

OVERZICHT INDICATOREN FOSFAAT NALEVERING VANUIT DE WATERBODEM

WATERDIENST



27 augustus 2009
074259453:0.4!
C01012.200064/SD

Inhoud

1	Inleiding	4
2	P in het aquatisch systeem	7
2.1	Inleiding	7
2.2	Processen	7
2.3	Vormen van P in de waterbodem en waterkolom	11
3	Methoden voor fractionering en extractie van P	13
3.1	Inleiding	13
3.2	Fractionering	13
3.3	Extractiemethoden	15
4	Indicatoren	18
4.1	Inleiding	18
4.2	Directe methoden	18
4.3	Indirecte methoden	22
4.4	Overzicht	25
5	Advies en aanbevelingen	28
5.1	Algemeen	28
5.2	Standaard toetsingsmethode	28
5.3	1: Specialistische toetsingsmethode	29
5.4	2: specialistische toetsingsmethode	30
5.5	Overige aanbevelingen	30
6	Literatuuroverzicht	32
7	Bijlagen	35
7.1	Verslag bezoek vakgroep Aquatische Ecologie & Waterkwaliteitsbeheer WUR.	35
7.2	Verslag bezoek sectie Bodemkwaliteit WUR	36
7.3	Verslag bezoek B-ware Nijmegen 15 juni 2009	40
	Colofon	43

Voorwoord

Het voorliggende rapport is geschreven in opdracht van Rijkswaterstaat Waterdienst. Deltares heeft het proces inhoudelijk begeleid, de uitvoering is verzorgd door ARCADIS. De auteurs willen graag Leonard Osté van Deltares, Fons Smolders van B-ware - Raboud Universiteit Nijmegen, Miquel Lurling en Frank van Oosterhout van de Wageningen Universiteit vakgroep Aquatische Ecologie en Waterkwaliteitsbeheer en Erwin Temminghoff van de Wageningen Universiteit vakgroep bodemkwaliteit van harte bedanken voor hun bijdrage aan deze rapportage.

HOOFDSTUK 1 Inleiding

Aanleiding

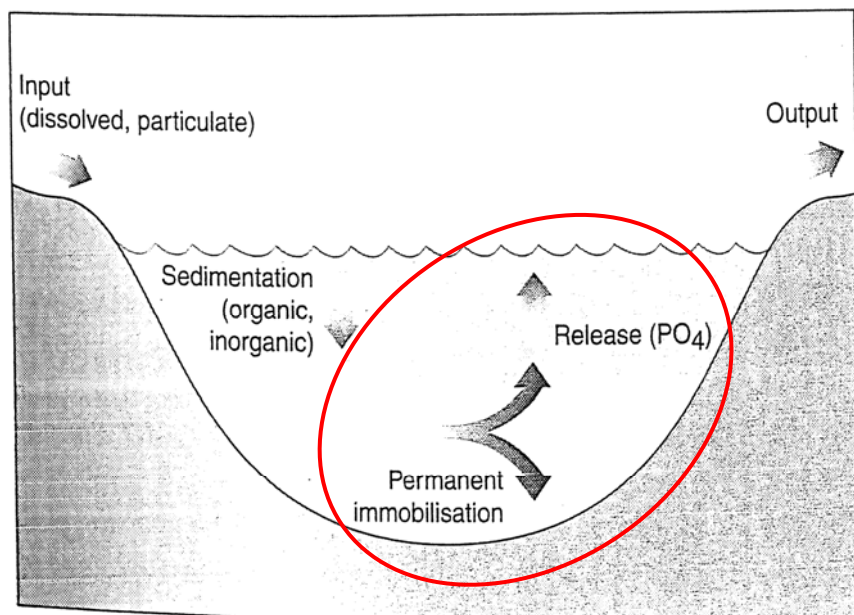
Door de overheveling van de Wet bodembescherming naar de Waterwet is de plek van de waterbodem veranderd. Er is een nieuw toetsingskader ontstaan waarbinnen moet worden vastgesteld in hoeverre de waterbodemkwaliteit (mede) de oorzaak is van het niet bereiken van de gewenste gebiedskwaliteit. Dit toetsingskader dient op meerdere vlakken verder ontwikkeld te worden. Eén van deze vlakken is de eutrofiëringproblematiek. Hiervoor heeft Deltares twee sporen voorgesteld:

1. Het maken van een eenvoudig nutriëntenmodel waarin de bijdrage van de waterbodem ten opzichte van de externe belasting wordt gekwantificeerd.
2. Het gebruiken/doorontwikkelen van indicatormetingen welke het belang van de waterbodem voor de nutriëntenproblematiek (lees: de interne P-belasting) kunnen schatten.

Dit rapport heeft betrekking op het tweede ontwikkelingspoot. In figuur 1.1 wordt het proces waar dit spoor zich op richt schematisch weergegeven. Fosfor dat in het systeem komt kan in de waterbodem worden vastgelegd, dit kan permanent van aard zijn of tijdelijk, in het laatste geval zal het dan als fosfaat vrijkomen en de waterkolom in diffunderen.

Figuur 1.1

Transport van P in het aquatisch systeem (naar Sondergaard, 2007)



Werkwijze

Om indicatormetingen te gebruiken of door te ontwikkelen is een overzicht nodig van de nu gebruikte methoden en de bruikbaarheid hiervan onder verschillende omstandigheden. Om deze reden wordt in deze rapportage:

- Een overzicht gegeven van de gebruikte indicatoren om interne P-belasting te bepalen.
- De voor- en nadelen van de verschillende methoden benoemt en een oordeel gegeven over de bruikbaarheid (betrouwbaarheid, toepasbaarheid) gegeven (indien mogelijk op basis van de verzamelde kennis).
- Een advies gegeven voor (door)ontwikkeling van bestaande indicatoren of nieuwe ideeën.

Bij het uitvoeren van de literatuurstudie is uitgegaan van de startnotitie opgesteld door Deltares betreffende indicatoren. Naast de indicatoren worden ook extractiemethoden voor beschikbaarheid van fosfaat onderzocht. Er wordt een overzicht gegeven van de methoden gebruikt bij onder andere WUR Bodemkwaliteit, WUR Aquatische Ecologie en Waterkwaliteit, Radboud Universiteit Nijmegen (RUN) Aquatische ecologie en milieubiologie en de bureaus B-ware, Witteveen en Bos en ARCADIS.

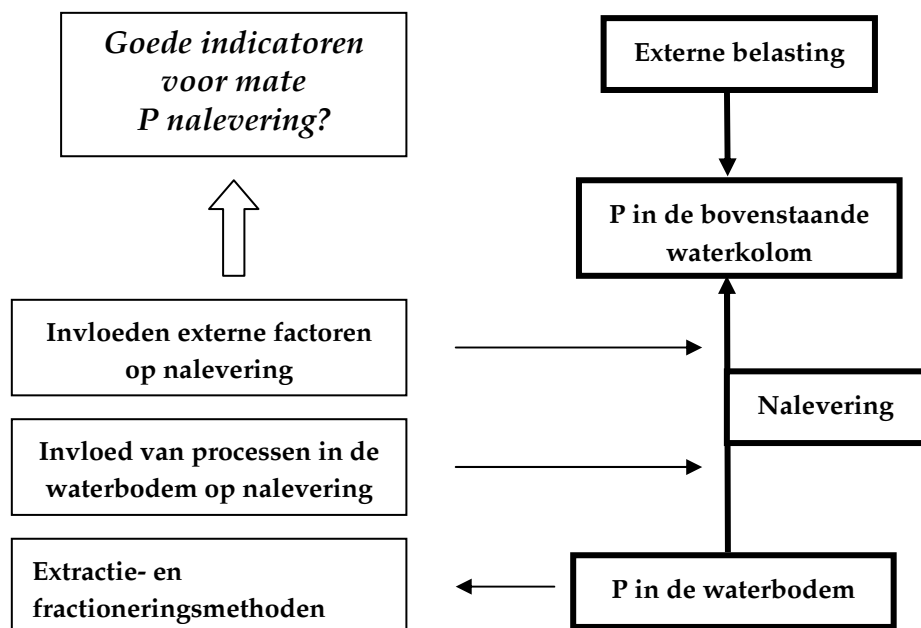
Om tot een gedegen oordeel te komen van voor- en nadelen en bruikbaarheid en om snel veel informatie boven tafel te krijgen is direct contact gezocht met medewerkers van de Waterdienst, WUR Aquatische ecologie, WUR Bodemkwaliteit en van de RUN die de verschillende methoden toepassen of hebben ontwikkeld.

Leeswijzer

De achterliggende gedachte van dit onderzoek is dat bepaalde factoren die van invloed zijn op P-nalevering of bepaalde metingen aan processen of concentraties van P fracties in de bodem een indicator kunnen zijn voor de mate en duur van P-nalevering. Dit is schematisch weergegeven in figuur 1.2.

Figuur 1.2

Mogelijke indicatoren mate P nalevering



In hoofdstuk 2 zal een algemeen overzicht worden gegeven van de vormen waarin in P in het aquatisch systeem, en nog specifiek, in de waterbodem voorkomt en processen die hierop van invloed zijn. In Hoofdstuk 3 worden meetmethoden behandeld die inzicht kunnen geven in de verdeling van deze verschillende vormen van P in het systeem. In hoofdstuk 4 wordt een overzicht gegeven van indicatoren om de P-nalevering te bepalen en de voor- en nadelen van deze methoden. In hoofdstuk 5 zullen aanbevelingen worden gedaan over bruikbaarheid van bepaalde methoden en wordt advies voor doorontwikkeling gegeven. In hoofdstuk 6 is naast de gebruikte literatuur ook andere literatuur weergegeven die relevant is voor dit onderwerp.

Afbakening

In dit onderzoek ligt de focus op indicatoren voor nalevering van P. Daarnaast is het ook van belang om de relevantie van de nalevering te bepalen. In het rapport zal hier niet in detail op in worden gegaan. De relevantie van nalevering neemt toe wanneer de externe belasting afneemt, de verblijftijd van het water toeneemt en afwenteling op benedenstrooms gelegen waterlichamen van belang is.

HOOFDSTUK 2 P in het aquatisch systeem

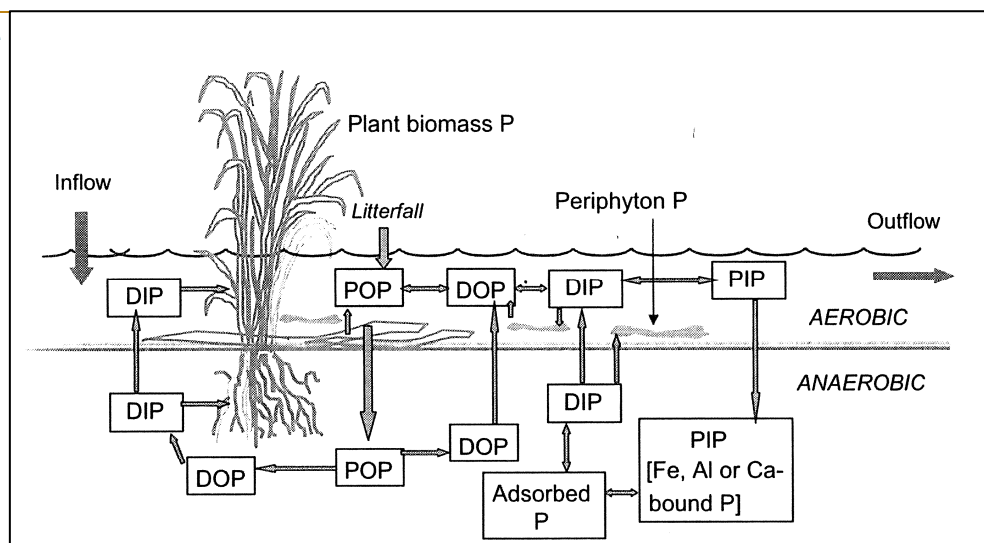
2.1

INLEIDING

Fosfor heeft altijd veel aandacht gekregen tijdens onderzoek naar de eutrofiëringproblematiek. Fosfor is in veel zoetwatersystemen het limiterende nutriënt en heeft een dynamische water – sediment interactie. Hierdoor is de fosfor kringloop een moeilijk te doorgronden kringloop waarbij de hoeveelheid P in de diverse fracties per systeem enorm varieert. Om een beeld te geven van de complexiteit van de fosfor kringloop is figuur 2.1 opgenomen. Deze kringloop wordt nog complexer door een veelheid aan factoren die er invloed op uitoefenen zoals de aanwezigheid van sulfaat in het systeem, hierover volgt meer in paragraaf 2.2.

Figuur 2.1

De fosfor kringloop in ondiepe begroeide zoetwatersystemen (Naar Dunne & Reddy 2005)



Sleutel: de fosfor fracties kunnen onderverdeeld worden in dissolved inorganic phosphorus (DIP), dissolved organic phosphorus (DOP), particulate inorganic phosphorus (PIP) en particulate organic phosphorus (POP).

2.2

PROCESSEN

Gedurende de jarenlange eutrofiëring van veel Nederlandse binnenwateren heeft veel fosfor zich gebonden aan het sediment en kan nageleverd worden aan de waterkolom. Deze 'interne belasting' kan een vertraging van jaren opleveren na het reduceren van de externe belasting (Scheffer, 1998). Er zijn vele processen en factoren die invloed hebben op de interne belasting. In deze paragraaf zullen de belangrijkste hiervan besproken worden.

Beschikbaarheid

Het is van belang te weten welk deel van de fosfor voorraad in een watersysteem beschikbaar is voor planten en algengroei in water en sediment en op welke termijn. Er is lang aangenomen dat het 'soluble reactive phosphorus' (SRP, DIP in Afbeelding 2.1) een goede indicator is voor direct beschikbaar fosfor. Het idee was dat SRP ongeveer gelijk is aan de concentratie orthofosfaat (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) en dat dit de enige vorm van plant opneembare fosfor is. Tegenwoordig is duidelijk dat dit verband niet altijd opgaat omdat er ook een gebonden fractie is die op zeer korte termijn beschikbaar kan komen (PIP in Afbeelding 2.1) maar in praktijk geeft SRP vaak een goede indicatie van de direct beschikbare hoeveelheid fosfor (Scheffer 1998). De rest van de fosforfracties is niet direct beschikbaar maar de vraag rest welk deel op termijn beschikbaar kan komen. Een groot deel van de overige fracties is op relatief korte termijn beschikbaar. Door oplossing en desorptie kan een deel van de anorganisch deeltjesgebonden P beschikbaar komen (PIP) en ook P die is vastgelegd in algen (deel van POP) kan door afsterven van algen en decompositie snel beschikbaar worden.

