstof bevat, zal de nalevering van fosfaat naar de waterlaag beperkt zijn. Wanneer door een toename van de sulfaatreductie de ijzergehalten in het poriewater dalen en de fosfaatconcentraties stijgen, kan er op een gegeven moment onvoldoende ijzer in het toplaagje voorhanden zijn om het fosfaat te binden. Hierdoor zal de nalevering van fosfaat naar de waterlaag toenemen (Smolders et al., 2001; Geurts et al., 2010).



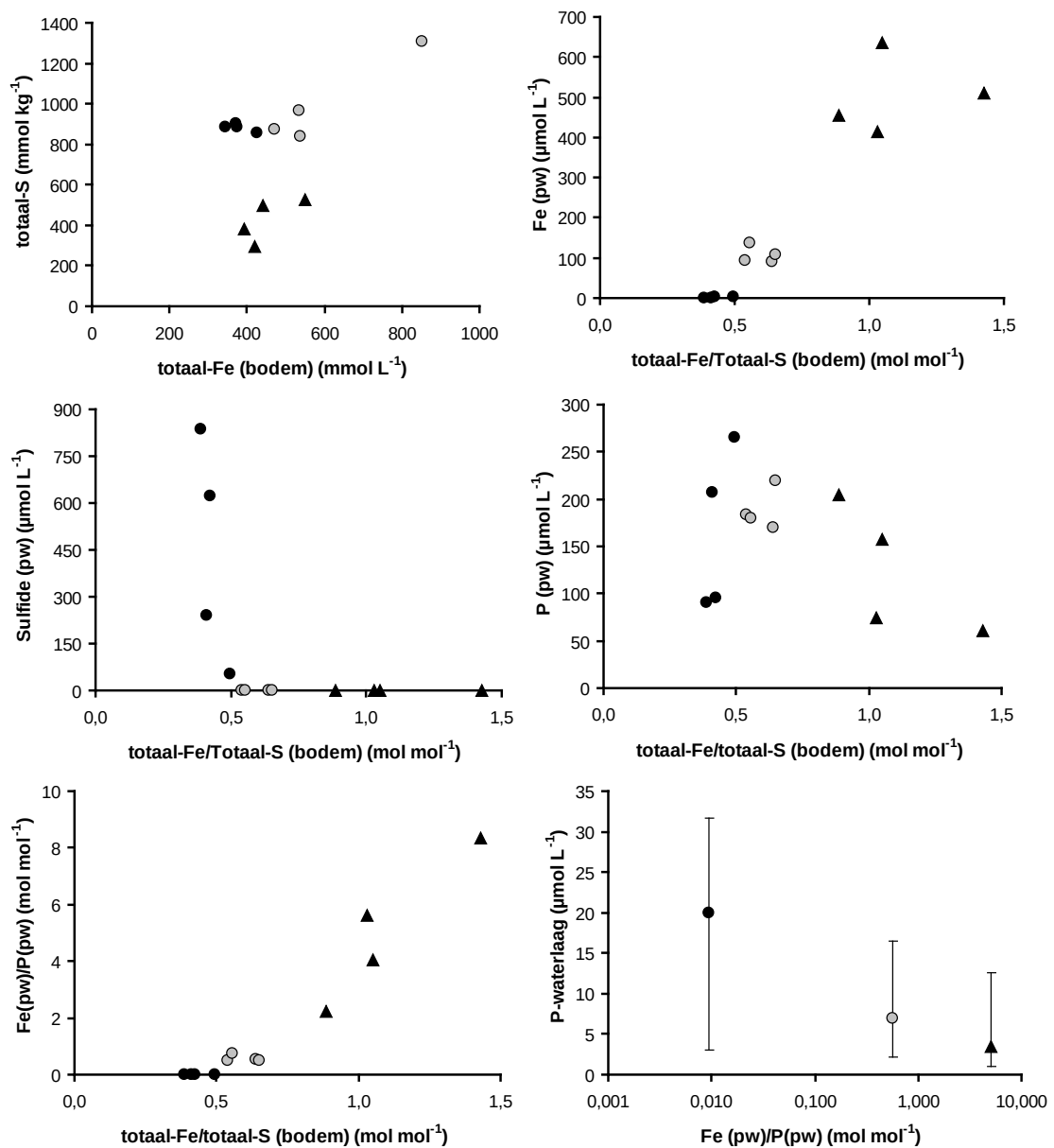
Figuur 27. Verloop van de fosfor en ijzerconcentratie in de waterlaag van een eutrofe boerensloop uit de Lopikerwaard. In de voorzomer domineerden smalle waterpest en flab (toestand A), vanaf eind augustus werd de sloot bedekt door een kroosdek (toestand B). In februari werd een fosforpiek gemeten die werd veroorzaakt door afspoeling van mest van het perceel.

Wanneer de waterlaag anaëroob of in ieder geval zuurstofarm wordt, kan het fosfaat samen met het ijzer naar de waterlaag diffunderen. Bij gebrek aan zuurstof werkt de ijzerval dan namelijk niet meer. Dit gebeurt vooral in de zomermaanden wanneer het warm is en er veel reactief organisch materiaal, dode algen en plantenresten, in de toplaag aanwezig zijn. De hoge microbiële activiteit kan er dan, samen met het feit dat er in warmer water minder zuurstof kan oplossen, voor zorgen dat de zuurstof-

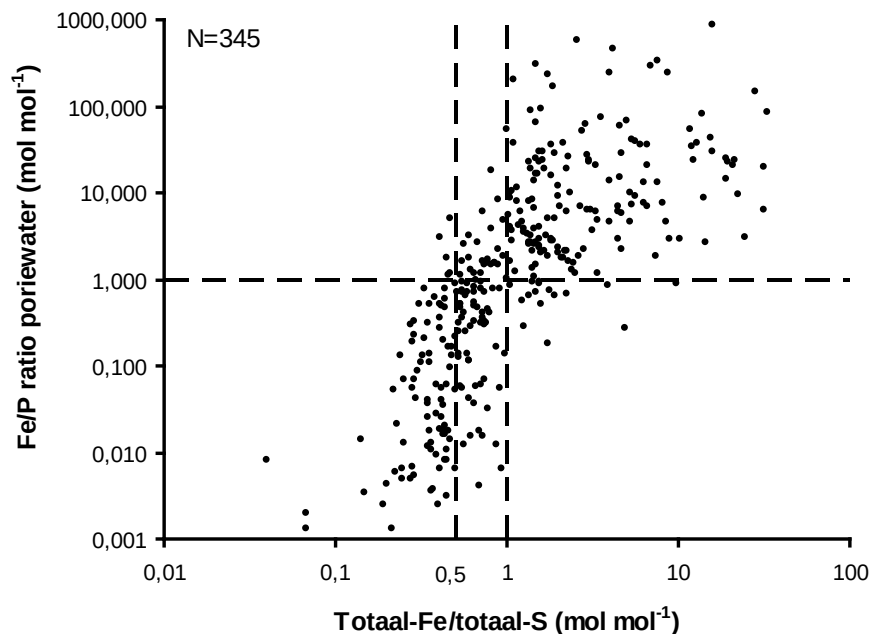
concentratie in de waterlaag sterk daalt. Vaak zien we dan dat er zich in de nazomer of het najaar een kroosdek ontwikkeld op dit soort sloten (Figuur 26, Boedeltje et al., 2005). Dit kroos kan profiteren van de verhoogde beschikbaarheid van fosfor in de waterlaag. Wanneer er zich eenmaal een kroosdekje heeft ontwikkeld blijft de waterlaag anaeroob omdat kroos zuurstof afgeeft aan de atmosfeer en minder aan de waterlaag en ook de diffusie van zuurstof uit de atmosfeer naar het water belemmerd. Er ontstaat dus tijdelijk een nieuwe stabiele toestand. In Figuur 27 wordt dit geïllustreerd aan de hand van een sloot uit de Lopikerwaard. In bodems met veel sulfide kan eerder anaërobie van de waterlaag optreden omdat sulfide in de toplaag van de bodem wordt geoxideerd waarbij zuurstof wordt geconsumeerd.

De mate waarin een belasting met sulfaat leidt tot eutrofiering van het oppervlaktewater hangt sterk af van de verhouding tussen de ijzer- en de zwavelvoorraad van de bodem. In Figuur 28 worden data gegeven voor drie sloten uit de Lopikerwaard (Hoenkoopse buurt). De gemiddelde (jaarrond gemeten) P concentratie van de waterlaag wordt met name bepaald door de verhouding tussen ijzer en fosfor in het poriewater van de onderwaterbodem. De fosforconcentratie van het poriewater van de onderwaterbodems is niet heel erg verschillend tussen de drie sloten. Wel zijn we dat de ijzerconcentratie in het poriewater zeer laag is in de sloot met de lage totaal-ijzer/totaal-zwavel ratio van het sediment. Dit komt niet omdat er weinig ijzer in deze bodems aanwezig is (de totaal-ijzer concentratie van het sediment is immers hoog), maar omdat alle ijzer in deze bodem is gebonden aan sulfide en hiermee is geïmmobiliseerd. De resulterende ongunstige verhouding tussen ijzer en fosfor in het poriewater leidt tot een toename van de nalevering van P naar de waterlaag. Tevens zien we dat de sulfideconcentratie in deze sloot hoog oploopt. Dit sulfide is zeer giftig voor veel wortelende waterplanten. De verhouding tussen de totaal-ijzer en de totaal-zwavel concentratie van de onderwaterbodem is uiteindelijk dus bepalend voor de ijzer/fosfor verhouding van de onderwaterbodem, en hiermee voor de nalevering van P naar de waterlaag. Tevens is deze ratio bepalend voor de mate waarin giftig sulfide ophoopt in het poriewater van de onderwaterbodem.

Smolders et al. (1996a) hebben voor 75 locaties in Nederland de ijzer- en de sulfideconcentraties in het poriewater bepaald. Hieruit blijkt dat beneden een ijzerconcentratie van $4 \mu\text{mol l}^{-1}$, de sulfide concentraties op kunnen lopen tot waarden hoger dan $10 \mu\text{mol l}^{-1}$. Voor de nalevering van fosfor is zolang de waterlaag aerob is de ratio tussen de ijzer en de fosfor concentratie van het poriewater van belang. Smolders et al. (2001) kwamen in een experimentele opzet uit op een Fe/P ratio van 1 waarboven nalevering van fosfaat uit het sediment achterwege bleef. Ook Geurts et al. (2010) vonden een grenswaarde van 1 in naleveringsproeven. Geurts et al. (2008) komen op grond van een correlatieve veldstudie uit op een hogere grenswaarde van 3.5. De totaal-Fe/totaal-S ratio van de bodem is ook indicatief voor de toestand van het systeem. Geurts et al. (2010) vinden voor bodems met een totaal-Fe/totaal-S ratio hoger dan 1 dat de Fe/P ratio van het poriewater steeds hoger was dan 1 en er geen nalevering plaatsvond van fosfaat naar de waterlaag (Figuur 29). Smolders et al. (2011) vonden een grenswaarde van 0.5 voor drie sloten in de Lopikerwaard. Ook voor andere gebieden blijkt dat voor reductieve organische bodems de grenswaarde vaak tussen de 0.5 en 1 ligt (Figuur 35). Waarschijnlijk hangt de variatie tussen gebieden af van de mate waarin in de bodem organisch zwavel voorkomt versus FeS of FeS₂.



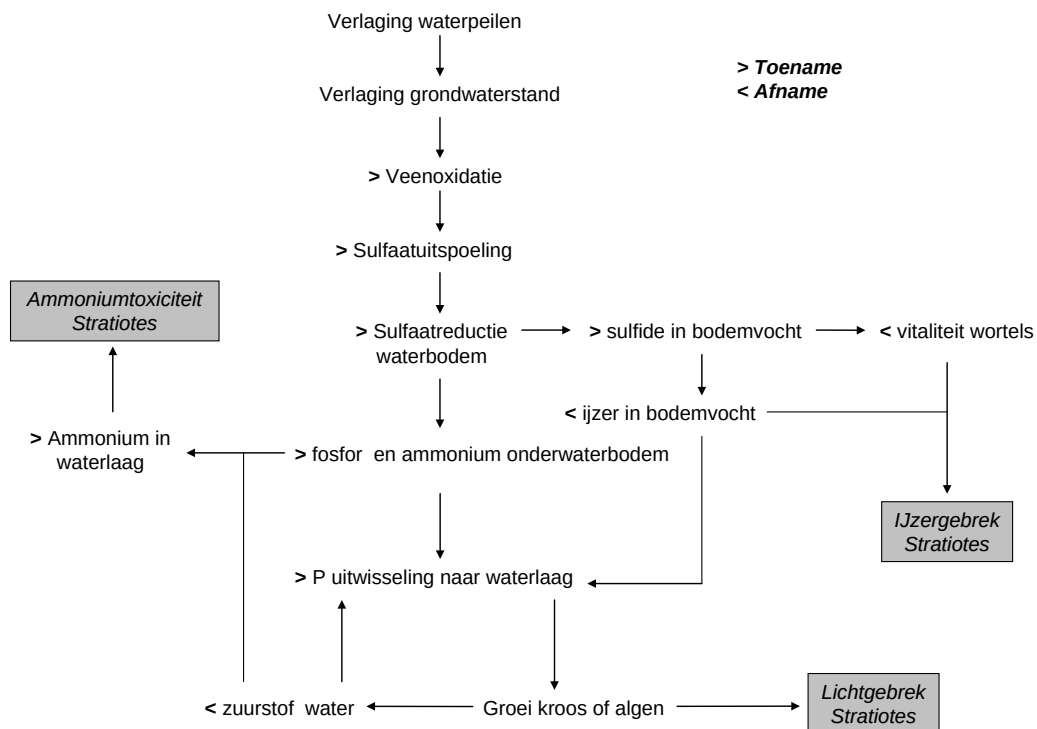
Figuur 28. Relatie tussen bodemchemische parameters in drie verschillende sloten uit de Lopikerwaard (Hoenkoop). In elke sloot werden vier bodemonsters geanalyseerd. In de plot rechtsonder is de jaargemiddelde (april 2010- maart 2011) P concentratie in het oppervlaktewater van de sloot uitgezet tegen de gemiddelde Fe/P ratio van het poriewater. De spreiding indiceert de minimum en maximum waarden die gedurende het jaar werden gemeten (Bron: Smolders et al., 2011).



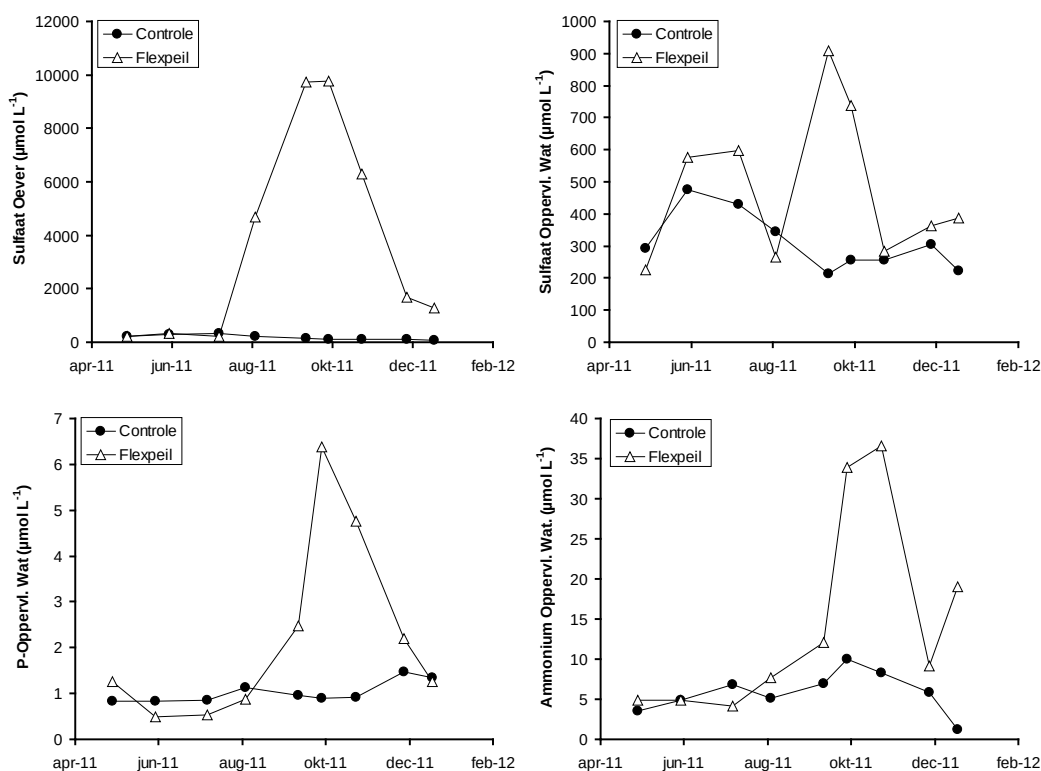
Figuur 29. Relaties tussen de totaal-ijzer/totaal-zwavel ratio van de bodem en de ijzer/fosfor ratio in het poriewater voor 345 onderwaterbodems met een organisch stofgehalte van tenminste 10 % (uit de data set van Onderzoekcentrum B-WARE).

