

Nalevering van fosfaat door sedimenten

1. Inleiding

1.1. Onderzoek

Dit artikel is het eerste in een korte serie die gewijd is aan de problematiek van de fosfaatnalevering door bodemmateriaal van stagnante wateren. Het hierin beschreven onderzoek vindt voor een belangrijk deel plaats in het kader van een samenwerkingsverband tussen de afdeling Milieu-onderzoek van de Deltadienst van Rijkswaterstaat en de vakgroep Procesbeheersing en Milieubeheer van de TH Twente. Dit onderzoek richt zich in eerste instantie op de



DR. L. LIJKLEMA
Vakgroep Procesbeheersing en
Milieubeheer
TH Twente



IR. A. H. M. HIELTJES
Vakgroep Procesbeheersing en
Milieubeheer
TH Twente

sedimenten van het Brielse Meer, maar de resultaten zijn voor een deel algemeen toepasbaar.

1.2. Belang van het onderwerp

In binnen- en buitenland wordt overwogen om de toenemende eutrofiëring van het zoete oppervlaktewater terug te dringen door de fosfaatbelasting te verminderen. Nu lijkt niet altijd fosfaat de actuele beperkende factor te zijn voor algengroei in het Nederlandse oppervlaktewater, maar zijn ook licht, graas door zoöplankton, stikstof en voor diatomeeën silicium aangevoerd als factoren die de maximale biomassa bepalen. Echter wordt vrij algemeen aanvaard dat voor het terugdringen van de produktiviteit een beleid dat gericht is op afname van de fosfaatbelasting, zodat deze nutriënt in ieder geval de beperkende factor wordt, toch het meest kansrijk is. Vandaar dat er uitgebreid geïnventariseerd is hoe het staat met de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater (o.a. KNCV-rapport 1976), terwijl ook de vraag naar beheersalternatieven aan de orde wordt gesteld (CUWVO-nota 1978; Hosper 1978). Ongetwijfeld zal er een relatie bestaan tussen de produktiviteit van een oppervlaktewater en de daarop geloosde hoeveelheden fosfaat wanneer deze voedingsstof limiterend is (wordt). Dergelijke verbanden zullen echter zeer complex zijn door het grote aantal elkaar wederzijds beïnvloedende

processen die de uiteindelijke biomassa, meestal uitgedrukt in chlorophyl, bepalen. Locale verschillen in aard en type van de belasting (organisch-anorganisch, continu-stootsgewijs, oplosbaar-particulair) en verschillen in klimatologische, morfologische, hydraulische (menggedrag, verblijftijds-spreiding) en andere relevante eigenschappen van de watersystemen kunnen tot geheel verschillend gedrag aanleiding geven. Het is dan ook niet verwonderlijk dat de eenvoudige belastingsmodellen zoals door Vollenweider e.a. in de loop der jaren zijn ontwikkeld en waarbij vaak slechts één of twee onafhankelijk variabelen (diepte, verblijftijd) meespelen, meestal op dubbel-logaritmisch papier worden gepresenteerd om niet al te zeer het beeld van een sterrenhemel op te roepen.

De door Hosper gehanteerde relatie fosfaatbelasting → totaal-fosfaatconcentratie → chlorophylconcentratie bestaat zeker, maar is in feite één lijn uit een heel netwerk van relaties in het complexe ecosysteem. Het uit zijn verband lichten van zo'n relatie kan tot onjuiste conclusies leiden indien men niet voortdurend bedacht is op de ruimere samenhang. In het bijzonder het eerste deel van de relatie: fosfaatbelasting → fosfaatconcentratie heeft hier onze aandacht. Het is daarbij zaak de concentratie niet al te zeer op te vatten als een statische grootte, maar als het dynamische resultaat van een aantal processen waarbij de (relatieve) snelheid van die processen van meer belang is dan de actuele concentratie. Eén van die de concentratie bepalende processen is de aanvoer (belasting). Daarnaast wordt de totaalfosfaatconcentratie in de waterfase mede bepaald door de afvoer en de uitwisseling met het sediment (afb. 1).

Dat binnen deze eenvoudige beschrijving nog allerlei ingewikkelde transformaties optreden tussen de verschillende vormen waarin fosfaat in de waterfase voorkomt doet niet af aan het feit dat de uitwisselingsprocessen over de systeemgrenzen uiteindelijk bepalen wat de maximaal bereikbare biomassa is voor zover door fosfaat beperkt. Daarom is naast de 'externe' belas-

ting ook de grootte van de (netto) 'interne' belasting door de bodem van groot belang. In het bijzonder wanneer door beleidsmaatregelen zoals defosfateren, vervanging van fosfaat in wasmiddelen etc. de externe belasting vermindert, zal de vraag hoeveel, hoe snel en hoe lang door het sediment nog fosfaat wordt nageleverd, bepalend zijn voor de fosfaatconcentratie en eventueel de produktiviteit.

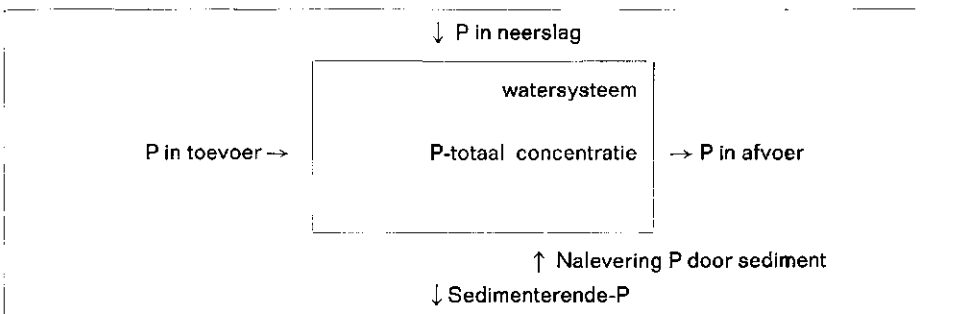
1.3. Opzet van het onderzoek

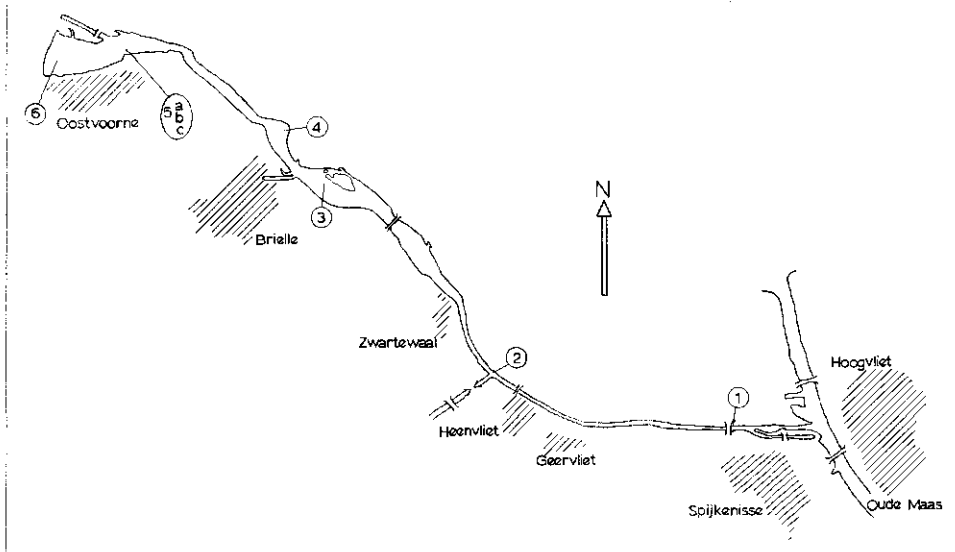
Allereerst is een onderzoek ingesteld naar de hoeveelheden fosfaat die in het sediment van het Brielse Meer zijn vastgelegd en naar de chemische en fysische verschijningsvorm. Ook is daarbij globaal de ruimtelijke variatie onderzocht. Verschillende methoden om de (biologische) beschikbaarheid van de vastgelegde fosfaten te bepalen zijn verkend. Deze karakterisering zal in het tweede artikel worden besproken.

