



Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu

Ministerie van Volksgezondheid,  
Welzijn en Sport

# Veranderingen

# in regen- en

Veranderingen in regen- en grondwaterkwaliteit  
als gevolg van atmosferische emissiereducties

# grondwater-

Verzuring en vermesting 1989-2010

# kwaliteit als



Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu  
*Ministerie van Volksgezondheid,  
Welzijn en Sport*

## **Veranderingen in regen- en grondwaterkwaliteit als gevolg van atmosferische emissiereducties**

Verzuring en vermesting 1989-2010

RIVM Rapport 680720005/2012

## Colofon

© RIVM 2013

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

L.J.M. Boumans  
E.J.W. Wattel-Koekkoek  
E. van der Swaluw

Contact:  
L.J.M. Boumans  
RIVM/Centrum Milieukwaliteit/Interpretatie bodem- en waterkwaliteit  
Leo.Boumans@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur & Milieu (I&M), in het kader van Monitoring effecten emissiebeleid – TrendMeetnet Verzuring

## Rapport in het kort

### **Veranderingen in regen- en grondwaterkwaliteit als gevolg van atmosferische emissiereducties. Verzuring en vermesting, 1989 – 2010**

In de jaren tachtig van de vorige eeuw stond 'zure regen' als milieuprobleem sterk in de belangstelling. Bossen stierven erdoor af en organismen verdwenen uit rivieren en meren. Zure regen bleek te worden veroorzaakt door luchtvervuiling. De door industrie, verkeer en landbouw uitgestoten gassen bevatten stikstof en zwavel. Deze stoffen komen via de lucht elders op de bodem terecht, waardoor de bodem en het water verzuren en vermesten. Dit heeft een negatief effect op de kwaliteit van de bodem en het water, en op de biodiversiteit.

De maatregelen die internationaal zijn genomen om de uitstoot van stikstof en zwavel te verminderen, blijken hun vruchten af te werpen. Onderzoek van het RIVM laat zien dat op de meeste meetlocaties in Nederland nog wel sprake is van verzuring, maar minder sterk dan voorheen. Door de lagere uitstoot is de regenwaterkwaliteit tussen 1989 en 2010 verbeterd. Er komt daardoor nu minder stikstof en zwavel op de bodem terecht. Dit werkt in positieve zin door op het bovenste grondwater: de hoeveelheid stikstof en zwavel is met tientallen procenten gedaald.

Het voorliggend onderzoek is een eerste uitgebreide analyse van de meetgegevens van het TrendMeetnet Verzuring (TMV), dat in 1989 is opgezet in natuurgebieden op zandgrond. Het meetnet monitort op 150 locaties in Nederland de invloed van de neerslag van verzurende en vermestende stoffen uit de lucht op de kwaliteit van het grondwater.

Uit een literatuurstudie blijkt dat ondanks de positieve ontwikkelingen de ecosystemen nog niet zijn hersteld van de verzurende en vermestende effecten van luchtvervuiling. De vermesting door de neerslag van stikstof op de bodem in de Nederlandse natuur is nog altijd een van de grootste bedreigingen voor de variatie aan plantensoorten: bij tweederde van de onderzochte gebieden overschrijdt de depositie de norm. Verzuring is ook problematisch, maar in mindere mate.

Trefwoorden:

verzuring, regenwaterkwaliteit, uitspoeling, grondwaterkwaliteit, zandgrond



## Abstract

### **Changes in rainwater quality and groundwater quality because of reductions in atmospheric emissions. Acidification and eutrophication, 1989 – 2010.**

During the eighties of the previous century 'acid rain' was regarded as an important environmental issue and received ample attention. Forests died and organisms disappeared from rivers and lakes. Air pollution was identified as the cause of acid rain. Atmospheric emissions from industry, traffic and agriculture contain nitrogen and sulphur. These substances are transported through the atmosphere and reach the ground elsewhere, causing acidification and eutrophication of soil and water. This process adversely affects the quality of soil and water, and biodiversity.

Measures taken at the international level, aiming to reduce the emission of nitrogen and sulphur, appear to yield results. RIVM studies show that there is still acidification at most monitoring locations in the Netherlands, but at a slower pace than before. Because of the reduced emissions, rainwater quality has improved between 1989 and 2010. Consequently, less nitrogen and sulphur now reaches the ground. This has a positive impact on the shallow groundwater: the amount of nitrogen and sulphur dropped by tens of percent.

The current study is the first extensive analysis of the data collected within the framework of the National Acidification Trend Monitoring Network. This network, established in 1989, focusses on forested natural areas on sandy soils. The network monitors the impact of atmospheric deposition of acidifying and eutrophying substances on the groundwater quality at 150 locations in the Netherlands.

Literature shows that, notwithstanding the positive developments, ecosystems have not yet recovered from the acidifying and eutrophying impacts of air pollution. Eutrophication of Dutch nature areas, induced by atmospheric deposition of nitrogen, is still the main threat to plant species diversity. At two thirds of the locations investigated, deposition exceeds the set standard. Acidification also poses a problem, but a less pressing one.

**Keywords:**

acidification, rainwater quality, leaching, groundwater quality, sandy soil



## Inhoud

Samenvatting—9

### **1 Inleiding—11**

- 1.1 Verzuring—11
- 1.2 Vermesting—12
- 1.3 Doel TrendMeetnet Verzuring—12

### **2 Veranderingen in emissies en deposities en verwacht effect op regen- en grondwaterkwaliteit—13**

- 2.1 Veranderingen in emissies en deposities in de tijd—13
- 2.2 Effecten van veranderende depositie op de waterkwaliteit—14
- 2.3 Relatie regenwaterkwaliteit en grondwaterkwaliteit—16
- 2.4 Verwachting uitkomsten waterkwaliteitsmetingen—17
- 2.5 Doorwerking op ecosystemen—18

### **3 Gegevensverzameling en verwerking—19**

- 3.1 Totale depositie—19
- 3.2 Regenwaterkwaliteit—20
- 3.3 Natte depositie—21
- 3.4 Grondwaterkwaliteit – bovenste meter—22
- 3.5 Grondwaterkwaliteit – 10 meter diepte—25

### **4 Resultaten—29**

- 4.1 Regenwaterkwaliteit—29
- 4.2 Grondwaterkwaliteit – bovenste meter—30
- 4.3 Grondwaterkwaliteit – 10 meter diepte—32
- 4.4 Relaties tussen depositie en waterkwaliteit—32
  - 4.4.1 Berekende totale depositie en gemeten regenwaterkwaliteit (natte depositie)—32
  - 4.4.2 Trend in regenwaterverzuring—35
  - 4.4.3 Kwaliteit bovenste meter grondwater ten opzichte van regenwater—35
  - 4.4.4 Mogelijke verklaringen voor het verschil in de mate van daling tussen N en S—36
  - 4.4.5 Grondwaterkwaliteit op 10 meter diepte—38

### **5 Conclusies—41**

### **6 Referenties—43**

Bijlage 1 Chemische reacties in de atmosfeer en bodem—49

Bijlage 2 Zware metaalconcentraties in het TrendMeetnet Verzuring—51





## Samenvatting

### Inleiding

In de jaren zeventig en tachtig van de vorige eeuw stond het verschijnsel 'zure regen' in het brandpunt van de publieke en politieke belangstelling. Zure regen werd in verband gebracht met het afsterven van bossen in delen van Centraal-Europa en Scandinavië, en met het verdwijnen van aquatisch leven uit rivieren en meren. Zure regen bleek te worden veroorzaakt door luchtvervuiling. De door industrie, verkeer en landbouw uitgestoten gassen, dalen elders neer op de bodem. Overmatige neerslag van stikstof en zwavel leidt tot verzuring en vermisting van de bodem. Dit heeft een negatief effect op de bodem -en waterkwaliteit en de biodiversiteit.

### Beleidskader

Omdat luchtverontreiniging een grensoverschrijdend verschijnsel is, zijn internationale afspraken gemaakt over de aanpak er van. Sinds 1983 is de 'Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)' van kracht. Deze conventie is ondertekend door alle Europese landen, de Europese Commissie, de Verenigde Staten en Canada. Specifieke afspraken zijn vastgelegd in een aantal protocollen. Nederland heeft in aansluiting op het Gothenborg protocol allerlei beleidsmaatregelen genomen om luchtvervuiling (emissies) te beperken.

### TrendMeetnet Verzuring

In 1989 is het TrendMeetnet Verzuring (TMV) opgezet. Het meetnet monitort de invloed van de neerslag van verzurende en vermestende stoffen uit de lucht, op de kwaliteit van het grondwater. Het meetnet volgt de kwaliteit van de bovenste meter van het grondwater onder natuurgebieden (bos en heide) op zandgronden. In deze gebieden zijn er behalve door aanvoer via de lucht, geen andere noemenswaardige bronnen van verzurende en vermestende stoffen die het grondwater verontreinigen. Bovendien is het vermogen van zandgronden om effecten van verzuring te neutraliseren beperkt. Daarom zijn effecten van atmosferische depositie op de grondwaterkwaliteit en de effecten van emissiebeperkende maatregelen het duidelijkst meetbaar in natuurgebieden op zandgrond.

Dit rapport omvat de eerste uitgebreide trendanalyse van dit meetnet sinds de start in 1989. We beschrijven de veranderingen in grondwaterkwaliteit zoals gemeten op de 150 TMV-locaties in Nederland. Om de meetresultaten beter aan emissiebeperkende maatregelen te kunnen relateren, hebben we ze vergeleken met trendgegevens van emissies (uit eerdere onderzoeken) en van concentraties in het regenwater (Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit). Ook is onderzocht of de veranderingen in het bovenste grondwater terug te vinden zijn in het diepere grondwater (10 m-mv, Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit).

### Resultaten

Uit analyse van de gegevens van de meetnetten blijkt dat de regen- en grondwaterkwaliteit in natuurgebieden op zandgrond de afgelopen 20 jaar significant is verbeterd. De effecten van de dalingen van de N- en S-emissies worden teruggevonden in het regenwater, het bovenste grondwater (=uitspoeling uit de wortelzone) en in het grondwater op 10 meter diepte:

- In 2010 is de N-concentratie in het regenwater 39% gedaald ten opzichte van het niveau in 1988 en de S-concentratie is 73% gedaald ten opzichte van 1988.
- De N- en S-concentraties in het bovenste grondwater in 2010 zijn 56% en 59% lager ten opzichte van 1988.
- Er is ook een afname van de N- en S-concentratie in het diepere grondwater, maar de omvang daarvan is minder groot.

De pH en ANC zijn in 2010 significant hoger zijn dan in 1989, en de aluminiumconcentratie significant lager ( $\alpha < 0,05$ ). De ANC is ondanks de stijging, in 2010 op 80% van de locaties negatief. Er is dus nog wel sprake van verzuring, maar dit proces gaat minder snel dan voorheen.

Eerder onderzoek (Buijsman et al., 2010) laat zien dat de uitstoot van zwavel en stikstof vanuit industrie, verkeer en landbouw is afgenomen dankzij beleidsmaatregelen en door autonome ontwikkelingen zoals overschakeling van kolen op aardgas. In aansluiting daarop, gaat volgens dit onderzoek minder uitstoot van stikstof en zwavel gepaard met minder depositie van deze verzurende en vermestende stoffen op de bodem. Ook blijkt dat de verminderde neerslag van deze stoffen is terug te zien in een betere kwaliteit van het grondwater.

Bovenstaande bevindingen van het RIVM zijn vergelijkbaar met uitkomsten van onderzoeken in andere landen.

### **Doorwerking op ecosystemen**

Uit de literatuur blijkt dat, ondanks de positieve ontwikkelingen, de ecosystemen nog niet zijn hersteld van de verzurende en vermestende effecten van luchtvervuiling. Zo is in het Verenigd Koninkrijk recent onderzoek gedaan naar de effecten van afnemende zure depositie op biodiversiteit in oppervlaktewater. Op alle onderzoekslocaties waar biota aan het herstellen waren, was ook sprake van stijging van de ANC van het water. Maar, niet op alle locaties waar de ANC was gestegen, was ook sprake van biologisch herstel. Uit het onderzoek bleek dat biologisch herstel trager verloopt dan het herstel van de abiotische omstandigheden. Verder blijkt uit simulaties tot 2050 dat de oppervlaktewaterkwaliteit de komende decennia onder het Gothenburg Protocol zal blijven verbeteren (de ANC zal blijven stijgen), maar dat de buffercapaciteit van de bodem zich maar op enkele plaatsen en zeer langzaam herstelt. Ook wordt de komende jaren slechts langzaam herstel van de ecologie verwacht. Uit onderzoek in Nederland blijkt dat de vermesting door stikstofdepositie in de Nederlandse natuur nog altijd een van de grootste bedreigingen is voor plantensoorten: bij twee derde van de onderzochte gebieden overschreed de N depositie de kritische norm. Voor de meeste gebieden blijft stikstofdepositie een hardnekkig probleem. Vooral de Veluwe, de Utrechtse Heuvelrug en de duingebieden hebben er last van. Verzuring is ook, maar in mindere mate, een beperkende factor voor ecologisch herstel.

# 1 Inleiding

## 1.1 Verzuring

In de jaren 80 van de vorige eeuw begonnen de effecten van atmosferische depositie van verzurende stoffen op het milieu onderkend te worden (Buijsman et al., 2010; Goffau et al., 2009). Deze effecten werden aanvankelijk toegeschreven aan zogenoemde zure regen. Zure regen is (mede) oorzaak van verzuring. Voor de term 'verzuring' worden allerlei definities gebruikt. In dit rapport wordt de term 'verzuring' in de volgende betekenis gebruikt:

*Onder verzuring wordt verstaan: aantasting van het milieu door zuurvormende stoffen, al dan niet in combinatie met ozon. Verzuring is het gevolg van verontreiniging van de lucht met (direct of indirect) verzurende stoffen, zoals stikstofoxiden ( $\text{NO}_x$ ), zwaveldioxide ( $\text{SO}_2$ ), waaruit zwavelzuur en salpeterzuur ontstaan (zie Bijlage 1), en ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). De belangrijkste bronnen voor verzurende stoffen zijn landbouw, industrie en verkeer. De verzurende stoffen kunnen via neerslag of als droge depositie in het milieu terecht komen.*

De effecten van de toevoer van verzurende stoffen uit de lucht naar de bodem zijn divers (Buijsman et al., 2010). Hoge concentraties van verzurende stoffen zijn giftig voor korstmossen en planten. Daarnaast kan de toevoer van verzurende stoffen leiden tot bodemverzuring.

Potentieel zuur is gedefinieerd als de maximale verzuring die zwaveldioxide, stikstofoxiden en ammoniak en hun omzettingsproducten in bodem en water teweeg kunnen brengen. De daadwerkelijke verzuring in bodem en water kan minder zijn doordat ook basische stoffen worden gedeponeerd en door plantopname van anionen. Het vermogen van een stof om verzurend te werken, wordt meestal uitgedrukt in zuurequivalenten. Een zuurequivalent is een maat voor de hoeveelheid zuur ( $\text{H}^+$  in mol/ha) die kan ontstaan in bodem of water. Hierbij geldt:

- 1 mol zwaveldioxide levert 2 mol zuur;
- 1 mol stikstofoxiden levert 1 mol zuur;
- 1 mol ammoniak levert 1 mol zuur.

Potentieel zuur (eq) =  $2 \text{SO}_x + \text{NO}_x + \text{NH}_x$

Bij bodemverzuring is vaak niet direct sprake van stijging van de zuurgraad ofwel daling van de pH. Bodems bevatten stoffen zoals kalk, klei, humus en aluminiumoxiden. Het zuur wordt door dit bodemmateriaal gebufferd, waarbij kationen en aluminium oplossen en in het bodemvocht komen. Bij toevoeging van meer zuur, zal de buffercapaciteit afnemen. Zolang er bufferende stoffen zijn, verandert de pH nauwelijks. Wel verandert de bodemchemie, waardoor bijvoorbeeld calcium en magnesium uitspoelen naar dieper grondwater en planten niet meer bij deze voedingsstoffen kunnen komen. Bij lage pH kunnen ook aluminium en zware metalen uitspoelen naar het grondwater. Deze veranderingen in bodemchemie kunnen allerlei effecten hebben op mens en ecosysteem (Buijsman et al., 2010). Door de bodemverzuring bevat het water, dat uit de wortelzone spoelt, meer basische kationen (natrium, kalium, calcium, magnesium) en ook aluminium in verhouding tot de anionen dan de depositie. Op kalkarme bodems in natuurgebieden, zoals de locaties van het TMV, bevat het water relatief veel aluminium.

