

BTO 2014.007 | mei 2014

## BTO rapport

### Betrouwbare en betaalbare tracerproeven

Toepasbaarheid van kunstmatige tracers bij  
hydrologische vraagstukken rond  
drinkwaterwinningen



# BTO Rapport

## Betrouwbare en betaalbare tracerproeven

Toepasbaarheid van kunstmatige tracers bij  
hydrologische vraagstukken rond  
drinkwaterwinningen

BTO 2014.007 | mei 2014

### Opdrachtnummer

C222026

### Projectmanager

drs. Martin de Haan

### Opdrachtgever

BTO speerpuntonderzoek WML

### Kwaliteitsborger(s)

Dr. K.J. Raat

### Auteur(s)

Dr. ir. D.G. Cirkel; ir. M.L. van der Schans

### Verzonden aan

Dit rapport is selectief verspreid onder medewerkers  
van BTO-participanten en is verder niet openbaar.

Jaar van publicatie  
2014

#### Meer informatie

T 030-6069734  
E [Gijsbert.cirkel@kwrwater.nl](mailto:Gijsbert.cirkel@kwrwater.nl)

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)



KWR | Juni 2013 © KWR

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd,  
opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand,  
of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze,  
hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën,  
opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande  
schriftelijke toestemming van de uitgever.



# Samenvatting

## **Traceronderzoek, een belangrijke tool voor hydrologisch onderzoek.**

Het kwantificeren van stromingspatronen, reistijden en fluxen is een complexe opgave. In de praktijk wordt hiervoor veelal gebruik gemaakt van hydrologische rekenmodellen. De kennis van de ondergrond en de beschikbare data is echter niet altijd voldoende voor betrouwbare uitspraken. Een goed uitgevoerde tracerproef kan in dergelijke gevallen cruciale informatie over, en inzicht in de werking van het systeem opleveren. Bij traceronderzoek wordt gebruik gemaakt van zowel 'natuurlijke' als 'kunstmatige' tracers. 'Natuurlijke' tracers zijn stoffen die van nature in het milieu voorkomen of stoffen die niet voor het specifieke doel van een tracerproef in het systeem zijn gebracht, maar wel informatie leveren voor de werking van het systeem. Een bekend voorbeeld hiervan is het met kernproeven in het milieu gekomen Tritium, wat gebruikt wordt voor het dateren van grondwater. Natuurlijke tracers zijn vooral geschikt voor het karteren van stromingspatronen en reistijden op grotere ruimtelijke en temporele schaal. 'Kunstmatige' tracers worden opzettelijk in het grond- of oppervlaktewater gebracht om de werking ervan te bestuderen. Dit type traceronderzoek richt zich op het gedetailleerd in beeld brengen van reistijden, stromingspatronen en bodemeigenschappen op relatief kleine ruimtelijke en temporele schaal.

Doseerproeven met 'kunstmatige' tracers zijn typisch gericht op reistijden van maximaal enkele jaren. Voorbeeld toepassingen van 'kunstmatige' tracers zijn onder meer het onderzoeken van kortsluitstroming door kleipropen rond putten, het vaststellen van reistijden en stromingspatronen in de nabijheid van een winning (60 dagen zone), het verkrijgen van inzicht in stromingspatronen in hydrologisch complexe systemen als verkarste kalksteen, het verkrijgen van inzicht in de interactie tussen grond- en oppervlaktewater en het kwantificeren van voor de bescherming van de grondstof cruciale hydrogeochemische gegevens als dispersie, sorptie en afbraak,

In het buitenland (o.a. Duitsland, Zwitserland, België, VS) is het toepassen van tracers een gangbare praktijk binnen hydrologisch (winplaats)onderzoek. In Nederland is het doseren van tracers echter veel minder gebruikelijk. Dit is deels te verklaren uit verschillen in geohydrologische gesteldheid van aquifers tussen Nederland en de ons omringende landen. In Nederland wordt vooral gewonnen uit ongeconsolideerde grofzandige pakketten waarvan de eigenschappen zich goed modelmatig laten beschrijven, in het buitenland wordt echter vaak water onttrokken uit verkarste of gescheurd vast gesteente waarin zich zeer complexe stromingspatronen voordoen. Een ander belangrijk aspect is echter onbekendheid met de methodiek en onduidelijkheid over veiligheid en kosten bij de Nederlandse praktijk en wellicht belangrijker bij het bevoegd gezag. Deze rapportage heeft tot doel om meer inzicht en helderheid te verschaffen over de toepassingsmogelijkheden en beperkingen van tracerproeven in de Nederlandse context.

## **Up to date overzicht van toepasbare kunstmatige tracers**

Een belangrijk doel van deze studie is het geven van een overzicht van in Nederland toepasbare kunstmatige tracers. De toepasbaarheid is afhankelijk van (1) het gedrag van stoffen in de ondergrond, (2) de kosten en logistiek gemoeid met aanschaf, toediening en terugmeten van de tracer en (3) de veiligheid van de te doseren stof voor mens en milieu en (4) de mogelijkheden binnen de huidige wet- en regelgeving. Op basis van deze aspecten is een lijst van de eigenschappen van een zogenaamde 'ideale' tracer omschreven. Vervolgens is

onderzocht welke tracers deze 'ideale' tracer benaderen. Op basis van internationale wetenschappelijke literatuur zijn 4 stofgroepen als kansrijk aangemerkt. Het gaat hierbij om: (1) zouten, (2) stabiele isotopen, (3) fluorescerende stoffen en (4) kunstmatige zoetstoffen. Binnen deze stofgroepen is vervolgens verder gezocht naar de meest kansrijke stoffen. In totaal zijn 19 mogelijke tracers in detail op toepasbaarheid onderzocht. Naast de tracers binnen de 4 stofgroepen zijn nog een aantal andere mogelijke tracergroepen kort beschreven. Het gaat hierbij om speciale toepassingen zoals dosering van bacteriofagen om transport van virussen te simuleren of nieuwe ontwikkelingen zoals de toepassing van edelgassen.

### **Kansrijke tracers**

Op basis van de gedetailleerde analyse van de 19 geselecteerde tracers komen de volgende tracerstoffen als kansrijk voor toepassing in Nederland naar voren:

- Chloride
- Bromide
- Zwaar water (Deuterium, zuurstof 18)
- Uranine of Naphthionate (toepassing in grondwater)
- Naphthionate of Amidorhodamine G (toepassing in oppervlaktewater)
- Acesulfaam

Het algemene beleid van de drinkwatersector is er op gericht om organische microverontreinigingen te weren uit het milieu en het drinkwater. Voorafgaand aan de toepassing van fluorescerende stoffen of zoetstoffen als kunstmatige tracer, moet daarom de principe afweging worden gemaakt of het introduceren van deze (in de gebruikte concentraties onschuldige) stoffen te verantwoorden is ten opzichte van het belang van de te beantwoorden vraag.

De stoffen Deuterium en Acesulfaam zijn vaak al in het milieu aanwezig en kunnen dienen als natuurlijke tracer of als tracer van communaal afvalwater. Het kunstmatig introduceren van deze stoffen bij een tracerproef kan deze signalen en toekomstige analyses verstoren. Aan de toepassing bromide en chloride kleven weinig milieu bezwaren, wel moet bij toepassing van bromide gecontroleerd worden of er in de zuivering geen bromaat kan ontstaan. Door optredende (grote) verdunningen zijn deze stoffen echter niet altijd toepasbaar.

### **Methodiek voor de uitvoering van tracerproeven**

In deze rapportage is op basis van Zwitserse en Duitse ervaring een stroomschema uitgewerkt voor de voorbereiding en uitvoering van een tracerproef. Dit generieke protocol beschrijft stapsgewijs de noodzakelijke acties voor het realiseren van een geslaagde tracerproef. De methodiek omvat aanwijzingen voor het vormgeven van de dosering (inclusief methodes voor het schatten van de benodigde hoeveelheden), het vormgeven van planning en uitvoering van de bemonstering en het uitwerken van een risico management plan. Verder is uitgewerkt welke wet- en regelgeving van toepassing is en welke organisaties bevoegd gezag zijn bij een tracerproef. Hierbij is tevens vermeld welke gegevens aangeleverd moeten worden aan de bevoegde instanties.

### **Suggesties voor vervolgonderzoek**

Deze rapportage biedt handreikingen voor het uitvoeren van tracerexperimenten in de nabijheid van drinkwaterwinningen. Een logische volgende stap is het uitvoeren van een aantal experimenten om de beschreven methodiek te valideren en eventueel aan te scherpen.

# Inhoud

<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>9</b>
1.1 Achtergrond	9
1.2 Aanleiding en doelstelling	9
1.3 Toepassingsvelden traceronderzoek	10
1.4 Afbakening van het onderzoek: “artificiële” tracers	10
1.5 Leeswijzer	12
<b>2 Toepasbaarheid van kunstmatige tracers</b>	<b>13</b>
2.1 Inleiding	13
2.2 Beoordelingscriteria en onderzoeksvragen	13
2.3 Zouten	14
2.3.1 Hydrochemische eigenschappen	14
2.3.2 Analyse technieken	15
2.3.3 Beschikbaarheid en kosten	16
2.3.4 Veiligheid	16
2.3.5 Referenties	16
2.3.6 Toepassingsvelden	17
2.4 Isotopen	18
2.4.1 Hydrochemische eigenschappen	18
2.4.3 Beschikbaarheid en kosten	20
2.4.4 Veiligheid	20
2.4.5 Referenties	21
2.4.6 Toepassingsvelden	21
2.5 Fluorescerende stoffen	22
2.5.1 Hydrochemische eigenschappen	22
2.5.2 Analyse technieken	25
2.5.3 Kosten	27
2.5.4 Veiligheid	27
2.5.5 Referenties	29
2.5.6 Toepasbaarheid	29
2.6 Kunstmatige zoetstoffen	30
2.6.1 Chemische eigenschappen en gedrag	30

2.6.2	Veiligheid	33
2.6.3	Meetmethoden	34
2.6.4	Kosten	35
2.6.5	Referenties	35
2.6.6	Toepasbaarheid	35
<b>2.7</b>	<b>Overige tracers</b>	<b>35</b>
2.7.1	Gesuspendeerde deeltjes	35
2.7.2	Edelgassen	36
2.7.3	Radiosignaal uitzendende microchips	37
<b>2.8</b>	<b>Relevante wet- en regelgeving</b>	<b>38</b>
2.8.1	Drinkwaterwet / Drinkwaterbesluit	38
2.8.2	Waterwet	40
2.8.3	Omgevingsverordening Limburg	41
2.8.4	Besluit lozen buiten inrichtingen	41
2.8.5	Aanvullende aspecten	41
<b>2.9</b>	<b>Conclusie: Selectie kansrijke tracers voor toepassing in Nederland</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>Uitvoering van tracerproeven</b>	<b>45</b>
<b>3.1</b>	<b>Uitvoeringsprotocol</b>	<b>45</b>
3.1.1	Doorloopschema voor een tracerproef	45
3.1.2	Vraagarticulatie en stellen van doelen	45
3.1.3	Verzamelen en interpreteren locatie specifieke informatie	47
3.1.4	Inschatting van de reistijd tussen injectie en monstername locatie(s) in grondwatersystemen	48
3.1.5	Tracer keuze en inschatting van de benodigde hoeveelheden	49
3.1.6	Uitwerken doseermethode	53
3.1.7	Planning en uitvoering monstername	57
3.1.8	Opstellen risico management plan	59
3.1.9	Overleg met autoriteiten en formele vraag om toestemming	60
3.1.10	Aanvullende praktische suggesties	61
<b>4</b>	<b>Conclusies</b>	<b>63</b>
<b>4.1</b>	<b>Kansrijke tracers</b>	<b>63</b>
<b>4.2</b>	<b>Methodiek voor de uitvoering van tracerproeven</b>	<b>63</b>
<b>4.3</b>	<b>Aanbevelingen</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>Literatuur</b>	<b>65</b>
	<b>Bijlage I</b>	<b>69</b>
	<b>Bijlage II</b>	<b>71</b>
	<b>Bijlage III</b>	<b>73</b>







# 1 Inleiding

## 1.1 Achtergrond

Goed uitgevoerde tracerproeven kunnen veel inzicht geven in de werking van (complexe) hydrologische systemen. Hierbij kan worden gedacht aan o.a. het kwantificeren van interactie tussen grond en oppervlaktewater, het opsporen van lekkende riolen, het onderzoeken van eventuele kortsluitstroming tussen watervoerende pakketten door en rond (lekke) putten, het vaststellen van intrekgebieden rond winningen in hydrologisch complexe systemen als stuwwallen en verkarste kalksteen en het kwantificeren van voor de bescherming van de grondstof cruciale hydrologische en hydrochemische parameters als reis- en verblijftijden, dispersiviteit, afbraak en sorptie. In het buitenland (o.a. Duitsland / VS) is het toepassen van tracers een gangbare praktijk binnen hydrologisch (winplaats)onderzoek. In Nederland worden tracers wel toegepast bij het bepalen van drift bij het toedienen van gewasbeschermingsmiddelen en bij onderzoek aan rioolstelsels. Gezien de hydrologisch complexe situaties rond winningen in Zuid-Limburg (o.a. Craubeek, Roodborn) kunnen tracerproeven voor WML een belangrijk middel zijn om de kennis van de productielocaties (o.a. reistijden, mogelijke kortsluitstromen) te vergroten. Echter ook voor andere waterbedrijven is vergroting van kennis en kunde op het vlak van tracerproeven van belang. Zo spelen er bij WMD vragen over kortsluitstroming langs pompputten en zijn er bij Vitens vragen over kortsluitstroming door veronderstelde afsluitende lagen bij winningen in Oost Gelderland. Ondanks het potentieel worden tracerproeven door onbekendheid en onduidelijkheid over toepassing, veiligheid en kosten nog slechts zeer beperkt toegepast in de Nederlandse (drink)watersector.

## 1.2 Aanleiding en doelstelling

Tracerproeven vormen een belangrijke en gewenste aanvulling op de 'gereedschapskist' van waterleidinghydrologen, hydrochemici en microbiologen. Tracerproeven kunnen uitkomst bieden bij complexe hydrologische vraagstukken en zijn eigenlijk onmisbaar bij vraagstukken rond de beschermbaarheid van productiemiddelen. De Nederlandse praktijk en belangrijker het bevoegd gezag is echter relatief onbekend met de toepassing van kunstmatige tracers. Deze onbekendheid is aanleiding voor grote terughoudendheid bij goedkeuring van tracerproeven vanuit de overheid, ook als het om geen of verwaarloosbaar klein risico gaat. Daarnaast is het Nederlandse werkveld relatief onbekend met welke tracers onder welke omstandigheden (het best) toepasbaar zijn. Het belang van dit project is dan ook tweeledig. Allereerst voorziet het project in de kennisbehoefte over mogelijkheden en toepassing van tracerproeven bij waterleidinghydrologen. Bijkomend doel van het onderzoek is het kunnen informeren van betrokken overheden (vergunningverleners, Inspectie Leefomgeving en Transport) over aard en risico's van toepassing van tracerproeven bij drinkwaterproductie. Naar verwachting kan hiermee onnodige weerstand worden voorkomen.

In concreto worden de volgende drie punten uitgewerkt:

1. Het opstellen en uitwerken van een up to date overzicht van in Nederland toepasbare, veilige, betrouwbare en betaalbare methodes voor traceronderzoek.
2. Het geven van een inzichtelijke beoordeling van de beschikbare tracers voor drinkwaterproductie gerelateerde toepassingen in zowel grond- als oppervlaktewater systemen

3. Het uitwerken van de toepasbare methodes voor traceronderzoek in een inzichtelijk en praktisch toepasbaar protocol voor onderzoek en uitvoering.

Belangrijk doel van bovenstaande punten is het bereiken van consensus over de randvoorwaarden bij toepassing van tracers rond drinkwaterwinningen. Toegepaste tracers mogen uiteraard geen bedreiging vormen voor de kwaliteit van het drinkwater. Daarnaast moet ook duidelijkheid komen over de mogelijke impact van tracers op oppervlaktewatersystemen en natuur. Hierbij speelt ook het aspect beleving een belangrijke rol (denk bijvoorbeeld aan het toepassen van fluorescerende tracers in een beek). Door duidelijkheid te scheppen over de eigenschappen van de toepasbare tracers (bijvoorbeeld zoetstoffen) en de uitvoering van proeven, kan onzekerheid en ongerustheid worden weggenomen bij controlerende instanties.

### 1.3 Toepassingsvelden traceronderzoek

In dit onderzoek wordt bij het beoordelen van tracers onderscheid gemaakt naar verschillende voor drinkwater relevante toepassingsvelden:

Tabel 1-1 Mogelijke toepassingsvelden traceronderzoek

Toepassingsveld	Voorbeeld toepassing WML
Oppervlaktewater:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stroomsnelheid waterloop</li> </ul>	Valideren Maasalarm model i.v.m. reistijd verontreiniging naar innamepunt
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verblijftijd in spaarbekkens</li> </ul>	Spaarbekken Lange Vlieter van Heel
Grondwater:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interactie oppervlaktewater met grondwater</li> </ul>	Kortsluitstroming van beek naar winputten op PS Craubek en Roodborn
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lekkage van stijgbuizen of kortsluitstroming via slechte kleiafdichting in puttenveld</li> </ul>	Diverse WML winningen
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bepaling reistijden en intrekgebieden Zuid</li> </ul>	Kalksteenwinningen WML, overige winningen oost NL bij onvolkomen afsluitende lagen, oeverfiltraat winningen

Wat opvalt, is dat de mogelijke oppervlaktewatertoepassingen die voorzien zijn voor de Nederlandse drinkwatersector relatief grootschalig zijn. Voor grondwater zijn zowel grootschalige toepassingen (reistijden en kortsluitstroming door veronderstelde afsluitende lagen) als kleinschalige toepassingen (kortsluitstroming rond putten) relevant. Verder maakt het uit of een tracer in kalkgesteente of een ongeconsolideerd sediment wordt toegepast.

### 1.4 Afbakening van het onderzoek: "artificiële" tracers

Dit onderzoek richt zich op artificiële tracers. Hiermee wordt verstaan het gedoseerd inbrengen van antropogene stoffen op één of meer locaties en vaak op 1 tijdstip. De tracer wordt ingebracht in de context van een experiment met als doel om inzicht te genereren in het hydrologische systeem. Daarnaast zijn er ook natuurlijke tracers die een inherent onderdeel vormen van de hydrologische cyclus. Uit de aan- of afwezigheid en concentratie van sporenelementen, chloride, sulfaat, nitraat en redoxstatus is vaak ook informatie over het hydrologische systeem af te leiden. Ook kunnen bepaalde verontreinigingen gebruikt worden als semi-natuurlijke tracers om bijvoorbeeld reistijd en stromingsrichting af te leiden. Bekende voorbeelden hiervan zijn ammonium bij stortplaatsen en tritium-isotopen. Tritium isotopen zijn bij kernproeven in de jaren zestig wereldwijd verspreid en zijn door hun langzame verval nog steeds bruikbaar om grondwater te dateren (Figuur 1-1).

Artificiële tracers zijn vaak opgeloste stoffen maar kunnen, afhankelijk van de toepassing ook gesuspendeerde of drijvende deeltjes omvatten. Een overzicht van de ideale eigenschappen van een artificiële tracer is weergegeven in Tabel 1-2. Samenvattend kan gesteld worden dat een ideale artificiële tracer voor hydrologisch onderzoek zich conservatief gedraagt (verwaarloosbare sorptie, afbraak e.d.), dat de achtergrondwaarden van de stof in het milieu laag zijn, de stof niet toxisch is en tegen aanvaardbare kosten toe te passen. Voor specifieke toepassingen kunnen echter ook niet-conservatieve tracers nuttig zijn. Het gaat hierbij bijvoorbeeld om het simuleren van het gedrag van verontreinigingen die chemische reacties aangaan met de bodem.

Dit onderzoek richt zich op artificiële tracers, wat niet weg neemt dat onderzoek met natuurlijke tracers een belangrijk onderdeel kan vormen bij het opzetten van een tracerproef. Het heeft in de praktijk de voorkeur om het geohydrologische systeem zo goed mogelijk te verkennen aan de hand van onder meer natuurlijke tracers. Meer inzicht vooraf betekent een beter ontwerp van de tracerproef. Hierdoor kan mogelijk op kosten worden bespaard en wordt voorkomen dat onnodig extra stoffen in het milieu terecht komen.

Tabel 1-2 Eigenschappen van een ideale artificiële tracer. (Leibundgut et al. 2009)

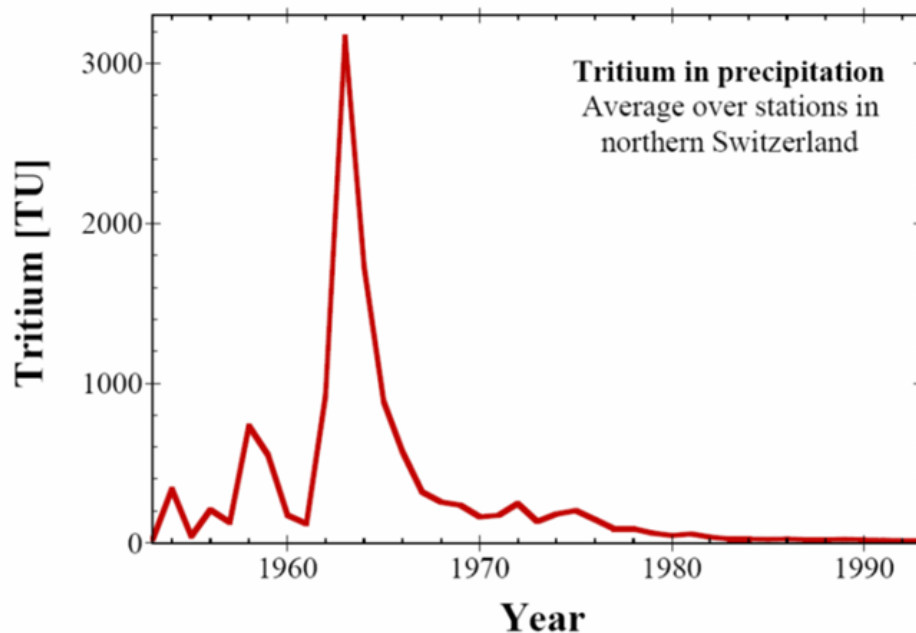
Beoordelingscriteria	Eigenschappen	Ideale tracer
Hydrochemische eigenschappen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oplosbaarheid in water</li> <li>- pH afhankelijkheid</li> <li>- Temperatuur afhankelijkheid</li> <li>- Fotolytische stabiliteit*</li> <li>- Sorptie processen</li> <li>- Chemische en biologische stabiliteit</li> <li>- Natuurlijke achtergrondwaarden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hoog</li> <li>Laag</li> <li>Laag</li> <li>Hoog</li> <li>Verwaarloosbaar</li> <li>Hoog</li> <li>Laag</li> </ul>
Analyse technieken	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fluorescerende intensiteit *</li> <li>- Detectielimiet</li> <li>- Beschikbare meettechnieken</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hoog</li> <li>Laag</li> <li>In-situ, continue online**</li> </ul>
Beschikbaarheid en kosten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kosten tracerstof, labanalyse en online meettechnieken</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laag</li> </ul>
Veiligheid & gezondheidskundige effecten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toxiciteit en gerelateerde milieukundige effecten</li> <li>- Is het een milieueigen stof***</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laag</li> <li>Ja</li> </ul>
Wet- en regelgeving	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toepasbaar binnen huidige wet- en regelgeving</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ja</li> </ul>
Referenties	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Is de stof eerder toegepast in tracerstudies bij drinkwaterwinningen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ja</li> </ul>

Toelichting:

(\*) Deze eigenschappen zijn vooral van toepassing voor fluorescerende tracers

(\*\*) Eén van de genoemde eigenschappen van een ideale tracer is dat deze continue in-situ is terug te meten. Voordelen hiervan zijn een (1) hoge resolutie van metingen in de tijd, (2) tracers die onverwacht snel aankomen worden niet gemist in de metingen, (3) minder risico op verontreiniging van monsters, (4) resultaten zijn onmiddellijk beschikbaar. (5) Besparen op monsternamen en laboratorium. Nadelen zijn dat de kwaliteit van metingen vaak lager is dan labmetingen en bij vandalisme of defecte apparatuur gegevens verloren raken (Lang, 2003) Ook moet niet over het hoofd worden gezien dat in situ meetapparatuur vaak veel inspanning vragen en hoge kosten met zich meebrengen voor installatie, ijking en onderhoud.

