

Enkele experimentele technieken bij de bestudering van fosfaatuitwisselingsprocessen tussen meersediment en oppervlaktewater

1. Inleiding

Veel beheerders van stagnant oppervlaktewater zien zich gesteld voor de vraag of het effect van fosfaatsaneringsmaatregelen niet wordt vertraagd of zelfs teniet gedaan wordt door nalevering van P uit het sediment. Er is een duidelijke behoefte aan een methode om de huidige en de te verwachten fosfaatuitwisseling tussen onderwaterbodembodem en oppervlaktewater vast te stellen. Door de Universiteit Twente is van 1980 tot 1985 een breed opgezet onderzoek uitgevoerd naar de fosfaathuishouding in het

2. Samenvatting van de relevante bodem/water-uitwisselingsprocessen

Uit de beschrijving van de bodem/water-uitwisselingsprocessen, die Brinkman e.a. [1987] geven, valt af te leiden, dat men bij de bepaling van de grootte en de aard van de fosfaatnalevering in een meer vooral aandacht moet besteden aan:

- i – transportprocessen: diffusie, kwel/wegzijging;
- ii – bioturbatie: extra transport van opgelost en/of vast materiaal door bodemfauna;
- iii – chemische processen: binding of

aanname is dat de samenstelling van het sediment in de diepte niet verandert.

De fosfaatflux J door het grensvlak wordt met vergelijking (2) berekend, de invloed van J op de $[P]$ in het oppervlaktewater door vergelijking (3).

Bij de beschrijving van de noodzakelijke experimenten wordt verder van vergelijking (1) uitgegaan.

3. Noodzakelijke metingen en experimenten

3.1. Te schatten parameters en invloeden

Bij de te bepalen parameters moet allereerst gedacht worden aan:

- diffusie (D_{eff}).
- porositeit (μ).
- kwel/wegzijging (v_c).
- adsorptie/desorptie (k_1, P_∞).
- biochemische productie/consumptie (R_0).

Ook moet men de invloed van bioturbatie door muggelarven (vergroting van het sediment/water-oppervlak) en wormen (menging van de bovenste sedimentlagen), de invloed van vissen en die van wind (extra menging van sediment met het oppervlaktewater) in kaart brengen. In §7 wordt hieraan aandacht besteed.

3.2. Diffusie

De diffusiesnelheid in het poriewater van sediment is lager dan in een zuivere vloeistof, omdat een ion niet de kortste weg tussen twee punten kan afleggen. Deze vertraging wordt door de tortuositeit (ook wel labyrint-factor genoemd) verdisconteerd. Ook kan als gevolg van het hydrofiele karakter van de bodemdeeltjes de gemiddelde viscositeit van het poriewater groter zijn dan die van zuiver water; dit vertraagt de diffusie ook enigszins.



A. G. BRINKMAN
Universiteit Twente,
Vakgroep Procesbeheersing
en Milieubeheer



L. LIJKLEMA
Landbouwuniversiteit Wageningen,
Vakgroep Waterzuivering



W. VAN RAAPHORST
Universiteit Twente,
Vakgroep Procesbeheersing
en Milieubeheer *)



G. VAN STRATEN
Universiteit Twente,
Vakgroep Procesbeheersing
en Milieubeheer

Veluwe- en het Drontermeer [Brinkman en Van Raaphorst, 1986], met als voornaamste doel een beter inzicht te verkrijgen in het mechanisme van de uitwisseling van fosfaat tussen water en bodem.

In een reeks van drie artikelen, waarvan dit het tweede is, wordt het naleveringsproces nader toegelicht.

In het eerste artikel [Brinkman e.a., 1987] is een overzicht gegeven van de fysische en chemisch/biochemische achtergronden van de bodem/water-uitwisseling. De vergelijkingen die in dat artikel genoemd zijn, zijn over het algemeen voldoende om het effect van onderwaterbodems op de fosfaathuishouding te beschrijven. In deze vergelijkingen komt een aantal parameters voor, dat via metingen en experimenten bepaald dient te worden.

Dit artikel heeft als oogmerk deze experimenten en metingen toe te lichten. Het hier beschreven pakket vormt het minimum dat nodig is om een goede beschrijving van de uitwisselingsdynamica mogelijk te maken. In voorkomende gevallen zijn er wijzigingen of uitbreidingen denkbaar.

Resultaten van de experimenten en metingen voor het Veluwemeer worden in het derde artikel uit de reeks [Van Raaphorst e.a., 1987] gepresenteerd.

oplossen van componenten;

iv – biochemische processen: productie of opname van componenten;

v – resuspensie: de invloed van door windinvloeden of fouragerende vissen opgewervelde bodemdeeltjes.

Terwille van de overzichtelijkheid hebben we de belangrijkste vergelijkingen samengevat in tabel I. De concentratie van fosfaat in het poriewater wordt beschreven met vergelijking (1), waarbij een belangrijke

TABEL I – Beschrijving van de P-concentratie in poriewater en de P-flux door het grensvlak bodem/water.