Een indicator die in veel studies wordt gebruikt voor de beschikbare hoeveelheid fosfor in de waterkolom is totaal fosfor (P_{tot}). Dit wordt ook door waterschappen gebruikt in het standaard meetpakket en gebruikt voor diverse normeringen (MTR, GEP). Probleem hierbij is dat deze indicator geen beeld geeft van het direct beschikbare P en ook niet van het op termijn beschikbare P. Enerzijds is een deel van de aanwezige fosfor in de waterkolom simpelweg niet direct beschikbaar doordat het gebonden is aan zwevende stof of aanwezig is in biota als organisch gebonden P, op die manier wordt een overschatting gemaakt van het direct beschikbare P. Anderzijds wordt geen rekening gehouden met de intensieve interacties die met het sediment plaatsvinden zodat een onderschatting van de totale hoeveelheid beschikbaar fosfor in het systeem wordt gemaakt door enkel totaal P van de waterkolom te meten. De hoeveelheid beschikbaar fosfaat die kan worden nageleverd door de waterbodem hangt af van de samenstelling van die bodem, de P concentraties in de waterkolom en de condities bij het bodemoppervlak (Scheffer 1998).

Bufferwerking

Als de externe belasting van fosfor wordt gereduceerd, zoals in veel Nederlandse wateren het geval is, gaat de waterbodem dus fosfor naleveren in plaats van vastleggen. Dit kan jaren doorgaan afhankelijk van de lading fosfor die in het verleden is vastgelegd in de bodem die gemobiliseerd kan worden (Schippers et al, 2006). Daarom is het wenselijk in te schatten wat de mate en duur van een dergelijke bufferwerking van de waterbodem zal zijn na een geïnitieerde verlaging van de externe belasting. Verscheidene studies tonen aan dat de totaal fosfor concentratie in het sediment en de waterkolom geen significant verband tonen (Molen en Boers, 1994; Jensen et al, 1992). Wel zijn significante correlaties gevonden tussen de P:Fe ratio in het sediment en de fosfor concentratie in de waterkolom onder de voorwaarde dat deze groter is dan 1:10 (Jeppesen et al, 1991; Molen en Boers, 1994; Jensen et al, 1992). Dit houdt dus in dat ijzer ongeveer 10% van zijn eigen gewicht aan fosfor sterk kan binden en dat de rest van de aanwezige fosfor beschikbaar kan zijn. Dit betekent dat bij een P:Fe ratio kleiner dan 1:10 P sterk gebonden wordt en als de ratio groter is dan 1:10 het overschot aan P mogelijk in oplossing gaat.

In de handleiding sanering waterbodems wordt aangegeven dat een waterbodem eutroof is wanneer het totaal fosfor gehalte 1.36 g/kg is en de P:Fe ratio 0,055 kg:1kg bedraagt, dit is omgerekend een P:Fe ratio van 1:18. Deze grens is dus aan de veilige kant gekozen. De grens is afgeleid voor gevoelige systemen, namelijk ondiepe meren met weinig stroming. Als we kijken naar de gehalten in rivierbodems in Nederlandse zou het gebruik van deze grenzen kunnen betekenen dat een groot deel van de rivierbodems eutroof zijn (mond. med. Leonard Osté, op basis van beperkte set MWTL gegevens).

Fe en O₂

Er zijn verschillende mechanismen die een rol spelen bij het vrijkomen van fosfor. Het wordt algemeen aangenomen dat ijzer en zuurstof een grote rol spelen. Onder gereduceerde anaerobe omstandigheden komt ijzergebonden P vrij. Fe(III) wordt gereduceerd tot Fe(II) en zowel ijzer als fosfor worden op die manier in oplossing gebracht. Anderzijds kan in zuurstofrijke systemen door oxidatie van Fe(II) fosfor worden vastgelegd. Een aantal processen heeft invloed op dit mechanisme, zo zorgt een hoge pH voor een verminderde capaciteit van ijzer om P te binden (Lijklema, 1977). Bij een verhoogde pH neemt de oppervlakte lading van ijzer(hydr)oxide af waardoor de bindingscapaciteit lager wordt. In slecht gebufferde systemen kan dit leiden tot verhoogde fosfor concentraties in de waterkolom bijvoorbeeld als fotosynthese overdag voor een pH verhoging zorgt.

CaCO₃, Al en NO₃⁻

Andere stoffen die vaak in verband worden gebracht met P immobilisatie zijn calciumcarbonaat en aluminium. Net als aan ijzer(hydr)oxiden kan P gebonden worden aan aluminium(hydr)oxiden en met calciumcarbonaat kan P neerslaan. P kan ook aan calciumcarbonaat adsorberen. Nitraat kan meerdere effecten hebben, aan de ene kant wordt genoemd dat nitraat bufferend optreedt ten aanzien van de redoxpotentiaal en op die manier het vrijmaken van ijzergebonden P tegengaat (Scheffer, 1998). Anderzijds wordt gemeld dat uitspoeling van nitraat naar het oppervlaktewater zorgt voor mobilisatie van sulfaat doordat het de afbraak van organisch materiaal promoot wat weer zorgt voor een toename van mobilisatie van P (Smolders et al, 2006).

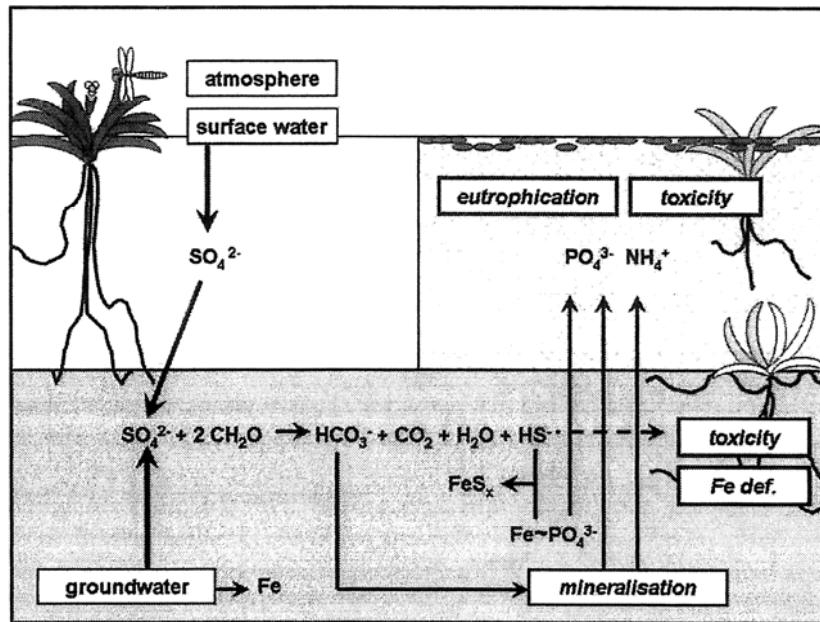
Organisch stof gehalte, SO₄²⁻

Een andere factor die kan meespelen is het organisch stof gehalte in sedimenten. In sedimenten met een hoog organisch stof gehalte wordt onder anaerobe omstandigheden SO₄²⁻ omgezet in S²⁻ wat kan binden met Fe(II) tot onoplosbaar FeS. Op die manier wordt een deel van het beschikbare ijzer voor P retentie vastgelegd (Smolders en Roelofs, 1995). Een schematische weegave van de mogelijke interacties van sulfaat met de fosforkringloop is te zien in de afbeelding 2.2.

Organisch materiaal is ook een bron van fosfor in het aquatisch systeem. Afbraak van organisch materiaal in het sediment, is een zeer variabele factor die op twee manieren het vrijkomen van fosfor positief beïnvloed. Ten eerste zorgt deze afbraak voor een verhoging van de voorraad SRP en ten tweede wordt daarbij zuurstof geconsumeerd. Beide factoren zorgen voor een verhoging in de hoeveelheid vrijkomend fosfor. Deze term is zeer variabel omdat afbraak door bacteriën temperatuur en dus seizoensgebonden is (Scheffer, 1998).

Figuur 2.2

De invloed van sulfaat of de fosforkringloop (uit Smolders et al, 2006)



Resuspensie

Verder zijn de omstandigheden bij het sedimentoppervlak van groot belang. Omdat zuurstof een belangrijke rol speelt in het vermogen van een sediment om P vast te leggen is het voor vastlegging van P belangrijk een zuurstofrijke toplaag te hebben in het sediment. Dit wordt onder andere beïnvloed door de decompositiesnelheid en dus mate van zuurstof consumptie van het sediment, dierlijke activiteit en turbulentie in de waterkolom veroorzaakt door golfslag, plantengroei en stroming. De laatste kan ook het tegenovergestelde effect hebben omdat turbulentie ook diffusie van fosfor uit het sediment naar de waterkolom kan promoten. Ook resuspensie van sediment door bijvoorbeeld scheepvaart is van invloed. Geresuspendeerd sediment kan zowel P binden als vrijgeven. In de eutrofe Nederlandse wateren is het laatste het meest waarschijnlijk.

Temperatuur

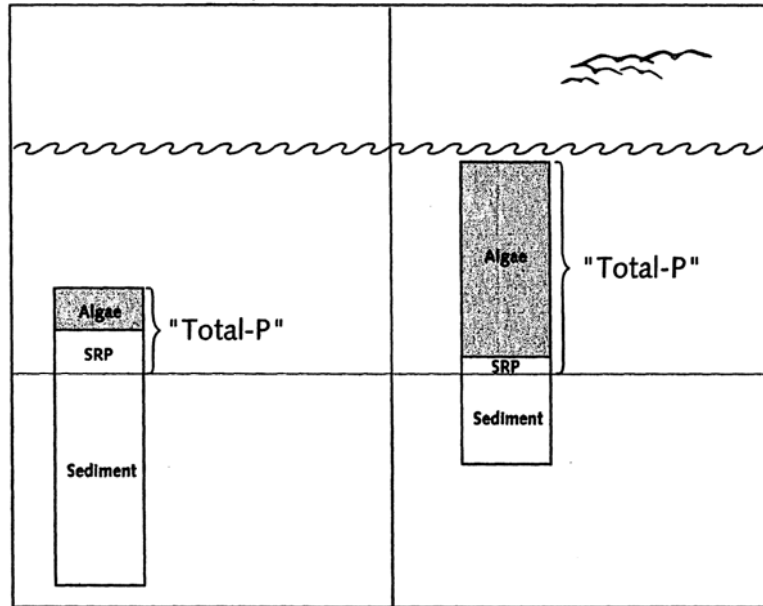
Een seizoensgebonden mechanisme is het verschuiven van de fosfor voorraad in het systeem van de waterbodem naar de waterkolom in de zomer en weer terug in de winter gestuurd door temperatuursgebonden algen- en macrofytengroei (figuur 2.3). Dit komt door een aantal factoren. Ten eerste benutten de algen een groot deel van de SRP concentratie in de waterkolom wat een flux van SRP van de waterbodem naar de waterkolom induceert, macrofyten onttrekken rechtstreeks via wortels P aan de waterbodem. Ten tweede veroorzaakt fotosynthetische activiteit van de algen en macrofyten een hogere pH wat het fosforbindende vermogen van ijzer verkleint zoals eerder genoemd. Ten derde zorgen afgestorven algen voor zuurstof consumptie op het sediment oppervlak waardoor de dikte van de aerobe laag in het sediment kleiner wordt (Scheffer 1998).

Gebiedsvreemd water

Ook invloed van gebiedsvreemd inlaatwater kan zorgen voor verschuivingen in het systeem. Voornamelijk hoge sulfaatconcentraties in het inlaatwater kunnen gevolgen hebben zoals eerder in deze paragraaf beschreven.

Figuur 2.3 het effect van

algen op de total-P concentratie in de waterkolom, (naar Scheffer, 1998).



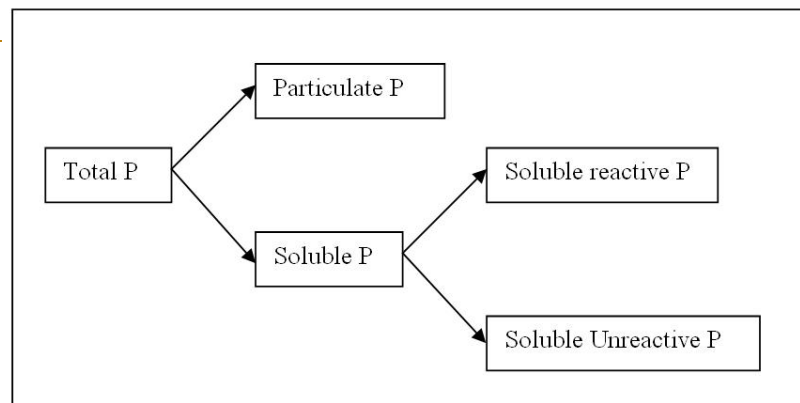
2.3

VORMEN VAN P IN DE WATERBODEM EN WATERKOLOM

Fosfor komt in vele vormen voor in de waterkolom en sediment. Het is gebruikelijk het onderscheid in de waterkolom te maken zoals in figuur 2.4 te zien is. Door middel van filtreren kan de deeltjes gebonden fosfor van de oplosbare fractie gescheiden worden. Vervolgens kan met behulp van een aantal chemische methoden de oplosbare fosfor gescheiden worden in reactief oplosbare fosfor en niet reactief oplosbare fosfor. De deeltjesgebonden fosfor kan door middel van extractiemethoden gescheiden worden in meerdere fracties (Scheffer 1998).

Figuur 2.4

Fosfor fractionering in water (naar Scheffer, 1998)



Een deel van het deeltjesgebonden P (particulate P in fig. 2.4) zal sedimenteren vanuit de waterkolom.

Vervolgens kan in het sediment onderscheid worden gemaakt tussen anorganische en organische fosfor verbindingen (tabel 2.1).

Tabel 2.1

Anorganische en organische P verbindingen in sediment (naar Ahlgren, 2006)

Anorganisch	Organisch
(Ortho)Fosfaat (PO_4^{3-})	C gebonden fosforzuren (<i>phosphonates</i>)
Aan ijzer- en aluminium(hydr)oxiden geadsorbeerd fosfaat	Orthofosfaat monoesters
Ijzerfosfaat (vivianiet)	Orthofosfaat diesters (o.a. DNA en lipiden gerelateerd P)
Calciumfosfaat (apatiet)	
Fosfaat oligomeren (polyfosfaten, metafosfaten, ultrafosfaten)	
Overige fosfaten, fosforzuren en fosforzouten	

Calcium, aluminium en ijzer

Hoe de Ca, Al, en Fe gebonden fosforfracties in de (water)bodem zich verhouden en wat het relatieve belang er van is in dit verband hangt af van hoe de interactie met fosfor plaatsvindt. Calciumfosfaten kunnen neerslaan wanneer oplosbaarheidsproducten worden overschreden maar P kan ook adsorberen aan CaCO_3 . Daarnaast kan binding aan Fe en Al (hydr)oxiden voorkomen, de pH speelt hierbij een belangrijke rol. Het belang hangt dus sterk van het sediment af. Het relatieve belang van aluminium in de P-bindingscapaciteit van een waterbodem is over het algemeen zeer klein (gesprek Erwin Temminghoff, bijlage 7.2).

Organische gebonden P

Het vrijkomen van organisch gebonden P is vaak een onzekere factor. Tussen de verscheidene fracties van organisch gebonden P zijn grote verschillen in de termijn waarop deze P gemobiliseerd kan raken. Bij dode algen is de mobilisatie bijvoorbeeld erg snel en bij humuszuren erg langzaam. Bij de meeste extractiemethoden kan slechts een heel klein deel van de organisch gebonden P vrij komen. Door de relatief korte duur van de extracties is er bijna geen verdere afbraak gedurende de extracties. Een fractionering van organisch gebonden P kan inzicht bieden (Ahlgren 2006). Het voorkomen, de hoeveelheid en de biobeschikbaarheid van de verschillende groepen organisch gebonden P is afhankelijk van de trofische staat, de hoeveelheid zuurstof in het sediment, overige fysisch-chemische parameters en de morfologie van een waterlichaam.

