

Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater vanuit de waterbodem

Metingen in een veengebied in de Krimpenerwaard

L.P.A. van Gerven, R.F.A. Hendriks, J. Harmsen, V. Beumer en P.W. Bogaart

Alterra-rapport 2217, ISSN 1566-7197
Reeks Monitoring Stroomgebieden 23



Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater
vanuit de waterbodem

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van de ministeries van EL&I en I&M en Hoogheemraadschap Schieland en
Krimpenerwaard
Projectcode BO-12.07-009-005

Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater vanuit de waterbodem

Metingen in een veengebied in de Krimpenerwaard

L.P.A. van Gerven¹, R.F.A. Hendriks¹, J. Harmsen¹, V. Beumer² en P.W. Bogaart¹

1 Alterra Wageningen UR

2 Deltares

Alterra-rapport 2217
Reeks Monitoring Stroomgebieden 23

Alterra, onderdeel van Wageningen UR
Wageningen, 2011

Referaat

L.P.A. van Gerven, R.F.A. Hendriks, J. Harmsen, V. Beumer en P.W. Bogaart, 2011. *Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater vanuit de waterbodem; Metingen in een veengebied in de Krimpenerwaard*. Wageningen, Alterra, Alterra rapport 2217. 54 blz.; 22 fig.; 5 tab.; 29 ref.

Het oppervlaktewater in de veenweidepolder de Krimpenerwaard kenmerkt zich door hoge fosforconcentraties in het zomerhalfjaar, gemiddeld vijf keer hoger dan de Kaderrichtlijn Water norm van 0,22 mg/l. De hoge concentraties kunnen niet worden verklaard door de bronnen die het oppervlaktewater dan belasten. De hypothese is dat de waterbodem de hoge concentraties in de zomer veroorzaakt door in het winterhalfjaar fosfor te adsorberen, fosfor afkomstig van de bronnen die het oppervlaktewater dan belasten, om dit fosfor in het zomerhalfjaar door desorptie na te leveren aan het oppervlaktewater. Deze hypothese is onderzocht door op een aantal locaties in de Krimpenerwaard de waterbodem te bemonsteren en te analyseren op het vermogen om fosfor na te leveren. Dit vermogen blijkt groot te zijn, meer dan voldoende om de hoge fosforconcentraties in het zomerhalfjaar te veroorzaken.

Trefwoorden: waterbodem, oppervlaktewaterkwaliteit, Kaderrichtlijn water, veenweidepolder, fosfor, fosfaat, sulfaat, mobilisatie, desorptie, nalevering.

ISSN 1566-7197

Dit rapport is gratis te downloaden van www.alterra.wur.nl (ga naar 'Alterra-rapporten'). Alterra Wageningen UR verstrekt geen gedrukte exemplaren van rapporten. Gedrukte exemplaren zijn verkrijgbaar via een externe leverancier. Kijk hiervoor op www.rapportbestellen.nl.

© 2011 Alterra (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek)
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; info.alterra@wur.nl

- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking van deze uitgave is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor commerciële doeleinden en/of geldelijk gewin.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor die gedeelten van deze uitgave waarvan duidelijk is dat de auteursrechten liggen bij derden en/of zijn voorbehouden.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alterra-rapport 2217

Wageningen, oktober 2011

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Theorie	13
2.1 Fysische nalevering	14
2.2 Biotische nalevering	14
2.3 Chemische nalevering	16
2.3.1 Mechanismen	16
2.3.2 Kengetallen	18
3 Materiaal en methoden	19
3.1 Onderzoeksgebied	19
3.2 Meetlocaties: bemonstering en fysisch-chemische toestand	20
3.3 Analyse van de waterbodem in het laboratorium	21
3.3.1 Bulkdichtheid	23
3.3.2 Samenstelling	23
3.3.3 Fosfaatophoping	24
3.3.4 Potentiële fosfaatdesorptie	24
3.4 Kinetiek van de fosfaatdesorptie	25
4 Resultaten	27
4.1 Fysisch-chemische toestand op de meetlocaties	27
4.2 Bulkdichtheid van de waterbodem	28
4.3 Samenstelling van de waterbodem	30
4.3.1 Organische en minerale deel	30
4.3.2 Nutriënten, metalen, zwavel en calcium	31
4.4 Fosfaatophoping in de waterbodem	32
4.5 Fosfaatalevering door de waterbodem	33
4.5.1 Kans op fosfaatalevering volgens kengetallen	33
4.5.2 Grootte en kinetiek van de potentiële fosfaatdesorptie	34
5 Discussie	37
6 Conclusies en aanbevelingen	43
Literatuurlijst	45
Bijlage 1: Anaerobe Pi-methode	47
Bijlage 2: Voorkomen van stoffen in relatie tot organische stof	49

Bijlage 3: Gemeten fosfaatdesorptie in de waterbodem	51
Bijlage 4: Databeschikbaarheid oppervlaktewaterkwaliteit nabij meetlocaties	53

Woord vooraf

De rapportage Nalevering van fosfor naar het oppervlaktewater vanuit de waterbodem in een veengebied. Metingen in de Krimpenerwaard vormt een onderdeel van het project Monitoring Stroomgebieden. Dit project richt zich op de vragen wat de invloed is van het mestbeleid op de kwaliteit van het oppervlaktewater en hoe kan worden gestuurd op schoon water. Daarvoor is op het niveau van stroomgebieden onderzocht wat de bronnen van nutriënten in het oppervlaktewater zijn en via welke transportroutes de nutriënten in het oppervlaktewater terechtkomen.

Voor dit project zijn vier stroomgebieden geselecteerd: Drentse Aa, Schuitenbeek, Krimpenerwaard en Quarles van Ufford. De waterbeheerders Hoogheemraadschap van Schieland en Krimpenerwaard, Waterschap Veluwe, Waterschap Rivierenland, Waterschap Hunze en Aa's en Waterlaboratorium Noord participeren actief in dit project.

Het project wordt aangestuurd door een stuurgroep en intensief begeleid door een commissie. In de stuurgroep en de begeleidingscommissie hebben de ministeries EL&I en I&M als opdrachtgevers en de Unie van Waterschappen/de betrokken waterbeheerders zitting. Het project wordt uitgevoerd door Alterra Research Instituut voor de Groene Ruimte, onderdeel van Wageningen University en Research centre en Deltares.

Medio 2010 kwam het verzoek en aanvullende financiering van het Hoogheemraadschap Schieland en de Krimpenerwaard om metingen aan de waterbodem voor het project Monitoring Stroomgebieden te verrichten. Enthousiast zijn we met dit verzoek aan de slag gegaan. Uit eerdere analyses van oppervlaktemetingen en modelresultaten bleek dat de waterbodem een cruciale rol speelt in de kwaliteit van het oppervlaktewater in de Krimpenerwaard, vooral voor fosfor. Deze aanvullende waterbodemmetingen bevestigen deze cruciale rol en hebben ervoor gezorgd dat we de potentiële nalevering van fosfor vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater hebben kunnen kwantificeren.

Dank gaat uit naar de waterbeheerders Wim Twisk en Theo Cuijpers van Hoogheemraadschap Schieland en Krimpenerwaard voor het vertrouwen door het stellen van deze aanvullende vraag. Ook gaat dank uit naar collega Oscar Schoumans voor het werpen van een kritische blik op deze rapportage. Verder willen we graag de beheerders en eigenaren van het land bij de meetlocaties bedanken: Zuid-Hollands Landschap (Rudi Terlouw), de heer Slingerland en de heer Booy.

Voor informatie over het project Monitoring Stroomgebieden kunt u terecht op www.monitoringstroomgebieden.nl.

Daarnaast kunt u terecht bij:

Dorothee van Tol-Leenders
Projectleider Monitoring Stroomgebieden
0317 - 48 42 79
dorothee.vantol-leenders@wur.nl

Luuk van Gerven
Corresponderend auteur
0317 - 48 66 73
luuk.vangerven@wur.nl

Samenvatting

De waterbodem kan van grote invloed zijn op de fosforconcentraties in wateren. De waterbodem bevat fosfor geadsorbeerd aan ijzer- en aluminiumdeeltjes en fosfor dat is gebonden in organische stof. Dit fosfor kan door biochemische processen vrijkomen uit de waterbodem om zo te worden nageleverd aan de waterkolom. Deze fosfornalevering speelt vooral in de zomer en in het voorjaar wanneer de biochemische processen door de oplopende temperaturen op gang komen. Hoge fosforconcentraties in het oppervlaktewater zijn het gevolg.

De fosfornalevering door de waterbodem is een bekend en goed onderzocht fenomeen in ondiepe eutrofe meren. De vraag is of deze fosfaalnalevering ook een grote rol speelt in veengebieden, zoals de Krimpenerwaard. De ingrediënten voor een belangrijke rol lijken aanwezig; de condities in de waterlopen zijn grofweg vergelijkbaar met die van eutrofe ondiepe meren en de waterbodem bestaat - volumetrisch - voornamelijk uit organisch materiaal, in tegenstelling tot de waterbodems in veel zand- en kleigebieden. Bovendien zien we dat de waterlopen in de Krimpenerwaard hoge fosforconcentraties hebben in het zomerhalfjaar die niet kunnen worden verklaard door de bronnen die de waterlopen dan belasten.

In dit onderzoek is nagegaan of de waterbodem in de Krimpenerwaard daadwerkelijk een belangrijke rol speelt in de fosforhuishouding van het oppervlaktewater en de hoge fosforconcentraties in het zomerhalfjaar kan veroorzaken. De waterbodem is hiervoor op drie locaties in de Krimpenerwaard bemonsterd en in het laboratorium geanalyseerd op samenstelling en op de potentie om fosfor na te leveren. De resultaten tonen aan dat de waterbodem meer dan genoeg potentie heeft om de hoge fosforconcentraties in de waterlopen te verklaren, alleen al de 3 cm dikke waterbodemplaat heeft voldoende potentie. De chemische naleveringspotentie van de waterbodem, dit is de nalevering door mobilisatie/desorptie van geadsorbeerd fosfaat, is naar schatting twee tot vier keer zo groot als de biotische naleveringspotentie, de nalevering van in organisch materiaal gebonden fosfor door decompositie. De chemische naleveringspotentie is afhankelijk van de redoxpotentiaal in de waterbodemplaat die wordt beïnvloed door de zuurstofcondities. Onder anaerobe omstandigheden, die zich voordoen in het zomerhalfjaar, kan deze laag twee tot vijf keer zoveel fosfor naleveren als onder aerobe omstandigheden zoals in het winterhalfjaar.

Dit onderzoek heeft zich gericht op het bepalen van de potentiële fosfornalevering door de waterbodem. Een volgende stap is het kwantificeren van de actuele fosfornalevering; de nalevering die in de praktijk plaatsvindt. De actuele nalevering lijkt in de Krimpenerwaard sterk af te hangen van de aanwezigheid van sulfaat. De sulfaatrijke waterlopen hebben vaak hoge fosforconcentraties in het zomerhalfjaar, terwijl de sulfaatarme waterlopen op de bemonsterde natuurlocatie Nooitgedacht juist lage fosforconcentraties hebben. De vraag is of het ontbreken van sulfaat daadwerkelijk de reden is dat er nauwelijks fosfaat wordt nageleverd door de waterbodem in Nooitgedacht, die volgens de metingen in dit onderzoek wel voldoende potentie heeft om fosfaat na te leveren. Ook rijst de vraag waarom de waterlopen in Nooitgedacht zo weinig sulfaat bevatten, sulfaat dat in de rest van de Krimpenerwaard voornamelijk (voor meer dan driekwart) afkomstig is uit de bodem - hoofdzakelijk door de oxidatie van pyriet in de veenbodem - en niet uit inlaatwater zoals vaak gedacht (Van Gerven et al., 2011).

1 Inleiding

De waterbodem kan een belangrijke rol spelen in de nutriëntenhuishouding van wateren. Met name in ondiepe eutrofe stilstaande wateren, zoals ondiepe meren, speelt de waterbodem een belangrijke rol, zeker met betrekking tot fosfor. Zo blijven ondiepe meren vaak hoge fosforconcentraties houden ondanks een reductie in de fosforconcentraties van het aanvoerwater (Sondergaard et al., 2001). Dit komt door fosfaatnalevering vanuit de met fosfaat opgeladen waterbodem. Het gaat vooral om fosfaat dat is gebonden in organische verbindingen en fosfaat dat is geadsorbeerd aan redoxgevoelige ijzerverbindingen. Het vrijkomen van dit fosfaat hangt samen met biochemische processen in de waterbodem die op gang komen in het voorjaar en de zomer bij het oplopen van de temperatuur. Hoge fosforconcentraties in het oppervlaktewater in het zomerhalfjaar zijn het gevolg.

In de Krimpenerwaard vinden we hoge fosforconcentraties in het oppervlaktewater. Met name in het zomerhalfjaar zijn de concentraties hoog. Zo hoog dat ze niet kunnen worden verklaard door de externe fosforbelasting van het water in het zomerhalfjaar, die voornamelijk afkomstig is van het landsysteem (Van Gerven et al., 2011). De hypothese is dat de waterbodem verantwoordelijk is voor de hoge fosforconcentraties door in het winterhalfjaar een deel van de externe fosforbelasting te adsorberen om deze in het zomerhalfjaar - via desorptie - na te leveren aan het water. In dit onderzoek wordt deze hypothese onderzocht. Levert de waterbodem in de Krimpenerwaard inderdaad fosfor na - net zoals in eutrofe ondiepe meren - en is deze nalevering groot genoeg om de hoge fosforconcentraties in het zomerhalfjaar te veroorzaken.

Om deze vragen te kunnen beantwoorden is de waterbodem in de Krimpenerwaard op drie locaties bemonsterd en in het laboratorium geanalyseerd op onder meer de fosfaatophoping en de potentie om fosfaat te kunnen naleveren. De waterbodems zijn bemonsterd in het landbouwgebied gelegen in koopveen- en in waardveengebied, de meest voorkomende veentypes in de Krimpenerwaard, en in het kleine natuurgebied Nooitgedacht, gelegen in koopveengebied.

Leeswijzer

Dit rapport gaat eerst in op de verschillende manieren waarop de waterbodem fosfor kan naleveren (hoofdstuk **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.**). Vervolgens behandelt hoofdstuk **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.** de materialen en methoden. Eerst volgt een beschrijving van de Krimpenerwaard en zijn fosforproblematiek, waarna de waterbodembemonstering aan bod komt, de analyses die in het laboratorium zijn uitgevoerd en de methoden die zijn gebruikt om de resultaten te analyseren. Hoofdstuk 4 toont de resultaten. In hoofdstuk 5 volgt de discussie. Hierin wordt de gemeten samenstelling van de waterbodem vergeleken met die van de veenbodem en die van waterbodems buiten de Krimpenerwaard. Tevens wordt berekend of de gemeten potentiële fosfaatnalevering door de waterbodem de hoge fosforconcentraties in het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard kan veroorzaken en hoe de potentiële nalevering zich verhoudt tot de actuele nalevering en welke rol sulfaat hierin speelt. In hoofdstuk 6 volgen de conclusies en aanbevelingen.

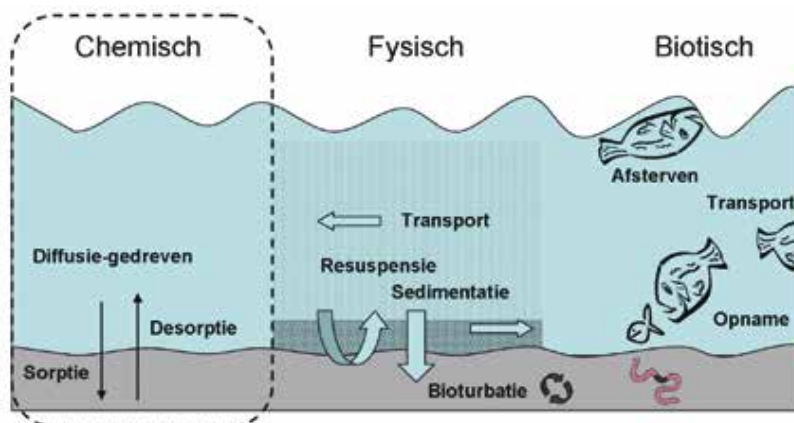
2 Theorie

In dit rapport is de waterbodem gedefinieerd als het sediment op de bodem van de waterloop. Het sediment in veengebieden bestaat voornamelijk uit slib dat ontstaat door geleidelijke sedimentatie van planten- en dierenresten en geërodeerd oevermateriaal. Aanvullend kan in veengebieden het afkalven van de veenbodem en het 'uittreden' van amorf veen bijdragen aan de sliblaag.

De nalevering van fosfor/fosfaat (zie kader) vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater verloopt via drie sporen (Figuur 1):

- Chemische nalevering
- Biotische nalevering
- Fysische nalevering

De nadruk ligt in dit onderzoek op het chemische naleveringsspoor omdat dit spoor hoogstwaarschijnlijk verantwoordelijk is voor de hoge fosforconcentraties van het oppervlaktewater in de Krimpenerwaard in de zomer. Omdat dit spoor sterk wordt beïnvloed door het biotische spoor komt ook het biotische spoor uitgebreid aan de orde. Nadat het fosfor door chemische of biotische nalevering in het waterbodenvocht terecht komt kan het via diffusie of advectie naar de waterkolom worden getransporteerd.