De concentratie van ortho-fosfaat op elke diepte z wordt gegeven door:

$$P_z = P_\infty + R_0/k_1 + (P_0 - P_\infty - R_0/k_1) \cdot \exp(\alpha \cdot z) \quad (1)$$

waarin

P_0 = concentratie P in de waterfase ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

α = $v_c/2 \cdot D_{eff} - ((v_c/2 \cdot D_{eff})^2 + k_1/D_{eff})^{0.5}$

D_{eff} = effectieve diffusiecoëfficiënt van P ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

v_c = effectieve wegzijgsnelheid ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

k_1 = 1^o-orde reactiesnelheidsconstante voor adsorptie/desorptie (s^{-1}),

P_∞ = evenwichtconcentratie voor adsorptie ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

R_0 = productiesnelheid van P ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),

z = de diepte vanaf het grensvlak bodem/water (m).

In de oplossing zijn twee randvoorwaarden verwerkt: de eerste is dat op $z=0$ (het bodem/water grensvlak) de concentratie $P=P_0$, welke gelijk is aan de concentratie in het bovenstaande water. De tweede is dat op $z=\infty$ de concentratie een eindige waarde heeft.

Voor de diffusieve flux J ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) geldt:

$$J = D_{eff} \cdot \mu \cdot \alpha \cdot (P_0 - P_\infty - R_0/k_1) \quad (2)$$

waarin μ de porositeit van het sediment is (de volumefractie water).

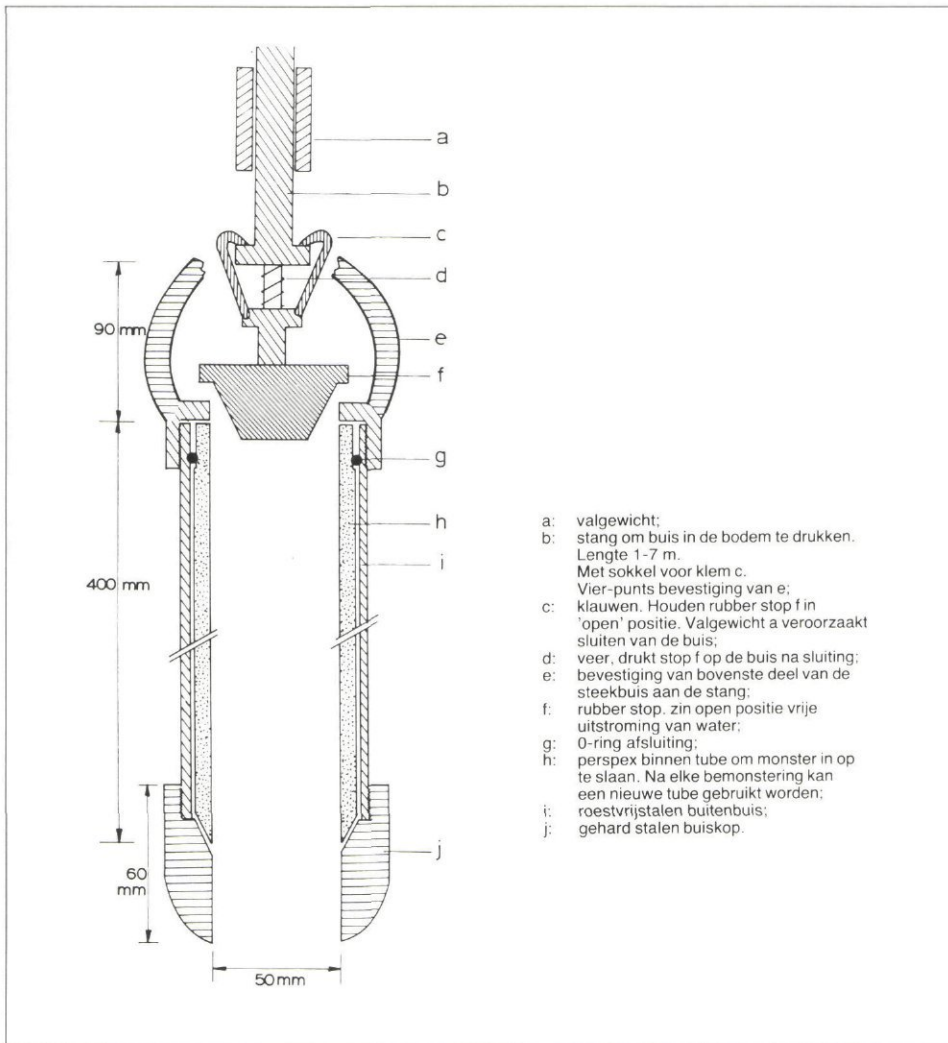
De verandering van de concentratie in het oppervlaktewater wordt gegeven door ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$\frac{dP_0}{dt} = \frac{1}{H} \cdot \{-k_m \cdot \mu \cdot (P_0 - P_\infty - R_0/k_1)\} \quad (3)$$

waarin $k_m = \sqrt{(k_1 \cdot D_{eff})}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

en H = de gemiddelde diepte van het meer (m).

*) tegenwoordig Ned. Instituut voor Onderzoek der Zee, Texel.



Afb. 1 - Schets van een monsterapparaat voor verkrijgen van ongestoorde bodemonsters.