De fysisch-chemische eigenschappen van de sedimenten zullen bepalen onder welke omstandigheden en in welke mate mobilisatie op zal kunnen treden. Dit onderzoek wordt in een derde artikel samengevat. De volgende onderzoeksfases betreffen het transport van fosfaat vanuit het sediment in samenhang met de milieucondities (pH, redox) waarbij ook de menging van het sediment zelf een rol speelt. In het bijzonder de processen die zich in de grenslaag watersediment afspelen zijn van belang. Ook het optreden van resuspensie is onderzocht, terwijl beperkte aandacht is geschonken aan de wijze waarop fosfaat vanuit de waterfase het sediment bereikt. In dit verband is een afzonderlijk onderzoek gaande naar de rol van bepaalde organische fosfaten.

Tenslotte dient afgeschat te worden wat de gevolgen van saneringsmaatregelen voor de fosfaathuishouding van gehele meren of plassen zal zijn en wat de over de watersediment interactie verkregen kennis hier over leert. In dit artikel wordt nog ingegaan op enkele gegevens die speciaal van belang zijn voor het Brielse Meer.

Afb. 1 - P totaal-balans voor een watersysteem.





Afb. 2 - Het Brielse Meer en de daarin gelegen monsterpunten.

2. Het Brielse Meer

2.1. Algemene gegevens

Het Brielse Meer (afb. 2) is een langwerpige, voormalige zeearm ten zuiden van Rotterdam, die voornamelijk gevoed wordt met Rijnwater dat via de Oude Maas wordt ingelaten bij Spijkenisse. Het eerst gedeelte, het voedingskanaal, is $\pm 6,5$ km lang en erg smal (± 55 m). De gemiddelde diepte van dit gedeelte is ongeveer 3 m, de maximale diepte rond 4,5 m. Het eigenlijke meer is ongeveer 13 km lang en vooral vanaf Zwartewaai breder, de gemiddelde diepte is 5,5 m. Belangrijk is het voorkomen van enkele diepe gedeelten, die indertijd door uitschuring zijn ontstaan in de zeearm.

Over 14 % van de ruim 400 ha die het meer groot is, is de diepte meer dan 10 meter met een maximum diepte van 15 m. Afgezien van enkele kleinere onttrekkingen wordt het water uitgelaten bij Oostvoorne, vrijwel aan het einde van het meer. Gemiddeld is de hydraulische verblijftijd in de orde van 100 dagen. In beginsel kan deze verblijftijd als beheersinstrument worden gebruikt, omdat de inlaat door de beheerder geregeld kan worden.

Uit inventarisaties door de Deltadienst in het begin van de jaren 70 is gebleken dat de fosfaatbelasting op het meer ongeveer 12 g P/m², jaar bedroeg. (Rijkswaterstaat, 1972, 1974). Ruim de helft hiervan was afkomstig van het ingelaten water; van de overige belastingsbronnen was de lozing van Brielle het belangrijkste. In deze jaren bleek uit de massabalansen dat ongeveer de helft van de aangevoerde fosfaatvracht achterbleef in het meer, zodat gemiddeld aan de sedimenten 6 g P per m² per jaar werd toegevoegd. Dit is ongeveer het dubbele van de in de landbouw gebruikelijke fosfaatgift.

De gemiddelde totaal-P concentratie in het

meer is sinds de jaren 70 ongeveer 0,3 mg P per liter met een wat hogere waarde in het inlaatgedeelte, waar de verblijftijd kort is. Ook de lozing van Brielle was zwak herkenbaar in de meetwaarden van het nabijgelegen meetpunt. De waargenomen chlorophylconcentraties wisselden sterk, regelmatig zijn zeer hoge concentraties waargenomen, soms zelfs meer dan 300 μ g per liter. Daarbij is de tendens dat de waarden in het westelijke deel van het meer hoger zijn. Ook de zichtdiepte neemt in deze richting toe. Hoewel ook de gemiddelde diepte in die richting toeneemt kan toch uit deze gegevens een ondersteuning worden afgeleid voor de stelling dat maximaal waargenomen chlorophylconcentraties door licht gelimiteerd waren. De voor lichtbeperking zo belangrijke dimensieloze factor ϵH , de extinctie-diepte, wordt immers naar het westen toe lager doordat de extinctie coëfficiënt ϵ (in afwezigheid van algen) meer daalt dan de diepte H toeneemt. Dit resulteert in een theoretisch hogere lichtgelimiteerde biomassa (Steel, 1975). Naast lichtlimitering is ook begrenzing van de algenbiomassa door graas opgetreden. Fosfaat was in deze jaren waarschijnlijk nooit limiterend.

2.2. Vroeger onderzoek en perspectief

Versillende instanties hebben in de loop der jaren bepaalde waterkwaliteitsaspecten onderzocht waarvan enkele hier kort gememoreerd zullen worden. Behalve de bovengenoemde inventarisaties door de Deltadienst (zie ook Klomp, 1973) is in 1972 ook onder leiding van deze dienst een grootschalige defosfaterings-proef gestart. Doelstelling was door middel van ijzerzouten het fosfaat uit het ingelaten water te precipiteren en de invloed daarvan op de fosfaatbalans na te gaan evenals de eventuele effecten op de eutrofiëring.

Hoewel voor het voedingskanaal uit de opgestelde massabalansen een toeneming van de accumulatie van fosfaat ten gevolge van de ijzerdosering aantoonbaar lijkt, is het totaal effect van deze precipitatie nauwelijks van betekenis (Linders, 1974). Ook zeer hoge chlorophylconcentraties bleven voorkomen gedurende de proefperiode. De versturende invloed van de lozingen door polders en woonkernen, die gezamenlijk ongeveer 50 % van de totale fosfaatbelasting veroorzaakten, zal daaraan niet vreemd zijn. Het percentage beschikbare P uit deze bronnen is misschien nog hoger omdat het inlaatwater tamelijk veel onoplosbare, minerale fosfaten bevat. Ook zonder ijzer-dosering precipiteert een belangrijk deel van het ingelaten fosfaat reeds in het voedingskanaal, vooral indien relatief weinig water wordt ingelaten (lange verblijftijd).