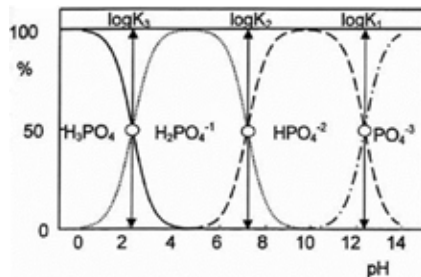


Figuur 1

Sporen van nalevering van fosfor vanuit de waterbodem (bron: Vink et al., 2010). Het chemische spoor is naast diffusie-gedreven ook redox-gedreven. Het biotische spoor omvat ook de afbraak van organisch materiaal in de waterbodem.

Fosfor en fosfaat in oppervlaktewater

Het element fosfor (P) komt in de natuur voornamelijk voor in fosfaatverbindingen. Dit zijn verbindingen van fosfor met zuurstof. In het oppervlaktewater komt fosfor voor als opgelost anorganisch fosfaat (orthofosfaat, **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.**) en als organisch gebonden fosfaat, zowel in opgeloste als onopgeloste vorm.



Figuur 2

Versijningsvormen van orthofosfaat in water, afhankelijk van de pH (bron: Lindsay, 1979).

2.1 Fysische nalevering

De fysische uitwisseling van fosfor tussen de waterbodem en de waterkolom verloopt via sedimentatie en resuspensie. Eerder gesedimenteed materiaal kan worden opgewerveld waardoor het weer als gesuspendeerd materiaal in de waterkolom terecht komt. Dit proces heet resuspensie en is een vorm van fosfornalevering wanneer het geresuspendeerde materiaal fosfor bevat. Resuspensie vindt plaats als gevolg van stroming, wind, golven of bioturbatie.

2.2 Biotische nalevering

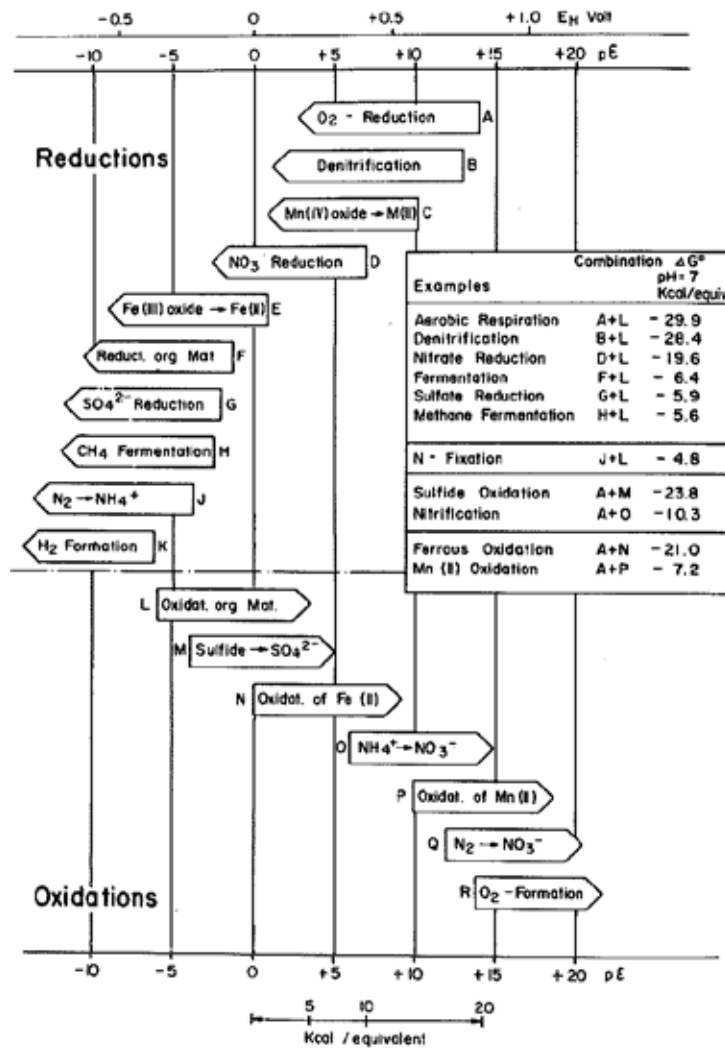
Biotische nalevering heeft betrekking op de afbraak van organisch materiaal in de waterbodem. Het fosfor in het organisch materiaal komt door de afbraak vrij in het waterbodenvocht in opgeloste organische vorm en door mineralisatie, ook in opgelost anorganische vorm.

De afbraak van organisch materiaal is afhankelijk van een aantal factoren:

- afbreekbaarheid van het organisch materiaal
- temperatuur
- beschikbaarheid elektronenacceptoren

De afbraak vindt plaats door micro-organismen die actiever zijn naarmate de temperatuur hoger is, tot rond de 37 °C. Voor de afbraak zijn elektronen-acceptoren nodig omdat bij de afbraak van organisch materiaal, een oxidatiereactie, elektronen vrijkomen die door een elektronenacceptor moeten worden opgenomen middels een reductiereactie. Bij de aanwezigheid van zuurstof, de beste elektronenacceptor, verloopt de afbraak van organisch materiaal snel. Bij gebrek aan zuurstof gaan andere stoffen dienen als elektronenacceptor en is er een omslag van aerobe naar anaerobe afbraak die veelal langzamer verloopt. De redoxpotential wordt gebruikt als maat voor welke reacties er verlopen. Figuur 3 geeft de volgorde van microbiële reductiereacties bij een dalende redoxpotential (A t/m K). Sommige reacties treden tegelijkertijd op, niet alleen omdat ze bij dezelfde redoxpotential kunnen plaats vinden, maar ook omdat in de werkelijkheid verschillende micromilieus (aerob en anaerob) naast elkaar kunnen voorkomen.

In de waterbodem zijn zuurstof, nitraat, driewaardig ijzer en sulfaat de belangrijkste elektronenacceptoren. Zuurstofreductie vindt plaats bij hoge redoxpotentiaal. Naarmate de redoxpotentiaal daalt treedt eerst nitraatreductie (denitrificatie) op, dan mangaanreductie, dan ijzerreductie en als laatste sulfaatreductie. De reductie van ijzer en sulfaat kan de binding van fosfaat aan de waterbodem verstoren en stimuleert de chemische nalevering, zoals wordt besproken in de volgende paragraaf. Daarom beïnvloedt het biotische spoor het chemische naleveringsspoor.



Figuur 3

Voorkomen van microbiële redoxprocessen als functie van de redoxpotentiaal E_H in volt (Stumm en Morgan, 1981).

2.3 Chemische nalevering

Deze paragraaf gaat eerst in op de mechanismen achter chemische fosfaatalevering door de waterbodem en sluit af met een aantal kengetallen dat wordt gebruikt om te bepalen of een waterbodem fosfaat chemisch nalevert.

2.3.1 Mechanismen

Orthofosfaat adsorbeert goed aan amorfe ijzer- en aluminium(hydr)oxiden in de waterbodem. Ook adsorptie aan mangaanoxiden, calcium en magnesium is mogelijk. Er is sprake van chemische nalevering wanneer het geadsorbeerd fosfaat desorbeert en via het waterbodemvocht in de waterkolom belandt. Het plaats vinden van desorptie hangt af van een aantal factoren:

- fosfaatconcentratie in het waterbodemvocht
- redoxpotentiaal (in relatie tot afbraak organisch materiaal)
- beschikbaarheid van sulfaat
- zuurgraad (pH)
- temperatuur

Fosfaatconcentratie in het waterbodemvocht

Via diffusie van fosfaat ontstaat er een evenwicht tussen het geadsorbeerde fosfaat (Q) en het in het waterbodemvocht opgeloste fosfaat (C). Dit evenwicht kan worden beschreven door de Langmuir isotherm:

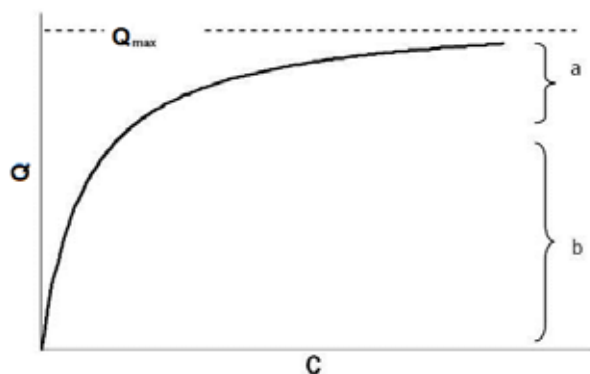
$$Q = \frac{KC}{1 + KC} Q_{\max} \quad (1)$$

waarin:

Q	geadsorbeerd fosfaat	(kg kg ⁻¹ adsorbens)
C	opgelost fosfaat in waterbodemvocht	(kg m ⁻³)
K	Langmuir adsorptie-constante	(m ³ kg ⁻¹)
Q_{\max}	maximale hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat	(kg kg ⁻¹ adsorbens)

Figuur 4 toont het evenwicht tussen het fosfaat in oplossing en het geadsorbeerde fosfaat volgens de Langmuir isotherm. Naarmate de fosfaatconcentratie in het waterbodemvocht afneemt kan er minder P aan de waterbodem binden. Naast de Langmuir isotherm wordt het sorptie-evenwicht ook vaak beschreven door de Freundlich isotherm die als volgt is gedefinieerd, met constanten b en n :

$$Q = bC^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$



Figuur 4

Evenwicht tussen het fosfaat opgelost in het waterbodenvocht (C) en het geadsorbeerde fosfaat (Q) volgens de Langmuir isotherm. Het geadsorbeerd fosfaat dat gemakkelijk kan desorberen wordt gegeven door a . b geeft het geadsorbeerde fosfaat dat moeilijk desorbeert; alleen bij zeer lage concentraties in het waterbodenvocht.

Verandering van de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (Q) in de tijd (t) kan worden beschreven door de kinetische Langmuir vergelijking:

$$\frac{dQ}{dt} = k_a C(Q_{\max} - Q) - k_d Q \quad (3)$$

waarin:

k_a	adsorptieconstante	$(\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1})$
k_d	desorptieconstante	(h^{-1})

In evenwicht ($dQ/dt = 0$) resulteert deze vergelijking in de Langmuir isotherm (zie vergelijking 1) waarbij $K = k_a/k_d$.

Redoxpotentiaal

Bij een lage redoxpotentiaal, door gebrek aan zuurstof, reduceert Fe(III) tot Fe(II) (Figuur 3). Hierdoor desorbeert fosfaat omdat Fe(II)-fosfaatverbindingen zwakker zijn dan Fe(III)-fosfaatverbindingen. Een vergelijkbaar effect treedt op bij reductie van Mn^{4+} naar Mn^{2+} , waardoor aan mangaanoxiden geadsorbeerd fosfaat desorbeert (Loeb et al., 2008). Fosfaatnalevering door mangaanreductie is in het algemeen veel kleiner dan fosfaatnalevering door ijzerreductie, omdat een waterbodenvocht vaak veel meer ijzer dan mangaan bevat.

Fosfaatdesorptie en -adsorptie door veranderende redoxpotentiaal speelt met name in de waterbodentoplaag met een dikte van hooguit enkele centimeters. Deze laag kan zowel zuurstofrijk als zuurstofarm zijn, afhankelijk van de zuurstoftoestand in de bovenliggende waterkolom en de zuurstofvraag door de afbraak van organisch materiaal. De diepere lagen zijn sowieso anaeroob.

Aanwezigheid van sulfaat

Bij een zeer lage redoxpotentiaal reduceert sulfaat (SO_4^{3-}) naar sulfide (S^{2-}) (Figuur 3). Sulfide kan met opgelost Fe(II), gevormd door eerdere reductie van ijzer, neerslaan als ijzersulfide (FeS). Hierdoor is er minder Fe(II) beschikbaar om aan fosfaat te binden (Lamers et al., 2002), een verbinding die ondanks de goede oplosbaarheid in geringe mate neerslaat. Daarbij zal, vooral bij opwaartse stroming, Fe(II) door sulfides worden afgevangen waardoor minder opgelost Fe(II) vanuit de diepere anaerobe waterbodenvocht de aerobe waterbodentoplaag bereikt, om daar te worden omgezet in driewaardig ijzer. Hierdoor daalt de adsorptiecapaciteit van de toplaag.

Wanneer voldoende sulfaat aanwezig is kan Fe(II), naast als ijzersulfide (FeS), ook neerslaan als pyriet (FeS₂). Door de slechtere oplosbaarheid van pyriet leidt de vorming van pyriet tot meer fosfaatdesorptie dan de vorming van ijzersulfide. De nalevering van fosfaat door sulfaatreductie noemt men ook wel sulfaat-geïnduceerde eutrofiëring (Lamers et al., 1998) of interne eutrofiëring.

Zuurgraad (pH)

Een hoge pH verlaagt de bindingscapaciteit van fosfaat aan ijzer omdat hydroxyl-ionen met fosfaat concurreren om bindingsplaatsen aan ijzer (Lijklema, 1980). Ditzelfde geldt voor mangaan- en magnesiumhydroxiden. Er spelen echter ook andere processen waardoor de binding van fosfaat aan ijzer optimaal is bij een pH tussen 6 en 7 (Stumm en Morgan, 1981).

Bij hoge pH kan in kalkhoudende waterbodems calciumcarbonaat in het waterbodemvocht neerslaan. Fosfaat kan hiermee via precipitatie neerslaan. Dit gebeurt bij een pH groter dan 7 omdat carbonaat (CO₃²⁻) dan als dusdanig in het waterbodemvocht voorkomt.

De oplosbaarheid van aluminium(hydr)oxiden neemt sterk toe vanaf pH > 6,5. Fosfaat geboden aan amorfe aluminium(hydr)oxiden komt hierdoor in oplossing en desorbeert.

Temperatuur

De temperatuur kan op verschillende manieren de chemische nalevering beïnvloeden. Ten eerste via het biotische spoor, veruit de belangrijkste manier: een hogere temperatuur leidt tot meer afbraak van organisch materiaal en een dalende redoxpotentiaal; wanneer de redoxpotentiaal ver genoeg daalt resulteert dit in fosfaatdesorptie. Ten tweede via het fysische spoor: warmer water heeft een kleinere O₂-verzadigingsconcentratie en kan minder zuurstof bevatten. Dit beïnvloedt de redoxcondities. Daarbij heeft warmer water een kleinere viscositeit waardoor de diffusiesnelheden toenemen.

2.3.2 Kengetallen

Om aan te geven of een waterbodem fosfaat (chemisch) kan naleveren wordt de waterbodem ook wel geclassificeerd als eutroof of niet eutroof, met de veronderstelling dat een eutrofe waterbodem fosfaat nalevert (Tonkes, 2006). Een waterbodem is eutroof bij een P:Fe verhouding van tenminste 0,055 kg/kg en een P-gehalte groter dan 1,36 g/kg. Deze criteria zijn afkomstig van een studie naar zeven zoetwatermeren in Nederland, Denemarken en Zweden (Boers en Uunk, 1990). Uit een lineaire regressie-analyse bleek fosfaalnalevering te gaan optreden bij sediment met een totaal-fosfaat gehalte groter dan 1,36 ± 0,4 g P /kg. In dezelfde studie wordt een verband gelegd tussen het naleverend vermogen en de P:Fe-verhouding. Deze bleek ten minste 0,052 kg/kg te moeten zijn voor het plaatsvinden van nalevering.

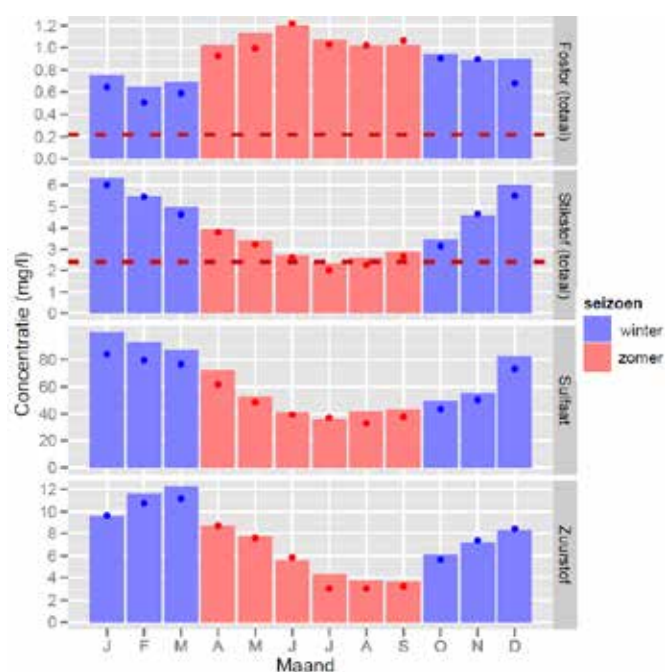
Jensen et al. (1992) komen met vergelijkbare bevindingen. In hun studie vinden ze dat de fosfaalnalevering vanuit de waterbodem van twaalf Deense ondiepe meren samenhangt met de P:Fe-verhouding van de toplaag van de waterbodem die volgens hen een maat is voor het aantal vrije bindingsplekken van fosfaat aan ijzerhydroxides. Het treffen van maatregelen om de fosfaalnalevering vanuit de waterbodem tegen te gaan heeft volgens hen alleen zin bij een P:Fe-verhouding die lager is dan 0,067 kg/kg.