Om de mate van verandering van de grondwaterwaterkwaliteit te onderzoeken, worden naast de concentraties aan stikstof en zwavel in het grondwater, ook die van aluminium en basische kationen bepaald. Deze elementen spelen een rol in het bufferproces. De som van de kationen minus de som van de anionen is een maat voor de alkaliniteit van het grondwater. In de literatuur wordt in plaats van alkaliniteit ook vaak de term *Acid Neutralizing Capacity* (ANC) gebruikt (Evans et al., 2001).

$$\text{ANC (eq)} = \text{K} + \text{Na} + 2 * \text{Mg} + 2 * \text{Ca} - \text{NO}_3 - \text{Cl} - 2 * \text{SO}_4$$

In Bijlage 1 staat een aantal chemische processen uitvoeriger toegelicht.

## 1.2 Vermesting

Vermesting is de overmatige toevoer van nutriënten, met name stikstof en fosfaat. Vooral de verkeers- en landbouwsector brengen stikstof in de lucht. De depositie van stikstof leidt tot vermisting van de bodem en het grondwater en dit heeft negatieve gevolgen voor de biodiversiteit. Bekende voorbeelden zijn de vergassing van heidevelden en de bloei van (blauw)algen in het oppervlaktewater.

## 1.3 Doel TrendMeetnet Verzuring

Eind jaren 80 is in de context van sterke publieke en politieke belangstelling voor het verschijnsel zure regen en van de vele onzekerheden die bestonden over de effecten van dit verschijnsel, de basis gelegd van het TrendMeetnet Verzuring. Het doel van het Trend Meetnet Verzuring, is (Goffau et al., 2009):

- het vaststellen van veranderingen in grondwaterkwaliteit van natuurgebieden (bos en heide) op zandgrond;
- het beschrijven en verklaren van de kwaliteit en de veranderingen hierin, in relatie tot milieudruk (atmosferische emissies) en beleidsmaatregelen.

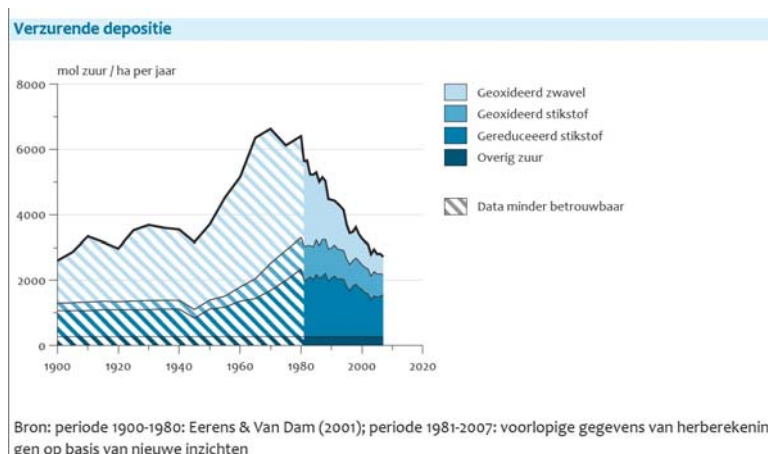
Hiertoe wordt sinds 1989 op ongeveer 150 locaties het bovenste grondwater (=uitspoeling uit de wortelzone) van natuurgebieden in de zandregio bemonsterd en geanalyseerd, en wordt de trend van de concentraties van stikstof (N), zwavel (S), basische kationen, en aluminium vastgesteld.

In dit rapport geven we invulling aan de doelstellingen van het TMV. We beschrijven de veranderingen in grondwaterkwaliteit zoals gemeten in natuurgebieden op zand. Om de effecten op waterkwaliteit aan het emissiebeleid te kunnen relateren is onderzocht of de gevonden trends verklaard kunnen worden met trendgegevens over emissies en deposities en trendgegevens van concentraties in het regenwater. Ook is onderzocht of de kwaliteitsveranderingen in het bovenste grondwater terug te vinden zijn in het diepere grondwater (10 meter diepte).

## 2 Veranderingen in emissies en deposities en verwacht effect op regen- en grondwaterkwaliteit

### 2.1 Veranderingen in emissies en deposities in de tijd

De afgelopen honderd jaar is de atmosferische emissie van N en S eerst toe- en daarna afgenomen. Hierdoor veranderde ook hun depositie op de bodem (Figuur 2.1; Buijsman et al., 2010). De S-emissies van voor 1960 zijn voor een belangrijk deel veroorzaakt door verbranding van steenkool. De depositie van S is in de periode 1900 tot 1970 ruim verdubbeld, waarbij na 1950 de groei extra toenam. In de jaren 70 van de vorige eeuw constateerde men dat atmosferische emissie over grote afstanden werd getransporteerd waardoor onder andere Scandinavische meren verzuurden. Er werd in 1979 een internationale overeenkomst gesloten (United Nations Economic Commission for Europe/Convention on Long Range Transboundary Air Pollution; UNECE-CLRTAP) om emissies te beperken. Na 1975 nam de S-depositie af door overheidsbeleid en door autonome ontwikkelingen zoals overschakeling van kolen op aardgas en energie-efficiencywinst. Specifieke maatregelen die in belangrijke mate hebben bijgedragen aan de vermindering van S-emissies zijn rookgasontzwaveling en het gebruik van kolen en aardolieproducten met een lager zwavelgehalte. Deze maatregelen zijn sinds 1980 toegepast bij elektriciteitscentrales, raffinaderijen, industrie en wegverkeer. Een milieumaatregel die veel heeft bijgedragen aan de emissiereductie van stikstofoxiden, is de invoering van de driewegkatalysator bij personenauto's (Buijsman et al., 2010). In 2008 is de S-depositie nog maar slechts een derde van de depositie in 1900. Ten opzicht van 1980 is sprake van een afname met méér dan een factor 5. De depositie van  $\text{NH}_x$  (gereduceerd N) is in de periode 1980-1990 ongeveer verdubbeld ten opzichte van 1900-1950 en neemt na 1990 weer af tot ongeveer 150% ten opzichte van 1900-1950. De depositie van stikstofoxiden is ongeveer verdriedubbeld tussen de periodes 1900-1950 en 1980-1990. Momenteel is deze weer wat afgenomen.



Figuur 2.1 Historisch verloop van verzurende depositie in Nederland (Buijsman et al., 2010).

Ook voor recentere jaren zijn emissiegegevens bekend, zie Tabel 2.1 (PBL, 2012).

Tabel 2.1 *Recente gegevens over de Nederlandse emissie van verzurende stoffen.*

	miljoen kg					
	jaar 1990	1995	2000	2005	2009	2010
zwaveldioxide (SO <sub>2</sub> )	192	130	73	65	38	33
stikstofoxiden (NO <sub>x</sub> )	566	472	398	344	279	280
ammoniak (NH <sub>3</sub> )	355	208	161	140	126	124

Hieruit kan worden afgeleid dat ook na 2008 de depositie van N en S verder zijn gedaald.

## 2.2 Effecten van veranderende depositie op de waterkwaliteit

De te verwachten effecten van afnemende zure emissies van S en N zijn afnemende concentraties aan sulfaat, nitraat, basische kationen, aluminium, en een stijging van de ANC en pH in uitspoelwater uit de wortelzone, oppervlaktewater en grondwater. Uit Europa en Noord-Amerika komen al enige tijd berichten die de verwachte effecten van afnemende zure emissie bevestigen. Maar er zijn soms ook onverwachte effecten.

### Sulfaattrends

Afnemende concentraties van S worden gerapporteerd voor:

- oppervlaktewater (meren, rivieren, klein oppervlaktewater) in Noord-Amerika en Europa (Stoddard et al., 1999; Burns et al., 2006); Duitsland en Frankrijk (Angéli et al., 2009; Sucker et al., 2011); Nederland (Kleef et al., 2010); Ierland (Burton en Aherne, 2012); Noorwegen (Dillon et al., 2003), Schotland (Harriman et al., 2001); Europa (Prechtel et al., 2001);
- balansstudies van stroomgebieden; Canada, Verenigde Staten en Europa (Watmough et al., 2005); Europa, Noord-Amerika (Stoddard et al., 2001); Duitsland (Armbruster et al., 2003);
- balansstudies van monitoringslocaties (Forsius et al., 2001).

In balansstudies wordt frequent gevonden dat meer S wordt afgevoerd dan er wordt aangevoerd, waardoor de effecten van minder S-emissie worden vertraagd (Driscoll et al., 1998). Balansstudies van stroomgebieden in de UK laten geen nalevering van S zien (Cooper, 2005).

### Nitraattrends

Uit overdekte experimenten blijkt dat nitraatuitspoeling snel reageert op verminderde N-depositie (Bredemeier et al., 1998). In de tachtiger jaren van de vorige eeuw werden in het algemeen toenemende nitraattrends gevonden. Daar waar de toenames het grootst waren (Adirondack/Catskill Mountains en Noord-/Centraal-Europa) werden in de negentiger jaren weer de grootste afnames gevonden (Stoddard et al., 1999). In dezelfde periode werd slechts in enkele regio's veranderingen in stikstofdepositie gemeten. Er wordt verschillende malen gevonden dat de nitraatconcentratie in water afneemt terwijl de depositie niet afneemt (Armbruster et al., 2003; Clow et al., 2003; Driscoll et al., 2003; Goodale et al., 2003; Cai et al., 2009). De uitspoeling van nitraat wordt meer bepaald door biochemische processen dan door N-depositie (Cai et al., 2012). Soms wordt ook meer N in water gevonden terwijl de depositie is afgenomen. Dit wordt verklaard door het verzadigd raken van de bodems met N. Als een

bodem niet met N is verzadigd, kan ze wel met N verzadigd raken terwijl de depositie al afneemt. Hierdoor kan de N-uitspoeling toenemen bij afnemende depositie (Hill et al., 2002). In Nederland is een groot deel van de bodems in natuurgebieden al N verzadigd. We verwachten daarom dat een daling van N-depositie tot uiting zal komen in minder nitraatuitspoeling.

### **Trends in de ANC**

Hedin et al. (1994) vinden dat de natte depositie van basische kationen is afgenomen en concluderen dat een afname in depositie van N en S niet per se leidt tot minder verzuring of een toename van de ANC. De S-afnames in oppervlaktewater zijn groter geweest in de negentiger dan in de tachtiger jaren en gingen in Europa gepaard met een toename van de ANC. In Groot Brittannië nam de ANC toe in de negentiger jaren doordat de concentratie aan basische kationen toenam, terwijl die van de zure anionen constant bleef. In de tachtiger jaren werd in de Scandinavische landen gevonden dat de basische kationen in oppervlaktewater meer afnamen dan de sulfaatconcentraties, maar dit veranderde in de negentiger jaren toen de ANC toenam (Stoddard et al., 1999).

Ook recent zijn positieve effecten van verzuringsbeleid op bodem –en waterkwaliteit gevonden: in Zweden (bodenvocht, grondwater en oppervlaktewater), België (bodenvocht) en het Verenigd Koninkrijk (oppervlaktewater) (Löfgren et al., 2011; Verstraeten et al., 2012; Murphy et al., 2012).

Löfgren et al. (2011) analyseerden meetgegevens uit 1996-2009 van een aantal stroomgebieden in Zweden met geïntegreerde monitoring programma's. Ze laten zien dat de afname in zwavel depositie een zwakke correlatie heeft met veranderingen in sulfaat, ANC en aluminium in bodenvocht en grondwater. Anderen factoren dan zwavel depositie, zoals mariene invloeden waren ook gecorreleerd met veranderingen in waterchemie. Er was geen significant verschil in de helling van de trendlijn tussen bodenvocht en grondwater. Dit laat zien dat de variabelen worden bepaald door gemeenschappelijke hydrologische en bodem-chemische processen, ongeacht het medium. Verstraeten et al. (2012) analyseren meetgegevens van N en S depositie en de chemische samenstelling van bodenvocht van 1994-2010 van vijf ICP Forests plots in bossen in Vlaanderen. De depositie van S en N daalde in de voornoemde periode respectievelijk met 56-68% en 40-59%. De ANC van het bodenvocht steeg significant maar bleef negatief. Dit geeft aan dat er nog steeds sprake is van bodemverzuring. Murphy et al. (2012) laten zien dat voor de meeste monitoring locaties in het Verenigd Koninkrijk de ANC van het oppervlaktewater is gestegen in de periode 1988 tot 2008.

Er wordt tevens gerapporteerd dat de toegenomen ANC van meren ook wordt veroorzaakt door hogere temperaturen op het noordelijke halfrond (Houle et al., 2010). In Noord-Amerika werd, in de negentiger jaren, meestal geen toename van de ANC gevonden, omdat de depositie van basische kationen meer afnam dan die van S.

### **Trends in DOC**

Diverse onderzoeken vinden een toename van DOC (Dissolved Organic Carbon) in water. Deze toename wordt gerelateerd aan de afnemende S-depositie waardoor de afbraak van organische stof toeneemt (Dangles et al., 2004; Evans et al., 2005; Burns et al., 2006; Vuorenmaa et al., 2006; Monteith et al., 2007; Hruška et al., 2009; Ekström et al., 2011; Sanclements et al., 2012). Verwacht werd juist dat de mobiliteit van organische stof afneemt bij stijgende pH. De

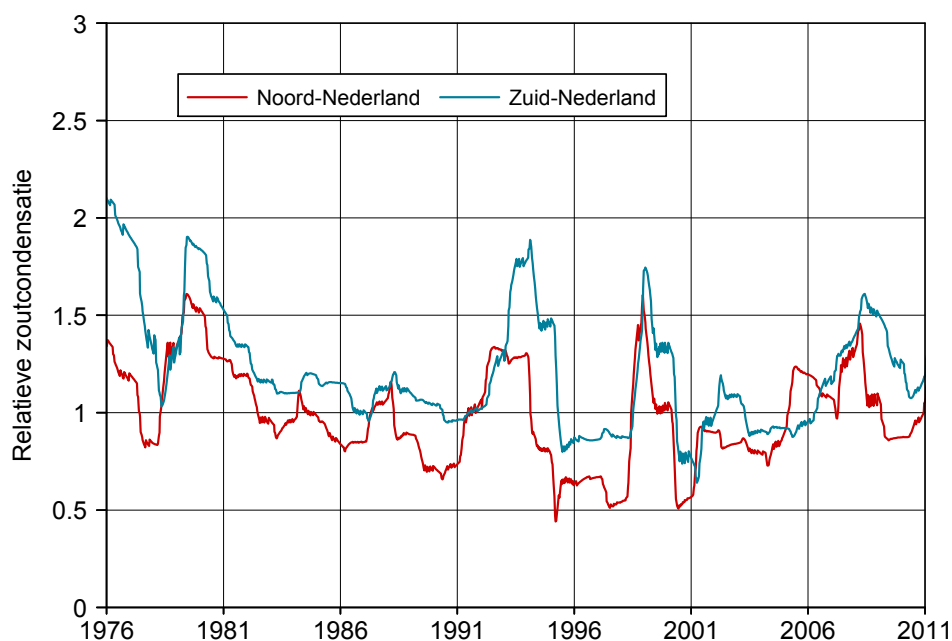


toename van de DOC wordt ook toegeschreven aan de toegenomen temperatuur (Clair et al., 2011).

### 2.3 Relatie regenwaterkwaliteit en grondwaterkwaliteit

De totale depositie bestaat uit droge en natte depositie. De verhouding droog/nat is voor NO<sub>x</sub> circa 1,6 en SO<sub>x</sub> circa 1,3 (Aben, 2013). Ruwweg is de totale depositie dus meer dan tweemaal zo hoog als de depositie uit regenwater. Daarnaast speelt indamping een rol. Volgens Meinardi et al. variëren de indampfactoren voor de huidige landschappen van Nederland van 3 tot 5 (Meinardi et al., 2003) met een gemiddelde waarde van circa 4. Dat wil zeggen dat bij 800 mm neerslag in een jaar, daarvan na indamping 200 mm neerslagoverschot de bodem in spoelt. De exacte grootte van de indamping en de droge depositie is niet nauwkeurig bekend en varieert tussen jaren. We zullen in dit rapport de toename van de Cl-concentratie in het uitspoelende water en grondwater ten opzichte van het regenwater gebruiken als maat voor het gecombineerde effect van droge depositie en indamping. Chloride wordt wel door planten opgenomen, maar reageert niet met de bodem. We nemen aan dat de chlorideconcentratie in uitspoelend water alleen wordt bepaald door depositie en het neerslagoverschot.

