

Invloed van pH op opname en afgifte van fosfaat door bodemmateriaal uit het Veluwemeer

Inleiding

In een aantal publicaties (Ohle, 1938, Lyklema, 1977, Hosper, 1978) wordt nogal eens gesteld, dat pH verhoging leidt tot fosfaat desorptie uit bodemmateriaal. Deze veronderstelling komt voort uit het feit, dat een ijzerhydroxide precipitaat inderdaad een verminderde adsorptie vertoont bij hogere pH-waarden (Lyklema, 1977, Stumm en Morgan, 1970). Indien dit voor bodemsedimenten waar is, zou algengroei, die veelal leidt tot pH-verhoging, automatisch leiden tot afgifte van fosfaat uit de bodem.



H. L. GOLTERMAN
Limnologisch Instituut
Nieuwersluis



A. G. WISSELE
Limnologisch Instituut
Nieuwersluis

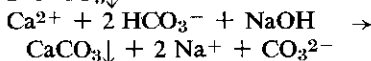
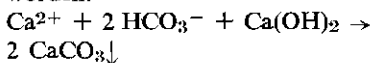
Normaliter wordt dit echter niet waargenomen. In de friese meeren bv. is het fosfaatgehalte 's winters hoog (ongeveer 0.3 mg/l), terwijl juist 's zomers zeer lage waarden gemeten worden, b.v. 5 tot 10 mg/m³. Het is bepaald niet zo dat 's zomers een enorme afgifte plaats vindt, die dan meteen door algen opgenomen wordt; ook het Tot-P gehalte blijft 's zomers veel lager. Het lijkt daarom veel waarschijnlijker, dat een ander regulatie systeem ook nog in de bodem-water uitwisseling werkzaam is, waarvoor in de eerste plaats klei en calciumcarbonaat in aanmerking komen.

De adsorptie van fosfaat op klei in waterige systemen is maar zeer summier onderzocht. Studies met 'droge' kleien wijzen erop, dat ook hier bij stijgende pH een verminderde adsorptie gevonden wordt, alhoewel ook een pH onafhankelijke adsorptie beschreven is (zie b.v. review van Golterman, 1973). Dit lijkt in overeenstemming met de adsorptie aan ijzer; het is niet onmogelijk,

dat de adsorptie aan klei via ijzer als actief agens verloopt, naast adsorptie aan aluminium.

In de meeste nederlandse plassen is een verzadiging met CaCO₃/Ca(CHO₃)₂ aanwezig. Hierdoor zal bij een verhoging van pH een verminderde oplosbaarheid van fosfaat ontstaan. Weliswaar vermindert de calciumconcentratie bij hogere pH, doch door het oplosbaarheidsprodukt van apatiet: (Ca)⁵(PO₄³⁻)³(OH) = 10⁻⁵⁰ à 10⁻⁵² en de sterke afhankelijkheid van de concentratie van PO₄³⁻ van de pH, is het uiteindelijk effect een sterk verminderde oplosbaarheid van fosfaat bij hogere pH's. Derhalve hebben wij het verloop van de fosfaatconcentratie vervolgd in een aantal monsters, waaraan wel en geen extra fosfaat was toegevoegd, terwijl tevens getracht werd van de helft van de monsters de pH tussen 9 en 10 te houden. Deze pH werd gekozen, daar dergelijke waarden vaak 's zomers in het Nederlandse oppervlaktewater gevonden worden.

Een van de problemen, die zich hierbij voordoen is met welk agens men de pH verandert. Onder natuurlijke omstandigheden stijgt 's zomers de pH door CO₂-onttrekking door algen. Hierdoor ontstaat een hogere pH en een neerslag van CaCO₃. Er worden dus geen extra ionen aan het water toegevoegd. Wanneer men de pH verhoogt met een of andere buffer is dat wel het geval, evenals wanneer men NaOH gebruikt. In navolging van de ingenieuze wijze van drinkwater ontharding kan men de pH ook verhogen door Ca(OH)₂ te gebruiken in plaats van buffers. In dit geval verdwijnen de calciumionen uit de oplossing zonder door andere vervangen te worden:



waarvan het natriumcarbonaat in oplossing blijft.

In onze experimenten werd derhalve NaOH, Ca(OH)₂ en een borax buffer gebruikt.