HOOFDSTUK 3

Methoden voor fractionering en extractie van P

3.1

INLEIDING

Het is vaak gewenst om bepaalde fracties van P verbindingen te kwantificeren. Hiervoor worden verscheidene extractie methoden gebruikt. Soms worden ook combinaties hiervan gebruikt om te komen tot fractionering van P in de waterbodem. Deze methoden geven inzicht in de verdeling van P over de verschillende fracties in een waterbodem en welke processen dus van belang kunnen zijn in een bepaald systeem. Welke fractionering of extractiemethode geschikt is hangt af van het type sediment. Het principe van een bepaalde extractie kan gestandaardiseerd worden maar de extractiecondities zoals de duur van de verschillende extractiestappen en de concentratie van de extractanten is afhankelijk van het type sediment en de concentraties van de aanwezige P fracties (Golterman 1996). In dit hoofdstuk worden de belangrijkste fractionerings- en extractiemethoden besproken die frequent gebruikt worden en wordt een zo goed mogelijk beeld geschetst van wat de beperkingen en voordelen van de methoden zijn.

3.2

FRACTIONERING

Er zijn verscheidene methoden om fosforverbindingen in de waterbodem en –kolom te fractioneren. De meeste methoden zijn gebaseerd op een aantal extractiestappen van anorganisch gebonden fosfor en een aanvullende destructie stap voor een tP bepaling. De tP concentratie min de anorganische fracties is dan de organische fractie (Ahlgren 2006). In deze paragraaf worden verschillende extractieschema's behandeld die veelvuldig gebruikt worden.

Hieltjes & Lijklema (Hieltjes & Lijklema 1980)

Een frequent gebruikt extractieschema is het schema van Hieltjes en Lijklema. Dit schema bevat stappen om zwakgebonden P, Fe+Al gebonden P en Ca gebonden P te extraheren. Psenner et al. voegde daar in 1984 een stap aan toe. Door middel van een extra bicarbonaat gebufferd dithioniet extractie wordt onderscheid gemaakt tussen het Fe en Al gebonden P. Dit schema is te zien in figuur 3.1.

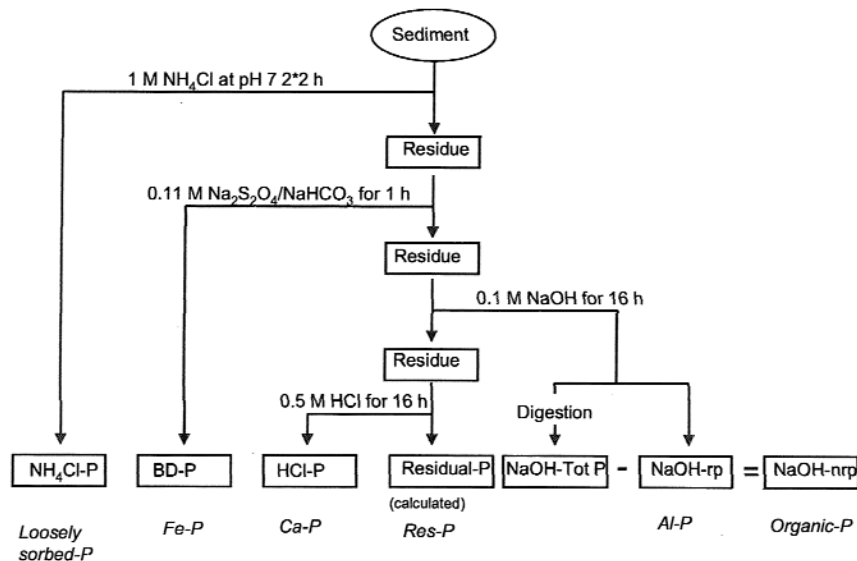
Nadelen:

- Onderschatting Ca gebonden P door neerslag van tijdens het extractie proces geëxtraheerd P ('terug neerslag').
- NaOH levert onnauwkeurige extractie van organisch gebonden P. Een verhoging van de standaard concentratie NaOH of verlenging van de standaard extractielengte met NaOH levert soms wel 30% meer geëxtraheerd organisch P op (Golterman, 1996).
- De pH is erg laag tijdens extractie, veroorzaakt veranderingen in de P adsorptie aan het sediment.

Voordelen: maar 1 extractie per fractie.

Figuur 3.1

Hieltjes en Lijklema
extractieschema aangepast
door Psenner et al. 1988 (naar
Ahlgren, 2006)



Psenner & Pucsko (Psenner & Pucsko 1988)

Psenner & Pucsko pasten bovenstaand schema in 1988 enigszins aan. In plaats van NH₄Cl gebruikten ze voor de eerste extractie H₂O zodat in de deze stap niet het zwakgebonden P maar alleen P in poriewater wordt geëxtraheerd. Daarnaast voegden ze een stap toe, verzuurden het NaOH extract met 2M H₂SO₄ om P gerelateerd aan organische zuren neer te laten slaan (Ahlgren, 2006; Psenner & Pucsko, 1998). Deze methode wordt gebruik bij de vakgroep AEW van de WUR (zie verslag in bijlage 7.1).

Voordelen: maar 1 extractie per fractie. Overschatting Fe gebonden P opgevangen door verzuringstap toe te voegen. pH erg laag tijdens extractie, veroorzaakt veranderingen in de P adsorptie aan het sediment.

EDTA methode (Golterman 1996)

De Ethyleen Dinitrilo Tetra-acetic Acid (EDTA) methode gebruikt in plaats van extractiecomponenten als NaOH stoffen die complexen vormen met de specifieke componenten. Deze complexen zijn vervolgens te determineren. De complexen vormen echter wel een evenwicht met de te meten componenten zodat 1 extractie niet voldoende is maar meerdere extracties uitgevoerd moeten worden (Golterman 1996). Deze methode wordt gebruik bij B-ware in Nijmegen (zie verslag in bijlage 7.3).

Voordelen: maakt geen onderschattingen van Ca gebonden P en overschatting van Fe gebonden P door niet gebruik te maken van NaOH tijdens de extractie. pH tijdens extractie gelijk aan pH sediment.

Nadelen: Twee extracties nodig per fractie, tijd- en arbeidsintensief.

SEDEX (Sediment Extraction) methode (Ruttenberg 1992)

Dit schema bevat stappen om zwakgebonden P, Fe gebonden P, de verschillende vormen van Ca gebonden P en organisch P te extraheren (Ruttenberg, 1992). Deze methode wordt echter voornamelijk toegepast op marine sedimenten.

Nadelen: Onderschatting Ca gebonden P mogelijk door terug neerslag tijdens extractie proces (Golterman, 1996). pH erg laag tijdens extractie, veroorzaakt veranderingen in de P adsorptie aan het sediment. Weinig bekende toepassingen in zoete systemen.

Voordelen: maar 1 extractie per fractie.

3.3**EXTRACTIEMETHODEN**

Naast fractioneringschema's die een beeld geven van de totale fosfor verdeling in sediment zijn er ook diverse methoden die alleen een bepaalde fractie van P desorberen en meten.

Bray en Kurtz P-1

Deze methode is gebaseerd op complexvorming van fluoride met P gebonden aan Al, Fe en Ca. Deze methode is vooral geschikt bevonden voor bodems en sedimenten met een hoog klei- of siltgehalte, een relatief hoge pH en met een hoog calcium carbonaat gehalte. Het is dus een vrije selectief toepasbare methode en bijkomend nadeel is dat een onderschatting kan worden gemaakt van de aan Al, Fe en Ca gebonden P. Dit komt ten eerste doordat tijdens de extractie gevormd CaF_2 kan neerslaan met geïmmobiliseerd P. Ten tweede kan een onderschatting worden gemaakt doordat deze methode vooral wordt toegepast is bodems met een hoge pH zodat de zuurgraad van de extractie soms kan worden geneutraliseerd wat een onvolledige extractie veroorzaakt. (Pierzynski 2000).

Mehlich-III

Als verbetering van de Mehlich-I, die alleen toepasbaar was bij lage pH, ontwikkelde Mehlich in 1984 de Mehlich-III methode. In de Verenigde Staten wordt deze methode vaak gebruikt als standaard P-determinatie test omdat hij bruikbaar is voor een groot aantal bodemtypen. Net als de Bray en Kurtz P-1 test word Ammonium Fluoride oplossing gebruikt als extractant. Een aantal studies tonen aan dat de hoeveelheid Mehlich III geëxtraheerde fosfor correleert met meting door middel van Bray en Kurtz P-1, Mehlich-I en Olsen-P methoden (Pierzynski 2000).

Olsen (bicarbonaat extractie)

Olsen ontwikkelde in 1984 de Olsen-P of Natriumbicarbonaat test. Deze test is voornamelijk geschikt voor kalkrijke bodems maar is ook geschikt bevonden voor bodems met een lage pH. Bij deze methode wordt door het laten neerslaan van oplosbare Ca, Fe en Al de oplosbaarheid van P vergroot. Nadeel is dat deze methode afhankelijk is van het adsorptie vermogen van de bodem en daardoor vaak minder P in oplossing brengt dan de methoden gebaseerd op zure extracties als de Bray en Kurtz P-1, Mehlich-I en III. Hierdoor is het moeilijk om P beschikbaarheid van verschillende bodemtypen te vergelijken aan de hand van de Olsen-P test.

Voordeel is dat, in tegenstelling tot de Bray en Kurtz P-1 en Mehlich-III methode, de pH tijdens de extractie niet veel afwijkt van de bodem oplossing pH. Dit zorgt er voor dat er minder verschuivingen in de P-fracties optreden tijdens de extractie (Pierzynski 2000).

P_{water} en 0.01M CaCl_2 extracties

Mildere vormen van extractie zijn de P_{water} en 0.01M CaCl_2 extracties. Bij de eerste methode wordt gedistilleerd water gebruikt als extractant en bij de tweede een 0.01M CaCl_2 oplossing.

Nadeel bij de 0.01M CaCl_2 extractie is dat bij te hoge Ca concentraties calciumfosfaat neerslag kan ontstaan wat een onderschatting van de beschikbare P veroorzaakt (Pierzynski, 2000). Voordeel bij de CaCl_2 extractie ten opzichte van de P_{water} extractie is dat door de constante ionsterkte deze methode beter bruikbaar is om resultaten van verschillende bodemtypen te vergelijken. Voordeel is net als bij de Olsen methode dat ook bij deze methoden de pH tijdens de extractie niet veel afwijkt van de bodem oplossing pH. Dit zorgt er voor dat er minder verschuivingen in de P-fracties optreden tijdens de extractie.

Ammoniumoxalaat-oxaalzuur extractie (pH 4)

Fosfaat kan binden aan ijzer en aluminium complexen. De hoeveelheid ijzer en aluminium in de bodem zegt echter nog niet veel over de bindingscapaciteit voor P van een bodem. Een deel van de ijzer en aluminium ionen kan namelijk ingebouwd zijn in kristallen in kleimineralen, veldspaten, zware mineralen en kristallijn ijzer en aluminiumhydroxiden. Deze ionen zullen alleen op zeer lange termijn onder extreme omstandigheden beschikbaar komen. Van groter belang zijn de 'actieve' vormen van Fe en Al, welke aanwezig zijn als amorfe hydroxiden en zich binden aan organisch materiaal. Deze 'actieve' vormen hebben een groot sorptieoppervlak en P gebonden aan deze 'actieve' vormen is relatief snel beschikbaar. Deze 'actieve' vormen dus een potentiële bron van opgelost P. Door middel van een ammonium oxalaat zuur extractie lossen amorfe ijzer- en aluminiumoxiden op (Houba et al, 1986). Ook calciumfosfaten lossen op tijdens deze extractie. Deze methode zou dus als een goede maat kunnen worden gezien als een maat voor het voor nalevering beschikbare P van het sorptiecomplex.

Ammoniumlactaat-acetaat extractie (PAL) (pH 3.75)

Bij deze methode wordt calciumfosfaat en een deel van het aan aluminium- en ijzer(hydr)oxide gebonden fosfaat geëxtraheerd doordat complexen gevormd worden met lactaatzuur. Bij zowel de ammoniumoxalaat-oxaalzuur extractie als de lactaatacetaat extractie kun je door een extra calcium meting te doen het relatieve aandeel van calcium ten opzichte van aluminium en ijzer in de P bindingscapaciteit van het monster te bepalen.

Totaal P

De waarde van deze vaak gebruikte indicator van de P voorraad in sedimenten kan op vele manieren bepaald worden. De bekendste bepalingen zijn de Na_2CO_3 methode en destructie met zuur. De eerste wordt gezien als de meest betrouwbare methode aan gezien destructie met zuur een onderschatting kan geven van apatiet-P. Dit veroorzaakt een onderschatting van 4 tot 5% ten opzichte van de Na_2CO_3 methode (Pierzynski 2000).

Geschiktheid extractie- en fractioneringsmethoden

Een algemene onzekerheid bij bovengenoemde extractie- en fractioneringsmethoden is dat ze voornamelijk toegepast worden in 'droge' bodems, het is niet bekend in hoeverre deze methoden geschikt zijn voor waterbodems.

Voor de extracties worden de sedimenten vaak gedroogd. Dit betekent niet alleen dat het vochtgehalte van het monster drastisch veranderd maar ook dat de monsters aeroob worden terwijl waterbodems vaak anaeroob zijn in het veld.

Beide veranderingen kunnen verschuivingen binnen de P fracties tot gevolg hebben in de monsters en dus effect hebben op de extractieresultaten.

Daarnaast is een bijkomend nadeel van bovengenoemde methoden dat bij de interpretatie veel aannames worden gemaakt en alle overige processen in het veld zoals mineralisatie van organisch P en biologische activiteit en bijvoorbeeld ook externe belasting veelal buiten beschouwing worden gelaten.

HOOFDSTUK

4 Indicatoren

4.1

INLEIDING

In de voorgaande hoofdstukken is een beeld geschetst van de processen die van belang zijn voor P nalevering, de vormen waarin P voorkomt in de waterbodem en methoden om de P verdeling in het aquatisch systeem inzichtelijk te maken. Deze kennis kan gebruikt worden om in een bepaald systeem een indicatie te geven van de verwachte P nalevering van een waterbodem onder huidige en veranderde omstandigheden. Veranderde omstandigheden kunnen bijvoorbeeld een verlaging van de externe P belasting, een verslechterde waterkwaliteit door algenbloei of inlaat van sulfaatrijk water zijn. In dit hoofdstuk worden een aantal indicatoren behandeld voor de mate van P nalevering.

Een aantal van de genoemde fractionerings- en extractiemethoden in hoofdstuk 3 zullen in dit hoofdstuk terug komen als indicatormeting, of als onderdeel van een indicatormethode. Deze methoden zijn: ammoniumoxalaat extractie, P_w extractie, calciumchloride extractie, lactaatacetaat extractie en de 1^e drie stappen van de fractioneringmethode van Psenner. In hoofdstuk 3 zijn deze extractie methoden als losstaande meting beschreven. In dit hoofdstuk zullen ze behandeld worden als indicator, dat wil zeggen dat ze in een breder verband worden getrokken en, al dan niet in combinatie met andere metingen, iets kunnen zeggen over de mate van P-nalevering.