Voor de effectieve diffusiecoëfficiënt D_{eff} van een component geldt dan ook:

$$D_{\text{eff}} = D \cdot (\text{tortuositeit})^{-2} \cdot \text{correctiefactor} \quad (4)$$

($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

De omweg die een ion moet afleggen is vooral afhankelijk van de stapeling van de vaste deeltjes, maar in het algemeen is een schatting van 0.7 voor de (tortuositeit)⁻² aanvaardbaar. De correctiefactor beschrijft de viscositeitsinvloed en een vormfactor; maar vaak wordt deze correctie = 1 genomen. De waarde van D wordt gevonden uit literatuurgegevens. Voor ortho-fosfaat geldt een waarde van $D = 7 \cdot 10^{-10} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$, voor O_2 is $D = 2 \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$.

3.3. Porositeit

De porositeit μ wordt simpelweg bepaald door van een sedimentmonster het watergehalte (volume fractie) te bepalen. Omdat het in de meeste gevallen gaat om het bovenste laagje van het sediment is het nodig ongestoorde sedimentmonsters te nemen, deze in plakken te snijden, en van de relevante plakken dit watergehalte te

- a: valgewicht;
- b: stang om buis in de bodem te drukken. Lengte 1-7 m. Met sokkel voor klem c.
- c: klauwen. Houden rubber stop f in 'open' positie. Valgewicht a veroorzaakt sluiten van de buis;
- d: veer. drukt stop f op de buis na sluiting;
- e: bevestiging van bovenste deel van de steekbuis aan de stang;
- f: rubber stop. z'n open positie vrije uitstroming van water;
- g: O-ring afsluiting;
- h: perspex binnen tube om monster in op te slaan. Na elke bemonstering kan een nieuwe tube gebruikt worden;
- i: roestvrijstalen buitenbuis;
- j: gehard stalen buiskop.

bepalen. Een voorbeeld van een monsterapparaat is in afb. 1 gegeven; het apparaat is op de UT ontwikkeld.

3.4. Kwel/wegzijing

In het eerste artikel is uitgelegd dat in de meeste gevallen kwel of wegzijing niet erg belangrijk is voor de diffusieve stof-overdracht. Dit dient men echter wel te verifiëren. In het algemeen kan men volstaan met een *schatting* van de kwel in het te onderzoeken gebied. In het Veluwemeer, dat door zijn ligging naast het Veluwemassief enerzijds en naast de lager liggende polder Oostelijk Flevoland anderzijds zowel een deel met veel kwel (enkele cm's per dag) als een deel met veel wegzijing (tot een cm per dag) heeft, speelde deze advectieve term

gen rol van betekenis. (N.B.: voor deze beoordeling zijn ook k_1 en D_{eff} van belang, zie vergelijking 1a, en Brinkman e.a. [1987]. Wil men op zekere lokaties nauwkeuriger data over de kwel- of wegzijingssnelheid verkrijgen, dan is gebruik van een kwelmeter [zie bijvoorbeeld Van Raaphorst e.a., 1985] geschikt.

3.5. Adsorptie/desorptie

Belangrijk is het mechanisme en de kinetiek van de adsorptie/desorptie. Voor fosfaat is de adsorptie aan Fe (III)-oxihydroxide kolloïden van wezenlijk belang. Deze deeltjes zijn klein en/of amorf/poreus en hebben derhalve een groot specifiek oppervlak ($100-500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ is voor natuurlijke systemen geen ongewone waarde).

Van belang is nu: a) te bepalen hoeveel P er kan adsorberen bij een bepaalde $[P]$ in het water (de bepaling dus van P_{∞} uit vergelijking (1) en b) te meten hoe snel de adsorptie verloopt (de bepaling van de parameter k_1 uit vergelijking (1).

a. De adsorptie-isotherm (bepaling van P_{∞} uit vergelijking 2 e.v.)

Als benadering kan men de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal beschrijven met een zogenaamde Langmuir-isotherm (vergelijking 5, tabel II). Om deze isotherm te vinden moet men voor verschillende $[P]$ meten hoeveel P er adsorbeert aan het sediment. Dit komt erop neer dat men een zekere hoeveelheid sediment (enkele grammen per liter) suspendeert in water en daaraan verschillende hoeveelheden ortho-fosfaat (in de vorm van K_2HPO_4) toevoegt. Het water moet een samenstelling hebben, die globaal lijkt op die van het water in het meer (een gelijke ionsterkte is het meest belangrijke). De concentraties P moeten liggen in de range van 0 tot enkele malen de concentratie die men ook in het meer aantreft of aan kan treffen.

Door regelmatig te schudden, te zorgen voor voldoende zuurstof aanvoer en na enkele dagen de resterende $[P]$ te meten weet men hoeveel P er per gram sediment geadsorbeerd is.

Tevens dient men te meten hoeveel P er al geadsorbeerd was. In afb. 2 is een bruikbaar desorptie-experiment geschetst, waarmee men in meerdere uitloog-stappen bepaalt hoeveel P er desorbeert, en welke $[P]$ daarbij hoort.

TABEL II - Langmuir-isotherm.

