

Sulfaat in veenweiden: gebiedsvreemd of gebiedseigen?

Rob Hendriks (Alterra), Wim Twisk (Hoogheemraadschap Schieland en de Krimpenerwaard), Luuk van Gerven (NIOO, Nederlands Instituut voor Ecologie), Joop Harmsen (Alterra)

Sulfaat is een belangrijke stof in sloten in veenweidegebieden. Het wordt in de zuurstofloze waterbodem door micro-organismen omgezet in sulfide, dat zich bindt aan ijzer. Daardoor komt fosfaat vrij, wat slecht is voor de ecologische kwaliteit van het slootwater. De gedachte was altijd dat de inlaat van gebiedsvreemd water in de polders de grootste bron van sulfaat is. De laatste jaren is duidelijk geworden dat het sulfaat vooral afkomstig is uit de veenweidebodem zelf. In de Krimpenerwaard gaat het om 75%. Het inlaatwater blijkt de sulfaatconcentraties in de gemiddelde veensloot zelfs omlaag te brengen!

Sulfaat speelt een belangrijke rol bij 'interne eutrofiëring' in de waterbodems van sloten in veenweiden. Sulfaat uit het slootwater wordt hierbij biochemisch gereduceerd tot sulfide, resulterend in ongewenste effecten voor de aquatische ecologie. Bij te een tekort aan ijzer in de waterbodem kan er zelfs waterstofsulfide ontstaan, een giftige stof voor planten en dieren in de sloot. De gedachte is vaak dat gebiedsvreemd water de grootste bron van sulfaat is. Hoewel al langer bekend [1], is vooral de laatste vijf jaar het inzicht breed geaccepteerd dat het merendeel van het sulfaat afkomstig is uit de veenweidebodem zelf [2]. Pas recent is de bron 'veenbodem' gekwantificeerd voor het veenweidegebied de Krimpenerwaard [3] en in een brede studie naar sulfaat in het West-Nederlands laagveengebied [4]. Dit artikel behandelt berekeningen voor de Krimpenerwaard. Daaruit blijkt dat 75% van het sulfaat dat in de periode april-juli in de slootbodem wordt gereduceerd, uit de gebiedseigen veenbodem is uitgespoeld (vooral afkomstig van pyrietoxidatie in de bodem). De overige 25% wordt aangevoerd met gebiedsvreemd inlaatwater. De huidige sulfaatconcentraties in het inlaatwater werken zelfs verdunnend op de sulfaatconcentraties in de gemiddelde veensloot.

Bij externe eutrofiëring van het oppervlaktewater worden nutriënten als fosfor en stikstof van buiten het watersysteem aangevoerd. Belangrijke bronnen zijn de diffuse belasting door uitspoeling vanuit de (veen)bodem, en puntbronnen als waterinlaten en rwzi's. Bij interne eutrofiëring zijn nutriënten al in het watersysteem - inclusief waterbodem - opgeslagen en komen deze versneld vrij door biochemische processen [5]. De rol van sulfaat hierin is vooral het stimuleren van mobilisatie van fosfor dat is opgeslagen in de waterbodem en dat oorspronkelijk afkomstig is van externe bronnen. Door biochemische reductie van sulfaat tot sulfide in de anaerobe waterbodem wordt ijzersulfide gevormd. Daarmee verdwijnen adsorptieplaatsen voor fosfaat aan ijzer waardoor fosfaat vrijkomt in de waterlaag. Grote sulfaatreductie leidt tot ijzergebrek en sulfide- en ammoniumvergiftiging bij wortelende waterplanten.