Een indicator moet voldoen aan een aantal criteria, een goede indicator dient:

1. Geschikt te zijn voor de waterbodem.
2. Geschikt te zijn voor een brede range aan omstandigheden en sedimenttypen.
3. In de praktijk getoetst en gevalideerd te zijn.

Alle behandelde methoden in dit hoofdstuk zullen kort aan deze drie punten getoetst worden.

4.2

DIRECTE METHODEN**Continuous flow methode**

Bij deze methode wordt een *sediment core* in een systeem geplaatst waarbij continue 5 dagen lang fosforloos water over het oppervlak van de *sediment core* wordt geleid. Hierbij wordt om de paar uur de fosfaat concentratie in de *outflow* gemeten zodat de maximale nalevering onder anaerobe omstandigheden kan worden gekwantificeerd.

Als variant op de *continuous flow* methode wordt ook de opschenkmethodie regelmatig gebruikt. In plaats van een continue stroom wordt nu fosforloos water op de *sediment core* geschonken. Na een paar uur wordt dit water weer afgezogen waarna de totaal P en filtraat P concentraties bepaald worden. Dit wordt een aantal keer herhaald totdat de P concentratie in het water verwaarloosbaar klein is.

Voordeel van de opschenkmethode ten opzichte van de continuous flow methode is dat deze simpel, reproduceerbaar, betrouwbaar en een stuk goedkoper is en minder materiaal vereist dan de *continuous flow* methode.

Nadelen ten opzichte van de continuous flow methode zijn dat bij het opschenken en afzuigen van het water boven het sediment het oppervlak van het sediment enigszins verstoord wordt. Ook kan mogelijk de maximale flux niet bepaald worden omdat in tegenstelling tot de *continuous flow* methode zich telkens een evenwicht kan instellen zodat de flux afneemt.

De proeven zijn representatief voor een situatie met een onverstoorde sedimentlaag. Er wordt aangenomen dat tijdens deze proeven de snelle nalevering van de bovenste 5 centimeter wordt gemeten. Diffusie als gevolg van concentratieverschil is hierbij de drijvende kracht.

In een natuurlijk aquatisch systeem kan er op allerlei manieren verstoring plaatsvinden van de waterbodem (bioturbatie, scheepvaart, recreatie, ontsnapping van gas). De nalevering kan in dergelijke situaties vele malen hoger zijn dan bepaald in bovenstaand experiment. De dikte van de verstoorde laag is hierbij bepalend. Als gevolg hiervan kunnen deze methoden de nalevering in de werkelijkheid onderschatten.

Bij zowel de *continuous flow* als de opschenkmethode kan het gebruikte water zuurder en alkalischer gemaakt worden of zuurstofrijker en –armer om veldomstandigheden te simuleren. Ook kan bijvoorbeeld een hoge sulfaatconcentratie in het water gebruikt worden om het effect van sulfaat op de nalevering te onderzoeken.

Nadeel: van beide methoden is dat ze vrij veel tijd in beslag nemen.

Voordeel: is dat ze een goed beeld van de potentiële korte termijn nalevering van een waterbodem geven. Dat ze geschikt zijn voor alle omstandigheden en voor alle sedimenttypen.

Toetsing: deze methode is ontwikkeld voor waterbodem en daarmee dus uitermate geschikt. In principe is deze methode geschikt voor alle sedimenttypen en omstandigheden. Deze methode is al in de jaren '50/'60 ontwikkeld en veelvuldig toegepast (gesprek Miquel Lurling).

Bioassay

Door algen fosfaat aan het sediment te laten onttrekken en de nalevering direct te meten wordt gebruik gemaakt van een biologische pomp zoals die voorkomt in de meeste watersystemen. Bij de bioassay methode wordt fosfaatvrij water op een onverstoord sediment monster (*sediment core*) gezet. In dit water worden algen geïntroduceerd die fosfaat aan het sediment gaan onttrekken. Het fosfaat dat vervolgens nageleverd wordt, wordt direct opgenomen waardoor zich geen evenwicht instelt. De groeisnelheid en geproduceerde algenbiomassa gelden als maat voor de snelheid en mate van P-nalevering van het sediment. (gesprek Miquel Lurling bijlage 7.1). Ook bij dit experiment geldt dat de nalevering onder ongestoorde condities bepaald wordt.

Voordeel: op deze manier wordt het uitputten van de waterbodem nagebootst en kan een beeld verkregen worden van de desorptiesnelheid van verschillende bodemtypen. Dit kan met directe extractiemethoden niet gerealiseerd worden. Ook in dit experiment wordt de potentiële korte termijn nalevering van een waterbodem bepaald.

Nadeel: deze methode is erg arbeidsintensief.

Toetsing: deze methode is voor waterbodems ontwikkeld. In principe is deze methode voor alle bodemtypen en omstandigheden geschikt. Er is veel praktijk ervaring met bioassay experimenten op gebied van waterbodems.

Fe-papier

Door middel van schudexperimenten waaraan met ijzeroxide geïmpregneerd papier is toegevoegd, wordt evenwichtsinstelling met een artificiële verliespost van P in het systeem nagebootst. Het ijzerpapier wordt in onderzoek gebruikt om plantopname van P na te bootsen. De P concentratie in het water wordt door binding aan het ijzerpapier zo verlaagd, dat P mobilisatie vanuit het bodemmonster geïnduceerd wordt. De flux van P vanuit het sediment naar het ijzerpapier wordt dus gelimiteerd door de desorptiecapaciteit van het sediment. De desorptie kan beschreven worden met behulp van een Langmuirisotheerm. Het Fe-papier simuleert het 'trekken' van plantengroei aan de beschikbare fosfor fractie (Rotterdam et al, 2009). In deze methode wordt er vanuit gegaan dat desorptie het bepalende proces is voor de P-nalevering. De P-nalevering wordt bepaald per gewichtseenheid sediment. Om de P-nalevering in een watersysteem te bepalen moet uiteindelijk een aanname gedaan worden voor de actieve sedimentlaag. In een aquatisch systeem hoeft desorptie niet onder alle omstandigheden het meest bepalende proces te zijn.

Voordeel: op deze manier wordt het uitputten van de waterbodem nagebootst en kan een beeld verkregen worden van de desorptiesnelheid van verschillende bodemtypen. Dit kan met directe extractiemethoden niet gerealiseerd worden.

Nadeel: deze methode is erg duur en arbeidsintensief.

Toetsing: deze methode is nog niet gebruikt voor waterbodem maar zal naar verwachting hier ook goed toepasbaar zijn. In principe is deze methode voor alle bodemtypen en omstandigheden geschikt. Er is nog weinig praktijk ervaring met deze methode op gebied van waterbodems.

P adsorptie index (PSI)

Door middel van evenwichtsexperimenten (slib: oplossing is 1:25, 24 uur in evenwicht laten komen, gradiënt in P concentratie oplossingen) kan een adsorptie isotherm worden gemaakt. Resultaten van de adsorptie isotherm kunnen worden gebruikt om P bindingscapaciteit van verschillende bodems te berekenen. Nadeel is dat het opstellen van een goede betrouwbare adsorptie isotherm duur, complex en tijdrovend is (Pierzynski, 2000). Daarom ontwikkelden Bache & Williams in 1971 een P adsorptie index (PSI). Het principe is dat de geadsorbeerde of gedesorbeerde hoeveelheid P gemeten wordt van één standaardoplossing (50 $\mu\text{mol P/g}$ sediment) (Pierzynski 2000).

Voordeel: deze PSI is beter werkbaar dan een adsorptie isotherm en bleek in de meeste gevallen goed gecorreleerd met een adsorptiecapaciteit bepaald met behulp van een complete adsorptie isotherm. Deze index geeft snel een indicatie van de mogelijke nalevering of adsorptie van P aan sediment. Bij deze methode wordt er ook vanuit gegaan dat adsorptie/desorptie de dominante processen zijn.

Nadeel: deze methode verschaft niet direct informatie over de mogelijke mate van nalevering van een waterbodem. Verschillende sedimenten kunnen wel goed onderling vergeleken worden.

Toepassing: deze methode is goed bruikbaar voor waterbodems. In principe is deze methode voor alle sedimenttypen en omstandigheden geschikt. Deze methode is veel toegepast bij slib en natte bodems (Pierzynski 2000).

P desorptie-nalevering

Met als doel de nalevering van fosfaat als gevolg van desorptie te bepalen heeft ARCADIS in 2008 schudexperimenten uitgevoerd. Er wordt een serie flesjes gevuld met een bepaalde hoeveelheid slib en een kunstmatige oplossing die de chemische samenstelling van de waterkolom nabootst. De fosfaatconcentratie in de oplossingsreeks varieert in een gradiënt van lager dan de huidige situatie naar hoger dan de huidige situatie. Op die manier wordt een verlaging en een verhoging van de fosfaatconcentratie in het oppervlaktewater nagebootst. De flesjes worden vervolgens 'head over end' voor bepaalde tijd geschud waarna de fosfaatconcentratie in de schudoplossing wordt bepaald en daarmee ook de verwachte nalevering of adsorptie bij evenwicht (zie figuur 4.2). Verder wordt door middel van een ammonium oxalaat extractie het adsorptiemaximum van P bepaald. Vervolgens wordt een Langmuir adsorptie-isotherm opgesteld die uitwisseling bepaald. Nadien kan dan onder verschillende omstandigheden de nalevering dan wel adsorptie en de duur hiervan worden uitgerekend met behulp van een simpele modelbenadering. Ook bij deze methode wordt aangenomen dat adsorptie het dominante proces is. Voor het uitrekenen van de nalevering is het nodig om een aanname te doen voor de dikte van de actieve sedimentlaag. Voor de bepaling van de duur van de nalevering is het nodig om de externe belasting en de verblijftijd van het water in het systeem te kennen.

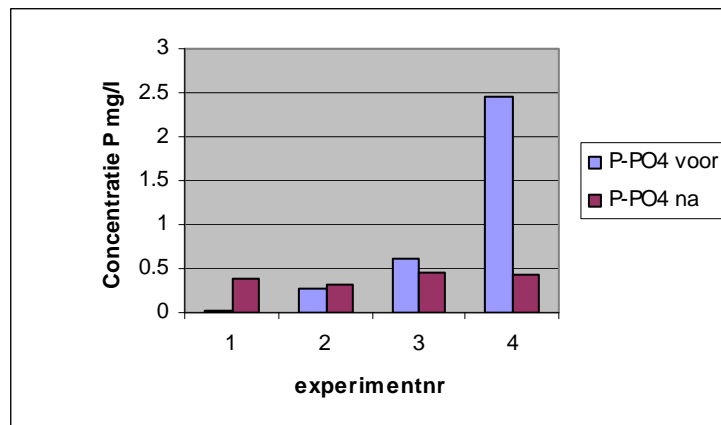
Voordelen: geeft vrij snel goed inzicht in de mogelijke mate en duur van P nalevering.

Nadelen: de proef is relatief tijdrovend en arbeidsintensief.

Toetsing: deze methode berust op hetzelfde principe als de PSI, monsters met een oplossing schudden tot een evenwicht bereikt is, en dus goed bruikbaar voor waterbodems. In principe is deze methode voor alle sedimenttypen en omstandigheden geschikt. De methode is door ARCADIS toegepast in de Arkervaart (ARCADIS, 2008).

Figuur 4.1

P-PO4 concentraties voor en na schudexperimenten (ARCADIS, 2008).



4.3

INDIRECTE METHODEN**P:Fe ratio in sediment**

In 1990 hebben Boers en Uunk relaties afgeleid tussen de netto interne belasting enerzijds en totaal-P in het sediment of de P:Fe ratio in het sediment anderzijds. Voor een aantal grote ondiepe meren werd een significante correlatie gevonden tussen de P:Fe ratio en de netto nalevering van het sediment. De netto interne belasting werd bepaald door het verschil tussen de aan- en afvoer van P. Wanneer in deze relatie een netto interne belasting van 0 wordt ingevoerd kunnen de eerder genoemde indicatienormen voor totaal fosforgehalte = 1.36 g/kg is en de P:Fe ratio = 0,055 kg:1 kg berekend worden. Deze normen worden nog steeds gebruikt.

Boers en Van der Molen doen later in 1992 een studie naar de rol van interne belasting na reductie van de externe belasting. Ze maken hierbij onderscheid tussen meren waarbij de externe belasting gereduceerd is en waarbij de externe belasting onveranderd is. Bij de laatste blijkt de externe belasting de bepalende variabele en bij de eerste is de interne belasting de bepalende variabele voor de P concentratie in het water. Ook in deze studie worden relaties afgeleid waarbij de eis is dat de netto interne belasting 0 moet zijn.

In de studie van Boers en Uunk in 1990 zijn de relaties afgeleid aan de hand van een studie naar 11 ondiepe meren, dat wil zeggen zomers niet gestratificeerd, in de gematigde zone met weinig of geen stroming. De verwachting voor situaties waarin de stroming groter is, is dat deze relaties hier mogelijk niet opgaan omdat waarschijnlijk de P aan- en afvoer component waar een deel van de relaties op is gebaseerd hier veel groter zijn. Sorptie aan ijzermaterialen lijkt de dominante factor voor deze relaties. Op basis van de optredende processen was de verwachting dat sorptie mogelijk minder bepalend is voor organische stofrijke systemen (bijv. veenplassen). Veenplassen zijn echter ruim vertegenwoordigd in de dataset.

Bovenstaande studies zijn uitgevoerd op grote ondiepe meren met een lage doorstromingssnelheid. In geval van een systeem met een hogere doorstromingssnelheid gaan de afgeleide relaties mogelijk niet op. Daarnaast is de norm gesteld op de eis dat de netto interne belasting 0 moet zijn. Een netto interne belasting van 0 hoeft niet te betekenen dat er geen nalevering optreedt. Tijdens algenbloei in de zomer kunnen pieken optreden in de nalevering die juist de oorzaak zijn van de eutrofiëringsproblematiek terwijl de netto interne belasting toch 0 is.

Voor systemen waarin Fe dominant als andere vorm aanwezig is dan als sorptieoppervlak kan de relatie wellicht ook rare waarden geven. Dit kan bijvoorbeeld optreden bij hoge zwavel gehalten in het sediment (achterliggend proces zie paragraaf 2.2). De ijzer:zwavel ratio kan een goede indicatie geven van het deel van de ijzervoorraad dat nog in staat is fosfaat te immobiliseren. De (ijzer – zwavel):fosfaat ratio combineert de ijzer:zwavel ratio direct met de aanwezigheid van fosfaat. In zwavelrijke bodems is deze ratio vaak negatief wat inhoudt dat een zeer groot deel van het ijzer met sulfide FeS gevormd heeft wat zeer slecht oplosbaar is en slecht P kan binden.

Op dit moment wordt deze methode algemeen gebruikt om te bepalen of waterbodems eutroof zijn. De toepasbaarheid en normering voor andere situaties dan ondiepe meren moet beter onderzocht worden.