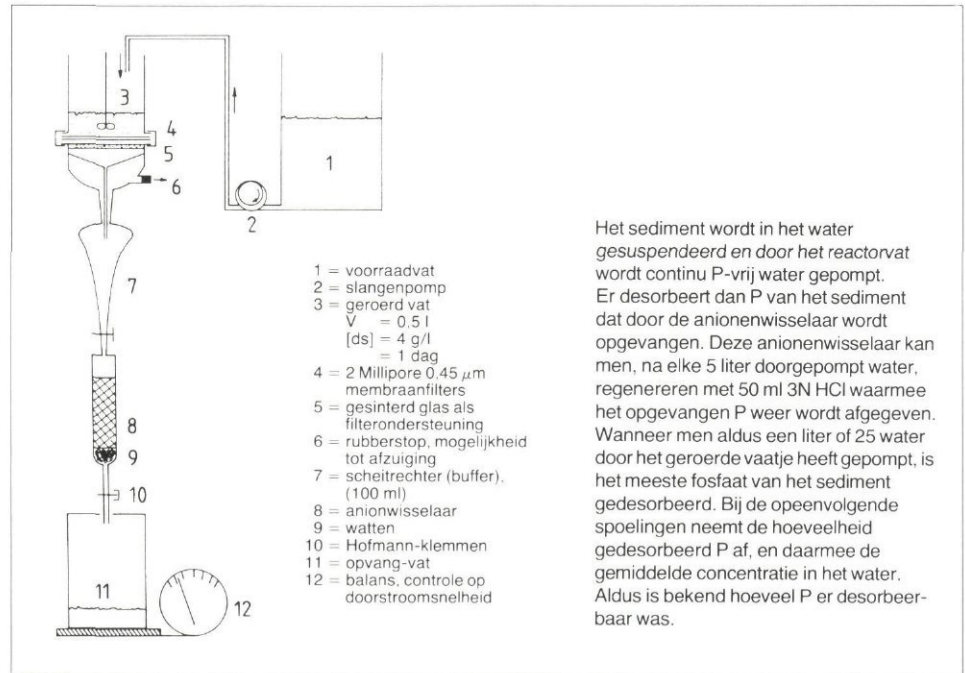
Langmuir-isotherm:	
P_{ads}	= $\text{MAXADS} \cdot K \cdot [P] / (1 + K \cdot [P])$
P_{ads}	= hoeveelheid geadsorbeerd P per gram materiaal
MAXADS	= maximaal te adsorberen hoeveelheid P per gram materiaal
K	= adsorptie-evenwichtsconstante ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$[P]$	= evenwichtsconcentratie P in de vloeistof (mol^{-1})

(5)

Na deze beide experimenten verricht te hebben heeft men voldoende informatie verkregen over de hoeveelheid geadsorbeerd P bij een aantal P-concentraties in de waterfase en kan men een adsorptie-isotherm tekenen zoals in afb. 3 geschetst is. Hiermee kan men de parameters K en MAXADS, die in vergelijking (5) staan, vinden. De parameter P_{∞} uit vergelijking (1) (de evenwichtsconcentratie van P in de vloeistof) is nu de waarde van [P], die bij gevonden waarde van P_{ads} hoort. Hiermee is dan ook bekend hoeveel P er zal desorberen per gram sediment wanneer men het fosfaatgehalte van het oppervlaktewater tot een zekere waarde vermindert.

b. De snelheid van adsorptie (de term k_1 uit vergelijking (1) en (2)). De bepaling van de snelheidsconstante k_1 gebeurt met behulp van schudproeven. Door sediment (ongeveer 4 gram per liter) te schudden met water van ongeveer dezelfde samenstelling als die van het oppervlaktewater, aan de potjes een aantal onderling verschillende hoeveelheden P toe te voegen en in de tijd de [P] te meten wordt de snelheid van de afname van [P] bekend. De berekening van k_1 gaat dan als volgt.

De opname (= adsorptie)snelheid is evenredig met het uitwisselend oppervlak. Dat wil zeggen: wanneer er twee keer zoveel sediment per liter aanwezig is, is de adsorptiesnelheid ook twee keer zo groot. Hierop moet een correctie worden toegepast wanneer het volume van het vaste materiaal



Afb. 2 - Schets van een desorptie-experiment.

niet verwaarloosd kan worden. Het uitwisselend oppervlak per liter water moet dan met $1/\mu$ vermenigvuldigd worden. Dus:
 $k_1 = kmu \cdot [SED] \cdot \mu^{-1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ (6)
 $[SED] = \text{gram sediment per dm}^3 \text{ (vast + vloeistof)}$.
 $kmu = \text{specifieke snelheidsconstante (s}^{-1} \cdot \text{l (vloeistof) \cdot g}^{-1}\text{)}$.

Het quotiënt van [SED] en μ is dus de hoeveelheid vast materiaal per liter vloeistof.

Voor de snelheid waarmee concentratieveranderingen optreden in een sediment/water-mengsel geldt dan:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 \cdot ([P] - [P]_{\infty}) \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

Omdat $d[P]/dt$ gemeten is met de hierboven beschreven schudproeven, kan k_1 gevonden worden. $[P]_{\infty}$ hangt af van P_{ads} (zie a). Wanneer deze niet bekend is, moet ook deze waarde uit de meetwaarden geschat worden. Dit levert dan een extra meetpunt op voor de adsorptie-isotherm volgens vergelijking (5). Is de adsorptie-isotherm wel bekend, dan hoeft $[P]_{\infty}$ niet geschat te worden. De waarde van k_1 in het poriewater is groter dan die in het sediment/water-mengsel dat bij de experimenten gebruikt is, omdat [SED] in de bodem zoveel groter is en omdat het watergehalte (μ) kleiner is.