(\*\*\*) Bij gebruik van milieu-eigenstoffen gelden vaak minder bezwaren bij het bevoegd gezag. Bovendien is het ook minder strijdig met de huidige communicatiestrategie van drinkwaterleidingen die o.a. gericht is op het zoveel mogelijk voorkomen van inbreng van antropogene stoffen in het milieu.



Figuur 1-1 Tritium in precipitatie in het noorden van Zwitserland. De curve, met een hoge piek door nucleaire proeven in 1963 is karakteristiek voor het gehele noordelijk halfrond en kan worden gebruikt voor het dateren van grondwater (Aeschbach-Hertig, 2006).

Tracers worden op een groot aantal manieren en in een groot aantal vakgebieden toegepast. Ook binnen de hydrologie worden tracers op verschillende manieren gebruikt. Het is dus belangrijk om de studie helder te begrenzen. In het onderstaande zijn deze begrenzings nader uitgewerkt:

- De studie richt zich op doseerproeven in het veld (geen kolom experimenten);
- Zogenaamde 'natuurlijke' tracers en verontreinigingen worden niet meegenomen in de analyse (zie hiervoor o.a. (Stuyfzand, 2010));
- De studie richt zich op conservatief gedragende stoffen.
- De beschouwde tracers moeten toepasbaar zijn rondom drinkwaterwinningen (de tracerstof kan/mag in het ruwwater terecht komen zolang dit geen negatieve gevolgen heeft voor de kwaliteit van het geproduceerde drinkwater
- De tracers mogen in de gebruikte concentraties geen significante negatieve gevolgen hebben voor het milieu (bijvoorbeeld bij toepassing in oppervlaktewater)

### 1.5 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 wordt allereerst aangegeven welke criteria van belang zijn voor de selectie van tracers. Vervolgens worden deze criteria voor vier stofgroepen (zouten, isotopen, fluorescerende stoffen en kunstmatige zoetstoffen) uitgewerkt. Tenslotte wordt een selectie gemaakt van in Nederland redelijkerwijs toepasbare tracers. Wet- en regelgeving is als aparte paragraaf beschouwd omdat voor veel stoffen vergelijkbare procedures gelden. In hoofdstuk 3 wordt vervolgens ingegaan op het vormgeven van een tracerproef. Aan de hand van een stroomschema worden de benodigde stappen doorgenomen en uitgewerkt. Het gaat hierbij ondermeer om het schatten van reistijden, het schatten van benodigde hoeveelheden stof en het opstellen van een doseer- en bemonsteringsschema. De rapportage wordt afgesloten met een korte conclusie van de bevindingen.

## 2 Toepasbaarheid van kunstmatige tracers

### 2.1 Inleiding

In deze studie worden de volgende groepen tracers beschouwd:

1. Zouten
2. Fluorescerende kleurstoffen:
3. Activeerbare Isotopen:
4. Kunstmatige zoetstoffen:
5. Overige (colloïden, radiosignaal uitzendende microchips)

De eerste drie stofgroepen (zouten, fluorescerende stoffen en isotopen) worden het meest toegepast binnen hydrologisch traceronderzoek. Kunstmatige zoetstoffen worden wel als 'natuurlijke' tracer gebruikt, maar zijn nog niet eerder actief gedoseerd. Gezien de stofeigenschappen zijn kunstmatige zoetstoffen mogelijk wel zeer geschikt. Tenslotte wordt een aantal minder ideale en op zeer beperkte schaal toegepaste stoffen kort besproken. Andere stofgroepen waaronder OMIVE (farmaceutische + bestrijdingsmiddelen) zijn qua chemische eigenschappen vaak zeer geschikt als tracer. Maar op voorhand niet kansrijk, en zeker niet in de drinkwatersector. Het is immers maatschappelijk onverantwoord om deze stoffen, zeker als drinkwaterbedrijf, zelfs in zeer lage concentraties in het milieu te brengen. Bovendien zijn de zuiveringskosten voor deze stoffen hoog. Vergelijkbare argumenten gelden voor stoffen als cafeïne (beperkt afbreekbaar) en nicotine (zeer toxisch).

Per geselecteerde stofgroep zijn vervolgens op basis van de literatuur de op voorhand het meest kansrijke stoffen geselecteerd.

### 2.2 Beoordelingscriteria en onderzoeksvragen

Onderstaande criteria zijn gehanteerd om de geschiktheid van de geselecteerde tracers te beoordelen. Per criteria is een aantal vragen geformuleerd om de volgende punten nader te onderzoeken: (1) in welke mate gedraagt de stof zich als ideale tracer, (2) kan de tracer in de praktijk worden toegepast en (3) is de beoogde tracer niet te duur qua aanschaf en analyse. Een nadere uitwerking van de beoordelingscriteria en onderzoeksvragen is opgenomen in Tabel 2-1. Per tracer is (kwalitatief) beoordeeld in welke mate wordt voldaan aan de eigenschappen van een ideale tracer voor drinkwatertoepassingen. Welke eigenschappen het ideaalbeeld vormen is weergegeven in Tabel 1-2. De resultaten van deze beoordeling zijn in de volgende paragrafen van dit hoofdstuk weergegeven en zijn tevens opgenomen als overzichtstabel in bijlage I.

Tabel 2-1 Overzicht beoordelingscriteria en onderzoeksvragen

Beoordelingscriteria	Onderzoeksvragen (voorbeelden)
Hydrochemische en fysische eigenschappen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- In hoeverre is de tracer oplosbaar, mobiel en persistent?</li> <li>- Zijn de achtergrondwaarden in Nederland laag genoeg?</li> </ul>
Analysetechnieken	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Welke detectie- en analysemethoden zijn beschikbaar voor het terug meten van tracers?</li> <li>- Hoe nauwkeurig zijn deze methoden?</li> <li>- Zijn metingen online te verrichten of is labanalyse noodzakelijk?</li> </ul>
Beschikbaarheid en kosten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zijn de stoffen vrij beschikbaar in Nederland?</li> <li>- Wat zijn (globaal) de kosten van de tracer?</li> <li>- Wat zijn (globaal) de analysekosten?</li> </ul>
Veiligheid & gezondheidkundige aspecten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zijn er risico's op negatieve effecten voor de drinkwaterkwaliteit en het milieu (toxicologische screening) ?</li> <li>- Zijn er neven-effecten te verwachten zoals kleur of smaak?</li> <li>- Kunnen reacties optreden in de zuivering - bijvoorbeeld omzetting van broom in bromaat door ozon)</li> </ul>
Wet- en regelgeving	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Is de stof van nature aanwezig in het milieu?</li> <li>- Is toepassing van de tracer mogelijk binnen de vigerende wet- en regelgeving? (zie hoofdstuk 3)</li> </ul>
Referenties	<ul style="list-style-type: none"> <li>- In hoeverre is de tracermethode eerder toegepast en gevalideerd in veldstudies?</li> </ul>
Toepassingsvelden	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Voor welke situaties is de tracer geschikt? En wanneer niet?</li> </ul>

## 2.3 Zouten

In deze paragraaf zijn de volgende ionen van zouten beschouwd:

- Lithium (Li<sup>+</sup>), toegepast als LiCl, LiOH zout
- Bromide (Br<sup>-</sup>), toegepast als NaBr zout
- Chloride (Cl<sup>-</sup>), toegepast als NaCl, KCl zout

De volgende in de literatuur toegepaste zouten zijn bij voorbaat ongeschikt bevonden en uitgesloten van nader onderzoek:

- Jodide (I<sup>-</sup>) is redoxafhankelijk, instabiel, kan reageren met andere stoffen
- Borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O or Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]-8H<sub>2</sub>O) kent een (te) beperkte nauwkeurigheid van laboratorium analyses bij lage concentraties, en is daarom alleen geschikt voor beperkte afstanden met hogere dosering.

Zouten zijn in het verleden veel gebruikt als hydrologische tracer omdat ze makkelijk te gebruiken zijn, niet-toxisch, goedkoop en ruim voorradig. Tegenwoordig wordt in veel gevallen de voorkeur gegeven aan fluorescerende tracers omdat deze volledig ongeladen zijn en zich dus beter als conservatieve stof gedragen in de bodem.

### 2.3.1 Hydrochemische eigenschappen

Zouten zijn opgebouwd uit positief geladen kationen en negatieve anionen. Deze ionen zijn door de elektrostatische aantrekkingskrachten met elkaar verbonden, maar kunnen ook verbindingen aangaan met de bodem (sorptie). Bodemmateriaal zoals klei, organische stof (humus, veen) en metaalhydroxiden hebben een sterk adsorberend vermogen. De geschiktheid van kationen als tracer wordt met name bepaald door hun sorptieaffiniteit. Hoe lager de potentiaal van een kation, hoe geringer de neiging tot sorptie. Na<sup>+</sup> en Li<sup>+</sup> zijn beiden enkelwaardige kationen met een relatief lage potentiaal en zijn daarom regelmatig toegepast als tracer (Appelo and Postma, 2005).



Anionen als Br<sup>-</sup> en Cl<sup>-</sup> adsorberen door hun negatieve lading nauwelijks in minerale bodems en kunnen onder dergelijke omstandigheden als conservatieve tracer worden beschouwd. Wel kan bij anionen uitsluiting optreden door negatief geladen bodemoppervlakken. Hierdoor hebben anionen de neiging om meer door het midden van de poriën te stromen. Hierdoor verplaatsen ze zich sneller door bodem dan de gemiddelde grondwater snelheid. De reistijden wijken daarom iets af van die van een nagenoeg ideale tracer zoals Uranine (Leibundgut et al., 2009) (zie paragraaf 2.5).

Chloride kent een relatief hoge natuurlijke achtergrondwaarde, veroorzaakt door indamping van regenwater. In bepaalde gevallen is de achtergrondwaarde extra verhoogd door verontreinigingen met wegeenzout, lekkende riolen of KCl bemesting. De mediane concentratie bedraagt 23 mg/l in ruw grondwater en 46 mg/l in innamepunten van oppervlaktewater (REWAB 2010-2011). Hierdoor zijn voor wat grootschaligere tracer toepassingen, grote hoeveelheden zout nodig. Dit is vooral nadelig bij toepassingen in grondwatersystemen waar de resulterende hoge zoutgehalten door dichtheidsveranderingen tot wijziging van het stromingspatroon kunnen leiden. De negatieve lading kan enige anionuitsluiting veroorzaken, wat kan resulteren in een kortere reistijd ten opzichte van de daadwerkelijke water stroming. Door gelijktijdig natrium te bepalen kan inzicht worden verkregen in kation uitwisselingsprocessen.

Bromide komt in de regel in zeer lage concentraties voor in het grondwater. Typische achtergrondwaarde in Nederland liggen rond de 0,1 mg/l, gemeten in zowel grond- als oppervlaktewaterwinningen. Daarnaast is het een goed oplosbare stof en dus eenvoudig toepasbaar in de praktijk. Bromide is chemisch, biologisch en fotolytisch stabiel (geen afbraak). Wel kan enige sorptie plaatsvinden aan humus. De negatieve lading kan door anion uitsluiting leiden tot een kortere reistijd ten opzichte van de daadwerkelijke water stroming.

Lithium komt nagenoeg niet van nature voor in de bodem. Door de positieve lading kan sorptie optreden, al is deze beperkt vanwege de relatief lage ionische potentiaal ( $\leq \text{Na}^+$ ). Lithium is hierdoor in ongeconsolideerde sedimenten alleen toepasbaar over beperkte afstanden (<200 m). Omdat de sorberende eigenschappen vergelijkbaar zijn met die van zware metalen, wordt Lithium vooral toegepast voor bij onderzoek naar transport van bodemverontreinigingen.

### 2.3.2 Analyse technieken

Er zijn diverse meetmethoden beschikbaar voor het meten van zouten, zowel voor in situ online metingen als voor in het laboratorium. Bij drinkwater gerelateerde toepassing is het belangrijk dat de concentratie in het ruwwater zich ruim onder de (indien aanwezige) drinkwaternorm bevindt, zodat er geen risico bestaat op overschrijdingen in het drinkwater als gevolg van de tracertest.

Het verloop van de zout concentratie kan zowel via monsternamen op gezette tijden en analyse in het laboratorium als continue (in situ) in het veld worden gevolgd.

- In het laboratorium is ionchromatografie (IC) de meest geëigende methode voor de analyse van Cl<sup>-</sup> en Br<sup>-</sup> en ICP-MS voor Li<sup>+</sup> (Lang, 2003). Voor Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> en Li<sup>+</sup> zijn bij toepassing van deze technieken detectielimieten van 0.1 µg/l haalbaar. Ionselectieve elektroden (ISE) kunnen continue in-situ metingen verrichten, maar hebben als nadeel dat metingen interfereren met andere ionen bijvoorbeeld CN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> bij meting van anionen (NB: vandaar de naam ionselectieve en niet ionspecifieke elektroden). Voor Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> en Li<sup>+</sup> zijn bij toepassing van ionselectieve elektroden detectielimieten van respectievelijk 1.8, 0.4 en 0.1 mg/l haalbaar. Dergelijke detectielimieten vragen echter wel regelmatig hercalibratie. Ook is het bij online

metingen aan te raden om, ter controle, op gezette tijden samples in het laboratorium te analyseren. Daarnaast vergen deze elektroden regelmatig onderhoud en vervanging. De receptoren zijn gevoelig voor neerslag van metalen door redoxovergangen nabij het meetpunt.

- Bij toepassing van zouten in (zeer) kleinschalige veldexperimenten (beperkte verdunning van de tracer) kan bovendien gebruik worden gemaakt van het elektrisch geleidingsvermogen (EGV) als proxy voor de zoutconcentratie.

### 2.3.3 Beschikbaarheid en kosten

Zouten zijn ruim voorradig en goedkoop. De kosten van het tracer materiaal zijn sterk afhankelijk van hoeveel er wordt besteld. Bij grote hoeveelheden zijn de kosten van bromide (€ 1.20/kg) ongeveer een factor 6 hoger dan chloride (€ 0,20/kg food grade NaCl). Hier staat tegenover dat chloride een veel hogere dosering vergt vanwege de hoge achtergrondconcentraties (in Nederland vaak meer dan een factor 300 hoger dan de benodigde bromide dosering). Aan het inbrengen van zeer grote hoeveelheden zout zijn ook extra kosten verbonden en kunnen zoals al aangegeven problemen met dichtheidsstroming ontstaan. Hierdoor is een tracerproef met bromide uiteindelijk goedkoper en betrouwbaarder, tenzij de chloride met een eenvoudige EGV meter kan worden bemeten.

Kosten voor laboratoriumbepalingen van Cl<sup>-</sup> en Br<sup>-</sup> bedragen enkele euro's tot ca. 10 euro per monster. De prijsrange voor ionselectieve elektroden voor Cl<sup>-</sup> en Br<sup>-</sup> varieert. Goedkope exemplaren zijn beschikbaar vanaf enkele honderden euro's tot 800 euro. Vaak moet apart een unit worden aangeschaft om de probes in te behuizen. De kosten bedragen dan enkele duizenden euro per meetpunt (cf website Hach, Vernier). Eventueel kunnen voor EGV-metingen ook doorstroomcellen worden gebruikt (Proef WML 2012). De kosten hiervoor bedragen ca. 200 Euro.

### 2.3.4 Veiligheid

Chloride is in lage concentraties niet toxisch. De drinkwaternorm van 150 mg/l is ingesteld vanuit smaakpunt en is relatief laag in relatie tot de natuurlijke achtergrond waarden en internationale normen (WHO norm: 250 mg/l). Voor oppervlaktewater (zoete watersystemen) geldt een MTR van 200 mg/l (VROM, 1999). Dit kan extra beperkingen aan de toelaatbare hoeveelheid chloride opleggen. Voor chloride wordt een KRW drempelwaarde (grondwaterlichaam Maas) gehanteerd van 160 mg/l.

Bromide heeft een lage toxiciteit. De WHO suggereert een Acceptabele Dagelijkse Inname (ADI) van 0.4 mg/kg gewicht per dag (WHO, 2009). Uitgaande van een inname van 50% via drinkwater mag de concentratie bromide in drinkwater (uitgaande van een volwassen persoon van 60 kg en inname van 2 liter water per dag) maximaal 6 mg/l bedragen. Bij kinderen mag de concentratie (uitgaande van een lichaamsgewicht van 10 kg en inname van 1 liter per dag) maximaal 2 mg/l bedragen. Bromide kan onder invloed van ozon (bij waterzuivering) reageren tot het carcinogene (kankerverwekkende) bromaat (drinkwaternorm 0.001 mg/l, bij desinfectie 0.005 mg/l). Toepassing van bromide als tracer is dan ook af te raden wanneer ozon wordt toegepast bij de zuivering.

Lithium heeft een farmaceutische werking, wordt toegepast in medicijnen voor behandelen van psychologische afwijkingen. Voor lithium wordt een maximale toelaatbare toevoeging (ad hoc MTT) van 1.2 µg/l gehanteerd.

### 2.3.5 Referenties

Zouten worden breed toegepast als tracer. Ze worden bijvoorbeeld veel gebruikt voor afvoermeting in kleinere waterlopen en riolering. Door Rieckermann and Gujer (2002) is chloride toegepast om lekkage van rioleringsbuizen aan te tonen door het opstellen van een massabalans. Deze toepassing kan voor de drinkwatervoorziening interessant zijn in gevallen waar de ruwwaterkwaliteit mogelijk door lekke riolering wordt beïnvloed.

Daarnaast zijn zouten ook toegepast bij studies naar (on)verzadigde zone stroming en wegzijging uit waterlopen. In het verleden, rond 1960, zijn zouten veel gebruikt in karst-hydrologie studies (Leibundgut et al., 2009). Ook kan een combinatie van bromide en fluorescerende stoffen toegepast worden om metingen te valideren (e.g. Einsiedl (2005)). Daarnaast worden ze vaak als referentietracer gebruikt in uitspoelingsproeven met afbreekbare of retarderende verontreinigingen (bijvoorbeeld (Beltman et al., 2001)). In BTO kader zijn zouttracers ingezet bij onderzoek naar de microbiologische veiligheid van winningen. Het ging hierbij om NaCl dosering en terugmeting met EGV meting bij onverzadigde zone onderzoek op Solleveld (Nobel and Cirkel, 2005) en suboxisch grondwater op Leiduin (Hornsta, 2013). Bromide is als tracer gebruikt bij onderzoek naar de verwijdering van microorganismen in anoxisch grondwater op het terrein van KWR in Nieuwegein (van der Wielen et al., 2008b). Bij toepassing van winputten is verdunning een groot probleem bij monitoring met EGV sensors. Uit de door WML in 2012 uitgevoerde proef bleek de verdunning dusdanig dat de EGV niet boven de achtergrondwaarde uitsteeg.

### 2.3.6 Toepassingsvelden

Chloride: De chemische eigenschappen zijn gunstig voor toepassing als tracer. Maar vanwege de hoge achtergrondwaarden zijn de benodigde injectievolumes circa 10.000 keer groter dan fluorescerende tracers. In poreuze media is het in de regel technisch niet haalbaar om dergelijke volumes te injecteren. Grondwatertoepassingen zijn daarom beperkt tot korte afstanden met grote doorlatendheid en beperkte verdunningen. De toepassingsmogelijkheden in karstgesteente zijn beperkt door de in de regel grote verdunning en variatie in achtergrondwaarden. Chloride is wel zeer geschikt voor afvoermetingen in open waterlopen (Lang, 2003) en buisleidingen.

Bromide: Bromide wordt regelmatig toegepast bij het bestuderen van stoftransport in grondwater. De achtergrondwaarden van bromide in grond- en oppervlaktewater zijn aanmerkelijk lager dan die van chloride (respectievelijk een factor 230 en 460). Hierdoor kan ten opzichte van chloride met een veel lagere injectiemassa worden volstaan. Toch zijn in verhouding met bijvoorbeeld Uranine (factor 3000 lager volgens Leibundgut et al. (2009)) nog steeds relatief grote hoeveelheden tracer materiaal nodig. De toepassingen in grondwater zijn dan ook beperkt tot kortere afstanden en karstgesteente. Aandachtspunt is de vorming van bromaat bij behandeling met ozon.

Lithium: Is technisch geschikt voor proeven op beperkte schaal en in karstsystemen, maar bij voorkeur niet in de buurt van actieve drinkwaterwinningen vanwege de mogelijke farmaceutische werking van de stof.

Concluderend kan gesteld worden dat zouten onder voorwaarden geschikt zijn voor toepassing als tracer bij drinkwatertoepassingen. Chloride is chemisch gezien zeer geschikt, maar vergt relatief grote injectievolumes. Bromide kan in veel lagere hoeveelheden worden gedoseerd, maar kan resulteren in vorming van bromaat bij behandeling van het ruwwater met ozon. Lithium is gezien de mogelijke farmaceutische werking, niet geschikt voor toepassing rond actieve drinkwaterwinningen. Bij toepassing van zouten moet rekening worden gehouden met het ontstaan van ongewenste dichtheidseffecten. De toe te passen concentratie is hierdoor begrensd. Voor bijvoorbeeld NaCl geldt 1 g/l als veilige bovengrens.

## 2.4 Isotopen

In deze paragraaf zijn de volgende isotopen beschouwd:

- Kalium ( $^{40}\text{K}$ )
- Radon ( $^{222}\text{Rn}$ )
- Tritium ( $^3\text{H}$ )
- Deuterium ( $^2\text{H}$ ) in combinatie met  $^{18}\text{O}$  als  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$  (zwaar water)

Radioactieve stoffen mogen niet worden gebruikt bij drinkwatertoepassingen. Voor de isotopen  $^{40}\text{K}$ , Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) en Tritium ( $^3\text{H}$ ) is echter een uitzondering gemaakt in het waterleidingbesluit gezien de mogelijke toepassing als tracer. Deze isotopen zijn om deze reden dan ook meegenomen in de analyse. Deuterium ( $^2\text{H}$ ) is een stabiel isotoop (niet radioactief) en gedraagt zich in de vorm van zwaar water  $^2\text{H}_2\text{O}$  qua fysische eigenschappen nagenoeg vergelijkbaar met gewoon water. Voor tracerstudies wordt deuterium vaak gecombineerd met  $^{18}\text{O}$  als  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

Een aantal (radioactieve) isotopen is op voorhand uitgesloten van de verkenning. Deze isotopen zijn in het verleden gebruikt als tracer in doseerproeven, maar zijn in de praktijk niet meer toepasbaar. Het is namelijk zeer onwaarschijnlijk dat toestemming wordt verleend voor toepassing vanwege de potentiële gezondheidsrisico's en bovendien zijn de tracerstoffen en meettechnieken voor deze isotopen erg kostbaar:

- Gamma radiatie:  $^{51}\text{Cr}$ ;  $^{58}\text{Co}$   $^{60}\text{Co}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,
- Beta radiatie:  $^{114}\text{In}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ;
- $^{198}\text{Au}$  → alleen te gebruiken als tracer om reactieve stof na te bootsen bij saneringstoepassingen

### 2.4.1 Hydrochemische eigenschappen

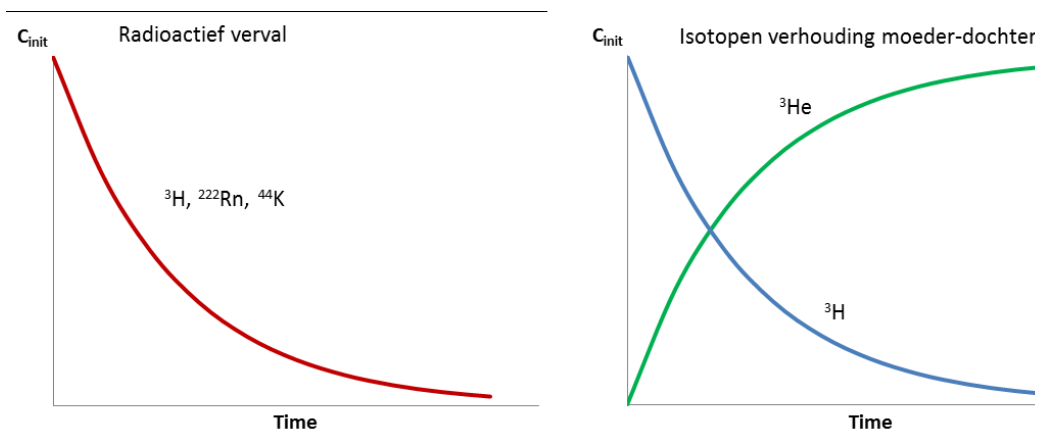
Activeerbare isotopen komen van nature voor in de bodem en water, maar in zeer lage concentraties; beneden de detectielimiet van conventionele meetmethoden. Ze worden in tracerexperimenten in de regel dan ook in zeer lage concentraties toegepast (Behrens et al., 2001). Deuterium komt bijvoorbeeld van nature voor in water, maar als zeer kleine fractie:  $^2\text{H} = 0,015\%$  van alle H. Dit geldt ook voor het vaak gecombineerde zuurstof 18 isotoop:  $^{18}\text{O} = 0,204\%$  van alle O. Tritium is extreem zeldzaam op aarde. Het moeder isotoop is  $^4\text{He}$ , wat al als zeer kleine fracties voor komt ( $^4\text{He} = 0,0001\%$  van He-totaal). In tracerproeven kan daarom vaak met een zeer beperkte dosering volstaan (Aeschbach-Hertig, 2006).