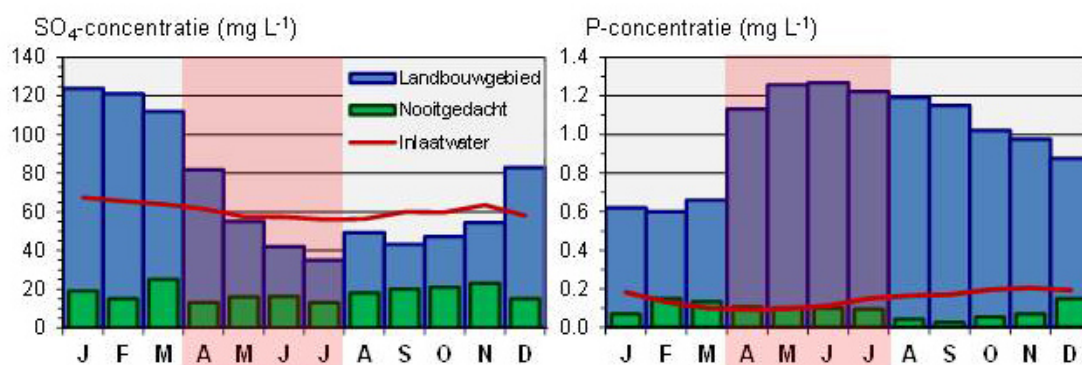
In het landbouwgebied van de Krimpenerwaard zijn er duidelijke aanwijzingen voor het optreden van deze 'interne eutrofiëring'. Bij Krabbenscheer zijn ijzergebrek en sulfidevergiftiging gevonden, en in het slootwater zijn in het voorjaar een sterke stijging van de fosforconcentraties en een geleidelijke daling van de sulfaatconcentraties waargenomen [6]. Opvallend is dat in hydraulisch geïsoleerd natuurgebied Nooitgedacht nog gezonde, donkergroene Krabbenscheerplanten voorkomen. Ook zijn hier de fosfor- en sulfaatconcentraties gedurende het gehele jaar veel lager dan in de landbouwgebieden en vertonen ze niet de typische dynamiek van de landbouwgebieden.

Inlaatwater uit boezems of rivieren wordt vaak als hoofdbron van sulfaat genoemd. Het hoogheemraadschap laat in de Krimpenerwaard jaarlijks veel water in uit de rivieren Lek, Hollandse

IJssel en Vlist. Het is daarom belangrijk inzicht te krijgen in de bijdrage hiervan aan de interne eutrofiëring in het gebied.

Sulfaat- en fosfordynamiek

De Krimpenerwaard was één van de vier proefgebieden in het project Monitoring Stroomgebieden [7, 8]. In dit project is in aanvulling op de reguliere metingen van het Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard in de jaren 2004-2010 op 85 locaties maandelijks de oppervlaktewaterkwaliteit gemeten. Doel van deze monitoring was om, met gebruikmaking van modellen, meer inzicht te krijgen in de herkomst en het lot van nutriënten. Daarvoor zijn de monitoringsresultaten geanalyseerd op patronen in ruimte en tijd. Hieruit blijken typische dynamieken van de sulfaat- en de fosforconcentraties in het landbouwgebied. Afbeelding 1 laat deze zien als gemiddelden van het landbouwgebied en gemiddeld voor de jaren 2004-2008. Ter vergelijking zijn de concentraties van Nooitgedacht en het gemiddelde inlaatwater eveneens in de afbeelding weergegeven.



Afbeelding 1. Verloop in de tijd van de concentraties van sulfaat (SO₄) en fosfor (P), gemiddeld in het landbouwgebied, in natuurgebied Nooitgedacht en in het inlaatwater. Waarden zijn gemiddelden van maandelijkse meetwaarden van de jaren 2004-2008.

Van het landbouwgebied springen de maanden april tot en met juli eruit door een daling van de sulfaatconcentraties die geleidelijk minder sterk wordt, en een zeer sterke stijging van de fosforconcentraties in april, die daarna snel afvlakt. Ook waterhuishoudkundig is deze periode bijzonder: in april vindt voor het eerst in het jaar substantiële inlaat plaats die voortduurt totdat vanaf de regenrijke maand augustus de inlaathoeveelheden weer zeer gering zijn. In deze inlaatperiode duikt de sulfaatconcentratie al vanaf mei onder die van het inlaatwater (58 mg l⁻¹). Dit suggereert een grote bijdrage van waterinlaat aan de sulfaaddynamiek in het slootwater. Om hierin en in andere aspecten van de sulfaat- en fosfordynamiek meer inzicht te krijgen, is deze viermaandsperiode nader geanalyseerd, met de volgende drie vragen als uitgangspunt:

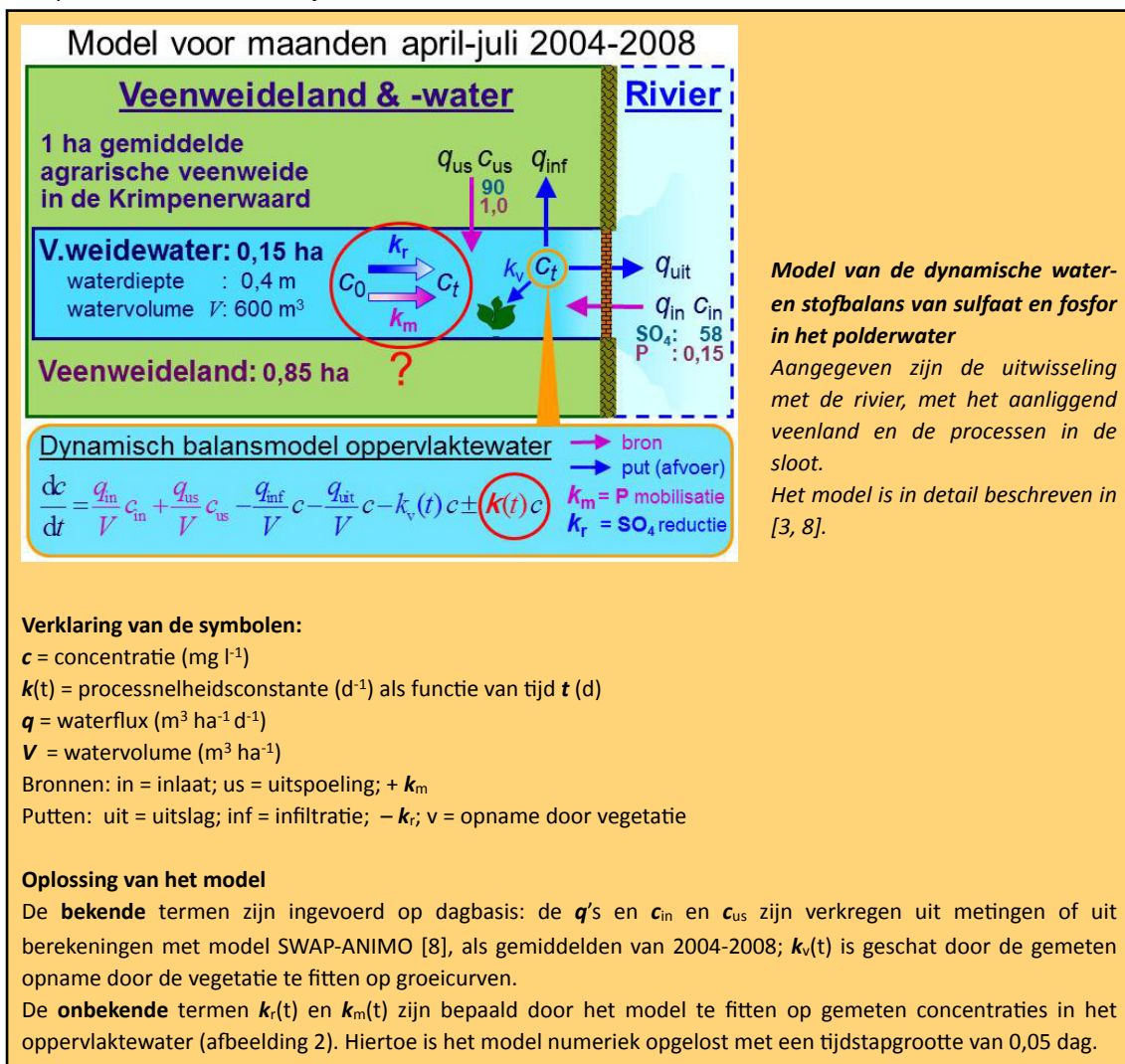
- 1) Kan de dynamiek van de concentraties worden verklaard uit de dynamiek van de belangrijke externe water- en nutriëntenbronnen en -putten (afvoeren), of speelt interne eutrofiëring een wezenlijke rol?
- 2) Als interne eutrofiëring van belang is, kan dan de dynamiek van de de biochemische reductie van sulfaat de dynamiek van de mobilisatie van fosfor kwantitatief verklaren?
- 3) Wat is de bijdrage van de belangrijke sulfaatbronnen, met name de inlaat van gebiedsvreemd water, aan de sulfaaddynamiek in het slootwater?

Modelanalyse

De drie vragen gaan over sulfaat- en fosforprocessen met ieder een eigen dynamiek. Een 'statische' benadering, zoals een balans voor de vier maanden, kan daarom geen bevredigende antwoorden geven. Daarom is voor beide stoffen een 'dynamisch balansmodel' van het oppervlaktewater opgesteld (zie kader). Deze balansmodellen bevatten de belangrijkste bron- en puttermen van beide stoffen. Deze zijn kwantitatief bekend uit metingen of van een ander model, of ze zijn onbekend en worden daarom met het balansmodel afgeleid.