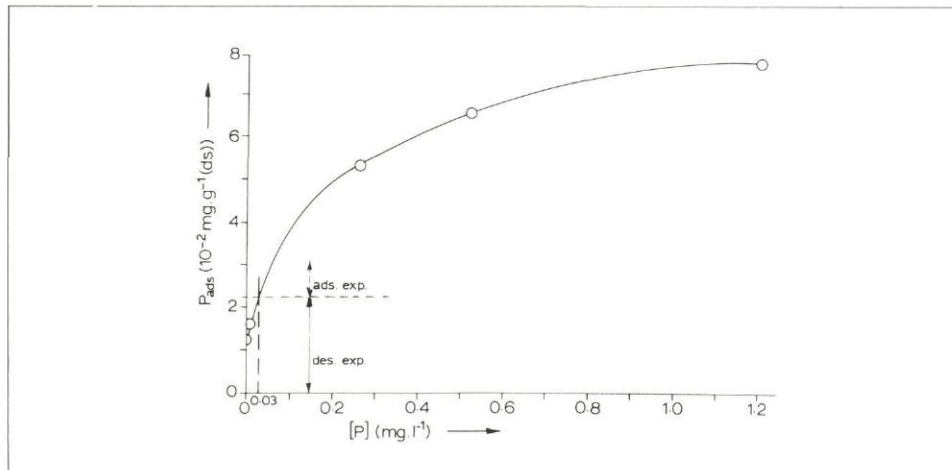
TABEL III – Beschrijving van de zuurstofflux door het bodem-watergrensvlak.

De zuurstofflux J_0 door het bodem/water grensvlak wordt gegeven door (mol · m⁻² · s⁻¹):

$$J_0 = \mu \cdot (2 \cdot D_{eff}(O_2) \cdot [O_2]_0 \cdot RO_0)^{0,5} \quad (9)$$

$[O_2]_0 = [O_2]$ in bovenstaand water (mol · m⁻³)
 $D_{eff}(O_2) = \text{effectieve diffusiecoëfficiënt in water, deze mag op } 0,7 \cdot 2 \cdot 10^{-9} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{) geschat worden.}$
 $J_0 = O_2\text{-flux door het grensvlak bodem/water (mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$.
 $RO_0 = \text{zuurstofverbruikssnelheid in poriewater (mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

Afb. 3 - Adsorptie-isotherm voor een slibrijke bodem in het Veluwemeer.



3.6. De fosfaatproduktie ten gevolge van mineralisatie

Er vindt in de bodem afbraak plaats van organisch materiaal; hierbij wordt niet alleen O_2 verbruikt, maar ook nutriënt i.c. P geproduceerd. De snelheid waarmee P vrijkomt bij deze mineralisatie is evenredig met de zuurstofverbruikssnelheid. Deze zuurstofverbruikssnelheid RO_0 (mol (O_2) · m⁻³ · s⁻¹) is te meten met behulp van een kolomproef, hetgeen in §4 kort wordt uitgelegd. Het zal duidelijk zijn dat de voornaamste moeilijkheid hierbij is dat men niet precies weet wat de fractie P is van het organische materiaal dat afgebroken wordt. Een eerste schatting kan men als volgt maken: de afbraaksnelheid van de organische stof is RD (mol · m⁻³ · s⁻¹);

deze is ongeveer = RO_0 . Dit komt voort uit de benadering dat per 'mol' organisch materiaal (CH_2O , $M = 30 \text{ l } O_2$) nodig is ($M = 32$). De fractie P van het organisch materiaal zal wat lager liggen dan die van algenmateriaal (daarin is het P-gehalte ongeveer $10 \text{ mg (P) } \cdot \text{ g (ds)}^{-1}$), maar ze zal groter zijn dan die van humusmateriaal ($\approx 1 \text{ mg (P) } \cdot \text{ g (ds)}^{-1}$), dus een eerste schatting van $0.005 \text{ g (P) } \cdot \text{ g (ds)}^{-1}$ lijkt redelijk. Met deze schatting is R_0 te berekenen volgens:

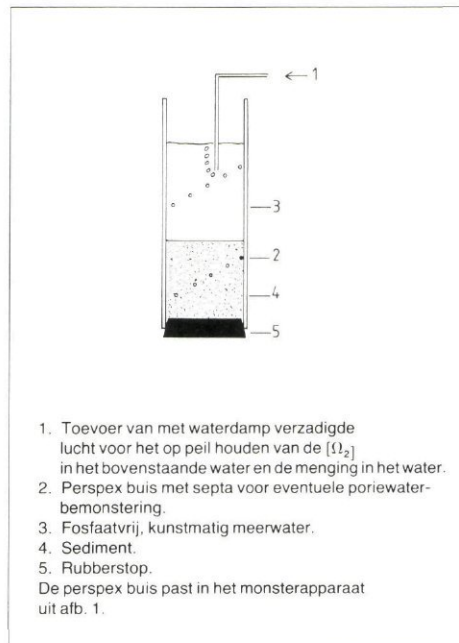
$$R_0 = \frac{32}{30.9} RO_0 \cdot 0.005 \\ \approx 5 \cdot 10^{-3} \cdot RO_0 \text{ (mol (P) } \cdot \text{ m}^{-3} \cdot \text{ s}^{-1}) \text{ (8)}$$