Andere kengetallen kijken naar de samenstelling van het waterbodemvocht. Zo lijkt de Fe:P-ratio in het waterbodemvocht een goede indicator voor het fosforgehalte in het oppervlaktewater. Wanneer deze ratio kleiner is dan 0,1 mol/mol leidt dit tot hogere fosforgehalten in de vijftien onderzochte laagveenwateren en lijkt fosfaalnalevering een rol te spelen (Lamers et al., 2006). Ook de Fe:S-ratio in het waterbodemvocht lijkt een indicator voor fosfaalnalevering. Wanneer deze ratio kleiner is dan 1 mol/mol lijkt de waterbodem substantieel meer fosfaat na te leveren (Geurts, 2010).

3 Materiaal en methoden

3.1 Onderzoeksgebied

De Krimpenerwaard is een veenweidepolder met een oppervlak van 137 km², ingesloten door de Hollandse IJssel (noordwestzijde), de Lek (zuidzijde) en de Vlist (oostzijde). De Krimpenerwaard heeft een dicht netwerk van waterlopen; het openwateroppervlak bedraagt een kleine 15% van het totale areaal. De belangrijkste factoren die de waterkwaliteit beïnvloeden zijn samengevat in het woord 'veenweidepolder'. Het 'veen' - de afbraak daarvan - en de 'weide' - de bemesting daarvan - hebben het grootste aandeel in de nutriëntenbelasting van het oppervlaktewater en dragen ongeveer even zwaar bij (Van Gerven et al., 2011). Het 'polder'-aspect impliceert dat er in de zomer water wordt ingelaten vanuit de Hollandse IJssel en de Lek. Dit inlaatwater draagt bij aan de nutriëntenbelasting van het oppervlaktewater, maar in veel mindere mate dan het veen en de weide.

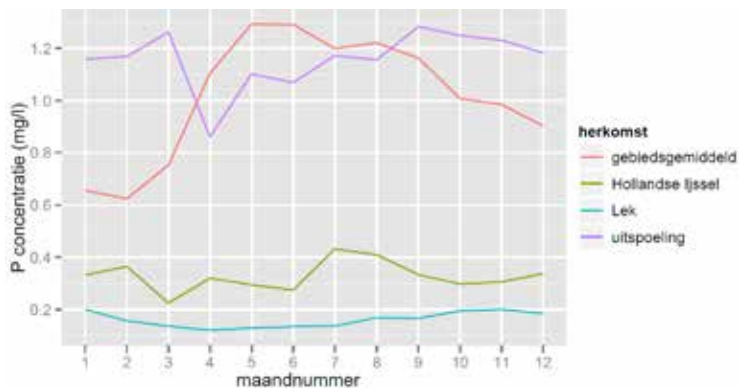


Figuur 5

Gebiedsgemiddelde concentraties in het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard op basis van metingen in periode 2004-2010.

De resultaten van de intensieve monitoring van de oppervlaktewaterkwaliteit in het kader van Monitoring Stroomgebieden laten zien dat de gebiedsgemiddelde fosforconcentratie de KRW-norm van 0,22 mg/l flink overschrijdt (Figuur 5) (Leenders et al., 2011). De fosforconcentratie heeft een duidelijke seizoensdynamiek die tegengesteld is aan die van stikstof: hogere concentraties in de zomer dan in de winter. In de zomer zijn de concentraties, ondanks de verdunnende werking van het inlaatwater, zelfs hoger dan de concentratie van de meest belastende bron, de uitspoeling vanuit het landsysteem (Figuur 6). De hypothese is dat de waterbodem in het winterhalfjaar een deel van het uitgespoelde fosfor vastlegt om deze vervolgens in het zomerhalfjaar na te leveren. Deze hypothese wordt kracht bijgezet door de waargenomen afname van de

sulfaat- en zuurstofconcentraties in het zomerhalfjaar: de dalende redoxpotentiala en de reductie van sulfaat tot sulfide bevorderen de fosfaatnalevering.



Figuur 6

Gemeten gebiedsgemiddelde fosforconcentratie in de Krimpenerwaard vergeleken met de concentraties van de bronnen: uitspoeling (modelresultaten) en inlaatwater (metingen) voor de periode 2004-2008.

3.2 Meetlocaties: bemonstering en fysisch-chemische toestand

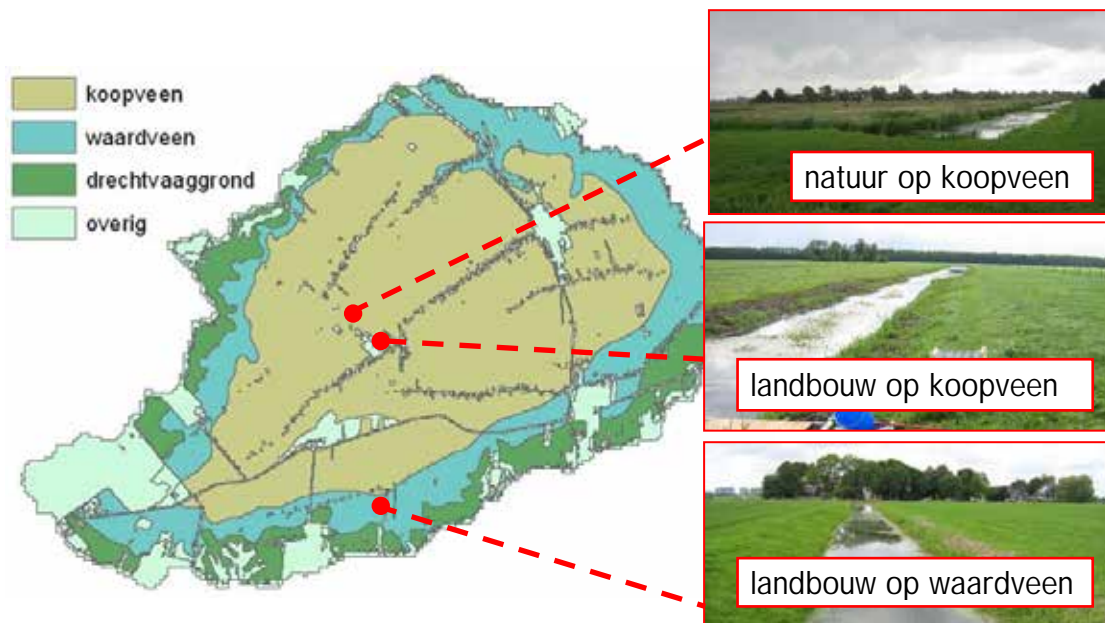
Op 31 augustus 2010 is op drie locaties in de Krimpenerwaard de waterbodem bemonsterd (Figuur 7). Het gaat om twee veensloten in landbouwgebied, één op koopveen nabij Berkenwoude en één op waardveen nabij Lekkerkerk, en om één veensloot in een natuurgebied op koopveen: een klein twintig hectare groot extensief beheerd cultuurlandschap genaamd Nooitgedacht. De locaties zijn geselecteerd vanwege hun verschillende bodemtype en landgebruik en omdat ze nabij een waterkwaliteitsbemonsteringslocatie liggen. In het vervolg van de rapport wordt als volgt naar de locaties verwezen:

- natuur (= natuur op koopveen)
- koopveen (= landbouw op koopveen)
- waardveen (= landbouw op waardveen)

Per locatie zijn vijf waterbodemmonsters gestoken met een PVC-buis met een binnendiameter van 6 cm. Om te voorkomen dat de waterbodem door het steken wordt samengedrukt vanwege de geringe weerstand die de waterbodem biedt, is een constructie ontworpen die drukverschillen door het steken van de buis tegen gaat en waarmee de gestoken waterbodemkolom vervolgens onder lichte onderdruk naar boven kan worden gehaald (Figuur 8). Hierdoor blijft de waterbodemkolom intact. De waterbodemkolommen zijn rechtopstaand vervoerd en vervolgens ingevroren bij -20 °C.

Op elke locatie zijn ook diepteprofielen gemeten in waterkolom en waterbodem van de volgende fysisch-chemische omstandigheden die van invloed zijn op de fosfaatnalevering door de waterbodem:

- zuurstof (O₂)
- zuurgraad (pH)
- redoxpotentiala
- elektrisch geleidend vermogen (EGV)
- temperatuur (T)



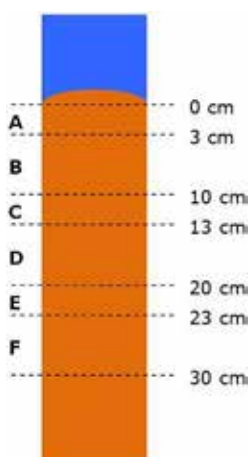
Figuur 7
De Krimpenerwaard en de locaties waarop de waterbodembodem is bemonsterd.



Figuur 8
Het steken van de waterbodembodemmonsters.

3.3 Analyse van de waterbodembodem in het laboratorium

De ingevroren waterbodembodemkolommen zijn opgedeeld in compartimenten (Figuur 9) en vervolgens geanalyseerd op bulkdichtheid, samenstelling en potentie tot fosfaatnalevering (Tabel 1). Door het invriezen ontstaat een conus op het grensvlak tussen waterbodembodem en waterkolom met een hoogte (in het midden van de buis) van 1 à 2 cm. Deze conus is meegenomen in de analyses en hoort bij compartiment A. Het vervolg van deze paragraaf gaat in op de gebruikte analysetechnieken.



Figuur 9

Indeling van de waterbodemkolom in compartimenten (diepten).

Tabel 1

Overzicht van het aantal uitgevoerde analyses op de waterbodemkolommen, per compartiment en per locatie.

component	component (specifiek)	A	B	C	D	E	F
dichtheid	bulkdichtheid en watergehalte	-	5	-	5	-	5
samenstelling	organisch stofgehalte	-	5	-	5	-	5
samenstelling	lutumgehalte ^a	-	5	-	5	-	5
samenstelling	totaalgehaltenes (N, P, Al, Ca, Fe, Mg, Mn en S)	5	5	-	5	-	5
verzadiging	fosfaatbezettingsfractie (Fe _{ox} , Al _{ox} en P _{ox})	3	-	-	-	-	-
nalevering	potentiële fosfaatdesorptie ^b	2	-	2	-	-	-

^a mengmonster

^b op de natuurlocatie is een extra waterbodemonster geanalyseerd op drie diepten (A,C,E) om de analysemethode te testen. Deze test verliep prima en de resultaten zijn daarom opgenomen in dit rapport

3.3.1 Bulkdichtheid

De droge bulkdichtheid (ρ_{bulk}) van de waterbodem is berekend op basis van het gemeten:

- volume van het bevroren compartiment (V_{tot})
- gewicht van het bevroren compartiment (W_{wet})
- drooggewicht van het compartiment (na drie dagen drogen in stoof op 60 °C) (W_{dry})

De bulkdichtheid (ρ_{bulk}) is berekend voor 20 °C en is dus gecorrigeerd voor de uitzetting van het waterbodenvocht door bevrozing. Hierbij is aangenomen dat het sediment tijdens het bevroren op zijn plaats is gebleven.

$$r_{bulk} = \frac{W_{dry}}{(V_{water} + V_s)} \quad (4)$$

waarin:

Term	Omschrijving	Formule	Eenheid
V_s	ingenomen volume door het sediment	$V_{tot} - V_{ice}$	(m ³)
V_{water}	ingenomen volume door water bij 20°C	$\frac{V_{ice} \times r_{ice}}{r_{water}}$	(m ³)
V_{ice}	ingenomen volume door ijs bij -20 °C	$\frac{(W_{wet} - W_{dry})}{r_{ice}}$	(m ³)

met ρ_{water} de dichtheid van water (0,9982 g/cm³ bij 20 °C)

ρ_{ice} de dichtheid van ijs (0,9186 g/cm³ bij -20 °C)

Het watergehalte q van de waterbodem is als volgt berekend:

$$q = \frac{V_{water}}{V_{water} + V_s} \quad (5)$$

3.3.2 Samenstelling

De waterbodem is geanalyseerd op verschillende componenten zoals organische stof, lutum, nutriënten en metalen. Deze componenten zijn geanalyseerd met verschillende technieken (Tabel 2).

Tabel 2

Gebruikte methodes om de samenstelling van de waterbodem te bepalen.

component	analysemethode
organisch stofgehalte	gloeiverlies (NEN 5754)
lutumgehalte (sedimentdeeltjes < 2µm)	met behulp van zeef en pipet (NEN 5753)
totaalgehalte (P, Al, Ca, Fe, Mg, Mn en S)	destructie met aqua regia (HNO ₃ /HCl)
totaalgehalte (N)	Dumas

3.3.3 Fosfaatophoping

De fosfaatbezettingsfractie van de waterbodem - een maat voor de fosfaatophoping - is bepaald door een extractie met ammoniumoxalaat-oxaalzuur (conform NEN 5776). Deze extractiemethode ontsluit de reactieve aluminium- en ijzeroxides (Al_{ox} en Fe_{ox}), alsmede de hoeveelheid fosfaat geadsorbeerd aan deze aluminium en ijzeroxides (P_{ox}). Zo kan worden nagegaan welke fractie van de door aluminium en ijzer gecreëerde bindingsplaatsen voor fosfaat is bezet, uitgedrukt in de fosfaatbezettingsfractie (FBF) (Schoumans et al. 1991) met de leden van de rechterterm uitgedrukt in mol/kg:

$$FBF = \frac{P_{ox}}{Al_{ox} + Fe_{ox}} \quad (6)$$

De FBF komt overeen met Q/Q_{max} uit de Langmuir isotherm (paragraaf 2.3) en kan afhankelijk van het bodemtype oplopen tot maximaal 0,4 tot 0,5 (Koopmans 2004). De waterbodem is dan fosfaatverzadigd. De FBF is alleen bepaald voor de 3 cm dikke waterbodemplaat omdat de extractiemethode wordt uitgevoerd onder aerobe omstandigheden die zich in de waterbodem alleen kunnen voordoen in de waterbodemplaat.

3.3.4 Potentiële fosfaatdesorptie

De potentiële fosfaatdesorptie door de waterbodem is geanalyseerd met de Pi-methode (Chardon et al., 1996). Bij deze methode wordt het monster in een potje geschud met een fosfaatloze zoutoplossing (elektrolyt) waardoor het aan het monster geadsorbeerd fosfaat desorbeert naar de oplossing. Dit vrijgekomen fosfaat adsorbeert direct aan een ijzerpapiertje dat in de oplossing is gedompeld. Zo blijft de zoutoplossing fosfaatloos waardoor de fosfaatdesorptie doorgaat totdat het monster geen geadsorbeerd fosfaat meer bevat. Door het ijzerpapiertje regelmatig te vervangen en te analyseren op de hoeveelheid fosfaat kan worden nagegaan hoe de fosfaatdesorptie in de tijd verloopt. Details over de exacte uitvoering van de Pi-methode zijn te vinden in Chardon et al. (1996).

De Pi-methode is ontworpen voor toepassing op gedroogde, geaereerde grondmonsters en wordt uitgevoerd onder aerobe omstandigheden. De waterbodem is echter anaeroob (op de toplaag na). Daarom is voor dit onderzoek een anaerobe variant van de Pi-methode ontwikkeld en toegepast. Deze anaerobe Pi-methode is beschreven in bijlage 1.

De geanalyseerde waterbodemplaten op een diepte van 10-13 cm en 20-23 cm zijn onderworpen aan de anaerobe Pi-methode, omdat de waterbodem op deze diepten in principe anaeroob is. De 3 cm dikke waterbodemplaat is in tweeën gedeeld waarvan een deel is onderworpen aan de anaerobe Pi-methode en het andere deel aan de gangbare aerobe Pi-methode. Dit is gedaan omdat de waterbodemplaat zowel anaeroob als aeroob kan zijn, afhankelijk van de omstandigheden die wisselen per seizoen. Het aeroob geanalyseerde waterbodemmonster is net als de anaeroob geanalyseerde waterbodemmonsters niet gemalen en niet gedroogd, waarmee wordt afgeweken van het gangbare protocol van de Pi-methode. De aerobe monsters zijn op dezelfde manier voorbehandeld als de anaerobe monsters, met als verschil dat de aerobe monsters in open lucht zijn ontdooid, zijn vermengd met aeroob elektrolyt en het potje niet tot de rand is gevuld met elektrolyt.