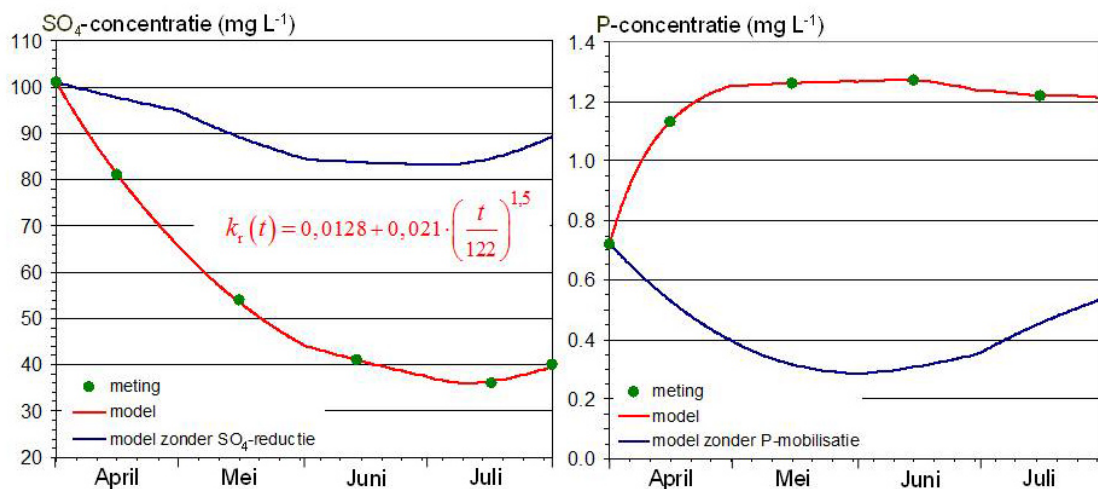
Bekend zijn de externe termen van de waterstroming: inlaat en -uitslag, en uitspoeling uit en infiltratie in de veenbodem (neerslag op en verdamping uit slootwater zitten impliciet in de sluitende waterbalans en (natte) depositie op het slootwater is verwaarloosbaar). Belangrijk is de voorraad sulfaat en fosfor in het slootwater, die wordt uitgedrukt in de concentratie. Voor fosfor is de putterm 'opname door de vegetatie' relevant; bij sulfaat is deze term verwaarloosbaar. Het effluent van rwzi's is zeer gering [8] en daarom niet meegenomen. Alle gebruikte gegevens zijn gemiddelden van het landbouwgebied en de jaren 2004-2008.

Onbekend zijn de processen van interne eutrofiëring: put-term sulfaatreductie en bron-term fosformobilisatie (zie kader). Dit zijn de 'resttermen' van de balans als deze sluitend wordt gemaakt. In het model gebeurt dit door hun processnelheidsconstanten $k(t)$ zodanig wiskundig te beschrijven dat de berekende concentraties zo goed mogelijk samenvallen met de gemeten concentraties van afbeelding 1. De resultaten van dit 'fitten' geven een gemiddeld beeld voor het landbouwgebied van de Krimpenerwaard en voor de jaren 2004-2008.



Kwantitatief belang van processen van interne eutrofiëring

Afbeelding 2 toont dat met meeneming van de processen van interne eutrofiëring het fitten van het model op de gemeten concentraties goede resultaten geeft. Zónder deze processen berekent het model concentraties die ver van de gemeten waarden af liggen (blauwe lijnen). In dat geval zijn de resttermen op nul gezet (k_r en $k_m = 0$). De balansen zijn dan niet sluitend: er is een overschot aan sulfaat en een tekort aan fosfor. Voor het juist berekenen van de gemeten concentraties heeft de sulfaatbalans daarom een grote verdwijnterm (put) nodig en de fosforbalans een grote bronterm. Gezien de duidelijke aanwijzingen voor het optreden van interne eutrofiëring in het gebied is het zeer aannemelijk dat deze put biochemische sulfaatreductie is en deze bron biochemische fosformobilisatie. De grote verschillen in concentraties tussen de rode en blauwe lijnen in afbeelding 2 maken duidelijk dat het kwantitatieve belang van deze processen groot is. Afbeelding 3 laat zien hoe groot.