De vervalsnelheid van de genoemde (radioactieve) isotopen Kalium  $^{40}\text{K}$ , Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) en Tritium ( $^3\text{H}$ ) is zeer constant en niet gevoelig voor veranderingen van geochemische condities. Deuterium ( $^2\text{H}$ ) en zuurstof-18 zijn geheel stabiel. Deze isotopen en in het bijzonder Deuterium, zijn vanuit geochemische optiek dan ook zeer geschikt als hydrologische tracer. In diverse tracerproeven is aangetoond dat deuterium zich gedraagt als een ideale tracer, vaak nog beter dan Uranine en bromide die toch enige mate van sorptie of anionuitsluiting kennen. Bovendien vertoont Deuterium vaak iets minder diffusie. Mogelijke oorzaken zijn de lagere molmassa en diffusiecoëfficiënten van Deuterium (Koeniger et al., 2010) ten opzichte van Uranine en bromide.

## 2.4.2 Analyse

Er zijn twee meetprincipes voor activeerbare isotopen: het meten van (radioactieve) straling door verval van isotopen en het meten van de isotopenverhoudingen zelf. Beide worden hierna kort toegelicht.

**Radioactief verval:** Alle chemische elementen bestaan uit verschillende isotopen die afbreken. Radioactief verval kan op verschillende manieren plaatsvinden en omvat emissie van  $\alpha$ -deeltjes,  $\beta$ -deeltjes en  $\gamma$ -straling.  $\alpha$ -radiatie resulteert in een (te) hoge energiedichtheid, om deze reden worden  $\alpha$ -stralers niet toegepast als artificiële hydrologische tracer.  $\beta$  en  $\gamma$ -stralers hebben een lagere emissie en worden wel regelmatig toegepast. De vervalsnelheid verloopt middels een zeer goed voorspelbare eerste-orde verloop zoals geïllustreerd in Figuur 2-1.



Figuur 2-1 Illustratie van meetprincipes om grondwater te dateren door radioactief verval (links) en isotopenverhoudingen (rechts) (naar: Aeschbach-Hertig (2006)).

Bij isotopenverhoudingen wordt gebruik gemaakt van het gegeven dat een isotoop volgens een bekende snelheid vervalt in een ander isotoop (moeder-dochterpaar). Sommige isotopen zijn stabiel en vervallen helemaal niet. De verhouding is dan constant in de tijd. De gehalten aan isotopen worden vaak aangeduid met een  $\delta\%$  notatie waarbij de gehalten worden gerelateerd aan het natuurlijke voorkomen van het isotoop:

$$\delta = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standaard}}}{R_{\text{standaard}}}$$

waarbij R de ratio is tussen de tracer-isotoop en het meest voorkomende isotoop van een stof. De  $R_{\text{standaard}}$  is voor deuterium en andere stoffen bekend en vastgelegd door het Internationaal Atomic Energy Agency (IAEA).

Het principe van isotopen-tracers is er op gebaseerd dat de verval snelheid verloopt via een zeer goed voorspelbare eerste-orde functie. Het radioactief verval wordt gemeten met Geiger tellers, semiconductor-tellers en *scintillation* tellers. Bij de laatste twee apparaten wordt onderscheid gemaakt tussen verschillende type gamma-radiatie, i.e. verschillende stoffen. Het terug meten van radioactieve tracers is dan ook relatief nauwkeurig.

Voor de analyse van het stabiele Deuterium wordt een watermonster verdampt en gereduceerd naar waterstof (Gehre et al., 1996). Vervolgens wordt het monster door een speciale H0/H1 massaspectrometer geleid en de resultaten vergeleken met een standaard. De

precisie van de analyse bedraagt ca. 2%. De analyse methode vergt zeer kleine hoeveelheden water (0.5 ml), waardoor zelfs watermonsters uit plantmateriaal geanalyseerd kunnen worden (Koeniger et al., 2010).

In de praktijk resulteert de gangbare precisie van ca. 2 % in een minimaal detecteerbare concentratie van 0.1 mg/l boven natuurlijke achtergrondwaarden (Leibundgut et al., 2009). De achtergrondwaarde van Deuterium is met een concentratie van ca. 156 mg/l echter relatief hoog.

#### 2.4.3 Beschikbaarheid en kosten

Radioactieve isotopen worden in de regel in een onderzoeksreactor gemaakt. Ze zijn alleen op aanvraag leverbaar. De kosten voor zowel de radioactieve isotopen alsook de meetapparatuur zijn relatief hoog. Deuterium is commercieel verkrijgbaar voor circa 700 euro per liter ([www.fishersci.com](http://www.fishersci.com)). Ook dubbel gelabeld water ( $^2\text{H}$  en  $^{18}\text{O}$  verrijkt) is verkrijgbaar. Voor toepassing bij onttrekkingsputten zijn, afhankelijk van het putdebiet en de duur van het experiment, al snel enkele tientallen tot honderden liters deuterium nodig om de concentratie van deuterium in het bemonsterde water significant te verhogen ten opzichte van de achtergrondwaarde. Analyse vindt plaats aan diverse universiteiten en onderzoeksinstituten en kost 20 - 50 euro per monster (prijspeil mei 2013). Bij het Centrum voor Isotopen Onderzoek in Groningen bedragen de kosten 25€ per monster voor zowel  $^2\text{H}$  als  $^{18}\text{O}$ .

#### 2.4.4 Veiligheid

Toepassing van radioactieve tracers komt vrijwel niet meer voor en is vanwege gezondheidsrisico's in veel landen niet meer toegestaan voor hydrologische toepassingen. Hoge stralingsdoseringen kunnen in het bijzonder optreden tijdens het toedienen, wanneer de concentraties relatief hoog zijn. Door verdunning en afbraak zijn de concentraties in de regel ver beneden ecotoxicologische grenswaarden wanneer de elementen eenmaal weer aan het aardoppervlak uittreden of terecht komen in putten of innamepunten. Daarnaast wordt een deel van deze tracers (o.a.  $^{51}\text{Chroom}$ ,  $^{114}\text{Indium}$ ) toegediend in de vorm van een EDTA of DTPA complex. Deze stoffen zijn niet of nauwelijks toxisch, maar om hygiënische en ecologische redenen wordt een concentratie van maximaal 10  $\mu\text{g/l}$  veilig geacht voor deze complexvormers (Behrens et al., 2001). Voor drinkwater hanteert de WHO voor EDTA een richtwaarde van 600  $\mu\text{g/l}$  (WHO, 2003).

De gezondheidseffecten van consumptie van in water opgelost radon zijn niet goed bekend. Een onderzoek van de National Research Council (1999) heeft bij levenslange inname van drinkwater met lage concentraties radon ( $1 \text{ Bq m}^{-3}$ ) een risico van  $0.2 \times 10^{-8}$  op kanker geconstateerd. Indirecte risico's zijn groter; in epidemiologische studies is een duidelijke correlatie gevonden tussen het inademen van radon (en haar dochter isotopen/afbraakproducten) en longkanker. Radon kan gemakkelijk vervluchtigen wanneer de watertemperatuur stijgt of bij beluchting van water. Warm douchen vormt zo een optimale conditie voor menselijke blootstelling (US-EPA, 2012). Ook kunnen verhoogde radonwaarden voorkomen in bijvoorbeeld drinkwaterzuivingsinstallaties.

Deuterium en zuurstof-18 zijn stabiele isotopen (niet radioactief). Zwaar water is in lage doses ongevaarlijk en wordt regelmatig gedoseerd ingezet voor bijvoorbeeld onderzoek naar metabolisme bij mensen en dieren. Alleen bij een zeer hoge concentratie in het lichaam, orde grootte tientallen procenten, kunnen toxische of lethale effecten optreden bij planten en dieren. Bij volwassen mensen zijn effecten waarneembaar vanaf een inname van 70-140 g puur  $\text{D}_2\text{O}$  (Jones and Leatherdale, 1991). Bij een dosis van 0.5 g per kg lichaamsgewicht zijn geen negatieve effecten vastgesteld (Scrimgeour et al., 1999). Bij zuurstof-18 zijn gezondheidseffecten nog geringer. Bij vervanging van 60% van lichaamsszuurstof door  $^{18}\text{O}$  zijn bij muizen geen fysiologische of biochemische effecten geobserveerd (Wolf et al., 1978).

#### 2.4.5 Referenties

Isotopen, zijn in het verleden heel veel toegepast in zowel grond- als oppervlaktewaterstudies. Eén van de belangrijkste toepassingen in het verleden is de zogenaamde "single-well technique". Hierbij wordt de stroomsnelheid en stromingsrichting gemeten door het injecteren van een radioactieve isotoop (met name  $^{82}\text{Br}$  en  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ) en vervolgens terug te meten hoe sterk de straling toe- en afneemt in verschillende richtingen. (Moser and Rauert, 2005). Tritium wordt als artificiële tracer nog gebruikt in kolomproeven en lysimeters.

Door zorgen over de toxiciteit en relatief lange halfwaardetijd is de toepassing van radioactieve isotopen echter sterk afgenomen (Leibundgut et al., 2009).

Deuterium is veel minder vaak toegepast; volgens een literatuuroverzicht opgesteld door Koeniger et al. (2010) zijn enkele tientallen studies bekend. Uit dit overzicht blijkt dat deuterium wordt toegepast voor het onderzoeken van grondwaterstroming door poreuze media op schaal van enkele tientallen meters, onverzadigde zone stroming en het bestuderen van water en deuterium opname door planten.

#### 2.4.6 Toepassingsvelden

Radioactieve isotopen zijn door gezondheidsrisico's niet toepasbaar nabij drinkwatertoepassingen. Stabiele isotopen en in het bijzonder deuterium zijn echter kansrijk als kunstmatige tracer voor zowel oppervlaktewater als grondwater toepassing. Voordeel van deuterium is dat het zich nagenoeg als ideale tracer gedraagt. Belangrijkste nadelen van Deuterium zijn de aanschafkosten van het tracer materiaal, het ontbreken van technieken om de tracer hoog frequent in-situ te analyseren en de hiermee gepaard gaande analysekosten.

## 2.5 Fluorescerende stoffen

In deze paragraaf zijn de volgende fluorescerende stoffen beschouwd:

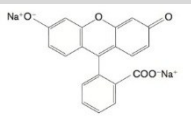
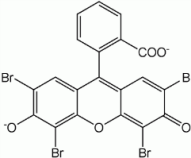
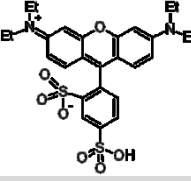
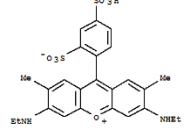
- Uranine
- Eosin
- Sulforhodamine B
- Amidorhodamine G
- Rhodamine (WT, B)
- Sodium naphthionate
- Pyranine
- Tinopal (CBS-X & ABP)

Fluorescerende kleurstoffen zijn op dit moment de meest toegepaste artificiële tracers. Ze zijn eenvoudig toe te passen in het veld, er zijn nauwkeurige analysemethoden beschikbaar en door de lage detectielimiet is er weinig tracer materiaal nodig (Leibundgut et al., 2009).

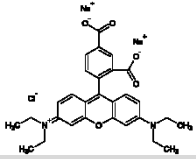
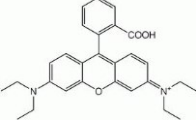
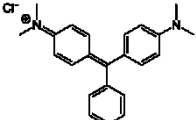
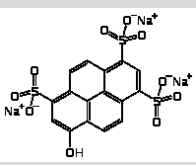
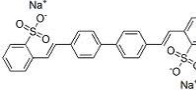
### 2.5.1 Hydrochemische eigenschappen

In deze paragraaf wordt een aantal hydrochemische aspecten van fluorescerende kleurstoffen besproken. Een overzicht is weergegeven in Tabel 2-2. De geselecteerde fluorescerende tracers hebben een hoge oplosbaarheid die varieert van 500 g/l (bij 20 °C) voor Uranine en Eosine tot 3 - 20 g/l voor Rhodamines. De oplosbaarheid neemt toe met hogere pH en temperatuur (Leibundgut et al., 2009).

Tabel 2-2 Enkele chemische eigenschappen van fluorescerende tracers

Stofnaam	CAS nr.	Structuur	Moleculair formule	Log K <sub>ow</sub>	pH invloed	Oplosbaarheid in water
Uranine	518-47-8		C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.39	<6	300 g/l (20°C)
Eosin	17372-87-1		C <sub>20</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1.33	<3.5	300 g/l (20°C)
Sulfo-rhodamine B	3520-42-1		C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	-2.02	-	10 g/l (10°C)
Amido Rhodamine G	5873-16-5		C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> · Na	-2.21	-	3 g/l (20°C)

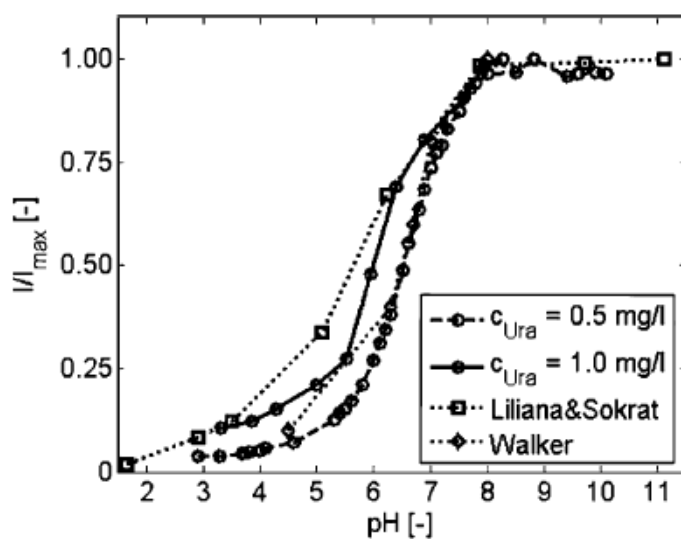


Stofnaam	CAS nr.	Structuur	Molecuul formule	Log $K_{ow}$	pH invloed	Oplosbaarheid in water
Rhodamine WT	37299-86-8		$C_{29}H_{29}ClN_2Na_2O_5$	-1.33	-	3-20 g/l (20°C)
Rhodamine B	81-88-9		$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	2.28	-	3-20 g/l (20°C)
Sodium naphthionate	130-13-2		$C_{20}H_{15}ClN_3O_3$	-2.69	<2.5	240 g/l (20°C)
Pyranine	6358-69-6		$C_{16}H_7Na_3O_{10}S_3$	-0.68	<7.5	350 g/l (20°C)
Tinopal (CBS-X & ABP)	38775-22-3		$C_{28}H_{20}Na_2O_6S_2$	4.90	?	100 g/l (20°C)

Log  $K_{ow}$  waarden gebaseerd op Field et al. (1995) en OECD SIDS (2003) voor Naphthionate, pH range aangegeven voor waar de intensiteit kleiner wordt dan 40%.

De molecuulstructuur en lading van fluorescerende tracers is pH afhankelijk. Bij hoge proton concentraties (lage pH) wordt een aantal dubbele bindingen in de molecuulstructuur verbroken en neemt de fluorescentie intensiteit van de tracers af. Bij stijgende pH (dalende protonconcentratie) worden deze dubbele bindingen hersteld en neemt de fluorescentie weer toe. Bij toepassing moet dus gecontroleerd worden of de betreffende tracer voldoende fluorescentie geeft bij de heersende pH. Omdat het pH effect omkeerbaar is, kan door aanpassing van de pH van het monster de fluorescentie weer in het optimale bereik worden gebracht. Dit is uiteraard niet mogelijk bij in-situ metingen in putten of oppervlaktewater. De invloed van pH op de fluorescentie verschilt sterk tussen de verschillende fluorescerende tracers (Tabel 2-3). De fluorescentie van Rhodamines worden slechts beperkt beïnvloed door pH, terwijl stoffen als Uranine en Pyranine alleen bij pH's hoger dan respectievelijk 6 en 7.5 goed detecteerbaar zijn.

Ook de sorptie affiniteit van fluorescerende tracers is pH afhankelijk. In het algemeen kan gesteld worden dat hoe lager de pH hoe hoger de sorptie affiniteit van de tracers. Sterke adsorptie en het hierdoor niet of nauwelijks terug meten van de tracer, kan leiden tot volledige misinterpretatie van een experiment. In (potentieel) zure milieus moet dus zorgvuldig worden omgegaan met de inzet van fluorescerende tracers (Leibundgut et al., 2009).



Figuur 2-2 pH-afhankelijkheid van het fluorescentie-sigitaal ( $I_{max}$ ) van Uranine bij 0.5 en 1 mg/l (Lehwald et al., 2010).

Blootstelling aan licht heeft, in tegenstelling tot pH, een irreversibel effect op de fluorescerende tracers doordat de stoffen in meer of mindere mate afbreken onder invloed van licht. Er is een groot aantal onderzoeken uitgevoerd naar de afbraaksnelheid van deze stoffen, met een grote spreiding van resultaten (Tabel 2-3). De meest toegepaste stoffen Uranine en Eosine breken zeer snel af met een indicatieve halfwaardetijd in daglicht van respectievelijk 11 en 6 uur. Rhodamines zijn veel minder gevoelig voor photolytische degradatie, met een indicatieve halfwaardetijd bij daglicht van 790 uur (Rhodamine B) tot 1300 uur (Rhodamine WT).

Fluorescerende tracers hebben in de regel een negatieve lading waardoor anion-exclusie optreedt vanuit de bodemmatrix en de tracers zich sneller kunnen verplaatsen dan het grondwater. Daarnaast spelen ook sorptie processen een rol, waardoor een tracerfront zich juist langzamer verplaatst dan het grondwater. Ook kan in geval van adsorptie mogelijk maar een gedeelte van de geïnjecteerde tracer worden terug gemeten. Uit Leibundgut et al. (2009) blijkt dat Uranine en Pyranine zeer lage retardatie coëfficiënten hebben (1 - 1.2) in zowel sedimentaire minerale afzettingen als in gesteenten. Eosine vertoont enige retardatie ( $R = 1.1 - 1.9$ ). Rhodamine B retardeert vele malen sterker ( $R = 5 - 40$ ). In zure milieu's verandert de lading van tracers zoals Uranine waardoor ze zich als kation gedragen en zal de retardatie sterk toenemen. Rhodamines zijn dan een mogelijk niet-pH afhankelijk alternatief. Bij vermoeden dat sorptie een rol kan spelen wordt geadviseerd om voor start van een veldproef met fluorescerende tracers eerst de mate van retardatie te onderzoeken met batch experimenten in het laboratorium.

Fluorescerende tracers zijn over het algemeen weinig gevoelig voor chemische en biologische afbraak (*quenching*). Chemische afbraak kan optreden door sterke oxidatoren. Om dit te voorkomen mag geen gebruik gemaakt van gechloteerd water. De Rhodamines zijn het minst gevoelig voor afbraak. Hoge zoutgehalten (zeewater) onderdrukken het fluorescerende signaal. Bij hoge concentraties neemt de signaalsterkte ook af doordat moleculen elkaar beschaduen (= meetprobleem). Biologische afbraak kan optreden in oppervlaktewater en bij onzorgvuldige conservering van monsters.

Tabel 2-3 Vergelijking van enkele (hydro)chemische eigenschappen van fluorescerende tracers (Schüdel et al., 2002).

Stofnaam	Invloed pH *	Fotolytische degradatie	Detectielimiet	Sorptie
Amidorhodamine G	+++	+++	+	+
Eosine	+	-	+	++
(Sodium) Naphtionate	++	++	+	++
Pyranine	+	?	+	-
Rhodamine B				
Rhodamine WT	+++	+++	++	+
Sulforhodamine B	+++	+++	++	+
Tinopal (CBS-X or -CL)	-	-	+++	-
Uranine (Na-fluoresceïn)	-	-	+++	+++

\* beoordeling heeft betrekking op terug meten van de tracer.

## 2.5.2 Analyse technieken

**Type meetinstrumenten:** Fluorescerende stoffen die gebruikt worden als tracer emitteren licht in het spectrum van zichtbaar licht (ca 350 – 750 nm). Dit heeft als belangrijk voordeel dat ze met het blote oog zijn waar te nemen in het veld en dat het verloop van de proef daarom relatief eenvoudig is te volgen. Daarnaast zijn diverse methoden beschikbaar om stofgehalten te meten. Fluorometrie is de best beschikbare methode voor het meten van fluorescerende tracers. Filter fluorometers zijn geschikt om één bepaalde tracer te meten en worden vooral nog in het veld gebruikt. In laboratoria wordt vaak gebruik gemaakt van multi-spectrale meters die meerdere golflengten kunnen bemeten. Deze apparaten zijn veel nauwkeuriger en zijn ook geschikt voor het meten van meerdere typen tracers. Fibre Optic Fluorometers (FOF) worden zowel in het lab als in het veld gebruikt. Ze zenden licht uit via kanalen (spectra) en kunnen, afhankelijk van het aantal kanalen, meerdere stoffen detecteren. De detectielimiet voor Uranine is hoger dan bij de multi-spectrale meters, qua orde grootte 0,02 µg/l, al is nauwkeuriger apparatuur voorhanden (Lang, 2003). Andere meettechnieken zoals laser, High Performance Liquid Chromatography (HPCL) zijn in ontwikkeling en kunnen mogelijk nog nauwkeuriger meten. Voor lange termijn metingen kan gebruik gemaakt worden van debiet proportionele sampling met actieve kool (active charcoal bags). De vloeistof wordt dan door een probe met actief kool geleid. De tracer wordt vervolgens in het lab ge-extraheert en gemeten met een fluorometer. Deze meting is semi-kwantitatief; er kan vooral worden afgeleid of er veel of weinig tracer door stroomde.