3.4 Kinetiek van de fosfaatdesorptie

Het verloop van de fosfaatdesorptie (Q) in de tijd - gedurende de Pi-bepaling - kan worden beschreven met de kinetische Langmuir-vergelijking (zie vergelijking 3 in paragraaf 2.3.1). Bij de Pi-bepaling is de fosfaatconcentratie in oplossing (C) bij benadering nul omdat het opgeloste fosfaat wordt geadsorbeerd door de ijzerpapiertjes. De kinetische Langmuir-vergelijking reduceert dan tot:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_d Q \quad (7)$$

Aangenomen dat bij aanvang van de Pi-bepaling de hoeveelheid Q_0 is geadsorbeerd aan de waterbodem ($Q=Q_0$ op $t=0$) kan de volgende hoeveelheid fosfaat $Q'(t)$ desorberen:

$$Q'(t) = Q_0 - Q(t) = Q_0(1 - e^{-k_d t}) \quad (8)$$

De hoeveelheid fosfaat op de ijzerpapiertjes $P(t)$ is gelijk aan de gedesorbeerde hoeveelheid $Q'(t)$ plus de hoeveelheid P die initieel in het waterbodenvocht zit (A) en kan als volgt worden beschreven:

$$P(t) = A + Q'(t) = A + Q_0 - Q_1 e^{-k_{Q1} t} - Q_2 e^{-k_{Q2} t} \quad (9)$$

waarin:

Q_1	gemakkelijk desorbeerbaar fosfaat	(kg kg ⁻¹ adsorbens)
Q_2	moeilijk desorbeerbaar fosfaat	(kg kg ⁻¹ adsorbens)
K_{Q1}	desorptieconstante van Q_1	(h ⁻¹)
K_{Q2}	desorptieconstante van Q_2	(h ⁻¹)

Hierbij is aangenomen dat het aan de waterbodem geadsorbeerd fosfaat Q_0 kan worden opgedeeld in een gemakkelijk Q_1 en een moeilijk Q_2 desorbeerbaar deel: $Q_0 = Q_1 + Q_2$.

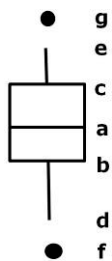
Met behulp van de desorptieconstanten k_{Q1} en k_{Q2} kan de halveringstijd t_h berekend worden die aangeeft hoe lang het duurt voordat de helft van het geadsorbeerd fosfaat is gedesorbeerd gedurende de Pi-bepaling. De halveringstijd (in uur) van het gemakkelijk geadsorbeerd fosfaat $t_{h,Q1}$ en van het moeilijk geadsorbeerd fosfaat $t_{h,Q2}$ is gedefinieerd als:

$$t_{h,Q1} = - \frac{\ln(0.5)}{k_{Q1}} \quad \text{en} \quad t_{h,Q2} = - \frac{\ln(0.5)}{k_{Q2}} \quad (7)$$

4 Resultaten

Een groot deel van de meetresultaten in dit hoofdstuk is weergegeven in een boxplot. Deze bevat de volgende informatie (Figuur 10):

- a = mediaan
- b,c = respectievelijk eerste kwartiel (Q_1) en derde kwartiel (Q_3)
- d,e = respectievelijk laagste en hoogste meetwaarde binnen anderhalve interkwartiel-afstand ($IKA=Q_3-Q_1$) van respectievelijk b en c
- f,g = uitschieters op meer dan anderhalve IKA van respectievelijk b en c

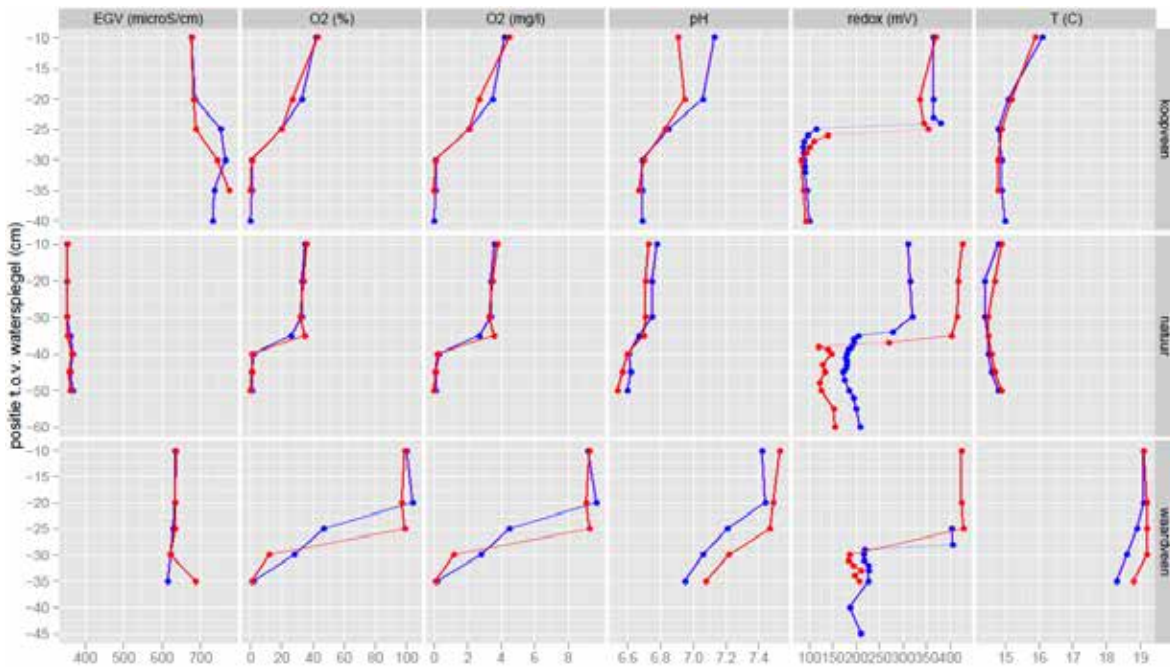


Figuur 10
Informatie in een boxplot.

4.1 Fysisch-chemische toestand op de meetlocaties

De fysisch-chemische toestand op de meetlocaties, gemeten in diepteprofielen die zowel de waterkolom als de waterbodem beslaan, zijn weergegeven in Figuur 11. Een aantal punten valt op:

- Het EGV van de natuurlocatie wijkt sterk af van die van de andere locaties. Dit kan een aanwijzing zijn dat het water op deze locatie een andere samenstelling heeft.
- De redoxpotentiaal daalt sterk gaande van waterkolom naar waterbodem. Er is sprake van een aerobe toestand wanneer de redoxpotentiaal groter is dan 300 mV en bij een redoxpotentiaal < 175 mv. vindt ijzerreductie plaats (Figuur 3).
- De zuurstofconcentratie in de waterbodem is nagenoeg 0,0 mg/l. De zuurstofconcentratie daalt sterk van waterkolom naar waterbodem, al is de overgang minder abrupt dan bij de redoxpotentiaal. Dit duidt erop dat de waterbodemplaat nog zuurstof bevat.
- De pH is nagenoeg neutraal en daalt lichtelijk met de diepte.
- De temperatuur in waterbodem en waterkolom is nagenoeg gelijk. Het verschil in temperatuur tussen de locaties hangt deels samen met het moment van meten: natuur- en koopveenlocatie in de ochtend, waardveenlocatie in de middag.

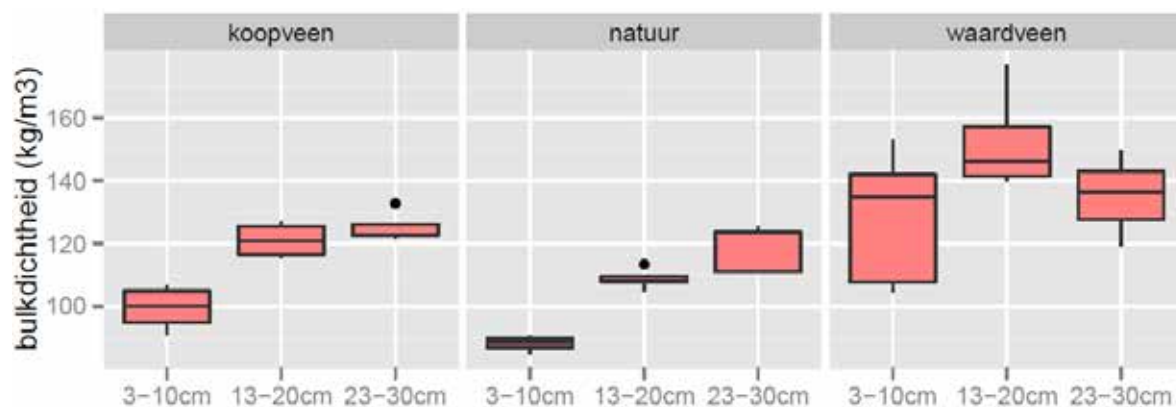


Figuur 11
 Gemeten diepteprofielen in waterkolom en waterbodem van EG, zuurstof, pH, redoxpotentiaal en temperatuur, aan weerszijden van de ladder die over de sloot is gelegd (blauw en rood).

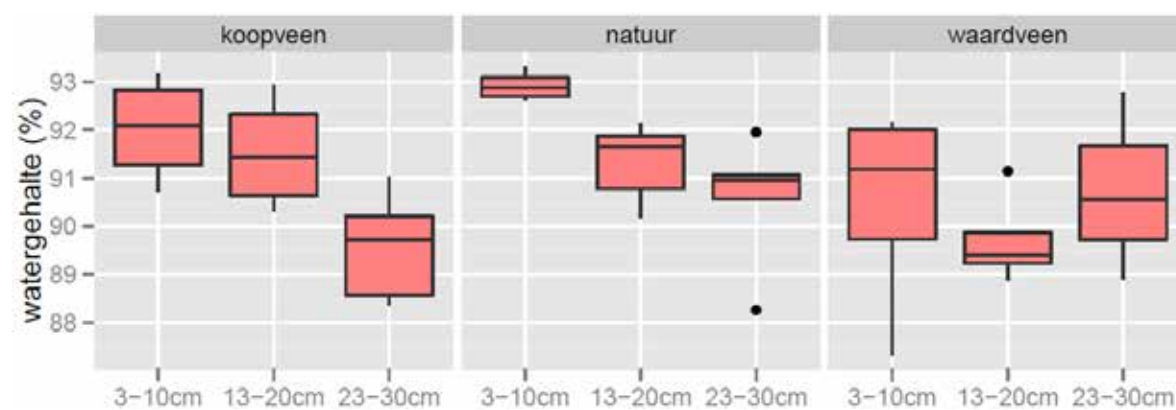
4.2 Bulkdichtheid van de waterbodem

De bulkdichtheid (volumieke massa) van de waterbodem varieert tussen de 90 en 180 kg/m³ (Figuur 12). De waterbodem op de waardveenlocatie heeft de grootste bulkdichtheid. Dit komt voornamelijk doordat de waterbodem hier meer minerale delen zoals lutum, leem en zand bevat (paragraaf 4.3.1). Minerale delen hebben een grotere soortelijke massa dan organisch materiaal.

De bulkdichtheid van de waterbodem neemt toe met de diepte, voornamelijk door een lichte afname van het watergehalte (Figuur 13). Het hoge watergehalte in de waterbodem, groter dan 90%, geeft aan dat de overgang van waterkolom naar waterbodem subtiel is en daardoor moeilijk te bepalen. Een goede indicator voor het begin van de waterbodem is de redoxpotentiaal die sterkt daalt bij de overgang van waterkolom naar waterbodem (paragraaf 4.1).



Figuur 12
Gemeten bulkdichtheid van de waterbodem op verschillende diepten.



Figuur 13
Watergehalte van de waterbodem (in volumeprocent), afgeleid uit de metingen.

4.3 Samenstelling van de waterbodem

Deze paragraaf gaat in op de gemeten samenstelling van de waterbodem. De volgende onderdelen komen aan de orde:

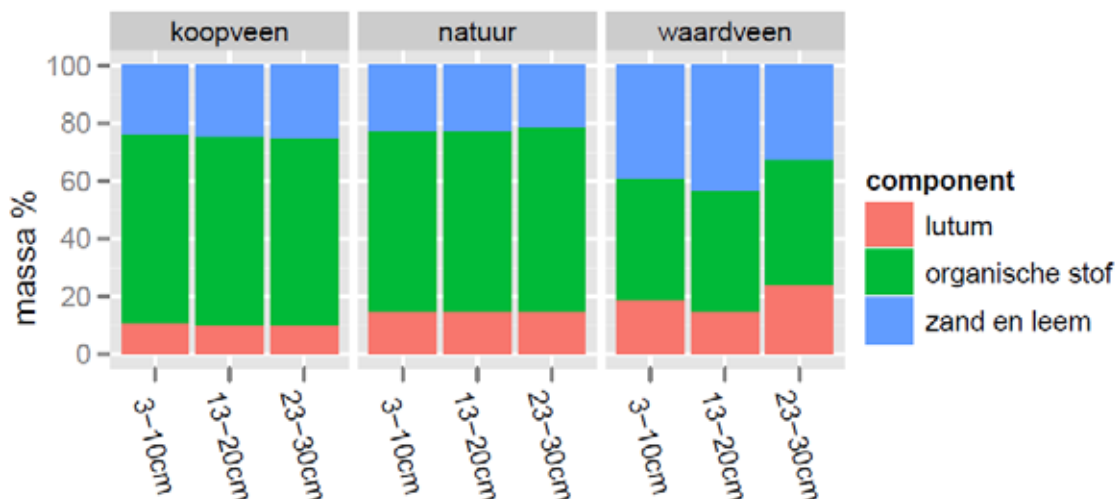
- Organische en minerale deel
- Nutriënten (N, P), metalen (Fe, Al, Mg, Mn), zwavel (S) en calcium (Ca)

Het organische deel is gemeten, evenals het lutum deel. Naast lutum bestaat het minerale deel ook uit zand en leem. Het gehalte aan zand en leem is afgeleid als 100% minus het percentage aan organisch materiaal en lutum.

4.3.1 Organische en minerale deel

De waterbodemopbouw op de natuur- en koopveenlocatie (landbouw) is nagenoeg hetzelfde: de natuurlocatie ligt immers ook op koopveen. De waterbodems bestaan grotendeels uit organische stof (60 tot 65 massa%), terwijl de waterbodem op de waardveenlocatie voornamelijk bestaat uit minerale delen en 40 massa% organische stof bevat (Figuur 14). Het minerale deel bestaat voor alle bemonsterde waterbodems voor 25 tot 40% uit lutum. Het overige minerale deel bestaat uit zand en leem.

Het organische deel is voornamelijk afkomstig van afgestorven waterplanten of van veen dat bijdraagt aan de waterbodem via afkalving en vertrapping van het veenbodemtalud en het mogelijk 'uittreden' van amorf veen. Het minerale deel is voornamelijk afkomstig van de bovengrond die via oevererosie en het vertrappen van de slootkant bijdraagt aan de waterbodem. De bovengrond verschilt per locatie. In het waardveengebied bestaat de bovengrond uit een zavel- en/of kleilaag van enkele decimeters dik die het veen afdekt terwijl in de twee locaties op koopveen, het landbouwgebied en het natuurgebied, de bovengrond bestaat uit een moerige eerdlaag die minder lutum en meer organische stof bevat (Hendriks, 1991). Bovendien is er op de waardveen- en de koopveenlocatie een toemaakdek dat bovenop deze lagen ligt. Dit is een zandig dek dat in de loop der eeuwen door de mens is opgebracht op het land en dat enkele decimeters dik kan zijn. Al met al is de verschillende samenstelling van de waterbodems wat betreft het minerale en het organische deel goed te verklaren uit de verschillende bovengronden op de locaties.

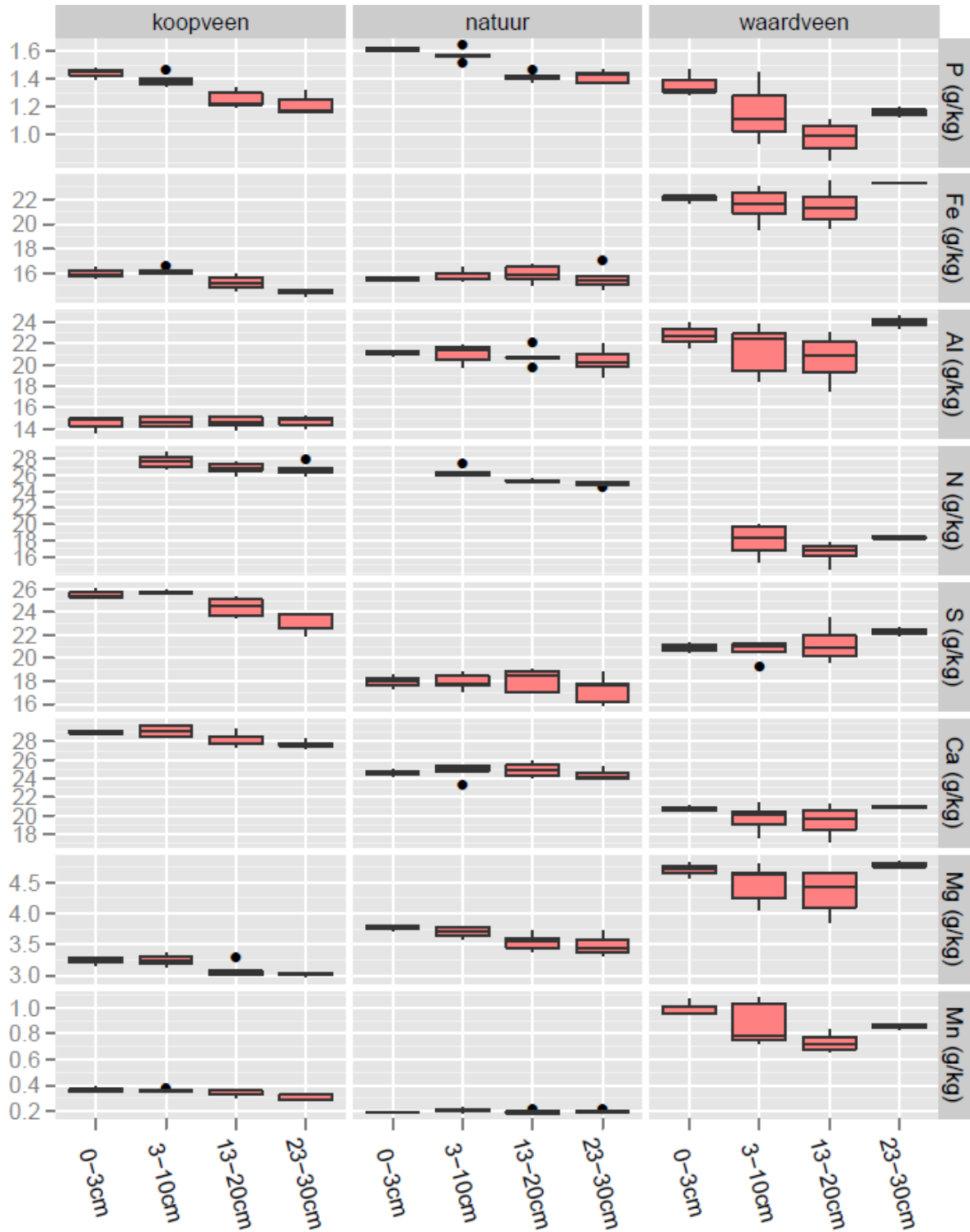


Figuur 14

Gemeten organische en minerale delen in de waterbodem op verschillende dieptes. Meer details over de gemeten organische stofgehalten staan in bijlage 2.

