

# Herkomstbepaling van nitraat en ammonium in grond- en oppervlaktewater: meetplan stabiele isotopen (Vinkenloop)

Notitie Kennisimpuls waterkwaliteit

Thema 'Nutriënten: welke landbouwmaatregelen snijden hout'.

*Auteurs:* Arnaut van Loon<sup>3</sup>, Joachim Rozemeijer<sup>2</sup>, Jelmer Nijp<sup>3</sup> en Bas van der Grift<sup>3</sup>

*Datum:* 26 maart 2021

*Status:* Definitief

*Projectteam:* Piet Groenendijk<sup>1</sup>, Joachim Rozemeijer<sup>2</sup>, Arnaut van Loon<sup>3</sup>, Saskia Lukacs<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Wageningen Environmental Research (WEnR)

<sup>2</sup> Deltares

<sup>3</sup> KWR – Watercycle Research Institute

<sup>4</sup> Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van de 'Kennisimpuls Waterkwaliteit' (KIWK) voor het thema 'Nutriënten: welke landbouwmaatregelen snijden hout'.

---

# Synopsis

Binnen het KIWK-project Nutrientenmaatregelen wordt in de stroomgebieden van de Vinkenloop (WS Aa en Maas) en de Vuursteentocht (WS Zuiderzeeland) monitoring uitgevoerd voor het vaststellen van de hotspots en hotmoments van nutriëntenverliezen uit de landbouw. Onderdeel van de monitoring van de Vinkenloop is het bepalen van de herkomst van nitraat en ammonium in grond- en oppervlaktewater op basis van stabiele isotopen. Isotopen zijn atomen van hetzelfde chemische element, in dit geval stikstof en zuurstof, maar met een verschillend aantal neutronen en daarmee een meetbaar verschillend atoomgewicht. Omdat stikstofbronnen van elkaar verschillen wat betreft isotopensamenstelling, kunnen verschillende bijdrages aan de waterkwaliteit mogelijk van elkaar gescheiden worden.

Het doel van het isotopenonderzoek in de Vinkenloop is om vast te stellen of de herkomst van nitraat en ammonium in grondwater, drainwater en oppervlaktewater te bepalen is met behulp van stikstof- en zuurstofisotopen. Enerzijds betreft dit het kwantificeren van het aandeel N uit verschillende bronnen: kunstmest, dierlijke mest, mineralisatie uit bodemvoorraad en atmosferische depositie. Anderzijds betreft dit het onderbouwen en verifiëren van uitkomsten met aanvullende waterkwaliteitsgegevens.

Dit meetplan bevat een beargumenteerde selectie van bemonsteringslocaties en -momenten voor isotopenanalyses op grond- en oppervlaktewater. Dit plan is goedgekeurd door de Gebruikerscommissie en wordt in 2021 ten uitvoer gebracht. Naar verwachting is het eindrapport eind 2021 beschikbaar via de website van de Kennisimpuls Waterkwaliteit.

# Inhoud

<b>Inhoud</b>	<b>3</b>	
<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>4</b>
	1.1 Probleemschets	4
	1.2 Bronnenanalyse grondwater op basis van isotopen	4
	1.3 Stikstofbronnen in de Vinkenloop	6
	1.4 Doel en afkadering	7
<b>2</b>	<b>Meetplan</b>	<b>8</b>
	2.1 Meetstrategie	8
	2.2 Meetlocaties	8
	2.2.1 Type meetlocaties	8
	2.2.2 Bronlocaties	10
	2.2.3 Referentielocaties	11
	2.2.4 Onderzoeklocaties	11
	2.3 Aanvullende metingen	12
	2.4 Aanvullende data	12
<b>3</b>	<b>Begroting en planning</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>Literatuur</b>	<b>14</b>
<b>Bijlage 1</b>	<b>Theoretische achtergrond: Isotopen analyse</b>	

# 1 Inleiding

## 1.1 Probleemschets

Ondanks dat het mestoverschot sinds de jaren 1980 flink is afgenomen, kent Nederland nog altijd een opgave voor het verminderen van de stikstofbelasting van grond- en oppervlaktewater (Van Galen e.a., 2020). Voor het grondwater concentreert deze opgave zich op de droge delen van de hoge zand- en lössgronden. Hier leidt stikstofbemesting al snel tot hoge nitraatconcentraties in het grondwater, waarbij de nitraatnorm van 50 mg/l vooral in het bovenste grondwater wordt overschreden (<https://www.rivm.nl/landelijk-meetnet-effecten-mestbeleid/resultaten/nitraatkaart-van-nederland>). In gebieden waar grondwater wordt gewonnen voor drinkwaterproductie, leidt dit op de langere termijn tot risico's voor de volksgezondheid en hogere kosten voor zuivering (o.a. ontharding) en afschrijving van infrastructuur en installaties (Van Loon en Fraters, 2016b; Grift en Stuyfzand, 2019). In andere gebieden kan stikstofhoudend grondwater (in de vorm van nitraat of ammonium) één van de bronnen van vermisting van oppervlaktewater (door drainage; Schipper e.a., 2019) of kwelafhankelijke natuur (door kwel) zijn. Ook bij concentraties onder de nitraatnorm kan dit het realiseren van waterkwaliteits- en natuurdoelen bemoeilijken (Aggenbach e.a., 2020).