De routinematig verzamelde kwaliteitsgegevens zijn tot en met 1976 ook opgenomen in de kwartaaloverzichten die Rijkswaterstaat (RIZA) mede namens RID en RIV publiceert. Uit de bewerking van dergelijke gegevens door Bannink (1979) blijkt dat de gehalten aan opgelost fosfaat 's zomers duidelijk verlaagd zijn zonder dat overigens uitputting bereikt wordt. Deze ritmiek in de ortho-fosfaat concentratie hangt samen met de algengroei. Ook een modelstudie door Verhagen (1974) gaf reeds aanwijzingen dat niet nutriënten maar veeleer lichtcondities bepalend zijn voor de maximaal te verwachten algenconcentraties in het Brielse Meer. In deze studie werd ook gewezen op het belang van de interactie met de sedimenten.

Uit een andere bewerking van de meetgegevens door Van Straten en Lijklema (1975) blijkt dat de nettofosfaatverwijderingsnelheid die uit massabalansen over het gehele meer kan worden berekend wanneer dit proces als eerste orde in totaal-fosfaat wordt opgevat in de orde van 0,01 à 0,02 per dag is. Dit betekent dat per dag gemiddeld 1 à 2 % van het in de waterfase totaal aanwezige fosfaat naar de bodem verdwijnt als gevolg van sedimentatie verminderd met nalevering. Omdat ook ongeveer 1 % van het water ververst wordt per dag door toevoer en afvoer zou verkorting van de hydraulische verblijftijd (versterkte doorspoeling) in beginsel ook kunnen bijdragen tot een vermindering van de fosfaatconcentratie. Omdat echter een belangrijk gedeelte van de fosfaatbelasting veroorzaakt wordt door de hoge concentraties in het aangevoerde water en het saneren van de Rijn meer voeten in de aarde zal hebben dan de vermindering van de lokale belasting is het niet te verwachten dat versterkte doorspoeling gunstig zal

zijn; integendeel, wellicht zal verlenging van de verblijftijd gunstig kunnen uitwerken na sanering van de lokale bronnen. De centrale vraag is dan wat er gaat gebeuren met de netto-sedimentatie (= bruto sedimentatie — nalevering door sediment) indien de omstandigheden belangrijk gewijzigd worden door deze sanering. Zolang bruto- en netto-sedimentatie relatief slechts weinig verschillen zal de nalevering weinig gewicht in de schaal leggen. Zodra echter door verlaging van de fosfaatbelasting een toestand ontstaat waardoor de produktiviteit afneemt, zal ook de sedimentatie van fosfaat in afgestorven organismen en detritus, die via de voedselketen loopt, verminderen. Ook kan de biogene ontkalking teruglopen doordat minder hoge pH's voor zullen komen en de fosfaatverwijdering die hieraan gekoppeld is doordat calciumcarbonaat bij hoge pH goed fosfaten adsorbeert zal dan ook verminderen. De bruto sedimentatie zal dus waarschijnlijk afnemen. Of echter de netto sedimentatie ook afneemt is niet eenvoudig te voorspellen.

De nalevering door de sedimenten is naar verwachting immers ook gekoppeld aan de biologische activiteit.

De conclusie is dat zonder goede voorspelbaarheid van de te verwachten netto-fosfaat verwijderingssnelheid het moeilijk is om een juiste voorspelling van effecten van saneringsmaatregelen te geven. De nalevering vanuit de bodem van fosfaat is daartoe speciaal onderwerp van deze studie geweest.

Literatuur

- Bannink, B. A. *Samenhang tussen waterkwaliteit en waterkwaliteit bij studies van oppervlaktewateren. Het Deltagebied*. H₂O 12, 52-56 (1979).
- CUWVO. *Mogelijke aanpak van de fosfaatproblematiek in Nederland*. Commissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren; Werkgroep VI; Discussienota, februari 1978.
- Hosper, S. H. *De ontwikkeling van richtlijnen voor fosfaatconcentratie en fosfaatbelasting voor Nederlandse wateren*. H₂O 11, 329-334 (1978).
- Klomp, R. *Enige fysisch-chemische aspecten van de gedragingen van rivierwater in een sterk geëutrofeerd milieu*. H₂O 6, 92-97 (1973).
- KNCV. *Fosfaten in het Nederlandse Oppervlaktewater*. Rapport van de Stuurgroep Fosfaten, ingesteld door de KNCV. Redactie: H. L. Golterman. Sigma Chemie; 1976.
- Linders, J. B. H. J. *Een fosfaatmodel voor het Brielse Meer*. D-verlag; TH Twente, 1974.
- Rijkswaterstaat. *De waterkwaliteit van het Brielse Meer*. Afd. Waterhuishouding e.a. Milieu-Onderzoek, Deltadienst. Nota's 13-72; 23-72; 74-01 e.a.
- Steel, J. A. *The management of Thames valley reservoirs*. In: The effects of storage on Water Quality; Proceedings of a Symposium; Water Research Centre, Stevenage, England, 1975.
- Straten, G. van; Lijklema, L. *De fosfaathuishouding in het Brielse Meer*. H₂O 8, 486-490. 1975.
- Verhagen, J. H. G. *Een planktonproduktiemodel toegepast op het Brielse Meer*. Nota R 870, Waterloorkundig Laboratorium, 1974.

Sediment-analyse

1. Inleiding

Sedimenten van stagnante wateren zijn een produkt van interne en externe factoren. Tot de interne factoren behoort de produktie van organisch materiaal dat in het meer gevormd is en (ten dele) in de sedimenten is terecht gekomen. Ook anorganische verbindingen die in sedimenten worden aangetroffen, kunnen ter plaatse gevormd zijn.

Een deel van de sedimenten zal echter van elders aangevoerd zijn via water en lucht en in het betrokken systeem tot bezinking zijn gekomen. De verhouding tussen de bijdrage van autochthone (interne) en allochthone (externe) bronnen aan de sedimentvorming zal o.a. afhangen van het afwaterend gebied, de aard van de daarin aanwezige gesteenten, klimatologische factoren zoals neerslag, instraling en temperatuur, de hydrologische situatie en de produktiviteit van het watersysteem.

Er is derhalve een grote verscheidenheid in sedimentsamenstelling te verwachten voor verschillende meren en plassen. Daarnaast zullen zich in het sediment nog allerlei processen kunnen afspelen die de eigenschappen en samenstelling van het sediment beïnvloeden. Hiertoe behoren zowel fysische processen (menging, erosie, resuspensie), chemische processen (redox reacties, oplos- en neerslagreacties) en biochemische (mineralisatie van organisch materiaal). Mede ten gevolge hiervan kunnen binnen één systeem zich ook grote variaties voordoen in sedimentsamenstelling, zowel horizontaal als vertikaal.

Tenslotte zal het verschil uitmaken of het beschouwde systeem een natuurlijk systeem is of door kunstmatige ingrepen tot stand is gekomen. Zo zal het sediment van een pas gegraven spaarbekken of zandwinningsput voornamelijk door de lokale grondsoort(en) gedefinieerd zijn. Het Brielse Meer, waarop in deze studie de aandacht speciaal is gericht, draagt als afgesloten zeearm ook nog sterk de sporen van zijn voorgeschiedenis, maar bevat vooral in de diepere delen toch reeds grote hoeveelheden sediment die daar na de afsluiting zijn afgezet. Ondanks de grote verschillen die daarom verwacht kunnen worden tussen de sedimenten van de verschillende zoete oppervlaktewateren in Nederland is toch onze indruk dat — in ieder geval voor zover het de fosfaten betreft — kwalitatief niet van een erg grote variatie kan worden gesproken. Weliswaar verschillen de fosfaatgehalten tamelijk sterk, maar de aard van de fosfaten en de verdeling over de verschillende vormen vertoont minder variatie. Dit zal samenhangen met het eutrofe karakter van het Nederlandse

oppervlaktewater en de overwegende invloed van het Rijnwater op de waterhuishouding. Wat in het navolgende beschreven is voor de sedimenten uit het Brielse Meer is derhalve in ieder geval kwalitatief ook van belang voor andere sedimenten.