4.3.2 Nutriënten, metalen, zwavel en calcium

De totaalgehalten in de waterbodem aan nutriënten (N, P), metalen (Fe, Al, Mg, Mn), zwavel (S) en calcium (Ca) zijn weergegeven in Figuur 15.



Figuur 15

Gemeten totaalgehalten in het sediment van de waterbodem per kilogram droge stof, per locatie, op verschillende diepten.

Kijkend naar de gemeten totaalgehalten valt het volgende op:

- De waterbodem op de natuurlocatie bevat 15 tot 40% meer fosfor dan die op de andere locaties.
- IJzer en aluminium zijn de belangrijkste metalen in de bemonsterde waterbodems. De andere metalen (Mn, Mg) die fosfaat kunnen adsorberen zijn in mindere mate aanwezig in de waterbodems.
- De waterbodem op de waardveenlocatie bevat circa 25% meer ijzer dan die op de andere locaties.
- De waterbodem op de koopveenlocatie bevat circa 30% minder aluminium dan die op natuur- en waardveenlocatie.
- De waterbodem op de natuurlocatie bevat 20-30% minder zwavel dan die op de andere locaties.
- De waterbodem op de waardveenlocatie bevat 15-30% minder calcium dan die op de andere locaties.
- De waterbodem op de waardveenlocatie bevat minder stikstof dan die op de andere locaties. Dit komt omdat de waterbodem hier minder organische stof bevat en organisch-gebonden N de belangrijkste bron van N lijkt (bijlage 2). Dit strookt met kennis over veen die uitwijst dat het aandeel anorganisch N in veen verwaarloosbaar is (Hendriks, 1993; Vermeulen en Hendriks, 1996; Hendriks et al., 2008). Uit de metingen blijkt dat organische stof voor 4.0 massa% uit stikstof bestaat (bijlage 2). Dit is de orde van grootte die wordt gevonden in vergelijkbare eutrofe venen (Hendriks, 1993; Vermeulen en Hendriks, 1996; Hendriks et al., 2008).
- Er is geen duidelijk verband tussen het gehalte van de stoffen en de diepte in de waterbodem. De uitzondering hierop is fosfor, waarvan het gehalte afneemt met de diepte.

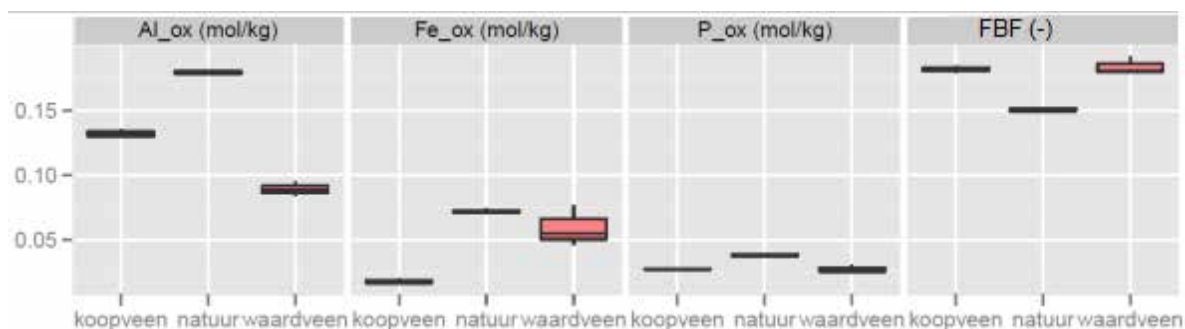
Al met al verschilt de samenstelling van de waterbodem met name per veentype. De samenstelling van de waterbodems op koopveen, in het landbouwgebied en in het natuurgebied, is vergelijkbaar afgezien van het hogere aluminiumgehalte en lagere zwavelgehalte van de waterbodem in het natuurgebied.

4.4 Fosfaatophoping in de waterbodem

Uit de metingen blijkt dat de 3 cm dikke waterbodemplaat niet volledig is opgeladen met fosfaat (Figuur 16). Dit is pas het geval bij een fosfaatbezettingsfractie (FBF) tussen 0,4 en 0,5 (paragraaf 3.3.3). De waterbodem op de natuurlocatie heeft de laagste FBF ondanks de grootste hoeveelheid geadsorbeerd fosfor (P_{ox}). Dit komt door het grote aantal beschikbare bindingsplaatsen, aan ijzeroxides en aluminiumoxides. De aluminiumoxides verzorgen op elke locatie het gros van de bindingsplekken.

Vergelijking met de totaalgehalten (paragraaf 4.3.2) wijst uit dat voor de 3 cm dikke waterbodemplaat:

- 5 tot 25% van het ijzer oxalaat-extraheerbaar is
- 10 tot 25% van het aluminium oxalaat-extraheerbaar is
- 55 tot 75% van het fosfor oxalaat-extraheerbaar is



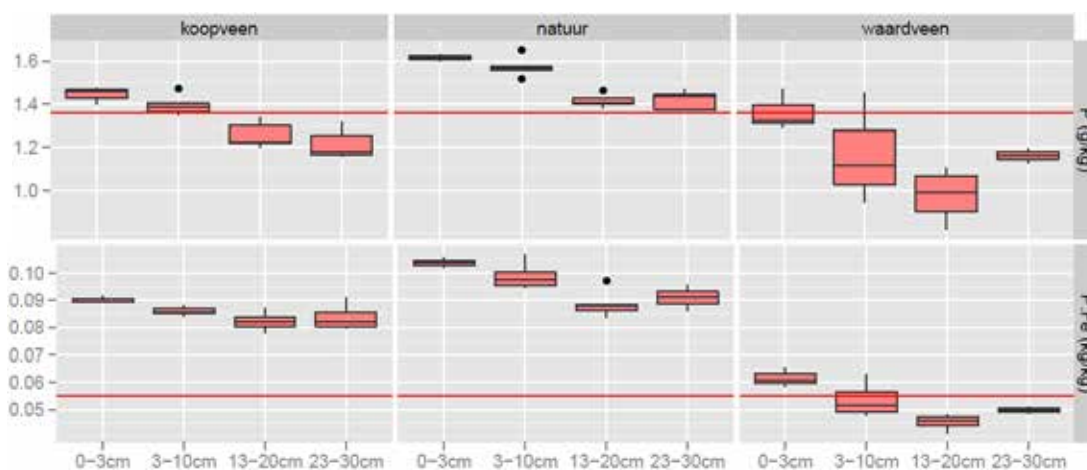
Figuur 16

Gemeten oxalaat-extraheerbaar Fe, Al en P en de bijbehorende fosfaatbezettingsfractie FBF, voor de 3 cm dikke waterbodemplaat.

4.5 Fosfaatnalevering door de waterbodem

4.5.1 Kans op fosfaatnalevering volgens kengetallen

Nederlandse waterbodems worden vaak geclassificeerd als eutroof op basis van gemeten totaalgehalten aan ijzer en fosfor (paragraaf 2.3.2). De veronderstelling is dat een eutrofe waterbodem fosfor kan naleveren. Hiervoor moet voldaan worden aan twee criteria. Het totale fosforgehalte moet groter zijn dan $1,36 \pm 0,4$ g/kg en de P:Fe massaverhouding moet tenminste 0,055 zijn. De waterbodems op de koopveen- en natuurlocatie voldoen aan deze criteria (Figuur 17) en zijn volgens deze definitie eutroof. De waterbodem op de waardlocatie scoort het hoogst voor beide criteria. De waterbodem op de toplaag niet meer aan beide criteria en is volgens deze definitie niet eutroof.



Figuur 17

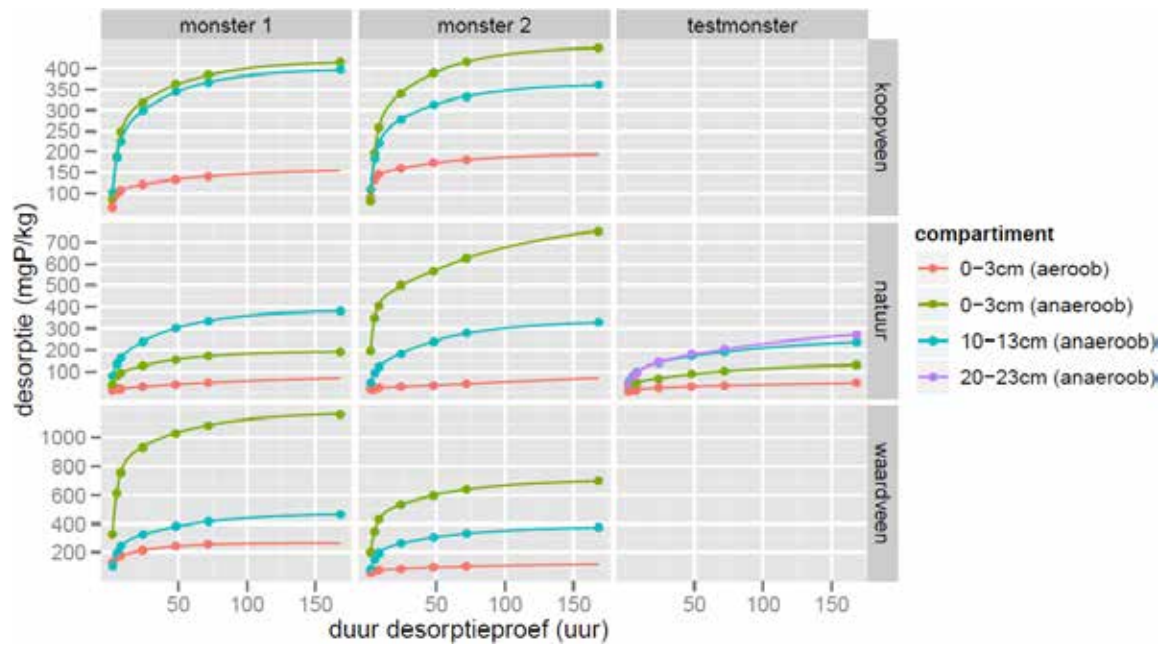
Toetsing van gemeten fosforgehalte en P:Fe-verhouding aan de normen (rode lijnen) die gelden voor eutrofe waterbodems.

4.5.2 Grootte en kinetiek van de potentiële fosfaatdesorptie

Het verloop van de potentiële fosfaatdesorptie vanuit de waterbodem gemeten met de Pi-methode is te zien in Figuur 18. Dit verloop is zeer goed te beschrijven met een functie die de desorptie verdeelt in een gemakkelijk snel desorbeerbaar deel en een moeilijk langzaam desorbeerbaar deel (zie formule 9 in paragraaf 3.4) met een R^2 die in alle gevallen groter of gelijk is aan 0,99. De hoge R^2 -waarde is mede het gevolg van de grote vrijheid (vijf onbekenden) om de fosfaatdesorptie in de tijd (zeven waarnemingen) te fitten. De grootte van het gemakkelijke en moeilijk desorbeerbare deel inclusief hun halveringstijden zijn te zien in Figuur 19, waarbij de resultaten gemiddeld zijn per locatie. De resultaten per monster staan in Figuur 26 en Figuur 27 (bijlage 3).

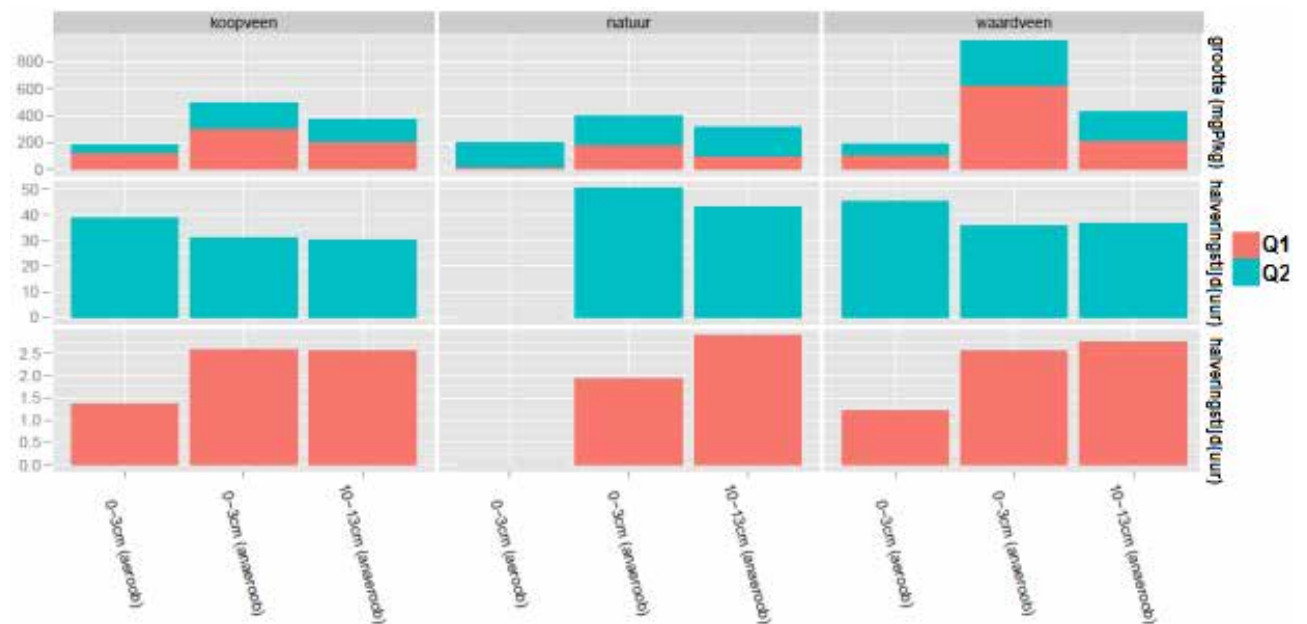
De volgende aspecten vallen op:

- De potentiële fosfaatdesorptie in de waterbodemplaat wordt sterk beïnvloed door de zuurstofcondities. Onder anaerobe omstandigheden is de potentiële fosfaatdesorptie gemiddeld twee tot vijf keer zo groot als onder aerobe condities.
- De potentiële fosfaatdesorptie verschilt per diepte in de waterbodem. De desorptie is het grootst in de toplaag onder anaerobe omstandigheden: gemiddeld 25 tot 125% groter dan in de waterbodemplaat op 10-13 cm diepte. Voor de afzonderlijke monsters gaat dit niet altijd op; op de natuurlocatie is de desorptie in twee van de drie geanalyseerde monsters op 10-13 cm diepte groter dan in de waterbodemplaat.
- De waterbodems op de koopveen- en waardveenlocatie bevatten voornamelijk fosfaat dat gemakkelijk kan desorberen. Dit in tegenstelling tot de waterbodem op de natuurlocatie die vooral moeilijk desorbeerbaar fosfaat bevat.
- 90% van het gemakkelijk vrijkomende fosfaat desorbeert binnen vier tot negen uur. Het fosfaat komt het snelste vrij onder anaerobe omstandigheden in de toplaag van de waterbodem. Het moeilijk vrijkomende fosfaat desorbeert langzamer: het duurt 100 tot 175 uur voordat 90% is gedesorbeerd.
- Er zit een grote ruimtelijke variabiliteit in het desorptiegedrag van de waterbodem (bijlage 3). Monsters die op vrijwel dezelfde plek zijn genomen laten een ander desorptiegedrag zien. Op de natuurlocatie zijn de verschillen tussen de monsters het grootst.



Figuur 18

De gemeten P-desorptie in de tijd (punten) gefit door een functie die de desorptie beschrijft met een snelle en een langzame component (lijn). NB: De schaal van de y-assen verschilt.



Figuur 19

De gemeten P-desorptie (boven) en bijbehorende halveringstijd (onder), voor het gemakkelijk (Q1) en moeilijk (Q2) desorbeerbare deel. Halveringstijd van toplaag in de natuur, aerob: Q1=35 uur, Q2=480 uur.