Het gebruik van de toename van de Cl-concentratie om het gecombineerde effect te schatten, gaat uit van veronderstellingen. Een andere manier om de hoeveelheid uitspoeling te berekenen is om neerslag en verdampingsgegevens te gebruiken. Dit is geïllustreerd in Figuur 2.2.



Figuur 2.2 Berekende fluctuatie van de concentratie van een gedeponerd zout in de bovenste meter grondwater door variatie in neerslag en verdamping in Noord- en Zuid-Nederland.

Figuur 2.2 geeft een indruk van de variatie in concentratie van een gedeponerd zout in de bovenste meter grondwater die het gevolg is van de variatie in neerslag en indamping of neerslagoverschot bij grasland op dekzand. We noemen dit in het vervolg condensatie. De figuur is berekend met gemeten

waarden voor neerslag en verdamping en een zoutdepositie van één deel per dag. Indien het neerslagoverschot 365 mm bedraagt dan is de berekende zoutconcentratie (condensatie) in dit neerslagoverschot gelijk aan 1. De gebruikte porositeit van de bodem onder de wortelzone bedraagt 0,354. Een neerslagoverschot van 365 mm zal dus minstens de hele bovenste meter van het grondwater kunnen aanvullen en gemiddeld een condensatie van 1 hebben.

Indien de gemiddelde hoeveelheid neerslag 800 mm is, dan is de indamping tot 365 mm een factor 2,2. Voor een neerslagoverschot van 200 mm, overeenkomend met 800 mm en een indamping van 4, is de condensatie 1,8 (365/200). Dat is duidelijk meer dan berekend in Figuur 3.4 voor grasland op dekzand. Bomen zullen dieper wortelen dan gras en water van grotere diepte verdampen. Op basis van langjarig lysimeteronderzoek (Hoeven, 2011) wordt voor kaal zand en een gemiddelde neerslag van 800 mm gevonden dat 200 mm verdampt. Dit is een indamping van 1,3 en een condensatie van 0,6 (365/600). Een lysimeter met struiken verdampte gemiddeld 500 mm, ofwel gaf 300 mm grondwateraanvulling. Dit is een indamping van 2,7 en een condensatie van 1,2. Eiken gaven ook 300 mm grondwateraanvulling, maar dennen slechts ongeveer 150 mm, ofwel de indamping is 5,3 en de condensatie is 2,4. Het begrip indamping is meer van toepassing op een langjaarlijks gemiddelde neerslaghoeveelheid (800 mm) en een langjaarlijks gemiddeld neerslagoverschot (300 mm) terwijl condensatie beter toepasbaar is voor het jaarlijkse proces van neerslag en verdamping. Om gemeten concentraties in de bovenste meter grondwater te interpreteren, moet rekening gehouden worden met variaties in het neerslagoverschot (de condensatie).

In Figuur 3.2 is de jaarlijkse neerslag gegeven en in Figuur 2.2 de condensatie in de bovenste meter grondwater. We zien dat de jaarlijkse neerslag is toegenomen terwijl de condensatie in de bovenste meter grondwater niet duidelijk is veranderd. Hieruit volgt dat de verdamping is toegenomen. Dit kan alleen maar gebeuren als de neerslag is toegenomen in een periode waarin voorheen de planten te weinig water hadden om te verdampen en/of als de lengte van het groeiseizoen is toegenomen. Ook door dergelijke klimaatveranderingen kunnen de uitspoelconcentraties veranderen, doordat bijvoorbeeld de denitrificatie of plantopname toeneemt.

## 2.4 Verwachting uitkomsten waterkwaliteitsmetingen

Op basis van de dalingen in emissies en deposities en de bevindingen in de literatuur, verwachten we in het regenwater (LML), bovenste grondwater (TMV) en diepere grondwater (LMG) de volgende meetresultaten aan te treffen:

We verwachten in het regenwater voor de concentraties aan S en N ongeveer gelijke relatieve afnames als in de berekende deposities die zijn aangegeven in Figuur 2.1.

We verwachten, als gevolg van het emissiebeleid, een afname van de stikstof- (N-), zwavel- (S-), basische kationen- (KAT-) en aluminium- (Al-)concentraties in het grondwater (TMV en LMG), en een stijging van de ANC en pH.

In het bovenste grondwater (= uitspoeling uit de wortelzone):

- verwachten we voor S een geringere relatieve afname door bufferende processen dan in het regenwater;
- verwachten we voor aluminium en basische kationen een afname;

- is het voor N lastig een verwachting uit te spreken. Uit de literatuur blijkt dat niet alleen depositie, maar met name ook biochemische processen in de bodem een rol spelen, en dat de effecten van depositie op N-trends variëren. In het algemeen verwachten we een afname.

We verwachten in het grondwater op 10 meter diepte geringere veranderingen van N en S dan in het bovenste grondwater, wegens het op grotere diepte voorkomen van bufferende processen en menging van grondwater van verschillende leeftijden.

Verhoudingsgewijs verwachten we in het uitspoelende water en grondwater dat de N-, S- en Cl-concentraties hoger zijn dan in regenwater. Dit wordt veroorzaakt door de gecombineerde effecten van droge depositie en indamping.

## **2.5 Doorwerking op ecosystemen**

Ondanks de positieve ontwikkelingen, zijn de ecosystemen nog niet hersteld van de verzurende en vermestende effecten van zure regen.

In het Verenigd Koninkrijk is recent onderzoek gedaan naar de effecten van afnemende verzuring op biodiversiteit in oppervlaktewater. Op alle onderzoekslocaties waar biota aan het herstellen waren, was ook sprake van stijging van de ANC. Maar niet op alle locaties waar de ANC was gestegen, was ook sprake van biologisch herstel. Uit het onderzoek bleek dat biologisch herstel trager verloopt dan het herstel van de abiotische omstandigheden (Murphy et al., 2012). Verder blijkt uit simulaties tot 2050 dat de oppervlaktewaterkwaliteit de komende decennia onder het Gothenburg protocol zal blijven verbeteren (de ANC zal blijven stijgen), maar dat de buffercapaciteit van de bodem zich maar op enkele plaatsen en zeer langzaam herstelt. Ook wordt de komende jaren slechts langzaam herstel van de ecologie verwacht (Helliwell et al., 2013). Verstraeten et al., (2012) laten voor ICP Forests locaties in Vlaanderen zien dat ondanks de substantiële daling in N depositie, deze nog met 22 tot 69% de kritische belasting overschrijdt. De kritische belasting is het maximaal acceptabel niveau in belasting voor de diversiteit in vegetatie. Uit onderzoek van Wamelink et al. (2013) blijkt dat de vermesting door stikstofdepositie in de Nederlandse natuur nog altijd een van de grootste bedreigingen is voor plantensoorten: bij twee derde van de onderzochte gebieden overschreed de N depositie de kritische norm. Voor de meeste gebieden blijft stikstofdepositie een hardnekkig probleem. Vooral de Veluwe, de Utrechtse Heuvelrug en het duingebied hebben er last van. Verzuring is ook, maar in mindere mate, een beperkende factor voor ecologisch herstel.

## 3 Gegevensverzameling en verwerking

### 3.1 Totale depositie

De totale depositie wordt bepaald door de som van de droge en natte depositie. In tegenstelling tot natte depositie, is droge depositie moeilijk te meten, en deze wordt daarom geschat door middel van modellen.

Voor deze rapportage is gebruikgemaakt van de berekende totale deposities van Figuur 2.1. Deze gegevens zijn voor dit onderzoek in drie periodes ingedeeld.

- Periode 1 is vanaf 1900 tot 1978. In deze periode zijn alleen de berekende totale deposities, uit Figuur 2.1, bekend
- Periode 2 is vanaf 1978 tot en met 1988. In deze periode is ook het regenwatermeetnet operationeel.
- Periode 3 is vanaf 1988 tot 2010. In deze periode is naast het regenwatermeetnet ook het TMV operationeel. De berekende depositiegegevens zijn slechts tot 2008 beschikbaar, maar met recente gegevens over emissies (*Tabel 2.1*) zijn de berekende totale deposities tot 2010 geëxtrapoleerd.

In tegenstelling tot het regenwater zal het uitspoelende water een of meer jaren vertraagd reageren op veranderingen in emissie en depositie. Hiermee wordt bij de interpretatie rekening gehouden.

In Figuur 2.1, geëxtrapoleerd tot 2010, zijn op het oog per periode rechte lijnen getrokken door het tijdsverloop van de bovenste twee lijnen. Met de eindpunten van de lijnen zijn S- en N-deposities geschat voor 1978, 1988 en 2010. Hiermee zijn periode gemiddeldes geschat voor 1978-1988 en 1988-2010. Hier komen we op terug in hoofdstuk 4 (zie Tabel 4.1).

#### Luchtconcentraties

Behalve de incidentele metingen van emissies en deposities worden ook luchtconcentraties van SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> en hun atmosferische omzettingsproducten gemeten. Luchtconcentraties zijn directer aan emissies gerelateerd dan natte depositie, maar er zijn nog geen lange meetreeksen. Daarom zijn deze metingen hier niet gebruikt. De metingen worden onder andere gebruikt voor de validatie van de *berekende* depositie van N- en S-verbindingen. De vergelijking van de berekende concentraties met de gemeten concentraties is een toets op de emissies en de atmosferische verspreiding.

#### Onbekende bronnen

Een lastig aspect bij het in kaart brengen van het effect van veranderende deposities op de mate van verzuring, is de toevoer van stoffen in natuurgebieden door bronnen van onbekende grootte, zoals opgewaaid bodemstof uit landbouwgebieden, excreties van honden enzovoort, en afvoer door houtkap of verbranding. Indien de netto toevoer van stoffen door bronnen van onbekende grootte in verhouding met de atmosferische depositie niet te groot is en geen trendmatig verloop heeft, dan zal het trendmatige verloop van de concentraties van deze stoffen in het uitspoelende water onder de wortelzone, een afspiegeling zijn van het tijdsverloop van de totale netto depositie. Dit tijdsverloop van de totale netto depositie is de resultante van het emissiebeleid en het neerslagoverschot, omdat stoffen onder de wortelzone niet meer atmosferisch worden geëmitteerd. Het is voorstelbaar dat onbekende

bronnen op sommige locaties een groot effect hebben op de concentraties in het uitspoelende water. We veronderstellen dat de uitspoelende concentraties, die het gevolg zijn van atmosferische depositie, ongeveer normaal zijn verdeeld en dat afwijkingen van deze normale verdeling worden veroorzaakt door onbekende bronnen. Met andere woorden: we veronderstellen dat de relatieve verandering van de mediaan van de uitspoelende concentraties het effect van het emissiebeleid beter weergeeft dan de verandering van het gemiddelde.

### 3.2 Regenwaterkwaliteit

Sinds 1978 worden in Nederland stelselmatig regenwatermetingen verricht met het meetnet regenwater. In het begin was dit een gemeenschappelijk project van het RIVM en het KNMI, sinds 1989 is het regenwatermeetnet in zijn geheel overgedragen aan het RIVM. Tegenwoordig worden de metingen verricht door het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML).

Van 1978 tot 1988 zijn voor de bemonstering bulkvangers gebruikt, die in 1988 zijn vervangen door wet-only-vangers. Bulkvangers meten verhoogde concentraties door afzetting via droge depositie op de trechter van de vangers. Correctiefactoren die hiervoor zijn afgeleid (Blom et al., 1988; Ridder et al., 1984) en zijn gebruikt in dit rapport, zijn:

Cl	0,9
NH <sub>4</sub>	0,85
NO <sub>3</sub>	0,75
SO <sub>4</sub>	0,85

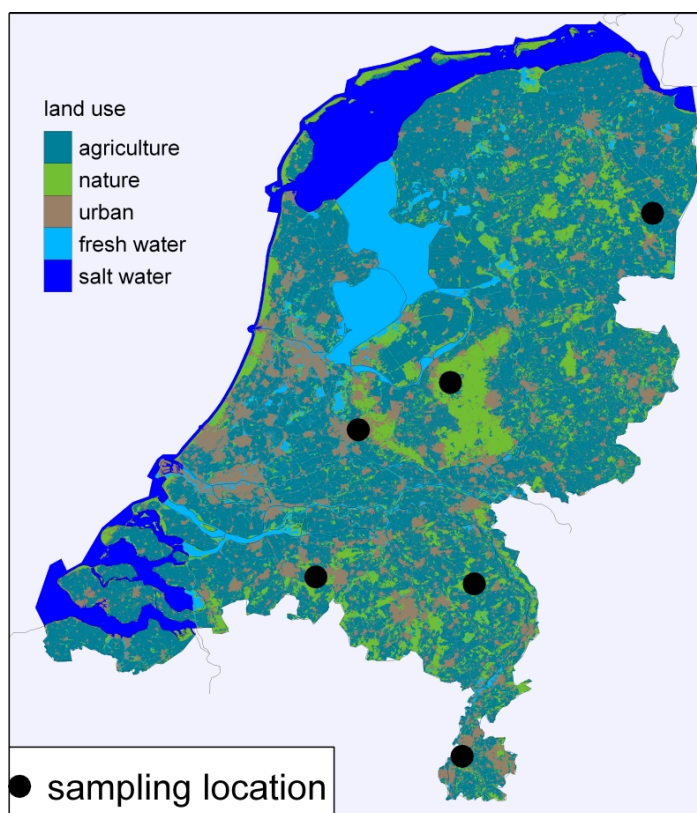
In 2006 zijn deze wet-only-vangers op hun beurt weer vervangen door moderne wet-only-vangers (Swaluw et al., 2010a).

Voor dit onderzoek zijn stations geselecteerd die ver genoeg van de kust zijn verwijderd ( > 20 km) en zich niet in een stedelijke omgeving bevinden, omdat ook de TMV-locaties zich buiten de invloed van de zee in het landelijk gebied bevinden. Gedurende de periode 1978-2010 zijn stations vervangen en is het aantal stations verminderd. *Figuur 3.1* geeft de locaties van stations die in 2010 zijn geselecteerd.

Per jaar zijn neerslag-gewogen gemiddelde concentraties berekend op basis van de gemeten concentraties in vier-wekelijkse monsters.

Voor enkele stoffen (Cl, Ca, Mg) zijn concentraties lager dan de detectielimiet gerapporteerd in de reeks tot 1990. Wanneer de concentratie lager was dan de detectielimiet is de concentratie geschat met de concentraties van stoffen die wel meetbaar waren, waaronder het Elektrisch Geleidingsvermogen (EC). Dit is gedaan met regressieanalyse.

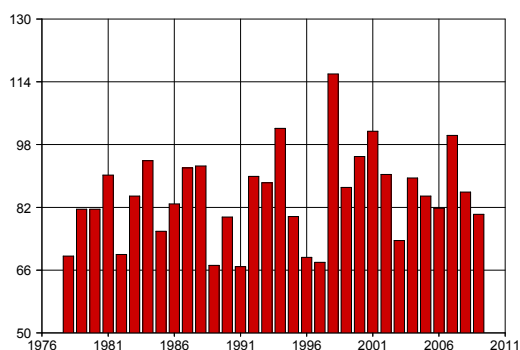
Omdat gedurende de periode 1978-2010 meetstations vervangen zijn, is het effect hiervan op de overall jaarlijkse concentraties geschat door een statistische procedure (REML; GENSTAT). Het jaar van meting is als een fixed effect gemodelleerd en het meetstation als een random effect. Vervolgens zijn jaarlijkse concentraties geschat voor het geval alle meetstations alle jaren aanwezig zijn (zie *Figuur 4.1*).



Figuur 3.1 Geselecteerde regenwaterstations in 2010.

### 3.3 Natte depositie

Natte depositie is eenvoudiger vast te stellen dan droge depositie omdat de natte depositie rechtstreeks opgevangen en chemisch geanalyseerd kan worden. De gevonden concentratie van een stof maal de hoeveelheid regenval geeft dan de natte depositie. Variaties in natte depositie door de jaren heen zullen daarom ook correleren met de hoeveelheid neerslag in een jaar. De jaarlijks gemiddelde neerslag voor Nederland wordt weergegeven in Figuur 3.2.



Figuur 3.2 Gemiddelde jaarlijkse neerslag (cm) van alle hoofdstations.