2. Bruto-samenstelling

2.1. Analyse-methoden

In de jaren 1976 t/m 1978 zijn met behulp van een door de Deltadienst ontwikkeld monsterapparaat (Al, Holland 1977) dat is afgeleid van de Jenkin-happer, regelmatig sedimentkolommen uit de bodem van het Brielse Meer getrokken, op de in afb. 2 (zie eerste artikel, Lijklema, Hieltjes 1979) aangegeven plaatsen. De verkregen kolommen waren 30 - 50 cm lang en hadden een diameter van 12 cm. Na verdeling in horizontale plakken van 2 cm en uitpersen onder stikstof werden de monsters bij 4 °C bewaard tot verdere analyse plaats vond.

Na vriesdrogen werden onder andere bepaald het gloeiverlies bij 1000 °C als maat voor het gehalte aan carbonaten en organische stof, het carbonaatgehalte volumetrisch als CO₂ na aanzuren en uitgedrukt als % Ca CO₃, de korrelgrootteverdeling met de pipetmethode en het gehalte aan organische stof via oxidatie met dichromaat. Totaalgehalten van P, Al, Ca, Fe en Si werden door röntgenfluorescentie bepaald, desgewenst ook voor Mg, Na, K en Ti. Van de fractie < 50 μm zijn röntgendiffractogrammen opgenomen voor identificatie van mogelijk aanwezige kristallijne mineralen. Sommige elementen, met name P, werden ook via de 'natte' weg bepaald na destructie met HNO₃ en HClO₄. Details voor de meeste methoden zijn verder te vinden bij Al en Holland (1977) en Stoffer en Hieltjes (1977).

2.2. Resultaten

Kwalitatief is d.m.v. röntgendiffractie de aanwezigheid van kleien (illiet, kaoliniet, montmorilloniet), kwarts en calciet aangetoond; ijzer en fosfaatmineralen zijn langs deze weg niet gevonden. Wat betreft de kwantitatieve samenstelling zijn in tabel I ter illustratie een aantal meetresultaten uit 1977 samengevat voor monsters getrokken op de in afb. 2 aangegeven monsterplaatsen. Alle gegevens hebben betrekking op de bovenste sedimentlaag van ongeveer 2 cm en zijn in augustus genomen. In de diepere delen van het meer zijn dan de bovenste lagen van het sediment zuurstofloos. Uit deze cijfers blijkt dat de sediment-samenstelling zeer inhomogeen is. Vooral in de (relatief) diepe delen is het slib water-

TABEL I - Bruto samenstelling van enkele sedimentmonsters (toplaag) uit het Brielse Meer, als gewichtspercenten van de droge stof; watergehalte als gewichtspercentage van het oorspronkelijke monster.

Monsterpunt	Watergehalte (%)	Waterdiepte (m)	org. C (%)	CaCO ₃ (%)	Si (%)	Fe (%)	Ca (%)	Al (%)	P (%)	Gloeiverlies (%)
1	60,3	4,5	4,3	8,0	27,6	3,25	3,43	5,59	0,17	14,1
2	41,1	4,5	1,0	9,0	37,4	0,89	3,42	2,73	0,19	7,3
3	85,9	8,0	3,6	18,4	22,2	3,55	7,30	4,93	0,39	20,1
4	54,3	7,0	1,7	13,5	32,8	1,49	5,47	3,14	0,20	11,4
5a	27,4	4,0	0,09	8,5	41,4	0,20	2,94	1,88	0,12	4,1
5b	31,8	9,0	0,48	11,4	37,8	0,69	4,30	2,26	0,17	6,9
5c	89,9	15,0	5,3	21,4	19,1	3,21	8,85	4,91	0,33	24,7
6	68,3	9,0	2,2	18,2	29,2	1,66	7,48	3,17	0,19	14,5

rijk, bevat veel organische stof, calciumcarbonaat en klei (Al), terwijl ook de fosfaatgehalten hier hoger zijn.

In het bijzonder uit een vergelijking van de monsters 5a, 5b en 5c, die nabij Oostvoorne over een dwarsdoorsnede van het Meer gaande van de zuidoever naar het midden zijn verzameld, blijkt dat een relatief hoge concentratie van fijne, lichte slibdeeltjes in de diepe putten en geulen accumuleert. Nabij de oever bestaat het sediment grotendeels uit zand.

De vraag doet zich voor of naast deze variatie in plaats, ook een variatie in tijd optreedt. Indien al een dergelijke variatie zou optreden, is deze echter nog niet vast te stellen — althans niet binnen de tijdschaal van enkele jaren die dit onderzoek duurt — omdat teveel toevallige variaties zich voordoen bij monsters die op één lokatie genomen zijn.

Een illustratie daarvan zijn de gegevens in tabel II, waarin Si en P gehalten van monsters uit het tweede halfjaar van 1976 zijn gepresenteerd van de bovenste twee lagen sediment. Alle monsters zijn genomen bij monsterpunt 3.

De tabel toont sterke fluctuaties voor het P-gehalte; voor Si wordt minder variatie gevonden; een eenduidige trend is uit deze en andere gegevens echter niet af te leiden. Een uitgebreid onderzoek van Al en Holland (1978) naar de geochemie van de sedimenten in het spaarbekken de Grote Rug, waar de bodemsamenstelling veel gelijkmatiger is, liet alleen voor het gehalte aan organische stof een aantoonbare seizoenfluctuatie zien. De konklusie kan zijn dat in het Brielse Meer eventuele variaties in de tijd verloren gaan in de natuurlijke 'ruis'. Dat in de toplaag een gemiddeld hogere fosfaatconcentratie wordt gevonden dan in de daaronder liggende laag, waarbij het verschil in grootte-orde gelijk is aan de standaard-deviatie, zou enige steun kunnen geven aan de stelling dat in de grenslaag een zekere verrijking aan P is opgetreden. Er zijn mechanismen denkbaar die dit verschijnsel zouden kunnen verklaren; daarop wordt later teruggekomen. Niet-reactieve elementen zoals Si vertonen

TABEL II - Gehalten Si en P in mg/gram droge stof van twee sedimentlagen, gemeten op monsterpunt 3 in het Brielse Meer in het najaar van 1976.

Laag: monster (datum)	0—2 cm		2—4 cm	
	Si	P	Si	P
17—8	220	3,75	230	2,88
17—8	—	—	219	3,62
21—10	260	2,05	245	1,40
21—10	240	2,79	233	2,97
15—11	255	3,84	244	3,80
15—11	236	4,23	245	3,19
16—12	280	5,33	258	3,84
16—12	286	4,28	279	2,27
gemiddeld	254	3,75	244	3,00
stand.dev.	22	0,99	17	0,78

in het algemeen weinig variatie over de vertikaal. Dit wordt bevestigd door de resultaten van Al en Holland (1978).