**Detectielimiet:** De detectielimiet van de verschillende fluorescerende tracers is afhankelijk van de fluorescerende intensiteit (Tabel 2-4). Het overzicht in Tabel 2-4 maakt direct duidelijk waarom Uranine veel gebruikt wordt: de fluorescerende intensiteit is veel hoger dan voor andere stoffen. Dit samen met andere positieve eigenschappen maakt Uranine de best toepasbare fluorescerende tracer voor (grondwater) toepassingen bij pH >6 (Leibundgut et al., 2009). De hier beschreven fluorescerende stoffen komen niet of nauwelijks in het milieu voor. Echter ook andere stoffen in het milieu hebben in meer of mindere mate fluorescerende eigenschappen. Het gaat hierbij om vormen van natuurlijk opgelost organisch materiaal, maar ook (afbraakproducten van) organische microverontreinigingen zoals pesticiden. Deze stoffen kunnen interfereren met de toegevoegde tracers bij de bestaande meettechnieken en kunnen een probleem vormen wanneer de achtergrondwaarden van deze stoffen over de loop van tijd varieert (Meus et al., 2006).

Gezien de genoemde verstoringen dient in de praktijk rekening te worden gehouden met een detectielimiet / LOQ die hoger ligt dan de LOQ van het meetinstrument. Door Meus et al. (2006) worden hiermee rekening houdend de volgende indicatieve detectiegrenzen genoemd:

- Uranine: 0.003 tot 0.054 µg/l
- Naphthionate: 0.11 tot 3.32 µg/l
- Sulforhodamine B: 0.016 tot 0.076 µg/l

Albillia Sarl geeft als detectielimiet voor 'flow through field fluorometers' een typische waarde van 0.02 µg/l voor Uranine en 0.2 µg/l voor andere fluorescerende tracers. De eenheden van spectrale analyse zijn arbitrair en kunnen verschillen afhankelijk van de samenstelling van het water. Daarom moeten bij een veldproef altijd kalibratie curves worden gemaakt, door de spectrale analyse uit te voeren bij bekende gehalten tracer in de locatie specifieke matrix. Bovendien is het cruciaal om voorafgaand aan de tracerproef, het locatie-specifieke grond- of oppervlaktewater op fluorescentie te onderzoeken. Als de fluorescentie van in het water aanwezige stoffen hoge pieken vertoont rond de golflengte van de beoogde tracer, kan dit betekenen dat de keuze voor de tracer moet worden aangepast.

*Tabel 2-4 Fluorescentie eigenschappen verschillende tracers en de detectielimiet in grondwater onder optimale technische meetcondities (Leibundgut et al., 2009; Schüdel et al., 2002)*

Stofnaam	Relatieve fluorescentie intensiteit (Uranine = 100%)	Spectra excitatie / emissie [nm]	Detection limit (µg/l)
Amidorhodamine G	32	530 / 555	0.005
Eosine	11.4	512 / 537	0.01
(Sodium) Naphthionate	18	323 / 418	0.2
Pyranine	18	460 / 512	0.06
Rhodamine B	9.5	551 / 576	0.02
Rhodamine WT	10	558 / 583	0.02
Sulforhodamine B	7	561 / 586	0.03
Tinopal (CBS-X or -CL)		346 / 435	-
Uranine (Na-fluoresceïn)	100	490 / 515	0.001

**pH-afhankelijkheid:** De lading en molecuulstructuur van fluorescerende tracers is pH afhankelijk. Hierdoor neemt de fluorescentie af bij lagere pH, wat problemen kan opleveren bij metingen. Uranine en vooral Pyranine zijn gevoelig binnen de pH-range van natuurlijk grondwater (i.e. pH 5 tot 9). Andere fluorescerende tracers (Eosine, Naphthionate) zijn pas gevoelig beneden pH 5. De pH afhankelijkheid van de vloeistoffen is omkeerbaar. Het probleem is dan ook op te lossen door de vloeistof alvorens analyse te bufferen op de gewenste pH. Een andere mogelijkheid is het opstellen van pH-afhankelijke ijkcurven. De mate van fluorescentie is verder proportioneel afhankelijk van de temperatuur. Net als met pH is dit eenvoudig te ondervangen door monsters op kamertemperatuur te brengen, of te corrigeren met een eenvoudige formule (Lehwald et al., 2010; Leibundgut et al., 2009).

### 2.5.3 Kosten

De kosten voor het aanschaffen van fluorescerend tracer materiaal zijn over het algemeen beperkt, maar kunnen sterk variëren tussen verschillende aanbieders. Een overzicht van indicatieve aanschafkosten voor tracer materiaal (poedervorm) is weergegeven in Tabel 2-5.

Tabel 2-5 Indicatie Kosten tracer materiaal (prijspeil mei 2013)

Stofnaam	Kosten indicatie € / kg	bron
Amidorhodamine G	355,-	fluotechnik.com
Eosin yellow	99,- 115,-	crawford hydrology fluotechnik.com
Sodium Naphthionate	145,-	fluotechnik.com
Pyranine	205,- 1018,-	crawford hydrology; Fisher Scientific
Rhodamine B	260,-	Fluotechnik.com
Rhodamine WT	570,-	crawford hydrology
Sulforhodamine B	99,- 240,-	crawford hydrology fluotechnik.com
Tinopal CBS-X	99,-	crawford hydrology
Uranine	68,- 160,-	crawford hydrology fluotechnik.com

Voor het terugmeten van de gedoseerde tracer bestaan verschillende mogelijkheden. Laboratorium analyse heeft als voordeel een hoge nauwkeurigheid, maar beperkt het aantal metingen en is relatief duur. De kosten voor laboratorium analyse bedragen circa €200,- per monster (KWR- prijspeil 2013). Als alternatief kan gebruik worden gemaakt van in-situ, flow through fluorometers. Kosten voor aanschaf van een dergelijke sensor inclusief datalogger, bekabeling en software bedragen circa €5000,- (Albillia Sarl, prijspeil 2013). Verschillende organisaties in Duitsland (o.a. Universiteit Aken) beschikken over voor pompputten geschikte fluorometers en kunnen ingezet worden bij tracerproeven.

### 2.5.4 Veiligheid

De ecotoxicologie en humane toxicologie van regelmatig gebruikte fluorescerende tracers is veelvuldig onderzocht. Hieruit komt naar voren dat toepassing van Uranine, Eosine, Pyranine en Naphthionate veilig is onder normale omstandigheden. De Rhodamines zijn genotoxisch, al lijken Amidorhodamine G en Sulforhodamine B minder problematisch (Behrens et al., 2001; Leibundgut et al., 2009). In Tabel 2-6 is een door Behrens et al. (2001) opgestelde beoordeling van fluorescerende tracers weergegeven. Field et al. (1995) geven op basis van een analyse van de in Tabel 2-6 genoemde stoffen (m.u.v. Sodium Naphthionate) aan, dat toepassing in het milieu veilig is zolang de tracerconcentratie lager is dan 1-2 mg/l over een periode van 24 uur, op het punt waar grondwater wordt opgepompt of uitstroomt. Deze waarden zijn vele malen hoger dan traditioneel aanbevolen concentraties voor tracertesten. Brüscheiler (2007) geeft echter aan dat voor onder meer Uranine, Eosin en Naphthionate nog onvoldoende eenduidige toxicologische gegevens beschikbaar zijn. Hierdoor kan geen Tolerable Daily Intake (TDI) worden vastgesteld maar is het Threshold of Toxicological Concern (TTC) concept van toepassing. In Tabel 2-8 zijn de door Brüscheiler (2007) afgeleide maximale concentraties in drinkwater weergegeven. De beoordeling van Uranine (effect onduidelijk) wijkt hierbij af van eerdere onderzoeken waarin wordt geconcludeerd dat Uranine niet schadelijk is. Door het RIVM is in 2011 een beoordeling uitgevoerd voor Naphthionate. Op basis van de beschikbare ADI voor de stof Amaranth die in het

maagdarmkanaal wordt gesplitst in Naphthionate en een andere metabooliet, is een veilige dosis van 1.8 mg/l afgeleid voor volwassen personen. Naast veilige grenzen vanuit humaan en ecotoxicologisch is vanuit drinkwater oogpunt ook de zichtbaarheid van belang. Overschrijding van de zichtbaarheidsgrens in drinkwater moet dan ook worden vermeden. Hiervoor wordt een maximale concentratie van 10 ppb aanbevolen voor fluorescerende tracers (Schüdel et al. 2002). Door toepassing van UV in de zuivering worden de fluorescerende stoffen afgebroken.

*Tabel 2-6 Geno- en ecotoxicologische eigenschappen van fluorescerende tracers (Behrens et al., 2001). Min tekens onder genotoxicologie duiden op een negatief test resultaat en onder ecotoxicologie op een lethale concentratie ( $LC_0$ ) > 10 mg/l bij vissen en  $EC_0$  > 10 mg/l bij Daphnia. Plus tekens duiden bij genotoxicologie op een positief test resultaat en onder ecotoxicologie op respectievelijk een  $LC_0$  (vissen) en  $EC_0$  (Daphnia) < 10 mg/l. n.t. = niet getest want op voorhand niet gevaarlijk geacht door Behrens et al. (2001)*

Stofnaam	Genotoxicologie		Ecotoxicologie			Eindoordeel
	Salmonella / microsome test	Cytogenetische analyse	Vis ( $LC_0$ )	Daphnia ( $EC_0$ )	Algen DIN 38412)	
Amidorhodamine G	–		–	-	-	veilig
Eosin yellow	n.t.	-	n.t.	n.t.	n.t.	veilig
Sodium Naphthionate	–	-	–	-	n.t.	veilig
Pyranine	–	-	–	-	n.t.	veilig
Rhodamine B	-	+	–	-	n.t.	onveilig
Rhodamine WT	+	+	–	-	n.t.	onveilig
Sulforhodamine B	–	-	-	+	n.t.	onveilig
Tinopal CBS-X	–	-	–	-	n.t.	veilig
Uranine	–	-	–	n.t.	n.t.	veilig

*Tabel 2-7 Ecotoxicologische eigenschappen ( $LC_{50}$  en  $EC_{50}$  waardes (mg/l) van fluorescerende tracers conform Field et al. (1995).*

Stofnaam	Ecotoxicologie		
	Vis $LC_{50}$ (96 h)	Cladocera $LC_{50}$ (48 h)	Algen
Amidorhodamine G	1200	139	20
Eosin yellow	>1000	>100	>10
Sodium Naphthionate			
Pyranine	>500	>100	20
Rhodamine B	314	>29	<10
Rhodamine WT	>320	170	20
Sulforhodamine B	1200	139	20
Tinopal CBS-X	158	>100	20
Uranine	2200	165	<10

Tabel 2-8 TDI, TTC en te verwachten concentratie in drinkwater bij tracerproeven (Brüschweiler, 2007)

Stofnaam	TDI	TTC	Acceptabele concentratie in drinkwater bij chronische belasting	Acceptabele concentratie in drinkwater bij kortdurende belasting <sup>1</sup>	Te verwachten maximale concentratie bij een typische tracerproef
	mg/pers./d	µg/pers./d.	µg/l	µg/l	µg/l
Eosin yellow	-	90	45	-	5
Sodium Naphthionate	-	1800	900	-	50
Sulforhodamine B	600	-	300000	-	5
Uranine	-	0.15	0.075	19	5

Omdat fluorescerende tracers kunnen afbreken onder invloed van daglicht, UV of sterke oxidatoren (chloor behandeling), moeten ook de afbraakproducten worden beschouwd. Door Gombert et al. (2010) is het effect van de afbraakproducten op ratten, Daphnia en algen onderzocht. De afbraakproducten in het met chloor behandelde water bleken geen toxische effecten te hebben op ratten. De afbraakproducten van onder invloed van (wit)licht en UV licht afgebroken Uranine en Tinopal tracers bleken niet of nauwelijks toxisch voor Daphnia en microalgen. De afbraakproducten van Sodium Naphthionate hebben meer effect (Daphnia: EC<sub>50</sub> 48h = 56.4%, Algea: EC<sub>50</sub> 72h = 4%). Hierbij moet echter worden opgemerkt dat de gebruikte concentraties (1g/l) 125 keer hoger zijn dan de maximale concentraties aangetroffen in 1893 Franse veldstudies. Geconcludeerd wordt dat ook de afbraakproducten van veel toegepaste Uranine, Tinopal en Naphthionate tracers geen humaan of ecotoxicologisch risico vormen bij de in de praktijk toegepaste concentraties.

### 2.5.5 Referenties

Fluorescerende kleurstoffen zijn momenteel de meest toegepaste artificiële tracers voor zowel grond- als oppervlaktewater toepassingen. Fluorescerende tracers worden veel toegepast in karstgesteentes om reistijden en intrekgebieden te bepalen rond drinkwaterputten. Oppervlaktewatertoepassing vindt veel plaats in bergbeken om debieten te bepalen. Uitgebreide literatuur over toepassing (ook rond drinkwaterwinningen) is beschikbaar uit Duitsland en Zwitserland. Zie hiervoor bijvoorbeeld Leibundgut et al. (2009)

### 2.5.6 Toepasbaarheid

In oppervlaktewater zijn Uranine, Eosine, Tinopal en mogelijk Pyranine bij lange reistijden beperkt toepasbaar vanwege fotolytische degradatie. Fluorescerende tracers met een lage fotolytische afbraak (Rhodamines en Sulforhodamide) zijn hydrochemisch beter geschikt voor toepassing in het oppervlaktewater, maar zijn zowel humaan- als ecotoxicologisch onvoldoende veilig. Als alternatief kan Amidorhodamine G of Naphthionate worden gebruikt, welke bij gangbare concentraties zowel toxicologisch veilig zijn en relatief langzaam afbreken onder invloed van licht. Voor toepassing in grondwatersystemen is Uranine geschikt door de geringe sorptie van deze stof en zeer lage detectielimiet. Nadeel van Uranine is de pH afhankelijkheid van de fluorescentie waarbij met analyse rekening mee moet worden gehouden. Net als bij oppervlaktewater toepassingen zijn Naphthionate en Amidorhodamine G bij grondwatertoepassingen een goed alternatief. Nadeel van Naphthionate is de relatief hoge detectielimiet, nadeel van Amidorhodamine G is het optreden van sorptie. Vóór dat er een keuze gemaakt wordt met welke fluorescerende tracerstof de markeringsproef wordt uitgevoerd, dient ten allen tijde een nulmonster van het grond- of oppervlaktewater te worden onderzocht op fluorescentie.

<sup>1</sup> Tijdsduur belasting 50-100 uur

## 2.6 Kunstmatige zoetstoffen

In deze paragraaf zijn de volgende kunstmatige zoetstoffen beschouwd:

- Acesulfaam
- Cyclamaat
- Saccharin
- Sucralose

Kunstmatige zoetstoffen worden op grote schaal toegepast in de voedingsmiddelenindustrie voor de bereiding van calorie-arme drank en spijzen. Daarnaast worden de zoetstoffen toegepast in cosmetische producten als tandpasta en mondwater. Kunstmatige zoetstoffen zijn 100 tot 1000 keer zoeter dan suiker, maar leveren weinig tot geen energie. De geringe energie leverantie wordt veroorzaakt door de zeer geringe benodigde hoeveelheden en de in een aantal gevallen beperkte afbreekbaarheid van de stoffen.

Een aantal zoetstoffen, de zogenaamde “zero-calorie sweeteners” wordt niet of nauwelijks afgebroken door het lichaam en komen via riolering en RWZI in het milieu terecht. Deze kunstmatige zoetstoffen worden inmiddels al regelmatig aangetroffen in oppervlaktewater, grondwater en zelfs tapwater in onder andere Canada, USA, Zwitserland en Duitsland (Buerge et al., 2009; Mawhinney et al., 2011; Robertson et al., 2013; Van Stempvoort et al., 2011). Het gaat hierbij vooral om de stoffen Acesulfaam, Cyclamaat, Saccharin en Sucralose. Ook in Nederland zijn deze zoetstoffen inmiddels wijdverbreid in het oppervlaktewatersysteem aanwezig. Als voorbeeld: het gehalte Acesulfaam in de Rijn bij Lobith varieerde in de periode 2010-2012 tussen 0.5 en 3 µg/l. Genoemde kunstmatige zoetstoffen, in het bijzonder Acesulfaam, zijn door de hoge wateroplosbaarheid, persistentie en duidelijke bron, goede indicatoren (semi-natuurlijke tracer) voor de aanwezigheid van communaal afvalwater in het watersysteem (lekkage riolering in grondwater of lozingen van RWZI in (infiltrerend) oppervlaktewater) (Buerge et al., 2009; Engelhardt et al., 2011). In deze studie beperken we ons tot deze vier persistente en mobiele zoetstoffen, omdat de eigenschappen van deze stoffen dicht bij die van een ideale tracer komen. Andere, goed afbreekbare zoetstoffen zoals aspartaam zijn vooralsnog buiten beschouwing gelaten.

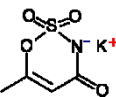
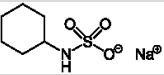

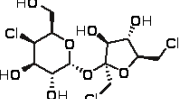
### 2.6.1 Chemische eigenschappen en gedrag

In deze paragraaf wordt een aantal hydrochemische aspecten van de geselecteerde zoetstoffen besproken. De molecuulstructuur en een aantal stoffeigenschappen is weergegeven in Tabel 2-9. De geselecteerde kunstmatige zoetstoffen kenmerken zich door een hoge tot zeer hoge wateroplosbaarheid zoals Cyclamaat. In Tabel 2-10 A t/m D is een literatuuroverzicht weergegeven van afbraak/omzetting en sorptie van de vier geselecteerde kunstmatige zoetstoffen in respectievelijk het menselijk lichaam, de rioolwaterzuivering, het grondwater en de drinkwaterzuivering. Uit de tabel blijkt dat de zoetstoffen Acesulfaam en Saccharin onveranderd het menselijk lichaam verlaten, bij Sucralose vindt een beperkte omzetting plaats en bij Cyclamaat verschilt de mate van afbraak/omzetting sterk tussen personen, maar kan oplopen tot 85%. Bio-accumulatie is gezien de  $\log K_{ow}$  (Tabel 2-9) niet waarschijnlijk. In de rioolwaterzuivering worden Cyclamaat en Saccharin nagenoeg volledig afgebroken/omgezet. Sucralose en Acesulfaam worden in de afvalwaterzuivering echter nagenoeg niet afgebroken. Alle vier de zoetstoffen gedragen zich als anion onder in het veld voorkomende pH waarden. Tezamen met de hydrofiele eigenschappen maakt dit de zoetstoffen zeer mobiel in het grondwater. In het grondwater wordt Acesulfaam niet of nauwelijks afgebroken. Sucralose wordt beperkt afgebroken. Microbiële afbraak van Sucralose is waarschijnlijk het grootst onder aerobe relatief zure condities en een verhoogde temperatuur. Onder anaerobe conditie lijkt afbraak zeer langzaam te verlopen (Soh et al., 2011). Cyclamaat en Saccharin blijken in de bodem wel sterk te worden afgebroken. Uit



proeven van Soh et al. (2011) en Scheurer et al. (2012) blijkt dat de zoetstoffen en dan vooral Acesulfaam kunnen worden afgebroken door ozon dosering. Andere voor de bereiding van drinkwater toegepaste zuiveringstechnieken zijn beduidend minder effectief. Van de vier onderzochte zoetstoffen stoffen benaderd Acesulfaam qua eigenschappen het dichtst een ideale tracer. Bijkomend voordeel is de in verhouding met de andere zoetstoffen redelijk goede verwijdering bij dosering met ozon en in mindere mate UV.

Tabel 2-9 Chemische eigenschappen en gedrag van "zero-calorie sweeteners" (voor literatuuronderbouwing wordt verwezen naar Lange et al. (2012))

Stofnaam	CAS nr.	Structuur	Molecuul formule	pK <sub>a</sub>	Log K <sub>ow</sub>	Oplosbaarheid in water
(Kalium) Acesulfaam	55589-62-3		C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> KNO <sub>4</sub> S	2.0	-1.49 -1.33	270 g/l
(Natrium) Cyclamaat	139-05-9		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NNaO <sub>3</sub> S	1.9	-1.6	1000 g/l 133 g/l
Saccharin	81-07-2		C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S	2.2	0.91	4
Sucralose	56038-13-2		C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	11.8	-1 -0.51 ± 0.05	283

Tabel 2-10 Literatuur overzicht over afbraak/omzetting en sorptie van zoetstoffen Acesulfaam, Cyclamaat, Saccharin en Sucralose in A) het menselijk lichaam, B) de rioolwaterzuivering, C) het grondwater en D) de drinkwaterzuivering

#### A) Menselijk lichaam

Locatie	Acesulfaam	Cyclamaat	Saccharin	Sucralose	Conditie	Bron:
Epidemiologisch onderzoek	Grotendeels onveranderd	Grotendeels onveranderd	Grotendeels onveranderd		Human digestion system	Renwick (1986)
Epidemiologisch onderzoek	0% omzetting				Human digestion system	Haber et al. (2006)
Epidemiologisch onderzoek		Grote variatie tussen individuen betreffende omzetting naar Cyclohexylamine (<0.3% - 85%)			Human digestion system	EC-SCF (2000)
Epidemiologisch onderzoek				<8 % omzetting	Human digestion system	Roberts et al. (2000)
Epidemiologisch onderzoek				10% omzetting	Human digestion system	Soh et al. (2011)

## B) Rioolwaterzuivering (RWZI)

Locatie	Acesulfaam	Cyclamaat	Saccharin	Sucralose	Conditie	Bron:
RWZI Zwitserland	Geen afbraak	99% afbraak	90% afbraak	Geen afbraak	Influent concentratie: Acesulfaam: 10 µg/l; Cyclamaat: 11 µg/l; Saccharin: 3,4 µg/l; Sucralose: 1,5 µg/l	Buerge et al. (2009)
Labproef RWZI condities	Geen afbraak	t <sub>1/2</sub> =20 min.; 99% afbraak	t <sub>1/2</sub> =90 min.; 78% afbraak	Geen afbraak	Incubatie experiment proefduur 3 uur bij 15 °C.	Buerge et al. (2009)
RWZI Duitsland	34%	99%	94%	21%	Conventionele RWZI	Scheurer (2012)
RWZI Duitsland	Geen afbraak			Geen afbraak	Conventionele RWZI	Scheurer (2012)
Labproef RWZI condities	Geen afbraak	Volledige afbraak	Volledige afbraak	Geen afbraak	Aerobe bioreactor, 92 dagen	Scheurer (2012)

## C) Grondwater

Locatie	Acesulfaam	Cyclamaat	Saccharin	Sucralose	Conditie	Bron:
Ontario, pluim septic tank	Mobiel, Geen afbraak	Mobiel, >90% afbraak	Mobiel, >90% afbraak	Vermoedelijk mobiel * Geen afbraak,	Kalkrijk zand, onverzadigde zone, enkele weken reistijd	Robertson et al. (2013) Van Stempvoort et al. (2011)
Labproef	Mogelijk trage afbraak (t <sub>1/2</sub> >15 jaar) **	Afbreekbaar	afbreekbaar	Mog. beperkte afbraak in sub- en anoxische condities **  45% afbraak  Geen afbraak	Verzadigde zone, oxisch tot anoxisch  Microbiële afbraak in onverzadigde bodem, 4 weken verblijftijd  Microbiële afbraak in verzadigde bodem, 4 weken verblijftijd	Robertson et al. (2013) Van Stempvoort et al. (2011)  Soh et al. (2011)  Soh et al. (2011)
Kolomproef	Mobiel (K'd = 0,02 % / 0,3 %)			Mobiel, (K'd = 0,02 % / 0,3 %)	Leemgrond / Veengrond	Soh et al. (2011)
Israel, Soil Aquifer Transfer	Weinig -geen afbraak ^	80% afbraak	96% afbraak	47% afbraak ^	40 m bodempassage; 1,5 maand onverzadigde zone	Scheurer (2012)
	25% afbraak ^	35% afbraak	25% afbraak	37% afbraak ^	250 m; 1 tot 1,5 jaar verblijftijd in verzadigde zone	Scheurer (2012)
Oeverinfiltraat Rijn	Weinig of geen afbraak				Aeroob grondwater	Scheurer (2012)
Batchproef	Geen sorptie			Geen sorptie	Organisch koolstof 0,74% - 2.99%	Scheurer (2012)
Canada, stedelijk gebied	Afbraak of sorptie van Saccharin en cyclamaat is groter dan voor acesulfaam en sucralose. Uit gegevens is niet op te maken of acesulfaam volledig conservatief door de bodem stroomt.				Zand (zonder deklaag) of siltige keileem	Van Stempvoort et al. (2011)

\* Sucralose bereikte de onverzadigde zone later dan andere zoetstoffen.