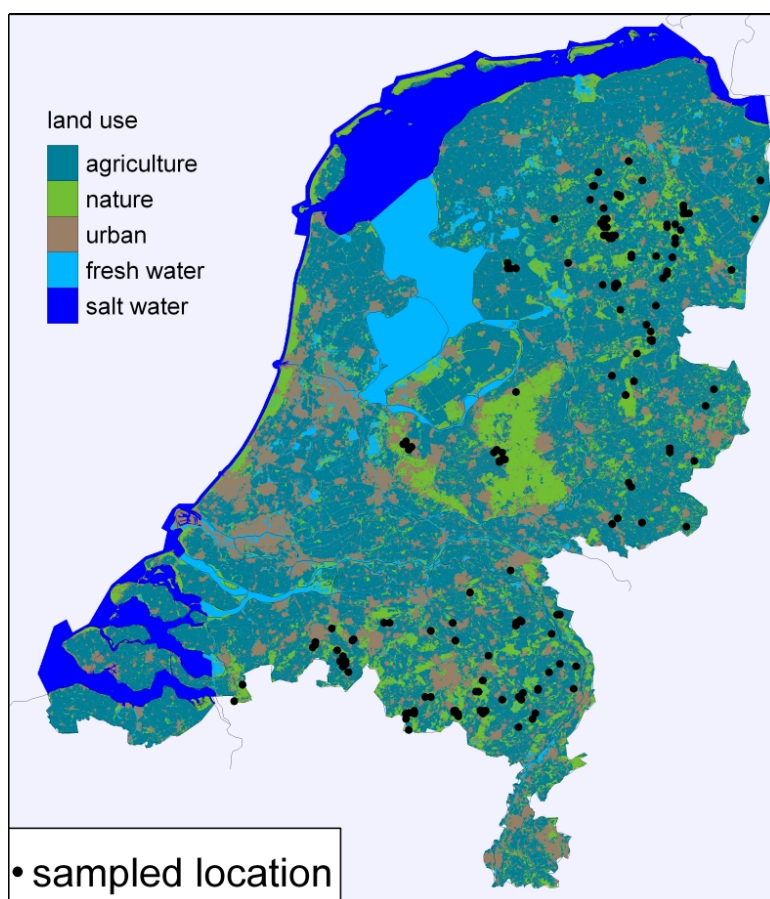
De neerslag gewogen gemiddelde concentraties zijn bepaald per jaar. Van sommige stations ontbreken gegevens gedurende een periode in het jaar. Door middel van correlaties met andere stations zijn de ontbrekende gegevens geschat. De neerslag gewogen gemiddelde concentraties per jaar zijn vermenigvuldigd met de totaal gemeten neerslaghoeveelheid per jaar,

aangevuld voor missende periodes, om de natte depositie te bepalen. Er zijn ook geïndexeerde natte deposities geschat. Dit wil zeggend dat er deposities zijn geschat voor het geval elk meetstation elk jaar aanwezig zou zijn geweest en de regenhoeveelheid elk jaar hetzelfde zou zijn. Deze geïndexeerde gemiddelden staan weergegeven in *Figuur 4.1*.

### 3.4 Grondwaterkwaliteit – bovenste meter

Het bovenste grondwater ofwel uitspoelwater van Nederlandse natuurgebieden wordt sinds 1989 bemonsterd door het TMV (Boumans en Beltman, 1991; Goffau et al., 2009; Elzaker et al., 2009; Masselink et al., 2012). Uitspoelwater is water '(...) that is about to move beyond the rooting zone of the soil' (Addiscot, 1996).

Het TrendMeetnet Verzuring (TMV) is in 1989/1990 door het RIVM opgezet en bestaat uit circa 150 locaties in natuurgebieden op zandgrond. Op de meetlocaties van het TMV periodiek het grondwater bemonsterd en geanalyseerd.



*Figuur 3.3 Bemonsterde natuurterreinen; locaties van het Trendmeetnet Verzuring.*

Bij de start van het meetnet zijn de locaties in één en dezelfde meetronde (ronde 1; voormalig ronde 0) allemaal bemonsterd (Boumans en Beltman, 1991). Daarna zijn van 1993 tot en met 1996 jaarlijks circa tien locaties bemonsterd. Vanaf 2000 wordt jaarlijks steeds de helft van het aantal

meetlocaties (circa 75) bemonsterd. In 2004 en 2005 zijn geen bemonsteringen uitgevoerd. Tabel 3.1 geeft een overzicht van de monsternemingen.

Tabel 3.1 Overzicht monsternemingen in het TrendMeetnet Verzuring.

Ronde <sup>a</sup>		Periode		Locaties	
Nieuw	Oud	Van	tot en met	Aantal	Groep <sup>b</sup>
1	0	oktober 1989	maart 1990	158	X+Y
	1	februari 1993		10	x+y
	2	1994		9	x+y
	3	februari en juli 1995		9	x+y
	4	januari en december 1996		9	x+y
	5	november 1996		9	x+y
2	6	november 2000	februari 2001	76	X
	7	oktober 2001	maart 2002	77	Y
3	8	januari 2003	mei 2003	75	X
	9	november 2003	april 2004	76	Y
4	10	oktober 2006	januari 2007	75	X
	11	december 2007	maart 2008	75	Y
5	12	oktober 2009	april 2010	74	X
	13	september 2010	januari 2011	76	Y
6	14	september 2012	februari 2013	75	X
	15	gepland: november 2013		75	Y

<sup>a</sup> Met ingang van de rapportage Masselink et al. (2012) is een nieuwe rondenummering ingevoerd, waarin alleen complete meetrondes waarin alle TMV-locaties zijn bemonsterd, worden geteld.

<sup>b</sup> x is een deelverzameling van X en y is een deelverzameling van Y.

In het TMV wordt onder een locatie het grootste aaneengesloten oppervlak bos en heide in een gridcel van 500 bij 500 m verstaan. Bij de selectie van de gridcellen tijdens de opzet van het meetnet (Boumans en Beltman, 1991) hebben een aantal parameters een rol gespeeld:

- de bosoppervlakte in de gridcel en de acht aangrenzende gridcellen;
- de heideveldoppervlakte in de gridcel en de acht aangrenzende gridcellen;
- de landbouwoppervlakte in de gridcel en de acht aangrenzende gridcellen;
- de berekende N-depositie in de gridcel.

Uit praktische overwegingen werden verder alleen die gridcellen geselecteerd die in beheer zijn bij Staatsbosbeheer en die een verwachte grondwaterstand hebben ondieper dan 6 m-mv. De gemiddelde grondwaterstand is 1,8 m-mv. Op iedere locatie zijn tien monsterpunten gekozen. Deze monsterpunten bevinden zich in beginsel om de 50 m langs de langste rechte lijn (transect). Indien de transect minder dan 450 m lang is, zijn de resterende monsterpunten langs de middelloodlijn van de transect geplaatst. Monsterpunten bevinden zich altijd op minimaal 20 m van de rand van het bos of het heideveld. Bij de start van het meetnet (ronde 1) zijn naast de bemonstering van het grondwater ook karakteristieken betreffende de vegetatie vastgelegd. Voor aanvullende details wordt verwezen naar Boumans en Beltman (1991).



De monsters zijn genomen bij de volgende vegetaties:

gemengd bos	15,2%
Loofbos	28,0%
Naaldbos	44,1%
open terrein (heide, kaal, lage begroeiing)	12,7%

Per gebied zijn tien monsters genomen. De bemonsteringsstrategie was als volgt (Van Elzakker et al., 2009):

"Op iedere locatie zijn tien monsterpunten uitgezet. Bij ieder van deze tien monsterpunten is uit een open boorgat een grondwatermonster opgepompt. In het laboratorium zijn deze monsters samengevoegd tot één mengmonster voor die betreffende locatie. Dit mengmonster is geanalyseerd op een groot aantal componenten. Van de individuele grondwatermonsters zijn per monsterpunt in het veld ook analyses gedaan. Het grondwater is alleen bemonsterd wanneer dit zich op minder dan zes meter beneden maaiveld bevindt. Anders is het niet mogelijk om dit water met behulp van een slangpomp op te pompen."

Naast de grondwaterkwaliteit zijn ook de bodemtextuur en omgevingsparameters in kaart gebracht, zoals begroeiing, boomhoogte en dikte van de strooisellaag.

Binnen het TMV wordt de volgende informatie verzameld:

- analyses in het veld per monsterpunt:
  - zuurgraad (pH);
  - elektrisch geleidingsvermogen (EC);
  - opgelost zuurstof;
  - nitraat (via kleurreactie);
- vastlegging locatiekenmerken (niet bij alle ronden):
  - vastlegging van het landschapstype, en binnen een steekproefcirkel met een straal van vier meter, tevens het begroeiingstype, hoofdboomsoort, kroonbedekking, boomhoogte, bedekking struiklaag, bedekking kruidlaag en dikte van de strooisellaag;
- analyses in het laboratorium per locatie mengmonster:
  - pH, EC en DOC;
  - zware metalen (cadmium, lood, chroom, koper, zink en arseen);
  - overige metalen (aluminium, barium, calcium, magnesium, mangaan, natrium en strontium);
  - vermestende stoffen (totaal-fosfor, fosfaat, totaal-stikstof, ammonium, chloride, nitraat, sulfaat en kalium).

Meer informatie over het TrendMeetnet Verzuring is te vinden in het TMV-evaluatierapport (Goffau et al., 2009), in het meest recente operationele rapport (Masselink et al., 2012) en op de website van het RIVM.

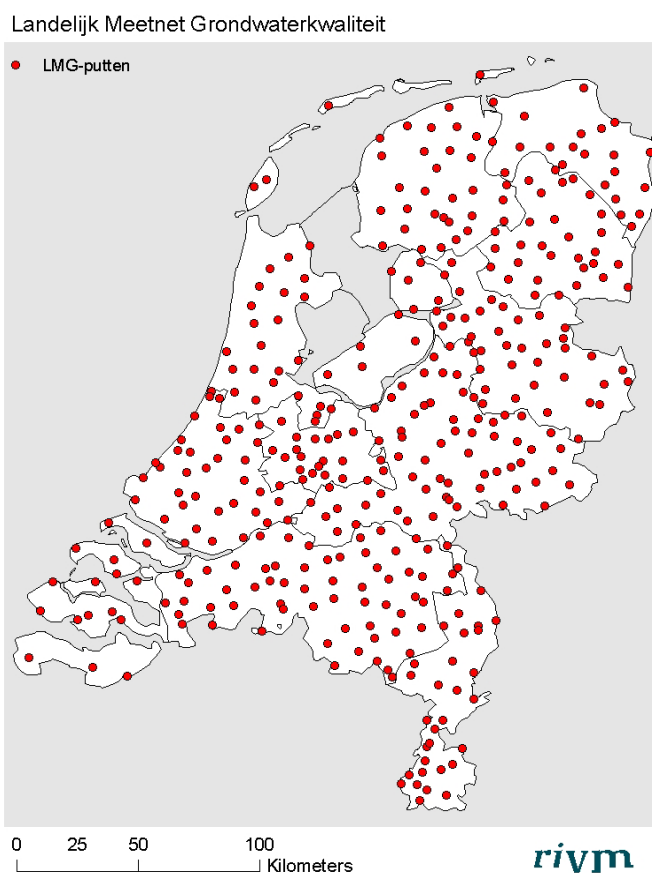
Omdat de concentraties in de bovenste meter grondwater, behalve van de depositie, ook afhankelijk zijn van de grondwaterstand en de condensatie, is hiervoor geïndexeerd. Dit wil zeggen dat er jaarlijkse gemiddelde concentraties zijn geschat voor gelijke waarden van de grondwaterstand en de condensatie. De condensatie is berekend voor grasland op dekzand per weersdistrict, tijdstip en grondwaterstand (Boumans et al., 2004). Er is dus geen rekening gehouden met de specifieke begroeiing en grondsoort van de bemonsterde locaties. De indexatie is een statistische procedure waarmee jaarlijkse concentraties worden geschat voor gelijke waarden van de condensatie en grondwaterstand per locatie op basis van correlaties. De absolute grootte van de condensatie is hierbij niet

belangrijk. Naast de gemeten waarden worden de geïndexeerde gemiddelden ook in figuren van hoofdstuk 4 weergegeven.

### 3.5 Grondwaterkwaliteit – 10 meter diepte

Het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) is opgebouwd uit circa 350 vaste meetpunten verspreid over geheel Nederland (Vliet et al, 2010). Binnen het LMG wordt de kwaliteit van het ondiep en middeldiep grondwater in Nederland vastgesteld. Daartoe kan op elk meetpunt via een permanent geïnstalleerde grondwaterput het grondwater opgepompt worden op dieptes van circa 10, 15 en 25 m-mv. Het LMG is ingericht tussen 1979 en 1984 door het toenmalige Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID). Toen het RID in 1990 onderdeel werd van het RIVM, is ook het beheer van het LMG overgegaan naar het RIVM. Met ingang van 2003 worden de monsternamen en de analyse uitgevoerd door TNO-Deltares en het gegevensbeheer door de afdeling DINO van TNO Bouw en Ondergrond. Het RIVM is verantwoordelijk voor de meetstrategie, datacontrole en validatie, de interpretatie van data en de rapportage. Het LMG wordt uitgevoerd in opdracht van het ministerie van Infrastructuur en Milieu (I&M).

De ligging van alle LMG-meetpunten is weergegeven in Figuur 3.5.



Figuur 3.5 Locatieoverzicht van alle meetpunten van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit.

In de loop van de tijd zijn er meetpunten vervallen en nieuwe meetpunten geplaatst. In 1997 en 1998 is het LMG geoptimaliseerd, wat met name geleid heeft tot een aanpassing van de bemonsteringsfrequentie (Wever en Bronswijk, 1998). De bemonsteringsfrequentie is afhankelijk van de kwetsbaarheid van het grondwater op het meetpunt en varieert voor de filters op 10 en 25 m-mv tussen eens per jaar en een maal per vier jaar:

- ondiepe filters in de zandgebieden eenmaal per jaar;
- ondiepe filters in de overige gebieden eens per twee jaar;
- alle diepe filters eenmaal per vier jaar;
- ondiepe filters met een chlorideconcentratie groter dan 1000 mg/l eenmaal per vier jaar, ongeacht het bodemtype.

In het veld worden de zuurgraad (pH), temperatuur, elektrisch geleidingsvermogen (EGV), zuurstof en bicarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ) bepaald.

In het laboratorium worden macro- en anorganische microcomponenten bepaald:

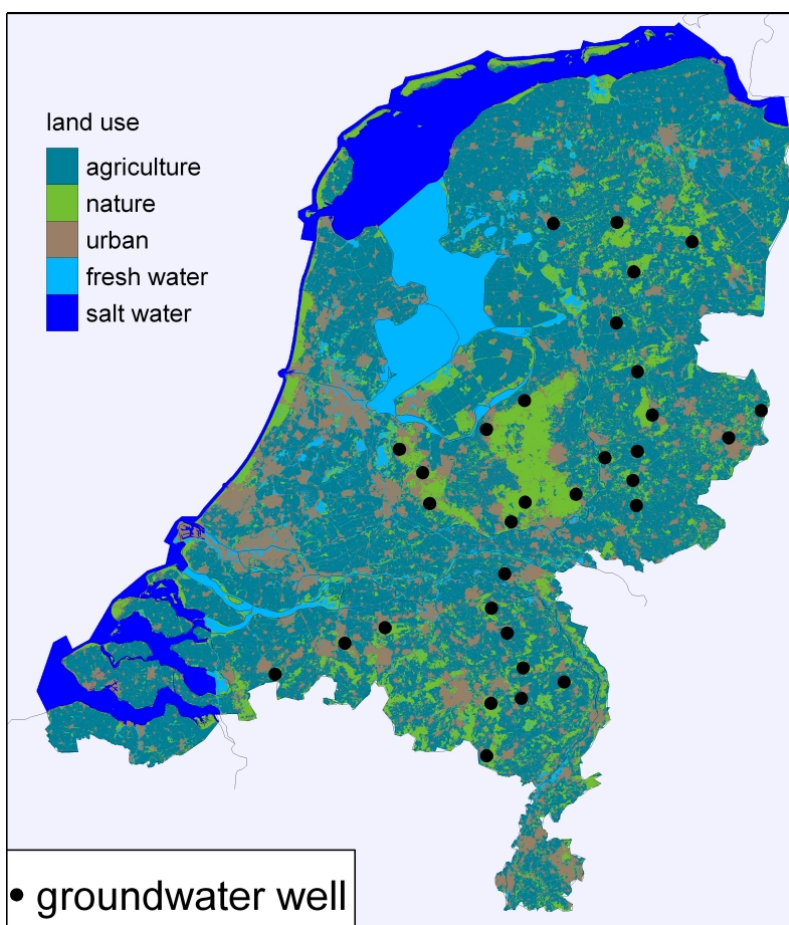
- macrocomponenten  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ , Cl, K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, totaal-fosfor en DOC;
- anorganische microcomponenten Ba, Sr, Zn, Al, Cd, Ni, Cr, Cu, As en Pb.