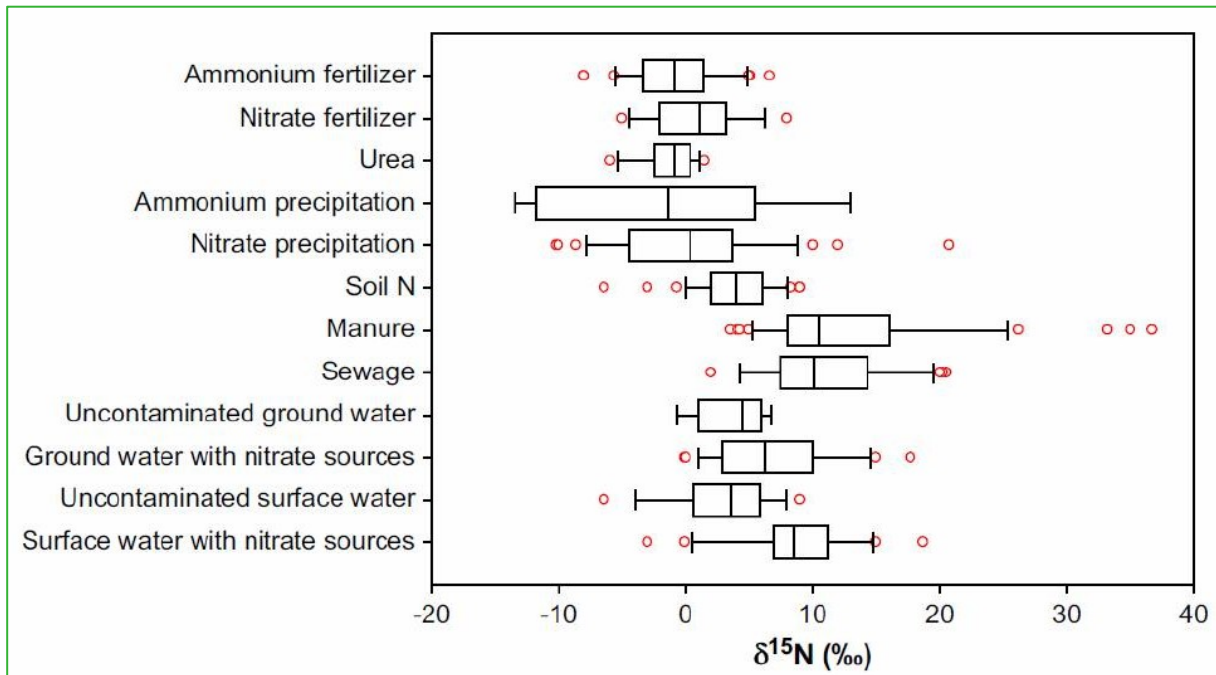
Voor een effectieve gebieds- en brongerichte aanpak van de stikstofbelasting van grond- en oppervlaktewater is het noodzakelijk om goed inzicht te hebben in het aandeel van verschillende stikstofbronnen en verliestermen (denitrificatie). Vanzelfsprekend vormt bemesting met kunst- of dierlijke mest een aanzienlijke bron van stikstof voor grond- en oppervlaktewater in agrarisch gebied. Voor grondwater, bijvoorbeeld, kunnen daarnaast ook atmosferische depositie en mineralisatie van bodemorganische stof daar een wezenlijk aandeel in hebben. Zo heeft atmosferische depositie gemiddeld genomen een aandeel van 15% in de nitraatuitspoeling naar het grondwater. Lokaal kunnen ook andere bronnen, zoals lekkende riolen, lekkende mestkelders en bemesting van (volks)tuinen, daaraan bijdragen. De verhoudingen verschillen echter van plaats tot plaats, ze zijn afhankelijk van specifieke activiteiten en gebeurtenissen, zoals droogteperioden, en ze kunnen door de tijd verschuiven.

Voor oppervlaktewater kunnen de stikstofbronnen o.a. met routings in beeld worden gebracht. Dit is echter vrij arbeidsintensief en de onzekerheidsmarges zijn aanzienlijk. Voor grondwater kunnen stikstofbalansen een eerste indruk van de belangrijkste bronnen geven. De informatie daarvoor is echter niet altijd voor handen, en de grove balansen laten zich nauwelijks doorvertalen naar de doorwerking op de grondwaterkwaliteit. Daarom onderzoeken we hier of isotopenanalyses aanvullende inzichten kunnen opleveren in het relatieve belang van verschillende bronnen van stikstof in grond- en oppervlaktewater. Door de bronnen te identificeren kan gericht worden bijgedragen aan het ontwikkelen van gebiedsgerichte oplossingen voor verbetering van de waterkwaliteit.

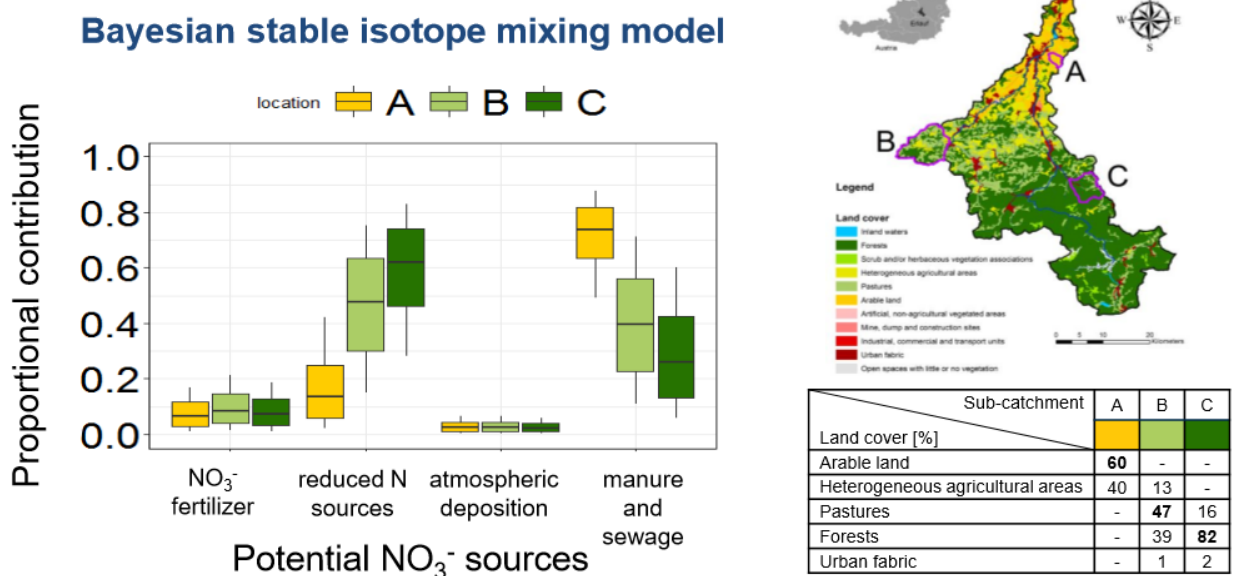
## 1.2 Bronnenanalyse grondwater op basis van isotopen