Voordelen: zeer makkelijke toets uit te voeren door standaardlab en te combineren met ander waterbodemonderzoek.

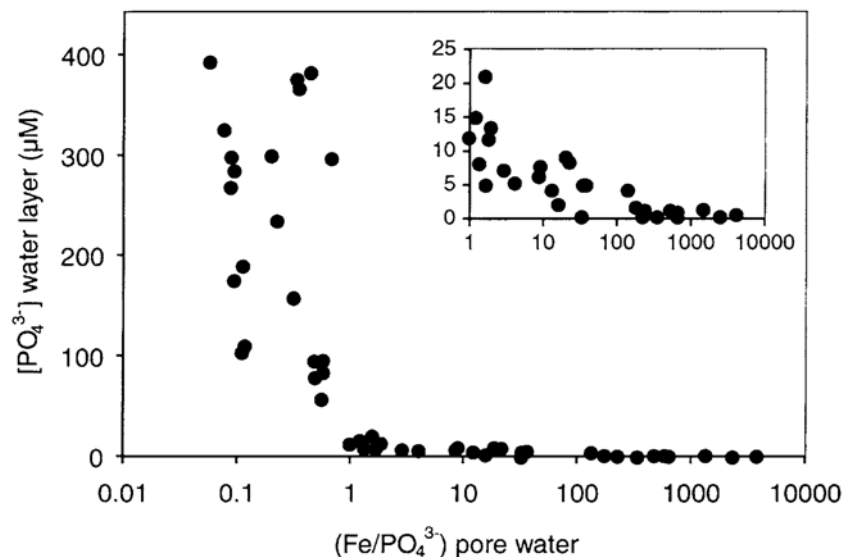
Toetsing: deze methode is getoetst voor 11 grote ondiepe meren.

Fe: PO₄ ratio in bodemvocht

Bodems met een lage ijzerconcentratie laten over het algemeen een hogere fosfaatconcentratie in het poriewater zien dan ijzerrijke bodems. De ijzer:fosfaat ratio is dan laag. Er is dan onvoldoende ijzer beschikbaar om fosfaat te binden en fosfaatdiffusie naar de waterkolom te reduceren. Smolders toonde in 2006 aan dat in een waterbodembodem de fosfaatdiffusie naar de waterkolom sterk toenam wanneer de ijzer:fosfaat ratio in het bodemvocht onder de waarde van 1 zakte (figuur 4.2). Recent onderzoek naar 80 waterbodems toont ditzelfde effect en geeft een positieve significante correlatie tussen poriewater ijzer:fosfaat ratio en nalevering van fosfaat door diffusie vanuit de waterbodembodem (Geurts in voorbereiding). Deze 80 bodems zijn voornamelijk veenbodems en hebben een organisch stof gehalte groter dan 5%. Daarnaast blijkt dat niet alleen de mate van nalevering maar ook de naleveringssnelheid van fosfaat negatief gecorreleerd is met de ijzer:fosfaat ratio in het bodemvocht. Als deze ratio bepaald wordt in combinatie met een sulfaatconcentratie meting in het porievocht en totaal P gehalte meting van het sediment kan een goed beeld verkregen worden van de huidige nalevering van een bodem.

Figuur 4.2

Fosfaatmobilisatie in relatie tot de ijzer:fosfaat ratio in poriewater (Smolders, 2006)



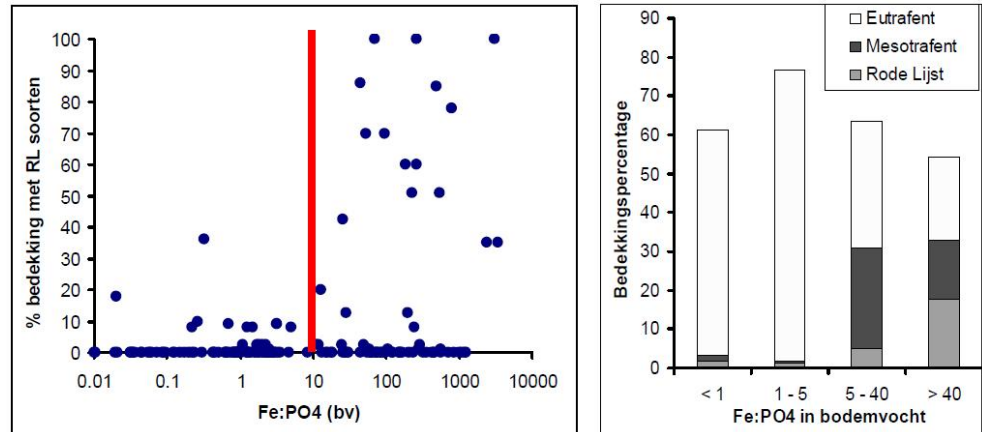
De precieze achtergrond van deze relatie is nog niet helder. Uitgebreide toetsing is aan de gang (Geurts in voorbereiding). Resultaten waarin deze ratio vergeleken is met het voorkomen van bepaalde plantensoorten is echter veelbelovend (figuur 4.3) (Bloemendaal en Roelofs 1988).

Omdat het hier gaat om een ratio in het bodemvocht zou het kunnen dat de nalevering op langere termijn minder goed voorspeld wordt. Dit omdat de hoeveelheid beschikbare adsorptieplaatsen voor P niet in deze ratio meegenomen kan worden. Mogelijk is het ook nodig om uitzonderingen te maken voor situaties met hoge S gehalten.

De relatie wordt bepaald in experimenten met ongestoord sediment. Net als de continuous flow proeven zijn deze experimenten representatief voor een situatie met een onverstoord sedimentlaag waarin diffusie als gevolg van concentratieverschil de drijvende kracht is. Mogelijk onderschat de relatie daardoor de werkelijke nalevering, die ook beïnvloed wordt door verstoring van het sediment.

Figuur 4.3

Relatie tussen ijzer:fosfaat ratio in poriewater en de bedekking van rode lijst soorten, mesotrafente soorten en eutrafente soorten (gebaseerd op Bloemendaal en Roelofs, 1988)



Voordeel: de ijzer:fosfaat ratio lijkt een goede maat voor de mate van nalevering en de naleveringssnelheid (waarschijnlijk op korte termijn).

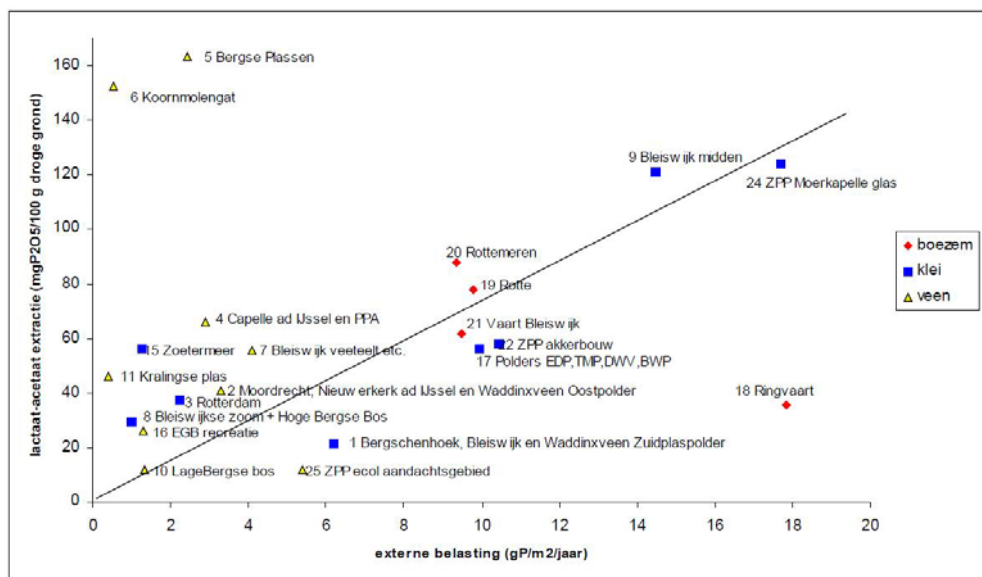
Toetsing: deze methode is ontwikkeld voor waterbodems, maar er is voornamelijk onderzoek gedaan in bodems met een hoog organisch stof gehalte. De publicatie van de resultaten zijn nog in voorbereiding.

Lactaatacetaat extraheerbaar P in relatie tot externe belasting

In een studie voor Hoogheemraadschap Schieland en Krimpenerwaard door Witteveen en bos in 2006 wordt een relatie gelegd tussen lactaatacetaat extraheerbaar P en de externe belasting. In het rapport wordt de aanname gedaan dat de lactaatacetaat extraheerbare P fractie representatief is voor het biologisch beschikbare P. Deze waarde is uitgezet tegen de externe belasting in gP/m²/jaar (figuur 4.4). Er is een zwak verband zichtbaar wanneer een lijn vanuit de oorsprong door de punten wordt getrokken. Wanneer punten erg afwijken, aan de bovenzijde van deze lijn, kan dit indiceren dat op deze punten een hoog risico op nalevering aanwezig is. Bijvoorbeeld de Bergse plassen en het Koornmolengat. Hier is de externe belasting zeer laag terwijl de lactaatacetaat extractiewaarde op een grote P voorraad in het sediment duidt. Dit zijn dus mogelijk risicolocaties waar nader onderzoek gewenst is.

Figuur 4.4

P- Belasting per waterlichaam versus de lactaatacetaat extractiewaarde van de top laag van de waterbodem (uit Waterkwaliteitsbeelden Schieland, 2006)



Deze methode behoeft betere statistische onderbouwing. Het opstellen van een dergelijke relatie lijkt wel zinvol. Als er veel P potentieel beschikbaar is en de externe belasting wordt verlaagd dan kan er veel nalevering plaatsvinden. Of deze relatie ook de potentiële afbraak van organisch materiaal (veenafbraak) in beeld brengt is de vraag.

Gezien de resultaten van hoofdstuk 3 lijkt het beter om een andere extractie methode te gebruiken dan de hier gebruikte om een beeld te krijgen van het potentieel beschikbare P in het sediment. De lactaat-acetaat extractie extraheert calciumfosfaat en een deel van het aan aluminium- en ijzer(hydr)oxide gebonden fosfaat. Een oxalaat extractie is completer, deze extraheert alle aan aluminium- en ijzer(hydr)oxide gebonden fosfaat (Houba et al, 1986). Ook calciumfosfaten lossen op tijdens deze extractie.

Nadelen: de methode geeft geen waarde voor de nalevering. Het geeft een aanwijzing dat nalevering een probleem kan veroorzaken.

Toetsing: de methode laat een niet statistisch onderbouwd relatie zien door circa 25 meetpunten.

PClake model

Janse et al. (1996) heeft de modellen PClake en PCditch ontwikkeld. Er wordt in deze modellen een kritische nutriënten belasting berekend. Deze kritische belasting is de maximale belasting waarbij net geen omslag naar een alternatief (troebel) evenwicht plaatsvindt. Dit is gebaseerd op het hysteresis principe; als een systeem helder is kan het veel hebben tot een bepaald omslagpunt naar troebel. De terugweg naar helder echter moeilijk omdat veel lagere belasting bereikt moet worden dan bij het eerste omslagpunt het geval was. In de modellen wordt de waterbodem als 1 laag van 10 centimeter benaderd. P adsorptie wordt beschreven aan de hand van een Langmuirvergelijking. P kan verder in het sediment worden geïmmobiliseerd bij concentraties in de waterkolom groter dan 1 mg/l. De actuele fosfaat concentratie in het poriewater kan vervolgens diffunderen naar de waterkolom volgens een formule waarin de diffusieconstante, fosfaatconcentraties in poriewater en waterkolom en een temperatuurs-, bioturbatie-, en porositeitsfactor zijn meegenomen.

Het model is bedoeld om bij verandering van omstandigheden het effect op algenbloei te berekenen zodat een maximale externe belasting bepaald kan worden. Voor de bepaling van de nalevering met behulp van PCLake zijn een groot aantal factoren en constanten (bijv. de Langmuir adsorptieconstanten, diffusieconstanten) nodig die systeemafhankelijk kunnen zijn. Het houdt geen of indirect rekening met belangrijke parameters, zoals S, Ca, Fe besproken in hoofdstuk 2, die van belang zijn voor de interne belasting. Het model geeft dus niet zomaar een indicatie van mogelijke interne belasting maar de werkelijke interne belasting zal per locatie zeer specifiek zijn. Het model zal dus voor een situatie gekalibreerd moeten worden. Als indicator is dit model niet geschikt. Relevante processen uit dit model komen terug in andere indicatoren. Mogelijk kan er een combinatie gemaakt worden van indicatoren met PCLake of andere procesmodellen.

4.4

OVERZICHT

In onderstaand overzicht (tabel 4.1) zijn alle indicatoren zoals beschreven in dit hoofdstuk weergegeven. Er wordt onderscheid gemaakt tussen directe en indirecte methoden. Bij de directe methoden wordt nog onderscheid gemaakt tussen methoden die voor alle sedimenten algemeen toepasbaar zijn en methoden waarin sorptie het dominante proces is (kolom toepasbaarheid). Het model PC lake is niet opgenomen in het overzicht.

Dit omdat een model geen indicator is maar een middel om data van indicatoren te interpreteren en te gebruiken om bijvoorbeeld het effect van een maatregel te modelleren. Er wordt in het overzicht gebruik gemaakt van de termen 'nalevering' en 'potentiële nalevering'. Nalevering wil zeggen de nalevering gemeten in een indicatormeting zoals die in werkelijkheid op dat moment is. Potentiële nalevering wil zeggen de nalevering zoals die mogelijk zal zijn in geval van een 'worst case' scenario. Bijvoorbeeld de algen bioassay, bij die methode wordt de nalevering bepaald in geval van extreme algenbloei: een algemeen voorkomende 'biologische nutriënten pomp' van sediment naar de waterkolom.

Per indicator methode wordt in het overzicht kort samengevat wat er gemeten en bepaald wordt en wat de eigenschappen zoals mate van verstoring, toepasbaarheid, bruikbaarheid, mate van toetsing en praktische toepasbaarheid zijn.