\*\* Sorptie ligt niet voor de hand gezien anionische hydrofiele eigenschappen.

^ Mate van afbraak is niet alleen direct gemeten in gehalten aangezien ook menging optreedt met water uit andere bronnen. Maar ook indirect afgeleid op basis van constante verhouding tussen acesulfaam, sucralose en carbamazepine (= slecht afbreekbare, mobiele referentiestof) in meetpunten nabij en grote afstand van infiltratielocatie.

## D) Drinkwaterzuivering

Locatie	Acesulfaam	Cyclamaat	Saccharin	Sucralose	Conditie	Bron:
Labproef waterzuiveringscondities	Volledig afgebroken na 5 min.			94% afbraak na 1 uur	Zuivering met Ozon 100µM, 1 uur	Soh et al. (2011)
	35% afbraak			Geen afbraak	Zuivering met UV 9,2*10 <sup>16</sup> photons/s; 263 lx, 5 uur	Soh et al. (2011)
Labproef waterzuiveringscondities				Geen afbraak	Hypochloriet 25µM, 5 uur	Soh et al. (2011)
Labproef waterzuiveringscondities	80% / 100% afbraak	80% / 55% afbraak	5% / 20% afbraak	20% / 30% afbraak	Ozon in waterzuivering 0,5 mg/l / 5 mg/l	Scheurer (2012)
Drinkwaterzuivering USA				12% verwijdering	Vergelijking van samenstelling ruwwater en gezuiverd water van 15 zuiveringsstations	Mawhinney et al. (2011)

## 2.6.2 Veiligheid

Zoals al aangegeven zijn de vier “zero-calorie sweeteners” zeer persistent in het (aquatische) milieu. Het is daarom van belang om het gedrag van deze stoffen in conventionele drinkwaterzuivering te kennen. Door TZW is een studie uitgevoerd naar de verwijdering van deze stoffen tijdens verschillende stappen van conventionele drinkwaterzuivering. De in Tabel 2-10 weergegeven resultaten zijn gebaseerd op zowel laboratorium experimenten als proefnemingen bij een zestal waterbedrijven (Scheurer et al., 2010). Uit de tabel blijkt dat bodemtransport een effectieve barrière is voor de stoffen Cyclamaat en Saccharin maar niet voor Acesulfaam en Sucralose. De overige zuiveringsstappen zijn niet of beperkt geschikt voor het verwijderen van de zoetstoffen. Acesulfaam reageert relatief snel met ozon onder normale bedrijfcondities. De omzetting is echter niet altijd volledig en er ontstaan tot dusver onbekende omzettingsproducten. Deze omzettingsproducten (bijvoorbeeld ACE OP170 bij Acesulfaam) bleken goed te verwijderen met actief kool (Scheurer et al., 2012).

*Tabel 2-11 Verwijderings efficiëntie voor kunstmatige zoetstoffen bij verschillende zuiveringsstappen. + = goed, 0 = gemiddeld (o.a. afhankelijk van randvoorwaarden als ozon concentratie etc.), - =matig (Lange et al., 2012; Scheurer et al., 2012).*

Locatie	Acesulfaam	Cyclamaat	Saccharin	Sucralose
Oever filtratie	-	+	+	-
Flocculatie	-	-	-	-
Ozonering	0+	-	0	-
Actief kool	-0	+	-	0+
Chloreren	-	-	-	-

Zoals uit Tabel 2-10 blijkt is er een reële kans dat de onderzochte zoetstoffen (gedeeltelijk) de zuivering passeren en in het drinkwater terecht komen. Kunstmatige zoetstoffen worden in het kader van de toelating als hulpstof in voedingsmiddelen voornamelijk op voor mensen toxische eigenschappen getoetst. In Tabel 2-12 is een overzicht gegeven van de Acceptabele Dagelijkse Inname (ADI) voor de vier onderzochte stoffen. Uit de tabel blijkt dat een persoon van 60 kg afhankelijk van de stof 228 tot 900 mg per dag kan innemen gedurende zijn of haar leven, zonder negatieve effecten. Een kind van 10 kg mag afhankelijk van de zoetstof 38 tot 150 mg per dag innemen. Bij (grote) overschrijding van de ADI is op basis van dierproeven een aantal negatieve effecten beschreven zoals testiculaire atrofie en ongewenst gewichtsverlies. Conform de WHO criteria is de mate van bewijs voor deze effecten echter vooralsnog onvoldoende (Tijhuis et al., 2009). Ter vergelijking, de maximaal toegestane concentratie Sacharine, Acesulfaam en Cyclamaat in frisdrank en limonadesiroop bedraagt respectievelijk 80, 350 en 250 mg/kg (van Rooij-van den Bos et al., 2004), waarbij bij limonadesiroop wel wordt uitgegaan van verdunning met schoon drinkwater.

Tabel 2-12 Acceptabele dagelijkse inname

Locatie	ADI (mg/kg d)
Acesulfaam	9
Cyclamaat	7
Saccharin	5 (Natrium zout) 3.8 (vrij zuur)
Sucralose	15

Over ecotoxicologische effecten van zoetstoffen is vooralsnog weinig bekend. Dit heeft mede te maken met het feit dat fabrikanten volgens de European Parliament and Council Directive on sweeteners for use in foodstuffs (EU, 1994) niet verplicht zijn om een assesment uit te voeren naar mogelijke milieu effecten. Voor sucralose zijn er aanwijzingen dat het de opname en transport van het qua molecuul structuur vergelijkbare sucrose beïnvloed bij planten als suikerbiet, mais en soja (Reinders et al., 2006; Soh et al., 2011). Bio-accumulatie lijkt niet op te treden (Lange et al., 2012). Ook wordt gespeculeerd over mogelijke effecten van sucralose op fotosynthese (Lubick, 2008) en afname van het vermogen voor oriëntatie en lokalisatie van partners en voedsel bij dierlijke organismen. Negatieve milieueffecten lijken vooralsnog echter zeer beperkt of afwezig. Voor de eveneens persistente zoetstof Acesulfaam zijn vergelijkbare studies nog niet uitgevoerd. De invloed van eventuele afbraak producten van zoetstoffen is vooralsnog echter nog onvoldoende onderzocht

### 2.6.3 Meetmethoden

Laboratorium: Voor het meten van zoetstoffen wordt gewerkt met een (online) Ion chromatografie gekoppeld met massa spectrometrie (Buerge et al., 2009; Engelhardt et al., 2011; Ordóñez et al., 2012; Scheurer, 2012). Zoetstoffen kunnen bij zeer lage concentraties worden bepaald. In de beschouwde literatuur worden verschillende limits of quantification LOQ gehanteerd. Sucralose heeft een wat hogere detectielimiet en nauwkeurigheid ( $>0,02 \mu\text{g/l} \pm 5,5 \%$ ). Voor de overige zoetstoffen zijn lagere detectielimieten haalbaar. TZW in Duitsland hanteert voor Acesulfaam, Cyclamaat en Saccharin een LOQ van  $0.01 \mu\text{g/l}$  en voor Sucralose een LOQ van  $0.05 \mu\text{g/l}$ . Hier staat tegenover dat de eerste drie stoffen en met name Acesulfaam al vaker wordt aangetroffen in grond- en oppervlaktewater, waardoor bij tracerproeven rekening moet worden gehouden met hogere achtergrondconcentraties. In situ (online) meten is vooralsnog niet mogelijk.

#### 2.6.4 Kosten

Zoetstoffen worden op grote schaal toegepast in voedingsmiddelenindustrie en zijn hierdoor goedkoop in aanschaf. Op basis van prijsopgave van Sigma Aldrich worden de volgende prijzen per 100 g gehanteerd:

- Sucralose: € 91.70
- Acesulfaam: € 89.20
- Saccharin € 197.00
- Cyclamaat € 14.20

De analysekosten voor het detecteren van zoetstoffen in water zijn relatief hoog. In Nederland worden analyses op kunstmatige zoetstoffen (o.a. bij inname punten Andijk en Nieuwegein) uitbesteed naar het laboratorium van TZW in Duitsland. TZW hanteert een prijs van €250,- per monster bij gelijktijdige analyse van de vier kunstmatige zoetstoffen.

#### 2.6.5 Referenties

Er is echter geen literatuur bekend over toepassing waarbij zoetstoffen als artificiële hydrologische tracer (doseerproef) zijn gebruikt. Wel is uitgebreide literatuur over zoetstoffen als semi-natuurlijke tracers voor contaminatie met huishoudelijk afvalwater.

#### 2.6.6 Toepasbaarheid

Uit de analyse komt Acesulfaam naar voren als kansrijke kunstmatige tracer in zowel oppervlaktewater als grondwater. In grondwater breken de overige drie onderzochte stoffen te snel af, waarbij de afbraakcondities / snelheden nog onvoldoende zijn onderzocht. Toepassing van acesulfaam in een tracerproef is bij lage concentraties veilig en uitvoerbaar gezien de lage LOQ. Daarnaast zijn bij lage concentraties ecotoxicologische risico's beperkt of afwezig. De aanschafkosten van Acesulfaam zijn gering, maar de analyse van de stof in watermonsters is vooralsnog met ca. 250€ per monster duur. Intrinsiek nadeel van toepassing van deze stof is de introductie van een persistente organische microverontreiniging in het milieu, terwijl het beleid zich richt op het terugdringen van deze stoffen.

### 2.7 Overige tracers

In de voorafgaande paragrafen zijn de voor toepassing als kunstmatige tracer meest gangbare stofgroepen besproken. In deze paragraaf wordt kort ingegaan op een aantal (nieuwe) tracertechnieken die buiten deze stofgroepen vallen. Het gaat hierbij om de volgende tracers:

- Gesuspendeerde deeltjes
- Edelgassen
- Radiosignaal uitzendende microchips

De in deze paragraaf beschreven tracers zijn of zeer specifiek in toepassing, of sterk in ontwikkeling en mogelijk in de nabije toekomst bruikbaar als hydrologische tracer.

#### 2.7.1 Gesuspendeerde deeltjes

Gesuspendeerde deeltjes vormen een aparte groep tracers. Karakteristiek aan deze groep tracers is dat het niet gaat om oplossingen maar om door het water meegevoerde deeltjes. Een van de eerste succesvolle toepassingen van deeltjes als tracer, was het verifiëren van stroombanen en hydraulische verbindingen in een karst aquifer met sporen van Lycopodium

mos (Leibundgut et al., 2009). Andere toepasbare deeltjes zijn virussen (bacteriofagen), bacteriën en (fluorescerende) microspheres en DNA. Anders dan bij opgeloste stoffen is het bij toepassing van deeltjes niet mogelijk om uit de doorbraak stromingsparameters af te leiden. Dit heeft te maken met de grootte van de deeltjes, waardoor het transport van deeltjes is gelimiteerd tot de grotere poriën. De doorbraak zal hierdoor eerder plaatsvinden dan bij ideale tracers.

De bruikbaarheid van gesuspendeerde deeltjes is om verschillende redenen beperkt (Leibundgut et al., 2009):

- Alleen kwalitatieve evaluatie van hydrologische eigenschappen mogelijk
- Meeste deeltjes neigen sterk tot 'adsorptie' aan oppervlakken (lucht-water, bodem-water)
- Uitvoering en analyse experimenten is arbeidsintensief
- Analyse virussen en bacteriën alleen in gespecialiseerde laboratoria
- Monsternamen moeten steriel zijn en kruisbesmetting moet worden voorkomen

Bacteriofagen kunnen in zeer lage concentraties worden terug gemeten (1 faag per 100 ml). Deze zeer lage detectielimiet maakt de inzet van fagen ondanks de hoge adsorptie affiniteit interessant voor onderzoek naar kortsluitstroming en besmetting van drinkwaterputten met riool- of irrigatiewater. Bacteriofagen zijn ongevaarlijk voor de mens, maar worden als indicatororganisme gezien voor fecale besmetting van water. Om deze reden is een norm van 0 pve/l opgenomen in het waterleidingbesluit. Voor het doseren van bacteriofagen moet de Inspectie voor Leefomgeving en Transport een vrijstelling verlenen op het waterleidingbesluit. Deze vrijstelling is gezien het onschuldige karakter van bacteriofagen al meerdere keren verleend voor onderzoek bij duinwaterwinningen (Castricum, Solleveld, AWD). Sporen en microspheres zijn vooral interessant voor toepassing in karst-systemen.

### 2.7.2 Edelgassen

Opgeloste (edel)gassen worden al sinds de jaren 50 gebruikt als kunstmatige tracer. Echter door technische problemen bij injectie, monsternamen en analyse is de techniek nooit echt van de grond gekomen. Vanaf de jaren 90 neemt door technische ontwikkelingen het gebruik echter toe. Het belangrijkste argument voor de toepassing van edelgassen (helium, neon, argon, xenon) is dat de stoffen zich inert gedragen in het hydrologische systeem en niet toxisch zijn (Solomon et al., 1998). Verder zijn concentraties van de kunstmatige tracers, met uitzondering van Argon, vele ordes hoger dan de natuurlijke achtergrond concentraties. Het gebruik van gassen als tracer stelt specifiek eisen aan het injecteren, bemonsteren en analyseren. Het belangrijkste aspect hierbij is dat ontgassing moet worden voorkomen. In oppervlaktewater kan een vrijwel constante injectie worden verkregen door gebruik te maken van zogenaamde diffusors. Hiermee wordt gas dusdanig diffuus gedurende uren of dagen aan de waterfase toegevoegd dat het volledig kan oplossen. Kortdurende injecties zijn hiermee echter vrijwel niet mogelijk. Ook in grondwater kunnen gassen worden gebruikt als tracer. Hierbij moet het gas echter vooraf worden opgelost in een hoeveelheid water, om vervolgens te worden geïnjecteerd in de ondergrond. Bij toepassing in open systemen (onverzadigde zone, oppervlaktewater) kan ontgassing plaatsvinden. Door echter een tweede inert gas toe te voegen, kan door het monitoren van de distributie van beide gassen de ontgassingssnelheid worden gekwantificeerd en de massabalans sluitend gemaakt (Clark et al., 1996). Een belangrijke beperking van toepassing van edelgassen zijn de kosten voor het gas en de analyse op een gaschromatograaf, die sterk kunnen oplopen. Edelgassen zijn dan ook vooral een optie als andere technieken technisch niet haalbaar of ongewenst zijn.

### 2.7.3 Radiosignaal uitzendende microchips

Radio frequentie identificatie (RFID) is een zich zeer snel ontwikkelende techniek. De techniek wordt gebruikt om objecten te kunnen identificeren en volgen. Hiervoor wordt een microchip (RFID-tag) aan of in het object geplaatst, die vervolgens kan worden uitgelezen met een antenne. Een RFID-tag bestaat meestal uit 2 delen: een antenne die gebruikt wordt voor opvangen en uitzenden van signalen en een microchip voor verwerken van het radiosignaal. De grootte van de RFID tag wordt vooral bepaald door de grootte van de antenne, die afhangt van de gebruikte frequentie. Verder hebben RFID-tags ofwel een eigen energievoorziening middels een batterij (actieve chips) of wordt gebruik gemaakt van de energie van het elektromagnetische veld van de uitlees antenne (passieve tags). Tags met een antenne kunnen op honderden meters afstand worden uitgelezen. Voor passieve tags moet de uitlees antenne dicht bij de tag worden gehouden.

RFID-tags worden vooralsnog vooral gebruikt voor het identificeren en volgen van goederen in de logistiek, het verwerken van bagage op vliegvelden en tijdens productie van bijvoorbeeld auto's. Andere toepassingen zijn het identificeren van huisdieren en het continue kunnen volgen van personen op gevaarlijke locaties zoals olie platforms. Binnen het waterbeheer zijn RFID-tags gebruikt voor het volgen van afvalwaterstromen in riolen en het volgen van sediment transport in bergbeken. Gezien de snelle ontwikkeling van de techniek, kan RFID mogelijk ook een geschikte techniek zijn voor het traceren van oppervlaktewater stroming in rivieren en bekkens. Gezien de grootte van de tags is toepassing in poreuze media (grondwater) vooralsnog uitgesloten.

Belangrijk dilemma bij de toepassing van RFID tags is de mogelijke vervuiling van het milieu. Conventionele (passieve) tags bestaan uit PVC of PET, een antenne van metaal en een silica chip. Momenteel wordt echter gewerkt aan het vervangen van de plastic onderdelen door materiaal op papier basis.

Een andere bottleneck voor de toepassing is de uitlees afstand van passieve tags. De uitleesafstand van kleine passieve tags is vaak zeer klein en vergt een grote (en dus dure) ontvangst antenne. Echter op dit vlak gaan ontwikkelingen snel en wordt gewerkt aan passieve tags die op enkele tientallen meters kunnen worden uitgelezen.

## 2.8 Relevante wet- en regelgeving

Op het uitvoeren van een tracerproef in het watersysteem en in het bijzonder in de nabijheid van een drinkwaterwinning is de volgende specifieke wet- en regelgeving van toepassing:

- Drinkwaterwet
- Drinkwaterbesluit
- Waterwet
- Activiteitenbesluit wet milieubeheer
- Besluit lozen buiten inrichtingen
- Infiltratiebesluit wet bodembescherming

Afhankelijk van de locatie en het doel van een tracerproef kan het bevoegd gezag liggen bij het ministerie van Infrastructuur en Milieu, Provincie of Waterschap.

- Voor activiteiten die de kwaliteit van het drinkwater kunnen beïnvloeden is conform de Drinkwaterwet het ministerie van infrastructuur en Milieu bevoegd gezag, met als toezichthoudende instantie Inspectie Leefomgeving en Transport.
- Voor het onttrekken of infiltreren van grondwater of het inbrengen van stoffen in het grondwater in relatie tot drinkwaterwinning is conform de Waterwet de provincie bevoegd gezag.
- Voor het onttrekken of infiltreren van grondwater of het inbrengen van stoffen in het grondwater voor overige doeleinden is conform de Waterwet het waterschap bevoegd gezag.
- Voor het onttrekken van water of het inbrengen van water en stoffen in een oppervlaktewaterlichaam in beheer bij het Rijk is het ministerie van Infrastructuur en Milieu bevoegd gezag.
- Voor het onttrekken van water of het inbrengen van water en stoffen in een overig oppervlaktewaterlichaam is het Waterschap bevoegd gezag.
- Injectie van water en opgeloste stoffen op een diepte > 100 m-mv valt, uitgezonderd WKO, onder de Mijnbouwwet waarbij het ministerie van Economische Zaken optreedt als bevoegd gezag.

### 2.8.1 Drinkwaterwet / Drinkwaterbesluit

Als algemeen uitgangspunt geldt dat op grond van het eerste lid van artikel 21 van de op 1 juli 2011 in werking getreden Drinkwaterwet, een drinkwaterbedrijf zorg moet dragen dat het ter beschikking gestelde drinkwater geen organismen, parasieten of stoffen bevat, in aantallen per volume-eenheid of concentraties, die nadelige gevolgen voor de volksgezondheid kunnen hebben.

Conform het drinkwaterbesluit moet het op het leveringspunt en tappunt geleverde drinkwater voldoen aan de in bijlage A van het drinkwaterbesluit weergegeven kwaliteitseisen. In onderstaande tabel lichten we enkele in het besluit genoemde voor traceronderzoek relevante parameters verder toe.



Tabel 2-13 Voor in deze rapportage beschreven traceronderzoek relevante parameters uit het Drinkwaterbesluit (voor overige parameters en details wordt verwezen naar bijlage A van het drinkwaterbesluit)

Parameter	Norm	Tabel	Toelichting
Bromaat	< 1 µg/l	Tabel II Chemische parameters	Bij dosering van bromide en gebruik van ozon in de zuivering
Chloride	< 150 mg/l jaargemiddeld	Tabel IIIa Indicatoren bedrijfstechnische parameters	Bij NaCl als tracer
Natrium	< 150 mg/l jaargemiddeld max. 200 mg/l	Tabel IIIb Indicatoren organoleptische parameters	Bij NaCl als tracer
Overige antropogene stoffen	< 1 µg/l	Tabel IIIc Indicatoren Signaleringsparameters	Het merendeel van de kunstmatige tracers valt in deze categorie
Kleur	< 20 mg/l Pt/Co	Tabel IIIb Indicatoren organoleptische parameters	Vooral relevant voor de fluorescerende tracers
Smaak	Aanvaardbaar voor gebruikers, geen abnormale verandering	Tabel IIIb Indicatoren organoleptische parameters	vooral relevant voor dosering van een kunstmatige zoetstof
Totale α	0.1 Bq/l	Tabel IIIa Indicatoren bedrijfstechnische parameters	Bij toepassing radioactieve isotopen als tracer
Totale β	0.1 Bq/l		
Tritium	100 Bq/l		
Indicatieve dosis (totaal)	0.1 mSv/jr		
Bacteriofagen	-	Tabel 1 Microbiologische parameters	Bij toepassing van bacteriofagen als tracer

Het geproduceerde drinkwater moet voldoen aan de in tabel I, II en III van het Drinkwaterbesluit gestelde eisen. Als mogelijk niet aan deze eisen wordt voldaan moet dit direct worden gemeld bij Inspectie Leefomgeving en Transport (IL&T). Toepassing van een kunstmatige tracer moet dan ook altijd vooraf gemeld worden bij IL&T. Voor een overschrijding van een in tabel II genoemde parameter kan Inspectie tijdelijk ontheffing verlenen, zolang het belang van de volksgezondheid zich daar niet tegen verzet. Overschrijdingen van in tabel I en II opgenomen eisen zijn bij traceronderzoek gezien de toegepaste stoffen normaliter niet te verwachten. Overschrijding van in tabel III genoemde parameters is alleen toegestaan wanneer de toezichhouder (IL&T) van oordeel is dat de normoverschrijding geen nadelige gevolgen heeft voor de gezondheid van de consumenten en de aan hen toebehorende goederen.

Voorafgaand aan een tracerproef moet IL&T geïnformeerd worden over de opzet van de proef, de gebruikte stof, de aard/toxiciteit van de stof en de te verwachten maximale concentraties in het drinkwater. Op basis van de aangeleverde informatie neemt IL&T een besluit over het al dan niet toestaan van een bepaalde tracerproef. IL&T kan verder randvoorwaarden stellen voor de uitvoering van de proef. Voor het nemen van het besluit zal IL&T in de praktijk een deskundige externe partij (RIVM, KWR) raadplegen over al dan niet te verwachten nadelige gevolgen voor de gezondheid van consumenten.

In het verzoek bij IL&T moet de volgende informatie worden opgenomen:

- Reden voor het uitvoeren van de tracerproef
- De beoogde tracerstof (naam, CAS nummer)
- Informatie over het gedrag van de stof en beschikbare toxicologische informatie / geldende normen, onderbouwing van de tracerkeuze
- Korte omschrijving van de proefopzet inclusief monitoring
- De totale hoeveelheid te gebruiken tracerstof
- De te verwachten maximale concentratie in een onttrekkingsput/inname, het gezamenlijk ruwwater en het drinkwater.
- De te verwachten duur van de proef.
- Een overzicht van de hoeveelheden water van de onttrekkingsput/inname, het gezamenlijk ruwwater en het geleverde drinkwater.

Als volledige informatie over de proef wordt overlegd, zal IL&T over het algemeen snel komen tot een uitspraak. Eerdere ervaringen wijzen, afhankelijk van de aard van de tracerstof, op reactie termijnen van enkele dagen (bij een zouttracer) tot een week bij toepassing van een fluorescerende tracer.