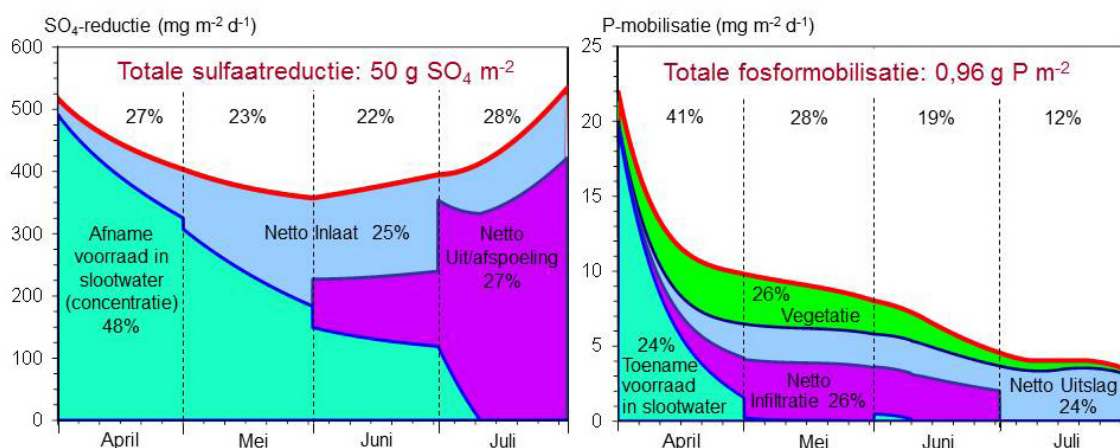
Afbeelding 2. Resultaten van het fitten van de modellen; links sulfaat, rechts fosfor

De vergelijking in rood is gebruikt voor het berekenen van de sulfaatreductie. De blauwe lijnen zijn de uitkomsten als reductie en mobilisatie niet zijn meegenomen in het model.

De rode lijnen in afbeelding 3 tonen hoe de processnelheden, de hoeveelheden sulfaatreductie en fosformobilisatie per dag, verlopen in de tijd. Voor de sulfaatreductie is dit verloop dalend in april en mei, en stijgend in juni en vooral juli. De daling is het gevolg van het dalen van de sulfaatconcentratie, de stijging komt door de toename in de tijd van de snelheidsconstante k_r (zie afbeelding 2). De toename van k_r kan worden verklaard uit de temperatuurstijging in het voorjaar. Ook de grote aanvoer van sulfaat door uitspoeling versnelt de sulfaatreductie, vooral in juli. Sommeren van de dagwaarden over de gehele viermaandsperiode geeft de totale sulfaatreductie van 50 gram SO_4 per m^2 slootbodembodem. De aandelen van de vier maanden hierin ontlopen elkaar slechts weinig. Dat is anders bij fosfor. Daarbij vindt 40% van de totale mobilisatie van 0,96 gram P per m^2 slootbodembodem al direct plaats in de eerste maand, april. Dit terwijl de mobilisatiesnelheid begin april wel erg hoog is, maar later in deze maand enorm afneemt. Dit komt waarschijnlijk doordat een in omvang beperkte, makkelijk mobiliseerbare fosforfractie snel vrijkomt. De afname zet na april geleidelijk door tot nog maar een geringe (12%) mobilisatie rest in juli. De gemiddelde fosformobilisatie (8 mg P per m^2 per dag) strookt met meetgegevens van peilgebied Bergambacht in de Krimpenerwaard [3].

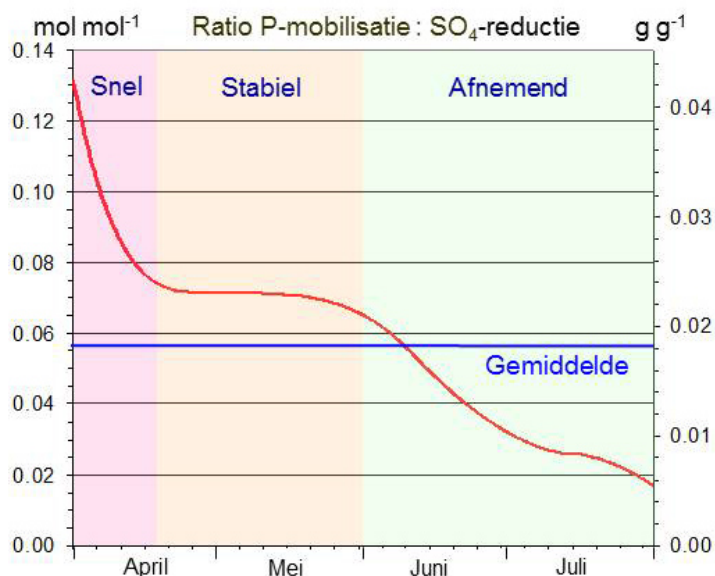
De gekleurde vlakken in afbeelding 3 tonen de aandelen van de bronnen en putten in de processen: waar komt het sulfaat dat reduceert vandaan en waar gaat de vrijgekomen fosfor naartoe? In april is de grootste bron van sulfaatreductie de sulfaatvoorraad in het slootwater. Omdat de sulfaatconcentratie