4.2.2 Land-water interactie

In gebieden met zwavelrijke bodems kan de oxidatie van gereduceerd zwavel op het land of in de oevers leiden tot een toename van de sulfaatbelasting van het oppervlaktewater. In figuur 30 wordt schematische weergegeven hoe een verlaging van het oppervlaktewaterpeil via een keten van reacties kan leiden tot de achteruitgang van Krabbenscheervegetaties. Wanneer de verhouding tussen ijzer en zwavel van een onderwaterbodem al relatief ongunstig is, kan een toename van de sulfaatbelasting in de zomer direct leiden tot eutrofiering. We zien dit bij het door B-WARE uitgevoerde experiment met flexibel peil in het Naardermeer waar in een deel van vak 7 het oppervlaktewaterpeil experimenteel werd verlaagd. Het waterpeil werd verlaagd vanaf juli 2011. De waterpeilverlaging leidt in de oever op 50 cm diepte tot een zeer forse toename van de sulfaatconcentratie (Smolders, ongepubliceerd). In het nabijgelegen controle vak zien we deze toename niet. Uitspoeling van sulfaat uit de oevers leidt in het najaar tot een sterke toename van sulfaatconcentratie van het oppervlaktewater in het flexpeilvak (figuur 31). Dit betekent dat de reductie van sulfaat minder sterk is dan de toename als gevolg van uitspoeling. In het controle vak zien we in de zomer juist een afname van de sulfaatconcentratie als gevolg van sulfaatreductie. De hogere sulfaatconcentraties in het voorjaar zijn het gevolg van de inlaat van oppervlaktewater in het droge voorjaar van 2011. Opvallend is dat vanaf september de fosfor en ammonium concentraties van de waterlaag sterk toenemen in het flexpeilvak. Sulfaat speelt hierbij waarschijnlijk een belangrijke rol. De reductie van sulfaat in de onderwaterbodem en de productie van sulfide die hiervan het gevolg is, leidt tot anaerobie van de toplaag van de onderwaterbodem waardoor ammonium en fosfor vrijkomen in de waterlaag. Dit leidde tot sterke draadalgengroei in de Krabbenscheersloot, zoals te zien is in figuur 32.



Figuur 30. Effecten van waterpeilverlaging op krabbenscheervegetaties.



Figuur 31. Effecten van waterpeilverlaging op de sulfaatconcentratie van de oeverzone en de sulfaat, ammonium en fosforconcentratie van de waterlaag. Flexpeil is een sloot waarvan het waterpeil vanaf juli 2011, 40 cm dieper uitzakte dan in de controlesloot (bron: Smolders).



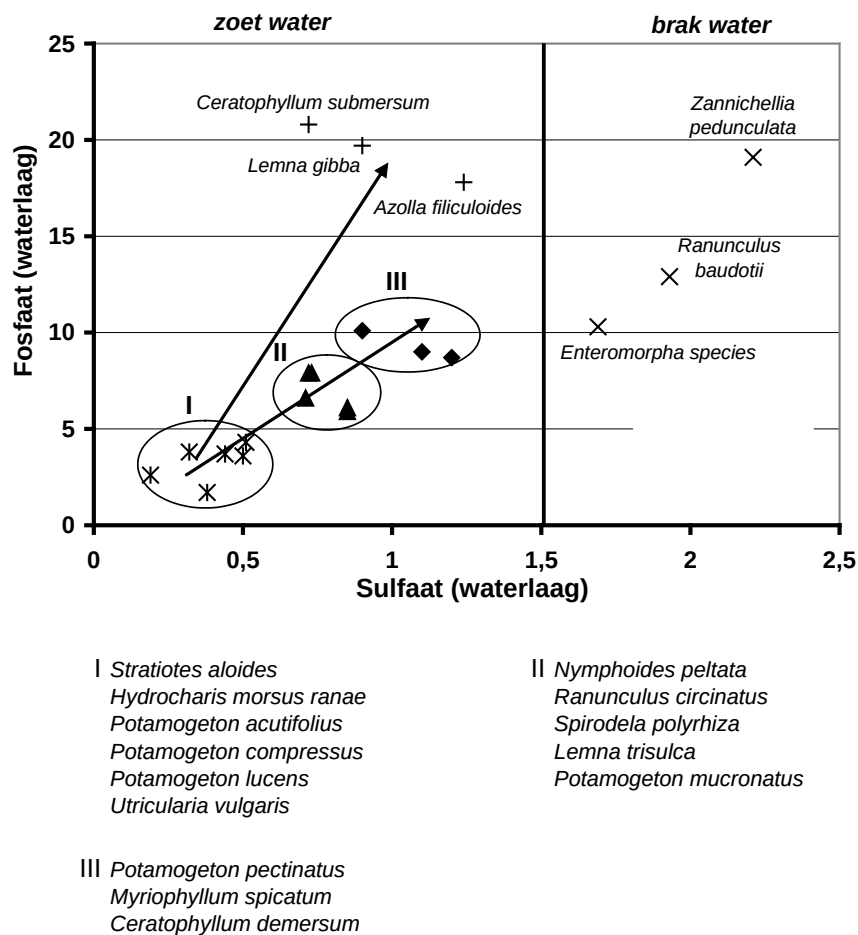
Figuur 32. Krabbenscheersloot met uitzakkend waterpeil in het voorjaar (april 2011) en in de zomer (augustus) van 2011.

4.3 Directe en indirecte effecten van sulfaat op waterplanten

4.3.1 Relaties op basis van veldmetingen

Op basis van het uitgebreide onderzoek naar de relatie tussen de abiotiek en het voorkomen van waterplanten, zoals dat begin jaren tachtig is uitgevoerd aan de Radboud Universiteit Nijmegen (Bloemendaal & Roelofs, 1988), is er een analyse uitgevoerd naar de relatie tussen sulfaat en fosfaat in de waterlaag voor waterplanten die voorkomen op reducerende bodems (redoxpotentiaal < -150 mVolt; Figuur 33). We zien dat er een duidelijke relatie bestaat tussen de gemiddelde sulfaatconcentratie en de gemiddelde fosfaatconcentratie in de waterlaag, waarbij verschillende soorten voorkomen (Figuur

33). We zien dat de voor laagveenwateren karakteristieke en meest bijzondere waterplanten voorkomen in wateren met een sulfaatconcentraties lager dan $500 \mu\text{mol l}^{-1}$ (50 mg l^{-1}). Ook Geurts et al. (2008) vonden een verband tussen de sulfaat- en de fosfaatconcentratie van het oppervlaktewater van 145 onderzochte laagveenwateren uit Nederland, Polen en Ierland. De data van Geurts et al. (2008) suggereren een drempelwaarde voor sulfaat van $300 \mu\text{mol l}^{-1}$ (30 mg l^{-1}). Boven deze waarde nam het aantal en de bedekking (van) rode lijst soorten spectaculair af. Laagveenwateren met een hogere sulfaatconcentratie zijn meestal eutroof. Zolang er nog voldoende ijzer in de bodem aanwezig is om het sulfide dat bij sulfaatreductie wordt gevormd te binden kunnen er nog wel waterplanten groeien. Het gaat dan echter wel om meer eutrofe soorten zoals *Potamogeton pectinatus*, *Elodea nuttallii*, *Myriophyllum spicatum* en *Ceratophyllum demersum*. Vaak ontwikkelt zich in dit soort sloten een kroosdek in de late zomer, wanneer de planten minder goed groeien en de waterlaag anaeroob wordt.



Figuur 33. Relatie tussen de gemiddelde sulfaatconcentratie (in mmol l^{-1}) en de gemiddelde fosfaatconcentratie (in $\mu\text{mol l}^{-1}$) waarbij verschillende soorten waterplanten die vaak samen voorkomen worden aangetroffen in het veld. (Bron: Smolders et al., 2003; de primaire data zijn uit Bloemendaal & Roelofs, 1988).

4.3.2 Sulfidetoxiciteit

In de onderwaterbodem kan sulfide accumuleren wanneer er een onbalans ontstaat in de verhouding tussen ijzer en zwavel. Dit sulfide is giftig voor plantenwortels en kan er toe leiden dat wortelende waterplanten niet meer kunnen groeien. In tabel 8 worden voor verschillende (semi)aquatische soorten waarden gegeven van sulfideconcentraties waarbij in de literatuur toxische effecten werden gevonden. De ranges zijn groot en hangen ook mede af van de experimentele condities. In grote lijnen variëren de gevonden waarden tussen de 10 en 500 $\mu\text{mol l}^{-1}$. De uitzondering vormen helophyten zoals Riet (*Phragmites australis*) en Lisdodde (*Typha*) die hogere concentraties lijken te tolereren (tot meer dan 1000 $\mu\text{mol l}^{-1}$). Veel experimenten zijn uitgevoerd met een relatief kortdurende blootstelling. Een chronische blootstelling zal leiden tot lagere grenswaarden.

Tabel 8. Literatuur overzicht van sulfidetoxiciteit bij ondergedoken waterplanten en moerasplanten (helofyten). Concentraties worden gegeven in $\mu\text{mol l}^{-1}$. Observaties: AP = afname bovengrondse productiviteit; AD = afsterven bovengrondse biomassa; LE = afname bladgroei; NP = afname netto fotosynthese; NU = afname nutriënten opname; RD = wortel sterfte; Y = afname photosynthetic yield (PAM fluorescence).

Soort	Concentratie ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	Observatie	Methode	Referentie
Aquatische macrofyten				
<i>Ceratophyllum</i>	>500	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
<i>Elodea nutallii</i>	100	AP	SO ₄ addition enclosures	Van der Welle et al., 2007a
<i>Elodea nutallii</i>	150-500	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
<i>Hydrilla verticillata</i>	100	NP	H ₂ S in root hydroponic culture	Wu et al., 2009
<i>Nitella flexilis</i>	50	AP	H ₂ S injection aquarium sediment	Van der Welle et al., 2006
<i>Potamogeton</i>	300-500	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
<i>Stratiotes aloides</i>	10-100	RD	H ₂ S in root hydroponic culture	Smolders & Roelofs, 1996a
<i>Stratiotes aloides</i>	100-600	AP	SO ₄ addition enclosures	Van der Welle et al., 2007a
<i>Stratiotes aloides</i>	500	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
Wetlands				
<i>Calla palustris</i>	150	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
<i>Caltha palustris</i>	170	AP, Y	H ₂ S injection microcosm sed.	Van der Welle et al., 2007b
<i>Carex disticha</i>	10-20	AP	SO ₄ addition mesocosms	Lamers et al., 1998
<i>Carex nigra</i>	10-20	AP	SO ₄ addition mesocosms	Lamers et al., 1998
<i>Cladium jamaicense</i>	220 / 690 / 920	LE/NP/ AD/RD	H ₂ S in hydroponic culture	Li et al., 2009
<i>Juncus effusus</i>	500	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
<i>Menyanthes trifoliata</i>	>235	AP	field observation	Armstrong & Boatman, 1967
<i>Panicum hemitomon</i>	630	AP, RD	H ₂ S in hydroponic culture	Koch & Mendelssohn, 1989
<i>Panicum hemitomon</i>	1000	AP, NU	H ₂ S in hydroponic culture	Koch et al., 1990
<i>Phragmites australis</i>	1400	AD	H ₂ S in hydroponic culture	Armstrong et al., 1996
<i>Phragmites australis</i>	1500	AP	SO ₄ + C addition mesocosms	Howes et al., 2005
<i>Phragmites australis</i>	400	AP	field observation	Chambers, 1997
<i>Thelypteris palustris</i>	150	AP	SO ₄ addition mesocosms	Geurts et al., 2009
<i>Typha domingensis</i>	920	LE, NP, AD,	H ₂ S in hydroponic culture	Li et al., 2009

4.3.3 Effecten op krabbenscheer

Krabbescheer is een belangrijke verlander van open water in het laagveengebied. In een krabbescheervegetatie accumuleert veel organisch materiaal (sapropelium) waardoor het

The diagram illustrates the iron cycle in a wetland environment, showing the flow of iron between different compartments and the associated chemical processes.

Compartments and Processes:

- atmosfeer** (atmosphere): Represented by a box at the top left.
- Oppervlakte water** (surface water): Represented by a box at the top center.
- eutrofiering** (eutrophication): Represented by a box in the upper right.
- toxiciteit** (toxicity): Represented by a box in the upper right.
- toxiciteit** (toxicity): Represented by a box in the lower right.
- Fe def.** (iron deficiency): Represented by a box in the lower right.
- Afbraak Org. Materiaal** (decomposition of organic material): Represented by a box at the bottom right.
- grondwater** (groundwater): Represented by a box at the bottom left.

Chemical Processes and Flow:

- SO₄²⁻** (sulfate) is shown as a key chemical species.
- The reaction $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$ is shown in the center.
- FeS_x** (iron sulfide) is shown as a product of the reaction.
- Fe~PO₄³⁻** (iron-phosphate complex) is shown as a product of the reaction.
- PO₄³⁻** (phosphate) and **NH₄⁺** (ammonium) are shown as products of the reaction.
- Fe** (iron) is shown as a product of the reaction.
- Fe** (iron) is shown as a product of the reaction.

In de jaren zeventig en tachtig hebben de Nederlandse Krabbenscheervegetaties sterk te lijden gehad van een toename van de sulfaatconcentratie in de waterlaag (Smolders et al., 1996b; Smolders et al., 2003). Dit heeft geleid tot een sterke eutrofiering van deze systemen (Figuur 30) en een verandering van de waterplantenvegetatie in de voorheen door krabbenscheer gedomineerde wateren (Smolders et al., 1996b). In Figuur 34 worden de processen samengevat die deze historische achteruitgang van krabbenscheervegetaties verklaart aan de hand van een toename van de sulfaatbelasting van het oppervlaktewater (Smolders et al. 1996a, b; Smolders et al. 2003). Die verhoogde sulfaatbelasting kan veroorzaakt zijn door veenoxidatie na peilverlaging en door inlaat van sulfaatrijk water, zoals in voorgaande hoofdstukken is aangegeven. Een verhoogde sulfaatbelasting zorgt hierbij voor een verhoogde beschikbaarheid van nutriënten (fosfor en ammonium) door de versnelde afbraak van organisch materiaal in de onderwaterbodem en de reactie van sulfide, dat hierbij vrijkomt, met ijzercomplexen in de bodem. Wanneer alle ijzer in de bodem gebonden is aan sulfide, kan sulfide ook ophopen in het poriewater (zie 3.3.7). De ophoping van sulfide in de bodem kan leiden tot een sterke verkorting van de levensduur van de wortels als gevolg van sulfidetoxiciteit (Smolders et al., 1996a). De verminderde fitheid van de wortels en de

verlaagde beschikbaarheid van ijzer leidt ook tot een verminderde opname van ijzer en uiteindelijk tot ijzergebrek. In het veld is dit herkenbaar aan een gele of bleekgroene kleur van de krabbenscheerplanten (ijzerchlorose). Een sterke toename van de fosforconcentratie in de waterlaag kan leiden tot de ontwikkeling van een kroosdek waardoor Krabbenscheer uiteindelijk kan worden weggeconcentreerd. Onder stikstofgelimiteerde omstandigheden gaat het hierbij vaak om *Azolla filiculoides*, grote kroosvaren, die stikstof uit de lucht kan binden met behulp van stikstoffixerende bacteriën (Figuur 35). Als gevolg van het kroosdek zal er nog minder zuurstof in de waterlaag oplossen waardoor de waterlaag anaeroob kan worden (zie sectie 4.2).