Daarnaast zijn er ook incidentele meetprogramma's uitgevoerd waarbij onder andere bestrijdingsmiddelen geanalyseerd zijn.

Uit de meetlocaties van het LMG zijn voor dit onderzoek putten geselecteerd met natuur als intrekgebied in het zandgebied (met uitzondering van duinen), met een aantoonbaar aandeel recent grondwater (in het betreffende filter was in 1984 tritium aanwezig) en met een chloridegehalte van minder dan 100 mg/l (Figuur 3.6). Alleen de gegevens van filter 1, op circa 10 m-mv zijn gebruikt.

Vergeleken met het TMV is een groter deel van de gegevens van het LMG afkomstig van relatief grote natuurgebieden. TMV-monstername vindt alleen plaats in natuurgebieden waarbij het grondwater minder dan 5 meter onder het maaiveld zit. Dit zijn vaak relatief kleine natuurgebieden. Bij het LMG wordt op 10 meter en 25 meter bemonsterd. Natuurgebieden op zand waarbij het grondwater dieper zit, zijn vaak in de praktijk groter van omvang (bijvoorbeeld de Hoge Veluwe).

De filterlengte van de LMG filters is 2 m. De diepte van de bovenkant van de filters varieert tussen 6,6 en 13,4 m-mv en is gemiddeld 8,9 m. De grondwaterstand varieert tussen 1,6 en 5,5 m-mv en is gemiddeld 3,2 m-mv. Dit is dieper dan bij het TMV (1,8 m-mv).



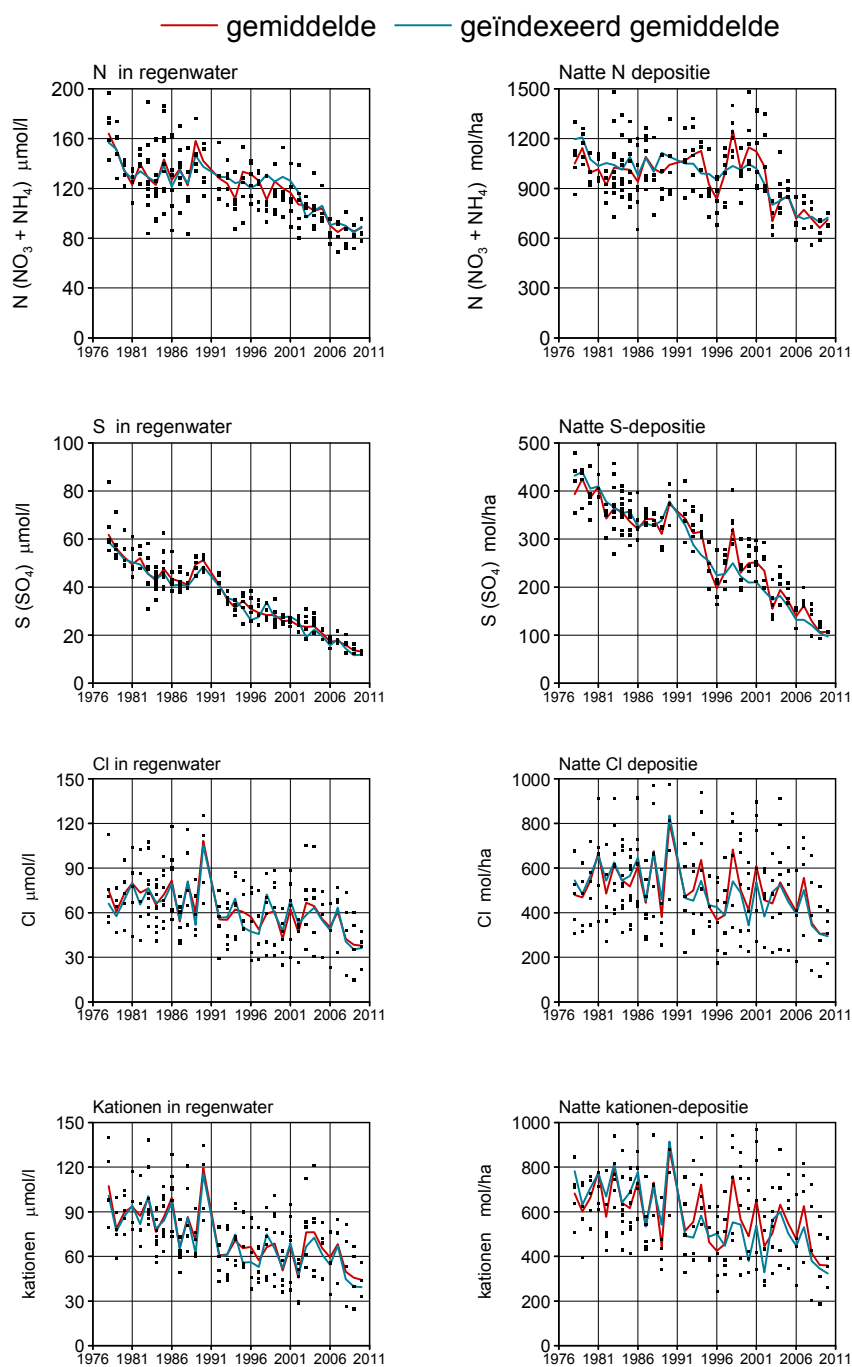
*Figuur 3.6 Geselecteerde permanente putten (LMG) met grondwater op circa 10 meter beneden maaiveld.*



## 4 Resultaten

### 4.1 Regenwaterkwaliteit

Figuur 4.1 geeft (neerslag-gewogen) jaargemiddelde concentraties per regenwatermeetstation en hoeveelheden natte depositie.



Figuur 4.1 Jaarlijkse neerslag-gewogen gemiddelde concentraties per meetstation en natte deposities.

In *Figuur 4.1* staan zowel de jaarlijks gemiddelde concentraties en deposities per meetstation als hun gezamenlijke gemiddelde. Sommige hoge concentraties kunnen buiten de figuur liggen, maar hebben wel invloed op het gemiddelde. Er zijn ook geïndexeerde gemiddelden weergegeven (blauwe lijnen). Dit wil zeggen dat rekening is gehouden met de wisseling van meetstations en bij natte depositie tevens met de grootte van het neerslagoverschot (zie paragrafen 3.2 en 3.3).

Tussen 1978 en 1988 is er geen duidelijke toe- of afname van de concentraties en deposities van de stoffen in *Figuur 4.1*. Tussen 1988 en 2010 zijn er wel duidelijke afnamen. Het verloop van de gemiddelde N-concentratie en S-concentratie lijkt op elkaar en ook dat van chloride en de kationen.

De spreiding om het jaarlijkse gemiddelde wordt kleiner in de loop van de tijd; dit geldt voor S, maar vooral voor N. Het is te verwachten dat bij het afnemen van een gemiddelde concentratie ook de spreiding minder wordt. Dit is waarschijnlijk bij S het geval, maar bij N lijkt de spreiding extra kleiner te worden. Bij chloride en de kationen wordt geen duidelijk afnemende spreiding om het jaarlijkse gemiddelde gevonden.

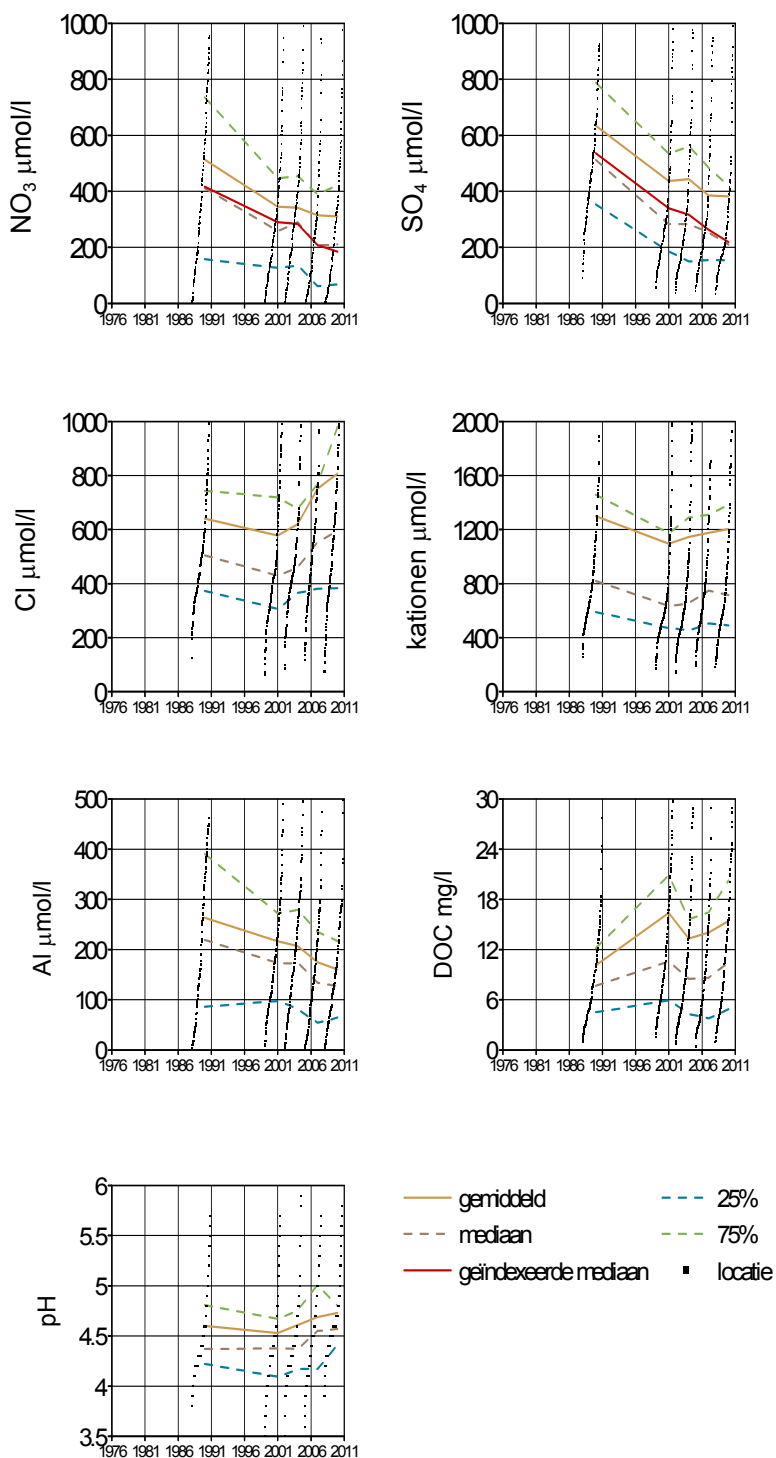
Soortgelijke trends zijn gevonden in Swaluw et al. (2011). Zij beschrijven het trendmatig verloop van de natte depositie van ammonium, nitraat en sulfaat in Nederland gedurende de periode 1992-2008.

## 4.2 Grondwaterkwaliteit – bovenste meter

Figuur 4.2 geeft per bemonsteringsronde de gemiddelde, mediane en percentielwaarden en de afzonderlijke locatiegemiddelde concentraties van een aantal parameters in het bovenste (= uitspoelende) grondwater, zoals gemeten op de 150 TMV-locaties. Geïndexeerde mediane concentraties zijn berekend voor N en S voor een situatie van gelijke waarden van de grondwaterstand en condensatie en elk jaar dezelfde waarnemingslocaties. Het verschil tussen de mediaan en de geïndexeerde mediaan is niet groot. Extreme locatiegemiddelde concentraties worden niet weergegeven in de grafiek, omdat anders de lijnen voor gemiddelden en percentielwaarden minder duidelijk zijn. Voor N in het uitspoelende grondwater is alleen nitraat beschouwd.

Evenals in het regenwater wordt voor N en S een duidelijke afname gevonden. De geïndexeerde afname van N en S is groter dan de direct waargenomen afname. In tegenstelling tot in het regenwater neemt Cl niet duidelijk af in het uitspoelende water. De concentratie opgeloste organische stof (DOC) neemt toe. Dit komt overeen met eerdere bevindingen van Monteith et al. (2007). Zij vonden dat afname in zwaveldepositie samengaat met stijging in DOC in oppervlaktewateren in Noord-Europa en Noord-Amerika.

Wanneer de meetgegevens van 2010 en 1989 locatie-gewijs via een gepaarde t-test vergeleken worden, blijkt dat de pH en ANC in 2010 significant hoger zijn dan in 1989, en de aluminiumconcentratie significant lager ( $\alpha < 0,05$ ). De ANC is ondanks de stijging, in 2010 op 80% van de locaties negatief. Er is dus nog wel sprake van verzuring, maar minder snel dan voorheen. Dit blijkt ook uit de afname van de aluminiumconcentratie.



Figuur 4.2 Gemiddeldes, percentielen en afzonderlijke waarnemingen van concentraties in het uitspoelende (= bovenste) grondwater.



Dat afname van de zure depositie samengaat met afname van de aluminiumconcentratie in het uitspoelende grondwater, sluit aan bij de hypothese van Ulrich et al. (1979).

De S- en Cl-concentraties zijn hoger dan de N-concentratie in het uitspoelende water. In het regenwater is dit andersom.

Naast N, S en Al, nemen de concentraties zware metalen (Bijlage 2) duidelijk af in het uitspoelende water.

### **4.3 Grondwaterkwaliteit – 10 meter diepte**

De concentraties aan S, Cl en kationen in het grondwater op 10 m-mv vertonen een afname (Figuur 4.3). NO<sub>3</sub> laat tussen midden jaren 80 en midden jaren 90 een toename zien, gevolgd door een afname.

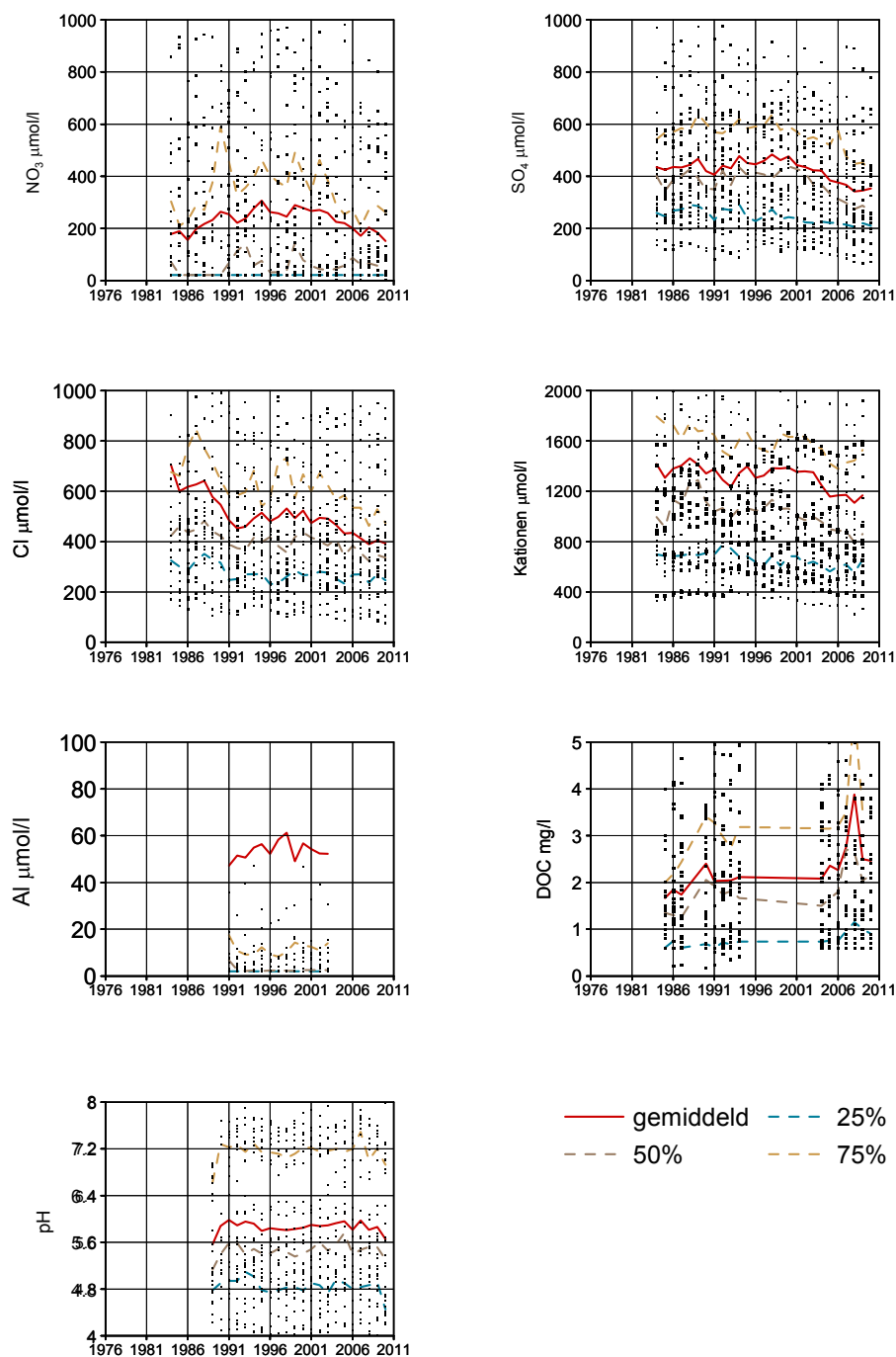
### **4.4 Relaties tussen depositie en waterkwaliteit**

Om meer kwantitatieve relaties te onderzoeken tussen deposities en waterkwaliteit zijn Figuur 2.1 (deposities) en *Figuur 4.1* tot en met Figuur 4.3 (waterkwaliteit) omgezet in Tabel 4.1. In deze tabel worden twee periodes weergegeven. Tevens is in het najaar van 1989, de tweede periode, het TMV begonnen. Tabel 4.1 toont de grootte van deposities en concentraties aan het einde en begin van de twee periodes. Het begin- en eindpunt zijn geschat met een rechte lijn, waarbij de som van de afwijkingen tot de lijn nul is. Hierdoor is het verschil tussen het begin- en eindpunt tevens een schatting van het periodegemiddelde. Het jaar 1988 is zowel het einde van de eerste periode als het begin van de tweede periode. Daarom staan in Tabel 4.1 twee waarden voor 1988.