Tabel 4.1

Overzicht
indicatoren P
nalevering

Indicator	Methodie	Wat gemeten?	Wat bepaald?	Verstoring sediment	Toepasbaarheid	Bruikbaarheid	Toetsing/ validatie	Praktische toepasbaarheid
'Continuous flow' methode	Direct	Tot P (mg /l) gedurende een bepaalde periode in bovenstaand water	gP/m ² /snalevering g P bij max. concentratieverschil tussen sediment – waterkolom	Geen	Alle sedimenten In situaties zonder resuspensie	Indicatie potentiële nalevering bij actuele samenstelling sediment	Is toegepast (gesprek Miquel Lurling bijlage 7.1)	Zeer arbeidsintensief Gespecialiseerd laboratorium
Bioassay met algen	Direct	Tot P (mg P/l) gedurende een bepaalde periode in bovenstaand water	g P/m ² /s Nalevering P bij uitputten sediment m.b.v. algemeen voorkomende 'biologische pomp'	Geen	Alle sedimenten In situaties zonder resuspensie	Indicatie potentiële nalevering bij actuele samenstelling sediment	nee	Zeer arbeidsintensief Gespecialiseerd laboratorium
Fe papier	Direct	Aan Fe papier gesorbeerd P in opeenvolgende schudproeven	g P/kg/s Nalevering P bij uitputten sediment m.b.v. kunstmatige P verliespost	Verstoord	Als adsorptie dominante proces is	Indicatie potentiële nalevering gedurende uitputting . Bij bepaalde aanname voor dikte actieve sedimentlaag	Ja, met bodems, niet met sediment (Rotterdam et al, 2009)	Zeer arbeidsintensief en duur, Gespecialiseerd laboratorium
P adsorbtie index (PSI)	Direct	mg P/L in standaardoplossing na experiment	PSI	Verstoord	Als adsorptie dominante proces is	Voor het onderling vergelijken van bodems en indicatie wel of geen nalevering	Toegepast en getoetst bij natte bodems en slib (Pierzynski, 2000)	Matig arbeidsintensief, Gespecialiseerd laboratorium
P desorptie-nalevering	Direct	mg P/L in oplossing na schudexperimenten mg P/l in oxalaat extract van sediment Externe belasting (gP/m ² /jaar)	Adsorptie isotherm Nalevering (gP/m ² /s) en duur Nalevering	Verstoord	Als adsorptie dominante proces is	Indicatie nalevering en duur nalevering voor alle P concentraties bij evenwicht tussen sediment en waterkolom Bij bepaalde aanname voor dikte actieve sedimentlaag	Toegepast in de praktijk (ARCADIS, 2008)	Arbeidsintensief, Gespecialiseerd laboratorium. Systeemkennis nodig voor bepaling externe belasting
P:Fe ratio in sediment	Indirect statistisch	Tot P en Tot Fe in sediment	P:Fe ratio en totaal P gehalte-	nvt	Ondiepe meren	Boven bep. grens wordt interne belasting op jaarbasis verwacht	Veelvuldig toegepast, Getoetst voorondiepe meren (Boers en Uunk, 1990)	Niet arbeidsintensief, algemeen laboratorium voldoende
Fe:PO ₄ ³⁻ ratio in porievocht	Indirect statistisch	Concentratie Fe en PO ₄ ³⁻ in ongestoord sediment	Fe:PO ₄ ³⁻ ratio	nvt	In situaties zonder resuspensie (NB zie toetsing)	Boven bep. grens wordt significante interne belasting verwacht. bij huidige sedimentsamenstelling	Bezig met toetsing (Geurts in prep,)	Matig arbeidsintensief, Gespecialiseerd laboratorium
Lactaatacetaat extraheerbaar P in relatie tot externe belasting	Indirect statistisch	mg P/l in Lactaatacetaat extract Externe belasting (gP/m ² /jaar)	P extract: externe belasting	nvt	Algemeen (NB zie toetsing)	Afwijking van standaardwaarde geeft kans op hoge interne belasting weer.	Geen statistische toetsing, ca 25 meetpunten. (waterkwaliteitsbeelden Schieland, 2006)	Gespecialiseerd laboratorium Systeem kennis nodig voor bepaling externe belasting

HOOFDSTUK 5

Advies en aanbevelingen

5.1

ALGEMEEN

De interactie tussen waterkolom en sediment wat betreft fosfor is een ingewikkeld systeem en is van vele factoren afhankelijk. Eén afzonderlijke parametermeting zal daarom in veel gevallen niet voldoende zeggen om een betrouwbare indicator te zijn voor de mate van P nalevering. Een keuze voor een bepaalde indicator zal gemaakt moeten worden op basis van kennis van het systeem. Per situatie moet gekeken worden of bepaalde processen die van belang zijn voor P vastlegging en nalevering zoals benoemd in hoofdstuk 2 een rol spelen. Dit kan door bepaalde grenswaarden in te stellen waarmee dominantie van bepaalde processen bepaald wordt. Afhankelijk van welke processen dominant zijn, kan de keuze voor een indicatormethode anders uitvallen.

Ideaal zou het doorlopen van een soort beslissingsinstrument zijn waarin de samenstelling van het sediment, systeemeigenschappen of waarden van indicatormetingen worden ingevoerd. Uiteindelijk levert dit instrument dan een diagnose van mogelijke P-nalevering. Aan de hand van deze diagnose kan dan besloten worden eventueel nog specifiekere metingen uit te voeren.

5.2

STANDAARD TOETSINGSMETHODE

Als standaardtoets wordt geadviseerd een totaal-P, totaal-Fe en totaal- S meting en organisch stof bepaling uit te voeren. Deze bepalingen kunnen in ieder laboratorium relatief snel en eenvoudig worden uitgevoerd en zijn goed gestandaardiseerd.

Er is verdere doorontwikkeling nodig om grenswaarden vast te stellen, mogelijk bij verschillende omstandigheden, die de overgang bepalen van de situatie waarin uitgegaan kan worden van geen nalevering van betekenis en de situaties waarin nader onderzoek nodig is. Ook zal er bepaald moeten worden op welke diepte-intervallen en met welke dichtheid er bemonsterd moet worden.

De totaal P bepaling geeft inzicht in de totale hoeveelheid fosfor in het systeem en in combinatie met een Fe en S bepaling kan volgens de P:Fe ratio en Fe:S ratio een inschatting gemaakt worden van de P-bindingscapaciteit van de bodem en dus indirect van de beschikbaarheid. In de handreiking sanering waterbodems worden nu grenswaarden voor totaal fosfor van 1.36 g/kg en een P:Fe ratio van 0.055 kg/kg. Deze waarden behoeven nog nadere studie. Als de P:Fe ratio zeer klein is kan aangenomen worden dan een groot deel van de P vastgelegd is aan Fe.

Wanneer er veel zwavel in het systeem aanwezig is (bij een Fe:S ratio (kg/kg) kleiner dan 1) gaat dit echter niet op en moet er rekening mee worden gehouden dat een groot deel van de totaal P fractie niet gebonden is aan ijzer maar wellicht snel beschikbaar is voor nalevering.

Het organisch stof gehalte kan inzicht geven in welk deel van de totaal P organisch gebonden is. Dit organisch gebonden P is vaak minder snel beschikbaar door slechte afbreekbaarheid van organisch materiaal.

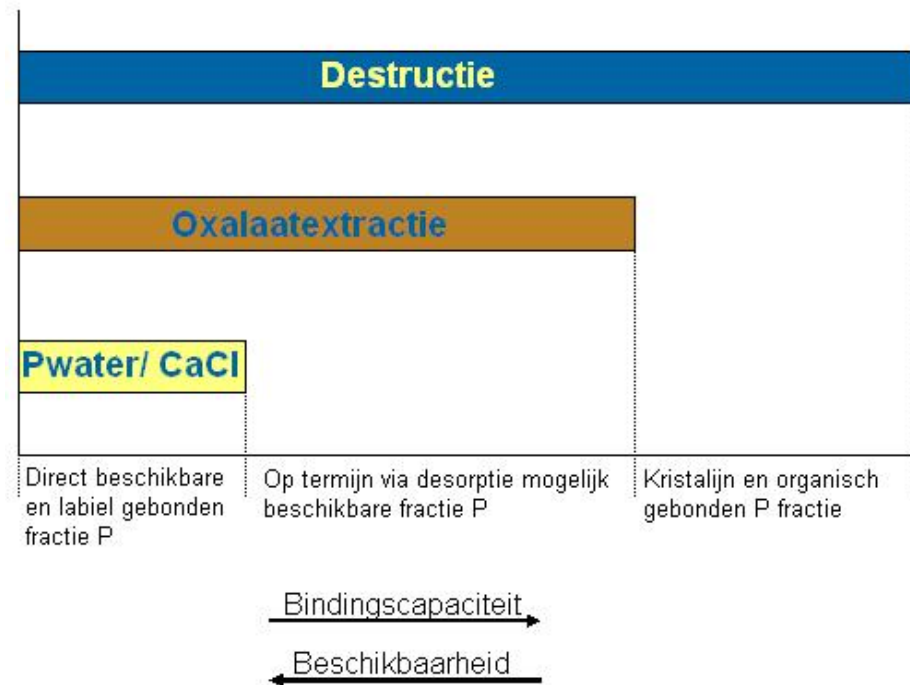
5.3

1. SPECIALISTISCHE TOETSINGSMETHODE

Wanneer er nader onderzoek nodig is om een gefundeerde uitspraak te kunnen doen over de nalevering van P wordt geadviseerd om inzicht te verwerven in de directe beschikbare P fractie, de op langere termijn beschikbare P fractie en P fractie die in principe niet beschikbaar is en kan worden. Bovenop de analyses van de standaardtoetsingsmethode wordt dan geadviseerd om de direct beschikbare P fractie te meten in een P_{water} of calciumchloride extractie en de op langere termijn beschikbare P fractie te meten in een ammoniumoxalaat extractie. Deze extracties kunnen alleen uitgevoerd worden in een meer gespecialiseerd laboratorium. Bovenstaande is in figuur 5.1 schematisch weergegeven.

Figuur 5.1

P fracties per extractie methode



In plaats van de directe nalevering te bepalen aan de hand van de beschikbare fractie vrij oplosbaar P (P_{water} / CaCl extractie in figuur 5.1) zou ook de ijzer en fosfaatconcentratie en de ijzer:fosfaat ratio in poriewater bepaald kunnen worden.

Er is verdere doorontwikkeling nodig om grenswaarden vast te stellen, mogelijk in relatie tot systeemkenmerken (bijv externe belasting, verblijftijd) die de overgang bepalen van de situatie waarin uitgegaan kan worden van geen nalevering van betekenis en situaties waarin grote nalevering verwacht kan worden (zie figuur 4.4). Mogelijk kan door combinatie van het direct beschikbare P en het oxalaatextraheerbaar P en Fe ook de plek op de adsorptie-isotherm bepaald worden.

Waarna in combinatie met systeemkenmerken de nalevering en de duur van nalevering bepaald kan worden (zie P desorptie-naleveringsmethode, ARCADIS, 2008).

De ammoniumoxalaat extractie meet de aan 'actieve' ijzer- en aluminiumionen gebonden P en de calciumfosfaten. Dit is een goede benadering van de op termijn beschikbare voorraad P in een sediment. Er wordt een kleine overschatting gemaakt omdat een deel van het organisch gebonden P ook in oplossing gaat. De niet beschikbare P fractie is dan de totaal P meting min het oxalaat extraheerbaar P. (bij deze niet beschikbare P fractie wordt wel een fout gemaakt doordat er ook een organische fractie aanwezig kan zijn die relatief snel afbreekbaar is en dus wel beschikbaar kan zijn op termijn. Dit is de fractie die in de biologische cyclus aanwezig is, dit wil zeggen in levende en dode biota.).

De Pwater/CaCl extractie geeft een maat voor het voor diffusie beschikbare P (onder aerobe condities) in het sediment. Door de orthofosfaatconcentratie in de waterkolom te meten kan de diffusie van het sediment naar het bovenliggende water gekwantificeerd worden. (Voor een goede concentratiebepaling in de waterkolom is een reeks metingen nodig vanwege de variatie gedurende een etmaal en over de seizoenen).

Wanneer ijzer en fosfaat in het poriewater bepaald worden kan de ijzer:fosfaat ratio in poriewater bepaald worden. Ook wordt hiermee het voor diffusie beschikbare P gemeten. Voordeel van deze methode is dat deze ook goed bruikbaar is bij anaerobe omstandigheden. Deze methode belooft ook direct inzicht te geven in of er wel of geen nalevering is. Verdere toetsing is aan de gang (zie paragraaf 4.2).

5.4

2: SPECIALISTISCHE TOETSINGSMETHODE

Een andere bruikbare meer specialistische methoden is de eerder genoemde 'continuous flow methode'. Deze methode geeft inzicht in de nalevering van een onverstoord sediment monster. Dit zou een nuttig aanvullend experiment kunnen zijn in situaties waarin geen of weinig verstoring van de waterbodem optreedt. Deze methode is wel arbeidsintensief.

5.5

OVERIGE AANBEVELINGEN

Bij de indicatoren kunnen twee typen directe methoden onderscheiden. Methoden die algemeen toepasbaar zijn en methoden waarin sorptie het dominante proces is. De toepasbaarheid in de praktijk van deze twee typen directe methoden moet verder onderzocht worden. Belangrijke vragen hierbij zijn: Is verwaarlozing van resuspensie gerechtvaardigd. Kan daarvoor gecorrigeerd worden. In welke situaties is adsorptie het dominante proces.

Veel van de extractiemethoden en experimenten worden aerob uitgevoerd. De mate van P nalevering onder zuurstofloze omstandigheden kan echter anders zijn dan in situaties met zuurstof. Plantengroei of de aanwezigheid van kroos kan op deze manier invloed hebben. In geval van een anaerob watersysteem waarbij een aerobe extractie wordt uitgevoerd zullen verschuivingen optreden in de P fracties waardoor verkeerde inschattingen kunnen worden gemaakt.

Daarnaast is het ook interessant het effect van biologisch activiteit in beeld te brengen.

Dieren en planten hebben invloed op de dikte van de sedimentlaag die in evenwicht is met de bovenstaande waterkolom.

Ook de mate waarin bijvoorbeeld algen in staat zijn het sediment 'leeg te trekken' is een proces waarbij grote fosfaatfluxen van sediment naar waterkolom voor kunnen komen. Mbv de Fe papier methode of mbv een algenbioassay zou dit nader onderzocht kunnen worden.

HOOFDSTUK

6 Literatuuroverzicht

Naast de gebruikte literatuur wordt in dit overzicht ook literatuur vermeld die relevant is voor eventueel vervolg onderzoek naar het onderwerp van dit rapport.

1. ARCADIS, 2008. Arkervaart – Bagger en fosfaat, naleveringsonderzoek. Waterschap Valei en Eem. 14 november 2008. 073995990:0.1 C01012.200034/GF.
2. Ahlgren J. (2006) Organic Phosphorus Compounds in Aquatic Sediments. Analysis, Abundance and Effects. Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 160. 57 pp. Uppsala. ISBN 91-554-6508-0.
3. Bloemendaal, F.H.J.L. & J.G.M. Roelofs (red.), 1988. *Waterplanten en waterkwaliteit*. Stichting Uitgeverij Koninklijke Nederlandse Natuurhistorische Vereniging, Utrecht.
4. Boers, P. en Uunk, J. (1990). Methode voor het schatten van de nalevering van fosfaat door de waterbodem na vermindering van de externe belasting. DBW/RIZA Lelystad afdeling AOCH nota nr. 90.032.
5. Dunne, E. J., Reddy, K. R. (2005) Phosphorus biogeochemistry of wetlands in agricultural watersheds. Nutrient management in agricultural watersheds: a wetlands solution. Wetland Biogeochemistry Laboratory, Soil and Water Science Department, University of Florida/IFAS, 106 Newell Hall, PO Box 110510, Gainesville, FL 32611-0510, USA.
6. Gachter, R. Muller, B (2003). Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY. 2003, VOL 48; PART 2, pages 929-933.
7. Geelhoed, Jeanine S., Tjisse Hiemstra, and Willem H. Van Riemsdijk 1997 *Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption* Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 12, pp. 2389-2396, 1997 Copyright © 1997 Elsevier Science Ltd. Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, P.O. Box 8005, 6700 EC Wageningen, The Netherlands.
8. Hieltjes, A.H.M. & Lijklema L. (1980) Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. J. Environmental Quality 9:405-407.
9. Houba V.J.G., Lee van der J.J., Novozamsky I., Walinga I. 1986 Soil and plant Analysis, a series of syllabi, Part 5 Soil Analysis Procedures. Department of Soil Science and Plant Nutrition Wageningen Agricultural University – The Netherlands.