### 2.8.2 Waterwet

De watervergunning wordt in principe verleend door het hoogste betrokken bestuursorgaan. Een watervergunning waarvoor zowel de Minister van I&M als gedeputeerde staten bevoegd zijn, wordt dus in principe verleend door de minister. Als gedeputeerde staten en het dagelijks bestuur van een waterschap betrokken zijn, zijn gedeputeerde staten het bevoegde gezag. Als er sprake is van twee gelijkwaardige bestuursorganen (bijvoorbeeld de besturen van twee waterschappen) dan wordt de vergunning verleend door het bevoegde bestuursorgaan op wiens grondgebied de te vergunnen handeling in hoofdzaak plaatsvindt

Voor aan drinkwatervoorziening gerelateerde onttrekking en infiltratie van water in de bodem is gedeputeerde staten het bevoegde gezag en de vergunningverlener. Een uitzondering hierop zijn infiltraties, uitgezonderd WKO, op een diepte groter dan 100 m -mv. In het laatste geval is het ministerie van Economische Zaken bevoegd gezag en Staatstoezicht op de Mijnen de vergunningverlener.

Voor de drinkwaterwinningen zijn bestaande watervergunningen. Voor infiltratie en onttrekking van grondwater voor traceronderzoek rond bestaande winningen zijn volgens opgaaf van de provincie Limburg geen aanpassingen aan de watervergunning noodzakelijk.

Hoewel technisch geen lozing, moet als het traceronderzoek gepaard gaat met het brengen van stoffen in een oppervlaktewaterlichaam in beheer bij het waterschap of het Rijk een watervergunning worden aangevraagd voor het lozen buiten een inrichting, welke niet onder het besluit lozingen buiten inrichtingen valt. Bevoegd gezag is hiervoor het Rijk bij Rijkswateren en het Waterschap bij oppervlaktewateren in beheer bij de waterschappen

Voor het aanvragen van een watervergunning voor het inbrengen van stoffen in een oppervlaktewaterlichaam moet u de volgende gegevens toevoegen:

- Situatieschets (minimaal 1:10000 incl. noordpijl), locatiefoto
- Begin en eind data
- Rapport over de werkzaamheden
- Overzicht aard en hoeveelheden van de te doseren stof
- Risicobeoordeling drempelwaarden oppervlaktewaterkwaliteit
- Niet-technische samenvatting

### 2.8.3 Omgevingsverordening Limburg

De Omgevingsverordening Limburg is een samenvoeging van de eerdere Provinciale Milieuverordening, de Wegenverordening, de Waterverordening en de Ontgrondingenverordening. Bij het opstellen van de verordening zijn diverse normstellingen geactualiseerd, zijn waar mogelijk regels vervallen en zijn zoveel mogelijk administratieve verplichtingen vereenvoudigd. De Omgevingsverordening Limburg verbiedt het toepassen van schadelijke stoffen in waterwingebieden en grondwaterbeschermingsgebieden. De samenstelling van de tracer bepaalt of hiervan sprake is. De onschadelijkheid van de toegepaste stof voor mens, dier en plant dient aangetoond te worden. In soortgelijke gevallen heeft de provincie Limburg hydrogeologische tracers als niet niet-schadelijke stof beoordeeld, waardoor geen ontheffing of melding nodig is.

### 2.8.4 Besluit lozen buiten inrichtingen

Het besluit lozen buiten inrichtingen ziet toe op het lozen van gevaarlijke stoffen in de bodem, mochten er stoffen blijvend in de bodem achterblijven. In algemene zin is het lozen van afvalwater op of in de bodem verboden. Dit verbod is echter niet van toepassing als in een vergunning op grond van artikel 6.4 of artikel 6.5, onderdeel b, van de Waterwet, dan wel een vergunning op grond van een verordening van het waterschap, voorschriften zijn gesteld ter voorkoming van bodemverontreiniging en verontreiniging van het grondwater. Voor wat betreft het inbrengen van stoffen in de nabijheid van drinkwaterwinningen (met Waterwet vergunning) geeft de provincie Limburg aan dat de samenstelling van de tracers het belangrijkste aandachtspunt is. Aangetoond moet worden dat de toegepaste stoffen en bijbehorende concentraties onschadelijk zijn. Gezien de over het algemeen lage concentraties en lage toxiciteit van de in Tabel 2-14 weergegeven tracers zijn schadelijke effecten niet te verwachten bij verantwoorde toepassing en toetsing door IL&T. Vanuit deze optiek zou volgens de provincie Limburg het Besluit lozen buiten inrichtingen niet van toepassing zijn.

### 2.8.5 Aanvullende aspecten

Als de werkzaamheden en activiteiten mogelijk nadelig zijn voor beschermde plant- en diersoorten en/of natuurgebieden, moet een onderdeel Handelingen met gevolgen voor beschermde plant- en diersoorten en/of Handelingen met gevolgen voor beschermde natuurgebieden aan de vergunning aanvraag worden toegevoegd. Indien niet vergunningplichtig, dan is mogelijk een ontheffing Flora- en faunawet en/of een vergunning in het kader van de Natuurbeschermingswet 1998 nodig. Bij twijfel kan hiervoor contact worden gelegd met de betreffende gemeente.

## 2.9 Conclusie: Selectie kansrijke tracers voor toepassing in Nederland

In bijlage 1 is een overall beoordeling van de geschiktheid van de verschillende onderzochte tracers weergegeven.

- Uit de beoordeling komt naar voren dat chloride en bromide zouten kansrijk zijn voor drinkwater gerelateerde toepassing. (Natrium)chloride is gezien de relatief hoge achtergrondconcentratie vooral geschikt voor kleinschalige toepassingen, maar heeft als voordeel dat in situ monitoring via een EC-sensor mogelijk is. Bromide is gezien de lage achtergrondconcentraties voor bredere toepassing geschikt, maar kan bij toepassing van ozon in de zuivering worden omgezet in bromaat.
- Van de Isotopen blijkt alleen zwaar water (deuterium met of zonder zuurstof 18) een zeer geschikte tracer. Gezondheidsrisico's van deuterium en zuurstof 18 zijn laag en de stof is in relatief lage concentraties nauwkeurig meetbaar. Daarnaast gedraagt zwaar water zich nagenoeg als een ideale tracer.
- Van de fluorescerende tracers heeft Uranine de beste eigenschappen voor toepassing in grondwater. Uranine is goedkoop, zeer goed terug te meten, kent nagenoeg geen sorptie en is in lage concentraties veilig voor mens en milieu. Als alternatief kan Naphthionate worden gebruikt. Naphthionate is door zijn fluorescentie in het blauwbereik echter gevoeliger voor verstoring door achtergrond fluorescentie dan Uranine en heeft daardoor een relatief hoge detectielimiet. Ook is Naphthionate gevoeliger voor sorptie.
- Voor toepassing met lange verblijftijden in oppervlaktewater is Uranine minder geschikt omdat de stof wordt afgebroken onder invloed van licht. Voor oppervlaktewatertoepassing komen vooral Naphthionate en Amidorhodamine G naar voren als geschikte tracers.
- Van de onderzochte kunstmatige zoetstoffen is Acesulfaam geschikt als kunstmatige tracer bij toepassingen in zowel grond- als oppervlaktewater. De overige zoetstoffen kennen een te grote afbraak in het grondwatersysteem. Toepassing van Acesulfaam bij een tracerproef is bij lage concentraties veilig en uitvoerbaar. De aanschafkosten van Acesulfaam zijn laag, maar de analysekosten vooralsnog hoog. De prijs voor analyse van watermonsters op Acesulfaam zal naar verwachting dalen omdat meerdere labs bezig zijn met het ontwikkelen van analysemethodes.
- Zoals al aangegeven zijn de groep overige tracers vooralsnog alleen toepasbaar bij specifieke vragen, duur of nog sterk in ontwikkeling.

Samenvattend komen de volgende tracers als meest kansrijk uit de literatuurstudie naar voren:

- Chloride
- Bromide
- Zwaar water (Deuterium, zuurstof 18)
- Uranine of Naphthionate (toepassing in grondwater)
- Naphthionate of Amidorhodamine G (toepassing in oppervlaktewater)
- Acesulfaam

Het beleid van de drinkwatersector is er op gericht om organische microverontreinigingen te weren uit het milieu en het drinkwater. Voorafgaand aan de toepassing van fluorescerende stoffen of zoetstoffen als kunstmatige tracer, moet daarom de principe afweging worden gemaakt of het introduceren van (weliswaar onschuldige) stoffen te verantwoorden is ten opzichte van de te beantwoorden vraag.

De stoffen Deuterium en Acesulfaam zijn vaak al in het milieu aanwezig en kunnen dienen als natuurlijke tracer of als tracer van communaal afvalwater. Het kunstmatig introduceren van deze stoffen bij een tracerproef kan deze signalen verstoren. Het is om deze reden van belang om voorafgaand aan de proef nulmonsters te nemen.

Tabel 2-14 Toepassingsmogelijkheden (voorkeur) geselecteerde tracers

Stofnaam	Schaal			Oppervlaktewater?	Grondwater?
	groot	middel	klein		
Chloride (Cl)			X		X
Bromide (Br)		X	X	X	X
Zwaar water ( <sup>2</sup> H, <sup>18</sup> O)			X		X
Uranine	X	X	X		X
Napthionate	X	X	X	X	X
Amidorhodamine G	X	X	X	X	
Acesulfaam	X	X	X	X	X

Tabel 2-15 Nadere detaillering technische toepassingsmogelijkheden geselecteerde tracers in een aantal hydrogeologische systemen (indeling naar Schüdel et al, 2002) ++ = goed, + = bevredigend, 0 = weinig toegepast, onder gunstige omstandigheden mogelijk, - = niet aan te bevelen

Stofnaam	Grondwater in niet verkitte sedimenten			Grondwater in verkarst gesteente		Grondwater in verbreukt gesteente	Infiltratie vanuit een stroom of beek
	direct	via onverz. zone, goed doorl.	via onverz. zone, slecht doorl.	direct	via diffusor		
Chloride (Cl)	++	0	0	++	+	-	-
Bromide (Br)	++	0	0	++	+	-	-
Uranine	++	++	++	++	++	++	++
Napthionate	++	+	0	++	+	0	+
Amidorhodamine G	+	0	0	++	+	0	0



## 3 Uitvoering van tracerproeven

### 3.1 Uitvoeringsprotocol

#### 3.1.1 Doorloopschema voor een tracerproef

In Figuur 3-1 zijn de te doorlopen stappen voor een tracerproef schematisch weergegeven. Zoals uit het overzicht blijkt, gaat aan een tracerproef een stapsgewijze planvorming vooraf. In dit hoofdstuk worden de verschillende stappen nader uitgewerkt. Doel van dit hoofdstuk is het bieden van een eerste handleiding voor partijen zonder specifieke ervaring met traceronderzoek. Volgens Schüdel et al. (2002) heeft de tracertechniek zich tot een zelfstandig vakgebied ontwikkeld. Het is om deze reden voor minder ervaren partijen sterk aan te raden contact te zoeken met specialisten op het gebied van traceronderzoek. Ook is het aan te raden een aantal standaardwerken op het gebied van traceronderzoek te raadplegen. We willen hierbij in het bijzonder wijzen op een tweetal standaardwerken op het gebied van tracertoepassingen binnen de hydrogeologie:

- Leibundgut, C. et al. (2009). Tracers in Hydrology, John Wiley & Sons Ltd, Chichester
- Käss, W. (1998) Tracing Technique in Hydrology, A.A. Balkema, Dordrecht, Brookfield

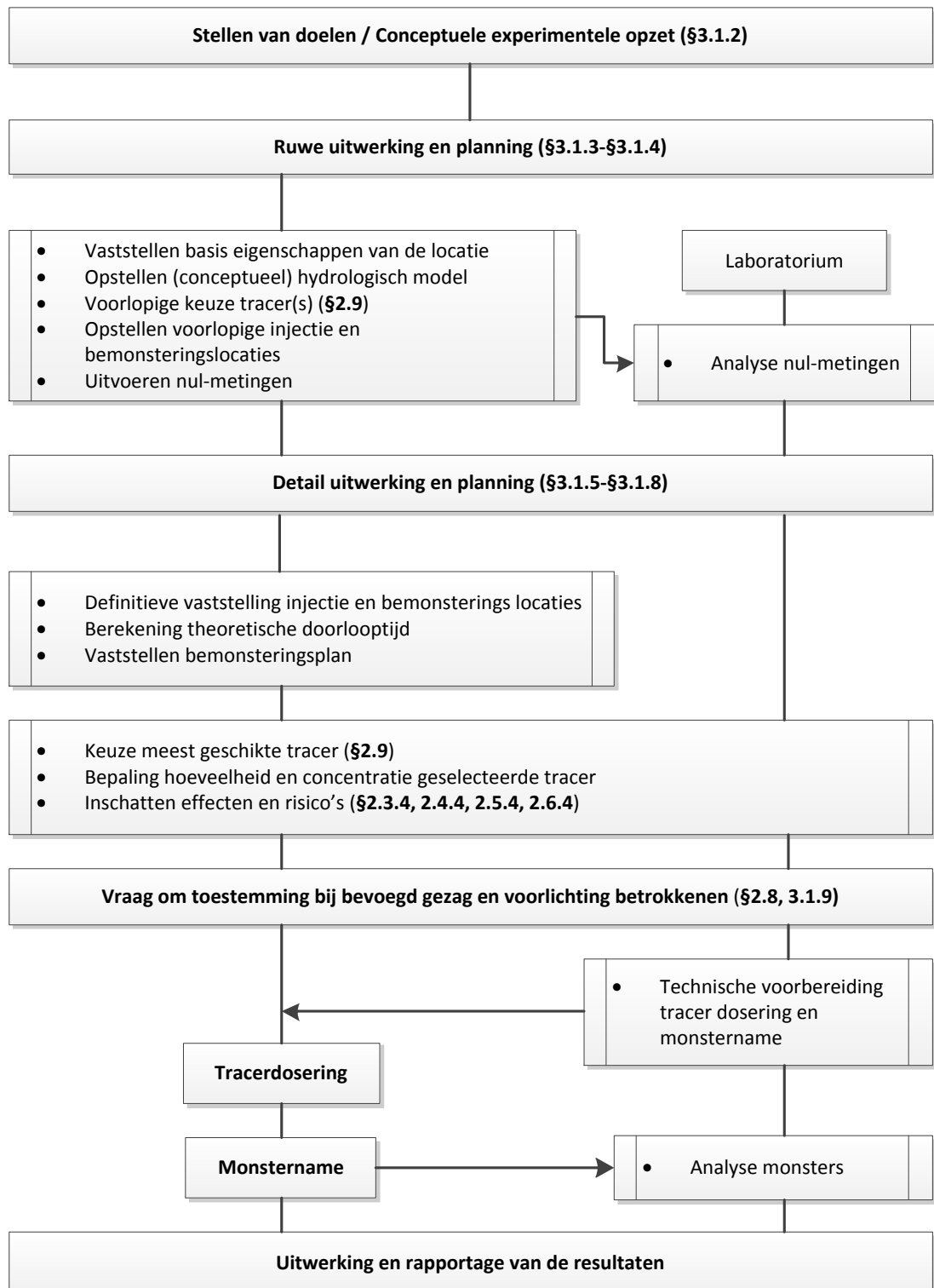
In deze boeken wordt een groot aantal proeven besproken die als voorbeeld kunnen dienen voor een specifieke toepassing.

#### 3.1.2 Vraagarticulatie en stellen van doelen

Ieder tracer experiment dient te beginnen met het helder formuleren van de probleemstelling en onderzoeksvraag. Voorafgaand aan de verdere uitwerking van het tracerexperiment moet het volgende duidelijk zijn:

- Wat is de vraag die beantwoord moet worden?
- Wat is de meest eenvoudige manier om deze vraag te beantwoorden?
- Is een tracerproef het geëigende middel om de vraag te beantwoorden?
- Is het inbrengen van een kunstmatige tracer te verantwoorden ten opzichte van het doel van het onderzoek?
- Welke (hydrologische) kennis moet de tracerproef opleveren?
- Hoe ziet de tracerproef er conceptueel uit?

Als deze vragen zijn beantwoord kan verder worden gegaan met bijeenbrengen van basiskennis die nodig is om de tracerproef te kunnen vormgeven, uitvoeren en interpreteren.



Figuur 3-1 Globaal doorloopschema voor een tracerproef (naar: Schüdel et al. (2002))



### 3.1.3 Verzamelen en interpreteren locatie specifieke informatie

De basis voor een succesvol tracer experiment is een gedegen kennis van de locatie. Hiervoor moet beschikbare kennis en documentatie van de geologische, hydro(geo)logische en bedrijfstechnische eigenschappen van de (productie)locatie bijeen worden gebracht en geïnterpreteerd in een conceptueel hydrogeologisch model van de locatie. Conform o.a. Schüdel et al. (2002) zijn in het bijzonder de volgende documenten en informatie van belang:

- Documentatie over de lokale en regionale geologische opbouw
- Documentatie over de werking van het hydrologische systeem
- Documentatie over de dimensionering, ligging, en bedrijfsvoering van onttrekkingsputten
- Documentatie over hydrologische en hydrochemische meetnetten en bemonsteringsfrequentie en meetgegevens
- Documentatie over de ligging van kwetsbare functies (e.g. bronnen, natuur)
- Documentatie over eventuele eerdere tracerexperimenten
- Informatie over de zuiveringsstappen en de mogelijke invloed hiervan op tracers.

Aan de hand van bovenstaande informatie moet het volgende worden vastgesteld (Schüdel et al. 2002):

- Regionale en lokale grondwaterstromingspatronen en fluxen
- De beste locatie voor het injecteren van de tracer vanuit hydrogeologisch oogpunt
- De beste locatie voor monsternamepunten vanuit hydrogeologisch oogpunt
- Vaststellen welke functie en/of waterlopen mogelijkwijs door de tracerinjectie beïnvloed kunnen worden.
- Vaststellen of restverontreinigingen van eerdere tracer experimenten aanwezig kunnen zijn.
- Vaststellen welke zuiveringsstappen aanwezig zijn en hoe deze van invloed kunnen zijn op tracers in het opgepompte ruwwater.

Als deze punten duidelijk zijn, moet worden ingezoomd op de veldlocatie. Bij de inspectie van de locatie en voorbereiding van de monstername moeten de volgende punten worden vastgesteld.

Voor de injectielocatie:

- Is de beoogde injectielocatie geschikt voor het inbrengen van tracer materiaal of moeten aanvullende werkzaamheden, zoals het plaatsen van een injectieput, worden uitgevoerd?
- Is de beoogde injectielocatie goed bereikbaar?
- Zijn de mogelijkheden voor aanvoer van water voor het voor- en naspoelen toereikend?

Voor de monstername:

- Zijn de monstername punten toereikend of moeten extra monitoringspunten (monitoringsputten/-filters) worden bijgeplaatst.
- Is in het geval van bemonstering in een pompput de monstername praktisch uitvoerbaar?
- Zijn beoogde filters van de bronnen niet verstopt?

- Toetsen of meetinstrumenten voor het bepalen van grondwaterstanden en brondebieten (voldoende) aanwezig zijn en werken
- Aanwijzen en instrueren verantwoordelijk persoon/organisatie voor de monsternamen en laboratorium voor analyse
- Zorgdragen dat op de locatie aan alle randvoorwaarden voor de afhandeling van de monsternamen wordt voldaan (geschikte tijdelijke opslag, geen contaminatierisico, etc.)
- Vaststellen te meten waterkwaliteits parameters (bijv. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, pH, DOC, fluorescentie) en uitvoeren eerste nul-metingen.

Algemeen:

- Toetsen of de belangrijkste locatie eigenschappen overeenkomen met de eerder geïnterviewde en geanalyseerde eigenschappen.
- Opnemen en actueel maken van locatie specifieke geohydrologische eigenschappen zoals grondwaterstanden, debieten en afvoeren.

### 3.1.4 Inschatting van de reistijd tussen injectie en monsternamen locatie(s) in grondwatersystemen

De te verwachten stroomsnelheid en daarmee de reistijd is mede bepalend voor de keuze van het type tracer materiaal en bepalend voor het monsternamen schema in grondwatersystemen. Conform de wet van Darcy kan voor lineaire stroming (stroombanen evenwijdig) in ongeconsolideerde formaties een eerste (grote) inschatting van de gemiddelde snelheid  $\bar{v}$  (m/d) en reistijd verkregen worden aan de hand van de stijghoogte gradiënt  $\Delta H/L$  (-) tussen injectie- en bemonsteringslocatie, de effectieve porositeit  $n_e$  (-) en de doorlatendheid  $k$  (m/d):

$$\bar{v} = \frac{k \cdot \Delta H/L}{n_e}$$

De reistijd wordt vervolgens verkregen door de afstand  $L$  te delen door  $\bar{v}$ .

Bij onttrekking van grondwater door een put, treedt radiale stroming op. In het geval van radiale stroming naar een put wordt de stroomsnelheid als volgt berekend:

$$v = -\frac{Q}{2\pi r n_e D}$$

Waarin:

$Q$  = onttrokken debiet

$r$  = straal (m)

$D$  = dikte van de laag (m)

Aangezien de oppervlakte van de cilindermantel waardoor het onttrokken debiet stroomt niet constant is maar afneemt in de richting van de put, zal de effectieve stroomsnelheid toenemen in de richting van de put. Om de verblijftijd te benaderen, moet de radiale afstand  $r$  in kleine stukjes worden opgedeeld en voor elk traject de snelheid en bijbehorende reistijd worden berekend. Sommatie geeft dan vervolgens de totale reistijd.

Een andere simpele manier om reistijden naar een put uit te rekenen is de zogenaamde verversingsmethode. Bij deze methode wordt uitgerekend hoe snel het volume water dat zich binnen een afstand  $r$  van de put bevindt zich ververst. De reistijd  $T$  kan als volgt worden berekend:

$$T = -\frac{\pi r^2 n_e D}{Q}$$

Voor stroming naar een put met meerdere putfilters in een gelaagd systeem kan gebruik worden gemaakt van de gegeneraliseerde formule van de Glee. Hiermee kan aan de hand van de volgende vergelijking een eerste schatting worden gemaakt van de verblijftijden:

$$q = \frac{1}{2\pi} \text{diag}(kD) \sqrt{A_m K_0}(r\sqrt{A})(Q/kD)$$

waarin

$q$  = specifieke volumestroom ( $\text{m}^2/\text{d}$ )

$A_m$  = systeemmatrix voor bodemconstanten  $kD$  en  $c$

$K_0$  = Bessel functie

De reistijd kan vervolgens worden berekend door de specifieke volumestroom te delen door de pakketdikte en de effectieve porositeit. Voor een nadere uitwerking van deze functie in Matlab wordt verwezen naar het Kennisdocument Puttenvelden (Makkink et al., 2014).

Voor het berekenen van verblijftijden kan het beste gebruik worden gemaakt van numerieke modellen waarin rekening wordt gehouden met de ruimtelijke variatie. De meeste numerieke modelcodes bieden de mogelijkheid om stroombanen en verblijftijden te berekenen. In ongeconsolideerde pakketten zijn reistijden vooraf redelijk in te schatten. In vaste en karst gesteentes is dit echter veel moeilijker en moet rekening worden gehouden met grote afwijkingen ten opzichte van de verwachte reistijd.

Ook voor toepassing in oppervlaktewater moet voor het correct uitvoeren van de proef een beeld worden gevormd van de stroomsnelheid en het debiet. Hiervoor kan gebruik worden gemaakt van stroomsnelheidsmeters of van simpele drijvers. Voor een overzicht van in oppervlaktewater toepasbare meettechnieken wordt verwezen naar (Boiten, 2008)

### 3.1.5 Tracer keuze en inschatting van de benodigde hoeveelheden

Cruciaal onderdeel van het planningsproces is een goede onderbouwing voor de tracerkeuze en het schatten van de benodigde te injecteren massa. Een verkeerde keuze in tracer materiaal of een te geringe dosering kan de slagingskans van de proef in gevaar brengen. Een te hoge dosering kan resulteren in een ongewenst hoge belasting van grondwater en ruwwater. In de praktijk blijkt het inschatten van de benodigde hoeveelheid tracer in karst gesteentes vaak lastig tot zeer moeilijk. Inschattingen resulteren daarom in veel gevallen in onder- of overdosering (Field, 2003).