Er is berekend hoeveel fosfaat er per vierkante meter waterbodembodem door desorptie aan de waterkolom kan worden nageleverd onder anaerobe omstandigheden. Dit is gedaan voor twee situaties:

- Alleen de 3 cm dikke toplaag van de waterbodembodem levert fosfaat na.
- De toplaag inclusief de aangrenzende middenlaag, samen 15 cm dik, leveren fosfaat na.

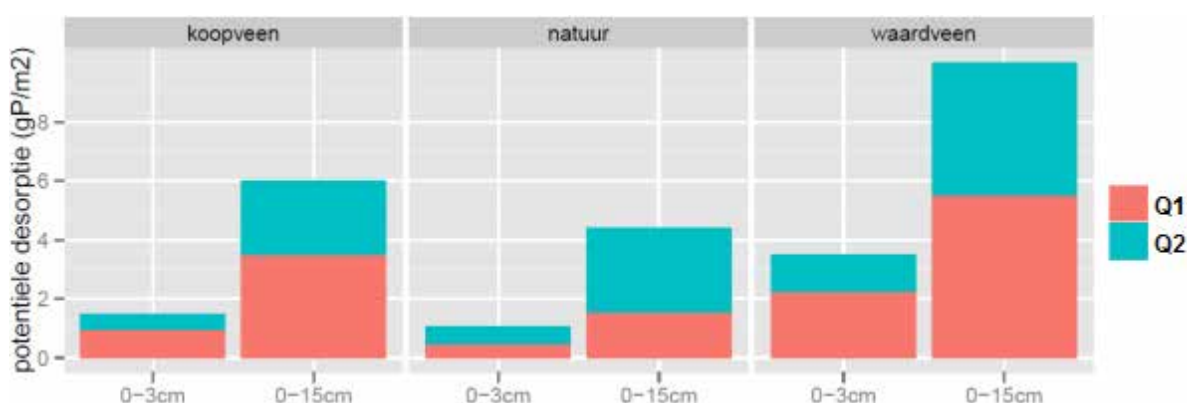
Om te komen tot deze desorptie per vierkante meter waterbodembodem is de gemeten desorptie per kilogram droge stof met de Pi-methode vermenigvuldigd met de dikte en de bulkdichtheid van de waterbodembodemlaag. De gemeten bulkdichtheid van de waterbodembodemlaag op 3-10 cm diepte is hiervoor gebruikt. Verder is aangenomen dat de gemeten fosfaatdesorptie in de waterbodembodemlaag op 10-13 cm diepte representatief is voor het dieptetraject van 3-15 cm. Voor de bovenste 3 cm is de in de toplaag gemeten desorptie gebruikt.

Figuur 20 en Tabel 3 tonen de resulterende potentiële fosfaatdesorptie per vierkante meter waterbodembodem, gemiddeld per locatie. De resultaten per monster zijn te zien in Figuur 28 (bijlage 3). De waterbodembodem op de waardveenlocatie heeft de grootste potentie om fosfaat chemisch na te leveren, de waterbodembodem op de natuurlocatie de kleinste, zeker als je kijkt naar het gemakkelijk desorbeerbaar deel dat op de natuurlocatie ongeveer vier keer kleiner is.

Tabel 3

Potentiële chemische fosfaatnalevering naar de waterkolom vanuit de toplaag van de waterbodembodem (0-3 cm) en de toplaag inclusief middenlaag (0-15 cm), verdeeld in een gemakkelijk (Q1) en een moeilijk (Q2) desorbeerbaar deel.

Potentiële chemische fosfaatnalevering (g P m ⁻² waterbodembodem)						
	koopveen		natuur		waardveen	
	0-3cm	0-15cm	0-3cm	0-15cm	0-3cm	0-15cm
Q1	0.9	3.5	0.5	1.5	2.3	5.5
Q2	0.5	2.5	0.6	2.9	1.2	4.5
totaal	1.5	6.0	1.1	4.4	3.5	10.0



Figuur 20

Hoeveelheid P die gemakkelijk (Q1) en moeilijk (Q2) door chemische nalevering in de waterkolom kan komen, vanuit de toplaag van de waterbodembodem (0-3 cm) en de toplaag inclusief middenlaag (0-15 cm).

5 Discussie

Samenstelling van de waterbodern in de Krimpenerwaard vergeleken met andere gebieden

De gemeten waterbodernsamenstelling in deze studie is vergeleken met resultaten uit andere studies. Tabel 4 laat zien dat de waterbodern in de Krimpenerwaard veel meer organisch materiaal bevat dan de waterbodern in de Drentse Aa, een zandgebied. Het verschil in organisch materiaal komt tot uiting in de totaalstikstofgehalten aangezien stikstof in de waterbodern hoofdzakelijk voorkomt gebonden in organisch materiaal. De waterbodernsamenstelling in de in het project Plons geanalyseerde sloten bevatten het meeste ijzer en aluminium. Dit betekent dat ze waarschijnlijk het meeste fosfaat kunnen adsorberen. De waterbodern in de Drentse Aa valt op door zijn hoge ijzergehalte. Dit komt waarschijnlijk door de ijzerrijke kwel in dit gebied. De waterbodernsamenstelling in de diverse gebieden verschillen het minste wat betreft de totale fosforgehaltenes.

Tabel 4

Gemeten samenstelling van de waterbodern per kilogram droge stof in verschillende studies.

Studie	Gebied	P (g/kg)	N (g/kg)	Fe (g/kg)	Al (g/kg)	Organische stof (massa%)
Deze studie	Krimpenerwaard (laagveensloten)	1,3 ±0,3	23,6 ±4,2	17,4 ±3,0	18,2 ±4,4	58,6 ±10,7
Plons (www.plons.wur.nl)	Nederland (sloten verspreid over Nederland)	1,0 ±0,6	6,5 ±5,2	22,6 ±12,4	16,6 ±9,8	Geen data
Geurts et al. (2008)	Nederland, Polen, Ierland (laagveenwateren)	0,7 ±0,2	Geen data	14,0 ±1,8	5,7 ±0,8	Geen data
Thomas (2007)	Dinkel en Dommel (zand)	0,08 tot 1,7	Geen data	1,3 tot 25,0	Geen data	Geen data
Gerven et al. (2010)	Drentse Aa (zand)	1,4 ±1,3	2,7 ±2,3	25,9 ±26,4	1,6 ±1,2	7,9 ±6,6

Samenstelling van de waterbodern vergeleken met de veenbodern

De samenstelling van de waterbodern in de Krimpenerwaard wijkt af van de samenstelling van de veenbodern (Tabel 5). De waterbodern bevat minder organisch materiaal en dus meer minerale delen. Het minerale deel lijkt qua signatuur op de bovengrond die het veenpakket afdekt (paragraaf 4.3.1). Dit suggereert dat de bovengrond via oevererosie of het aftrappen van de slootkant in belangrijke mate bijdraagt aan het ontstaan van de waterbodern. De waterbodern verschilt ook van het veen wat betreft de samenstelling van de organische stof, gezien het andere N-gehalte en de andere C/N-verhouding. Dit komt omdat het organisch materiaal in de waterbodern niet alleen afkomstig is van het veen, maar ook van afgestorven waterplanten die in het algemeen een lagere C/N-verhouding hebben.

De ontstaanswijze van de waterbodern kan op basis van deze analyse niet geheel worden achterhaald. Wel lijkt het er op dat de veenbodern, via amorfe uittreding, niet de belangrijkste bijdrage levert aan het ontstaan van de waterbodern.

Tabel 5

De samenstelling van de waterbodem vergeleken met die van het veen in de Donkse Laagten (Hendriks, 1993), een gebied in de Alblasserwaard ten zuiden van de Lek met vergelijkbaar veen als in de Krimpenerwaard.

	Eenheid	Veenbodem	Waterbodem
Organisch stofgehalte	massaprocent	70 tot 80	40 tot 65
N-gehalte in organische stof	massaprocent	3,2 tot 3,7	4,0
C/N	massaverhouding [-]	15 tot 17	11 tot 14*

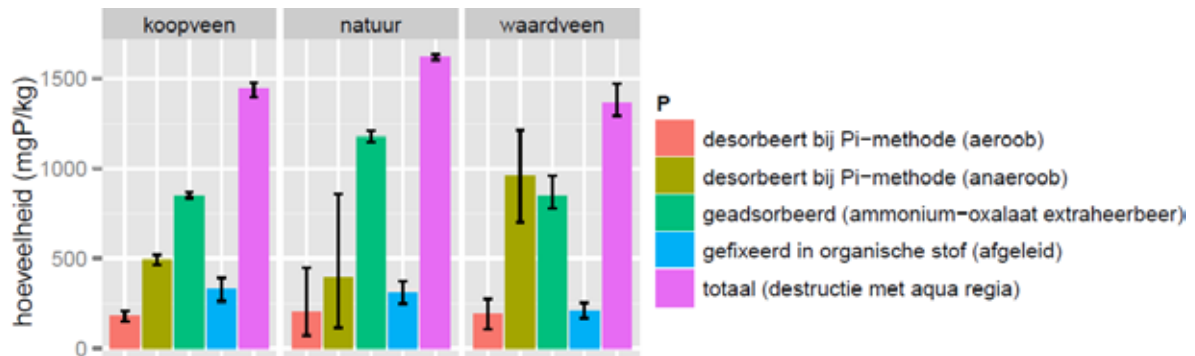
* aangenomen dat 54% van de organische stof uit C bestaat

Naleveringspotentie van de waterbodem

De naleveringspotentie van de waterbodem hangt af van de manier waarop P aanwezig is in de waterbodem. De biotische naleveringspotentie is gelijk aan de hoeveelheid P die is gebonden in organische stof, terwijl de chemische naleveringspotentie gelijk is aan de hoeveelheid P die is geadsorbeerd aan de waterbodem. Figuur 21 laat zien hoeveel organisch-gebonden en geadsorbeerd P de geanalyseerde waterbodems bevatten. Het gaat om de 3 cm dikke waterbodemplaat waarbij voor de bepaling van het organisch gebonden P is aangenomen dat deze laag hetzelfde organisch stofgehalte heeft als de onderliggende laag op 3-10 cm diepte en dat het organisch materiaal voor 0,04% tot 0,06% uit P bestaat. De chemische naleveringspotentie is dan ongeveer 2,5 tot 4 keer zo groot als de biotische naleveringspotentie.

Een deel van het organisch materiaal is zeer moeilijk afbreekbaar. Dit deel draagt in werkelijkheid nauwelijks bij aan de P-nalevering. Hetzelfde gaat op voor het geadsorbeerd P, waarvan het irreversibel geadsorbeerd P in werkelijkheid niet kan worden nageleverd. De Pi-methode geeft een beeld van de hoeveelheid geadsorbeerd P die wel in werkelijkheid kan worden nageleverd. Deze hoeveelheid wordt mede bepaald door de redoxpotentiaal die samenhangt met de zuurstoftoestand. Onder aerobe omstandigheden is het P stabiel geadsorbeerd aan ijzer dan onder anaerobe omstandigheden. Dit is terug te zien in Figuur 21; onder aerobe omstandigheden kan gemiddeld per locatie 16% tot 25% van het geadsorbeerd P worden nageleverd, onder anaerobe omstandigheden is dit 33% tot meer dan 100% bij de waardveen-waterbodem. Dit laatste percentage zal in werkelijkheid kleiner zijn dan 100%. Het verschil is toe te schrijven aan de ruimtelijke variabiliteit van de waterbodem, omdat voor de Pi-bepaling andere monsters zijn gebruikt dan voor de bepaling van de totale hoeveelheid geadsorbeerd P met de ammoniumoxalaat-extractie. Het hoge percentage geeft in ieder geval aan dat een groot deel van het geadsorbeerd P in de waardveen-waterbodem onder anaerobe omstandigheden kan worden nageleverd. De waterbodem op de natuurlocatie kan daarentegen minder P naleveren en bevat meer irreversibel geadsorbeerd P.

Het is belangrijk om te realiseren dat de in Figuur 21 getoonde speciatie van P geldt voor de waterbodem in de zomer, omdat de waterbodemmonsters zijn genomen op 31 augustus. In de winter bevat de waterbodem waarschijnlijk meer P omdat er dan meer P is geadsorbeerd aan de waterbodem. Er zal dan ook meer P kunnen desorberen, onder zowel aerobe als anaerobe omstandigheden, dan in de zomer. Al zal er in werkelijkheid weinig P desorberen in de winter omdat de condities er niet naar zijn.



Figuur 21

De totale hoeveelheid P in de 3 cm dikke waterbodemplaat, verdeeld in een organisch deel en een geadsorbeerd deel. De hoeveelheid geadsorbeerd P die desorbeert bij de Pi-methode is ook weergegeven. De zwarte lijnen geven de minimale en maximale gemeten hoeveelheden in de verschillende monsters.

Kan de waterbodem de hoge fosforconcentraties in de Krimpenerwaard veroorzaken?

De waterbodem in de Krimpenerwaard moet per vierkante meter gemiddeld tussen de 0,7 tot 0,9 gram P naleveren om de hoge fosforconcentraties van het oppervlaktewater in het zomerhalfjaar (april t/m juli) te veroorzaken (Van Gerven et al., 2011). De resultaten van de Pi-methode laten zien dat de waterbodem deze hoeveelheid P gemakkelijk kan leveren via chemische nalevering (Figuur 20), er van uitgaande dat de waterbodemplaat anaerob is in het zomerhalfjaar. Alleen de 3 cm dikke waterbodemplaat kan deze hoeveelheid P al leveren, zelfs op de natuurlocatie waar de waterbodem de kleinste potentie heeft om P na te leveren. Bij de waterbodem op de natuurlocatie moet hiervoor naast het gemakkelijk desorbeerbare deel ook het moeilijk desorbeerbare deel worden aangesproken, in tegenstelling tot de waterbodems op de andere locaties waarvan alleen het gemakkelijk desorbeerbare deel afdoende is. De naleveringspotentie neemt toe aannemende dat de waterbodem ook vanuit diepere lagen P kan naleveren. Volgens Sondergaard et al. (2003) kan de waterbodem tot op 20 cm diepte P chemisch naleveren.

Actuele nalevering door de waterbodem

De hoeveelheid fosfaat die werkelijk door de waterbodem wordt nageleverd is afhankelijk van de condities in de waterkolom en in de waterbodem. De belangrijkste condities die de actuele nalevering bepalen, zoals beschreven in hoofdstuk **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.** zijn hier kort besproken:

- temperatuur
- redoxpotentiaal
- aanwezigheid van sulfaat
- fosfaatconcentraties in het waterbodenvocht
- stromingsrichting van waterbodenvocht

De temperatuur is de aanjager van de nalevering. Wanneer de temperatuur toeneemt in het voorjaar worden de micro-organismen die het organische materiaal afbreken actiever. Door deze afbraak komt er P vrij dat is gebonden in het organisch materiaal en komt er P vrij dat is geadsorbeerd aan redoxgevoelig ijzer omdat voor de afbraak zuurstof nodig is waardoor de redoxpotentiaal daalt. Door de dalende redoxpotentiaal kan ook eventueel aanwezig sulfaat reduceren tot sulfide. Hierdoor wordt er nog meer geadsorbeerd P vrijgemaakt omdat het sulfide met fosfaat concurreert om bindingsplekken aan ijzer. De hogere temperaturen zorgen er bovendien voor dat de waterplanten gaan groeien. De waterplanten nemen hiervoor P op uit de waterkolom en uit het waterbodenvocht. Hierdoor daalt de fosfaatconcentratie in het waterbodenvocht wat de nalevering van geadsorbeerd P stimuleert.

Door al deze processen komt P vanuit de vaste delen van de waterbodem in het waterbodenvocht terecht. Of en hoe snel dit vrijgekomen P vanuit het waterbodenvocht in de bovenstaande waterkolom komt is mede

afhankelijk van de stroomrichting van het waterbodenvocht. Bij een opwaartse stroming wordt het P door de stroming meegenomen naar de waterkolom (advectie). Bij het ontbreken van stroming is diffusie het belangrijkste transportmechanisme naar de waterkolom, een proces dat in het algemeen langzamer verloopt dan advectie. Bij een neerwaartse stroming (infiltratie/wegzijing) zal het P in het waterbodenvocht moeilijk de bovenstaande waterkolom bereiken. In het zomerhalfjaar komt het in de Krimpenerwaard regelmatig voor dat water vanuit de waterkolom infiltreert naar het grondwater. De vraag is of dit water infiltreert via de waterbodem of meer via de zijanten van de waterloop. Ook de grootte van de infiltratieflex is van belang. Bij een kleine infiltratieflex zal er waarschijnlijk alsnog P vanuit het waterbodenvocht via diffusie in de waterkolom terecht komen.

Actuele nalevering op de bemonsteringslocaties in relatie tot sulfaat

Aan de fosforconcentraties in het oppervlaktewater is te zien of de fosfaatalevering door de waterbodem een belangrijke rol speelt. Het valt op dat de gemeten fosforconcentraties bij de natuurlocatie Nooitgedacht veel lager zijn dan bij de koopveen- en de waardveenlocatie (Figuur 22). Dit komt mede doordat Nooitgedacht, van oudsher een schraalland, niet wordt bemest en in het verleden nauwelijks is bemest, in tegenstelling tot de andere twee locaties. Het ontbreken van de bemesting is ook goed terug te zien in de lagere stikstofconcentraties. Verder valt op dat de fosforconcentraties bij de koopveen- en waardveenlocatie een duidelijke seizoensdynamiek hebben en hoger zijn in het begin van het zomerhalfjaar. Dit duidt op een belangrijke rol van de waterbodem. Deze seizoensdynamiek ontbreekt in Nooitgedacht. De fosfaatalevering door de waterbodem speelt in Nooitgedacht dus nauwelijks een rol, ondanks de gemeten aanwezige naleveringspotentie.