10. Janse JH, Aldenberg T - 1996 - *The eutrophication model PCLake* RIVM, Bilthoven, rapport.
11. Jensen H. S. , P. Kristensen, E. Jeppesen and A. Skytthe (1992) Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologica*, Volume 235-236, Number 1 / July, 1992. Institute of Biology, University of Odense, Campusvej 55, DK-5230 Odense M., Denmark & Division of Freshwater Ecology, National Environment Research Institute (NERI), Vejlsøvej 25, P.O. Box 314, DK-8600 Silkeborg, Denmark.
12. Jeppesen, E. Kristensen, P. Jensen, J.P. Soendergaard, M. Mortensen, E. Lauridsen, T. (1991) Recovery resilience following a reduction in external phosphorus loading of shallow, eutrophic Danish lakes: Duration, regulating factors and methods for overcoming resilience. *Memorie dell Istituto italiano di idrobiologia. Verbania Pallanza [MEM. IST. ITAL. IDROBIOL.]*.
13. Kemmers, R.H. 2007 *Desorptie en adsorptie van fosfaat na vernatting van veengrond uit het Hunzedal*. Wageningen, Alterra, Alterra rapport 1575.
14. Lijklema, L. (1977) The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments - Interactions between sediments and fresh water: proceedings. Intl Specialized Book Service Inc.
15. Molen D. T. van der and Boers P. C. M. (1994) Influence of internal loading on phosphorus concentration in shallow lakes before and after reduction of the external loading. *Hydrobiologica*, Volume 275-276, Number 1 / February, 1994. National Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, Lelystad, The Netherlands.
16. Molen D. T. Van der, Rob Portielje, Paul C. M. Boers and Lambertus Lijklema (1998) Changes in sediment phosphorus as a result of eutrophication and oligotrophication in Lake Veluwe, The Netherlands. Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, P.O. Box 17, 8200 AA Lelystad, The Netherlands.
17. Pierzynski G.M. (2000) *Methods of Phosphorus analysis, for Soils, Sediments, Residuals and waters*. Southern Cooperative Series, Bulletin No. 396. A Publication of SERA-IEG 17 A USDA-CREES Regional Committee Minimizing Agricultural Phosphorus Losses for Protection of Water Resource. Department of agronomy, Kansa State University.
18. Rotterdam van, A.M.D. et al., *Phosphorus removal from soil using Fe oxide impregnated paper: Processes and Applications*, *Geoderma* (2009), doi: 10.1016/j.geoderma.2009.04.13.
19. Scheffer M. (1998) *Ecology of Shallow Lakes*. Population and community biology series. Kluwer academic publishers ISBN 1-4020-2306-5 Department of Environmental Sciences, Wageningen University, The Netherlands.
20. Schippers, P, Van de Weerd, H. De Klein, J., De Jong, B. Scheffer, M. (2006) Impacts of Agricultural phosphorus use in catchments on shallow lake water quality: About buffers, time delays and equilibria. *Science of the Total Environment* 369(2006) 280-294.

21. Smolders, A. J. P. Lamers, L. P. M. Lucassen, E. C. H. E. T. Van Der Velde, G. Roelofs, J. G. M. (2006) Internal eutrophication: How it works and what to do about it—a review CHEMISTRY AND ECOLOGY 2006, VOL 22; NUMB 2, pages 93-111
22. Smolders, A. J. P. Lucassen, E. C. H. E. T. Tomassen, H. Lamers, L. P. M. Roelofs, J. G. M. (2006) De Problematiek van fosfaat voor natuurbeheer. Vakblad Natuur Bos Landschap april 2006.
23. Smolders A. ; Roelofs J. G. M. (1995) Internal eutrophication, iron limitation and sulphide accumulation due to the inlet of river Rhine water in peaty shallow waters in the Netherlands. Archiv für Hydrobiologie ISSN 0003-9136 CODEN AHYBA4 1995, vol. 133, n°3, pp. 349-365 (1 p.3/4) Univ. Nijmegen, dep. ecology, sect. environmental biology, 6525 ED Nijmegen.
24. Søndergaard, M. 2007: Nutrient dynamics in Lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restorations. Doctor's dissertation (DSc.) National Environmental Research Institute, University of Aarhus, Denmark. 276 pp.
25. Søndergaard, M. Jens Peder Jensen and Erik Jeppesen (2003) Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. Hydrobiologica, Volume 506-509, Numbers 1-3 / November, 2003 Department of Freshwater Ecology, National Environmental Research Institute, Vejlsovej 25, P.O. Box 314, DK-8600 Silkeborg, Denmark.
26. Waterkwaliteitsbeelden Schieland rapport fase II, 2006. Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard.
27. Weng L, EJM Temminghoff, WH Van Riemsdijk - Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil Environ. Sci. Technol, 2001 - pubs.acs.org.

HOOFDSTUK 7

Bijlagen

7.1

VERSLAG BEZOEK VAKGROEP AQUATISCHE ECOLOGIE & WATERKWALITEITSBEHEER WUR.

Aanwezig

- Miquel Lurling (WUR)
- Frank van Oosterhout (WUR)
- Wilco de Bruijne (ARCADIS)

Bij de vakgroep Aquatische Ecologie & Waterkwaliteitsbeheer wordt de methode van Psenner, een aangepast Hieltjes & Lijklema fractioneringschema gebruikt (zie hoofdstuk 4). Deze fractionering wordt in veel onderzoek toegepast en is erg compleet maar is vrij bewerkelijk. Ze geeft echter een zeer goed beeld van de volledige P voorraad in de waterbodem en in combinatie met andere fysisch-chemische parameters kan deze methode een goed beeld geven van de potentiële nalevering van P door de waterbodem.

Een kortere methode die in veel gevallen ook goed inzicht geeft in de potentiële nalevering van P is een totaal P bepaling in combinatie met de 1^e drie stappen van de Psenner Fractionering. De 1^e drie stappen geven inzicht in de hoeveelheid zwak gebonden P en het de hoeveelheid P gebonden aan Fe en Al. Dit is de fractie die potentieel heeft om gemobiliseerd te worden bij veranderde omstandigheden.

Een andere proef die regelmatig uitgevoerd wordt bij AEW-WUR is de *continuous flow* methode. Bij deze methode wordt een *sediment core* in een systeem geplaatst waarbij continu 5 dagen lang zuurstof- en fosforloos water over het oppervlak van de *sediment core* wordt geleid. Hierbij wordt om de paar uur de fosfaat concentratie in de outflow gemeten zodat de maximale nalevering onder anaerobe omstandigheden kan worden gekwantificeerd. Nadeel is dat de methode vrij veel tijd in beslag neemt maar ze geeft we een zeer goed beeld van de mogelijke nalevering van een waterbodem.

Als variant op de *continuous flow* methode wordt ook de opschenkmethodes regelmatig gebruikt. In plaats van een continue stroom wordt nu zuurstof- en fosforloos water op de *sediment core* geschonken. Na een paar uur wordt dit water weer afgezogen waarna de totaal P en filtraat P concentraties bepaald worden. Dit wordt een aantal keer herhaald totdat de P concentratie in het water verwaarloosbaar klein is. Voordeel is dat deze methode simpel, reproduceerbaar, betrouwbaar en een stuk goedkoper en minder materiaal vereist dan de *continuous flow* methode. Nadeel is dat bij het opschenken en afzuigen van het water boven het sediment het oppervlak van het sediment enigszins wordt verstoord.

Bij zowel de *continuous flow* als de opschenkmethode kan het gebruikte water zuurder of alkalischer gemaakt worden om veld omstandigheden te simuleren. Ook kan bijvoorbeeld een hoge sulfaat concentratie in het water gebruikt worden om het effect van sulfaat op de nalevering te onderzoeken.

Wat verder meespeelt bij de *continuous flow* en opschenkmethode, is de dikte van de sediment toplaag die in evenwicht is met de waterkolom tijdens het experiment. De aanname is dat tijdens deze proeven de snelle nalevering van de bovenste 5 centimeter wordt gemeten.

Een andere methode die volgens de heer Lurling goed inzicht kan geven is een *bioassay*. Hierbij wordt fosfaat vrij water op een sediment core gezet. In dit water worden algen geïntroduceerd waarna de groeisnelheid van de algen als maat voor de fosfaat levering van het sediment geldt.

Er zijn geen ervaringen met het gebruiken van de Fe:P ratio in sediment en Fe: PO₄³⁻ ratio in bodemvocht als maat voor de potentiële nalevering van fosfor naar de waterkolom. Wel zijn er negatieve ervaringen met methoden als Olsen, Mehlich en Bray & Kurz. Deze leveren vaak een onderschatting op.

Relevante literatuur volgens de heer Lurling:

- Smolders et al 2001. Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds.
- Søndergaard 2007 Nutrient dynamics in lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. (Proefschrift)
- Boström et al 1988 Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170: 229-244 (1988) Department of Limnology, Uppsala University, Box 557, S-7.51 22 Uppsala, Sweden.

7.2

VERSLAG BEZOEK SECTIE BODEMKWALITEIT WUR

Aanwezig

- Erwin Temminghoff (WUR)
- Rikje van de Weerd (ARCADIS)
- Wilco de Bruijne (ARCADIS)

Het vastleggen aan en weer vrijmaken van P uit de (water)bodem is een zeer dynamisch proces dat moeilijk te meten is. Hoe kun je daar wat zinnigs over zeggen? Bij Bodemkwaliteit wordt van oudsher veel onderzoek gedaan naar vastlegging en beschikbaarheid van stoffen in de bodem en is veel kennis beschikbaar over analyse- en extractiemethoden. Debby Los (AIO) doet bij Bodemkwaliteit onderzoek naar de beschikbaarheid van P in verschillende bodems (voor plantopname). Planten nemen P op uit de bodemoplossing waarna P kan desorberen van de bodem om weer een evenwichtsconcentratie te bereiken. Deze beschikbaarheid wordt bepaald door de P concentratie in de bodemoplossing (P intensiteit), de P die gebonden zit in de bodem en beschikbaar kan komen (P capaciteit) en de mogelijkheid van de bodem om de P concentratie in de bodemoplossing constant te houden (de buffercapaciteit).

Om deze processen beter te begrijpen doet Debby onderzoek met zgn. ijzerpapiertjes. Deze ijzerpapiertjes kunnen fosfaat binden uit de bodemoplossing waarna er een nieuw evenwicht in de bodemoplossing ontstaat. Debby heeft uitgezocht hoe zij met behulp van deze papertjes P desorptie in de bodem (nalevering) kan meten. Plantenwortels onttrekken ook P aan de bodemoplossing en gedragen zich dus enigszins vergelijkbaar. Op deze manier kan goed inzicht verkregen worden van de desorptie van fosfaat in de verschillende bodems. Een verhaal over de P-desorptie van verschillende bodems is gepubliceerd (Rotterdam et al, 2009). Debby heeft vervolgens gekeken in hoeverre dit dynamische proces met standaard analysemethoden te beschrijven is.

Standaard analyse methoden waarnaar ze o.a. heeft gekeken zijn:

- Ammoniumoxalaat-oxaalzuur extractie.

In deze extractie lossen de amorfe ijzer- en aluminiumoxiden op. Daardoor kan deze extractie gezien worden als een maat voor het voor nalevering beschikbare P van het sorptiecomplex (Fe en Al oxiden).

- PAL extractie.

Extractie met ammonium lactaat azijnzuur, onder lage pH (3.8) desorbeert een deel van P van de bodem, vaak gebruikt bij grasland.

- 0.01 M CaCl₂ extractie.

Vergelijkbaar aan P_w maar door constante ionsterkte beter bruikbaar om resultaten van verschillende bodemtypen te vergelijken (de extractieresultaten hebben gelijke ionsterkte).

We praten door over extractiemethodes

Om te extraheren wordt over het algemeen het bodemmateriaal eerst gedroogd. Daarna wordt meestal met aerobe oplossingen gewerkt. Voor anaerobe sedimenten betekent dit dat er verschuivingen in het systeem ontstaan. Er kunnen bijv. amorfe ijzerhydroxiden ontstaan of andere neerslagen ontstaan die er onder anaerobe omstandigheden niet voorkwamen. Hierdoor kan bijv. P wat in de bodemoplossing aanwezig was gebonden of ingebouwd raken en bij een (milde) extractie niet vrijkomen. De verwachting is dat bij een minder mildere extractiemethode (oxalaat extraheerbaar P) het P wel vrijkomt. Het zou interessant zijn om zicht te krijgen op hoe groot deze fout is.

Een andere met betrekking tot fosfaat relevante extractie is met een bicarbonaat dithioniet oplossing. Deze mobiliseert P uit amorf en kristallijne Mn- en Fe-(hydr)oxiden. Deze worden gereduceerd. Dit geldt niet voor Al-hydroxide. Deze extractie wordt onder andere gebruikt bij onderzoek naar metaalbinding bij vernatting/verdroging van de bodem (Kemmers, 2007). Verschil tussen ijzer gemeten in het oxalaat en dithioniet extract is een maat voor de hoeveelheid kristallijn (ijzer)oxide. In de door Psenner aangepaste Hieltjes en Lijklema fractionering zit ook een dithioniet extractie.

Het is onmogelijk om met een extractiemethode alleen een bepaalde specifieke fractie van P uit de bodem te krijgen. Hiervoor is enerzijds het bodemsysteem te complex (er bestaan veel verschillende fracties) en te variabel, en anderzijds de extractiemethoden nooit specifiek genoeg voor een bepaalde fractie. Je kunt nooit meer zeggen dan dat bepaalde extractiemethodes of sequentiële extracties een maat opleveren voor bepaalde fracties. Het geeft slechts een indicatie! De methodes zijn vaak proefondervindelijk uitgezocht.

(NB mogelijk gelden de conclusies alleen voor bepaalde sedimenten, de samenstelling van je sediment kan mede bepalen welke methode bruikbaar is (bijvoorbeeld het organisch stof gehalte, Fe, Al en S gehalte).

Bij extractiemethoden wordt vaak een overschatting gemaakt van het aan Fe en Al gebonden P doordat bij veel van deze extracties ook een deel van het organische P in oplossing komt. In de Hieltjes en Lijklema fractionering is een NaOH stap opgenomen om organisch P te extraheren (humus en fulvozuren). Alleen humine zal achterblijven.

Andere punten

Bij de fosfaatadsorptie aan Fe en Al hydroxiden is ook de sulfaatconcentratie van belang in verband met concurrentie om bindingsplaatsen, voornamelijk bij lage pH blijkt de fosfaatconcentratie in oplossing hoger te zijn bij aanwezigheid van sulfaat (Geelhoed 1997). Ook organische zuren kunnen concurreren. Bij hoge DOC concentraties wordt minder fosfaat gebonden (Weng et al, 2007). Van de competitie met sulfide is nagenoeg niets bekend.