Figuur 35. Een krabbenscheervegetatie die compleet overgroeid is met Grote kroosvaren (*Azolla filiculoides*) als gevolg van een sterke toename van de fosfaatconcentratie in het oppervlaktewater (foto Theo de Jong).

Bij de afbraak van organische stof in de bodem komt ook ammonium vrij. In eerste instantie hoopt dit op in het poriewater van de onderwaterbodem. Ammonium blijkt echter pas giftig voor Krabbenscheerplanten te worden wanneer het ophoopt in de waterlaag. Ammonium dat in de waterlaag terecht komt zal echter worden geoxideerd tot nitraat waarna het nitraat in de zuurstofloze onderwaterbodem weer wordt gedenitrificeerd tot stikstofgas. Bovendien nemen de planten ook zelf veel ammonium op zolang ze voldoende kunnen groeien. Normaal gesproken hoopt ammonium dan ook zelden op in de waterlaag. Dit kan echter wel gebeuren wanneer de waterlaag volledig anaeroob wordt en er geen gekoppelde nitrificatie/denitrificatie meer plaatsvindt en wanneer de opname van ammonium door de planten zelf lager wordt dan de nalevering.

Vrij ammonium is in de cel toxisch via beïnvloeding van de flexibiliteit en permeabiliteit van celmembranen en de remming van de celrespiratie (ademhaling). Ammonium-

toxiciteit kan op deze wijze de vitaliteit van planten sterk verminderen, wat zelfs kan leiden tot sterfte van planten (Bloemendaal & Roelofs, 1988; Smolders et al., 2003). Kenmerken voor ammoniumschade zijn zwartbruine necrose vlekken die vooral op oudere bladeren voorkomen. Voor krabbenscheer is aangetoond dat wanneer er meer ammonium binnenkomt dan de plant nodig heeft voor de groei er stikstofrijke, niet giftige aminozuren (o.a. arginine en asparagine) worden aangemaakt. (Smolders et al. 2000). Dit gebeurt om ammoniumtoxiciteit in de cellen te voorkomen. Deze detoxificatie kost echter veel energie en koolhydraten waardoor deze minder beschikbaar zijn voor de plant. Uiteindelijk kan deze detoxificatie door aanmaak van vrije aminozuren dan ook leiden tot een sterke remming van de groei (Smolders et al., 1996c). Over het algemeen wordt Krabbescheer zelden aangetroffen in wateren waarvan de ammoniumconcentratie hoger is dan $40 \mu\text{mol l}^{-1}$ (Smolders et al., 2000).

Zoals beschreven in 4.2.2 is er in gebieden met zwavelrijke bodems een sterke koppeling tussen het land en het aangrenzende water. Verlaging van het waterpeil in dergelijke gebieden kan onder bepaalde omstandigheden leiden tot een sterke toename in sulfaatbelasting. In figuur 30 wordt schematische weergegeven hoe een peilverlaging via een keten van reacties kan leiden tot de achteruitgang van Krabbenscheervegetaties. In het deel van het Naardermeer waar het waterpeil experimenteel werd verlaagd (zie ook figuur 33), leidde dit inderdaad tot algengroei in de Krabbenscheersloot, zoals te zien is in figuur 35.

Tabel 9. Samenvatting van afgeleide grenswaarden voor sulfaat en met de sulfaaddynamiek samenhangend ijzer en ammonium; Alles in mol, $300 \mu\text{mol l}^{-1}$ komt overeen met $30 \text{ mg SO}_4 \text{ l}^{-1}$, en $10 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$

Parameter	Wat gebeurt er?	Grenswaarde ($\mu\text{mol l}^{-1}$, tenzij anders vermeld)
Sulfaat waterlaag	Boven deze waarde sterke verslechtering waterkwaliteit en verdwijnen van bijzondere soorten waterplanten (vgl. Fig. 29).	300-500
Sulfide sediment	Hierboven sulfidestress (zie tabel 8). Sterk soortsafhankelijk.	10-500
IJzer:fosfor ratio poriewater	Hieronder nalevering van P, afhankelijk van de P-concentratie in het poriewater	1 (-3)
IJzer: zwavel ratio van de bodem	Hieronder sterke verslechtering waterkwaliteit	0.5-1 (mol mol ⁻¹)
IJzer in poriewater	Hieronder ophoping van sulfide in reductieve bodems	5
Ammonium in waterlaag	Hierboven zelden vitale Krabbenscheer aangetroffen in het veld	40

4.4 Drempelwaarden afgeleid uit metingen

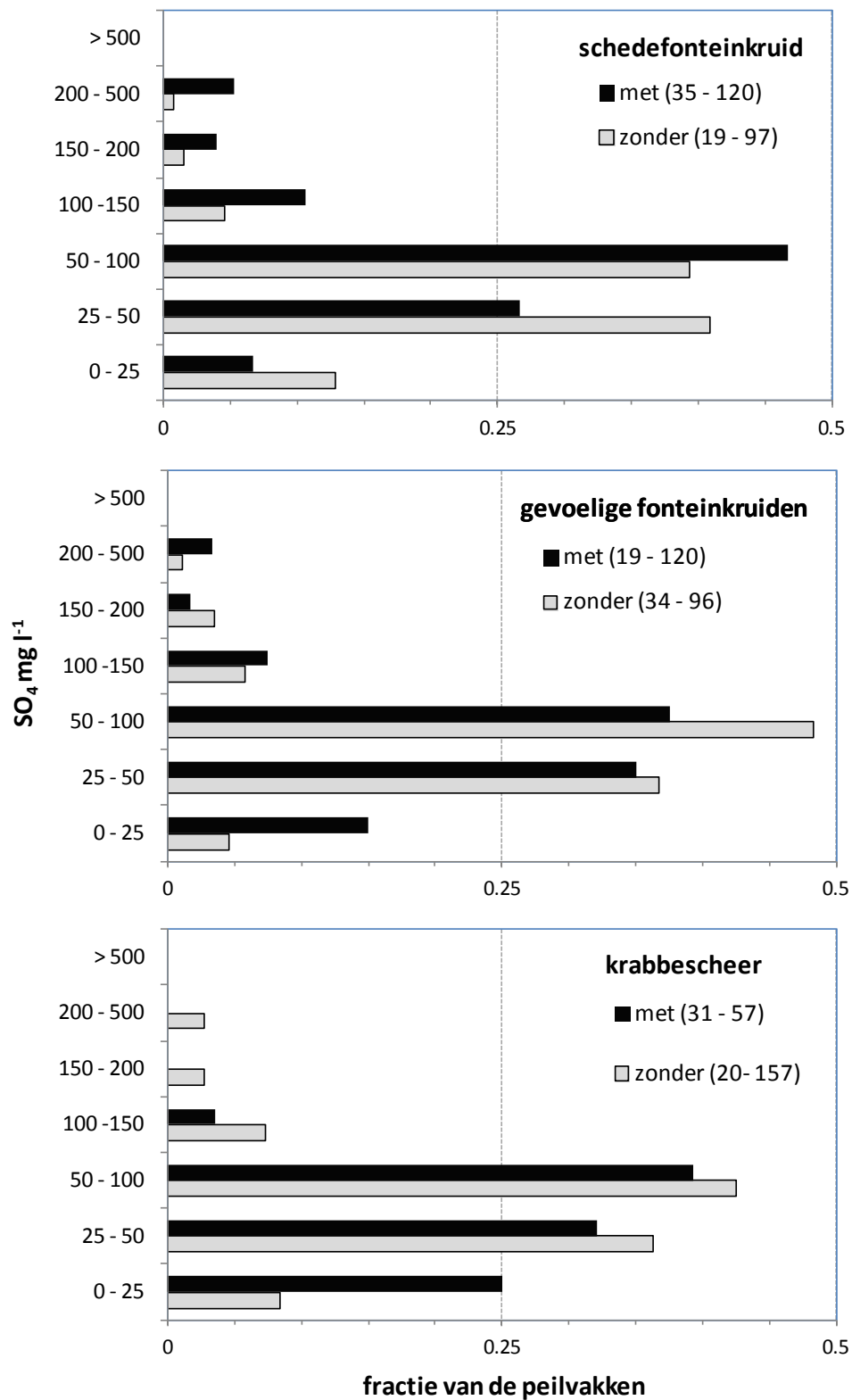
Bij het vaststellen van drempelwaarden voor sulfaat zijn ijzerconcentraties van het poriewater zijn om meerdere redenen indicatief. Voldoende ijzer in het poriewater voorkomt de nalevering van fosfaat zolang de waterlaag zuurstofhoudend is, voorkomt ijzerdeficiëntie en bovendien de ophoping van het giftige sulfide. Vanuit dit inzicht moet

het vaststellen van drempelwaarden rekening worden gehouden met de ijzerconcentraties in de bodem. Samenvattend suggereren we een reeks grenswaarden voor de direct met de sulfaatdynamiek gekoppelde stoffen (Tabel 9).

Zoals in de inleiding van dit hoofdstuk is beschreven moet er bij het vaststellen van drempelwaarden rekening worden gehouden met allerlei multi-stress factoren en indirecte effecten. Dit kan ook betekenen dat er in het veld situaties zijn waarbij de drempelwaarden voor het specifieke gebied omhoog om omlaag verschuiven. Daarnaast is het effect van sulfaat zelden direct, wat betekent dat het optreden van effecten boven de drempelwaarden nooit een alles of niets respons zal zijn, maar een glijdende schaal waarbij je inagzaam effecten ziet gaat optreden bij een toenemende concentratie. Dit betekent tegelijkertijd dat in een situatie waarbij de sulfaatconcentratie boven de drempelwaarde ligt, niet als verloren moet worden beschouwd. In die gevallen verdient het aanbeveling om te kijken of er reducties mogelijk zijn in de totale stress op het systeem (inclusief de stress tengevolge van sulfaat) om de situatie van het aquatische ecosysteem te verbeteren.

4.5 Toetsing aan recente verspreidingsgegevens

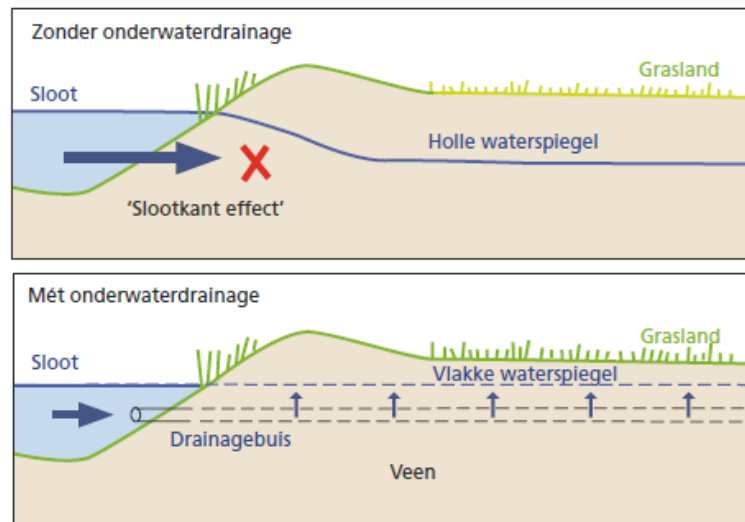
Waternet stelde recente gegevens beschikbaar van het voorkomen van waterplanten in hun beheersgebied in de Utrechts Noord-Hollandse Vechtstreek. Deze konden voor 207 peilvakken gekoppeld worden aan sulfaatconcentraties in het oppervlaktewater. Op basis van Bloemendaal & Roelofs (1988; hun tabel 11, zie ook Figuur 33 in dit rapport) is het voorkomen van een groep sulfaatgevoelige fonteinkruiden, het minder gevoelige schedefonteinkruid, en krabbenscheer geanalyseerd (Figuur 36). Vanwege de vergelijkbaarheid zijn gemiddelde zomerconcentraties gebruikt. Voor alle drie verschillen de frequentieverdelingen met en zonder planten. Schedefonteinkruid komt disproportioneel meer voor bij hogere sulfaatconcentraties, krabbescheer en de gevoelige fonteinkruiden juist minder. De figuur suggereert een drempelwaarde rond de 100 mg $\text{SO}_4 \text{ l}^{-1}$, ongeveer twee keer zo hoog als de grenswaarde die in tabel 9 gesuggereerd wordt. Het is mogelijk dat dit te herleiden is tot het gebruik van peilvakken in plaats van meetstations of sloten, maar er kan ook een gebiedsspecifieke verklaring zijn, mogelijk gekoppeld aan ijzergehalten in het sediment,



Figuur 36. Frequentieverdelingen van schedefonteinkruid, een groep gevoelige fonteinkruiden en krabbescheer naar sulfaatconcentraties gedurende het groeiseizoen voor 207 peilvakken in de Noord-Hollandse Vechtstreek. Voor de peilvakken met en zonder planten wordt ook steeds het boven en onder 19%-percentiel gegeven. Gevoelige fonteinkruiden volgens Bloemendaal & Roelofs (1988): *P. acutifolius*, *berchtoldii*, *compressus*, *lucens*, *mucronatus* en *trichoides*. De frequentieverdelingen met en zonder waterplant zijn in alle drie de gevallen significant verschillend (χ^2 , $P < 0.001$).

5. onderwaterdrains

Drains worden doorgaans gebruikt voor het afvoeren van overtollig water. Onderwaterdrains (Fig. 37) kunnen echter ook worden gebruikt om water aan te voeren (infiltratie). Door de dubbele functie van onderwaterdrains ontstaat een grondwaterregiem met een relatief lage hoogste grondwaterstand en een relatief hoge laagste grondwaterstand (Pleijter & Van den Akker, 2007).