De verschillen tussen de monsterpunten hangen niet alleen samen met de diepteverschillen, waarbij vooral in de diepste putten het fijne slib blijvend afgezet zal worden, maar ook met de mate van 'verdunding' van het ter plaatse gevormde sediment door het aangevoerde materiaal. De grootste externe belasting van het sediment bestaat op monsterpunt 1; in het voedingskanaal bezinkt een belangrijk deel van het gesuspendeerde materiaal dat vanuit de Oude Maas is ingelaten. Verderop in het meer is de externe belasting vooral afkomstig van polderwater. Over de samenstelling van het Rijnslib en de eigenschappen daarvan wordt uitgebreid onderzoek gedaan door de afdeling geochemie van de R.U. Utrecht; van de samenstelling van het slib in het polderwater is minder bekend. Het is daardoor niet zonder meer mogelijk de sedimentsamenstelling te 'verklaren' als eindresultaat van aanvoer uit Rijn, polders, lokale vorming, intern transport en begin-toestand van vóór de afsluiting als zeearm. Bovendien is het toevoerkanaal nog door afgraving ontstaan in een bodem die ook veenpakketten bevat. Dit kan het hoge gehalte aan organische stof op monsterpunt 1 verklaren. Het gehalte aan klei is daar ook relatief hoog, hetgeen kan worden toegeschreven aan de invloed van het inlaatwater. Dat het P-gehalte relatief laag

is, komt niet omdat er weinig P in het aanvoergedeelte accumuleert — het tegendeel is het geval — maar door verdunning; er sedimenteert zeer veel materiaal in dit gedeelte van het meer. De verrijking met CaCO₃ en P die vooral door interne processen zoals biogene ontkalking en algengroei en afsterving tot stand kan komen, is typisch voor de diep gelegen sedimenten in het brede deel van het meer. Ook het ijzergehalte is daar relatief hoog. Samenvattend kan gezegd worden dat ondanks toevallige kleinschalige fluctuaties rond één monsterpunt op de schaal van het meer grote variaties in sediment-samenstelling aantoonbaar zijn, waarbij het toevoerkanaal zich onderscheidt van het eigenlijke meer en waarin vooral de diepe delen verhoudingsgewijze rijk aan fosfaten, organische stof, CaCO₃ en ijzer zijn.

3. Karakterisering van fosfaten

3.1. Analyse-methoden

Het is voor een goed begrip van de fosfaatnaleveringsprocessen belangrijk inzicht te krijgen in de chemische samenstelling resp. de uitwisselbaarheid van de fosfaten.

Verskillende methodieken zijn hiervoor gebruikt, te weten:

- selektieve extracties;
- uitwisseling met anionenwisselaars;
- uitwisseling met ³²P;
- bio-assays.

De meeste aandacht is daarbij besteed aan de extractie met diverse reagentia in de hoop bepaalde categorieën fosfaten te kunnen (onder-)scheiden. Een korte beschrijving van deze 4 methoden gaat vooraf aan de bespreking van de verkregen resultaten.

a. Selektieve extractie

Aanvankelijk is voor de studie van sediment-fosfaten veel gebruik gemaakt van methoden die door bodemkundigen zijn ontwikkeld. Bekend is het schema van Chang en Jackson (1957) dat mede gebaseerd is op de door Turner en Rice (1954) geconstateerde oplosbaarheid van aluminiumfosfaat in een neutrale ammoniumfluoride oplossing, dit in tegenstelling tot ijzerfosfaat. Dit schema is globaal als volgt:

Extractie-middel	Aard geëxtraheerde fosfaten
1. NH ₄ Cl	los gebonden en water oplosbaar
2. NH ₄ F	Al-gebonden
3. NaOH	Fe-gebonden
4. H ₂ SO ₄	Ca-gebonden
5. Na ₂ S ₂ O ₄ (dithioniet)	na reductie oplosbaar; ingesloten in Fe-oxiden

Door Williams c.s. (1967, 1971a, 1971b) zijn verschillende tekortkomingen vastgesteld; o.a. blijkt dat in sedimenten die rijk aan calcium zijn resorptie van fosfaat kan plaatsvinden. In de NH₄F-stap kan bijv. calciumfluoride worden gevormd, waarbij

veel fosfaat kan co-precipiteren of adsorberen. Uit eigen onderzoek met modelstoffen is o.a. gebleken dat ook apatiet ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) nog vrij goed oplosbaar is in NH_4F .

Williams c.s. (1971a) komen uiteindelijk dan ook op een schema waarbij alleen Fe- en Al-fosfaten worden onderscheiden van de Ca-fosfaten.

Dit schema is:

<i>Extractie-middel</i>	<i>Aard geëxtraheerde fosfaten</i>
1. NaOH	Fe en Al-gebonden
2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ /citraat	na reductie oplosbaar + geresorbeerd
3. HCl	Ca-gebonden

In de eerste extractiestap vrijgemaakt fosfaat kan bij de hoge pH weer aan eventueel aanwezig CaCO_3 worden geadsorbeerd; volgens Williams wordt dit fosfaat in de volgende stap weer vrijgemaakt doordat het citraat wel CaCO_3 , maar niet Ca-apatiet zou complexeren. De eerste twee stappen samen zouden derhalve alleen de Fe- en Al-gebonden fosfaten registreren. Onze waarneming met een commercieel verkrijgbaar apatiet (Riedel-de Haan; chem.pure) leerde dat bij pH=8 in een 0,3 M citraat oplossing nog 375 mg apatiet per liter oploste; dit getal kan wel lager zijn voor verschillende natuurlijke mineralen, maar gaf ons toch weinig vertrouwen voor de extractie van de CaCO_3 -rijke sedimenten uit het Brielse Meer. Daarom moeten de goed oplosbare en uitwisselbare Ca^{2+} -ionen eerst verwijderd worden voordat (in de NaOH-stap) de pH wordt verhoogd zodat geen resorptie kan optreden. Door Kurmies (1972) is hiervoor een alcoholische-KCl oplossing gebruikt, maar deze methode is ongeschikt voor kalkrijke sedimenten, omdat daarvoor vele extracties nodig zijn waarbij ook fosfaten enigszins oplossen. Op grond van deze waarnemingen wordt nu door ons het volgende schema gebruikt:

<i>Extractie-middel</i>	<i>Aard geëxtraheerde fosfaten</i>
2 maal 1 M NH_4Cl	los gebonden; geadsorbeerd aan CaCO_3
(pH = 7)	
0,1 M NaOH	Fe + Al-gebonden
0,5 M HCl	Ca-gebonden

Er wordt 1 ml extractievloeistof gebruikt per mg droog sediment.

Hoewel dit extractie-schema bevredigende resultaten geeft met teststoffen zoals verschillende (synthetische) Ca-fosfaten en in eigen laboratorium bereide ijzer-hydroxofosfaten met wisselende veroudering door temperatuurbehandelingen, blijven er vragen over. De reagentia die gebruikt worden zijn nogal agressief en het is niet met zekerheid te zeggen waar de grenzen tussen oplosbaar en onoplosbaar zullen liggen voor de in de natuur voorkomende fosfaten met hun ongedefinieerde, min of meer amorfe structuur en samenstelling. De resultaten geven dan ook niet meer dan een globale indicatie van de samenstelling;

in feite worden de fracties gedefinieerd door het analyse-voorschrift.