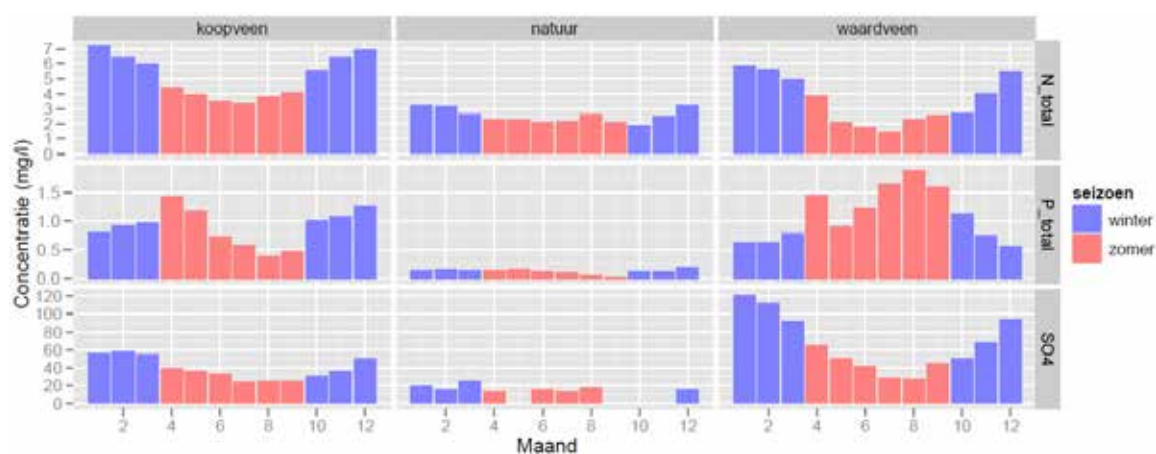
Dit kan mede worden verklaard door de lage sulfaatconcentraties in Nooitgedacht. Zoals eerder uitgelegd kan sulfaat de fosfaatalevering door de waterbodem stimuleren als het wordt gereduceerd tot sulfide. Deze stimulant ontbreekt in Nooitgedacht, in tegenstelling tot in de andere locaties met hogere sulfaatconcentraties. De op deze locaties zakkende sulfaatconcentratie in de zomer - als gevolg van de omzetting van sulfaat naar sulfide - ondersteunt de hypothese van de belangrijke rol van sulfaatreductie bij de fosfaatalevering vanuit de waterbodem. Het is dan ook aannemelijk dat sulfaat in de Krimpenerwaard een sleutelrol speelt bij de fosfaatalevering uit de waterbodem (Van Gerven et al., 2011).

De sulfaatconcentraties in Nooitgedacht zijn zo laag vanwege de lage sulfaatgehalten in het omringende grondwater (Van Gerven et al., 2011). De uitspoeling van grondwater is namelijk de belangrijkste bron van sulfaat in de Krimpenerwaard, veel belangrijker dan het ingelaten gebiedsvreemde rivierwater. Waarom het grondwater in Nooitgedacht zo weinig sulfaat bevat in vergelijking met andere locaties in de Krimpenerwaard is nog niet duidelijk. Mogelijk oxideert er in Nooitgedacht minder pyriet, omdat de oxidatie van in de veenbodem aanwezig pyriet vermoedelijk de belangrijkste bron is van sulfaat in het grondwater (Van Gerven et al., 2011). De vraag hierbij is of er minder pyriet oxideert in Nooitgedacht omdat er minder pyriet in de veenbodem zit dan elders of omdat de condities om pyriet te oxideren minder optimaal zijn. Mogelijk zijn de condities minder optimaal door de bemestingsarme geschiedenis van Nooitgedacht; pyriet kan namelijk oxideren met nitraat uit mest.

Mogelijk houden de lage fosforconcentraties in Nooitgedacht zichzelf in stand: de fosforconcentraties zijn zo laag dat ze de groei van waterplanten limiteren. Dit zorgt voor zuurstofrijkere omstandigheden in de zomer, zowel door minder lichtafvang door de waterplanten als door minder slibaanwas met minder afbraak van organisch materiaal in de waterbodem tot gevolg. Dit belemmert de sulfaat- en ijzerreductie en daarmee de fosfaatalevering door de waterbodem waardoor de fosforconcentraties in de sloot laag blijven. Minder waterplanten, meer zuurstof en minder afbraak van organisch materiaal in de zomer hebben ook effect op de stikstofconcentraties in de sloot. Deze zullen minder afnemen in de zomer door minder denitrificatie en minder opname van stikstof door waterplanten. Denitrificatie treedt namelijk minder op bij minder afbraak van organisch materiaal en hogere zuurstofconcentraties. In Nooitgedacht lijken de stikstofconcentraties in de zomer inderdaad minder af te nemen, vergeleken met de andere locaties.

Mogelijk zorgt het uitblijven van chemische fosfaatnalevering in Nooitgedacht er voor dat het aan de waterbodem geadsorbeerde fosfaat de tijd krijgt om zich steviger te binden. Dit zou het gemeten grote aandeel van moeilijk desorbeerbaar fosfaat in de waterbodem van Nooitgedacht kunnen verklaren.

Al met al speelt in de Krimpenerwaard de chemische fosfaatnalevering door de waterbodem een belangrijke rol. Voorwaarde voor het plaats vinden hiervan lijkt de aanwezigheid van voldoende sulfaat. De actuele fosfaatnalevering lijkt het grootst op de waardveenlocatie waar de waterbodem volgens de metingen ook de grootste naleveringspotentie heeft. Het is dan ook frappant dat de waterbodem op de waardveenlocatie volgens de kengetallen als enige niet eutroof is en dus geen fosfaat zou naleveren (paragraaf 2.3.2 en 4.5.1). Deze kengetallen zijn echter afgeleid voor ondiepe meren, dus de vraag is in hoeverre ze geldig zijn in de waterlopen van de Krimpenerwaard.



Figuur 22

Waterkwaliteit nabij de bemonsterde locaties gebaseerd op metingen tussen 2000 en 2010 (Tabel 6 in bijlage 4).

6 Conclusies en aanbevelingen

De belangrijkste conclusies op een rij:

- De waterbodem in de Krimpenerwaard heeft genoeg potentie om de hoge fosforconcentraties in het oppervlaktewater in het zomerhalfjaar te veroorzaken; alleen al de 3 cm dikke waterbodemplaat kan dit.
- De chemische naleveringspotentie van de waterbodem voor fosfor is naar schatting twee tot vier keer zo groot als de biotische naleveringspotentie.
- Onder anaerobe omstandigheden (zomerhalfjaar) kan de waterbodemplaat ongeveer twee tot vijf keer zoveel fosfaat naleveren door desorptie als onder aerobe omstandigheden (winterhalfjaar).
- De waardveen-waterbodem (landbouwgebied) kan door desorptie het meeste fosfaat naleveren, twee keer zoveel als op de koopveenlocatie (landbouw) en 2,5 keer zoveel als op de natuurlocatie op koopveen.
- De waterbodems bevatten voornamelijk geadsorbeerd fosfaat dat gemakkelijk kan desorberen. Uitzondering is de waterbodem op de natuurlocatie die vooral moeilijk desorbeerbaar fosfaat bevat.
- 90% van het gemakkelijk vrijkomende fosfaat kan desorberen binnen 4 tot 9 uur. Voor het moeilijk vrijkomende fosfaat duurt het minimaal 100 tot 175 uur voordat 90% is gedesorbeerd.
- De samenstelling en desorptiekenmerken van op dezelfde locatie gestoken waterbodemmonsters variëren soms behoorlijk, met name op de natuurlocatie. De waterbodem is blijkbaar heterogeen.
- De werkelijke nalevering van fosfaat door de waterbodem lijkt in de Krimpenerwaard sterk af te hangen van de aanwezigheid van sulfaat. Dit wordt geïllustreerd door de lage fosforconcentraties in de sulfaatarme waterlopen op de natuurlocatie. Het sulfaatrijke water op de landbouwlocaties (koopveen en vooral waardveen) hebben hoge fosforconcentraties in het zomerhalfjaar.
- De waardveen-waterbodem, die van alle onderzochte waterbodems het meeste P nalevert, zowel potentieel als actueel, voldoet als enige niet aan de criteria die horen bij een eutrofe waterbodem (P:Fe-verhouding van tenminste 0,055 kg/kg en een P-gehalte groter dan 1,36 g/kg). Dit geeft aan dat de waarde van deze kengetallen beperkt is en dat de P-nalevering door de waterbodem van meer factoren afhangt dan alleen het P- en Fe-gehalte. Er moet wel bijgezegd worden dat deze kengetallen zijn afgeleid voor ondiepe meren en het de vraag is of ze geldig zijn voor de waterlopen in de Krimpenerwaard.

Een aantal aanbevelingen:

- Dit onderzoek heeft zich gericht op het bepalen van de naleveringspotentie van de waterbodem voor fosfor. Een vervolgstap is het kwantificeren van de actuele fosfornalevering; de nalevering die in de praktijk plaats vindt. Het ter plekke meten van de fosfaat- en sulfaatconcentraties in het porievocht van de waterbodem kan hieraan bijdragen.
- In dit onderzoek is de potentie van de waterbodem om fosfor na te leveren bepaald op basis van concentratieverschillen tussen het waterbodemvocht en het bovenstaande water door het bovenstaande water te ontdoen van fosfaat. Hierdoor desorbeert fosfaat dat zowel aan ijzer als aluminium is gebonden. Om een beter beeld te krijgen van de binding van fosfaat aan alleen ijzer - een binding die door zijn redoxgevoeligheid hoofdzakelijk verantwoordelijk is voor de seizoensverschillen van de fosfaattalevering - zou het interessant zijn om de fosfaattalevering vanuit de waterbodem

te kwantificeren als een functie van de redoxpotentiaal, bij gelijkblijvende fosfaatconcentraties in het bovenstaande water.

- De rol van sulfaat bij de fosfaatnalevering dient verder te worden onderzocht. Is het ontbreken van sulfaat daadwerkelijk de reden dat er nauwelijks fosfaat wordt nageleverd door de waterbodem in het natuurgebiedje Nooitgedacht en is dit de reden dat het aan de waterbodem geadsorbeerde fosfaat in Nooitgedacht voornamelijk uit een moeilijk desorbeerbaar deel bestaat? Zou de fosfornalevering vanuit de waterbodem in landbouwgebieden stoppen wanneer het oppervlaktewater geen sulfaat zou bevatten?
- De herkomst van het sulfaat in de waterbodem en waterkolom dient verder te worden onderzocht. Recent onderzoek heeft aangetoond het sulfaat hoofdzakelijk via uitspoelend grondwater in het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard belandt - vermoedelijk voornamelijk door oxidatie van pyriet in de veenbodem - en niet via ingelaten rivierwater zoals vaak wordt gedacht (Van Gerven et al., 2011). De vraag is waarom het grondwater in Nooitgedacht zo weinig sulfaat bevat in vergelijking met de andere bemonsterde locaties in de Krimpenerwaard. Heeft dit bijvoorbeeld te maken met het niet-bemesten van Nooitgedacht waardoor de bodem weinig nitraat bevat waardoor er - omdat pyriet kan oxideren met behulp van nitraat - minder pyriet oxideert en dus minder sulfaat uitspoelt?

Wanneer de cruciale rol van sulfaat in relatie tot de fosfornalevering vanuit de waterbodem door dit verdere onderzoek wordt bevestigd moet in de Krimpenerwaard voor het verkrijgen van een goede oppervlaktewaterkwaliteit – behalve op stikstof en fosfor - ook worden gestuurd op sulfaat.

Literatuurlijst

Boers, P.C.M. en O. van Hese, 1988. Phosphorus release from the peaty sediments of the Loosdrecht Lakes (The Netherlands). *Wat. Res.* 22: 355-363.

Boers, P. en J. Uunk, 1990. Methode voor het schatten van de nalevering van fosfaat door de waterbodem na vermindering van de externe belasting. Lelystad, Nota Rijkswaterstaat, Dienst Binnenwateren / RIZA nr. 90.032.

Chardon, W.J., R.G. Menon en S.H. Chien, 1996. Iron oxideimpregnated filter paper (Pi test): a review of its development and methodological research. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 46, pp. 41–51.

Gerven, L.P.A. van, J.J.M. de Klein, F.J.E. van der Bolt, 2010. Retentie van nutriënten in het oppervlaktewater; Meetcampagne in het Zeegserloopje. Alterra Rapport 2133, Alterra, Wageningen.

Gerven, L.P.A. van, B. van der Grift, R.F.A. Hendriks, H.M. Mulder en T.P. van Tol-Leenders, 2011) Nutriëntenhuishouding in de bodem en het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard; Bronnen, routes en sturingsmogelijkheden. Reeks Monitoring Stroomgebieden 25-III. Wageningen, Alterra, rapportnummer 2220.

Geurts J.J.M., A.J.P. Smolders, J.T.A. Verhoeven, J.G.M. Roelofs en L.P.M. Lamers, 2008. *Freshwater Biology* 53, 2101-2116.

Geurts J.J.M., 2010. Restoration of fens and peat lakes: a biogeochemical approach. PhD-thesis. Radboud University Nijmegen, The Netherlands.

Hendriks, R.F.A. 1991. Afbraak en mineralisatie van veen. Rapport 199 DLO- Staring Centrum.

Hendriks, R.F.A., 1993. Nutriëntenbelasting van oppervlaktewater in veenweidegebieden. Rapport 251, DLO- Staring Centrum, Wageningen.

Hendriks, R.F.A., R.J. Wolleswinkel, J.J.H. van den Akker, 2008. Predicting greenhouse gas emission in peat soil depending on water management with the SWAP-ANIMO model. Proceedings 13th International Peat Congress, Tullamore, Ireland, International Peat Society.

Jaarsma, N., M. Klinge, L. Lamers en B.J. van Weeren, 2008. Van helder naar troebel... en weer terug: een ecologische systeemanalyse en diagnose van ondiepe meren en plassen voor de Kaderrichtlijn Water. Stowa rapport 2008-04, Utrecht.

Jensen, H.S., P. Kristensen, E. Jeppesen en A. Skytthe, 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235-236, 731-743.

Koopmans, G.F., 2004. Characterization, desorption and mining of phosphorus in noncalcareous sandy soils. Wageningen. Wageningen University, PhD-thesis.

Lamers, L.P.M., H.B.M. Tomassen en J.G.M. Roelofs, 1998. Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 32: 199-205.

- Lamers, L.P.M., S.J. Falla, E.M. Samborska, I.A.R. van Dulken, G. van Hengstum en J.G.M. Roelofs, 2002. Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulfate-polluted freshwater wetlands. *Limnology & Oceanography* 47: 585-593.
- Lamers, L.P.M. et al., 2006. Onderzoek ten behoeve van het herstel en beheer van Nederlandse laagveenwateren: Eindrapportage 2003-2006. Directie Kennis, Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit. Rapport DK nr. 2006/057-O.
- Tol-Leenders, T.P., B. van der Grift, D.J.J. Walvoort, G.M.C.M. Janssen, J.C. Rozemeijer, A. Marsman en F.J.E. van der Bolt, (2011). Monitoring van de nutriënten in het oppervlaktewater van de Drentse Aa, Schuitenbeek, Krimpenerwaard en Quarles van Ufford. Reeks Monitoring Stroomgebieden 26. Wageningen, Alterra, rapportnummer 2222.
- Lijklema L., 1980. Interaction of orthophosphate with iron(III) and aluminium hydroxides. *Environ. Sci. Tech.* 14: pp. 537-541.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Loeb, R., L.P.M. Lamers en J.G.M. Roelofs, 2008. Prediction of phosphorus mobilisation in inundated floodplain soils. *Environ. Pollut.* 156: pp. 325-331.
- Neyroud, J.A. en P. Lischer, 2003. Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? *Plant Nutr. Soil Sci.*, volume 166, 4, pp. 422-431.
- Schoumans, O.F., A. Breeuwsma, A. El Bachrioui-Louwerse en R. Zwijnen, 1991. De relatie tussen de bodemvruchtbaarheidsparameters Pw- en P-Al-getal, en fosfaatverzadiging bij zandgronden. Rapport 112, DLO-Staring Centrum, Wageningen.
- Søndergaard, M., J.P. Jensen en E. Jeppesen, 2001. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. - *The Scientific World* 1: 427-442.
- Søndergaard, M., P.J. Jensen en E. Jeppesen, 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes, *Hydrobiologia*, 506-509, 135-145.
- Stumm, W. en J. J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry: An Introduction emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons.
- Thomas, J., 2007. Karakterisering van waterbodems van de Dommel in Noord-Brabant en de Dinkel in Twente, Overijssel. Stagerapport TNO-NITG, projectnummer 034.79113 005.35166/01.06. 2007.
- Tonkes, M., 2006. Handleiding sanering waterbodems. AKWA rapport 05.006. 63 pp.
- Vermeulen, J. en R.F.A. Hendriks, 1996. Bepaling van afbraaksnelheden van organische stof in laagveen. Ademhalingsmetingen aan ongestoorde veenmonsters in het laboratorium. Rapport 288, DLO-Staring Centrum, Wageningen.
- Vink, J.P.M., J. Joziassse, F. Smedes en C. Schipper, 2010. De rol van de waterbodem in de kwaliteit van het oppervlaktewater. *H2O* 3: pp 31-33.