De keuze voor de tracer en de benodigde hoeveelheid is afhankelijk van een groot aantal factoren (Schüdel et al. 2002):

- De conceptuele voorstelling van het hydrogeologische systeem
- De ingeschatte afstanden, snelheden en reistijden tussen injectie locatie en bemonsteringspunt

- De maximale concentraties van tracers in grond- en drinkwater. Wat zijn de norm waarden voor grond- oppervlakte- en drinkwater? Overschrijding van de zichtbaarheids grens bij fluorescerende tracers moet bijvoorbeeld worden vermeden.
- Achtergrondwaarden. Hoe hoog zijn antropogene of natuurlijke achtergrondwaardes van de beoogde tracers? Wat is de fluorescentie van in het grondwater aanwezige stoffen, is verstoring van het fluorescerende tracer signaal mogelijk? Wat is de pH waarde van het water en wat is hiervan de invloed op de gedrag van de stof (fluorescentie). Vaststellen door het nemen van 0-metingen
- Sorptie en afbraak. Zijn sorptie en afbraak te verwachten tijdens de tracerproef en in welke mate?
- Methode van inbrengen. Hoe en waar wordt de tracer geïnjecteerd? In een boorgat, monitoringsput, onverzadigde zone, karstspleet, beekbodem etc.
- Praktische uitvoering dosering. Zijn de benodigde volumina gemakkelijk aan te voeren? Sluit het beoogde injectiedebiet aan bij de infiltratiecapaciteit van de grond?
- Onder welke hydrologische en meteorologische omstandigheden moet de proef worden uitgevoerd.

Bovenstaande factoren kunnen beantwoord worden aan de hand van de verzamelde locatie specifieke informatie (paragraaf 3.1.3, 3.1.4) en tracer-specifieke informatie zoals beschreven in hoofdstuk 2. In Tabel 2-14 en is een overzicht van de technische toepassingsmogelijkheden weergegeven.

Een eerste simpele benadering om de maximale hoeveelheid te doseren tracer rond een put te bepalen, is de tijdens een bepaalde periode gedoseerde hoeveelheid (massa) tracer volledig te mengen met de onttrokken hoeveelheid grondwater tijdens dezelfde periode. Als bijvoorbeeld gedurende 24 uur tracer met een concentratie van 1 g/l wordt gedoseerd en wordt opgepompt met een debiet van 10 m<sup>3</sup>/uur, resulteert dit door de verdunning in een maximale concentratie van 0.1 mg/l. Hiermee wordt een worst case situatie verkregen, door dispersie zal de maximale concentratie in veel gevallen lager uitpakken.

Uiteraard spelen naast verdunning een groot aantal andere processen die vaak moeilijk te kwantificeren zijn. Voor het schatten van de benodigde hoeveelheden tracer bij hydrogeologische toepassingen zijn dan ook een groot aantal empirische relaties afgeleid. Door Leibundgut et al. (2009) worden de volgende generieke relatie voorgesteld:

$$M = 10 \cdot C_B \cdot V_W$$

waarin:

M = te injecteren massa tracer (µg)

C<sub>B</sub> = detectielimiet of achtergrondconcentratie van zouten of isotopen (µg/l)

V<sub>w</sub> = het volume gelabeld water (l)

Voor een fluorescerende kleurstof is C<sub>B</sub> gelijk aan:

$$C_B = 0.01a$$

waarin:

a = parameter voor de fluorescentie intensiteit van de tracer

- a = 1 voor Uranine
- a = 3 voor Amidorhodamines
- a = 10 voor Eosine
- a = 5-20 voor Naphthionate

Het volume gelabeld water  $V_w$  (l) wordt grofweg ingeschat afhankelijk van het type experiment.

- |  |   |
|--|---|
| a) Kolomexperiment (verzadigd):                          | $V_w = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot n_e$ |
| b) Tracerexperiment bij een put:                         | $V_w = \pi \cdot L^2 \cdot D \cdot n_e$ |
| c) Tracerexperiment in aquifer met natuurlijke stroming: | $V_w = 0.5 \cdot L^2 \cdot D \cdot n_e$ |
| d) Tracerexperiment in het intrekgebied van een bron:    | $V_w = \pi \cdot L^2 \cdot D \cdot n_e$ |
| e) Tracerexperiment in oppervlaktewater:                 | $V_w = L \cdot A$                       |

waarin:

$r$  = radius van de kolom (dm)

$L$  = afstand tussen injectie en bemonsteringspunt (dm)

$n_e$  = porositeit (-)

$D$  = dikte van de aquifer (dm)

$A$  = natte oppervlak (dm<sup>2</sup>)

Gezien het empirische karakter en het belang van een goede inschatting van de hoeveelheid te doseren tracer wordt door Leibundgut et al. (2009) aangeraden om altijd een tweede (alternatieve) rekenmethode toe te passen. Voor voorbeelden wordt verwezen naar Field (2003) en het verderop in deze paragraaf opgenomen voorbeeld uit de Zwitserse Praxishilfe. Als de tracer niet direct in het grondwater, maar in de onverzadigde zone wordt gedoseerd, is het verstandig om de hoeveelheid tracer met een factor 2-3 te verhogen. Daarnaast moet de hoeveelheid tracer worden verhoogd bij een meetbare achtergrondwaarde van de tracer, ongunstige grondwater eigenschappen (troebeling, ongunstige pH), te verwachten adsorptie aan de bodem (organische stof, klei), toepassing nabij een waterscheiding en karstonderzoek op regionale schaal.

In het geval dat een zouttracer dosering wordt terug gemeten middels EGV sensoren, moeten de EGV waarden van de gedoseerde hoeveelheden en detectielimieten worden omgerekend van mS/cm naar mg/l. De EGV van een NaCl oplossing kan grofweg worden omgerekend naar een concentratie volgens: 1 mS/cm = 581 mg/l. Ook hier is het weer aan te bevelen de maximale (zout) tracerconcentratie en daarmee de EGV verhoging in de put uit te rekenen.

Bij beschikbaarheid van een grondwatermodel, kan ook worden gekozen voor het vooraf, numeriek modelleren van de tracertest. Hierbij is het mogelijk om de invloed van bepaalde parameters te onderzoeken en uiteindelijk te verifiëren met de tracertest.

Voorbeelden van het schatten van benodigde hoeveelheden (naar: (Leibundgut et al., 2009))

1. Tracer experiment met bromide in een zandige aquifer met een porositeit van 0.38. De afstand  $L$  tussen injectie- en onttrekkingsput bedraagt 37 m. De dikte van het watervoerende pakket bedraagt 20 m. Op basis van vergelijking b) bedraagt  $V_w$ :  $34.48 \times 10^6$  l. In combinatie met een detectielimiet van 10 µg/l geeft dit een benodigde massa van: 3.45 kg KBr.
2. Tracer experiment onder natuurlijke stromingscondities over een afstand van 150 m in een zandige aquifer. Dikte van de aquifer: 30 m, gemiddelde porositeit: 0.38. Gebruikmakend van vergelijking c) resulteert dit in een  $V_w$  van  $1.283 \times 10^8$  l en een te doseren massa  $M$  van 12.8 g Uranine of 64 – 256.5 g Naphthionate

Een voorbeeld van een alternatieve methode voor het inschatten van de tracerhoeveelheden wordt gegeven in Schüdel et al. (2002). In deze Zwitserse Praxishilfe wordt uitgegaan van de volgende empirische relatie:

$$M = \alpha \cdot L \cdot A$$

Waarin:

M = te injecteren massa tracer (g)

$\alpha$  = tracer afhankelijke correctiefactor (g/m) (Tabel 3-1)

L = Afstand tussen injectie en bemonsteringspunt (m)

A = Aanpassingsfactor voor aquifer eigenschappen (Tabel 3-2)

Tabel 3-1 Tracer afhankelijke correctiefactoren (g/m)

Fluorescerende tracer	$\alpha$	Zout tracer	$\alpha$
Uranine	1	NaCl	$10^4$
Eosine	2-3	KBr	$3-5 \times 10^3$
Amidorhodamine G	2		
Sulforhodamine B	4		
Pyranin	5		
Napthionate	15		
Tinopal	25		
Duasyn	4		

Tabel 3-2 Aanpassingsfactor voor aquifer eigenschappen (-)

Ongeconsolideerde aquifer	A	Karst aquifer	A
k-waarde > 86.4 m/d	$0.25 \cdot D$	Algemeen:	0.2-1
$8.64 < k\text{-waarde} < 86.4$ m/d	$0.5 \cdot D$	Bij karst verbinding tussen verdwijngat en bron:	$10 \cdot (Q/100)^{0.93}$
k-waarde < 8.64 m/d	D		

D = Dikte watervoerend pakket, Q = Bron debiet ( $m^3/s$ )

Opvallend is dat met deze methode veel grotere doseerhoeveelheden worden verkregen dan met de door Leibundgut et al. (2009) voorgestelde relatie. Op basis van een vergelijking met toegepaste hoeveelheden bromide bij een tracerproef in Nieuwegein (van der Wielen et al., 2008a) blijkt de relatie van Leibundgut et al. (2009) in ieder geval voor ongeconsolideerde aquifers plausibeler resultaten te geven. Voor toepassing onder Nederlandse omstandigheden wordt dan ook nadrukkelijk de voorkeur gegeven aan de methode Leibundgut et al. (2009)

### 3.1.6 Uitwerken doseermethode

Als een globale indruk is verkregen van de reistijden en benodigde tracer massa, moet een plan worden gemaakt voor de dosering. Voor de dosering moet onderscheid worden gemaakt tussen grond- en oppervlaktewater toepassingen.

#### *Grondwater*

Voor tracerproeven in grondwatersystemen zijn, afhankelijk van het doel van de proef, verschillende manieren van inbrengen mogelijk. Voorbeelden hiervan zijn dosering aan maaiveld, dosering in een boorgat en dosering in een (speciaal geplaatste) doseerput. Voordeel van een doseerput is dat goed is omschreven waar de tracer in de aquifer is aangebracht. In karstsystemen kan in sommige gevallen direct in een scheur of zinkgat worden gedoseerd. Voorafgaand aan de dosering moet de infiltratiecapaciteit van de grond bekend zijn. Bij injectie aan maaiveld kan hiervoor gebruik worden gemaakt van een dubbele ring infiltrometer. Bij dosering middels een doseerput kan de infiltratiecapaciteit worden bepaald door een bepaald volume water in de put aan te brengen en het wegzakken hiervan over de tijd te meten met een drukopnemer. Alternatief kan een hoeveelheid water uit de peilbuis worden onttrokken en middels een drukopnemer de stijging van het niveau in de put te meten. Het doseerdebiet moet vervolgens zo worden gekozen dat het grondwaterstromingspatroon zo min mogelijk wordt verstoord.



Figuur 3-2 Opstelling voor het doseren van een traceroplossing

Bij grondwatertoepassingen wordt de tracer gebruikelijk als puls gedoseerd. Hiervoor wordt de benodigde tracer massa ( $M$ ) opgelost in een zo beperkt mogelijke hoeveelheid water. Met name bij het doseren van zouttracers moet hierbij rekening worden gehouden met dichtheidseffecten. Om ongewenste dichtheidsstroming te voorkomen wordt een maximale doseerconcentratie van 1g/l aanbevolen. Deze maximale doseerconcentratie is mede bepalend voor het te doseren volume opgeloste tracerstof en de daarmee de duur van de doseerpuls. Voor dosering van de 3.45 kg KBr uit voorbeeld 1. in de vorige paragraaf is bijvoorbeeld minimaal 3.45 m<sup>3</sup> water nodig. Voor fluorescerende tracers zijn beduidend lagere volumes tracers en dus ook lagere volumes water nodig. De traceroplossing moet verder aansluiten bij de hydrochemische eigenschappen van het grondwater. In een anoxische aquifer moet bijvoorbeeld een even anoxische gehouden traceroplossing worden gedoseerd om neerslagen van bijvoorbeeld ijzer- en mangaan(hydr)oxiden te voorkomen. Voor het maken van een oplossing heeft het dan ook de voorkeur gebruik te maken van water wat uit de aquifer is opgepompt. Na het aanbrengen van relatief kleine volumina (zoals bij fluorescerende tracers) is het belangrijk om goed na te spoelen zodat de tracer massa volledig de aquifer binnendringt. Bij lage doorlatendheden of artesisch water kan het nodig zijn om de tracer onder druk in de aquifer te persen. Om kruisbesmetting te voorkomen moet het voorbereiden van de traceroplossing plaatsvinden op voldoende afstand van de doseerlocatie in een daarvoor geëigende ruimte. Bij gebruik van fluorescerende tracers is het aan te raden om geprefabriceerde geconcentreerde oplossingen te gebruiken en geen tracerstof in poedervorm. Ter voorkoming van verontreiniging en gezondheidsschade, moet het personeel beschermende kleding, handschoenen en brillen dragen en de doseerlocatie goed worden geprepareerd. Daarnaast mag het tracermateriaal niet in hetzelfde voertuig worden vervoerd als het monstername materiaal.



*Figuur 3-3 Monstername bij de onttrekkingsput*



Na het bepalen van de tracerconcentratie en de doseerperiode moet getoetst worden of de concentratie in het opgepompte of uitstromende water enerzijds te allen tijde voldoet aan de voor de tracerstof geldende normen (bepalen worst-case scenario) en anderzijds of de concentratie wel voldoende boven de detectielimiet uitkomt. Zoals aangegeven in paragraaf 3.3.5 wordt door bij deze toetsing de dispersie te verwaarlozen en te veronderstellen dat de tracer als een blokpuls in de put aankomt een worst case situatie beschouwd, waardoor kan worden gegarandeerd dat de concentratie niet boven de norm uitkomt:

$$c_{max} = \frac{V_{doseer} \cdot c_{doseer}}{Q \cdot t_{doseer}}$$

Waarin:

$c_{max}$  = maximaal te verwachten concentratie (mg/l)

$V_{doseer}$  = totaal gedoseerd volume (l)

$c_{doseer}$  = tracerconcentratie in doseervloeistof (mg/l)

$Q$  = onttrekkingsdebiet pompput of uitstroomdebiet bron (l/uur)

$t_{doseer}$  = doseerperiode (uren)

#### *Oppervlaktewater*

In oppervlaktewatersystemen worden tracers voornamelijk toegepast voor het bepalen van reistijden en debieten. In turbulente beken en rivieren zijn tracerproeven zelfs de enige adequate methode om afvoeren te bepalen. Dosering en terug meten is in vergelijking met grondwatersystemen relatief eenvoudig. In het onderstaande worden twee doseermethodes kort toegelicht. Voor het bepalen van debieten met behulp van tracer dosering, is volledige menging van de tracer in een oppervlaktewaterlichaam noodzakelijk. Na volledige menging kan op ieder gewenst punt benedenstrooms de concentratie van de tracer en daarmee het debiet worden bepaald. De opgetreden verdunning is vervolgens een maat voor het debiet. Volledige menging treedt niet instantaan op. Grofweg worden de volgende vuistregels gehanteerd voor de minimale stroomafstanden tot waar menging optreedt: 50 m voor kleine turbulente stroompjes, 200 m voor grotere beken en enkele km voor rivieren. In de praktijk worden twee tracer doseermethodes toegepast: gulp-dosering en constante stroom dosering. Bij de gulp-dosering (Figuur 3-4) wordt een bekende massa tracer als geconcentreerde oplossing toegevoegd als een instantane puls in het midden van de stroom. Uitgaande van geen verlies van tracer tussen doseer- en meetpunt, en het doormeten tot de achtergrondwaarde wordt bereikt, kan het debiet ( $Q$ ) als volgt worden berekend:

$$Q = \frac{M}{\sum_i^N (c_i - c_b) \cdot \Delta t_i}$$

Waarin:

$M$  = massa tracer

$Q$  = debiet

$c_b$  = achtergrondconcentratie op tijdstip  $t$

$c_i$  = gemeten concentratie op tijdstip  $t_i$

$\Delta t_i$  = tijdsinterval tussen twee monsters



Figuur 3-4 Tracerdosering volgens de 'gulp-methode' (foto: USGS/ Denis LeBlanc)

Een alternatieve methode is de constante stroom dosering. Bij deze methode wordt, gedurende een specifieke periode, een traceroplossing met een constante flux gedoseerd. Een veel gebruikte doseermethode is de zogenaamde Mariotte fles, waarmee verzekerd wordt dat de traceroplossing met een constante flux wordt toegediend. De resulterende tracerconcentratie benedenstrooms stijgt van de achtergrondconcentratie naar een constante 'plateauwaarde'. Als de plateauwaarde is bereikt kan het debiet (Q) worden berekend volgens:

$$Q = \frac{q_{in} \cdot (c_{in} - c_b)}{(c_p - c_b)}$$

Waarin:

$c_b$  = achtergrondconcentratie op tijdstip

$c_{in}$  = concentratie doseervloeistof

$c_p$  = plateau concentratie

$q_{in}$  = flux doseervloeistof

Bij het gebruik van zouttracers wordt constante stroom dosering over het algemeen afgeraden. Bij gebruik van fluorescerende tracers zijn beide methodes toepasbaar.

### 3.1.7 Planning en uitvoering monstername

#### *Monsternameplan*

Voor een geslaagde tracerproef is een goed bemonsteringsplan cruciaal. Een dergelijk plan omvat gedetailleerde informatie over de manier van bemonsteren, de bemonsteringsduur en de bemonsteringsfrequentie. Het opgestelde bemonsteringsplan moet duidelijke instructies geven voor iedereen betrokken bij de uitvoering van het experiment.

Voor het opstellen van een adequaat bemonsteringsplan is vooraf een conceptueel beeld van de doorbraaktijden noodzakelijk. Bij grondwatertoepassingen kan hiervoor gebruik worden gemaakt van de in par. 3.1.4 weergegeven rekenmethodes voor de reistijd. Uitgaande van een normale verdeling (conservatieve tracer) voor de vorm van de doorbraak, kan op basis van de gemiddelde stroomsnelheid en een representatief geachte dispersiviteit een indruk worden verkregen van de standaard deviatie van de doorbraakcurve:

$$\sigma = \sqrt{2\alpha\bar{v}}$$

Waarin:

$\sigma$  = standaarddeviatie van de doorbraakcurve

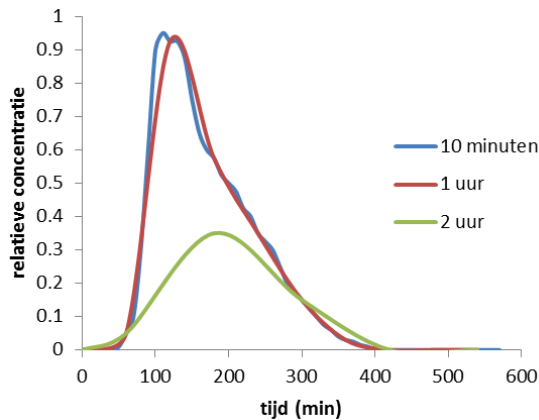
$\alpha$  = dispersiviteit

$\bar{v}$  = gemiddelde stroomsnelheid

Bij handmatige bemonstering moet de timing van de monstername momenten goed zijn afgestemd op de te verwachten doorbraak van de tracer:

- Er moeten voldoende monsters vóór de doorbraak zijn genomen om de achtergrondconcentratie vast te kunnen stellen.
- De monstername moet er qua monstername intervallen op gericht zijn om in ieder geval de aankomst van de tracer, de stijging en het concentratiemaximum gedetailleerd in beeld te brengen. De fijne intervallen moeten minimaal doorlopen tot de helft van de maximale concentratie in het dalende deel van de doorbraakcurve is bereikt.
- Monstername in het verdere verloop van de doorbraakcurve moet adequaat zijn om de zogenaamde 'staart' (tailing) in beeld te brengen en eventuele secundaire pieken te traceren.

De intensiteit van monstername is afhankelijk van het doel en de uitvoering van het tracerexperiment. Conform Schüdel et al., 2002 kunnen 8-10 meetwaarden in het stijgende bereik als afdoende worden beschouwd. In het verdere verloop van de proef kunnen de intervallen tussen metingen groter worden. Het belang van een adequaat monstername schema is toegelicht in Figuur 3-5 waar het effect van het monstername interval op de vorm van de doorbraakcurve is weergegeven. Waar een bemonsteringsinterval op uurbasis nog redelijk adequaat is, resulteert iedere twee uur bemonsteren in een incorrecte doorbraakcurve. Bij twijfelgevallen is het dan ook verstandig om tussentijds reserve monsters te nemen en deze adequaat op te slaan. Verder kunnen tussentijdse laboratoriumresultaten gedurende het experiment verdere optimalisering van het monsternameplan mogelijk maken.



Figuur 3-5 Effect van het bemonsteringsinterval op de uit de metingen afgeleide tracerdoorbraakcurve

Naast handmetingen is het bij vooral fluorescerende tracers goed mogelijk om online meetapparatuur zoals filter fluorometers en fibre optic fluorometers in te zetten (zie par. 2.5). Voordelen van online in situ metingen in het veld zijn:

- Hoge meetfrequentie mogelijk
- Geen transport van monsters naar een laboratorium
- Onverwacht snelle doorbraak van tracer wordt niet gemist.
- Snelle beschikbaarheid meetgegevens
- Geringere inzet van personeel

Nadelen zijn:

- Meetnauwkeurigheid van laboratorium analyses worden niet gehaald
- Meting kan niet worden herhaald
- Voorbereiding van het monster (pH waarde optimaliseren) is nauwelijks mogelijk.
- Apparatuur is gevoelig voor weer en vandalisme. Bij uitval ontstaat verlies aan data.

Conform Schüdel et al., 2002 moet online meten altijd gepaard gaan met monsternamen en laboratorium analyse om de online metingen te kunnen iken. Daarnaast kunnen laboratoriummetingen inzicht verschaffen bij zeer lage concentraties, die bij online metingen buiten het meetbereik vallen. Ook is het aan te bevelen om gelijktijdig pH, temperatuur, geleidbaarheid, turbiditeit en waterstand online te meten.

#### *Monsternamen*

Bij het nemen van watermonsters is een eenduidig protocol noodzakelijk. Allereerst is een duidelijke codering van de genomen monsters cruciaal. Uit de codering moet af te leiden zijn waar het monster is genomen en welk type monster het betreft. Daarnaast moet duidelijk worden vermeld hoe, wanneer en onder welke veldcondities het betreffende monster is genomen. Bij de beschrijving van de veldcondities moet in ieder geval (indien van toepassing) het onttrekkingsdebiet de pH, EC en de temperatuur van het bemonsterde water worden genoteerd. Ook moeten de namen, coördinaten en hoogtes van de bemonsteringslocaties worden vermeld.