4. De bepaling van de zuurstofconsumptiesnelheid in de bodem

In de voorgaande § 3.6. is al aangegeven dat de mineralisatiesnelheid in de bodem gemeten kan worden en de resultaten omgewerkt kunnen worden tot een schatting van de P-productiesnelheid in het sediment. Hiertoe moet de O_2 -consumptiesnelheid in het bovenste sedimentlaagje gemeten worden; dit gebeurt met behulp van zogenaamde kolomproeven. Met een monsterapparaat, zoals in afb. 1 geschetst is, steekt men ongestoorde sedimentmonsters, vervangt op het laboratorium het oppervlaktewater door O_2 -rijk water (zonder organische stof) en meet – bij dezelfde temperatuur en onder voorzichtig roeren – de zuurstofflux door het bodem/water grensvlak met een zuurstofelectrode. Bij deze proef is er uiteraard geen contact met de buitenlucht. Het zuurstofverbruik door de bodem J_0 wordt gegeven door vergelijking (9) uit tabel III. [Zie ook Brinkman en Van Raaphorst, 1986]. Een tweede manier om het zuurstofverbruik te meten is door in het veld bodemkapmetingen te doen. Globaal komt het erop neer dat een (pyramidevormige) kap op de meerbodem wordt geplaatst, zodat het sediment onder de kap afgesloten is van het sediment daarbuiten. De daling van de $[O_2]$ onder de kap wordt vervolgens gemeten. Zie Brinkman en Van Raaphorst [1986] voor een uitgebreidere beschrijving. Door J_0 te meten kan met deze vergelijking RO_0 gevonden worden en – gebruik makend van vergelijking (8) – daarmee R_0 uit vergelijking (1) (e.v.).

5. De test met een geïntegreerd experiment: kolomproeven

In §4 is uitgelegd dat met een kolom-experiment de zuurstofbehoefte van het sediment gmeten kan worden. Dit soort experimenten kan men – licht aangepast – ook uitvoeren om de flux van ortho-fosfaat door het bodem/water grensvlak te meten. De opstelling kan erg simpel zijn (afb. 4); bij een monsterbuis met een monster ongestoord sediment wordt het bovenstaande meerwater



Afb. 4 - Kolomopstelling voor het bepalen van de P-afgifte-snelheid van sediment.

vervangen door fosfaatvrij water. De samenstelling van het water lijkt voor het overige zo goed mogelijk op die van het te onderzoeken meer. Vervolgens wordt met waterdamp verzadigde lucht zachtjes doorgeborreld zodat niet alleen het zuurstofgehalte op peil blijft, maar tevens een goede menging van het bovenstaande water wordt verkregen. Van tijd tot tijd analyseert men het bovenstaande water op het P-gehalte. Het verloop moet overeenkomen met hetgeen men voorspelt aan de hand van vergelijking (3), met daarin ingevuld de parameters die met de hiervoor beschreven experimenten zijn gevonden. Men dient uiteraard rekening te houden met de volumeverandering die optreedt als gevolg van de bemonstering.

Van Raaphorst e.a. [1987] geven een voorbeeld van een resultaat van zo'n experiment. De test is niet zonder belang: bij het onderzoek in het Veluwemeer werd door ons gevonden dat de snelheid van P-afgifte bij kolomexperimenten toch nog wat lager lag dan berekend werd met de apart gevonden parameters, terwijl bij de afgifte-experimenten met Si de metingen wel met de verwachtingen overeenkwamen. De oorzaak hiervan is ons niet geheel duidelijk.

6. Hoe verwerkt men de meetpunten tot een schatting van de parameters?

Bij de meeste experimenten die in het voorgaande zijn beschreven, moeten de primaire meetgegevens nog bewerkt worden om daaruit de gezochte parameterwaarden af te leiden. In het algemeen komt dit neer op een kleinste-kwadraten-schattingprocedure: de parameters worden net zolang gevarieerd

tot een bevredigende overeenkomst tussen de uitkomst van het beschrijvende model en de metingen is verkregen. In principe kan men, als men daar de beschikking over heeft, gebruik maken van complexe parameterschattingstechnieken, maar wanneer er, zoals bij deze experimenten, maar een of twee parameters gevonden hoeven te worden, bewijst een PC plus een spreadsheet met grafische mogelijkheden uitstekende diensten.

7. Bioturbatie, windinvloed en bodemomwoeling door vissen

De wijze waarop bioturbatie de bodem/water-overdracht beïnvloedt (extra uitwisseling door de activiteiten van *Chironomidae* (muggelarven) en extra sedimentmenging door *Oligochaeta* (wormen) is beschreven in het eerste artikel. Wanneer men de grootte van de invloed van de muggelarven wil meten, moet dit in feite gebeuren door zorgvuldig opgezette afgifteproeven met en zonder muggelarven te doen. Bij het Veluwemeer-onderzoek [Zie Brinkman en Van Raaphorst, 1986] bleek, dat de flux van P en Si met een factor f_b vergroot werd door de larvenactiviteit, waarbij de waarde van f_b recht evenredig was met de dichtheid N (aantal $\cdot \text{ m}^{-2}$) van de larven in de bodem.