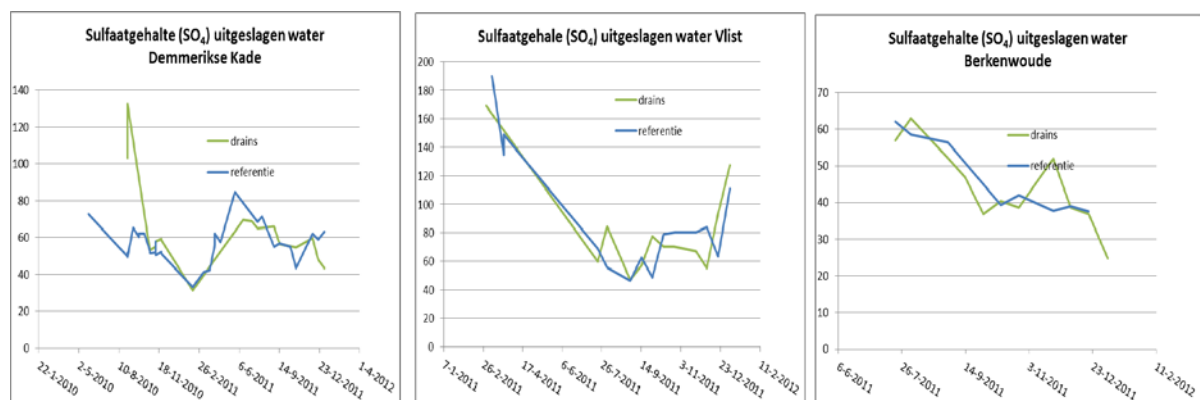
Figuur 37. Effect van onderwaterdrains op de waterspiegel in een graslandperceel in het veenweidegebied (Mes, 2010)

Onderwaterdrains zijn drains die om de vier tot zes meter worden gelegd op ongeveer tien tot twintig centimeter onder het slootpeil. Zo kan het slootwater in droge perioden via de drains in het veenweideperceel infiltreren. Door die infiltratie van het slootwater wordt voorkomen dat het grondwater in het midden van de veenweidepercelen diep onder het slootpeil zakt (Van den Akker et al., 2010). In natte perioden draineren onderwaterdrains juist en voorkomen zo dat het grondwater tot in het maaiveld stijgt. De grond blijft daardoor droger en heeft een betere draagkracht. Voor de melkveehouderij levert dit een belangrijke toename van de bedrijfszekerheid op, omdat het land eerder kan worden bereiden, de koeien eerder en langer op het land kunnen en berijding- en vertrappingschade wordt beperkt. Daarnaast wordt er minder water - met daarin vaak meststoffen - via afspoeling en de graszode naar de greppel en sloot afgevoerd. De verbeterde drainage kan ook een alternatief zijn voor gebieden waar aanpassing van het slootpeil (verlaging!) aan de maaiveldval niet meer mogelijk is en biedt zelfs de mogelijkheid om het slootpeil te verhogen, zonder veel nadelen voor de landbouw.

Door de aanleg van onderwaterdrains vermindert de potentiële bodemdaling en daarmee ook de vorming van sulfaat uit veenmineralisatie. Berekeningen van Jansen et al., (2009b) laten zien dat de maaiveldval tot de helft kunnen afnemen. Onderwaterdrains hebben ook invloed op de uitspoeling van nutriënten. Met de al eerder vermelde modellen van Hendriks, is nagegaan wat de effecten van de diepte van de drains is. Belangrijkste bevinding uit de berekeningen is dat er, voor het minimaliseren van de nutriëntenbelasting als vrachten, een optimale diepte blijkt te zijn voor

onderwaterdrains. Deze ligt op 50 tot 75 cm - mv, wat overeenkomt met een drooglegging van 40 tot 60 cm (drains liggen 10-15 cm beneden slootpeil). Liggen de drains te ondiep, dan is de afstand tot de oppervlakte kort en voeren ze veel ‘mestwater’ af naar de sloot; liggen ze te diep dan draineren ze de N- en P-rijke veenbodem onder de GLG (Van den Akker et al., 2010)

Aan de andere kant kunnen dergelijke drains de mogelijkheid tot uitspoeling verhogen van in de bodem gevormd sulfaat naar het oppervlaktewater. Dit wordt momenteel onderzocht op een aantal proefvelden. Bij vergelijking van drie proefgebieden met een gedraineerd en een niet gedraineerde plot bleek dat de sulfaatconcentraties in het uitstromende water niet verschilden; beide effecten compenseren elkaar klaarblijkelijk (Figuur 38; voorlopige resultaten Van den Akker, 2012). De meetperiode betrof echter een natte zomer, waardoor er geen verschil was in de laagste grondwaterstand. Meerdere jaren monitoring zijn daarom nodig voor een betrouwbare uitspraak.



Figuur 38. Sulfaatconcentratie in uitgeslagen water bij percelen zonder (blauw, referentie) en met onderwaterdrains (geel) op drie proeflokaties: Demmerikse Kade, Vlist en Berkenwoude. Het perceel bij Vlist is een waardveengrond met kleidek, de andere twee zijn koopveengronden zonder klei (bron Van den Akker, ongepubliceerd).

Bij onderwaterdrains blijft de drooglegging bepalend voor de sulfaatbelasting van het oppervlaktewater. Hendriks en Van den Akker (2012) hebben met SWAP-ANIMO de effecten van onderwaterdrains op de belasting van het oppervlaktewater vanuit de veenbodem onderzocht voor typische veenweide-eenheden in West-Nederland. Bij een drooglegging van 40 cm neemt de sulfaatbelasting niet toe, bij 50 cm in bepaalde gevallen en bij 60 cm meestal.

De vrees bestaat dat 's zomers via de drains sulfaat uit het oppervlaktewater diep de veenbodem kan indringen en daar kan bijdragen tot oxidatie. De hiervoor benodigde hoeveelheid sulfaat is geschat in hoofdstuk 3.3.6. Het lijkt er niet op dat voldoende sulfaat voorhanden is om van grote invloed te zijn. In een oriënterend onderzoek zijn onderwaterdrains opgegraven om daadwerkelijk in de praktijk visueel te controleren of slootwater dat via onderwaterdrains infiltreert en het veen rondom de drains aantast (Van den Akker et al., 2007). Het onderzoek is bij twee bedrijven in de polder Zegveld uitgevoerd, waarbij drie onderwaterdrains werden opgegraven. In geen enkel geval werd visueel veenafbraak rondom de drain geconstateerd.

Bij een grootschalige implementatie van onderwaterdrains zijn er ook nadelige effecten. Zo is het nodig in de zomer meer water aan te voeren en in de winter meer water af te voeren. Volgens Jansen et al. (2009b) is het mogelijk de nadelige effecten te minimaliseren door toepassing van flexibelere peilen en wellicht dynamische peilen. De nadelen kunnen bijna geheel worden gecompenseerd door in bepaalde perioden grote marges in het streefpeil toe te staan en door te anticiperen met inlaten en afvoeren op de weersverwachting. De gevolgen van de anticipatie op het sulfaatgehalte in het oppervlaktewater is niet onderzocht.

6. Verlanding in het veenweidegebied: veenvormende natuur

Bij het westelijke laagveengebied horen verschillende typen natuur. Het belangrijkste onderscheid is in 'moerasnatuur' en 'veenweidenatuur'. Een zeer belangrijk verschil tussen deze twee typen is de accumulatie dan wel afbraak (door oxidatie) van organische stof. Moerasnatuur is veenvormend en wordt gekenmerkt door jaarlijkse accumulatie van organische stof, die uiteindelijk tot bodemophoging zou kunnen leiden.

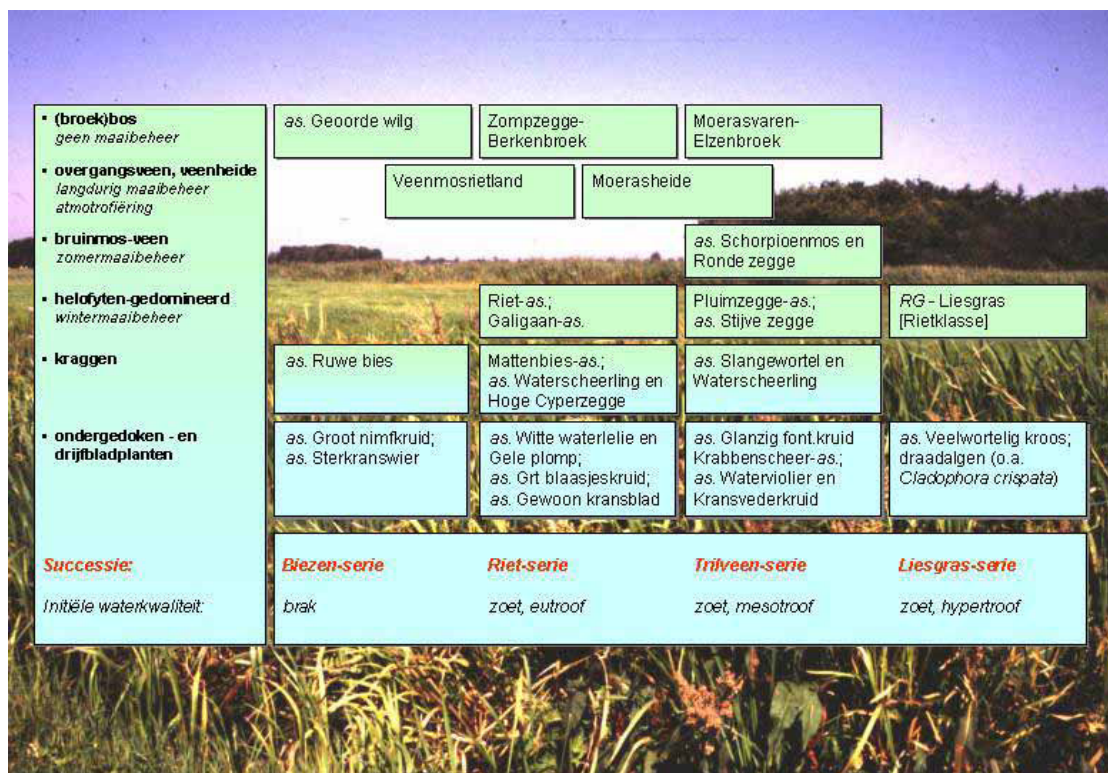
Veenweidenatuur wordt gekenmerkt door verlies en inklinking van veen als gevolg van drainage, leidend tot bodemdaling.

6.1 Moerasnatuur: verlanding

Moerasnatuur omvat een combinatie van vegetatietypen die voorkomen in de verschillende fasen van de verlandingsreeks. Naast open water met ondergedoken of drijvende vegetatie, zijn vooral Rietlanden en Grote zeggenmoerassen dominant aanwezig. Ook wilgenstruwelen en broekbossen met Els of Berk zijn algemeen.

Sommige typen, zoals trilvenen, veenmosrietlanden, moerasheide en bloemrijke rietlanden, herbergen relatief veel zeldzame plantensoorten. Deze vegetatietypen ontwikkelen zich meestal op kraggebodems (drijvende vegetatie- of wortelmatten) en vereisen jaarlijks maaibeheer (Bal et al., 2001). Ook Wilgen- en Gagelstruwelen vereisen beheer, omdat deze door verdergaande successie zullen veranderen in broekbossen. Door gerichte periodieke kap van bomen kan het struweelstadium in stand gehouden worden (Stortelder et al., 1999). Overige typen moerasnatuur hebben slechts extern beheer nodig: handhaven van het juiste peilbeheer en waarborgen van goede waterkwaliteit. Echter, voor het behoud van de gehele verlandingsreeks is incidenteel ingrijpend beheer noodzakelijk, zoals het graven van nieuwe petgaten.

In Nederland omvat de natuur die karakteristiek is voor laagveenverlanding een groot aantal (ongeveer 35) vegetatietypen die zeer karakteristiek zijn voor het laagveengebied in Noord- en Zuid-Holland, Utrecht en Noordwest-Overijssel. De verlandingsvegetaties kunnen worden gerangschikt op grond van de waterchemie aan het begin van de verlanding en op grond van de successie die in de loop van de tijd plaatsvindt (zie Fig. 39). In deze figuur zijn van beneden naar boven vier successiereksen aangegeven; dit zijn achtereenvolgens de Biezen-serie in licht brak water, de Rietserie in eutroof zoet water, de Trilveenserie in mesotroof zoet water en de Liesgrasserie in sterk hypertroof water. Aan de linkerkant van de figuur zijn de structuurtypen van de vegetaties aangegeven, van ondergedoken waterplanten via helofyten naar drijvende kraggen, die op de lange duur steeds meer onder invloed van regenwater komen en dan convergeren naar overgangen tussen laag- en hoogveen met karakteristieke veenmossoorten. In de loop van de successie komt de verlanding tot stand, waarbij de drijvende kraggen steeds stabiel en dikker worden en uiteindelijk aan de bodem van de plas vastgroeien. De meest rechtse serie komt voor in hypertroof water en kent nauwelijks verlanding.



Figuur 39. Vier successieseries beschreven voor Nederlandse laagveenplassen. Naar Verhoeven & Bobbink (2001), Lamers et al. (2006).

6.2 Plantengemeenschappen

De verlandingsreeks omvat de volgende groepen plantengemeenschappen:

1. De vegetatietypen van voedselarme tot matig voedselrijke aquatische milieus worden gedomineerd door Kranswieren. In sloten in het veenweidegebied is de vegetatie met Gewoon kranswier redelijk goed ontwikkeld, omdat deze bestand is tegen eutrofiëring (Schaminée et al., 1995). In voedselrijke situaties worden slootvegetaties vaak gedomineerd door Fonteinkruiden, Krabbenscheer en waterplanten met drijvende bladeren zoals Gele plomp en Witte waterlelie. De waterkwaliteit in de sloot is in hoge mate afhankelijk van het landgebruik op aangrenzende percelen en waterbeheer. Hoge fosfaatbelasting van het oppervlaktewater leidt tot algenbloei, waardoor helderheid en zuurstofgehalte afnemen. Dit kan leiden tot sterfte van aquatische flora en fauna, zoals Kleine en Grote modderkruiper. Schaminée et al., (1995) stellen dat door hoge sulfaatconcentraties in aangevoerd gebiedsvreemd oppervlaktewater soorten als Krabbenscheer en Plat fonteinkruid in grote delen van de veengebieden verdwenen zijn (zie echter sectie 4.5).
2. Riet- en Grote zeggengemeenschappen (Phragmitetea en Magnocaricion) zijn voedselrijke en over het algemeen soortenarme vegetatietypen. Ze zijn in staat om grote hoeveelheden organische stof te produceren. Bovengrondse productie voor een Rietland kan meer dan 20 ton/ha/jr zijn, voor Grote zeggengemeenschappen varieert dit van 5 tot 10 ton ha⁻¹ jaar⁻¹ (Schaminée et al., 1995).
3. Elzenbroekbossen (*Alnetea glutinosae*) ontwikkelen zich bij verdergaande successie uit rietvegetaties, bijvoorbeeld door het staken van maaibeheer. Eventueel vormen

Wilgenbroekstruwelen (*Franguletea*) een overgangssituatie tussen beide typen. Ook deze beide vegetatietypen kunnen dikke veenpaketten vormen. Wanneer veenvorming tot isolatie leidt van de wortelzone ten opzichte van grond- en oppervlaktewater kunnen Elzenbroekbossen verzuren. Er vindt dan ontwikkeling plaats richting Berkenbroekbossen (*Vaccinio-Betuletea pubescentis*) met een hoog aandeel van veenmossen (Stortelder et al., 1999). Elzenbroekbossen zijn vrij arm aan plantensoorten, maar daarentegen herbergen zij een rijke mosflora. Ook de mycoflora (paddestoelen en schimmels) is met 75 soorten bijzonder divers. Enkele soorten groeien uitsluitend op Els. Ook Berkenbroekbossen hebben een twintigtal kenmerkende paddestoelsoorten.

4. Trilvenen (*Scorpidio-Caricetum diandrae*) zijn soortenrijke, voedselarme verlandingsvegetaties die momenteel nog voorkomen in de kwelzone waar het laagveengebied over gaat naar het zandgebied van het Gooi en de Utrechtse Heuvelrug. Vroeger waren deze vegetaties veel wijder verbreid en konden ze ook worden aangetroffen in overgangszones tussen bijvoorbeeld blauwgraslanden en open water. Deze soortenrijke en kwetsbare vegetaties vormen een ontwikkelingsstadium van sloten en petgaten in het laagveengebied. Kenmerkend is het voorkomen van enkele zeldzame plantensoorten en mossen (Janssen & Schaminée, 2003). Voor deze kwelafhankelijke ecosystemen is behoud en herstel van schone grondwatersystemen essentieel. In dat verband vormt de aanwezigheid van nabijgelegen diepe droogmakerijen (Horstermeerpolder, Bethunepolder, Polder Groot Mijdrecht) vanwege de aanzuigende werking van grondwater een knelpunt voor deze ecosystemen. Ook de drinkwaterwinningen in het Gooi en de Utrechtse Heuvelrug hebben een negatieve invloed op deze grondwaterafhankelijke ecosystemen.