daalt, neemt het belang van die bron af in de tijd. In mei en juni wordt inlaatwater als bron belangrijker. Uitspoeling is een grote sulfaatbron in de maanden met substantiële neerslag: juni en vooral juli. De gemobiliseerde fosfor wordt vrij gelijkelijk verdeeld over de vier putten. Maar in de tijd verschuift het belang van de putten wezenlijk. In april vergroot de vrijgekomen fosfor vooral de voorraad in het slootwater waardoor de concentratie sterk stijgt. In mei en juni is de infiltratie in de veenbodem de grootste put. In de natte maand juli wordt het leeuwendeel van de fosfor het gebied uitgeslagen. Opmerkelijk is het aandeel van 26% infiltratie terug de veenbodem in. Want het is waarschijnlijk dat de gemobiliseerde fosfor oorspronkelijk juist 's winters is uitgespoeld uit die veenbodem en daarbij is vastgelegd in de waterbodem [3]. 's Zomers wordt de waterbodem gedeeltelijk uitgeput en 's winters weer opgeladen met fosfor. Dit is blijkbaar deels een cyclisch proces.



Afbeelding 3. Berekend verloop in de tijd van de snelheid van sulfaatreductie en fosformobilisatie (rode lijnen links en rechts) De gekleurde vlakken en de percentages geven de verdeling van de totale sulfaatreductie en fosformobilisatie over de drie sulfaatbronnen en de vier fosforputten, en de vier maanden (% bovenin).

Dynamiek fosformobilisatie versus dynamiek sulfaatreductie



Afbeelding 4 toont de verhouding tussen de berekende dynamiek van de fosformobilisatie en die van de sulfaatreductie. Deze verhouding is niet stabiel maar kent drie fasen: relatief snelle, stabiele en afnemende fosformobilisatie. De vraag rijst of de piek van fase 'snel' kwantitatief kan worden verklaard uit de sulfaatreductie.

Afbeelding 4. Berekend verloop in de tijd van de verhouding tussen fosformobilisatie en sulfaatreductie

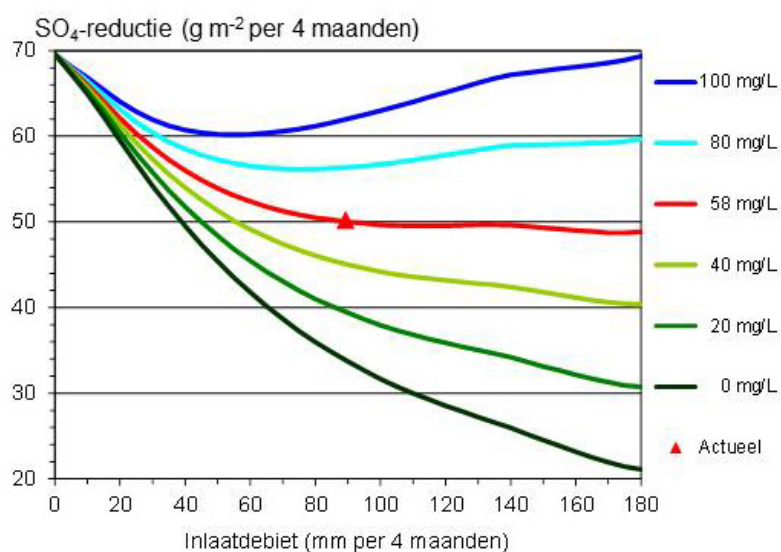
Het is moeilijk om de bijdrage van sulfaatreductie aan het complexe proces van fosformobilisatie in de waterbodem exact te kwantificeren. Op basis van gemeten grootheden in de waterbodem op twee