Nitraat- en ammoniumconcentraties worden standaard meegenomen in grondwaterkwaliteitsmonitoring. De herkomst van nitraat blijft hiermee echter vaak onbekend. In tegenstelling tot oppervlaktewater, is het praktisch onmogelijk om de herkomst met routings vast te stellen. Ook is het lastiger om, conform Schippers e.a., 2019, de bronnen te onderzoeken door karakteriseren van de dynamiek van verschillende bronnen. Wel kunnen voor grondwater isotopenanalyse worden ingezet (o.a. van Groenigen, 2005; Kim et al., 2005). Isotopen zijn atomen, in dit geval stikstof en zuurstof, van hetzelfde chemische element, maar met een verschillend aantal neutronen en daarmee een verschillend atoomgewicht. Op basis van de isotopenverhoudingen in de stikstofbronnen en in het water, kunnen de bijdrages van een aantal verschillende bronnen met een wezenlijk verschillende isotopenverhouding van elkaar worden gescheiden. Wel speelt hierbij dat denitrificatie de isotopenverhouding van nitraat in grondwater beïnvloedt (de zwaardere isotopen zijn minder gevoelig voor denitrificatie). Daarom kan het voor voldoende onderscheidend vermogen nodig zijn om deze invloed te corrigeren op basis van de isotopenverhouding van een correlerend en conservatief ion mee te bepalen. Boron en chloride komen hiervoor in aanmerking.

In de literatuur zijn kenmerkende isotopenverhoudingen voor verschillende bronnen reeds bekend (Figuur 1). Omdat de isotopenverhoudingen in verschillende bronnen soms overlap vertonen en kunnen variëren in de tijd, is verificatie van de isotopenverhouding van verschillende stikstofbronnen noodzakelijk. In de literatuur zijn diverse bronnenanalyses op basis van isotopenverhoudingen beschreven, waarin ook oplossingen zijn voorgesteld om met de overlap in isotopenverhoudingen in verschillende bronnen om te gaan. Bujak e.a. (2019), bijvoorbeeld, kon met een mixmodel de bijdrages van kunstmest, atmosferische depositie en dierlijke mest en slib voor drie gebieden van elkaar scheiden (Figuur 2). Enige theoretische achtergrond over de invloed van geochemische processen op isotopenverhoudingen en analysetechnieken wordt gegeven in Bijlage 1.



Figuur 1: kenmerkende stikstofisotopenverhouding van verschillende stikstofbronnen (Isonitrate, 2009)



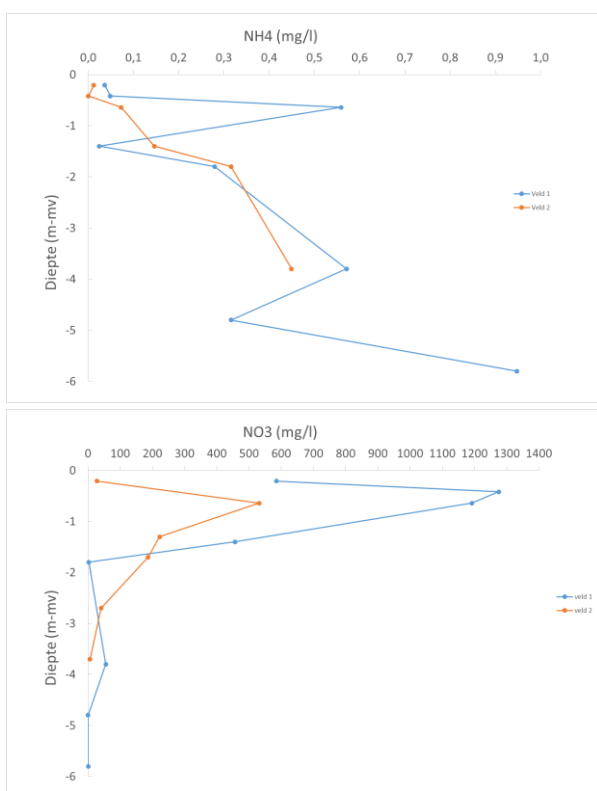
Figuur 2: Bronnenanalyse voor nitraat in grondwater op basis van isotopenverhoudingen (Bujak e.a., 2019)

## 1.3 Stikstofbronnen in de Vinkenloop

In het stroomgebied van de Vinkenloop zijn kunstmest en dierlijke mest naar verwachting de belangrijkste stikstofbronnen. Beide mestvormen worden op andere momenten toegepast, en ze hebben een ander uitspoelingsgedrag: kunstmest lost snel op in water en spoelt daarom naar verwachting vooral in korte gebeurtenissen uit, terwijl dierlijke mest langer na kan leveren als gevolg van mineralisatie. Op basis van isotopenverhoudingen kunnen beide bronnen mogelijk eenduidig van elkaar onderscheiden worden.