Plannen voor gedeeltelijke vernatting of inundatie van de diepe droogmakerijen en verminderde drinkwateronttrekkingen bieden perspectief op vermindering van deze bedreigingen. In de laagveengebieden in Noordwest-Overijssel speelt een vergelijkbare problematiek, waarbij trilvenen en schraallanden met succes behouden en hersteld worden door aanvoer van grondwater uit het Drents Plateau, waardoor de aanvoer van gebiedsvreemd water beperkt is gebleven.

Moerasnatuur is tevens van groot belang voor de overleving van moerasvogels, waaronder Roerdomp en Purperreiger. In het Beschermingsplan Moerasvogels 2000-2004 is een plan opgesteld om de sterke achteruitgang van de moerasvogels te stoppen. De kwaliteit van moerasvegetaties bepaalt in hoge mate de overleving van moerasvogelpopulaties (IKC-LNV, 2001). Een natuurlijk waterpeilbeheer en mozaïekbeheer van (riet)vegetaties zouden adequate maatregelen zijn om moerasgebieden en moerasvogels te beheren. Een andere belangrijke maatregel bij natuurbeheer is het opnieuw graven van petgaten. Petgaten werden na de 19^e eeuw nauwelijks meer gegraven, waardoor tegenwoordig de vegetatietypen uit late successiefasen domineren. In het laagveengebied bij bijvoorbeeld Westbroek zijn de afgelopen 50 jaar broekbossen en Wilgenstruwelen sterk toegenomen in oppervlakte ten koste van het oppervlak open water en semi-aquatische successiestadia zoals trilvenen (Bakker et al., 1994). Overal in de Vechtstreek is het areaal Elzenbroekbos de laatste decennia sterk toegenomen. Door jonge verlandingsstadia te ontwikkelen neemt de beschikbaarheid van broedplaatsen toe voor bijvoorbeeld de Zwarte stern, welke nestelt op drijftillen en drijvende rozetten van Krabbenscheer.

6.3 Sloomilieu als onderdeel van aquatische natuurwaarden

Naast moeras- en veenweidenatuur vormt de aquatische natuur in sloten en slootkanten een uitgebreid netwerk waarmee de veenweiden en moerassen onlosmakelijk verbonden zijn. In Nederland is 387.000 km sloot aanwezig, waardoor dit biotoop van groot belang is voor instandhouding van veel plant- en diersoorten. De vegetatietypen van voedselarme tot matig voedselrijke aquatische milieus worden gedomineerd door Kranswieren en bijzondere waterplanten zoals Glanzend en Plat fonteinkruid en Blaasjeskruid. In de mooiste sloten in het veenweidegebied is deze vegetatie met Gewoon kranswier redelijk goed ontwikkeld, omdat deze enigszins bestand is tegen eutrofiëring (Schaminée et al., 1995). In voedselrijkere situaties worden slootvegetaties vaak gedomineerd door genoemde Fonteinkruidsoorten, Krabbenscheer en waterplanten met drijvende bladeren zoals de Watergentiaan. Als het echt voedselrijk wordt houden we slechts Schedefonteinkruid, Aarvederkruid en Hoornblad over. De waterkwaliteit in de sloot is in hoge mate afhankelijk van het landgebruik op aangrenzende percelen en waterbeheer. Hoge fosfaatbelasting van het oppervlaktewater leidt tot algenbloei, waardoor helderheid en zuurstofgehalte afnemen. Ook komen in dit soort omstandigheden vaak dikke lagen kroos (*Lemna spp.*) tot ontwikkeling. Deze kunnen de zuurstoftoevoer 's nachts sterk afremmen. Dit kan leiden tot sterfte van aquatische flora en fauna, zoals Kleine en Grote modderkruiper. In hoofdstuk 4 is al uiteengezet dat hoge sulfaatconcentraties vaak gepaard gaan met hoge fosfaatconcentraties en dus eutrofiërend werken. Door hoge sulfaatconcentraties in het oppervlaktewater zijn bovendien soorten als Krabbescheer en Plat fonteinkruid in grote delen van de veengebieden verdwenen (Schaminée et al., 1995). Net als bij veenplassen, zijn ook hier hoge sulfaatconcentraties naast de hoge nutriëntenbelasting een belangrijke oorzaak voor de achteruitgang van de vegetatie van ondergedoken waterplanten en oeverplanten. Als drempelwaarde wordt $300 \mu\text{mol l}^{-1} \text{SO}_4$ genoemd (zie sectie 4.4). De beste situaties vindt men nog waar het oppervlaktewater-sulfaat beneden deze grens blijft en bovendien fosfaatconcentraties in het water relatief laag blijven vanwege een hoge Fe/P ratio in het poriewater van de onderwaterbodem ($\text{Fe/P} > 1$; hoofdstuk 4). De beste kansen hierop zijn aanwezig waar nog enige kwel van grondwater in de sloten plaatsvindt.

6.4 Mogelijkheden en beperkingen voor ontwikkeling van verlandingsvegetaties

Verhoging van grondwaterpeil heeft niet zonder meer een gunstig effect op natuur in de Westelijke Veenweidegebieden. Voor bestaande moerasnatuur heeft vernatting geen nadelige gevolgen, mits peilverhoging niet gebeurt met systeemvreemd water. Indien inlaatwater geëutrofiëerd of vervuild is, is dit funest voor moerasnatuur. Inlaat moet daarom zoveel mogelijk beperkt worden door het conserveren van water in de winter en het instellen van een natuurlijk fluctuerend waterpeil. Indien inlaat van gebiedsvreemd water onvermijdelijk is kan via een verlengde aanvoerweg de nutriëntenbelasting worden verlaagd en kan eutrofiëring van natuurgebieden worden voorkomen (Meuleman et al., 2004). Vooral verlandingsvegetaties, zoals aquatische vegetaties van Krabbenscheer of Fonteinkruiden en soortenrijke trilvenen en veenmosrietlanden, zijn gevoelig voor eutrofiëring. Peilverhoging op (voormalige) landbouwpercelen biedt echter ook mogelijkheden voor het ontwikkelen van moerasnatuur. Op voedselrijke bodems zouden Rietvegetaties ontwikkeld kunnen worden door een hoog, fluctuerend peilbeheer in te

stellen. Het ontbreekt echter nog aan gegronde kennis over de manier waarop vegetatieontwikkeling gestuurd kan worden naar een bepaald doelttype en over het verloop van de verdere successie op lange termijn. Door het creëren van de juiste condities voor wat betreft waterchemie en peilregime, zou op langere termijn waardevolle natuur met veenvormende eigenschappen ontwikkeld kunnen worden.

Het gaat hierbij om onderwaterbodems met een ratio Fe/P >1 in het poriewater en gemiddelde sulfaatconcentraties in het oppervlaktewater lager dan de drempelwaarde (300 $\mu\text{mol l}^{-1}$, zie hoofdstuk 4). Onder deze condities zouden waterplantengemeenschappen van de Rietserie en de Trilveenserie zich kunnen ontwikkelen. Voorwaarde is wel dat de grote aantallen betrokken plantensoorten in het gebied (of in een naburige verlandingsituatie) aanwezig zijn. Belangrijke ‘ecosystem engineers’ zijn Krabbenscheer, Waterscheerling, Cyperzegge en Waterzuring. Met name Krabbenscheer heeft een zeer gering verspreidingsvermogen en kan het beste geïntroduceerd worden op plaatsen waar hij verdwenen of anderszins niet aanwezig is. De genoemde soorten zijn van belang bij de vorming van de eerste kraggen. Later kunnen soorten van de trilveenserie zich dan ook gaan vestigen, hoewel de dynamiek en bijbehorende veranderingen in biogeochemie hierbij nooit zijn onderzocht, omdat deze ontwikkelingen de laatste 50 jaar bijzonder zeldzaam zijn geweest.

Grootschalige ontwikkeling in de richting van hoogveen zou op de zeer lange termijn mogelijk kunnen zijn. Voorwaarden hiervoor zijn echter een groot aaneengesloten oppervlak zonder onderbrekingen en geen menselijke invloed op de hydrologie, omdat alleen op die manier een lensvormige grondwaterspiegel kan stijgen met de groeiende veenmoskern.

Hoewel laagveenverlanding tot in de jaren '50 van de vorige eeuw nog een zeer wijd verbreid verschijnsel was in de Nederlandse laagveengebieden, zijn er aanwijzingen dat dit na 1980 sterk is veranderd. Onderzoek in de oostelijke Vechtpassen heeft op basis van luchtfotostudies laten zien dat vele petgaten in de polders Westbroek en Molenpolder nog open water waren in 1937, maar in snel tempo dichtgroeiden tussen 1940 en 1980 (Bakker et al. 1994). Rietvegetaties en trilvenen waren wijdverbreid in de jaren '50, maar daarna ontwikkelden veel verlande petgaten zich tot Elzenbroekbos. Het ontbreken van de vroege stadia van verlanding werd in de jaren '80 opgemerkt en leidde tot initiatieven tot het verwijderen van broekbossen en het weer opnieuw uitgraven van petgaten. Dit gebeurde op vrij grote schaal in het Vechtplassengebied en in Noord-West Overijssel. Recente inventarisaties in het kader van OBN hebben uitgewezen dat de verlanding van deze petgaten nog maar heel beperkt lijkt op te treden. Hoewel er enkele successen te melden zijn, zijn er nog erg veel nieuwe petgaten waar de verlanding maar moeizaam op gang komt. Het onderzoek wees op de volgende factoren die de verlanding kunnen hebben vertraagd of verhinderd:

- Te steile oevers en te hoge ligging van het aangrenzende land
- Ontbreken van sleutelsoorten in (de naaste omgeving van) het petgat, bij voorbeeld de ecosystem engineers Krabbenscheer, Waterscheerling, Cyperzegge en Waterzuring

- Ongunstige waterkwaliteit (te eutroof, te sulfaatrijk), gerelateerd aan nalevering vanuit de percelen, aanvoer van sulfaatrijk water en ongunstige Fe/P ratio in de bodem.
- Ongunstige afmetingen (te lang en breed, te grote strijklengte)

Overigens is ook uit de eerder genoemde luchtfotostudie gebleken dat het stadium ‘open water’ ook vroeger gekenmerkt werd door een lange duur. Het kan dus zijn dat vele van de nieuwe petgaten nog meer tijd nodig hebben om bijvoorbeeld een geschikte oevervegetatie te ontwikkelen, of om bereikt te worden door de juiste soorten, waarna een drempel zou kunnen worden overschreden die alsnog tot een snelle verlanding leidt. Het blijft dus van groot belang om dit proces goed te blijven volgen in de 60-70 petgaten die inmiddels zijn gegraven.

Uitgaande van het veronderstelde grote belang van de water- en bodemkwaliteit voor het op gang komen van het verlandingsproces, is het voor dit onderzoek van belang vast te stellen hoe de hydrologie van de petgaten-gebieden in elkaar zit en welke nutriënten- en sulfaatbronnen hierbij van belang zijn. Een juiste balans tussen wateraanvoer en toestaan van peilfluctuaties is hierbij erg belangrijk. Proeven met flexibel peilbeheer hebben uitgewezen dat bij tijdelijke verlaging van het peil in de zomer (door geen water in te laten) de pyrietoxidatie in gedraineerde veenweidepercelen sterk wordt bevorderd, waardoor veel sulfaat en nutriënten vrijkomen (vergelijk hoofdstuk 4). Het ziet ernaar uit dat de belasting van zo’n gebied met sulfaat en nutriënten veel hoger is bij flexibel peil dan bij aanvoer van gebiedsvreemd water, zeker nu de kwaliteit van het inlaatwater een lichte verbetering laat zien. Verdere kwantitatieve studies in gebieden met nieuwe petgaten (Noordwest-Overijssel, Oostelijke Vechtplassen) kan hier meer klaarheid in brengen.

7. Klimaatinvloed op de zwaveldynamiek

7.1 Inleiding

Naar verwachting (KNMI'06 scenario's, zie kader 6) zullen de komende decennia de winters zachter worden en de zomers warmer. De hoeveelheid neerslag neemt waarschijnlijk toe in de winter en in de lente. Of de zomer- en herfstneerslag toe dan wel af zullen nemen, is sterk afhankelijk van de toekomstige luchtstroming en verschillen hierdoor erg per scenario (zie kader 6). Extreme situaties qua temperatuur en neerslag zullen waarschijnlijk vaker voorkomen. Deze klimaatveranderingen beïnvloeden zowel de fysische, de biogeochemische als de biologische toestand van aquatische ecosystemen.

De invloed van klimaatverandering is het duidelijkst waarneembaar en voorspelbaar voor de fysische toestand van zoete wateren. Zo zal de ijsbedekking afnemen, de watertemperatuur toenemen en er een sterkere en langere temperatuurstratificatie optreden in diepere wateren. Ook de invloed op de biogeochemie zal duidelijk waarneembaar zijn. Er wordt verwacht dat de interne eutrofiëring, vooral door fosfor, toe zal nemen als gevolg van hogere respiratiesnelheden en lagere zuurstofconcentraties in het sediment en in de waterlaag. Ook in de zwaveldynamiek zijn daarom veranderingen te verwachten (zie secties 3.2-3.4 en 4.1).

kader 6 Klimaatverandering in het kort

Wereldwijd verandert het klimaat en dat is ook in Nederland waarneembaar. Antropogene invloeden – zoals de uitstoot van CO₂ – hebben een belangrijke invloed op het klimaat, maar ook niet-antropogene invloeden spelen een belangrijke rol. Hoe het klimaat in Nederland verder zal veranderen, is vooral afhankelijk van de temperatuurstijging van de gehele aardbol en van de hiermee samenhangende veranderingen in de luchtstromingspatronen in West Europa (Van den Hurk et al. 2006). De mate waarin de wereldtemperatuur en de luchtstromingspatronen zullen wijzigen, is nog onzeker. Bij de ontwikkeling van de meest recente klimaatscenario's voor Nederland, de KNMI'06 scenario's, is hier rekening mee gehouden (Van den Hurk, et al. 2006). Dit heeft tot de vier hieronder geïllustreerde contrasterende KNMI scenario's geleid (zie ook tabel 4.6 in Van den Hurk et al. (2006)). Inmiddels werkt het KNMI aan een nieuwe generatie scenario's die rond 2013 gepubliceerd zullen worden.

	G	G+	W	W+
Veranderingen in luchtstroming	Nee	Ja	Nee	Ja
Temperatuurstijging	+1.0°C	+1.0°C	+2.0°C	+2.0°C
Winter				
Gemiddelde temperatuur	+0.9°C	+1.1°C	+1.8°C	+2.3°C
Koudste winterdag	+1.0°C	+1.5°C	+2.1°C	+2.9°C
Gemiddelde neerslag	+4%	+7%	+7%	+14%
Zomer				
Gemiddelde temperatuur	+0.9°C	+1.4°C	+1.7°C	+2.8°C
Warmste zomerdag	+1.0°C	+1.9°C	+2.1°C	+3.8°C
Gemiddelde neerslag	+3%	-10%	+6%	-19%

De effecten van de klimaatgerelateerde fysische en biogeochemische veranderingen op de biota zijn lastiger aan te geven, met name omdat er veel verschillende veranderingen tegelijkertijd op kunnen treden (vergelijk Figuur 1 in hoofdstuk 3); ze grijpen aan via de drempelwaarden die we in hoofdstuk 6 hebben geïdentificeerd. In dit hoofdstuk wordt daarom ook vooral ingegaan op de veranderingen in de zwavelbalans en de zwavel-biogeochemie als gevolg van klimaatverandering. Klimaatverandering kan zowel de zwaveldynamiek in de polder (het watersysteem inclusief de hierop afwaterende terrestrische percelen) als de externe zwavelbelasting van het watersysteem beïnvloeden, daarom hebben we onderscheid gemaakt tussen veranderingen in interne en externe belasting (vergelijk sectie 3.4). De klimaateffecten op de zwaveldynamiek worden hier voornamelijk kwalitatief beschreven.