Schüdel et al., (2002) geven de volgende basisregels voor bemonstering bij tracerexperimenten:

- Om kruisbesmetting te voorkomen mag monsternamen personeel niet betrokken zijn bij de dosering

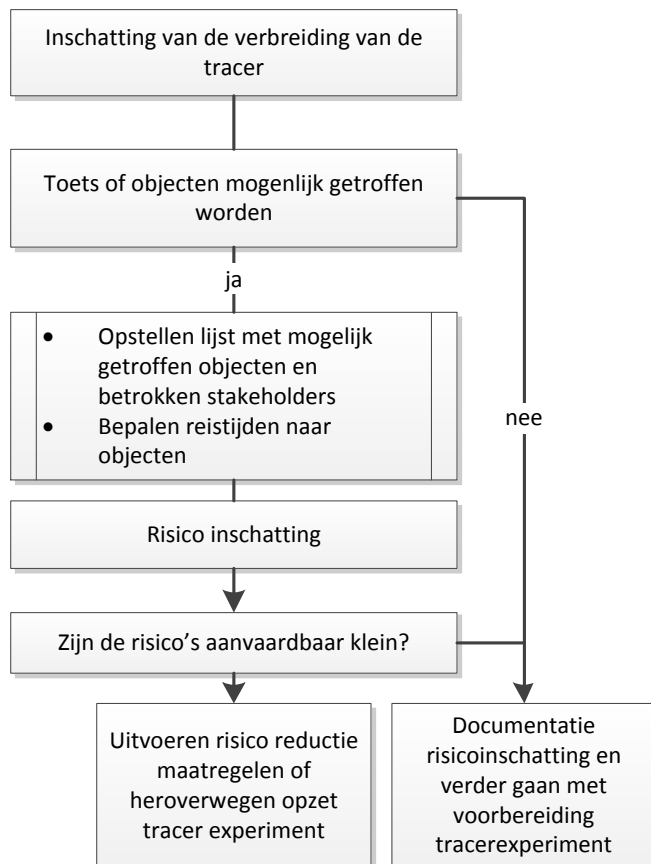
- Het opschrift van monsternamen flessen moet eenduidig de locatie, datum, tijd weergeven
- De monsternamen zijn stofspecifiek en voldoen aan de eisen gesteld door de analysetechniek in het laboratorium
- Monsters moeten donker en gekoeld (smeltend ijs) getransporteerd worden
- Monsters worden zo snel mogelijk naar het laboratorium gebracht
- Bemonstering moet plaatsvinden op onbehandeld ruwwater
- Verontreiniging vanuit monsternamen materiaal moet uitgesloten worden
- Het monsternamen materiaal moet schoon en vorstvrij worden bewaard

Voor fysisch chemische analyse van de monsters is over het algemeen een volume tussen de 50 en 500 ml water voldoende. Voor analyse van zouttracers en fluorescerende tracers is over het algemeen 100 ml voldoende. Voor bemonstering op fluorescerende tracers worden bruine glASFlessen aanbevolen. Voor zouttracers (anionen) kunnen zowel glazen als kunststof flessen worden gebruikt. Voor het opschrift van monsternamen flessen bij fluorescerende tracers wordt het gebruik van viltstiften ontraden omdat de inkt fluorescerende stoffen kan bevatten. Bij glaswerk is het aan te raden nieuwe doppen te gebruiken. Ook ander materiaal (slangen, pompen) moet schoon zijn.

### 3.1.8 Opstellen risico management plan

Voordat een tracerexperiment van start gaat, moeten de potentiële risico's en de manier om er mee om te gaan gespecificeerd worden. In het bijzonder gevoelig zijn experimenten in of dichtbij drinkwaterwingebieden. Echter ook waterinnames van industrie (bijvoorbeeld papier en textiel industrie) kunnen gevoelig zijn voor een onverwachte tracerdoorbraak. In met name oppervlaktewater spelen daarnaast nog ecotoxicologische risico's. Voorgaande aan het uitvoeren van een experiment moeten de risico's voor plant- en diersoorten in beeld worden gebracht. In het geval van drinkwaterproductie en gevoelige industrie moet altijd voldoende backup capaciteit beschikbaar zijn om de leveringszekerheid te garanderen. In het geval van fluorescente tracers kan een mobiele zuivering gereed worden gehouden om ongewenste kleur uit het water te verwijderen.

Voorafgaand aan het experiment moet een overzicht worden gemaakt van alle personen en bedrijven en hun belangen in de directe omgeving van het onderzoeksgebied. Vervolgens moet onderzocht worden of en zo ja hoe het tracerexperiment de belangen van deze personen en instanties kan schaden (Figuur 3-6). Daarna moeten de relevante milieu- en gezondheidsautoriteiten (zie par 2.8) worden geïnformeerd. Deze autoriteiten moeten toestemming verlenen voor de uitvoer van het experiment en verifiëren dat het experiment wordt uitgevoerd in overeenstemming met de geldende wet en regelgeving en dat de rechten van individuen niet worden geschaad.



Figuur 3-6 Doorloopschema voor risico inschatting (naar: Schüdel et al., (2002))

In een oppervlaktewater systeem is het vrij eenvoudig vast te stellen welke functies worden beïnvloed door een tracerdosering. In een grondwatersysteem is dit minder eenduidig en moet een drie dimensionaal beeld worden gevormd van de ondergrond en grondwaterstroming en hierop van invloed zijnde factoren als drainage en onttrekkingen.

Na goedkeuring door de autoriteiten (zie volgende paragraaf) moeten de lokale stakeholders worden geïnformeerd. Ook is het (zeker bij dosering van fluorescerende tracers in oppervlaktewater) verstandig om de lokale politie te informeren over het uit te voeren experiment. Met goede en tijdige informatie kan maatschappelijke onrust ten aanzien van gevolgen voor volksgezondheid en milieu worden voorkomen of verminderd.

### 3.1.9 Overleg met autoriteiten en formele vraag om toestemming

Zoals al in de vorige paragraaf aangegeven, moet voorafgaand aan de uitvoering van een tracerexperiment is afstemming met de bevoegde autoriteiten noodzakelijk. In paragraaf 2.8 is een overzicht gegeven van de bevoegde instanties in Nederland. Het is van belang om in een vroeg stadium de beoogde tracerstof en proefopzet af te stemmen met het bevoegde gezag. Zo wordt voorkomen dat de experimentele opzet in een laat stadium moet worden bijgesteld met de bijbehorende kosten, kans op fouten en tijdverlies. Een overzicht van de voor de formele aanvraag benodigde gegevens is opgenomen in paragraaf 2.8.

### 3.1.10 Aanvullende praktische suggesties

- Voorkom kruis-contaminatie en ongelukken

Kruis-contaminatie kan een tracer experiment volledig laten mislukken en moet dus te allen tijde worden voorkomen. Het voorbereiden van een traceroplossing moet dan ook plaatsvinden buiten het studiegebied. Mensen betrokken bij het doseren moeten worden uitgesloten van voorbereidingen voor monsternamen en analyse op de locatie. Het voor het doseren gebruikte materiaal (jerrycans, slangen, etc.) moet zo snel mogelijk van de veldlocatie worden afgevoerd. Het is verstandig om het tracer materiaal apart van monsternamen materiaal te vervoeren en op te slaan. Verder dient al het betrokken personeel geschikte beschermende kleding (overalls, handschoenen, brillen) te dragen en moet het terrein zorgvuldig worden ingedeeld.

- Wees voorbereid op afwijkingen in reistijden

Een vooraf bepaald bemonsteringsplan omvat over het algemeen een hogere meetfrequentie aan het begin van de verwachte doorbraak (zie paragraaf 3.1.7). De werkelijke doorbraak kan echter afwijken van de vooraf bepaalde doorbraak. Het is daarom verstandig om indien mogelijk, on-site analyse technieken in te zetten om tijdig en flexibel te kunnen reageren en de meetfrequentie te optimaliseren.

- Documenteer duidelijk en volledig

Goede documentatie van het experiment is cruciaal voor het succes van een experiment en de reproduceerbaarheid en interpretatie van de resultaten. Stel vooraf protocollen op voor het noteren van voor doseer en bemonstering informatie. Noteer zoveel mogelijk informatie over toestandsvariabelen als grondwaterstanden, debieten en meteorologische informatie. Daarnaast moet elke afwijking van het oorspronkelijke plan nauwkeurig worden vastgelegd, zodat in een later stadium de mogelijke effecten hiervan op te proef zijn te reproduceren.





## 4 Conclusies

### 4.1 Kansrijke tracers

Op basis van de gedetailleerde analyse van 19 geselecteerde tracers komen de volgende tracerstoffen als kansrijk voor toepassing in Nederland naar voren:

- Chloride
- Bromide
- Zwaar water (Deuterium, zuurstof 18)
- Uranine of Naphthionate (toepassing in grondwater)
- Naphthionate of Amidorhodamine G (toepassing in oppervlaktewater)
- Acesulfaam

Het algemene beleid van de drinkwatersector is er op gericht om organische microverontreinigingen te weren uit het milieu en het drinkwater. Voorafgaand aan de toepassing van fluorescerende stoffen of zoetstoffen als kunstmatige tracer, moet daarom de principe afweging worden gemaakt of het introduceren van deze (in de gebruikte concentraties onschuldige) stoffen te verantwoorden is ten opzichte van het belang van de te beantwoorden vraag.

De stoffen Deuterium en Acesulfaam zijn vaak al in het milieu aanwezig en kunnen dienen als natuurlijke tracer of als tracer van communaal afvalwater. Het kunstmatig introduceren van deze stoffen bij een tracerproef kan deze signalen en toekomstige analyses verstoren. Aan de toepassing bromide en chloride kleven weinig milieu bezwaren, wel moet bij toepassing van bromide gecontroleerd worden of er in de zuivering geen bromaat kan ontstaan. Door optredende (grote) verdunningen zijn deze stoffen echter niet altijd toepasbaar.

### 4.2 Methodiek voor de uitvoering van tracerproeven

In deze studie is op basis van Zwitserse en Duitse ervaring een stroomschema uitgewerkt voor de voorbereiding en uitvoering van een tracerproef. Dit generieke protocol beschrijft stapsgewijs de noodzakelijke acties voor het realiseren van een geslaagde tracerproef. De methodiek omvat aanwijzingen voor het vormgeven van de dosering (inclusief methodes voor het schatten van de benodigde hoeveelheden), het vormgeven van planning en uitvoering van de bemonstering en het uitwerken van een risico management plan. Verder is uitgewerkt welke wet- en regelgeving van toepassing is en welke organisaties bevoegd gezag zijn bij een tracerproef. Hierbij is tevens vermeld welke gegevens aangeleverd moeten worden aan de bevoegde instanties.

### 4.3 Aanbevelingen

Deze studie biedt handreikingen voor het uitvoeren van tracerexperimenten in de nabijheid van drinkwaterwinningen. Een logische volgende stap is het uitvoeren van een aantal experimenten om de beschreven methodiek te valideren en eventueel aan te scherpen.



## 5 Literatuur

- Aeschbach-Hertig, W., 2006. *Physics of Aquatic Systems II. 1. Introduction to isotope hydrology.* University of Heidelberg.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater And Pollution.* Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands.
- Behrens, H. et al., 2001. Toxicological and ecotoxicological assessment of water tracers. *Hydrogeology Journal*, 9: 321-325.
- Beltman, W.H.J., Wieggers, H.J.J., De Rooy, M.L., Matser, A.M., 2001. Afspoeling van amitrol, atrazin en glyfosaat vanaf een betonklinker verharding. Veldproeven en modelsimulaties, Alterra-rapport 319, Alterra Wageningen.
- Boiten, W., 2008. *Hydrometry: IHE Delft lecture note series.* CRC Press.
- Brüschweiler, B., 2007. Markierstoffe im Bereich von Trinkwasserfassungen. *GWA*, 4: 355-359.
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Kahle, M., Muller, M.D., Poiger, T., 2009. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 43(12): 4381-4385.
- Clark, J.F., Schlosser, P., Stute, M., Simpson, H.J., 1996. SF6-3He tracer release experiment: A new method of determining longitudinal dispersion coefficients in large rivers. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1527-1532.
- EC-SCF, 2000. Revised opinion on cyclamic acid and its sodium and calcium salts, SCF/CSEDUL/192, European Commission.
- Einsiedl, F., 2005. Flow system dynamics and water storage of a fissured-porous karst aquifer characterized by artificial and environmental tracers. *Journal of Hydrology*, 312(1): 312-321.
- Engelhardt, I. et al., 2011. Comparison of tracer methods to quantify hydrodynamic exchange within the hyporheic zone. *Journal of Hydrology*, 400(1): 255-266.
- EU, 1994. EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/35/EC of 30 June 1994 on sweeteners for use in foodstuffs. OJ No 237, 10. 9. 1994, p. 3.
- Field, M., 2003. A review of some tracer-test design equations for tracer-mass estimation and sample-collection frequency. *Environmental Geology*, 43(8): 867-881.
- Field, M., Wilhelm, R., Quinlan, J., Aley, T., 1995. An assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing. *Environmental Monitoring and Assessment*, 38(1): 75-96.
- Gehre, M., Hoefling, R., Kowski, P., Strauch, G., 1996. Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Analytical Chemistry*, 68(24): 4414-4417.
- Gombert, P. et al., 2010. Toxicity and Ecotoxicity of By-Products Resulting from Degradation of Fluorescent Tracers Used in the Karstic Chalk of Normandy (France), *Advances in Research in Karst Media.* Springer, pp. 275-280.
- Haber, B., von Rymon Lipinski, G.-W., Rathjen, S., 2006. 5 Acesulfame K. *Sweeteners and Sugar Alternatives in Food Technology*: 65.
- Hornsta, L.M., 2013. Virusverwijdering door bodemtransport onder invloed suboxische condities. BTO 2013.001, KWR, Nieuwegein.
- Jones, P.J., Leatherdale, S.T., 1991. Stable isotopes in clinical research: safety reaffirmed. *Clinical Science*, 80(Pt 4): 277-280.
- Koeniger, P., Leibundgut, C., Link, T., Marshall, J.D., 2010. Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Organic Geochemistry*, 41(1): 31-40.
- Lang, P., 2003. Application of artificial tracers in hydrology *Bulletín d'Hydrogéologie* No 20. Université de Neuchâtel.

- Lange, F.T., Scheurer, M., Brauch, H.-J., 2012. Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(9): 2503-2518.
- Lehwald, A., Thévenin, D., Zähringer, K., 2010. Quantifying macro-mixing and micro-mixing in a static mixer using two-tracer laser-induced fluorescence. *Experiments in Fluids*, 48(5): 823-836.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C., 2009. *Tracers in Hydrology*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
- Lubick, N., 2008. Artificial sweetener persists in the environment. *Environmental Science and Technology*, 42(9): 3125.
- Makkink, H.J., Bailemans, M.L.M., Schrama, E.J., Leunk, I., Rambags, F., 2014. Kennisdocument Puttenvelden - update 2014, KWR 2011.014 , Nieuwegein.
- Mawhinney, D.B., Young, R.B., Vanderford, B.J., Borch, T., Snyder, S.A., 2011. Artificial sweetener sucralose in US drinking water systems. *Environmental Science & Technology*, 45(20): 8716-8722.
- Meus, P., Käss, W., Schnegg, P., 2006. Background and detection of fluorescent tracers in karst groundwater. *Karst, climate change and groundwater. Hidrogeologia y Aguas Subterráneas*, 18: 65-75.
- Moser, H., Rauert, W., 2005. Isotopic tracers for obtaining hydrologic parameters. In: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Froehlich, K.F.O. (Eds.), *Isotopes in the Water Cycle: Present and Future of a Developing Science*. IEA, pp. 11-24.
- National Research Council, 1999. *Health Effects of Exposure to Radon: BEIR VI*. The National Academies Press.
- Nobel, P.J., Cirkel, D.G., 2005. Effecten van begrazing en recreatie op de microbiologische waterkwaliteit, resultaten van veldexperimenten en vertaling naar maatregelen, BTO rapport 2005.006, Kiwa N.V. Nieuwegein.
- OECD SIDS, 2003. *SIDS Initial Assessment Report For SIAM 16*, UNEP PUBLICATIONS, Paris.
- Ordóñez, E.Y., Quintana, J.B., Rodil, R., Cela, R., 2012. Determination of artificial sweeteners in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1256: 197-205.
- Reinders, A. et al., 2006. Sugarcane ShSUT1: analysis of sucrose transport activity and inhibition by sucralose. *Plant, Cell & Environment*, 29(10): 1871-1880.
- Renwick, A., 1986. The metabolism of intense sweeteners. *Xenobiotica*, 16(10-11): 1057-1071.
- Rieckermann, J., Gujer, W., 2002. Quantifying exfiltration from leaky sewers with artificial tracers, 16th European Junior Scientist Workshop “Real Time Control of Urban Drainage Systems” Milo, Etna Mountain, Italy 7-10 November 2002.
- Roberts, A., Renwick, A., Sims, J., Snodin, D., 2000. Sucralose metabolism and pharmacokinetics in man. *Food and Chemical Toxicology*, 38: 31-41.
- Robertson, W. et al., 2013. Persistence of artificial sweeteners in a 15-year-old septic system plume. *Journal of Hydrology*, 477: 43-54.
- Scheurer, M., 2012. *Artificial sweeteners. Studies of their environmental fate, drinking water relevance, use as anthropogenic markers, and ozonation products*, PhD Thesis, Fakultät Nachhaltigkeit der Leuphana Universität Lüneburg.
- Scheurer, M. et al., 2012. Structural elucidation of main ozonation products of the artificial sweeteners cyclamate and acesulfame. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4): 1107-1118.
- Scheurer, M., Storck, F.R., Brauch, H.-J., Lange, F.T., 2010. Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Research*, 44(12): 3573-3584.
- Schüdel, B. et al., 2002. Einsatz künstlicher tracer in der hydrogeologie, praxishilfe, Berichte des BWG, serie Geologie, Nr. 3, Bern.
- Scrimgeour, C., Begley, I., Thomason, M., 1999. Measurement of deuterium incorporation into fatty acids by gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(4): 271-274.

- Soh, L., Connors, K.A., Brooks, B.W., Zimmerman, J., 2011. Fate of sucralose through environmental and water treatment processes and impact on plant indicator species. *Environmental Science & Technology*, 45(4): 1363-1369.
- Solomon, D.K., Cook, P.G., Sanford, W.E., 1998. Dissolved gases in subsurface hydrology. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam: 291-318.
- Stuyfzand, P.J., 2010. Multitracing of artificially recharged Rhine River water in the coastal dune aquifer system of the Western Netherlands, Proc. ISMAR-7, Abu Dhabi, 9-13 Oct 2010,.
- Tijhuis, M.J., Hendriksen, M., Fransen, H.P., Hoekstra, J., 2009. Het afwegen van positieve en negatieve gezondheidseffecten van voedingsmiddelen. Casestudie: toegevoegd suiker versus zoetstoffen in koolzuurhoudende frisdranken, Briefrapport 350101002/2009, RIVM, Bilthoven.
- US-EPA, 2012. A Citizen's Guide To Radon. The Guide To Protecting Yourself And Your Family From Radon, EPA 402/K-12/002.
- van der Wielen, P.W.J.J., Senden, W., Medema, G.J., 2008a. De microbiologische veiligheid van de 60-dagenzone rond grondwaterwinningen. BTO 2008.004, Kiwa Water Research, Nieuwegein.
- van der Wielen, P.W.J.J., Senden, W.J.M.K., Medema, G., 2008b. Removal of bacteriophages MS2 and  $\Phi$ X174 during transport in a sandy anoxic aquifer. *Environmental Science and Technology*, 42(12): 4589-4594.
- van Rooij-van den Bos, L. et al., 2004. Onderzoek naar de kunstmatige zoetstoffen Sacharine, Aspartaam, Acesulfaam-K en Cyclamaat in levensmiddelen, Gehaltebepaling en inname door de Nederlandse populatie, Voedsel en Waren Autoriteit / Keuringsdienst van Waren, Eindhoven.
- Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Brown, S.J., Bickerton, G., 2011. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *Journal of Hydrology*, 401(1): 126-133.
- VROM, 1999. Stoffen en normen 1999 - Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het Milieubeleid.
- WHO, 2003. Edetic acid (EDTA) in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/58, World Health Organisation.
- WHO, 2009. Bromide in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/HSE/WSH/09.01/6, WHO Press, Geneva Switzerland.
- Wolf, D., Cohen, H., Meshorer, A., Wasserman, I., Samuel, D., 1978. The effect of I8O on the growth and reproduction of mice. In: Klein, E.R., Klein, P.D. (Eds.), *Stable isotopes: proceedings of the Third International Conference*.s. New York: Academic Pres, pp. 353-60.



## Bijlage I Beoordeling tracers

Eendoordeel		Hydro chemische eigenschappen		Analyse technieken	Beschikbaarheid en kosten	Veiligheid & Gezondheid	Wet- en regelgeving
		Grondwater	Oppervlaktewater				
Naam	CAS nr / E nr						
<b>Zouten</b>							
Chloride	16887-00-6	+/-	+/-	++	+	+	+
Bromide	24959-67-9	+	+	+	+	+	+
Lithium		+/-	+	+	+/-	-	+/-
<b>Activeerbare isotopen</b>							
Kalium ( <sup>40</sup> K) beta straling		+	+	+	-	-	+/-
K/Ar datering		+	+	+	-	-	+/-
Radon ( <sup>222</sup> Rn) alpha straling		+/-	+/-	+	-	-	+/-
Tritium ( <sup>3</sup> H) Beta straling		+	+	-	-	-	+/-
Deuterium ( <sup>2</sup> H)	7789-20-0	+	+	+/-	+/-	+	+
Zuurstof 18 ( <sup>18</sup> O)		+	+	+/-	+/-	+	+
<b>Fluorescerende kleurstoffen</b>							
Amidorhodamine G	5873-16-5	+/-	+	+	+	+	+
Eosin yellow	17372-87-1	+/-	-	+	+	+	+
Naphthionate	130-13-2	+	+/-	+	+	+	+
Pyranine	6358-69-6	+/-	+/-	+	+	+	+
Rhodamine B	81-88-9	-	+	+	+	-	-
Rhodamine WT	37299-86-8	-	+	+	+	-	-
Sulforhodamine B	3520-42-1	-	+	+	+	-	-
Tinopal CBS-X	27344-41-8	-	-	+	+	+	+
Uranine	518-47-8	+	-	+	+	+	+
<b>Zoetstoffen</b>							
Acesulfaam	55589-62-3 / E950	+	+	+/-	+/-	+	+/-
Cyclamaat	139-05-9 / E952	-	+/-	+/-	+/-	+	+/-
Saccharin	81-07-2 / E954	-	+/-	+/-	+/-	+	+/-
Sucralose	56038-13-2 / E955	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+/-





## Bijlage II Voorbeeld doseerprotocol

Doseerprotocol			
Projectnaam			
Bedrijf			
Adres			
Tel.			
Tel. (privé)			
e-mail			
Doel van de studie:			
Locatie van de dosering:			
x coord:			
y coord:			
Hoogte:	m+NAP		
Beschrijving van de locatie: (schets op achterzijde)			
Toediening in:			
Type Aquifer			
Voorspoeling?	tijd van:		tot: <input type="text"/>
	hoeveelheid:	<input type="text"/>	L
Grondwaterstroming:	<input type="text"/>	m/d	gemeten/berekend/geschat?
Pompdebiet:	<input type="text"/>	m <sup>3</sup> /uur	gemeten/berekend/geschat?
	pH grondwater:	<input type="text"/>	EC: <input type="text"/>
	°C water:	<input type="text"/>	°C lucht: <input type="text"/>
Stofnaam tracer:			
Tracer concentratie:			
Type toediening:	oplossing in water/droge stof/suspensie		
tracerdosering:	tijd van:		tot: <input type="text"/>
	hoeveelheid:	<input type="text"/>	L
	flux:	<input type="text"/>	L/uur
Naspoeling?:	tijd van:		tot: <input type="text"/>
	hoeveelheid:	<input type="text"/>	L
Opmerkingen:			



## Bijlage III Voorbeeld monstername protocol

<b>Monstername protocol</b>	
Projectnaam	
Bedrijf	
Adres	
Tel.	
Tel. (privé)	
e-mail	
laboratorium adres (bij directe verzending)	
Bedrijf	
Adres	
Tel.	
e-mail	
<b>Aandachtspunten:</b>	
Opschriften van flessen vermeld: projectnaam, locatie, datum en tijd en unieke monstercode (gebruik geen viltstiften)	
Alleen ruwwater bemonsteren (controleer of er tussen de onttrekking en het monsternamepunt geen bewerking plaatsvindt)	
Dop, flessenhals en binnenzijde flessen niet aanraken	
Flessen eerst half vullen, dan onspoelen en vervolgens afvullen en afsluiten	
Monsters absoluut lichtvrij, koel en vorstvrij bewaren	
Monsters breukzeker bewaren	
Bemonsteringsapparatuur bij direct contact (slangen, pompen) slechts op één locatie gebruiken om contaminatie te voorkomen	
Opvallende veranderingen (tracerdoorbraak, grondwaterstandsveranderingen, etc) melden aan projectleider	
Falen van meetapparatuur en aanpassingen aan de bemonstering noteren en melden aan projectleider	
Maak een schets van de monstername locatie	