Daarnaast kunnen een aantal kleinere bronnen van belang zijn, terwijl die in het waterkwaliteitsbeheer niet of minder goed in beeld zijn. Dit zijn atmosferische depositie en mineralisatie uit de bodemvoorraad. Atmosferische depositie laat zich niet eenvoudig direct meten, maar kan mogelijk wel door de kenmerkende isotopensignatuur (zie Figuur 2) indirect worden geschat. Ook de (netto) mineralisatie uit de bodemvoorraad is lastig te meten, en de isotopensignatuur is niet goed bekend.

Mogelijk werkt ook de ontginningsgeschiedenis nog door op de grond- en oppervlaktewaterkwaliteit. Met het droogleggen en afgraven van het veen werd de mineralisatie versneld. Verwacht kan worden dat daarbij een relatief grote hoeveelheid ammonium vrij kwam. Dit ammonium zou op grotere diepte nog aanwezig kunnen zijn. Uit een eerste meetronde zijn inderdaad verhoogde ammoniumconcentraties (tot 0,9 mg/l) op 6 m diepte aangetroffen (Figuur 3). Vooral tijdens drogere perioden kan dit diepere grondwater in de Vinkenloop terecht komen en zodoende tot verhoogde ammoniumconcentraties leiden.



Figuur 3: Ammonium- en nitraatconcentraties waargenomen in grondwater onder lelies (veld 1) en zilverui (veld 2) op 13 oktober 2020. In veld 2 zijn de onderste twee filters niet bemonsterd.

## 1.4 Doel en afkadering

In deze memo wordt een meetplan uitgewerkt voor de monitoring van stabiele isotopen in grond-, drain- en oppervlaktewater in een deel van het stroomgebied van de Vinkenloop. Het doel van deze monitoring is tweeledig:

- (1) Het schatten van de relatieve bijdrage van verschillende stikstofbronnen aan de concentraties NO<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub> op verschillende posities en momenten in het watersysteem van een deel de Vinkenloop;
- (2) Inzicht verkrijgen in de informatiewaarde en toepassingsmogelijkheden van isotopenanalyses voor het bepalen van de bronnen van stikstofbelasting van grond- en oppervlaktewater.

Het meetplan is toegespitst op het bepalen van de bijdrage van verschillende stikstofbronnen op verschillende posities langs één (globale) afvoerroute. Deze afvoerroute betreft het bovenste grondwater, het diepe grondwater (tot 6 m diepte), drainagewater en oppervlaktewater. Wat stikstofbronnen betreft worden meegenomen kunstmest, dierlijke mest, bodem organische stof, atmosferische depositie en ammonium in het diepere grondwater met mogelijke herkomst van de ontginningsgeschiedenis.

## 2 Meetplan

### 2.1 Meetstrategie

De informatiewaarde van isotopenanalyses is sterk afhankelijk van de mate waarin verschillende stikstofbronnen een onderscheidende isotopenverhoudingen hebben. Omdat de verhoudingen elkaar kunnen overlappen en in de tijd verschuiven worden aanvullende forensische technieken ingezet om de resultaten te bevestigen en aanvullen. Wij hanteren hiervoor een meetstrategie die bestaat uit de volgende elementen:

- **Bronnenanalyse:** voor kunstmest, dierlijke mest en de bodemvoorraad worden isotopenverhouding bepaald en vergeleken met waarden uit de literatuur. Hieruit volgt of de bronnen een onderscheidende signatuur hebben, zodat hun bijdrages van elkaar gescheiden kunnen worden;
- **Volgordelijkheid:** De isotopenverhoudingen van nitraat in het bovenste grondwater wordt op verschillende momenten bepaald, namelijk vlak voor de eerste mestgift in 2021, na een nattere periode in de zomer, en na de oogst. Omdat gedurende het jaar het relatieve aandeel van verschillende stikstofbronnen verschuift, zal dit zichtbaar moeten zijn in de isotopenverhoudingen;
- **Referentie:** Een of twee referentiepunten voor grondwater onder een vergelijkbare bodem, maar met een wezenlijk ander gewas en/of bemestingsregime. Indien verschuivingen in isotopen-ratios corresponderen met verschillen in de stikstofbronnen bevestigt dit de resultaten;
- **Correlatie:** De invloed van bemesting op de nitraatuitspoeling wordt geverifieerd op basis van de macro-chemische samenstelling en de aanwezigheid van andere mest-gerelateerde stoffen, zoals een aantal sporenelementen.