Methodiek

Bodemmonsters werden verzameld in de proefvijver in het Veluwemeer (Kouwe en

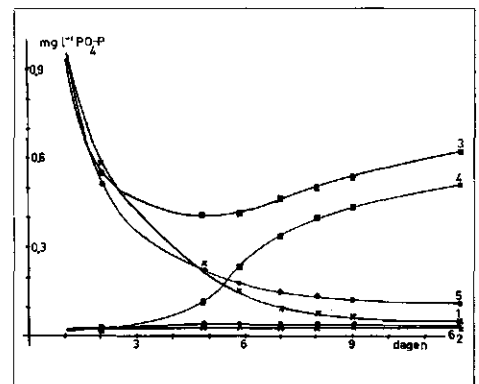
Golterman, 1976). De getrokken monsters werden in de plastic buizen van een Jenkins-apparaat zo voorzichtig mogelijk naar het laboratorium gebracht en aldaar op tafel geplaatst. CO₂-vrije lucht werd doorgeleid zonder de ongeveer 5 cm dikke sedimentlaag op te wervelen. De buizen werden de eerste dagen met rust gelaten tot een min of meer constante pH-waarde werd gemeten. In de helft van de buizen werd de pH ingesteld met resp. 10 M NaOH, met een verzadigde heldere oplossing van Ca(OH)₂ (ongeveer 0.02 M), of een borax buffer met pH = 9. (Golterman et al, 1978, 3.2.4). De pH werd de volgende morgen weer gemeten en zonodig bijgesteld.

Fosfaat werd in oplossing gemeten na filtratie over een 1.2 μ filter (Sartorius membraanfilter GMBH). De bepaling werd uitgevoerd volgens procedure 5.6.2., terwijl ijzer en calcium werden bepaald volgens de procedures 4.5.1 en 4.3.4 resp., alle uit Golterman et al, 1978.

Resultaten en discussie

De resultaten van twee meetseries zijn gegeven in tabellen I en II, terwijl het verloop van het fosfaatgehalte is weergegeven in afb. 1. In de eerste plaats valt het op, dat in alle monsters, warin op het einde van het experiment het fosfaatgehalte hoog is (d.w.z. de monsters, waaraan PO₄-P is toegevoegd en de met NaOH alkalisch gemaakte monsters) nog geen evenwichtsconcentratie is bereikt, hoewel de veranderingen niet meer zo groot zijn. Ondanks het lucht door-

Afb. 1 - Grafiek van de fosfaatcijfers behorend bij tabel I.



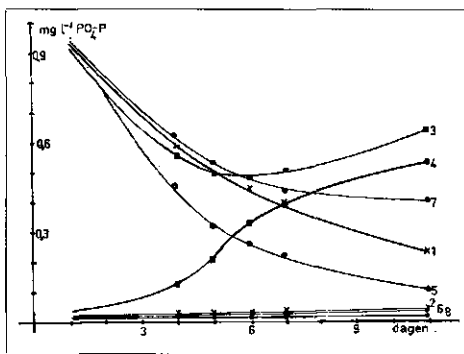
TABEL I - Verloop van pH en PO₄P (in μg/l) gehalte in monsters uit het Veluwerandmeer. Wanneer twee pH waarden zijn aangegeven is de eerste 's morgens gemeten en zonodig opnieuw bijgesteld. De tweede waarde is de aan het eind van de dag bereikte waarde. Een ↑ geeft een pH verhoging aan.

	24/2		25/2		28/2		1/3		3/3		4/3		7/3								
	pH	PO ₄ P	pH	PO ₄ P	pH	PO ₄ P	pH	PO ₄ P	pH	PO ₄ P	pH	PO ₄ P	pH	PO ₄ P							
I	7.5	7.6	906	8.0	8.0	507	7.9	8.0	219	7.9	7.9	175	8.1	8.1	135	8.1	8.1	119	8.2	8.2	105
II	7.6	7.7	15	8.0	8.0	29	7.9	8.0	35	7.9	7.9	37	8.1	8.2	37	8.2	8.2	39	8.3	8.3	39
III	7.6↑	9.3	870	8.9↑	8.8↑	543	9.0↑	10.2	403	9.9	9.7	409	9.8	9.6	495	9.3↑	9.9	528	9.3	9.2	618
IV	7.6↑	8.4↑	16	8.1↑	8.4↑	19	8.6↑	10.4	113	10.1	9.9	232	9.9	9.8	394	9.4↑	9.8	432	9.2	9.2	505
V	7.5↑	8.8↑	913	8.7↑	8.5↑	577	8.3↑	8.8	245	8.2↑	8.9	154	8.9	8.8	76	8.5↑	8.9	61	8.8	8.7	49
VI	7.6↑	8.3↑	16	8.1↑	8.2↑	24	7.9↑	9.0	41	7.9↑	9.0	33	8.9	8.8	36	8.4↑	9.0	36	8.9	8.8	36