Bijlage 1: Anaerobe Pi-methode

De gebruikelijke Pi-methode is ontworpen voor toepassing op gedroogde, geaereerde grondmonsters en wordt uitgevoerd onder aerobe omstandigheden (Chardon et al., 1996). De waterbodem is echter anaeroob (op de toplaag na). Daarom is voor dit onderzoek een anaerobe variant van de Pi-methode ontwikkeld en toegepast. Dit houdt in dat er is gewerkt met een anaerobe zoutoplossing door deze vooraf door te spoelen met stikstofgas. Vervolgens is bij het verwisselen van de dop met de ijzerpapiertjes zuurstofopname vanuit de lucht tegengegaan door stikstofgas over het contactoppervlak tussen oplossing en lucht te sturen. Bij elk verwisselmoment is bovendien het potje tot de nok toe aangevuld met elektrolyt om te voorkomen dat er lucht in het potje zou zitten na het dichtdraaien.

Naast de anaerobe aanpak is er nog op een ander punt afgeweken van de gebruikelijke Pi-methode: het monster is vooraf niet gedroogd en niet gemalen. Het ontdoide waterbodemcompartiment is in zijn geheel aan de Pi-methode onderworpen. Hierdoor bevat het eerste ijzerpapiertje naast geadsorbeerd fosfaat ook fosfaat dat initieel in het waterbodemvocht zit. Doordat het waterbodemmonster niet is gemalen kan er materiaal (zoals plantenresten) aan de ijzerpapiertjes blijven kleven. Van dit materiaal, dat door het verwisselen van de ijzerpapiertjes buiten het potje terecht komt, is het drooggewicht bepaald om de resultaten van de Pi-methode, die worden gegeven per gram droge stof van het monster, te corrigeren.

Het niet drogen en niet malen van de monsters vereist een andere voorbehandeling dan gebruikelijk. De bevroren waterbodemmonsters zijn ontdooid onder anaerobe omstandigheden onder continue toevoer van stikstofgas. Vervolgens is het monster in het potje tot de rand gevuld met (anaerobe) elektrolyt, is de dop op het potje gedraaid en is het potje een week onder kamertemperatuur bewaard voor aanvang van de Pi-bepaling. In deze rustweek kan het geadsorbeerd fosfaat weer in evenwicht komen met het fosfaat in het waterbodemvocht na eventuele verstoringen door de voorbehandeling.

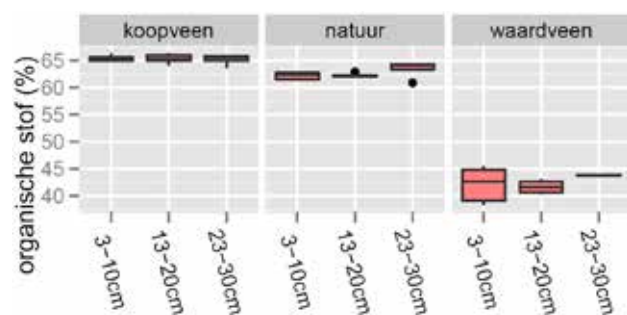
Voor de anaerobe Pi-bepaling is in dit onderzoek gewerkt met:

- potje van 100 ml
- 0,01M NaCl₂ (elektrolyt)
- twee ijzerpapiertjes per potje met elk een afmeting van 10 cm bij 2 cm
- een mengverhouding van monster (drooggewicht) met elektrolyt van ongeveer 1:20 (g:g)
- zeven momenten waarop de ijzerpapiertjes zijn vervangen: twee uur, vijf uur, acht uur, één dag, twee dagen, drie dagen en zeven dagen na aanvang van de bepaling

Op het moment waarop de laatste ijzerpapiertjes zijn vervangen, namelijk zeven dagen na aanvang van de proef, is nog niet al het fosfaat in het monster geadsorbeerd. Om een beter beeld te krijgen van de desorptie op lange termijn moeten de ijzerpapiertjes ook na zeven dagen nog worden vervangen.

Bijlage 2: Voorkomen van stoffen in relatie tot organische stof

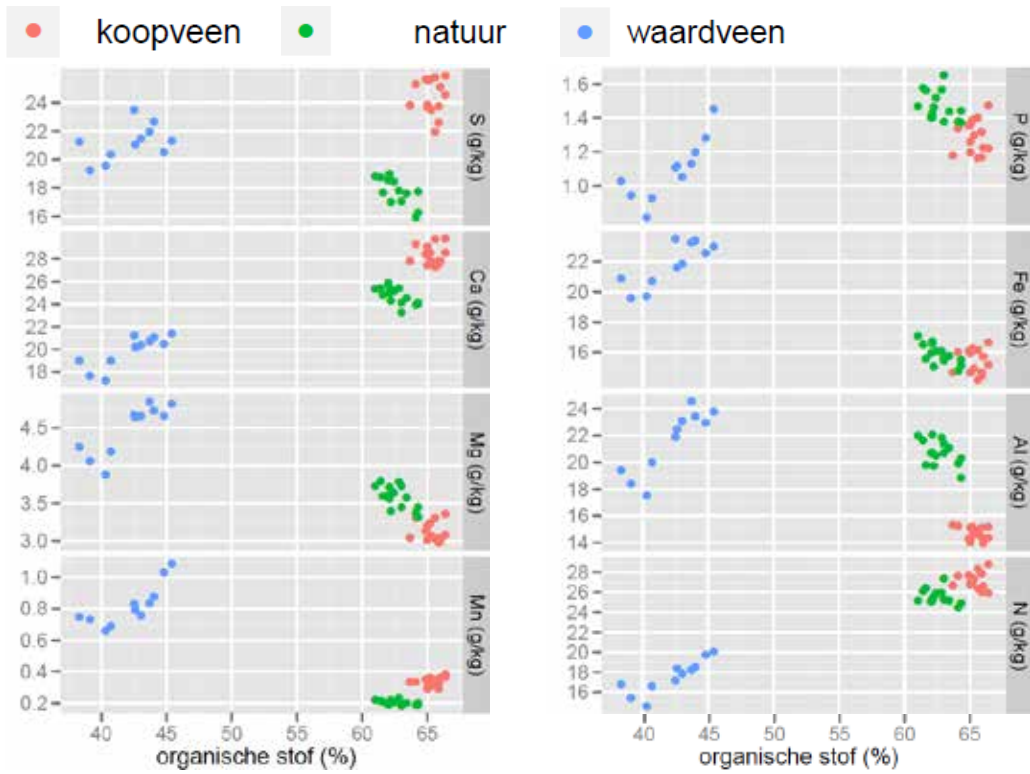
De waterbodem op de waardveenlocatie bevat minder organische stof dan op de andere locaties (Figuur 23). Het percentage organische stof verandert nauwelijks met de waterbodemdiepte en verschilt nauwelijks voor de vijf monsters die per locatie zijn genomen.



Figuur 23

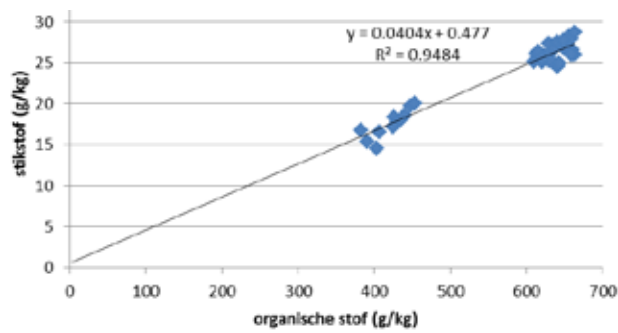
Gemeten organisch stofgehalte van de waterbodem op verschillende dieptes.

Er is een sterk verband tussen het gehalte aan organische stof en het voorkomen van stikstof in de waterbodem (Figuur 24). De trendlijn door deze puntenwolk gaat vrijwel door de oorsprong (Figuur 25). Dit betekent dat organische stof de enige bron van stikstof is. De trendlijn geeft aan dat de organische stof in de waterbodem voor 4,0% uit stikstof bestaat. Voor de andere stoffen is er geen duidelijk verband met het organisch stofgehalte, op calcium na waarvoor in mindere mate het zelfde verhaal opgaat als voor stikstof.



Figuur 24

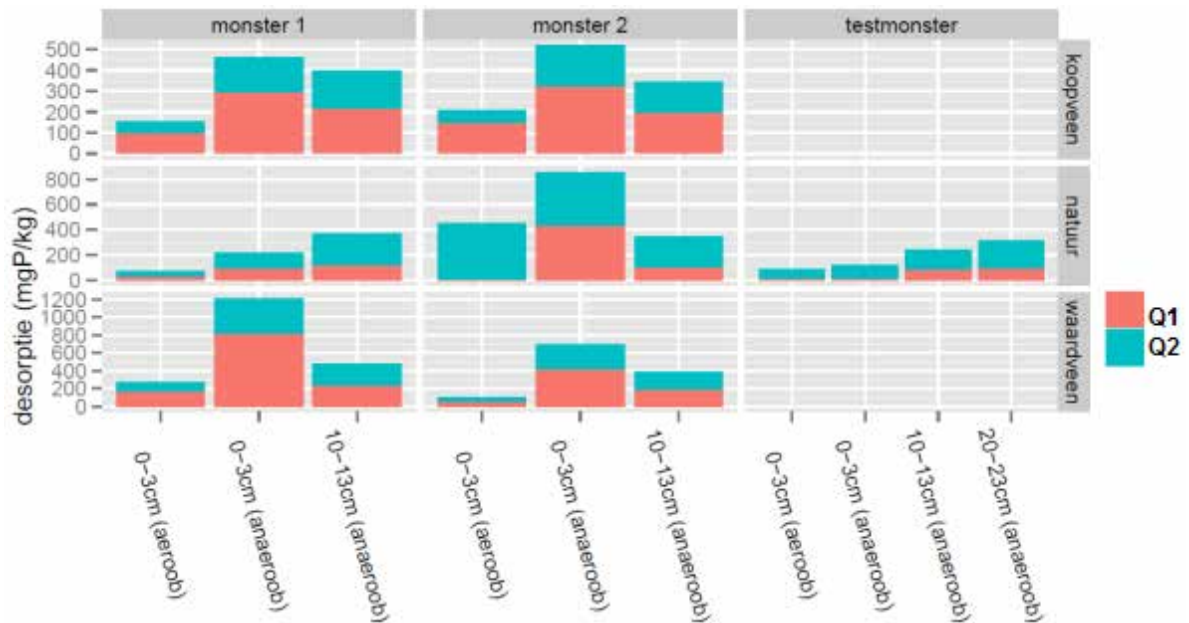
De gemeten totaalgehalten aan stoffen in de waterbodem uitgezet tegen het organisch stofgehalte, per locatie voor alle geanalyseerde diepten.



Figuur 25

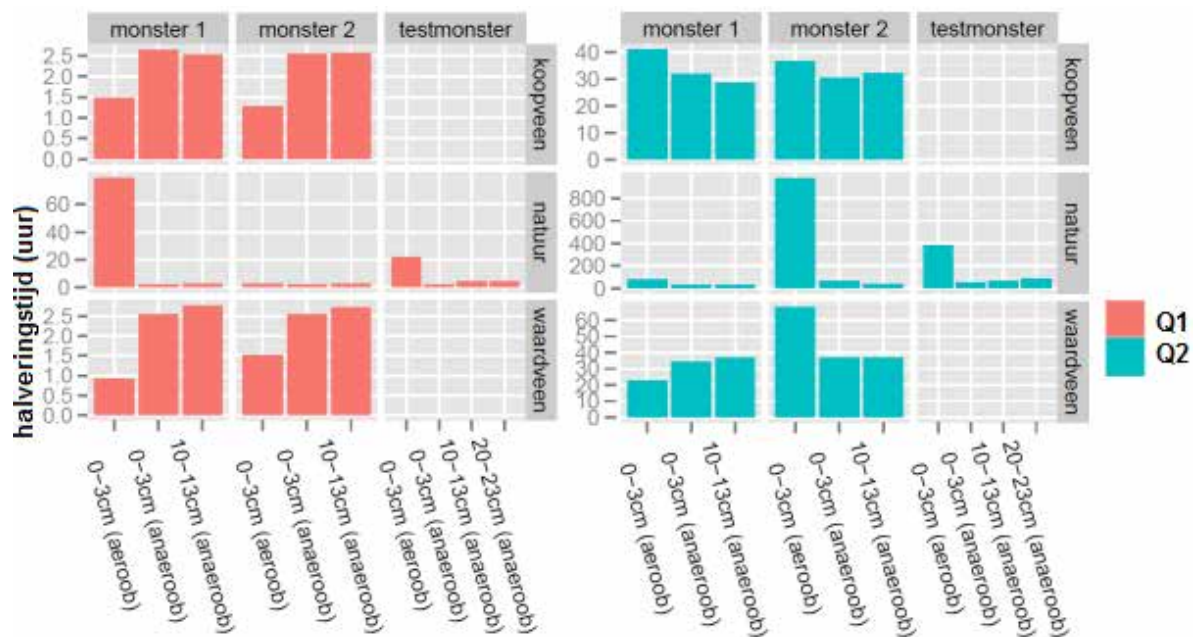
Verband tussen totaal stikstof en organische stof in de waterbodems.

Bijlage 3: Gemeten fosfaatdesorptie in de waterbodem



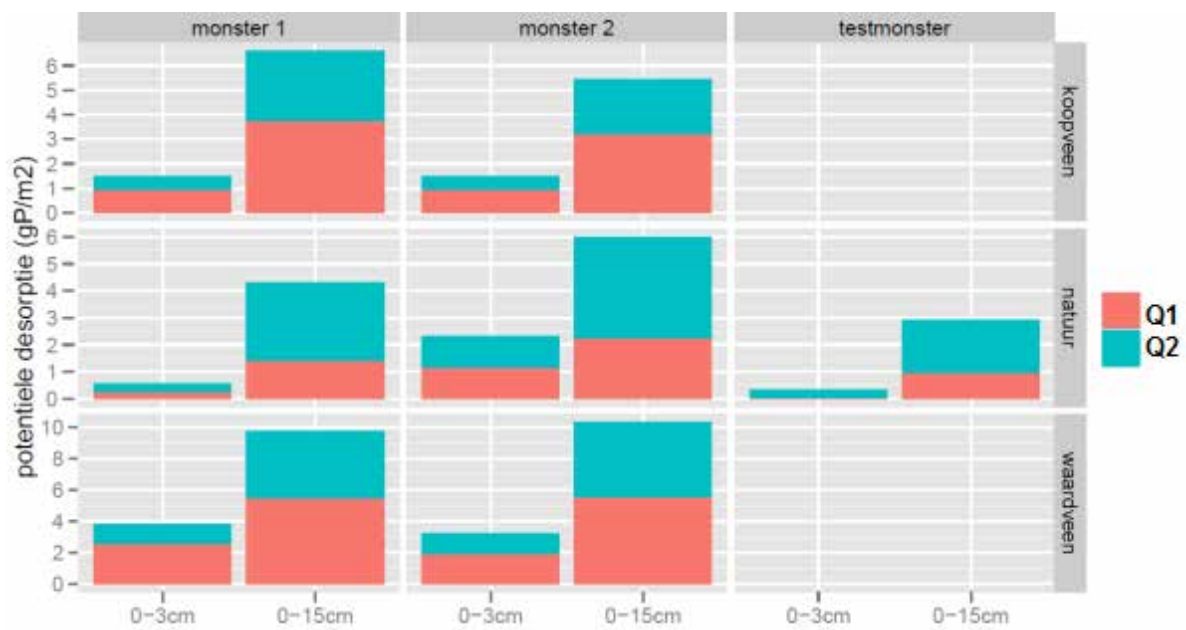
Figuur 26

De hoeveelheid geadsorbeerd P in de waterbodem die gemakkelijk (Q1) en moeilijk (Q2) kan desorberen.



Figuur 27

De tijd die nodig is om de helft van het makkelijk (Q1) en moeilijk (Q2) geadsorbeerd P te desorberen.



Figuur 28

Hoeveelheid P die gemakkelijk (Q1) en moeilijk (Q2) door chemische nalevering in de waterkolom kan komen, vanuit de toplaag van de waterbodem (0-3 cm) en vanuit de toplaag inclusief middenlaag (0-15cm).

Bijlage 4: Databeschikbaarheid oppervlaktewaterkwaliteit nabij meetlocaties

Tabel 6

Jaren en aantal keren per jaar dat de oppervlaktewaterkwaliteit is gemeten nabij de bemonsteringslocaties.

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
natuur (KOP 0433)	11	10			11		6				
natuur (KOP 0435)	11	10			11		6				
koopveen (KOP 0476)					11	12	11	11	11	11	5
waardveen (KOP 1031)					11	12	9	12	12	12	9