landbouwlocaties in de Krimpenerwaard [9] is een indicatieve berekening gedaan [3]. Deze bevat twee sulfaatgerelateerde mobilisatieprocessen in de waterbodem: desorptie van fosfaat gebonden aan ijzeroxiden en fosformineralisatie van organische stof. De desorptieberekening is gebaseerd op het wegnemen van sorptieplaatsen van fosfaat aan ijzer door sulfiden die ontstaan bij sulfaatreductie. Het resultaat van deze berekening is 0,77 gram fosformobilisatie per m² slootbodem, waarvan slechts 0,01 gram door mineralisatie (het fosforgehalte van de organische stof is erg laag). Dit is 80% van de fosformobilisatie uit de modelberekeningen. Dat suggereert dat fosformobilisatie niet volledig kan worden verklaard uit sulfaatreductie en dat mobilisatie ook plaatsvindt zonder sulfaatreductie. Hoe groot dat laatste deel precies is, is met deze simpele aanpak niet te kwantificeren. Maar het zal vooral spelen als de fosformobilisatie groot is in verhouding tot de sulfaatreductie, dus tijdens de fase 'snel' van afbeelding 4. Een verklaring voor deze fase is de reductie van driewaardig ijzer tot tweewaardig ijzer op het grensvlak waterbodem-waterkolom. Deze reductie staat hoger in de orde van redoxprocessen dan sulfaatreductie. Hierdoor verdwijnen ook adsorptieplaatsen van fosfaat. De aanjager hiervan is waarschijnlijk het ontstaan van anaerobe, reducerende condities in de top van de waterbodem als bij het stijgen van de temperatuur de zuurstofvragende processen worden versneld.

Grootste bron van sulfaatreductie

Uit afbeelding 3 blijkt dat het overgrote deel (75%) van het sulfaat dat reduceert in de veensloot gebiedseigen is en afkomstig uit de veenbodem: 27% als actuele uitspoeling en 48% uit de voorraad in het slootwater die is gevormd door uitspoeling in de wintermaanden. De bijdrage van gebiedsvreemd inlaatwater bedraagt slechts 25%. Verreweg de grootste bron van sulfaatreductie blijkt de winteruitspoeling. Dit is opmerkelijk en belangrijk: ingrepen op de winteruitspoeling beïnvloeden daarmee de sulfaatreductie in de zomer. Een actueel voorbeeld hiervan is de toepassing van onderwaterdrains [10].

Om het belang van waterinlaat voor de sulfaatreductie nader te onderzoeken zijn aanvullende berekeningen met het sulfaatmodel gedaan. Hierbij zijn inlaatdebieten en sulfaatconcentraties in het inlaatwater gezamenlijk gevarieerd (afbeelding 5). De inlaatdebieten zijn hierbij nodig voor peilhandhaving (geen doorspoeling). Ze komen tot stand door opgelegde veranderingen in neerslagoverschot en kwel/wegzijging. Afbeelding 5 toont dat bij de actuele inlaatconcentratie (58 mg l⁻¹) een hogere waterinlaat dan de huidige niet leidt tot meer sulfaatreductie. Minder inlaat doet dat wel. Waterinlaat is dus geen voorwaarde voor het optreden van sulfaatreductie in de Krimpenerwaard, maar werkt juist verdunnend op de sulfaatconcentratie in de 'gemiddelde sloot'. Bij lagere concentraties dan de actuele is deze verdunnende werking zoveel sterker dat de sulfaatreductie afneemt bij toenemende inlaat. Eventueel doorspoelen van het gebied om de sulfaatreductie te verminderen werkt bij de actuele concentratie alleen als de sulfaatvoorraad in de sloot aan het begin van het voorjaar wordt weggespoeld. In de praktijk is dit nauwelijks mogelijk omdat daarmee de 'haarvaten' van het oppervlakte-watersysteem, de perceelssloten aan de kopse kanten, niet worden bereikt.



Afbeelding 5 Berekende sulfaatreductie afhankelijk van inlaatbehoefte en sulfaatconcentratie in het inlaatwater. De rode lijn geeft de resultaten voor de actuele sulfaatconcentratie.

Sulfaatbronnen in de veenbodem

Tabel 1 geeft de termen van de sulfaatbalans van de veenbodem. De oxidatie van pyriet (ijzerdisulfide) blijkt de grootste sulfaatbron. Volgens recente schattingen [11] bevindt zich in de bovenste drie meter van de bodem van de Krimpenerwaard 1-4 massa-% pyriet, een potentie van 125-500 ton sulfaat per ha. Genoeg om de huidige uitspoeling nog 275-1100 jaar te continueren. Alleen al de bovenste meter van een vergelijkbare veenbodem in de Alblasserwaard kan dat 200 jaar lang, zoals blijkt uit meetgegevens [3]. Berekeningen met model ANIMO bevestigen dat pyrietoxidatie genoeg sulfaat kan leveren voor sulfaatsuitspoeling van deze omvang [10]. Ook blijkt uit deze berekeningen dat pyriet in veenbodems uitsluitend wordt geoxideerd door zuurstof en niet door nitraat uit bemesting.