In het Veluwemeer bleek de *Chironomidae*-populatie overwegend te bestaan uit de $\pm 20 \text{ mm}$ grote *Chironomus plumosus* (slibgebieden) en de ± 8 à 10 mm grote *Stictochironomus spp.* Gevonden werd dat voor *C. plumosus* f_b bij 20° C gegeven wordt door:

$$f_b = (1 + 1.6 \cdot 10^{-3} \cdot N) \quad (10)$$

De evenredigheidsfactor was ongeveer $0.6 \cdot 10^{-3}$ voor de kleinere *Stictochironomus spp.* Bij een temperatuur van 10° C zijn de coëfficiënten viermaal zo klein.

Dit betekent, dat men voor een schatting van de invloed van muggelarven kan volstaan met een telling van de larvendichtheden en -groottes in de bodem. De bemonstering van het sediment gebeurt weer met het monsterapparaat uit afb. 1. Voor de nodige overige bewerkingen wordt naar Brinkman en Van Raaphorst [1986] verwezen en voor determinatie van de larven (voor dit onderzoek niet noodzakelijk) naar Moller-Pilot [1978-1982].

De invloed van de wormen is als een extra menging van de bovenste sedimentlaag te beschrijven. Het effect is nogal moeilijk te meten en daarom is bij het onderzoek in het Veluwemeer volstaan met een literatuuronderzoek. Volstaan wordt hier met de opmerking dat in de zomermaanden maximaal enkele centimeters sediment per maand omgewoeld kunnen worden. Omdat

de meeste wormen fourageren op 3 à 5 cm diepte in het sediment is een laag van deze dikte over een periode van enkele maanden gemeten als goed gemengde laag aan te merken.

De bodemomwoeling door vissen en de invloed van wind uit zich doordat er steeds een zekere concentratie gesuspendeerd materiaal in de waterfase aanwezig is. In het eerste artikel is al uitgelegd, dat bepaling van het gehalte aan zwevende deeltjes in de waterfase voldoende is om een schatting te maken van de maximale invloed van deze deeltjes op de interne belasting. Vergelijking (6) is ook hierop van toepassing. Bepaling van de zwevende stof-concentratie gebeurt door bemonstering, waarbij het van belang is het over de diepte gemiddelde gehalte te bepalen.

8. Onderzoek naar de aard van de fosfaatbinding

Er is in het algemeen een beperkt aantal verbindingen waar fosfaat aan gebonden kan zijn. Globaal is de aard van de fosfaatbinding als volgt te karakteriseren.

Er vindt plaats:

a. adsorptie

– P bindt zich aan het oppervlak van ijzer (III)-oxihydroxide kolloïden.

b. inclusie in FeOOH

– P wordt gebonden in de roosterstructuur van deze kolloïden.

c. inclusie in CaCO₃

– P wordt gebonden in de roosterstructuur van carbonaten.

Het eerste proces betreft het reactieve fosfaat: de uitwisseling met het poriewater is snel.

Het fosfaat dat in een kolloïdstructuur is gebonden komt vooral vrij wanneer er reductie van Fe (III) optreedt. Deze inclusie treedt vooral op wanneer er sediment geoxideerd wordt. Onder meer wordt hierbij Fe (II) in Fe (III) omgezet, dat door hydrolyse een kolloïd vormt. Hierbij adsorbeert fosfaat eerst aan het zich vormende kolloïd, maar wordt daarna ingesloten bij de verdere aangroei. Het fosfaat, dat in carbonaatstructuren aanwezig is, is daar terecht gekomen bij de precipitatie van CaCO₃; in veel oppervlakte-water een gevolg van algengroei en de daaruit voortkomende pH-stijging en CaCO₃-oververzadiging (biogene ontkalking). Fosfaat dat op deze wijze gebonden is komt slechts langzaam vrij; de binding is definitiever dan die in Fe-kolloïd.

Aan overige bestanddelen van het sediment (kleiën, silikaten, humusstoffen) is geen of nauwelijks fosfaat gebonden. Wel kunnen Al-oxihydroxiden een rol van betekenis

spelen, maar de adsorptie-eigenschappen lijken sterk op die van Fe (III)-oxihydroxiden zodat bij de adsorptie-experimenten nauwelijks onderscheid is te maken tussen beide adsorpties. In het Veluwemeer komt overigens nauwelijks vrij Al-oxihydroxide voor. Een deel van het fosfaat is gebonden in organische structuren en komt vrij na microbiële afbraak. Hierover is in § 3.6 al geschreven.

Het is in sommige gevallen nuttig de relatieve bijdrage van de verschillende bindingstypen te analyseren.

Een van de betere methoden daartoe is de toepassing van een selectieve extractie, waarbij achtereenvolgens een sedimentmonster met NH₄Cl, NaOH en HCl geschud wordt en de hoeveelheid vrijkomend P wordt geanalyseerd. Bij elke stap wordt een van de drie hierboven genoemde verbindingen verbroken. Meer informatie hierover staat onder meer vermeld in Hieltjes [1980], Hieltjes en Lijklema [1980] en Van Eck [1982].