### 2.2 Meetlocaties

#### 2.2.1 Type meetlocaties

Op basis van de meetstrategie zijn drie typen meetlocaties gedefinieerd namelijk

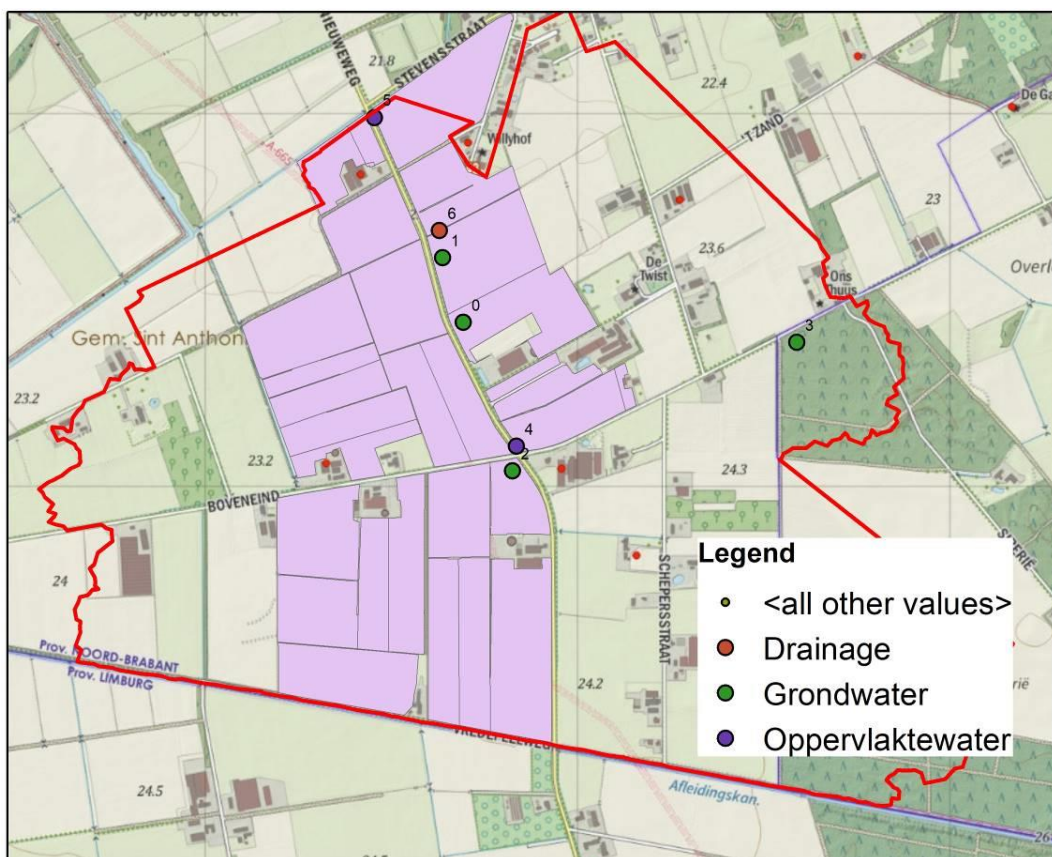
- (1) Bronlocaties, dit zijn monsternamepunten om informatie over de isotopenverhoudingen uit verschillende bronnen te verkrijgen. Hier nemen we de volgende bronnen mee:
  - Kunstmest
  - Dierlijke mest
  - Bodem organische stof – specifieker: stikstofmineralisatie
  - Ammonium in diep grondwater (met mogelijk historische herkomst door ontginning, en als bron van ammonium in oppervlaktewater)
- (2) Referentielocaties, dit zijn monsternamepunten op vergelijkbare punten in het watersysteem, maar met een contrasterende bijdrage van bronnen. Hierbij is te denken aan wel/geen bemesting, lage/hoge bijdrage atmosferische depositie, wel/geen mineralisatie, dierlijke vs kunstmest.
- (3) Onderzoeklocaties, dit zijn monsternamepunten in grond-, drain en oppervlaktewater langs een afvoeroute, startend op het perceel van Wouter Egelmeers, en eindigend op het uitstroompunt van de Vinkenloop.

Tabel 1 geeft een overzicht van de geplande monsters. In Figuur 4 staan deze monsters op de kaart weergegeven. Daaronder worden de monsterlocaties toegelicht.



Tabel 1: Beoogd aantal bemonsteringslocaties en –momenten voor analyse van isotopen (NO3 en NH4) en mest-gerelateerde ionen.

Type	Monster	Aantal locaties	Aantal keer/replica's	Totaal	Opmerking
Bron	Kunstmest	1	3	3	Nitraat en ammonium
	Drijfmest	1	3	3	Ammonium
	Bodem	1	5	5	Nitraat en ammonium
	Atmosferisch (luchtwater)	1	1	1	Ammonium
Referentie	Grondwater	2	3	6	Nitraat en ammonium
Onderzoek	Bovenste grondwater	2	3	6	Nitraat
	Grondwater (4 m diepte)	2	3	6	Nitraat
	Grondwater (6 m diepte)	2	3	6	Ammonium
	Drainage	1	3	3	Nitraat en ammonium indien aanwezig
	Oppervlaktewater	2	3	6	Nitraat en ammonium
<b>Totaal</b>				<b>42</b>	



Figuur 4: Beoogde meetpunten voor isotopenanalyses.

## 2.2.2 Bronlocaties

### *Kunstmest (ammonium en nitraat)*

- Kunstmest monsters worden verzameld op het perceel van Wouter Egelmeers
- Korrels van 3 submonsters worden vermalen en gemengd.
- Van elk submonster wordt twee keer 1 gram afgewogen en opgelost in 100 ml demi-water.
- Filteren over 0,45 µm filter en verdelen over 500 ml PE flessen
- Beide flessen aanvullen met demi-water tot 500 ml
- Een fles aanzuren met HCl tot pH<2 en koel en donker bewaren (N in ammonium).
- Andere fles conserveren met chloroform, en koel en donker bewaren (N en O in nitraat)
- Isotopen voor NO<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub> worden geanalyseerd
- (protocol conform Kim e.a., 2021)

### *Drijfmest (ammonium):*

- Drie drijfmestmonsters worden voor het uitrijden (1 maart 2021) verzameld bij Jos Verstraten.
- Van elk monster wordt 10 gram (natte mest) opgelost in 100 ml demiwater.
- Filteren over 0,45 µm filter en verdelen over 500 ml PE flessen
- Beide flessen aanvullen met demi-water tot 500 ml
- Een fles aanzuren met HCl tot pH<2 en koel en donker bewaren (N in ammonium).
- Andere fles conserveren met chloroform, en koel en donker bewaren (N en O in nitraat)
- Isotopen voor NH<sub>4</sub> worden geanalyseerd
- (protocol conform Kim e.a., 2021)