TABEL II - Verloop van pH en $PO_4\text{-P}$ gehalte in monsters uit het Veluwerandmeer. Voor verdere gegevens zie tabel I. Enkele calcium en ijzergehaltes zijn tevens aangegeven. Uitgangswaarde: pH = 7.9; $PO_4\text{-P}$ = 12 $\mu\text{g/l}$.

	pH 9 à 10 met		PO ₄ -P toegevoegd		ijzer ($\mu\text{g/l}$)		calcium (mg/l)	
	18/4	25/4	18/4	25/4	18/4	25/4	18/4	25/4
I	—	—	1 mg/l	—	25	45	70	60
II	—	—	—	—	31	51	71	63
III	NaOH	—	1 mg/l	—	31	45	35	34
IV	NaOH	—	—	—	31	68	27	10
V	Ca(OH) ₂	—	1 mg/l	—	17	45	64	77
VI	Ca(OH) ₂	—	—	—	25	45	67	52
VII	borax buffer	—	1 mg/l	—	31	45	62	57
VIII	borax buffer	—	—	—	25	51	52	44

	14/4		15/4		18/4		19/4		20/4		21/4		25/4						
	pH	PO ₄ -P	pH	PO ₄ -P	pH	PO ₄ -P	pH	PO ₄ -P	pH	PO ₄ -P	pH	PO ₄ -P	pH	PO ₄ -P					
I	8.0	10	8.9	8.9	919	8.8	8.8	590	8.8	8.8	499	8.7	8.7	451	8.3	8.4	402	8.6	228
II	8.0	10	8.9↑	8.9	18	8.7	8.7	27	8.8	8.8	29	8.7	8.8	32	8.3	8.4	35	8.7	36
III	8.0	10	8.9↑	9.4	926	9.0	9.1	552	8.9↑	10.1	490	9.4↑	10.3	482	9.8↑	10.2	506	9.7	640
IV	8.0	10	8.9↑	9.9	33	9.3	9.4	127	9.1↑	10.0	203	9.4↑	10.4	331	9.7↑	10.1	380	9.6	527
V	8.0	10	9.0↑	9.3	960	8.9	8.9	458	8.8↑	9.1	318	8.8↑	9.1	260	8.6↑	9.0	226	8.8	108
VI	8.0	10	9.0↑	9.1	19	8.7	8.8	26	8.8↑	9.1	30	8.7↑	9.1	32	8.4↑	8.9	32	8.7	33
VII	8.0	10	8.9↑	9.2	946	9.0	9.0	600	8.8↑	9.0	529	9.0	9.0	486	8.9	8.9	435	8.8	396
VIII	8.0	10	9.0↑	9.2	22	9.0	9.0	20	8.8↑	9.0	20	9.0	9.0	19	8.9	8.9	20	8.8	23



Afb. 2 - Grafiek van de fosfaatcijfers behorend bij tabel II.

borrelen blijft de diffusie in de modderlaag toch een beperkende factor te zijn.

De pH-instelling blijkt geen simpele zaak te zijn. De monsters, waarvan de pH verhoogd is, blijken allemaal weer geleidelijk aan iets zuurder te worden. Daarom werd getracht de pH's 's morgens iets hoger in te stellen dan de bedoeling was. Dit lukte met NaOH wat beter dan met Ca(OH)₂. In de NaOH-monsters ontstaat dan ook vrijwel altijd een iets hogere pH. De beste pH instelling werd verkregen met de boraxbuffer. Wij kunnen de geleidelijke pH daling niet verklaren. Mogelijk moet rekening gehouden worden met afgifte van humuszuren uit het sediment. Productie van CO₂ uit organische stof uit het sediment lijkt onwaarschijnlijk, aangezien voortdurend CO₂-vrije lucht werd doorgeborreld.