Tabel 1. Sulfaatbalans van de veenbodem in de Krimpenerwaard op basis van deze studie en geraadpleegde literatuur [3] Alle termen in $\text{kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$.

Aanvoer (bron)	Bronsterkte	Afvoer (put)	Putsterkte
Mest	90	Grasopname	100
Atmosferische depositie	45	Uitstoot naar atmosfeer (H_2S , thiolen)	60
Veenmineralisatie	45		
Infiltratie vanuit oppervlaktewater	50	Uitspoeling naar oppervlaktewater	450
Netto pyrietoxidatie	380		
Totaal	610	Totaal	610

Rest de vraag wat de verklaring is voor de aparte situatie van het onbemeste en hydraulisch geïsoleerde natuurgebiedje Nooitgedacht. Hier wordt in zowel het veenbodemwater als het oppervlaktewater nauwelijks sulfaat gevonden [8]. Dat is mogelijk (deels) de verklaring voor het ontbreken in Nooitgedacht van processen van interne eutrofiëring. De hoeveelheid pyriet in de veenbodem van Nooitgedacht is onbekend. Mogelijk kan aanvullend onderzoek licht werpen op de verschillen tussen dit natuurgebiedje en de landbouwgebieden in de Krimpenerwaard en daarmee de sleutel bieden tot het verbeteren van de water(bodem)kwaliteit in de Krimpenerwaard en vergelijkbare veenweidegebieden.

Literatuur

- 1) Pankow, J., A. v.d. Toorn, G.G. Toussaint en J.H.A.M. Steenvoorden (1985). De gevolgen van verschillen in openwaterpeil op de stoffenbelasting van het water op het regionaal onderzoek centrum te Zegveld. ICW. Nota 1652.
- 2) Akker, J.J.H. van den, R.F.A. Hendriks, J.R. Mulder, 2007. Invloed van infiltratiewater via onderwaterdrains op de afbraak van veengrond; Helpdeskvraag HD2057 Onderwaterdrains van Drunen 1106. Alterra. Rapport 1597.
- 3) Hendriks, R.F.A. en L.P.A. van Gerven (2011). Nadere beschrijving van de analyse van processen van 'interne eutrofiëring'. In: Van Gerven et al. (2011). Alterra. Rapport 2220.
- 4) Vermaat, J. E., J. Harmsen, F. Hellmann, H. van der Geest, J. J. M. de Klein, S. Kosten, A.J.P. Smolders en J. T. A. Verhoeven (2012). Zwaveldynamiek in het West-Nederlandse laagveengebied. Met het oog op klimaatsverandering. Vrije Universiteit Amsterdam. Rapport AE-12/01.
- 5) Smolders A., L. Lamers, E. Lucassen en J. Roelofs (2006). Internal eutrophication: how it works and what to do about it - a review. Chemistry and Ecology 22, pag. 93-111.
- 6) 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.
- 7) Woestenburg M. en T. van Tol-Leenders (2011). Sturen op schoon water: eindrapportage project Monitoring Stroomgebieden.
- 8) Gerven, L.P.A. van, B. van der Grift, R.F.A. Hendriks, H.M. Mulder en T.P. van Tol-Leenders (2011). Nutriëntenhuishouding in de bodem en het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard. Bronnen, routes en sturingsmogelijkheden. Reeks Monitoring Stroomgebieden 25-III. Alterra. Rapport 2220.
- 9) Gerven, L.P.A. van, R.F.A. Hendriks, J. Harmsen, V. Beumer en P. Bogaart (2011). Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater vanuit de waterbodem in een veengebied; Metingen in de Krimpenerwaard. Reeks Monitoring Stroomgebieden 23. Alterra. Rapport 2217.
- 10) Hendriks, R.F.A. en J.J.H. van den Akker (2012). Effecten van onderwaterdrains op de nutriëntenbelasting van het oppervlaktewater 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. Alterra. Rapport 2354.
- 11) Kempen, C. en J. Griffioen (2011). Pyriet in de Nederlandse zeekleigebieden; 1-2 m onder maaiveld. Deltares. Rapport 1202900-000-BGS-0004.