7.2 Interne zwavelbelasting

Zowel veranderingen in de hydrologie als in temperatuur hebben een sterke invloed op de interne S-dynamiek in een polder. In hoofdstuk 3 laten we zien dat zwavel in het watersysteem terecht kan komen wanneer door verlaagde grondwaterstanden organische stof en FeS_x in de (veen)bodem oxideert. Als na (extreme) droogte de grondwaterstand weer stijgt kan het ontstane sulfaat uitspoelen naar het oppervlaktewater. Een dergelijke dynamiek is ook beschreven voor de uitspoeling van fosfor in de polder Botshol. Als gevolg van de afwisseling van extreme droogte en intense buien in de zomer zal de sulfaatbelasting vanuit de terrestrische (veen)gebieden naar het oppervlaktewater vrijwel zeker toenemen.

Bij droogval van (gedeelten van) de onderwaterbodem treedt hetzelfde proces op. De gevolgen na herinundatie hangen af van de buffercapaciteit van het sediment en van de voorraden gereduceerd ijzer en fosfor. In het ongunstige geval leidt de tijdelijke droogval tot hoge sulfaatconcentraties en verzuring (Van Dam, 1988). De verzuring kan vervolgens leiden tot de mobilisatie van toxische metalen zoals aluminium en zink (Smolders et al., 2006). In het gunstige geval is de buffercapaciteit van het sediment voldoende om de verzuring tegen te gaan en wordt S weer vastgelegd in het sediment wanneer het weer onder water komt te staan. Bijkomend voordeel kan zijn dat de tijdelijke droogval tot een netto stikstofverlies leidt door denitrificatie en tot een afname van de fosforbeschikbaarheid leidt (Lucassen et al., 2005; Smolders et al., 2006). De langere droge periodes die de KNMI'06 scenario's voorspellen kunnen hierdoor zowel positief als negatief uitpakken, afhankelijk van de bodem- en de sedimentsamenstelling.

Ook temperatuur heeft een sterke invloed op de S-dynamiek. Het verschil tussen zomer en winter is duidelijk zichtbaar in figuur 10 en 18. Onder zuurstofloze omstandigheden treedt sulfaat op als alternatieve oxidator (vergelijk figuur 2). Hogere temperaturen leiden tot een sterke toename van de bacteriële sulfaatreductie (Abdollahi & Nedwell, 1979; Urban et al. 1994). De Q_{10} waarde van de snelheid van de sulfaatreductie ligt ruwweg tussen de 2.3 en de 3 (Holmer & Storkholm, 2001). Dat wil zeggen dat bij een temperatuursverhoging van 10 graden Celsius de omzetting van sulfaat naar sulfide 2,3 tot 3 keer zo snel gaat. De meeste biochemische reacties hebben een Q_{10} van rond de 2. Een mogelijke verklaring van de relatief hoge toename in de reductiesnelheid van sulfaat is dat niet alleen de enzymatische reactiesnelheid toeneemt, maar ook de omgevingsomstandigheden gunstiger worden bij hogere temperaturen. Sulfaatreductie vindt immers alleen plaats onder zuurstofloze omstandigheden en zuurstofloosheid treedt sneller op bij hogere temperaturen. Deze combinatie van hogere temperaturen en lagere zuurstofconcentraties zorgt er bijvoorbeeld ook voor dat denitrificatie

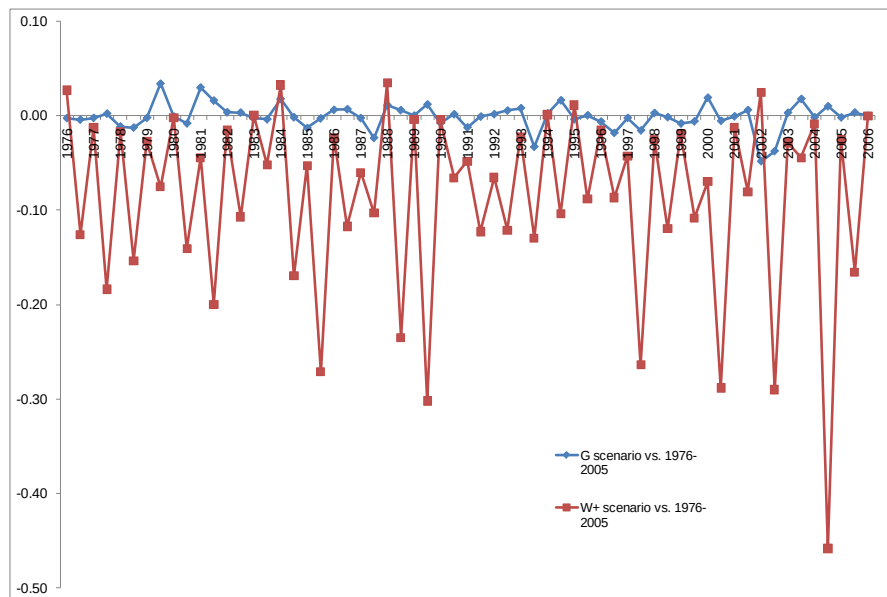
erg snel toeneemt als de temperatuur stijgt (Veraart et al., 2011). De (versnelde) reductie van sulfaat bij opwarming kan overigens alleen plaatsvinden als er voldoende sulfaat en organisch materiaal aanwezig is. Sulfaatreductie kan leiden tot de vorming van het toxische sulfide (S^{2-} , HS^-) bij een geringe beschikbaarheid van Fe (Smolders, et al. 2006; zie ook hoofdstuk 4). Dit kan tot sterfte van waterplanten leiden. Afhankelijk van de pH kan er ook H_2S gevormd worden met de kenmerkende rotte-eierengeur (zie hoofdstuk 4 en figuur 1, 26).

De zwavelcyclus is ook gekoppeld aan de stikstofcyclus. Zo kan nitraatuitspoeling zorgen voor de mobilisatie van sulfaat uit pyriethoudende afzettingen in de ondergrond (Smolders et al., 2010; zie ook figuur 2). Veranderende neerslagregimes zouden kunnen leiden tot een toename van de uitspoeling van nitraat naar het dieper grondwater en hiermee indirect ook tot hogere sulfaatconcentraties in het grondwater. Door de grote hoeveelheid organische stof in de bodem is dit echter in veengebieden niet bijzonder waarschijnlijk.

7.3 Externe zwavelbelasting

Externe zwavelbelasting kan plaatsvinden door het optreden van sulfaatrijke kwel of door het inlaten van sulfaatrijk water (zie hoofdstuk 3). Op een aantal plaatsen in Nederland is het grondwater rijk aan sulfaat (SO_4^{2-}). Kwel zorgt hier voor externe zwavelbelasting. Zoute en brakke wateren bevatten van nature hoge concentraties sulfaat. De zwavelbelasting in zoetwatersystemen zal dus sterk toenemen op die locaties waar zoute kwel, of de inlaat van brak water toe zal nemen. Als gevolg van zeespiegelstijging en extreem droge periodes waarin watertekorten op zullen treden, zal dit vooral voorkomen langs de kust. Het is echter ook mogelijk dat door dalende rivierstanden in de zomer kwel in lage polders juist zal afnemen (Immerzeel et al., 2009; zie ook hoofdstuk 3.5.2). Rijnwater bevat in droge periodes met lage afvoer verhoogde concentraties sulfaat (Van Vliet et al., 2008). Wanneer we kijken naar de waterbalans op polderniveau, dan is aannemelijk dat er in de toekomst meer water ingelaten moet worden om dezelfde grond- en oppervlaktewaterpeilen te handhaven. Een aantal modelstudies laat zien dat aanzienlijke effecten van klimaatverandering in peilgestuurde systemen te verwachten is (Tauw, 2007; Immerzeel et al. 2009; Hellmann & Vermaat, 2011).

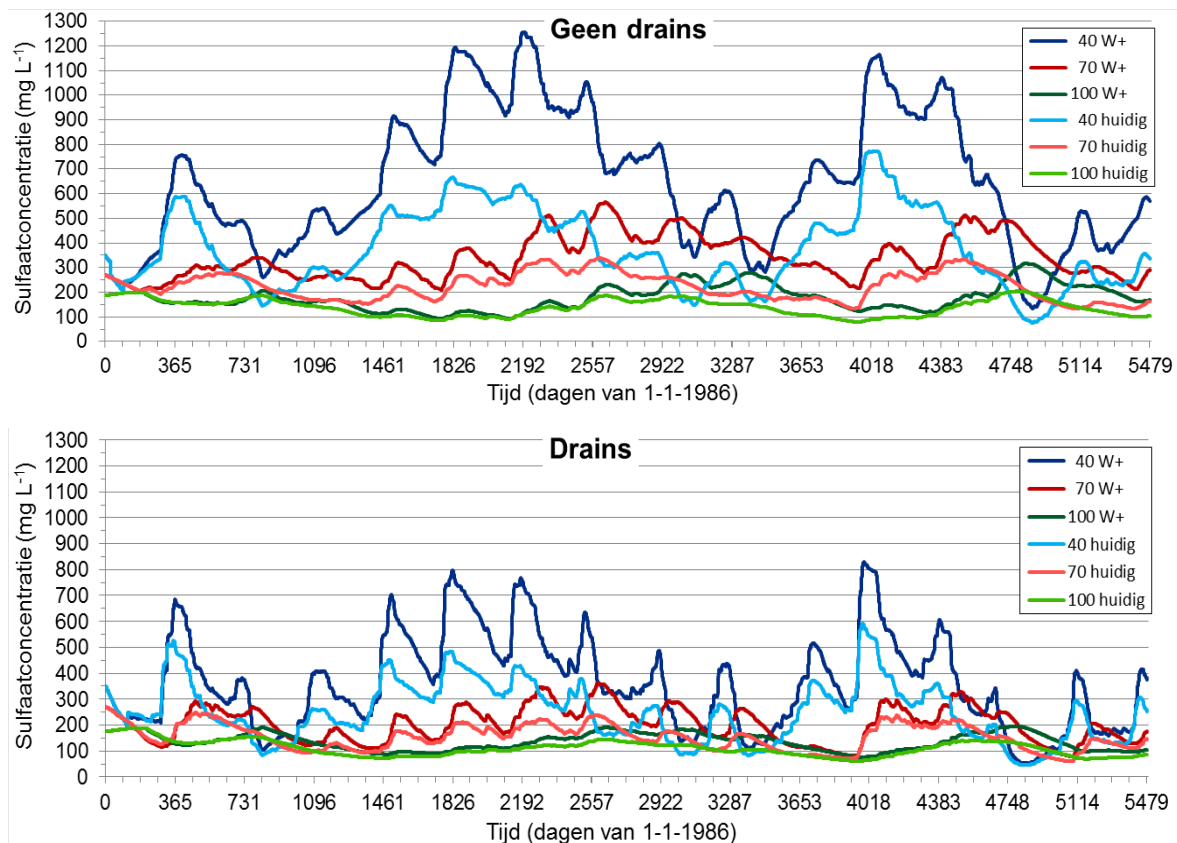
Kwantificering van het effect op de hoeveelheid inlaatwater van een individuele polder is zelden gerapporteerd. Op basis van de spaarzame modelstudies kunnen we concluderen dat, met name bij W+ en G+ scenario's, de hoeveelheden inlaatwater met 50 tot 100 % kunnen toenemen (Figuur 40). Afhankelijk van de aard van het inlaatwater zal hiermee ook de externe sulfaatbelasting toenemen.



Figuur 40. grondwaterpeilfluctuatie in een imaginaire in SOBEK geschematiseerde veenweidepolder voor de KNMI-klimaatscenario's G en W+ (uit Hellmann & Vermaat, 2011)

Als gedachtenoefening hebben we voor de Krimpenerwaard, één van de polders uit hoofdstuk 3 (zie Tabel 6), de twee extremen doorgerekend: een toename van het inlaatwater met 100% of een grondwaterdaling met zo'n 30 cm (figuur 40), wat een extra zakking van 5 mm betekent (Tabel 4). Twee keer zoveel inlaatwater betekent ook ongeveer een verdubbeling van de zwavelvracht naar de polder, van 31 naar 61 kg S ha⁻¹ j⁻¹. Extra bodemdaling door veenoxidatie betekent een verhoging van de interne sulfaatbelasting van 91 naar 181 kg S ha⁻¹ j⁻¹. In dit geval is extra inlaatwater dus duidelijk te prefereren: het levert het minste extra sulfaat op en voorkomt ook andere gevolgen van bodemdaling.

Bovenstaande schatting wordt ondersteund door recent uitgevoerde modelberekeningen (Hendriks, 2012, met o.a. SWAP-ANIMO). In figuur 41 is de gesimuleerde sulfaatconcentratie in de bodem op verschillende diepten weergegeven. De periode 1986 tot 2000 is gesimuleerd samen met een het klimaatscenario W+. Het gevolg van een veranderend klimaat (W+) is duidelijk zichtbaar als een hogere sulfaatproductie, vooral op 40 cm diepte. Onderwaterdrains lijken duidelijk effect te hebben: op 40 cm diepte halveren de concentraties ongeveer.



Figuur 41. Simulatie sulfaatgehalten in de bodem op drie diepten in de periode 1986-2000 met en zonder onderwaterdrains . Er is uitgegaan van het huidige klimaat en het W+ scenario (Bron: Hendriks, 2012).

7.4 Samenvattend: gevolgen van klimaat op de sulfaatbelasting van oppervlaktewater

Klimaatverandering kan de zwavelbelasting van oppervlaktewater verhogen door:

- de toename in frequentie en duur van lage grondwaterstanden in zwavelhoudende bodems waardoor zuurstof de bodem in kan dringen en zowel organisch materiaal als FeSx kan oxideren. In een daarop volgende (extreem) natte situatie kan het gevormde sulfaat richting het oppervlakte water afstromen.
- een toename in brakke of zoute kwel door een afnemende tegendruk uit de bovenliggende waterkolom, en mogelijke afname van (zoete) kwel door lagere rivierstanden.
- een toename van sulfaatrijk inlaatwater, waarvan het effect waarschijnlijk minder bezwaarlijk is dan extra bodemdaling, gezien onze hierboven uitgevoerde balansschatting.

Bij hogere temperaturen neemt de bacteriële sulfaatreductie sterk toe waarbij het toxische sulfide gevormd kan worden en afhankelijk van de FE/S ratio in de onderwaterbodem en zuurstof in de waterlaag eutrofiëringsprocessen versterkt kunnen nemen.