### *Bodemvoorraad (nitraat en ammonium):*

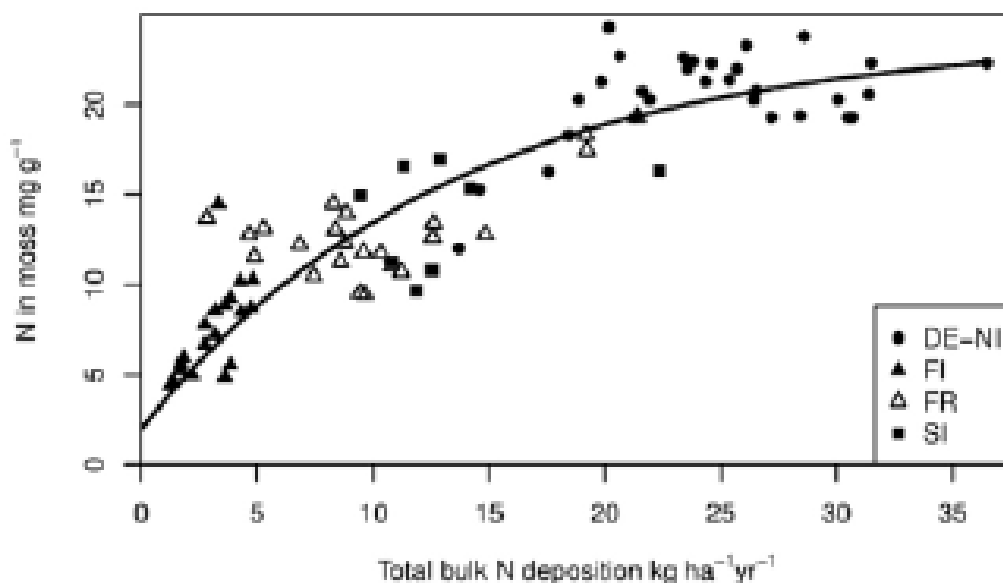
- In perceel worden op 5 verschillende locaties ongestoorde bodemmonsters (hoogte 25 cm, diameter van 11 cm).
- Bodemmonsters worden gedurende 5 weken geïncubeerd onder optimale omstandigheden (20°C, goed van vocht voorzien door toevoegen gedemineraliseerd water). Protocol conform Fujita en Aggenbach (2015)
- Na menging wordt submonster genomen waaruit initieel aanwezig en gemineraliseerd stikstof wordt geïsoleerd door spoelen met demiwater.
- Extractie wordt verdeeld over 2 500 ml PE flessen, en aangevuld met demiwater.
- Extract wordt geanalyseerd op isotopen (NO<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub>)

### *Atmosferisch stikstof*

Atmosferische stikstof wordt gevormd door natte depositie van NO<sub>x</sub> dat afkomstig is uit de verbranding van fossiele brandstoffen, en door droge depositie van NH<sub>y</sub>, dat hoofdzakelijk afkomstig is uit de veehouderij. Het direct bemonsteren van natte en droge stikstofdepositie in voldoende grote volumes (>300 ml) is praktisch lastig uitvoerbaar. Daarnaast zijn de gangbare bemonsteringsmethodes weinig representatief (bijvoorbeeld bulkvangsters) of enkel representatief voor een specifiek deel van de depositie (bijvoorbeeld wet-only samplers; Bleeker, 2018). In het buitenland worden daarom mossen als biomonitor voor stikstofdepositie ingezet. Het stikstof in mossen geeft een goede indicatie van de bulk depositie over een langere periode (max twee groeiseizoenen). Uit recent wetenschappelijk onderzoek blijkt dat het totaal stikstofgehalte van mossen een eenduidige relatie vertoont met de bulk stikstofdepositie tot ongeveer 25 kg N/ha/jr (Figuur 5; Harmens e.a., 2014). Bij hogere depositiegehalten treedt N-verzadiging van de mossen op, zodat deze methode niet meer geschikt om de stikstofdepositie te schatten. In dat geval kan de isotopenverhouding van het stikstof in de mossen ook een vertekend beeld geven.

In het gemengde bos in het oostelijk deel van het stroomgebied van de Vinkenloop is Grootladdermos aangetroffen (meetpunt 3 in Figuur 4). Grootladdermos is een algemene mossoort waarvoor ijklijnen beschikbaar zijn. Binnen een plot van 500 bij 500 m worden in het voorjaar mengmonsters verzameld.

Na drogen, verwijderen van afgestorven materiaal, malen en mengen wordt het mos geanalyseerd op stikstofisotopen.



Figuur 5: Relatie tussen bulk stikstofdepositie en het stikstofgehalte in mossen (Harmens e.a., 2014)

### 2.2.3 Referentielocaties

Als referentielocaties worden twee grondwatermeetpunten onder een bodem met wezenlijk andere begroeiing en stikstofgift gebruikt. Deze referenties dienen ter verificatie van de invloed van bemesting op de isotopensignatuur van nitraat in grondwater. Hiervoor zijn geselecteerd:

- (1) Het grasperceel van Jos Verstrate. Gras houdt veel beter stikstof vast dan akkerbouwteelten, en wordt enkel met dierlijke mest bemest. We verwachten dat de isotopenverhoudingen verschuiving van kunstmest en mineralisatie naar dierlijke mest.
- (2) Het bos dat in eigendom is van de gemeente Gemert. Hier wordt geen mest gebruikt, maar door de hoge begroeiing is de invloed van atmosferische depositie groter. Deze verschuiving zal in de isotopenverhoudingen zichtbaar moeten zijn.

Op beide locaties wordt bij elke monsterronde de openboorgatmethode toegepast: het monster wordt genomen uit een tijdelijk boorgat tot aan de grondwaterspiegel.