#### *4.4.1 Berekende totale depositie en gemeten regenwaterkwaliteit (natte depositie)*

Figuur 2.1 geeft de totale depositie voor heel Nederland terwijl, voor de berekening van de natte depositie, regenwaterstations in het oosten van het land zijn geselecteerd.

De berekende totale depositie van N in de twee periodes is respectievelijk 2,84 en 2,23 kmol/ha. De gemiddelde natte N-depositie bedraagt 1,02 en 0,95 kmol/ha. In de eerste periode daalt de berekende totale N-depositie niet evenals de natte N-depositie. Tijdens de tweede periode, 1988-2010, wordt ruwweg een gelijke daling in de berekende totale depositie gevonden als in de natte depositie. Ten opzichte van 1988 zijn de concentraties in 2010 respectievelijk 57 en 68%. De berekende totale S-depositie en de natte S-depositie dalen in beide periodes.



Figuur 4.3 Jaarlijkse gemiddeldes, percentielen en afzonderlijke waarnemingen van concentraties in het diepere grondwater.

Tabel 4.1 Berekende depositie en kwaliteit van het regenwater, bovenste grondwater en diepere grondwater.

		1978-1988			1988-2010			t.o.v. 1988 (%)
		Begin	gem.	eind	begin	gem.	eind	
Berekende totale depositie kmol/ha (Figuur 2.1)	N	2,84	2,84	2,84	2,84	2,23	1,62	57
	S	1,56	1,16	0,77	0,77	0,47	0,16	22
natte depositie kmol/ha (Figuur 4.1) geïndexeerd voor station	N	1,04	1,02	1,00	1,13	0,95	0,77	68
	S	0,41	0,36	0,32	0,36	0,23	0,12	32
Regenwaterconcentratie gewogen $\mu\text{mol/l}$ (Figuur 4.1)	N	147	134	124	143	116	87	61
	S	57	48	40	45	29	12	27
	Cl	72	72	72	73	58	44	61
	ANC*	-207	-190	-176	-210	-150	-90	43
	KAT	96	88	81	81	67	54	67
	kation-eq.	126	111	99	96	80	65	68
Uitspoeling $\mu\text{mol/l}$ (Figuur 4.2) geïndexeerd voor grondwaterstand en condensatie	N ( $\text{NO}_3$ )	gemiddeld			536	387	239	45
		Mediaan			418	301	183	44
	S ( $\text{SO}_4$ )	gemiddeld			659	483	306	46
		Mediaan			536	377	218	41
	Cl	gemiddeld			680	719	758	111
		Mediaan			562	564	568	101
	KAT	gemiddeld			1.338	1.222	1.106	83
		Mediaan			995	898	801	81
	ANC	gemiddeld			-492	-269	-46	9
		Mediaan			-515	-304	-92	18
	Al	gemiddeld			272	212	152	55
		Mediaan			224	177	129	57
	pH	gemiddeld			4,58	4,64	4,78	63
		Mediaan			4,56	4,61	4,76	63
Grondwater $\mu\text{mol/l}$ (Figuur 4.3)	N ( $\text{NO}_3$ )	230 (mediaan = 55)						
	S ( $\text{SO}_4$ )	425 (mediaan = 371)						
	Cl	504 (mediaan = 404)						
	KAT	1.316 (mediaan = 1.020)						
	Al	54 (mediaan = 2,3)						

\*ANC c.q alkaliniteit = kation-equivalenten – anion-equivalenten = kation-equivalenten – N – 2\*S – Cl

#### 4.4.2 *Trend in regenwaterverzuring*

De kationconcentratie in regenwater daalt geleidelijk van 96 naar 54  $\mu\text{mol/l}$ , maar het verschil tussen kationen en anionen neemt ook af. Dit is vooral in de tweede periode gebeurd. In deze periode verminderde het anionen overschot van 210 naar 90. Er wordt ook gevonden dat het aandeel Ca en Mg ongeveer hetzelfde is gebleven (niet zichtbaar in de tabel).

#### 4.4.3 *Kwaliteit bovenste meter grondwater ten opzichte van regenwater*

Het TMV is gestart in 1989. Er zijn daarom alleen metingen beschikbaar met betrekking tot de kwaliteit van het uitspoelende water uit de tweede periode (1988-2010).

N en S zijn zowel in het regenwater als in het uitspoelende water, volgens verwachting, afgenomen. Er wordt echter gevonden dat N in het uitspoelende water méér is afgenomen dan in het regenwater (percentage ten opzichte van 1988 is respectievelijk 45 en 61%, dat wil zeggen 55% afname in het uitspoelende water en 39% afname in het regenwater) en dat S minder is afgenomen (44 en 27%, dat wil zeggen 56% afname in het uitspoelwater en 73% afname in het regenwater) en dat is opmerkelijk. Hierop wordt in de volgende paragraaf ingegaan.

De gemiddelde pH van het bovenste grondwater was 4,58 in 1988 en 4,78 in 2010. Omgerekend betekent dit dat de concentratie  $\text{H}^+$ -ionen in 2010 37% lager was dan in 1988. De ratio aluminium/basische kationen in het bovenste grondwater is in 1988 0,22 en in 2010 0,16.

In het uitspoelende water zijn volgens verwachting de concentraties van N, S en Cl hoger dan in het regenwater. Maar in het uitspoelende water zit minder N (387) in verhouding tot S (483) terwijl in het regenwater veel meer N (116) dan S (29) aanwezig is. Dit betekent dat N, aanwezig in het regenwater, in het uitspoelende grondwater is verdwenen en/of dat S wordt nageleverd.

In het uitspoelende water wordt meer dan vijftien maal meer S (483) gevonden dan in het regenwater (29). In het uitspoelende water wordt ook meer chloride (719), gevonden dan in regenwater (58); ongeveer twaalf maal meer.

Omdat de gemiddelden van het uitspoelende water te veel bepaald worden door uitschieters (Figuur 4.2), zijn de volgende uitspraken gebaseerd op de mediaan. We nemen hiermee impliciet aan dat zonder storingen, door bijvoorbeeld onbekende depositiebronnen, concentraties normaal verdeeld zijn en dan is het gemiddelde gelijk aan de mediaan. Door storingen verandert wél het gemiddelde maar niet de mediaan. De mediaan is dan het gemiddelde effect van de depositie. De mediaan voor chloride is in het uitspoelende water ongeveer tienmaal meer dan de gemiddelde concentratie in het regenwater gedurende 1988-2010. Stel dat al het gedeponeerde chloride uitspoelt. Een factor 10 verhoging als combinatie-effect van droge depositie en indamping is een hoge maar nog acceptabele waarde, want het uitspoelende water is vooral in kleine natuurgebieden met hogere grondwaterstanden bemonsterd waar de droge depositie en de verdamping door bomen groter zal zijn. Stel dat ook de mediaan van N en S met een factor 10 zou zijn verhoogd indien er geen plantopname of andere chemische processen hadden plaatsgevonden. De (mediane) sulfaatconcentratie is dertien maal hoger. Hieruit volgt dat ongeveer 130% van het gedeponeerde sulfaat uitspoelt en dat dus ongeveer 25% (drie van dertien) van het uitspoelende sulfaat kan worden toegeschreven aan een interne bron.

Een deel van de verhoging van S zou verklaard kunnen worden doordat het regenwater pas één tot enkele jaren later uitspoelt, dat betreft een paar procent. We leiden daarom af dat ongeveer 20% (25/130) van het uitspoelende S nalevering is.

In het regenwater is de S/Cl-verhouding in 1978 ongeveer 0,8 (= 56/71), 0,6 (= 44/73) in 1988 en 0,2 (= 10/44) in 2010. In het uitspoelende water neemt de verhouding af van 0,9 (= 536/562) in 1988 tot 0,4 in 2010. Ook hieruit volgt dat het aandeel van de S nalevering uit de bodem toeneemt.

De gemiddelde nitraatconcentratie in het uitspoelende water in 2010 is 2,7 maal hoger dan N in regenwater (239/87). Gegeven de toename met een factor 10 bij chloride, volgt hieruit dat slechts ongeveer 27% van het gedeponeerde N uitspoelt. Dit soort groottes wordt ook door anderen gevonden (Balestrini et al., 2006). Er wordt wel voorspeld dat in de toekomst meer N dan S uitspoelt (Curtis et al., 2005). In Nederland zal in verhouding meer N dan S deponeren dan in andere landen. De N/S-verhouding in het uitspoelende water is in Nederland tussen 1989 (0,78= (418/536)) en 2010 (0,84=(183/218)) maar weinig toegenomen doordat N in het uitspoelende water meer dan evenredig is afgenomen, terwijl S wordt nageleverd.

Met uitzondering van chloride zijn de concentraties van de stoffen afgenomen. Het feit dat Cl niet is afgenomen in het uitspoelende water en de overige stoffen wél, ondersteunt de hypothese dat N en S zijn afgenomen door minder emissie en depositie en niet door meer neerslagoverschot. De afname van de N-concentratie in het uitspoelende water (in 2010 is de concentratie 44% ten wél, ondersteunt de hypothese dat N en S zijn afgenomen door minder emissie opzichte van 1988) is meer dan in het regenwater (61%). Een grotere afname van de N-uitspoeling dan van de natte N-depositie wordt vaker waargenomen (zie paragraaf 2.2).

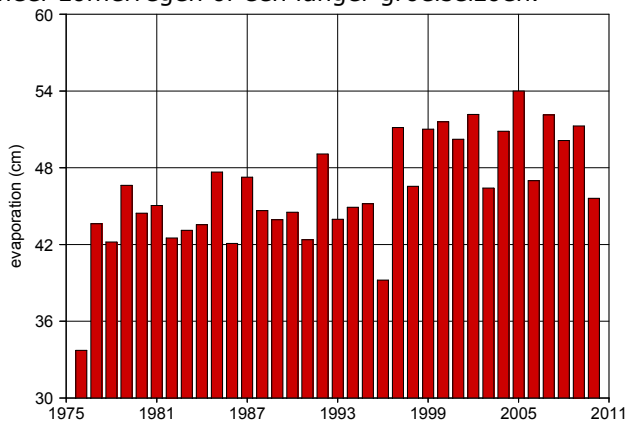
De afname van de S- en N-uitspoeling gaat samen met lagere concentraties aan Al en zware metalen (zie Bijlage 2). De afname in zware metaalconcentraties is mogelijk geen effect van de afname van bodemverzuring, maar een gevolg van de afname van atmosferische depositie van zware metalen: eerder onderzoek van het RIVM toonde namelijk aan dat de natte deposities van een aantal zware metalen, namelijk nikkel, zink, cadmium en lood, over de periode 1992-2004 significant dalen ( $p < 0,05$ ) (zie Tabel 6 in: Swaluw et al., 2010).

#### 4.4.4 *Mogelijke verklaringen voor het verschil in de mate van daling tussen N en S*

De grotere afname van N in het uitspoelende water dan in het regenwater kan mogelijk verklaard worden door de ligging van de locaties waar het uitspoelende water is bemonsterd. In aanwezigheid van meer S in de lucht zal N dicht bij de bron, oftewel landbouwarealen, deponeren. N en S reageren met elkaar, wat resulteert in co-depositie. Omdat de luchtconcentratie van S is afgenomen, is er minder co-depositie en deponeert N verder weg van de bron. Het TMV bemonstert het bovenste grondwater (de uitspoeling uit de wortelzone) in kleine natuurgebieden die dicht bij de bron zijn gelegen. Hier kan de N-depositie dus, behalve door minder emissie, extra zijn afgenomen doordat minder lokaal deponeert.

Een tweede mogelijke verklaring voor de grotere afname van N in het uitspoelende water dan in het regenwater is dat de plantopname is toegenomen. Deze hypothese wordt ondersteund door de bevinding dat er de laatste tien jaar

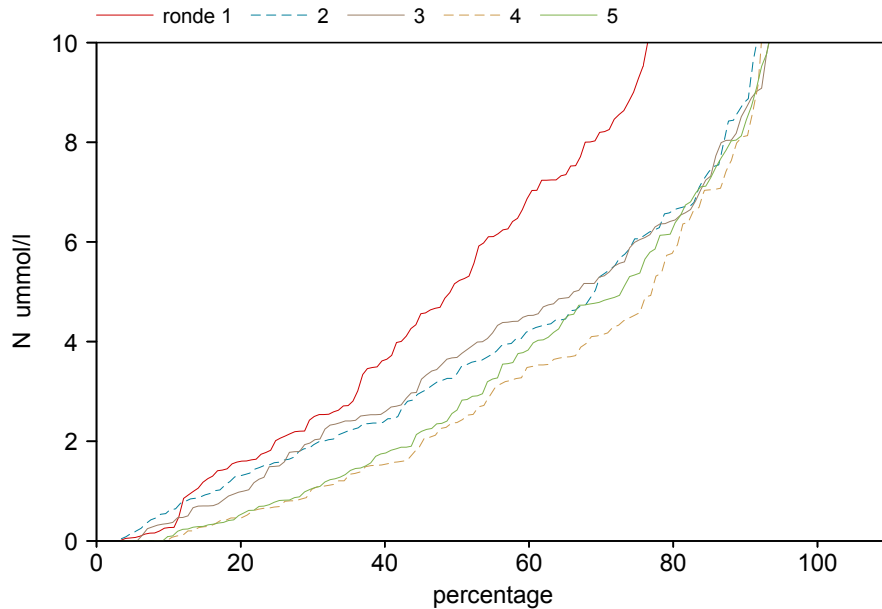
meer neerslag is verdampt (Figuur 4.4) ofwel dat de groei is toegenomen door meer zomerregen of een langer groeiseizoen.



Figuur 4.4 Jaarlijkse gemiddelde evapotranspiratie in Nederland gedurende 1975-2011.