In de waterbodem is de dikte van de sediment laag van waaruit nalevering plaatsvindt relevant. Deze dikte (bij het sediment in rust) kan onderzocht worden door een opschenkexperiment (zie gesprek AEW) en een schudexperiment (onder anaerobe en aerobe omstandigheden) te vergelijken.

Wanneer de potentiële mate van nalevering geschat moet worden zou een combinatie van methoden een goed beeld kunnen verschaffen. Bijvoorbeeld eerst een methode die de direct beschikbare fractie extraheert (Pw, opschenkmethode) gevolgd door een extractie die de op termijn beschikbare fractie (ammonium oxalaat/ PAL/Fe papier methode) bepaald. Dan heb je een goed beeld van de op zeer korte termijn beschikbare fosfaat en de gebonden fosfaat die door veranderende omstandigheden op termijn vrijgemaakt kan worden.

Recent is er bij Bodemchemie en chemische bodemkwaliteit (WUR) een nieuwe techniek ontwikkeld namelijk de Donnan Membraan Techniek (DMT) waarmee je speciatie van metalen en nutriënten (de verschillende vormen) in oplossing kunt meten. Dit is cruciaal om inzicht te krijgen in binding en desorptie gedrag van ionen. Ook voor fosfaat is deze methode te gebruiken omdat ook positieve membranen te verkrijgen zijn en het mooie is dat deze methode ook onder anaerobe omstandigheden te gebruiken is. Met andere woorden het gedrag van P onder anaerobe omstandigheden is dan goed te bestuderen.

Aanbevelingen

- Uitvoeren van een vergelijkbaar onderzoek als Debby Los maar dan voor aquatische sedimenten (onder anaerobe omstandigheden). Deltares heeft al een soortgelijk ICP-OES onderzoek uitgevoerd.
- Ontwikkelen van een beslisschema.

Ideaal zou zijn wanneer je via het doorlopen van een soort beslisschema waarin je de samenstelling van het sediment en systeemeigenschappen weergeeft die van belang zijn voor P vastlegging (bijvoorbeeld organisch stof en Fe, Mn en Al oxiden) bij een meest geschikte (extractie)methode voor de bepaling van het direct en voor nalevering beschikbare fosfaat uitkomt.

Onderzoeksideeën

- Opschenkmethodes en schudexperimenten vergelijken onder anaerobe en aerobe omstandigheden.
- Hoe groot is de fout in de bepaling van beschikbaar fosfaat wanneer anaerobe sedimenten gedroogd en/of aerobisch geëxtraheerd worden. Erg belangrijk aangezien dit grote consequenties heeft voor hoe methoden te gebruiken zijn voor sedimenten.
- P-desorptie bepalen onder aerobe omstandigheden deze vergelijken met anaerobe omstandigheden.
- Nauwkeurige bepaling van reactief oppervlak waaraan P gebonden kan zijn.
- Studie naar opgeloste organische P (DOP) en orthofosfaat en P gebonden aan sorptiecomplex in sediment.

Vraag:

Wat gebeurt er met gemakkelijk afbreekbaar organisch materiaal? Dode algen, plantenresten etc. tijdens de verschillende extractiemethodes? Is er ook een methode voor het bepalen van het P wat hierin zit te bedenken? (Hangt natuurlijk ook vanaf hoe sediment behandeld wordt (bijvoorbeeld wordt het gezeefd? gemalen?)

De gebruikte extractie methoden zijn relatief snel. M.a.w. tijdens extractie nagenoeg geen verdere afbraak. Drogen heeft wel effect op DOC en DOP.

Literatuur

- Rotterdam van, A.M.D. et al., *Phosphorus removal from soil using Fe oxide impregnated paper: Processes and Applications*, Geoderma (2009), doi: 10.1016/j.geoderma.2009.04.13.
- Kemmers, R.H. 2007.
- *Desorptie en adsorptie van fosfaat na vernatting van veengrond uit het Hunzedal*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1575.
- Jeanine S. Geelhoed, Tjisse Hiemstra, and Willem H. Van Riemsdijk 1997 *Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption* Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, P.O. Box 8005, 6700 EC Wageningen, The Netherlands
- Weng L, EJM Temminghoff, WH Van Riemsdijk - Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil Environ. Sci. Technol, 2001 - pubs.acs.org.

7.3

VERSLAG BEZOEK B-WARE NIJMEGEN 15 JUNI 2009

Aanwezig

- Fons Smolders (B-Ware)
- Rikje van de Weerd (ARCADIS)
- Wilco de Bruijne (ARCADIS)

De heer Smolders

Er zijn verschillende vormen van nalevering, wij hebben experimenten uitgevoerd en een methode ontwikkeld waarin we de diffusie van fosfaat kwantificeren vanuit poriewater in de waterbodem naar de bovenstaande waterkolom. In de werkelijkheid is de waterbodem een complex systeem, niet alleen diffusie speelt een rol. Andere factoren die een rol spelen zijn omwoeling van het sediment door vissen, scheepvaart, windwerking, golfslag, productie van methaanbellen in diepere lagen die voor omwoeling van het sediment van onderaf zorgen. Hierdoor kan de uitwisseling tussen sediment en water in werkelijkheid groter zijn dan de uitwisseling door diffusie. Andere complexerende factoren zijn ook nog een aantal, dat door hun wortels het sediment aeroob maken, binding van fosfaat aan ijzerhydroxiden, sulfaat concentratie in het geval van organische stofrijke systemen etc. Bij B-ware wordt voornamelijk gebruik gemaakt van ijzer- en fosfaatconcentratie in het porievocht om de nalevering te kwantificeren. Recent uitgevoerde diffusie-experimenten (Geurts, in prep.) in 80 waterbodems toont een duidelijke positieve correlatie tussen poriewater fosfaat concentratie en de nalevering van fosfaat door diffusie van de waterbodem. Deze 80 bodems hadden een hoog organisch stof gehalte (>5%) en zijn voornamelijk veenbodems.

Er is gebleken dat als de bovenlaag van het sediment aeroob is en er meer ijzer dan fosfaat aanwezig is in het bodemvocht (aangeduid als aq =aqueous phase) $P/Fe(aq) < 1$ er geen nalevering plaatsvindt. Is er meer fosfaat dan ijzer $P/Fe(aq) > 1$ dan is er altijd nalevering, de mate van nalevering is dan afhankelijk van de fosfaatconcentratie in het poriewater en in de waterkolom.

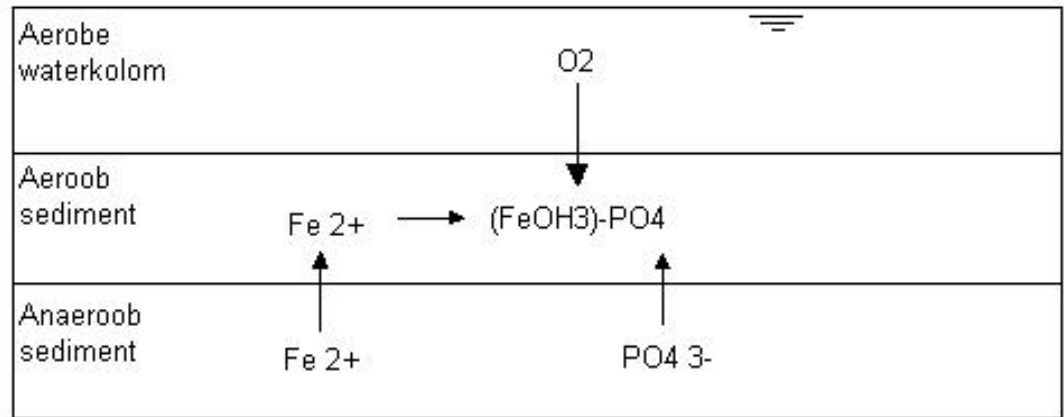
Vraag: Hoe gaan jullie om met het feit dat het aandeel van diffusie vanuit de waterbodem ten opzichte van andere factoren die voor transport van fosfaat vanuit het poriewater naar de waterkolom zorgen klein kan zijn?

Antwoord: Als je van de diffusie weet dat het een groot aandeel is van de totale nalevering uit het sediment dan weet je dat je de interne belasting moet aanpakken. Als dit aandeel gering is dan moet je de oorzaak van een eventueel probleem ergens anders zoeken, bijvoorbeeld het omwoelen van het sediment door vis fosfaat rijke kwel.

Vraag: Bij een zelfde concentratie P in het poriewater kan de beschikbare P bodemvoorraad behoorlijk verschillen. De ijzerconcentratie wordt bepaald door het oplosbaarheidsproduct van ijzer(hydr)oxiden, terwijl de P concentratie bepaald wordt door de bezetting van het ijzer(hydr)oxide complex. Bij een zelfde bodemvoorraad kan dus een hele andere P concentratie horen. Klopt het dat jullie methode geen rekening houdt met de P bodemvoorraad?

Antwoord: Wij gaan er vanuit dat de concentratie in het bodemvocht gerelateerd is aan de voorraad in de bodem. Over het algemeen is de nalevering verwaarloosbaar ten opzichte van het totaalgehalte in de bodem. In veenbodems is 60-70% van het P aanwezig als organisch P.

Als het sediment anaeroob is, geldt in principe dezelfde verhoudingen tussen P/Fe als onder aerobe condities. Echter als er meer ijzer is dan fosfaat dan is er soms toch nalevering door het ontbreken van de 'ijzerval' (=bovenste laagje van het sediment waarin vanuit de waterkolom zuurstof diffundeert wat ijzer in oplossing omzet in ijzerhydroxiden die het fosfaat, dat diffundeert uit het sediment, bindt voor het de waterkolom bereikt).



De ijzerval kan (tijdelijk) ontbreken als de waterkolom anaeroob is door bijvoorbeeld een kroosdek of extreme zuurstofconcentratie daling 's nachts door algenbloei of zuurstofopname door een dichte mat van waterplanten, of in diepe systemen waarin geen volledige menging plaatsvindt.

Sommige waterplanten, voornamelijk isoëthische planten zoals Litorella en Lobelia, kunnen juist ook zorgen voor een aerobe waterbodem. Deze soorten komen voor op zandbodems, ze worden veel gevonden in vennetjes. Ze houden de bovenste laag van het sediment juist zuurstofrijk door hun wortels. Hierdoor creëren ze een ijzerval voor fosfaat. Fosfaat is daardoor niet beschikbaar voor andere soorten. Zelf kunnen ze het fosfaat met behulp van Mycorhiza beschikbaar maken voor opname. Wanneer deze planten verdwijnen uit vennetjes kan de fosfaatnalevering ineens sterk toenemen omdat de zuurstoftoestand van de waterbodem hierdoor veranderd.

In bodems met een hoog organisch stof gehalte speelt ook de ijzer sulfaat ratio een rol. De aanwezigheid van sulfaat kan de anaerobe afbraak van organisch materiaal stimuleren (na diffuse in de waterbodem). Bij deze anaerobe afbraak van organisch materiaal wordt sulfaat gereduceerd tot sulfide S^{2-} en komen nutriënten vrij. Sulfide reageert met ijzer tot FeS , dit is veel stabiel dan ijzer(hydr)oxiden, bindt zeer slecht P en is slecht oplosbaar. Op die manier verdwijnen vrije bindingsplaatsen aan ijzer(hydr)oxiden en verliest het sediment P bindingscapaciteit. De Fe/S (aq) ratio kan gebruikt worden als een indicator van de bodemtoestand. Wanneer deze ratio kleiner is dan 1 (meer S dan Fe), dan is er weinig bindingscapaciteit voor P in de bodem en zal er eerder nalevering plaatsvinden bij eenzelfde fosfaatconcentratie (Smolders 2006). Soms wordt ook de volgende maat gebruikt $(Fe-S)/P$.

In zoetwater systemen met een veenbodem kan vaak beter niet gebaggerd worden. De sliblaag kan een goede buffer vormen tussen het oppervlaktewater en de onderliggende veenlaag. De onderliggende veenlaag zal sneller afbreken wanneer het in direct contact komt met het harde, sulfaatrijke oppervlaktewater in Nederland (bijv. snellere diffusie van Sulfaat de waterbodem in dan). Bij Terra Nova worden nu experimenten uitgevoerd. Hier wordt door middel van ijzerdosering een adsorbens voor fosfaat toegevoegd aan het slib.

Deze maatregel heeft geen zin in geval van sulfaatrijke omstandigheden zoals bij sulfaatrijke kwel, de adsorbens kan dan weer als pyriet worden vastgelegd.

De werkwijze van B-ware voor het uitvoeren van een onderzoek naar nalevering is:

- Anaeroob poriewater bemonsteren voor ijzer fosfaat ratio in bodemvocht.
- Sediment destructie voor tP van waterbodem (eventueel fractionering).
- Een sulfaat meting in het porievocht.
- Organisch stof bepaling.

Het sediment wordt in plastic zakken naar het lab vervoerd. Hierin wordt door middel van een Rhizon bodemvochtmonsternemer een poriewatermonster genomen. Dit monster wordt aangezuurd en hierin kan ijzer, fosfaat en zwavel gemeten worden. Voordeel van bemonstering met de Rhizon bodemvochtmonsternemer is dat filtratie niet nodig is, je geen bodemdeeltjes in het monster krijgt (aanzuren kan dan) en dat dit een anaerobe monstername methode is.

Wat ook interessant kan zijn in een organisch gebonden P fractionering omdat deze fracties veel verschillen in de termijn waarop het gebonden P kan vrijkomen. Bij dode algen is dit bijvoorbeeld erg kort en in geval van humuszuren erg lang.

De totaal P concentratie van sediment alleen is te summier om iets zinnigs te kunnen zeggen over de mogelijke nalevering van P. Lactaat of oxalaat extracties kunnen een benadering geven het potentieel naleverbaar P maar om het systeem te snappen is een poriewater ijzer fosfaat ratio in combinatie met een destructie meting van het sediment (en eventueel een fractionering), een sulfaat/ sulfide bepaling en organisch stof bepaling nodig (bovenstaande werkwijze).

COLOFON

OVERZICHT INDICATOREN FOSFAAT NALEVERING VANUIT DE WATERBODEM

OPDRACHTGEVER:

WATERDIENST

STATUS:

Vrijgegeven

AUTEUR:

De heer ir. W.J.J. de Bruijne	ARCADIS
Mevrouw dr. Ir. H. van de Weerd	ARCADIS

GECONTROLEERD DOOR:

Mevrouw dr. ir. H. van de Weerd	ARCADIS
---------------------------------	---------

VRIJGEGEVEN DOOR:

Mevrouw dr. ir. H. van de Weerd	ARCADIS
---------------------------------	---------

27 augustus 2009**074259453:0.4**

ARCADIS NEDERLAND BV
Het Rietveld 59a
Postbus 673
7300 AR Apeldoorn
Tel 055 5815 999
Fax 055 5815 599
www.arcadis.nl
Handelsregister
9036504

©ARCADIS. Alle rechten voorbehouden. Behoudens uitzonderingen door de wet gesteld, mag zonder schriftelijke toestemming van de rechthebbenden niets uit dit document worden verveelvoudigd en/of openbaar worden gemaakt door middel van druk, fotokopie, digitale reproductie of anderszins.