Tenslotte moet hier nog vermeld worden een onderzoek naar de door Golterman (1977) (zie ook: Kouwe en Golterman (1976)) toegepaste onderscheiding van ijzer- en calciumfosfaten door de eerstgenoemde op te lossen in met calcium verzadigde complexeringsmiddelen zoals NTA en DTPA (diethyleentriamine-penta-azijnzuur). Het voordeel van deze extractiemiddelen is vooral het vermijden van extreme pH-waarden. Proeven met diverse modelstoffen bij verschillende pH-waarden en concentratie verhoudingen tussen calciumionen en complexeringsmiddel leverden echter geen resultaten op waarbij een bevredigende onderscheiding tussen calcium en ijzer-verbindingen werd verkregen; de scheiding was onvoldoende selectief. Verdere details over de door ons gebruikte extractiemethode zijn elders beschreven (Hieltjes, Lijklema, 1979).

b. *Uitwisseling met anionenwisselaars*

Door ons is gekozen voor een opzet waarbij aan één zijde van een dialyse-membraan een suspensie van het te extraheren sediment werd gebracht, terwijl aan de andere zijde zich een suspensie met anionenwisselaar bevond. De anionenwisselaar was BIO-RAD AG 1 — x 4, korrelgrootte 20-50 U.S. mesh; dit is een styreendivinybenzeen polymeer met quaternaire ammoniumgroepen met chloride op de uitwisselbare plaatsen. De uitwisselingscapaciteit is 3,2 meq per gram. Het voordeel van deze methode is dat onder betrekkelijk 'natuurlijke' condities wordt gemeten; de pH van de sediment suspensie stelt zich ten gevolge van de aanwezigheid van het CaCO_3 op $\pm 8,3$ in; de daarbij oplosbare fosfaten worden door diffusie verwijderd. Wel duurt de extractie lang; ± 1 maand.

c. *Uitwisseling met 32P*

Indien men een bekende en relatief zeer kleine hoeveelheid van deze isotoop in de ortho-fosfaat-vorm toevoegt aan een suspensie van sediment in water zal door uitwisseling een bepaald gedeelte van deze isotoop adsorberen. Bij evenwichtinstelling zal de verdeling van 32P en het uitwisselbare 31P over vloeistof en sediment gelijk zijn. Door deze verdelingen te meten en te vergelijken met de totaal in het sediment en vloeistof aanwezige hoeveelheden fosfaat kan de fractie uitwisselbaar fosfaat in het sediment worden vastgesteld. Organische fosfaten, ingesloten fosfaat en zeer onoplosbare verbindingen zullen i.h.a. niet uitwisselbaar zijn. Ook bij deze isotopen-methode bestaat het voordeel dat het systeem niet gewelddadig wordt aangepakt, maar de insteltijden zijn

vaak lang doordat sommige uitwisselingsprocessen traag verlopen. Daardoor kunnen de resultaten bijv. ook een afhankelijkheid van de gekozen suspensieconcentratie vertonen wanneer zeer traag verloopende uitwisselingsreacties nog niet voltooid zijn.

d. *Bio-assays*

Bij deze methode groeien algen in direkt of indirect contact met sediment als enige fosfaatbron en wordt de ontstane biomassa vergeleken met de biomassa's die bereikt worden in oplossingen met bekende hoeveelheden ortho-fosfaat. Deze methode is bewerkelijk, de resultaten zijn vaak niet zo goed reproduceerbaar, maar de natuurlijke condities worden tamelijk goed nagebootst. Een belangrijke uitzondering moet hierbij echter worden gemaakt voor de pH; de algen brengen zelf een hoge pH tot stand door hun groei, die beslist afwijkt van de in het poriënwater gebruikelijke waarden van 6,5 à 7,5. De experimenten zijn uitgevoerd met wisselende hoeveelheden sediment waarbij alle nutriënten behalve fosfaat als een Rodhe no. 8 oplossing (Golterman 1975) werden toegevoegd maar het ijzer met EDTA in plaats van citroenzuur gecomplexeed. *Scenedesmus Obliquus* was de gebruikte alg, de temperatuur was tussen 15 en 20 °C, diffuus daglicht overdag en TL-licht 's nachts was de lichtbron. Alvorens het medium + sediment met de alg werd geënt was een korte verhitting nodig om te voorkomen dat zich zoöplankton ontwikkelde uit de in het sediment aanwezige larven. Als maat voor de groeipotentie gold de maximaal bereikte chlorophyl-concentratie; onder de proefomstandigheden werd dit niveau na 2 à 3 weken bereikt.

3.2. *Resultaten*

a. *Selectieve extracties*

Een indruk van de extraheerbaarheid van fosfaten in diverse synthetische produkten geven de resultaten in tabel III. Van de calciumfosfaten was 0,4 à 2,5 mg P aanwezig, van de aluminium- en ijzer-fosfaten 2 à 4 mg; terwijl steeds 50 ml extractievloeistof werd gebruikt. Toepassing van achtereenvolgende extracties met NH_4Cl (2 maal), NaOH en HCl op dezelfde monsters als in tabel I gaf de in tabel IV samengevatte resultaten. De extracties tonen dat, behalve voor monsterpunt 5a en in mindere mate punt 1 ongeveer 10 à 20 % van het fosfaat los gebonden (geadsorbeerd aan klei of CaCO_3) is, 60 à 70 % is met ijzer geassocieerd (Al was niet aantoonbaar in de loog) en 20 à 30 % is met calcium gebonden, of slecht oplosbaar door insluiting in oxiden.

TABEL III - Oplosbaarheid in % van enkele synthetische verbindingen in verschillende oplosmiddelen. CDB = Na-citraat 0,3 M; Na-dithioniet 0,115 M; Na HCO₃ 1 M.

Extratiemiddel / Monster	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fe-OH~P	AlPO ₄ · H ₂ O
1 M NH ₄ Cl, 2hr, pH = 7	3-6	4-6	5-7	4-6
0,1 N NaOH, 17 hr	< 1	< 1	98,9	91,0
C.D.B; 15 min. 80 °C	31,2	33,6	99,2	12,9
0,5 N HCl, 24hr	100,8	98,9	98,6	100

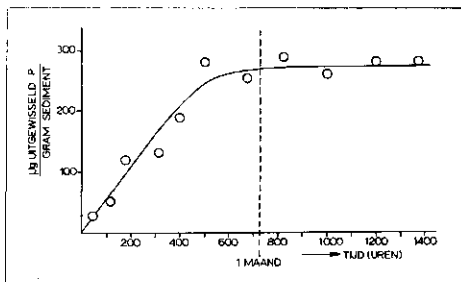
TABEL IV - Fractionering van fosfaat uit sedimentmonsters uit het Brielse Meer; toplaag. Totaal-P is door röntgenfluorescentie bepaald. Gemiddelden van duplo's.