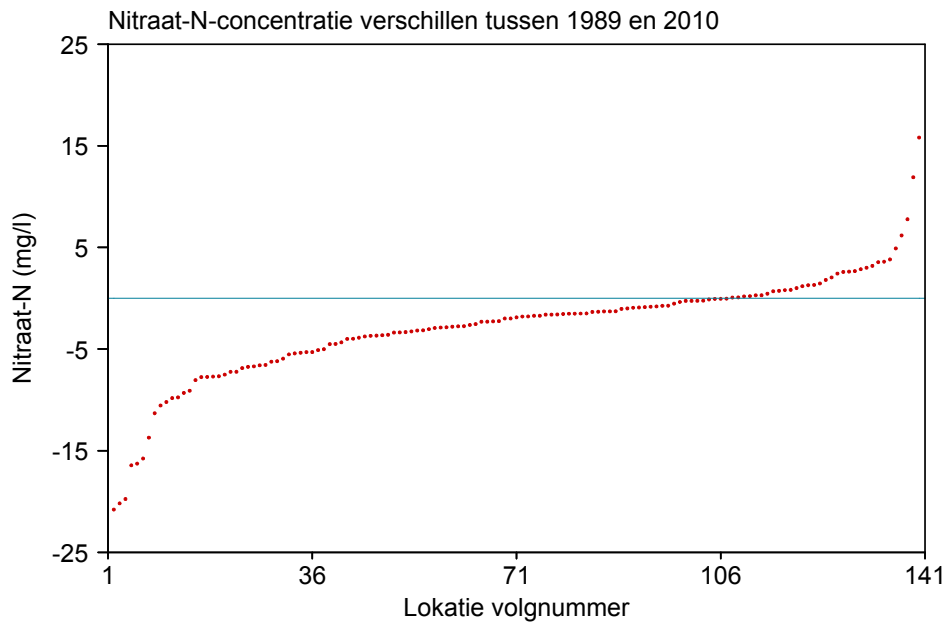
Ten derde kan gehypothetiseerd worden dat de huidige neerslag, met beduidend minder S maar nog wel veel gereduceerd N, basischer is. Als in de strooisellaag denitrificerende bacteriën voorkomen, dan kan deze toenemende basische neerslag ervoor zorgen dat de denitrificatie toeneemt waardoor N als  $N_2$  verdwijnt. Ook in het uitspoelwater wordt een toename van de pH gevonden waardoor ook meer onder de wortelzone gedenitrificeerd kan worden. In tegenstelling tot bij verminderde co-depositie verwachten we bij meer denitrificatie of plantopname dat vooral de lage concentraties lager zijn geworden.

Beide hypothesen, minder lokale depositie en meer denitrificatie/plantopname, zijn onderzocht door de cumulatieve frequentiediagrammen (cfd's) te vergelijken van de locatiegemiddelde nitraatconcentraties per bemonsteringsronde. De cfd's van Figuur 4.2 voor nitraat zijn bij elkaar gezet in Figuur 4.5. De verschillen tussen het cfd van de eerste ronde en die van de tweede en derde ronde ondersteunen de hypothese van minder lokale co-depositie, omdat vooral de hoge concentraties lager zijn geworden. Het verschil tussen de tweede en derde met de vierde en vijfde ronde ondersteunt de hypothese van een toenemend aandeel plantopname/denitrificatie, omdat de hogere concentraties in verhouding minder lager zijn geworden. De grotere afname van N in het uitspoelende water dan in het regenwater kan dus zijn veroorzaakt door minder lokale co-depositie en door een groter aandeel plantopname of denitrificatie.



Figuur 4.5 Cumulatieve frequentiediagrammen van locatiegemiddelde nitraatconcentraties van de vijf bemonsteringsrondes TMV.

De afname van de nitraatconcentratie in het uitspoelende water of bovenste grondwater kan het best worden geïllustreerd door een cfd van de locatie verschillen tussen de eerste en laatste ronde per locatie, zie Figuur 4.6.



Figuur 4.6 Cumulatief frequentiediagram van verschillen tussen de locatiegemiddelde nitraatconcentraties van 1989 en 2010.

#### 4.4.5 Grondwaterkwaliteit op 10 meter diepte

In het grondwater op circa 10 meter diepte is alle aluminium vervangen door basische kationen en komt nog minder nitraat voor (zie Tabel 4.1: de mediane

concentratie van Al gaat van circa 175 in het uitspoelende water naar 2,2 mg/l in het grondwater). NO<sub>3</sub> laat tussen midden jaren 80 en midden jaren 90 een toename zien, gevolgd door een afname. Ook voor S wordt een afname gevonden die mogelijk eerder begint dan de N-afname. Het grondwater bestaat uit een mix van uitspoelwater van verschillende leeftijden, waardoor toe- en afnames later gesignaleerd worden dan in het regen- en uitspoelende water en minder groot zijn. Het tijdsverloop van de N- en S-concentraties in het grondwater bevestigt daardoor het algemene beeld van het tijdsverloop van de totale deposities van Figuur 2.1.

Indien we aannemen dat de chloride regenwaterconcentratie voor de grondwateraanvulling gemiddeld 65  $((72+58)/2)$  is geweest (zie Tabel 4.1) dan is de verhouding van de grondwatermediaan van Cl tot het regenwater gemiddelde  $371/65 = 6$ . Dit is een realistische waarde voor het diepe grondwater. Dit is een kleinere factor dan gevonden is voor het uitspoelende water (10). Omdat het grondwater in grotere natuurgebieden en bij diepere grondwaterstanden is bemonsterd dan het uitspoelende (bovenste) water, wordt ook een kleiner gecombineerd effect van droge depositie en indamping verwacht.

In het regenwater is de S/Cl-verhouding ongeveer 0,8 (= 56/71) in 1978, 0,6 (= 44/73) in 1988 en 0,2 (= 10/44) in 2010. In het uitspoelende water neemt de (mediane) verhouding af van 0,9 (= 536/562) in 1989 tot 0,4 in 2010, waaruit volgt dat het aandeel nalevering in het uitspoelende water toeneemt. In het grondwater van 1990-2010 is de verhouding S/Cl ongeveer 0,9 (= 371/404) wat overeenkomt met het uitspoelende water in 1989 en het regenwater van 1978. In het grondwater nemen chloride en sulfaat in gelijke mate af, zodat hun verhouding in de tijd redelijk constant is. In de periode van voor 1978 was er waarschijnlijk meer sulfaat in verhouding tot chloride in het regenwater (Figuur 4.1). Toen was de verhouding S/Cl groter dan 0,8. Dit kan de hoge verhouding S/Cl in het grondwater verklaren.





## 5 Conclusies

Uit eerder onderzoek (Buijsman et al., 2010) bleek dat de uitstoot van zwavel en stikstof vanuit industrie, verkeer en landbouw is afgenomen dankzij beleidsmaatregelen en door autonome ontwikkelingen zoals overschakeling van kolen op aardgas. In dit onderzoek blijkt dat minder uitstoot van stikstof en zwavel gepaard is gegaan met minder depositie van deze verzurende en vermestende stoffen op de bodem, en dat de verminderde neerslag van deze stoffen is terug te zien in een betere kwaliteit van het grondwater.

### Resultaten

De effecten van dalingen van de N- en S-emissies worden teruggevonden in het regenwater, bovenste grondwater en in het grondwater op 10 meter diepte:

- De N- en S-concentraties in het regenwater in 2010 zijn 61% respectievelijk 27% ten opzichte van 1988, ofwel: in 2010 is de N-concentratie in het regenwater 39% gedaald ten opzichte van het niveau in 1988 en de S-concentratie is 73% gedaald ten opzichte van 1988.
- De N- en S-concentraties in het bovenste grondwater in 2010 zijn 44% en 41% ten opzichte van 1989, ofwel: de N- en S-concentraties in het bovenste grondwater in 2010 zijn 56% en 59% lager ten opzichte van 1988.
- Er is ook een afname van de N- en S-concentraties in het diepere grondwater, maar de omvang daarvan is minder groot.

Daarnaast werd het volgende gevonden:

- De aluminiumconcentratie in het bovenste grondwater is in 2010 gereduceerd tot ongeveer 56% ten opzichte van het niveau in 1988.
- De gemiddelde pH van het bovenste grondwater is gestegen van 4,58 in 1988 tot 4,78 in 2010.
- De zuur-neutraliserende capaciteit (ANC) van het bovenste grondwater significant is toegenomen. De ANC van het bovenste grondwater was in 2010 op 80% van de locaties echter nog steeds negatief.
- Er is dus nog steeds sprake is van verzuring, maar dit proces gaat minder snel dan voorheen.

Uit analyse van de gecombineerde metingen blijkt dat emissiebeperkende maatregelen leiden tot afname van de verzuring in natuurgebieden op zandgrond. Bovenstaande bevindingen van het RIVM zijn vergelijkbaar met uitkomsten van onderzoeken in andere landen.

Er is echter een aantal opvallende zaken.

- In het bovenste grondwater is de daling van N, tijdens de periode 1988-2010, groter geweest dan verwacht kan worden op basis van de daling van de berekende totale depositie en de daling van N gemeten in het regenwater.

- Geschat wordt dat in 2010 slechts 27% van het gedeponeerde N uitspoelt en dat dit percentage hoger was aan het begin van de periode 1988-2010.
- Zowel de berekende S-depositie als de gemeten natte S-depositie dalen sterker dan de gemeten S-concentratie in het bovenste grondwater. De geringere daling van S in het uitspoelende water, gedurende 1988-2010, dan in het regenwater, en de hogere S/Cl-verhouding in het uitspoelende water ten opzichte van regenwater, doen vermoeden dat er sulfaat wordt nageleverd door de bodem, ongeveer 20%.
- De natuurgebieden waar de bovenste meter grondwater is bemonsterd hebben een hogere grondwaterstand en zijn kleiner dan de natuurgebieden waar het grondwater op 10 m-mv is bemonsterd. Hierdoor is het gecombineerde effect van droge depositie en indamping op verhoging van de regenwaterconcentraties bij de locaties waar uitspoelend grondwater is bemonsterd (tienmaal hogere chlorideconcentratie dan in regenwater) vermoedelijk groter dan bij locaties waar het diepere grondwater is bemonsterd (zesmaal hogere chlorideconcentratie).
- Er is ook een afname gevonden in de concentraties van zware metalen in het uitspoelende water. Dit is mogelijk geen effect van de afname van bodemverzuring maar een gevolg van de afname van atmosferische depositie van zware metalen: eerder onderzoek van het RIVM toonde namelijk aan dat de natte deposities van een aantal zware metalen over de periode 1992-2004 dalen.

### **Doorwerking op ecosystemen**

Uit de literatuur blijkt dat ondanks de positieve ontwikkelingen, de ecosystemen nog niet zijn hersteld van de verzurende en vermestende effecten van luchtvervuiling. Zo is in het Verenigd Koninkrijk recent onderzoek gedaan naar de effecten van afnemende zure depositie op biodiversiteit in oppervlaktewater. Op alle onderzoekslocaties waar biota aan het herstellen waren, was ook sprake van stijging van de ANC van het water. Maar, niet op alle locaties waar de ANC was gestegen, was ook sprake van biologisch herstel. Uit het onderzoek bleek dat biologisch herstel trager verloopt dan herstel van de abiotische omstandigheden. Verder blijkt uit simulaties tot 2050 dat de oppervlaktewaterkwaliteit de komende decennia onder het Gothenburg protocol zal blijven verbeteren (de ANC zal blijven stijgen), maar dat de buffercapaciteit van de bodem zich maar op enkele plaatsen en zeer langzaam herstelt. Ook wordt de komende jaren slechts langzaam herstel van de ecologie verwacht. Uit onderzoek in Nederland van Wamelink et al. (2013) blijkt dat de vermeting door stikstofdepositie in de Nederlandse natuur nog altijd een van de grootste bedreigingen is voor plantensoorten: bij twee derde van de onderzochte gebieden overschreed de N depositie de kritische norm. Voor de meeste gebieden blijft stikstofdepositie een hardnekkig probleem. Vooral de Veluwe, de Utrechtse Heuvelrug en de duingebieden hebben er last van. Verzuring is ook, maar in mindere mate, een beperkende factor voor biologisch herstel.

## 6 Referenties

Aben, J. 2013. Persoonlijke communicatie.

Addiscott, T. M. (1996). Measuring and modelling nitrogen leaching: Parallel problems. *Plant and Soil*. Apr 1996; 181 (1):1-6

Angéli, N., E. Dambrine, J.P. Boudot, T. Nedeltcheva, F. Guérold, G. Tixier et al. (2009). Evaluation of streamwater composition changes in the Vosges Mountains (NE France): 1955-2005. *Science of the Total Environment* 407(14): 4378-4386.

Armbruster, M., M. Abiy en K.H. Feger (2003). The biogeochemistry of two forested catchments in the Black Forest and the eastern Ore Mountains (Germany). *Biogeochemistry* 65(3): 341-368.

Balestrini, R., N. Di Martino en H. van Miegroet (2006). Nitrogen cycling and mass balance for a forested catchment in the Italian Alps. Assessment of nitrogen status. *Biogeochemistry* 78(1): 97-123.

Blom, W.F., E. Buijsman, en D. Onderdelinden (1988). Luchtkwaliteit, jaarverslag 1987. RIVM rapport 228702009.

Bredemeier, M., K. Blanck, Y.J. Xu, A. Tietema, A.W. Boxman, B. Emmett et al. (1998). Input-output budgets at the NITREX sites. *Forest Ecology and Management* 101(1-3): 57-64.

Boumans, L.J.M. en W.H.J. Beltman (1991). Kwaliteit van het bovenste freatische grondwater in de zandgebieden van Nederland, onder bos en heidevelden. RIVM Rapport 724901001.

Boumans, L. J. M., D. Fraters en G. van Drecht (2004). Nitrate leaching by atmospheric N deposition to upper groundwater in the sandy regions of The Netherlands in 1990. *Environmental Monitoring and Assessment*, 93, 1-15.

Buijsman, E., J.J.M. Aben, J.P. Hettelingh, A. van Hinsberg, R.B.A. Koelemeijer, R.J.M. Maas (2010). Zure regen, een analyse van 30 jaar verzuringsproblematiek in Nederland. PBL-rapport no. 500093007, ISBN 978-90-78645-47-4.

Breemen, N. van, J. Mulder en J.J.M. Van Grinsven (1987). Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands: II. Nitrogen transformations. *Soil Science Society of America Journal* 51(6): 1634-1640.

Breemen, N., P. A. Burrough, E. J. Velthorst, H. F. van Dobben, T. de Wit, T. B. Ridder & H. F. R. Reijnders (1982). Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. *Nature* 299, 548 - 550.

Burns, D.A., M.R. McHale, C.T. Driscoll en K.M. Roy (2006). Response of surface water chemistry to reduced levels of acid precipitation: Comparison of trends in two regions of New York, USA. *Hydrological Processes* 20(7): 1611-1627.

Burton, A.W. en J. Aherne (2012). Changes in the chemistry of small Irish lakes. *Ambio* 41(2): 170-179.

Cai, M., J.S. Schwartz, R.B. Robinson, S.E. Moore en M.A. Kulp (2009). Understanding water quality responses to long-term acidic deposition in a high-elevation southern Appalachian watershed: A focus on soil watershed processes. *World Environmental and Water Resources Congress 2009*: pp. 1-12.

Cai, M., A.M. Johnson, J.S. Schwartz, S.E. Moore en M.A. Kulp (2012). Soil acid-base chemistry of a high-elevation forest watershed in the great Smoky Mountains national park: Influence of acidic deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 223(1): 289-303.

Civerolo, K., E. Brankov, S.T. Rao, K. Roy, P. Lewis en P. Galvin (2003). Analysis of ambient, precipitation-weighted, and lake sulfate concentrations in the Adirondack region of New York. *Environmental Pollution* 123(3): 337-345.

Clair, T.A., I.F. Dennis en R. Vet (2011). Water chemistry and dissolved organic carbon trends in lakes from Canada's Atlantic Provinces: No recovery from acidification measured after 25 years of lake monitoring. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 68(4): 663-674.

Clow, D.W., J.O. Sickman, R.G. Striegl, D.P. Krabbenhoft, J.G. Elliott, M. Dornblaser et al. (2003). Changes in the chemistry of lakes and precipitation in high-elevation national parks in the western United States, 1985-1999. *Water Resources Research* 39(6): HWC41-HWC413.

Cooper, D.M. (2005). Evidence of sulphur and nitrogen deposition signals at the United Kingdom Acid Waters Monitoring Network sites. *Environmental Pollution* 137(1): 41-54.

Curtis, C.J., C.D. Evans, R.C. Helliwell en D.T. Monteith (2005). Nitrate leaching as a confounding factor in chemical recovery from acidification in UK upland waters. *Environmental Pollution* 137(1): 73-82.

Dangles, O., M.O. Gessner, F. Guerold en E. Chauvet (2004). Impacts of stream acidification on litter breakdown: Implications for assessing ecosystem functioning. *Journal of Applied Ecology* 41(2): 365-378.

Goffau A. de, E.J.W. Wattel-Koekkoek, K.W. van der Hoek en L.J.M. Boumans (2009). Evaluatie TrendMeetnet Verzuring. RIVM rapport 680721004.

Dillon, P.J., B.L. Skjelkvåle, K.M. Somers en K. Tørseth (2003). Coherent responses of sulphate concentration in Norwegian lakes: Relationships with sulphur deposition and climate indices. *Hydrology and Earth System Sciences* 7(4): 596-608.