### 2.2.4 Onderzoekslocaties

De volgende onderzoekslocaties worden meegenomen:

- (1) Grondwater:
  - het zuidelijk deel van het perceel van Wouter Egelmeers, waar achtereenvolgens zijn geteeld zilverui (maart-sept 2020) en x-beet (sept-nov 2020). Dit deel van het perceel wordt intensief beregend en bemest met meerdere kleine kunstmestgiften gedurende het groeiseizoen. Het bovenste grondwater en dat op 5-6 m diepte wordt bemonsterd
  - het noordelijk deel van het perceel van Wouter Egelmeers, waar sinds maart 2020 lelies op worden geteeld. Dit deel van het perceel werd in 2020 niet beregend, is 1 keer bemest, en heeft nauwelijks of geen doorworteling. Het bovenste grondwater en dat op 5-6 m diepte wordt bemonsterd
- (2) Drainagewater
  - De afvoer uit één drain (met de hoogste nitraatconcentratie) uit het perceel van Wouter Egelmeers wordt bemonsterd. Dit drainagewater staat zowel onder invloed van de lelieteelt als de opeenvolgende akkerbouwgewassen.

### (3) Oppervlaktewater

- Het oppervlaktewater wordt bemonsterd op twee locaties, namelijk bij het uitstroompunt van de Vinkenloop en bij het meetpunt bovenstrooms (Figuur 4).

## 2.3 Aanvullende metingen

Aanvullend op de isotopenanalyses voor N en O worden een aantal standaard waterkwaliteitsbepalingen gedaan. Met name concentraties van  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$ , K, Cl, Fe, Cu, Zn zijn hier van belang, omdat ze conclusies op basis van isotopen kunnen bevestigen en onderbouwen. Ook EGV, pH, temperatuur kunnen makkelijk in-situ meegenomen worden.  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$  en Fe worden gemeten om de redoxtoestand vast te stellen.

Denitrificatie leidt tot een verschuiving in de isotopensignatuur van nitraat ten opzichte van de mengverhoudingen uit verschillende bronnen. Hiervoor kan gecorrigeerd worden op basis van het Boron-isotoop. Binnen de begroting is ruimte gevonden gemaakt voor 5 boron-analyses. Deze worden ingezet voor het karakteriseren van de belangrijkste bronnen, namelijk kunstmest en drijfmest, en voor het bepalen van de signatuur in ondiep en diep grondwater en drainagewater aan het begin van het uitspoelingsseizoen van 2021 (herfst).

## 2.4 Aanvullende data

De volgende aanvullende data wordt opgevraagd:

- Atmosferische depositie (RIVM): Ongeveer 3.5 km vanaf het onderzoeksgebied ligt het RIVM meetpunt Vredepeel, waar de luchtkwaliteit in detail ieder uur wordt gemeten (o.a.  $\text{NO}_2$ , NO,  $\text{NH}_3$ ). Dit geeft een indicatie van de droge en natte depositie die globaal als referentie kan dienen.
- Weerdata van KNMI-station Eindhoven worden gebruikt voor een indicatie van neerslag, potentiële referentieverdamping, en cumulatief potentieel neerslagoverschot.
- In het kader van Sensor Gestuurd Boeren verzameld waterschap Aa en Maas gegevens over de mestgift.

### 3 Begroting en planning

In Tabel 2 staat een samenvatting van de begroting van de kosten voor isotopen- en standaard waterkwaliteitsanalyses weergegeven. Hierbij is uitgegaan van 100 isotopenanalyses (N in NO<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub> en O in NO<sub>3</sub>), 5 analyses van B-isotoop, en analyse van algemene parameters. Daarnaast is een stelpost voor verbruiksmaterialen en inhuur koerier opgenomen.

In Tabel 3 staat de planning van de bemonstering en analyses weergegeven. De monsters worden in twee batches geanalyseerd. De verwachte doorlooptijd bedraagt 1 maand, maar dit kan uitlopen indien de capaciteit van het uitvoerende laboratorium nog niet voldoende benut is.

Tabel 2: Begroting van isotopen- en chemische analyses.

Onderdeel	Kosten per analyse (€ excl BTW)	Aantal	Kosten (€)
N- en O-isotopen water	€180	69	12.420
N- en O-isotopen bronnen	€180	31	5.580
B-isotoop	€915	5	4.575
Chemische parameters	€100	45	4.500
Verbruiksmateriaal en koerier	€2500	1	3.000
<b>Totaal (excl BTW)</b>			<b>30.075</b>

Tabel 3: planning van de bemonstering, isotopenanalyses en rapportage in 2021

	Voor eerste mestgift	Bij uitrijden mest	Na natte zomerperiode - zomer mestgift	Na omslag Neerslagtekort - overschot			
Activiteit\maand	Feb	Mrt/Apr	Mei	Jun/Jul/Aug	Sept	Okt/Nov	Dec
Bronlocaties							
Bodem-N							
Drijfmest							
Kunstmest							
Atmosferisch N							
Referentielocaties							
Onderzoeklocaties							
Analyse en rapportage <sup>1</sup>							

<sup>1</sup> Onder voorbehoud van doorlooptijd analyse korter dan 1 maand. Het uitvoerende laboratorium spaart monsters op totdat de capaciteit bereikt is.