8. Conclusies

1. Een zwavelmolecuul dat vrij komt uit sulfide of organisch materiaal bij oxidatie tot sulfaat rond de GLG in de zomer zal waarschijnlijk in de winter afspoelen naar de sloot en uitgeslagen worden naar boezem en uiteindelijk de zee. In de sloot is de kans ook aanzienlijk dat dit sulfaat aan de onderwaterbodem gebonden wordt en daar blijft tot de komende baggerbeurt. Een in de zomer met buitenwater ingelaten zwavelmolecuul zal waarschijnlijk in de onderwaterbodem ingevangen raken.
2. Veenweidepolders hebben drie belangrijke bronnen van sulfaat. Oxidatie van de veenbodem en hierin aanwezig pyriet na door peilverlaging is de belangrijkste interne bron. Dit leidt tot maaivelddaling en elke mm maaivelddaling correspondeert met een sulfaatflux van zo'n $32 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$. Externe bronnen zijn inlaatwater, en veel minder belangrijk, de neerslag en de landbouw. Onderwaterbodems zijn een belangrijke tijdelijke opslagplaats van zwavel, die door baggeren periodiek geleegd wordt en dan verdeeld wordt over het land, waardoor de zwavel weer beschikbaar komt. In een aantal gevallen kan diepe kwel belangrijk zijn. Inlaatwater kan lokaal van belang zijn.
3. Veenweidepolders exporteren aanzienlijke hoeveelheden sulfaat. Ook op stroomgebiedschaal is dit het geval. Hier is RWZI-effluent een niet te verwaarlozen bron van sulfaat in de zelfde orde als inlaatwater van buiten.
4. De kans dat sulfaat in inlaatwater bijdraagt aan mineralisatie van de veenbodem is erg klein, omdat zuurstof meestal voldoende beschikbaar is.
5. Duidelijke drempelwaarden voor het voorkomen van een soortenrijke onderwatervegetatie liggen rond de $10\text{--}15 \text{ mg SO}_4\text{--S l}^{-1}$ ($0.3\text{--}0.5 \text{ mmol l}^{-1}$). In de zomer blijft zo'n 24% van de ~5000 getallen in onze database onder deze grens. Hier is potentie voor een soortenrijke waterplantenvegetatie, en dit zijn ook de plaatsen waar kansen zijn voor de eerste fase van verlanding, die vanuit een natuurbeheerperspectief zo gewenst zijn. Elders zijn sulfaatconcentraties hoog en zijn slechts algemene soorten te verwachten.
6. Onderwaterdrains lijken een gunstig compromis te zijn waarmee maaivelddaling verminderd wordt en agrarisch landgebruik bevorderd. De sulfaatproductie wordt ook verminderd, onder de belangrijke conditie dat het peil verhoogd wordt naar 40 cm onder maaiveld.
7. Klimaatsverandering zal aanzienlijke gevolgen hebben voor de sulfaaddynamiek, met name als we uitgaan van het W+ scenario. Hogere temperaturen zullen alle biogeochemische processen versnellen. Het watertekort in de zomer kan beter aangevuld worden met water van buiten de veenpolder, dan dat wegzakken van sloot- en grondwaterpeil wordt geaccepteerd, als een verhoogde sulfaatvracht ongewenst geacht wordt.

9. Aanbevelingen

9.1 Beïnvloeden sulfaatconcentratie

In dit onderzoek hebben we ons gericht op de processen die de sulfaatconcentratie in oppervlaktewater verklaren. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op maatregelen die deze concentratie kunnen beïnvloeden. Een zo laag mogelijke concentratie voorkomt dat sulfaat zorgt voor interne eutrofiering. Zo laag mogelijk betekent echter niet nul. Uit dit onderzoek volgen drempelwaarden van rond de $10\text{--}15 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$ ($0.3\text{--}0.5 \text{ mmol l}^{-1}$) voor een gewenste, soortenrijke onderwatervegetatie. Metingen in het bodemvocht laten zien dat $10 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$ ook de waarde is waarbij sulfaat niet of zeer langzaam wordt gereduceerd. Sulfaat tussen deze waarde van ca. $10 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$ en de gemeten waarde lijkt beschikbaar voor oxidatie van veen en onderwaterbodem. Dit spoelt in najaar en winter af naar het oppervlaktewater. Het is van belang deze waarde zo klein mogelijk te houden.

Voor de inschatting van de grootste sulfaatbronnen en -fluxen zijn massabalansen opgesteld op jaarbasis. Er is in deze studie een onderscheid gemaakt tussen een netto- en een brutobalans (hoofdstuk 3.4).

9.1.1 Nettobalans

Sulfaat in het **afgevoerde water** is de grootste post. De afvoer vindt plaats in het winterhalfjaar en de sulfaatconcentratie in het water is dan hoog. In het voorjaar is de concentratie in het oppervlaktewater nog steeds hoog en het sulfaat wordt gebruikt voor oxidatie van de onderwaterbodem. Door meer water af te voeren en door te spoelen met water met een laag sulfaatgehalte is het mogelijk de uitgangssituatie in het voorjaar (lage sulfaatconcentratie) te verbeteren.

De concentratie in het **ingelaten water** is in de regel veel lager dan in het uitgeslagen water. Meestal is echter de sulfaatconcentratie in het ingelaten water hoger dan de in deze rapportage vastgestelde kritische concentratie van ca. $10 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$. Sulfaat boven deze concentratie doet mee aan de oxidatie van de onderwaterbodem. Water afkomstig uit de Rijn heeft inmiddels een relatief laag sulfaatgehalte (ca. $20 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$). De concentratie in IJsselmeerwater is hoger dan die in Rijnwater (ca. $30 \text{ mg SO}_4\text{-S l}^{-1}$). Bij beperking tot de grote aanvoerbronnen Rijn of IJsselmeer moet de voorkeur daarom worden gegeven aan Rijnwater. Hogere concentraties zijn wel mogelijk bij lagere Rijnafvoeren in de nazomer. In de periode december- april is de afvoer van de Rijn echter meestal hoog en dit water zou gebruikt kunnen worden voor doorspoeling.

Bij de waterhuishouding in een specifieke polder is uitgeslagen water, met een mogelijk verhoogde sulfaatconcentratie uit het ene gebied weer inlaatwater voor het er naast gelegen gebied. RWZI's kunnen lokaal de sulfaatconcentratie in de boezem beïnvloeden. Optimalisatie lijkt mogelijk door bij het inlaten van water meer te sturen op het sulfaatgehalte.

9.1.2 Brutobalans

Oxidatie van pyriet en organische stof in de veenbodem is de belangrijkste bron van sulfaat voor het oppervlaktewater in veenpolders. Aanvoer uit deze bron kan alleen worden tegengegaan door de mineralisatie te minimaliseren. Dit betekent dat voorkomen moet worden

dat de bodem onverzadigd raakt en zuurstof zijn intrede kan doen is de basis van minimaliseren. De GLG moet zo hoog mogelijk zijn. Mogelijkheden zijn:

- Opzetten van peil. Voor natuurgebieden is dit een mogelijkheid maar boeren in het veen wordt dan moeilijk. Opzetten van een peil alleen is niet voldoende. De grondwaterstand in het midden van een perceel moet ook hoog blijven. De zorg bestaat dat drogere zomers (zoals 2003) de maaivelddaling zullen versterken, en dan vooral in het midden van de percelen. Hierdoor wordt ook navenant bijgedragen aan de emissie van broeikasgassen. Bovendien lijkt het waterbeheersysteem op den duur onvoldoende robuust en te kostbaar worden. Elke decimeter minder drooglegging betekent ongeveer 2 mm j^{-1} minder maaivelddaling en een sulfaatvracht van $32 \text{ kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$. Een gewijzigd peilbeheer is voorgesteld als maatregel voor klimaatadaptatie en –mitigatie (Jansen et al., 2009b).
- Aanleggen van onderwaterdrains, waardoor de mineralisatie kan halveren. Uit modelberekeningen blijkt dat deze maatregel gepaard moet gaan met een geringe drooglegging van maximaal 50 cm maar liefst 40 cm. Toepassen van onderwaterdrains leidt tot een verminderde sulfaatvorming, ook bij het W+ klimaatscenario (zie figuur 41)

Door schonen en baggeren is de onderwaterbodem ook een belangrijke bron. Het materiaal wordt meestal op de kant gezet. Hierdoor oxideert de aanwezige zwavel tot sulfaat. Dit kan door de korte afstand uitspoelen naar de sloot, bijvoorbeeld tijdens hevige regenval in de zomer. Door de bagger over het hele perceel te verspreiden zal minder sulfaat naar de sloten uitspoelen.

Percelen in de veengebieden zijn in de zomer sulfaatrijk. Zolang het sulfaat in het perceel blijft is er niets aan de hand, maar uitspoeling naar de sloot moet waar mogelijk worden geminimaliseerd. Zeker als peilen worden opgezet wordt het risico van oppervlakkige afstroming groter. Greppels bevorderen de afvoer. Dimensionering van percelen om in de zomer water vast te houden kan een oplossing zijn.

9.2 Tot besluit

Tijdens de studie is bevestigd dat sulfaat in veen een complexe problematiek is. Er is veel bekend, maar door de beperkte tijd kon niet alle kennis volledig worden ontsloten. Metingen uit het verleden konden ook niet altijd sluitende antwoorden geven op de vragen van nu. Deze studie is goed bruikbaar om oplossingsrichtingen aan te geven. Er is tijd nodig om de oplossingen te implementeren. Er wordt aanbevolen deze studie verder te verfijnen en gelijktijdig in het veld belangrijke ontbrekende gegevens te verzamelen.

Effecten van klimaatsverandering worden onder het huidige beleid gestuurd via landgebruik en waterpeil. Implementatie van beide aspecten gebeurt grotendeels decentraal in bestemmingsplannen en peilbesluiten. Effectuering van regie op grotere ruimtelijke schaal, zoals het westelijk veenweidegebied, lijkt niet eenvoudig te realiseren, daar peilbesluiten voor langere tijd vastliggen en peil in de regel functie volgt. Effectief en grootschalig een verminderde maaivelddaling realiseren is een belangrijke bestuurlijke en technische uitdaging, zeker omdat daarbij een rendabele agrarische bedrijfsvoering mogelijk moet zijn.

10. Literatuur

- Abdollahi, H., Nedwell DB, 1979. Seasonal temperature as a factor influencing bacterial sulfate reduction in a saltmarsh sediment. *Microb Ecol* 5, 73-79.
- Armstrong J, Afreen Zobayed F, Armstrong W., 1996. Phragmites die-back: sulphide- and acetic acid-induced bud and root death, lignifications, and blockages within aeration and vascular systems. *New Phytol* 134, 601-614.
- Armstrong W., Boatman D.J., 1967. Some field observations relating the growth of bog plants to conditions of soil aeration. *J Ecol* 55, 101-110.
- Bal, D., Beije H.M., Fellingier M., Haveman R., van Opstal A.J.F.M, van Zadelhoff F.J., 2001. Handboek natuurdoeltypen. Expertisecentrum LNV, Wageningen.
- Bakker, S. A., Van den Berg N.J., Speleers B.P., 1994. Vegetation transitions of floating wetlands in a complex of turbaries between 1937 and 1989 as determined from aerial photographs with GIS. *Vegetatio* 114, 161-67.
- Beltman B.G.H.J., Smolders A., Vermaat J.E., 2009. Bodemchemie van veenweidegronden: nuttige indicator voor kansen voor natuurontwikkeling. *Landschap* 26, 95-102.
- BLGG, 2010. Voorbeeldadvisering bemesting. www.blgg.nl
- Bloemendaal F.H.J.L, Roelofs, J.G.M., 1988. Waterplanten en waterkwaliteit. KNNV Natuurhistorische Bibliotheek nr 54, 189 pp.
- Boedeltje G., Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Roelofs J.G.M. 2005. Interactions between sediment propagule banks and sediment nutrient fluxes explain floating plant dominance in stagnant shallow waters. *Arch Hydrobiol* 162, 349-362.
- Borger, G.J., 1992. Draining-digging-dredging; the creation of a new landscape in the peat areas of the low countries. In: J.T.A. Verhoeven (ed.). *Fens and bogs in the Netherlands: vegetation, history, nutrient dynamics and conservation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Buijsman E., Aben J.M.M., Hetteling J.P., Van Hinsberg A., Koelemeijer R.B.A., Maas, R.J.M, 2010. Zure regen, een analyse van dertig jaar verzuringsproblematiek in Nederland. PBL publicatie 500093007, Bilthoven.
- Chambers RM., 1997. Porewater chemistry associated with Phragmites and Spartina in a Connecticut tidal marsh. *Wetlands* 17, 360-367.
- Dekker A., Menkveld HWH, Hermans PGB, Panjer MAC, 't Lam,GP, 2011. Zwavel in de rwzi, autotrofe denitrificatie en zwavelterugwinning als zuiveringstechniek voor rwzi's - een haalbaarheidsstudie. STOWA rapport 2011-21
- De Wit M, Buitenveld H., Van Deursen W, 2007. Klimaatverandering en de afvoer van Rijn en Maas. Arnhem, Riza memo: WRR/2007-06
- Fenner N, Freeman C, 2011. Drought-induced carbon loss in peatlands. *Nature Geosci* 4, 895-900
- Freeman C., Ostle, NJ, Fenner N., Kang, H., 2004. A regulatory role for phenol oxidase during decomposition in peatlands. *Soil Biol. Biochem.* 36, 1663-1667 .
- Geurts J.J.M., Smolders A.J.P., Verhoeven J.T.A., Roelofs J.G.M., Lamers L.P.M., 2008. Sediment Fe:PO₄ ratio as a diagnostic and prognostic tool for the restoration of aquatic biodiversity in fen waters. *Freshwat Biol* 53, 2101-2116.
- Geurts J.J.M., Smolders A.J.P., Banach A.M., van de Graaf J.P.M., Roelofs J.G.M., Lamers, L.P.M., 2010. The interaction between decomposition, N and P mineralization and their mobilization to the surface water in fens. *Water Res* 44, 3487-3495.
- Griffioen J., de Louw P.G.B., Boogaard HL, Hendriks R.F.A., 2002. De achtergrondbelasting van het oppervlaktewatersysteem met N, P, en Cl, en enkele ecohydrologische parameters in West-Nederland. Delft, TNO-rapport NITG 02-166-A.

- Harmsen J., Van den Toorn A., Bril J., 2001. Natuurlijke immobilisatie van zware metalen in de bodem. AlterraRapport 357. Alterra, Wageningen.
- Harmsen, J., R.P.J.J. Rietra, J.E. Groenenberg, J. Lahr, A van den Toorn en H.J. Zweers, 2012. Verspreiden van bagger op het land in klei- en veengebieden. Wageningen, Alterra, Alterra-Rapport 2282.
- Hellmann F., Vermaat J.E., 2011. Het effect van klimaatverandering op de waterhuishouding en nutriëntenstromen in veenweidepolders? H2O 44(3), 25-28.
- Hendriks, 1997. Oorzaken van diffuse stikstof- en fosforbelasting van het oppervlaktewater in veenweidegebieden. H2O (30) 1997, nr. 3: 66-69.
- Hendriks, R.F.A., 2012. Persoonlijke mededeling van lopend onderzoek
- Hendriks, R.F.A., D.J.J. Walvoort en M.H.J.L. Jeuken, 2008. Evaluation of the applicability of the SWAP-ANIMO model for simulating nutrient loading of surface water in a peat land area. Calibration, validation, and system and scenario analysis for an experimental site in the Vlietpolder. Alterra-Rapport 619, Alterra, Wageningen.
- Hendriks, R.F.A. en Van Gerven, L.P.A, 2011. Nadere beschrijving van de analyse van processen van 'interne eutrofiëring'. In : Van Gerven, L.P.A, van der Grift. B., Hendriks R.F.A., Mulder H.M, van Tol – Leenders T.P., 2011b.
- Hendriks, R.F.A. en J.J.H. van den Akker, 2012. Effecten van onderwaterdrains op de waterkwaliteit in veenweiden. Modelberekeningen met SWAP-ANIMO voor veenweide-eenheden naar veranderingen van de fosfor-, stikstof- en sulfaatbelasting van het oppervlaktewater bij toepassing van onderwaterdrains in het Westelijke veenweidegebied. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport (in voorbereiding)
- Holmer, M., Storkholm P., 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. Freshwat Biol 46, 431-451.
- Hoogheemraadschap Rijnland, 2003. Waterbeheer in Rijnland 2002. Rapport, Leiden, ISSN 1567-698.
- Howes B.L., Teal J.M., Peterson S., 2005. Experimental Phragmites control through enhanced sediment sulfur cycling. Ecol Engin 25, 2929-303.
- Huinink, J., 2001. Neerslag, verdamping en neerslagoverschotten. Regionale verschillen binnen Nederland. Rapport Informatie- en KennisCentrum Landbouw, Ede. Vierde druk.
- IKC-LNV, 2001. Beschermingsplan Moerasvogels 2000-2004. Rapport Directie Natuurbeheer nr. 47. 2e druk, Wageningen. www.moerasvogels.nl
- Jaarsma N., Klinge M., Lamers L., 2008. Van helder water naar troebel en weer terug. STOWA rapport 2008-04
- Janssen, J.A.M., Schaminée J.H.J, 2003. Europese natuur in Nederland - habitattypen. KNNV Uitgeverij, Utrecht.
- Jansen, P.C., Querner E.P., van den Akker J.J.H., 2009a. Onderwaterdrains in het veenweidegebied en de gevolgen voor de inlaatbehoefte, de afvoer van oppervlaktewater en voor de maaiveld daling. Alterra-Rapport 1872.
- Jansen, P.C., Hendriks R.H., Kwakernaak C., 2009b. Behoud van veenbodems door ander peilbeheer; Maatregelen voor een robuuste inrichting van het westelijk veenweidegebied. Alterra-Rapport 2009. Alterra, Wageningen
- Kemmers R.H., Van Delft S.P.J., Sival F.P., Jansen P.C., 2003. Effecten van bevoeiing op de basen- en voedingstoestand van verzuurde en verdroogde beekdalen. Alterra verslag 748.
- Klein Tank A.M.G., Lenderink G., 2009. Klimaatverandering in Nederland: Aanvullingen op de KNMI'06 scenario's. De Bilt, KNMI.
- Koch M.S., Mendelssohn I.A., 1989. Sulfide as a soil phytotoxin: differential responses in two marsh species. J Ecol 77, 565-578.
- Koch M.S., Mendelssohn I.A., McKee K.L., 1990. Mechanism for the hydrogen sulfide-induced growth limitation in wetland macrophytes. Limnol Oceanogr 35, 399-408.