9. Relateren van resultaten aan het Fe-gehalte

Bij de experimenten die in §3 beschreven zijn, zijn alle processen gerelateerd aan de hoeveelheid sediment per dm³. De meest reactieve P-fractie betreft echter het P dat geadsorbeerd is aan Fe (III)-oxihydroxide kolloïd. Bij het Veluwemeer-onderzoek zijn veel resultaten dan ook niet aan [SED] gerelateerd, maar aan [Fe(III)]. Dat betekent wel dat men steeds over Fe-analyses moet beschikken, maar het voordeel is dat de parameters die men bij de verschillende experimenten vindt, niet van monsterplek tot monsterplek verschillen. Juist ook wanneer men naar het zwevende materiaal wil kijken is een dergelijke benadering zinvol, omdat vooral fijnkorrelig, Fe- en P-rijk materiaal opwerfelt, zodat de afgiftecapaciteit groter is dan men op grond van de gemeten [SED] in de waterfase zou veronderstellen.

Wanneer het gebied ruimtelijk niet veel variatie vertoont in sedimentsamenstelling, is een dergelijke benadering wat minder belangrijk, maar in het algemeen zal ze de nodige voordelen bieden.

Voor de adsorptiesnelheidsconstante k_1 werd gevonden, dat ze van het Fe (III)-gehalte afhankelijk was volgens:

$$k_1 = 3.4 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Fe}] \cdot \mu^{-1} (\text{s}^{-1}) \quad (11)$$

waarin [Fe] de concentratie Fe is in mg · dm⁻³. Het ijzergehalte is bepaald na volledige ontsluiting van het vaste materiaal. Deze uitdrukking voor k_1 geldt zowel voor het poriewater als voor gesuspendeerd materiaal (vergelijking 6).

10. Wat is een vereiste voor het uitvoeren van de noodzakelijke experimenten?

In deze bijdrage is een overzicht gegeven van experimenten en metingen die men moet uitvoeren om een inzicht te krijgen in het gedrag van een sediment/opprvlaktewater-systeem. Dit inzicht is noodzakelijk wanneer men effecten van restauratieve maatregelen e.d. wil voorspellen.

Het uitvoeren van de werkzaamheden kan in principe binnen elk laboratorium gebeuren dat voldoende geoutilleerd is, mits men de beschikking heeft over monsterapparatuur. De praktijk leert echter, dat er voor het uitvoeren van de experimenten toch een zekere ervaring vereist is.

Over het algemeen heeft, naar onze schatting, een goede analist of onderzoeker met ervaring met dit type experimenten al gauw een maand of vier nodig om de karakteristieken te analyseren van een systeem, dat weinig ruimtelijke variatie kent. Heeft men met wat meer diverse systemen te maken, dan moet men al gauw denken in termen van een man-jaar werk.

11. Nadere informatie

Wanneer men meer informatie wenst kan men zich wenden tot de auteurs.

Literatuur

- Brinkman, A. G. en Raaphorst, W. van, (1986). *De fosfaathuishouding in het Veluwemeer*. Diss. TH Twente.
- Brinkman, A. G., Raaphorst, W. van, Lijklema, L. en Straten, G. van, (1987). *Beschrijving van fosfaat-uitwisselingsprocessen tussen meersediment en oppervlaktewater*. subm. H₂O.
- Eck, G. T. M. van, (1982). *Geochemie van zwevend materiaal en water in het Hollands Diep/Haringvliet*. Diss. RU Utrecht.
- Hieltjes, A. H. (1980). *Eigenschappen en gedrag van fosfaat in sedimenten*. Diss. TH Twente.
- Hieltjes, A. H. en Lijklema, L. (1980). *Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments*. Journal of Environmental Quality, nr. 9, pp. 405-407.
- Hosper, S. H. (1980). *Resultaten doorspoeling Veluwemeer in het winterhalfjaar 1979-1980*. RIZA-nota 80.400, pp. 1-35.
- Hosper, S. H. (1983). *Herstel van het Veluwemeer en het Drontermeer door aanpak van fosfaatbelasting en doorspoeling met polderwater*. H₂O (16) 1983, pp. 172-177.
- Hosper, S. H. (1984). *Restoration of Lake Veluwe, the Netherlands, by reduction of phosphorus loading and flushing*. Water Sci. Tech. 17, pp. 757-768.
- Hosper, S. H., Meijer, M. L. en Eulen, J. R. (1986). *Herstel van het Veluwemeer, recente ontwikkelingen*. H₂O (19) 1986, pp. 416-420.
- Moller-Pilot, H. K. M. (1978-1982). *De larven der Nederlandse Chironomidae (Diptera)*. Nederlandse Faunistische Mededelingen 1.a.: Rijksmuseum van Natuurlijke Historie, Leiden.
- Raaphorst, W. van, Brinkman, A. G. en Lijklema, L. (1985). *Onderzoek naar de fosfaatuitwisseling tussen water en bodem in het Veluwemeer/Drontermeer*. H₂O (18) 1985, pp. 16-20.
- Raaphorst, W. van, Brinkman, A. G., Lijklema, L. en Straten, G. van, (1987). *De interne fosfaatbelasting in het Veluwemeer*. Subm. H₂O.