## 4 Literatuur

- Aggenbach, C.J.S., Nijp, J.J., Huyge, P., en Diggelen, R. van, 2020. Invloed van met nutriënten verrijkt grondwater op kwelafhankelijke ecosystemen. Rapport nummer 2020 OBN/OBN242-BE, VBNE, Driebergen.
- Bleeker, A., 2018. Quantification of nitrogen deposition and its uncertainty with respect to critical load exceedances. <https://research.vu.nl/ws/portalfiles/portal/56818852/chapter+2+-+Nitrogen+deposition.pdf>.
- Fujita, Y. en Aggenbach, C. (2015) Patterns of soil development and plant species diversity in Grey Dunes in Meijendel., KWR, Nieuwegein, BTO 2015.009.
- Grift, B. en Stuyfzand, P.J., 2019. Uitloging geochemisch buffervermogen ondergrond. KWR, Nieuwegein, BTO 2019.036. <https://library.kwrwater.nl/publication/59953526/>
- Hall, N.L.; Dvonch, J.T.; Marsik, F.J.; Barres, J.A.; Landis, M.S. An Artificial Turf-Based Surrogate Surface Collector for the Direct Measurement of Atmospheric Mercury Dry Deposition. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017, 14, 173.
- Harmens, H., Schnyder, E., Thoni, L., Cooper, D.M., Mills, G., Leblond, S., Mohr, K., Poikolainen, J., Santamaria, J., Skudnik, M., Zechmeister, H.G., Lindroos, A.-J., Hanus-Ilmar, A.H., 2014. Relationship between site-specific nitrogen concentrations in mosses and measured wet bulk atmospheric nitrogen deposition across Europe. *Environmental Pollution*, 50-59.
- Isonatrato, 2009. N, O and B isotopes to evaluate nitrate pollution in water. Analytical and practical manual: a user manual. December 2009.
- Kim, H., Kaown, D., Mayer, B., Lee, J.-Y., Hyun, Y. & Lee, K.-K. (2015) Identifying the sources of nitrate contamination of groundwater in an agricultural area (Haeon basin, Korea) using isotope and microbial community analyses. *Science of The Total Environment*, **533**, 566-575.
- Kim, S.H., Kim, H., Yu, S., Kang, H., Hyun, I., Song, Y., Kim, H. en Yun, S. (2021). Shift of nitrate sources in groundwater due to intensive livestock farming on Jeju Island, South Korea: with emphasis on legacy effects on water management. *Water Research*, 191, 116814.
- Schipper, P., Renaud, L., Boekel, E. van, 2019. Bronnenanalyse nutriënten stroomgebied Maas. Wageningen Environmental Research, Wageningen, Rapport 2931. <https://edepot.wur.nl/468844>
- Van Galen, F., Osté, L., en Boekel, E. van, 2020. Nationale analyse waterkwaliteit: onderdeel van de Delta-aanpak waterkwaliteit. PBL, Den Haag, PBL-publicatienummer 4002. [https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2020-nationale-analyse-waterkwaliteit-4002\\_0.pdf](https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2020-nationale-analyse-waterkwaliteit-4002_0.pdf)
- Van Groenigen (2005) Gebruik van stabiele isotopen in mest en mineralenonderzoek.
- Van Loon, A.H., en Fraters, D., 2016. De gevolgen van mestgebruik voor waterwinning: een tussenbalans. KWR 2016b.023. <https://library.kwrwater.nl/publication/53794096/>

# Bijlage 1 Theoretische achtergrond Isotopen analyse

De tekst in dit hoofdstuk is grotendeels gebaseerd op een handleiding van het EU-LIFE Isonitrate project (BRGM, 2009).

## **Denitrificatie**

Bij lage zuurstofgehalten ( $<0.5 \text{ mg l}^{-1}$ ) kan denitrificatie een groot effect hebben op isotopenfractionatie en bronidentificatie bemoeilijken. Door denitrificatie nemen zowel  $\delta^{15}\text{N}$  als  $\delta^{18}\text{O}$  in het nitraat dat overblijft toe, doordat bij het isotoop-fractionatie proces de lichtere isotopen eerder gebruikt worden door denitrificerende bacteriën. Deze toename is exponentieel, en wordt naar gerefereerd als een toename in de fractionatie (negatievere  $\delta^{15}\text{N}$  waarden). Niet alleen de  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3$  of  $\text{NO}_3$  concentratie geeft een indicatie van nitraatreductie, ook de isotopenverhouding van stikstofgas ( $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{N}_2$ ), wat een reactieproduct is bij de reductie van  $\text{NO}_3$  met organisch stof en/of pyriet, geeft belangrijke inzichten. Langs de stroombaan neemt bij reductie de  $\text{NO}_3$  concentratie af, en de  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{N}_2$  en  $\text{N}_2$  concentratie toe.

## **Ammonificatie**

Ook ammonificatie en opeenvolgende nitrificatie kunnen de isotopenfractionatie vertroebelen. Kim et al. (2005) laten zien hoe het effect van dit proces gekwantificeerd kan worden met de  $\delta^{18}\text{O}$ - $\text{NO}_3$  concentratie in grondwater.

## **De waarde van multi-isotopenanalyse**

Uit bovenstaande blijkt dat biogeochemische processen in de ondergrond de interpretatie van bronanalyse met behulp van isotopen bemoeilijken. Het gecombineerd meten van de isotopencompositie van Stikstof en Zuurstof ( $\delta^{18}\text{O}$ ) en Boron ( $\delta^{11}\text{B}$ ) maakt het mogelijk om atmosferisch-, microbiel-, en kunstmest-bronnen van  $\text{N}$ - $\text{NO}_3$  te onderscheiden. Uit studies aan grondwater blijkt dat denitrificatie leidt tot een toename van  $\delta^{15}\text{N}$  en  $\delta^{18}\text{O}$  in de ratio 2:1. Hiermee kan de bijdrage van denitrificatie aan de verandering van isotopensignatuur berekend worden. Daarnaast kan Boron, dat een spore-element in vrijwel alle watertypen is, gebruikt worden om  $\delta^{15}\text{N}$  te duiden. Omdat de isotopencompositie van Boron niet beïnvloed wordt door biogeochemische processen kan Boron gebruikt worden om dergelijke processen te identificeren. Ook helpt  $\delta^{11}\text{B}$  om onderscheid te maken tussen dierlijke mest en kunstmest, en eventuele aanvoer van rioolwater. De analyse van Boron kan alleen door gespecialiseerde laboratoria en tegen hoge kosten uitgevoerd worden.