monster-punt	water-diepte (m)	NH ₄ Cl-P (%)	NaOH-P (%)	HCl-P (%)	Totaal geëxtrah.-P (µgP/g sedim.)	Totaal-P (µgP/g sedim.)	Anion uitwisselbaar (µg/g), (%)
1	4,5	3,7	58,7	37,6	1573	1700	51 (3,2)
2	4,5	9,1	70,2	20,7	1778	1900	210 (11,8)
3	8	14,8	68,6	16,6	3619	3900	598 (16,5)
4	7	15,6	63,3	21,1	1849	2000	378 (20,5)
5a	4	7,7	23,6	68,7	1211	1200	23 (1,9)
5b	9	14,1	57,4	28,5	1600	1700	116 (7,2)
5c	15	17,2	66,1	16,7	2998	3300	690 (23)
6	9	16,2	62,7	21,1	1648	1900	300 (18,3)

Op monsterpunt 5a is overwegend deze laatste vorm aanwezig terwijl ook monsterpunt 1 relatief veel bevat. Daar zoals later zal blijken naast de ammonium-chloride-fractie ook de NaOH-fractie nogal reactief is, betekent dit resultaat dat behalve in de ondiepe delen een hoog percentage van het fosfaat (70 à 80 %) in beginsel door het sediment kan worden nageleverd. De meest fosfaatrijke sedimentlagen bevatten ook de grootste fractie reactief fosfaat. Het verschil in totaal-P (via röntgenfluorescentie) en totaal-P (na extractie) is ongeveer 10 %. In de literatuur wordt dit verschil geïnterpreteerd als organische fosfaten (Metha 1954) maar de nauwkeurigheid en daarmee de betekenis is beperkt doordat de fout in de totaal-P gegevens versterkt naar voren komt in het relatief kleine verschil tussen twee grote getallen.

b. Uitwisseling met anionenwisselaars

In afb. 1 is aangegeven hoe na een kleine maand de maximaal op deze wijze te extraheren hoeveelheid fosfaat is verwijderd. In tabel IV in de laatste kolom is vermeld hoeveel fosfaat voor de verschillende monsters op deze wijze na 1 maand was geëxtraheerd, ook als percentage van het totaal extraheerbare fosfaat. Het blijkt dat dit percentage ongeveer gelijk is aan de NH₄Cl fractie; voor de fijnere, fosfaatrijke sedimenten is het percentage wat hoger, voor de meer zandrijke monsters en ook het sediment uit het toevoer kanaal is het percentage lager. Dit betekent dat van het fosfaatrijke sediment, zelfs bij afwezigheid van processen zoals reductie en mineralisatie, onder geoxideerde omstandigheden door diffusie nog zo'n 10 à 20 % van het fosfaat kan worden nageleverd. Ook is onderzocht welke van de drie door chemische extractie te onderscheiden frac-



Afb. 1 - Verloop van fosfaat extractie met anionenwisselaar via een dialyse membraan. 0,5 g sediment van monsterpunt 3 in 50 ml meerwater; 1,5 g ionenwisselaar; Ø membraan 35 mm.

ties door anionenwisselaars aan het sediment worden onttrokken. Resultaten met een vijftal monsters worden gepresenteerd in tabel V; de eerste drie monsters zijn in de omgeving van monsterpunt 3 genomen, de twee andere bij punt 4. Het blijkt dat hierbij vooral de NaOH-fractie betrokken is, in mindere mate ook de andere fracties. Indien extra fosfaat geadsorbeerd wordt bij pH ~ 7,5 aan sediment, blijkt dit in het algemeen met behulp van anionenwisselaars weer grotendeels geëxtraheerd te kunnen

TABEL V - Verdeling van fosfaatfracties vóór en ná uitwisseling met anionenwisselaar.

Monster	Totaal-P door extractie (µg/g sed.)	Verdeling over fracties vóór behandeling met anionenwisselaar (in %)			Uitwisselbaar (%)	Verdeling over fracties ná behandeling met anionenwisselaar + verandering (in %)		
		NH ₄ Cl	NaOH	HCl		NH ₄ Cl	NaOH	HCl
1	3257	14,6	71,2	14,2	9,8	11,3	65,7	13,2
2	1828	15,7	61,8	22,5	17,0	— 3,3	— 5,5	— 1,0
3	1642	14,1	68,1	17,8	8,4	— 12,5	— 52,0	— 18,5
4	2148	15,4	64,1	20,5	16,6	— 3,2	— 9,8	— 4,0
5	2104	24,2	61,0	14,8	23,7	— 13,8	— 59,6	— 18,2
						— 0,3	— 8,5	+ 0,4
						— 12,3	— 58,4	— 12,7
						— 3,1	— 5,7	— 7,8
						— 10,8	— 49,0	— 16,5
						— 13,4	— 12,0	+ 1,7

worden. De gegevens in tabel VI hebben betrekking op dezelfde monsters als uit tabel V.

Alleen het derde monster adsorbeert blijkbaar een significante hoeveelheid fosfaat in zodanige vorm dat de milde extractie deze niet kan verwijderen. Omdat dit het enige monster is dat niet van de bovenste 2 cm sediment, maar van de daaronder liggende laag afkomstig is, kan de verklaring zijn dat hierin nog sterk reactief materiaal (bijv. gereduceerde ijzerverbindingen) aanwezig zijn, dat een onoplosbaar produkt vormt met het toegevoegde fosfaat. De hoge adsorptiecapaciteit wijst daar ook op.

c. Uitwisseling met 32P

In tabel VII zijn alleen de resultaten weergegeven van enkele monsters waarvan ook andere gegevens bekend zijn (zie tabellen V en VI). Met elk monster zijn drie bepalingen gedaan, waardoor een indruk wordt verkregen van de reproduceerbaarheid. Het toevoegen van formaline in één bepaling diende om de biologische activiteit uit te schakelen. De insteltijd was ongeveer twee weken. Het blijkt dat met 32P ongeveer 50 % van het sediment-P na twee weken is uitgewisseld. Waargenomen is dat een deel van het fosfaat snel uitwisselt (tijdconstante in orde van grootte 1 dag⁻¹) terwijl ook een langzaam reagerende fractie aanwezig is (tijdconstante orde van grootte 0,01 dag⁻¹). Het is dus aannemelijk dat nog meer dan 50 % uiteindelijk uitwisselbaar zal zijn. Vergelijking met de door de ionenwisselaar onttrokken hoeveelheid maakt duidelijk dat deze laatste methode inefficiënt is; waarschijnlijk is de gradiënt over het membraan die door de langzaam uitwisselende component wordt veroorzaakt dermate klein, dat de dialyse zeer traag verloopt. Het in afb. 1 horizontaal getekende deel van de curve moet in werkelijkheid wellicht met een zeer kleine helling getekend worden.

TABEL VI - Extraheerbaarheid met behulp van anionenwisselaar van additioneel aan sediment geadsorbeerd fosfaat.

Monster	Totaal extraheerbaar ($\mu\text{g/g sed.}$)	Uitwisselbaar vóór adsorptie (%)	Extra geadsorbeerd (%)	Uitwisselbaar na adsorptie (%)	Toename uitwisselbare fractie (%)
1	3257	9,8	13,2	20,5	10,7
2	1828	17,0	16,9	31,6	14,6
3	1642	8,4	41,6	28,4	20,0
4	2148	16,6	13,2	29,2	12,6
5	2404	23,7	9,8	31,2	7,5

TABEL VII - Uitwisselbaarheid en extraheerbaarheid met verschillende methoden van sediment-fosfaat. +F = 1 % formaline.