- Kosten, S., 2011. Een frisse blik op warmer water: over de invloed van klimaatverandering op de aquatische ecologie en hoe de negatieve effecten kunt tegengaan. Van Weeren, B.-J. (Ed.). In opdracht van Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer & Rijkswaterstaat Waterdienst., Amersfoort & Lelystad, p. 67.
- Lamers L.P.M., Tomassen H.B.M., Roelofs J.G.M., 1998. Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Env Sci Techn* 32, 199–205.
- Lamers L.P.M., Falla S.J., Samborska E. M., Van Dulken I.A.R., Van Hengstum G., Roelofs, J.G.M., 2002. Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulfate-polluted freshwater wetlands. *Limnol Oceanogr* 47, 585-593.
- Lamers L.P.M., Geurts J., Bontes B. M, Sarneel J. M., Pijnappel H.W., Boonstra H., Schouwenaars J., Klinge M., Verhoeven J.T.A, Ibelings B.W., Van Donk E., Verberk W., Kuijper B., Esselink H., Roelofs J.G.M, 2006. Onderzoek ten behoeve van het herstel en beheer van Nederlandse laagveenwateren. Eindrapportage 2003-2006 (fase 1).
- Li S., Mendelssohn I.A., Chen H., Orem W.H., 2009. Does sulphate enrichment promote the expansion of *Typha domingensis* (cattail) in the Florida Everglades? *Freshwat Biol* 54, 1909–1923.
- Lowe LE, Bustin RM, 1985. Distribution of sulphur forms in six facies of peats of the Fraser River Delta. *Can. J. Soil Sci.* 65, 531-541.
- Lucassen E.C.H.E.T., Smolders A.J.P., Van de Crommenacker, J., Roelofs J.G.M., 2004. Effects of stagnating sulphate-rich groundwater on the mobility of phosphate in freshwater wetlands: a field experiment. *Arch Hydrobiol* 160, 117-131.
- Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders A.J.P, Roelofs, J.G.M., 2005. Effects of temporary desiccation on the mobility of phosphorus and metals in sulphur-rich fens: differential responses of sediments and consequences for water table management. *Wetl Ecol Manage* 13, 135-148.
- Mes, R., 2011. Onderwaterdrains in het veenweidegebied. Uitgave provincie Zuid Holland nr 165841
- Mes, R., Ouboter, M., 2011. Klimaatverandering en waterkwaliteit, invloed van sulfaat op behoud en herstel van laagveen en veenweiden. Offerteonderzoek 111005 provincie Zuid-Holland, 5 pp.
- Meinardi, C.R., 2005. Stroom van water en stoffen door de bodem en naar de sloten in de Vlietpolder. RIVM rapport 500003004.
- Meuleman A.F.M., Beltman B., Scheffer R.A., 2004. Water pollution control by aquatic vegetation in treatment wetlands. *Wetl. Ecol Managem* 12, 459-471.
- Moss, B., Kosten, S., M., M., Battarbee, R.W., Jeppesen, E., Mazzeo, N., Havens, K., Lacerot, G., Liu, Z., De Meester, L., Paerl, H.W. & Scheffer, M., 2011. Allied attack: climate change and nutrient pollution. *Inland Waters* 1, 101-105.
- Mulderij G., Mau B., de Senerpont Domis L. N, Smolders A. J.P., Van Donk E., 2009. Interaction between the macrophyte *Stratiotes aloides* and filamentous algae: does it indicate allelopathy? *Aquat Ecol* 43, 305-312.
- Netten J.J.C., Van Zuidam J., Kosten S., Peeters E.T.H.M., 2011. Differential response to climatic variation of free-floating and submerged macrophytes in ditches. *Freshwat Biol.* 56, 1761-1768.
- NMI, 2000. Praktijkgids meststoffen, Wageningen, Nutrienten Management Instituut, 2000.
- Oenema O., 1999. Vermindering nutriëntenverlies uit landbouw. Van nutriëntenoverschotten naar evenwicht tussen aanvoer en afvoer. *Landschap* 6, 141-152.
- Oenema, O., Postma, R., 2003. Managing sulphur in agroecosystems. In: Abrol, Y.P., Ahmad, A. Sulphur in plants. 45-70. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht BL, 2010. Zure regen. Een analyse van dertig jaar verzuringsproblematiek in Nederland. PBL rapport 500093007.
- Pleijter, M, Van den Akker., J.J.H, 2007. Onderwaterdrains in het veenweidegebied; mogelijkheden van de toepassing van onderwaterdrains en de invloed op de maaiveld daling in het veenweidegebied. Alterra-rapport 1586. Alterra, Wageningen.

- Rommelink G.J., Ouweltjes W., Holshof G., 2005. Invloed stikstofbemesting grasland op voorziening mineralen en spoorelementen rundvee . Praktijk Rapport Rundvee 67, Animal Sciences Group /Praktijkonderzoek, Lelystad.
- Rijtema, P.E., Groenendijk, P. and Kroes, J.G. 1999. Environmental impact of land use in rural regions; The development, validation and application of model tools for management and policy analysis. Series on Environmental Science and Management. Vol. 1. Imperial College Press.
- Rip W., Ouboter M, Los, H.J., 2007. Impact of climatic fluctuations on Characeae biomass in a shallow, restored lake in The Netherlands. *Hydrobiologia* 584, 415-424.
- Schaminée J.H.J., Stortelder A.H.F., Weeda E.J, 1996. De Vegetatie van Nederland. Deel 3. Plantengemeenschappen van graslanden, zomen en droge heiden. Opulus Press, Uppsala, Leiden
- Schaminée, J.H.J., Weeda E.J., Westhoff V, 1995. De Vegetatie van Nederland. Deel 2. Plantengemeenschappen van wateren, moerassen en natte heiden. Opulus Press, Uppsala, Leiden
- Schot PP, Molenaar A, 1992. Regional changes in groundwater flow patterns and effects on groundwater composition. *J Hydrol* 130, 151-170.
- Schothorst, C.J., 1977. Subsidence of low moor peat soils in the western Netherlands. *Geoderma* 17, 265-291.
- Schoumans, O.F., Groenendijk P., Van der Salm C., Pleijter M, 2008. Methodiek voor het karakteriseren van fosfaatlekkende gronden; PLEASE: technische beschrijving. Wageningen, Alterra, Rapport 1724.
- Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M., 1993. Sulphate mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems. *Aquat Bot* 46, 247-253.
- Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M., 1996a. The roles of internal iron hydroxide precipitation, sulphide toxicity and oxidizing ability in the survival of *Stratiotes aloides* roots at different iron concentrations in sediment pore water. *New Phytol* 133, 253-260.
- Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M., Den Hartog C., 1996b. Possible causes for the decline of the water soldier (*Stratiotes aloides* L.) in the Netherlands. *Arch Hydrobiol* 136, 327-342.
- Smolders A.J.P., Den Hartog C., van Gestel C., Roelofs J.G.M., 1996c. The effects of ammonium on growth, accumulation of free amino acids and nutritional status of young phosphorus deficient *Stratiotes aloides* plants. *Aquat Bot* 53, 85-96.
- Smolders A.J.P., Van Riel M.C., Roelofs J.G.M., 2000. Accumulation of free-amino acids as an early indication for physiological stress (nitrogen overload) due to elevated ammonium levels in vital *Stratiotes aloides* L. stands. *Arch Hydrobiol* 150, 169-175.
- Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Moonen M., Zwaga K., Roelofs J.G.M., 2001. Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. *Biogeochemistry* 54, 219-228.
- Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Den Hartog C., Roelofs J.G.M., 2003. Mechanisms involved in the decline of *Stratiotes aloides* L. in the Netherlands: sulphate as a key variable. *Hydrobiologia* 506/509, 603-610.
- Smolders AJP, Lamers LPM, Lucassen ECHET, Roelofs JGM, 2006. Internal eutrophication: How it works and what to do about it, a review. *Chem Ecol* 22, 93-111.
- Smolders, A.J.P., Moonen, M., et al., 2006. Changes in pore water chemistry of desiccating freshwater sediments with different sulphur contents. *Geoderma* 132, 372-383.
- Smolders A.J.P., Lucassen, E.C.H.E.T, Bobbink, R., Roelofs, J.G.M., Lamers, L.P.M., 2010. How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry* 98, 1-7.
- Smolders A., Van den Broek T, Lucassen E, Van der Welle M, Zaadnoordijk W.J., 2011. Monitoring proefsloten Lopikerwaard. BWARE rapport 2011.30.

- Specken B, De Groot J., 2010. Trends in waterkwaliteit in het beheersgebied van Amstel, Gooi en Vecht. *H₂O* 43(4), 19-22.
- Stortelder AFH, Schaminée J.H.J., Hommel P.W.F.M., 1999. De vegetatie van Nederland. Deel 5. Plantengemeenschappen van ruigten, struwelen en bossen. Opulus Press, Uppsala, Leiden
- Tauw , 2007. Effecten van klimaatverandering op het grondwatersysteem in de provincie Utrecht. Utrecht, juni 2007, 68 p
- Twisk W, 2010. Interne eutrofiëring binnen Schieland en de Krimpenerwaard: verkennend onderzoek naar overeenkomsten en verschillen tussen theorie en praktijk. Intern rapport HH Schieland en de Krimpenerwaard.
- Urban, N.R., Brezonik P.L., Baker L.A., Sherman L.A., 1994. Sulfate reduction and diffusion in Sediments of Little Rock Lake, Wisconsin. *Limnol Oceanogr* 39, 797-815
- Van Dam, H., 1988. Acidification of three moorland pools in The Netherlands by acid precipitation and extreme drought periods over seven decades. *Freshwat Biol* 20, 157-176.
- Van den Akker, 2012. Persoonlijke mededeling
- Van den Akker, J.J.H., Hendriks, R.F.A., Mulder, J.R. 2007. Invloed van infiltratiewater via onderwaterdrains op de afbraak van veengrond : helpdeskvraag D2057 Onderwaterdrains van Drunen_1106. Alterra-Rapport 1597, Alterra Wageningen
- Van den Akker, J.J.H., R.F.A Hendriks, I.E. Hoving, M. Pleijter, 2010. Toepassing van onderwaterdrains in veenweidegebieden: effecten op maaiveldddaling, broeikasgasemissies en het water. *Landschap* 27, 136 – 149.
- Van den Hurk, B., Klein Tank, A., Lenderink, G., Van Ulden, .A, Van Oldenborgh, G.J., Katsman, C., Van den Brink, H., Keller, F., Bessembinder, J., Burgers, G., Komen, G., Hazeleger, W., and S. Drijfhout. 2006. KNMI Climate Change Scenarios 2006 for the Netherlands. KNMI Scientific Report WR 2006-012006, De Bilt, The Netherlands.
- Van der Heide T., Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Van Katwijk M., Roelofs J., 2010. Nutrient availability correlates with bicarbonate accumulation in marine and freshwater sediments – empirical evidence from pore water analyses. *Appl Geochem* 25, 1825-29.
- Van der Welle M.E.W., Cuppens M., Lamers L.P.M., Roelofs J.G.M., 2006. Detoxifying toxicants: interactions between sulphide and iron toxicity. *Env Tox Chem* 25, 1592–1597.
- Van der Welle M.E.W., Smolders A.J.P., Op den Camp H.J.M., Roelofs J.G.M., Lamers L.P.M., 2007a. Biogeochemical interactions between iron and sulphate in freshwater wetlands and their implications for interspecific competition between aquatic macrophytes. *Freshwat Biol* 52, 434–447.
- Van der Welle M.E.W., Niggebrugge K., Lamers L.P.M., Roelofs J.G.M., 2007b. Differential responses of the freshwater wetland species *Juncus effusus* L. and *Caltha palustris* L. to iron supply in sulfidic environments. *Env Poll* 147, 222-230.
- Van Gaans P.F.M., Hartog N., Bakker I.J.I., Kiden P., Griffioen J., 2007. De geotop van de ondergrond: Een reactievat. Deelrapport 3. Eerste statistische karakterisering van de geochemische reactiecapaciteit van de geotopgebieden Holland en Rivierengebied. TNO-ALTErra Rapport 2007-U-R1172/A
- Van Gerven, L.P.A. R.F.A. Hendriks, J. Harmsen, V. Beumer en P. Bogaart, 2011a. Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater vanuit de waterbodem in een veengebied; Metingen in de Krimpenerwaard. Reeks Monitoring Stroomgebieden 23. Wageningen, Alterra, Alterra rapport 2217.
- Van Gerven, L.P.A van der Grift. B., Hendriks R.F.A., Mulder H.M, van Tol – Leenders T.P., 2011b. Nutriëntenhuishouding in de bodem en het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard. Bronnen, routes en sturingsmogelijkheden. Alterra rapport 2220.
- Van Vliet M., Zwolsman G, Joziassse J, 2008. Effecten van Klimaatverandering op de waterkwaliteit in de Rijn en Maas. Deltares-rapport 2008-U-R0629/A.

- Van Wallenburg C., 1972. Cat-clay soils and potential cat-clays in inland polders in the western part of the Netherlands. In: H. Dost (redactie). Acid sulphate soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972, Wageningen, The Netherlands, International Institute for Land Reclamation and Improvement
- Veraart A.J., de Klein J.J.M., Scheffer, M., 2011. Warming can boost denitrification disproportionately due to altered oxygen dynamics. PLoS ONE 6(3), e18508.
- Verhoeven J.T.A., Bobbink R., 2001. Plant diversity of fen landscapes in The Netherlands. In: B Gopal (Editor), Biodiversity in wetlands: assessment, function and conservation. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 65-87.
- Vermaat, J.E., Hellmann, F., 2010. Covariance in water- and nutrient budgets of Dutch peat polders: what governs nutrient retention? Biogeochemistry 99,109-126.
- Vermaat, J.E., Hellmann, F., Dias, A.T.C., Hoorens B, Van Logtestijn, R.S.P. & Aerts R., 2011. Greenhouse gas fluxes from Dutch peatland water bodies: are they affected by land use? Wetlands 31, 493-498
- Vermeulen, J. en R.F.A. Hendriks, 1996. Bepaling van afbraaksnelheden van organische stof in laagveen. Ademhalingsmetingen aan ongestoorde veenmonsters in het laboratorium. Rapport 288, DLO-Staring Centrum, Wageningen.
- Widdel, F., 1988. Microbiology and ecology of sulphate and sulfur reducing bacteria. Biology of anaerobic microorganisms.. New York, Wiley.
- Wu J, Cheng S, Liang W, Wu Z., 2009. Effects of organic-rich sediment and below-ground sulfide exposure on submerged macrophyte, *Hydrilla verticillata*. Bull Env Contam Tox 83, 497-501.
-