Driscoll, C.T., G.E. Likens en M.R. Church (1998). Recovery of surface waters in the northeastern U.S. from decreases in atmospheric deposition of sulfur. *Water, Air, and Soil Pollution* 105(1-2): 319-329.

Driscoll, C.T., K.M. Driscoll, K.M. Roy en M.J. Mitchell (2003). Chemical response of lakes in the Adirondack Region of New York to declines in acidic deposition. *Environmental Science and Technology* 37(10): 2036-2042.

Ekström, S.M., E.S. Kritzberg, D.B. Kleja, N. Larsson, P.A. Nilsson, W. Graneli et al. (2011). Effect of acid deposition on quantity and quality of dissolved organic matter in soil-water. *Environmental Science and Technology* 45(11): 4733-4739.

Elzakker, B. van, K.W. van der Hoek en N.J. Masselink (2009). TrendMeetnet Verzuring. Monsternemingen in 2006/2007. RIVM Rapport 680721002.

Evans, C.D., R. Harriman, D.T. Monteith en A. Jenkins (2001). Assessing the suitability of acid neutralising capacity as a measure of long-term trends in acidic waters based on two parallel datasets. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 1541-1546.

Evans, C.D., D.T. Monteith en D.M. Cooper (2005). Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* 137(1): 55-71.

Forsius, M., S. Kleemola, J. Vuorenmaa en S. Syri (2001). Fluxes and trends of nitrogen and sulphur compounds at integrated monitoring sites in Europe. *Water, Air, and Soil Pollution* 130(1-4 III): 1641-1648.

Forsius, M., S. Kleemola en M. Starr (2005). Proton budgets for a monitoring network of European forested catchments: Impacts of nitrogen and sulphur deposition. *Ecological Indicators* 5(2): 73-83.

Goodale, C.L., J.D. Aber en P.M. Vitousek (2003). An unexpected nitrate decline in New Hampshire streams. *Ecosystems* 6(1): 75-86.

Harriman, R., A.W. Watt, A.E.G. Christie, P. Collen, D.W. Moore, A.G. McCartney et al. (2001). Interpretation of trends in acidic deposition and surface water chemistry in Scotland during the past three decades. *Hydrology and Earth System Sciences* 5(3): 407-420.

Hedin, L.O., L. Granat, G.E. Likens, T.A. Buishand, J.N. Galloway, T.J. Butler et al. (1994). Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America. *Nature* 367(6461): 351-354.

Helliwell, R.C., J. Aherne, G. MacDougall, T.R. Nisbet, D. Lawson, B.J. Cosby en C.D. Evans. (2013). Past acidification and recovery of surface waters, soils and ecology in the United Kingdom: Prospects for the future under current deposition and land use protocols. *Ecol. Indicat.*,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.02.005>

Hill, T.J., R.A. Skeffington en P.G. Whitehead (2002). Recovery from acidification in the Tillingbourne catchment, southern England: Catchment description and preliminary results. *Science of the Total Environment* 282-283: 81-97.

Hoeven, P.C.T. van der (2011). Lysimeters Castricum. Meetproject en datafiles. <http://edepot.wur.nl/175796>. Houle, D., S. Couture en C. Gagnon (2010). Relative role of decreasing precipitation sulfate and climate on recent lake recovery. *Global Biogeochemical Cycles* 24(4).

Houle, D., S. Couture en C. Gagnon (2010). Relative role of decreasing precipitation sulfate and climate on recent lake recovery. *Global Biogeochemical Cycles* 24(4).

Hruška, J., P. Krám, W.H. McDowell en F. Oulehle (2009). Increased Dissolved Organic Carbon (DOC) in central European streams is driven by reductions in ionic strength rather than climate change or decreasing acidity. *Environmental Science and Technology* 43(12): 4320-4326.

Kleef, H.H. van, E. Brouwer, R.S.E.W. Leuven, H. Van Dam, A. De Vries-Brock, G. van der Velde et al. (2010). Effects of reduced nitrogen and sulphur deposition on the water chemistry of moorland pools. *Environmental Pollution* 158(8): 2679-2685.

Laverman, A.M., H.R. Zoomer en H.A. Verhoef (2001). The effect of oxygen, pH and organic carbon on soil-layer specific denitrifying capacity in acid coniferous forest. *Soil Biology and Biochemistry* 33(4-5): 683-687.

Löfgren, S., M.Aastrup, L. Bringmark, H. Hultberg, L. Lewin-Pihlblad, L. Lundin, G. Pihl Karlsson en B. Thunholm (2011). Recovery of soil water, groundwater, and streamwater from acidification at the Swedish Integrated Monitoring Catchments. *Ambio* (2011) 40:836-856.

Masselink, N.J., Jeths, R. en E.J.W. Wattel-Koekkoek (2012). TrendMeetnet Verzuring. Monsternemingen in 2009/2010/2011. RIVM rapport 680720002.

Meinardi, C.R., M.S.M. Groot, H.F. Prins (2003). Basiswaarden voor spoorelementen in het zoete grondwater van Nederland; gegevens uit de landelijke en provinciale meetnetten (LMG, PMG, LMB, sprengen Veluwe). RIVM Rapport 714801028.

Monteith, D.T., J.L. Stoddard, C.D. Evans, H.A. de Wit, M. Forsius, T. Høggåsen et al. (2007). Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450(7169): 537-540.

Murphy, J.F., J.H. Winterbottom, S. Orton, G.L. Simpson, E.M. Shilland en A.G. Hildrew. (2012). Evidence of recovery from acidification in the macroinvertebrate assemblages of UK fresh waters: a 20-year time series. *ecol. Indic.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.07.009>

PBL, 2012. <http://www.compendiumvoordeleefomgeving.nl/indicatoren/nl0079-Emissies-naar-de-lucht%2C-volgens-IPCC-en-NEC.html?i=5-70>

Prechtel, A., C. Alewell, M. Armbruster, J. Bittersohl, J.M. Cullen, C.D. Evans et al. (2001). Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition. *Hydrology and Earth System Sciences* 5(3): 311-325.

Ridder, T.B., Baard, J.H. en T.A. Buishand (1984). De invloed van monstermethoden en analysetechnieken op gemeten chemische concentraties in regenwater. KNMI Technische rapporten TR 5.

Sancléments, M.D., G.P. Oelsner, D.M. McKnight, J.L. Stoddard en S.J. Nelson (2012). New insights into the source of decadal increases of dissolved organic matter in acid-sensitive lakes of the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 46(6): 3212-3219.

Stoddard, J.L., D.S. Jeffries, A. Lükewille, T.A. Clair, P.J. Dillon, C.T. Driscoll et al. (1999). Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature* 401(6753): 575-578.

Stoddard, J.L., T.S. Traaen en B.L. Skjelkvåle (2001). Assessment of nitrogen leaching at ICP-Waters sites (Europe and North America). *Water, Air, and Soil Pollution* 130(1-4 II): 781-786.

Sucker, C., K.V. Wilpert en H. Puhlmann (2011). Acidification reversal in low mountain range streams of Germany. *Environmental Monitoring and Assessment* 174(1-4): 65-89.

Swaluw, E. van der, W.A.H. Asman, R. Hoogerbrugge (2010). The Dutch National Precipitation Chemistry Monitoring Network over the period 1992-2004. RIVM rapport 680704009/2010.

Swaluw, E. van der, J.H. Verboom, J.P.J. Berkhout, A.P. Stolk, R. Hoogerbrugge (2010). A comparison of the old and new wet-only samplers of the Dutch National Precipitation Chemistry Monitoring Network. RIVM rapport 680704012/2010.

Swaluw, E. van der, W.A.H. Asman, H. van Jaarsveld en R. Hoogerbrugge (2011). Wet deposition of ammonium, nitrate and sulfate in the Netherlands over the period 1992-2008. *Atmospheric Environment* 45 (2011) 3819-3826.

Tietema, A. en J.M. Verstraten (1991). Nitrogen cycling in an acid forest ecosystem in the Netherlands under increased atmospheric nitrogen input. *Biogeochemistry* 15(1), pp 21-46.

Ulrich, B. (1983). *Soil Acidity and its Relations to Acid Deposition. Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*, pp 127-146.

Ulrich, B., Mayer, R. & Khanna, P. K. *Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen in Soiling (Sauerlander, Frankfurt a.M., 1979)*.

Verstraeten, A., J. Neiryck, G. Genouw, N. Cools, P. Roskams en M. Hens (2012). Impact of declining atmospheric deposition on forest soil solution chemistry in Flanders, Belgium. *Atmospheric Environment* 62, 50-63

Vliet, M.E. van, A. Vrijhoef, L.J.M. Boumans en E.J.W. Wattel-Koekkoek (2010). De kwaliteit van ondiep en middeldiep grondwater in Nederland in het jaar 2008 en de verandering daarvan in 1984-2008. RIVM rapport 680721005.

Vliet, M.E. van, E.J.W. Wattel-Koekkoek en W. Verweij (2012). Toekomstverkenning Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. RIVM rapport 680720006.

Vuorenmaa, J., M. Forsius en J. Mannio (2006). Increasing trends of total organic carbon concentrations in small forest lakes in Finland from 1987 to 2003. *Science of the Total Environment* 365(1-3): 47-65.

Wamelink, G.W.W., Knegt, B. de, Pouwels, R., Schuiling, C., Wegman, R.M.A., Schmidt, A.M., Dobben, H.F. van, Sanders, M.E. (2013). *Biological Conservation* 165:43-53.



Watmough, S.A., J. Aherne, C. Alewell, P. Arp, S. Bailey, T. Clair et al. (2005). Sulphate, nitrogen and base cation budgets at 21 forested catchments in Canada, the United States and Europe. *Environmental Monitoring and Assessment* 109(1-3): 1-36.

Wever, D. en J.J.B. Bronswijk (1998). Optimalisatie van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. RIVM rapport 714851002.

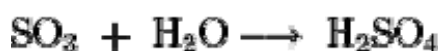
## Bijlage 1 Chemische reacties in de atmosfeer en bodem

### Ontstaan van zuren in de atmosfeer

Zwavelzuur wordt gevormd doordat zwaveldioxide door zuurstofgas in de lucht wordt geoxideerd tot zwaveltrioxide:



Zwaveltrioxide hydrolyseert vervolgens door de aanwezige waterdamp:



Op vergelijkbare wijze ontstaat salpeterzuur. Ammoniak wordt geoxideerd tot stikstofoxide, dat vervolgens gehydrolyseerd wordt tot salpeterigzuur en salpeterzuur.



Ook kan salpeterzuur ontstaan na het dimeriseren van stikstofdioxide tot distikstoftetraoxide:



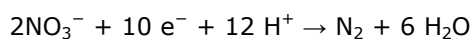
### Bodemverzuring

Wanneer het regenwater met zwavelzuur of salpeterzuur op kalkarme grond valt, dan brengt dit allerlei chemische processen op gang. Bij bodemverzuring is vaak niet direct sprake van stijging van de zuurgraad ofwel daling van de pH. Bodems bevatten stoffen zoals kalk, klei, humus en aluminiumoxiden. Het zuur wordt door dit bodemmateriaal gebufferd, waarbij kationen en aluminium oplossen en in het bodemvocht komen. Bij toevoeging van meer zuur, zal de buffercapaciteit langzaam afnemen. Zolang er bufferende stoffen zijn, verandert de pH nauwelijks. Wel verandert de bodemchemie, waardoor bijvoorbeeld calcium en magnesium uitspoelen naar dieper grondwater en planten niet meer bij deze voedingsstoffen kunnen komen. Als er geen bufferende stoffen meer zijn, gaat de pH dalen. Bij lage pH kunnen ook aluminium en zware metalen uitspoelen naar het grondwater. Dit kan tot ecologische schade leiden, omdat organismen alleen binnen bepaalde pH-waarden kunnen overleven.

Een mol N-depositie ( $\text{NO}_y$  of  $\text{NH}_x$ ) geeft, na uitspoeling uit de wortelzone, een mol zuur. Het gereduceerde N ( $\text{NH}_x$ ) moet hiervoor eerst worden geoxideerd, vandaar de term potentieel zuur. Gereduceerd N in de bodem ( $\text{NH}_4^+$ ) is minder mobiel dan nitraat. De concentratie  $\text{NH}_4^+$  in het uitspoelende grondwater is vooral afhankelijk van de aanwezigheid van klei en organische stof in de vaste fase van de bodem en minder van de depositie van gereduceerd N. Bij afbraak van organische stof in de bodem komt namelijk  $\text{NH}_4^+$  vrij.

Geoxideerd N (nitraat) kan omgezet worden tot  $\text{N}_2$  (gas) waardoor N uit het uitspoelende water en het grondwater verdwijnt. Dit wordt denitrificatie genoemd. Er zijn aanwijzingen dat bij Nederlandse zure bosgronden denitrificatie plaatsvindt in de strooisellaag door hogere temperatuur, vochtgehalte en pH, maar het is niet duidelijk hoeveel (Laverman et al., 2001). Denitrificatie bij zure bosgronden vindt ook dieper plaats in het profiel door hoge

grondwaterstanden in de buurt van de wortelzone (Breemen et al., 1987); 2,5 kmol/ha; (Tietema en Verstraten, 1991). Indien nitraat boven de wortelzone wordt gedenitrificeerd, draagt dit nitraat niet bij tot bodemverzuring; dat doet het wel indien dit in het grondwater, onder de wortelzone, is gebeurd. Als denitrificatie in het bovenste grondwater onder de wortelzone optreedt dan zullen ook de kenmerken van verzuring in het bovenste grondwater minder worden, zie onderstaande vergelijking.



Indien na natte jaren de grondwaterstand hoger is dan zal daardoor meer denitrificatie onder de wortelzone plaatsvinden. Hiermee moet rekening worden gehouden.

Geoxideerd zwavel levert, na uitspoeling uit de wortelzone in de bodem, twee mol zuur. Sulfaat kan ook aan de bodem sorberen, waardoor er minder verzuring is. Bij verminderde S-depositie, komt dit sulfaat weer vrij (Civerolo et al., 2003; Forsius et al., 2005; Watmough et al., 2005).

## Bijlage 2 Zware metaalconcentraties in het TrendMeetnet Verzuring

## Zink

jaar	n	gem	min	5.0%	15.0%	30.0%	mediaan	70.0%	85.0%	95.0%	max
1990	152	8.97	0.20	0.67	2.20	3.65	5.36	8.72	13.98	34.66	71.12
2001	149	4.99	0.20	0.60	1.29	2.02	3.50	5.00	9.03	16.78	29.91
2004	145	3.60	0.20	0.39	0.84	1.34	1.97	3.47	5.47	13.66	28.65
2007	137	3.80	0.20	0.25	0.74	1.29	2.18	3.23	5.09	12.66	66.47
2010	145	3.86	0.20	0.44	0.91	1.56	2.68	3.95	6.81	12.46	22.53

## Cadmium

jaar	n	gem	min	5.0%	15.0%	30.0%	mediaan	70.0%	85.0%	95.0%	max
1990	152	0.021	0.000	0.001	0.002	0.004	0.007	0.018	0.035	0.101	0.281
2001	149	0.017	0.000	0.001	0.001	0.002	0.005	0.016	0.037	0.083	0.163
2004	145	0.015	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.012	0.030	0.063	0.164
2007	137	0.014	0.000	0.000	0.001	0.002	0.004	0.010	0.022	0.061	0.209
2010	145	0.013	0.000	0.001	0.001	0.002	0.005	0.012	0.026	0.054	0.142

## Nikkel

jaar	n	gem	min	5.0%	15.0%	30.0%	mediaan	70.0%	85.0%	95.0%	max
1990	0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2001	149	0.34	0.02	0.04	0.06	0.09	0.13	0.25	0.56	1.26	4.89
2004	145	0.30	0.02	0.03	0.05	0.08	0.12	0.21	0.40	1.00	4.80
2007	137	0.23	0.02	0.02	0.04	0.07	0.11	0.19	0.30	0.76	3.29
2010	145	0.21	0.02	0.03	0.04	0.07	0.10	0.17	0.40	0.85	2.44

## Koper

jaar	n	gem	min	5.0%	15.0%	30.0%	mediaan	70.0%	85.0%	95.0%	max
1990	0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2001	149	0.08	0.02	0.02	0.03	0.03	0.05	0.09	0.14	0.24	0.81
2004	145	0.08	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05	0.09	0.12	0.24	0.57
2007	137	0.07	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.08	0.12	0.21	0.44
2010	145	0.07	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.06	0.11	0.22	0.48

L.J.M. Boumans | E.J.W. Wattel-Koekkoek |  
E. van der Swaluw

RIVM rapport 680720005/2012

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

december 2013