Monster	P _{tot.extr.} ($\mu\text{g/g sed.}$)	NH ₄ Cl-P (%)	Na-OH-P (%)	HCl-P (%)	Ionenwisselaar-P (%)	32 _P %	32 _P % + F
1	3257	14,6	71,2	14,2	9,8	63	44
3	1642	14,1	68,1	17,8	8,4	63	44
4	2148	15,4	64,1	20,5	16,6	67	44

De conclusie is dat een aanzienlijke fractie van het sediment-P uitwisselbaar is, wellicht qua grootte gelijk aan de som van de NH₄Cl en NaOH-fracties.

d. Bio-assays

Deze experimenten zijn nog niet uitgevoerd met sediment uit het Brielse Meer, maar wel met enkele monsters van het bodem-materiaal uit het spaarbekken 'De Grote Rug' bij Dordrecht (Al en Holland 1978), dat sterk overeenkomt met de sedimenten uit het Brielse Meer. De proeven zijn vergelijkenderwijs opgezet; dat wil zeggen de maximaal bereikte chlorophyl concentratie in een sediment-suspensie wordt opgegeven als percentage van de chlorophyl concentratie in een vergelijkbare kolf waarin de totaal-aanwezige hoeveelheid fosfaat even groot is, maar als ortho-fosfaat toegevoegd. Indien per beschikbare hoeveelheid fosfaat steeds dezelfde hoeveelheid chlorophyl zou worden gevormd — hetgeen slechts bij benadering het geval zal zijn — kan dit percentage worden geïnterpreteerd als het biologisch beschikbare percentage fosfaat. Uit de gegevens van tabel VIII is af te lezen

TABEL VIII - Algenconcentraties als chlorophyl-a bereikt bij diverse fosfaatconcentraties.

Aanwezig fosfaat ($\mu\text{g P/liter}$)	Vorm	Max chl.-a ($\mu\text{g/l}$)	gem. verhouding %	Max. pH
50	sediment	196, 182	46	9,3; 9,4
	o — P	414, 400		
75	sediment	615, 547	71	10,4; 10,3
	o — P	858, 770		
100	sediment	905, 866	74	10,7; 10,3
	o — P	1288, 1095		

TABEL IX - Verandering in fosfaatfracties van sediment na fosfaatgifte aan groeiende algen.

Monster	Totaal P $\mu\text{g/g}$	NH ₄ Cl-P %	NaOH-P %	HCl-P %	afname %
Oorspronkelijk sediment	2160	7,9	61,1	31	—
Sediment na groei met algen		7,7	23,4	35,4	33,5
		7,0	21,4	31,7	39,9

dat geen lineair verband bestaat tussen de toegevoegde hoeveelheid o-fosfaat en de bereikte chlorophyl-concentratie; dit is toe te schrijven aan een wandeffect; de glaswand adsorbeert enig fosfaat hetgeen relatief meer invloed heeft bij de lage concentraties.

Uit de resultaten blijkt ondanks een flinke spreiding dat een hoog percentage van het fosfaat nageleverd kan worden; de orde van grootte is gelijk aan de NaOH-fractie. De pH is ook vermeld omdat in feite de door de fotosynthese verhoogde pH een extraherende werking heeft op de ijzer- en aluminium gebonden fosfaten. Voor twee monsters is nadat zij door algen gedeeltelijk 'geëxtraheerd' waren ook nagegaan welke fractie hierbij verdwenen is; zie tabel IX. Duidelijk blijkt dat de NaOH-fractie hier in het geding is. Het CaCO₃ zal bij de optredende hoge pH's moeilijk fosfaat desorberen kunnen, mogelijk treedt enige nieuwvorming van Ca-fosfaten op.

Samenvattend kan gesteld worden dat proeven met chemische extractie, 32_P en bio-assays aantonen dat ruim 50 % van de

fosfaten in de onderzochte monsters in beginsel nageleverd zullen kunnen worden. Alle drie methoden hebben hun eigen beperkingen wat de interpretatie betreft, maar zijn in principe bruikbaar om dit gegeven vast te stellen. In de huidige vorm voldoet de uitwisseling met anionenwisselaar niet aan de doelstelling.

Dankbetuiging

De auteurs zijn op velerlei manieren geholpen door medewerkers van de Delta-dienst; in het bijzonder drs. J. P. Al, A. M. B. Holland en F. W. Geijp dienen met name genoemd te worden. Drs. L. H. Vaas van de R.U. te Utrecht was zo vriendelijk de 32_P bepalingen te doen. Verder zijn vele analyses verricht door R. P. Caceres Vidal en J. Koggel.

Literatuur

- Al, J. P. en Holland, A. M. B., 1977, *Geochemische bemonsterings- en analysemethodieken*. Nota 76-60 Deltadienst, Rijkswaterstaat.
- Al, J. P. en Holland, A. M. B., 1978, *Geochemisch onderzoek 1977 aan de bodem van de drie ringen in de Grote Rug*. Concept nota DDMI - 78, Deltadienst, Rijkswaterstaat.
- Chang, S. C. en Jackson, M. L., 1957, *Fractionation of soil phosphorus*. Soil Science 84, 133-144.
- Golterman, H. L., 1977, *Sediments as a source of phosphate for algal growth*. In: H. L. Golterman (Editor): Interactions between sediments and freshwater, Junk-Pudoc, The Hague 286-293.
- Golterman, H. L., 1975, *Physiological Limnology*, p. 156. Elsevier, Amsterdam.
- Hieltjes, A. H. M. en Lijklema, L., 1979, *Fractionation of inorganic phosphates*. Submitted to the Journal of Environmental Quality.
- Kouwe, F. A. en Golterman, H. L., 1976, *Rol van bodemfosfaten in het eutrofiëeringsproces*. H₂O 9, 84-86.
- Kurmies, B., 1972, *Zur Fractionierung der Bodenphosphate*. Phosphorsäure 29, 118-151.
- Metha, N. C., Legg, J. O., Goring, C. A. J. en Black, C. A., 1954, *Determination of organic phosphorus in soils: I Extraction method*. Soil Sci Soc. Amer. Proc. 18, 443-449.
- Stoffer, T. en Hieltjes, A. H. M., 1977, *Overzicht gebruikte analysemethoden binnen het onderzoek 'Mobilisatie van sedimentfosfaat'*. CT 77/208/1315, TH Twente, Enschede.
- Turner, R. C. en Rice, H. M., 1954, *Role of fluoride ions in release of phosphate adsorbed by Al and Fe hydroxide*. Soil Science 74, 141-148.
- Williams, J. D. H., Syers, J. K. en Walker, T. W., 1967, *Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure*. Soil Sci Soc. Amer. Proc. 31, 736-739.
- Williams, J. D. H., Syers, J. K., Harris, R. F. en Armstrong, D. E., 1971a, *Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35 (2), 250-255.
- Williams, J. D. H., Syers, J. K., Shukla, S. S., Harris, R. F. en Armstrong, D. E., 1971b, *Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters*. Environmental Science and Technology Vol. 5, (11), 1113-1120.