De fosfaatgehalten zowel in de verrijkte als in de niet verrijkte monsters liggen hoger in de met NaOH dan in de met Ca(OH)₂ alkalisch gemaakte monsters. (B.v. 618, resp. 505 tegenover 49 resp. 36 in de eerste meetserie en 640 en 527 tegenover 108 en 33 in de tweede meetserie). De boraxmonsters vallen er fraai tussenin.

Een gedeelte van de gevonden verschillen kan wellicht veroorzaakt zijn door de opgetreden pH verschillen tussen de NaOH en Ca(OH)₂ monsters. De verschillen tussen fosfaatgehalten in de borax en de Ca(OH)₂-monsters, waarvan de pH's vrijwel gelijk zijn, zijn echter te opvallend om deze verschillen aan een klein pH-verschil toe te schrijven.

De calciumconcentraties in de tweede meetserie zijn duidelijk lager wanneer NaOH, dan wanneer Ca(OH)₂ gebruikt is voor de pH-instelling, overeenkomstig de in de inleiding gegeven reactie-schema's. Voorzichtigheid moet betracht worden bij de interpretatie van kleine verschillen in de calciumconcentraties. Het is bekend, dat in calciumrijke wateren beduidende hoeveelheden onopgeloste calciumfosfaat door de gebruikte filters heenlopen. Zo vonden Reid en Barne (1978) grote hoeveelheden apatiet-kristal in de < 0.45 μ (opgeloste) fosfaatfractie. Dit betrof een op natuurlijke wijze geërodeerd apatiet. Ook in ons eigen werk met 'calciumfosfaat' in opgeloste vorm hebben we vele malen aanzienlijke hoeveelheden fosfaat gevonden, dat zeer moeilijk af te filteren was, b.v. pas met een filtratie over filters van 0.1 μ .

Oplosbaarheidsproduct

De gevonden waarden van het ionenproduct zijn in de tweede meetserie (25/4):

- I. 3.8×10^{-47}
- II. 4.7×10^{-49}
- III. 1.2×10^{-42}
- IV. 6.1×10^{-46}
- V. 9.2×10^{-47}
- VI. 1.4×10^{-49}
- VII. 9.8×10^{-46}
- VIII. 5.1×10^{-50}

Vergelijk met de maximale waarden van het ionenproduct toont aan, dat alle oplossingen oververzadigd zijn, de nummers III. en IV. zelf in sterke mate. Behalve van deze laatste twee lijkt de oververzadiging gecorrigeerd te kunnen worden door de ionensterkte in de berekening op te nemen. Het lijkt derhalve waarschijnlijk, dat de fosfaatconcentraties inderdaad door de pH en het calciumgehalte bepaald zijn, behalve in de monsters III. en IV.

Conclusie

Alhoewel niet getwijfeld hoeft te worden aan de afgifte van fosfaat bij hogere pH's door ijzerhydroxyde (in feite gehydrateerd ijzeroxide, Fe₂O₃ · x H₂O), dat fosfaat gebonden heeft, is de conclusie dat bodemsedimenten dit ook altijd doen, niet gerechtvaardigd.

In de eerste plaats is het fosfaat in deze sedimenten niet altijd aan ijzer gebonden en betwijfeld moet worden of deze binding in ondiepe, calciumrijke meren wel zo stabiel is. Het lijkt waarschijnlijk, dat bij veroudering een verschuiving van 'ijzerfosfaat' naar 'calciumfosfaat' optreedt. Zelfs voor diepere meren, waar 'ijzerfosfaat' relatief belangrijker is, treedt deze verschuiving op. In de tweede plaats, indien afgifte van fosfaat van het ijzerhydroxyde zou optreden zal in calciumrijke meren het fosfaat weer snel aan calcium gebonden worden. Hoewel de calciumconcentratie in Nederlandse oppervlakte wateren daalt bij stijgende pH is de invloed van de pH op het oplosbaarheidsproduct zoveel groter, dat bij stijgende pH het water minder fosfaat zal kunnen bevatten. Algen groei, met de daarbijbehorende pH-stijging leidt dan ook niet automatisch tot fosfaatafgifte van de bodem.

Het verdient aanbeveling om bij verdere studies over de invloed van de pH op de afgifte c.q. opname van fosfaat aan sedimenten een techniek te ontwikkelen waar de te kiezen pH binnen nauwe grenzen constant gehouden kan worden, terwijl toch in de ionensamenstelling zoveel mogelijk ongewijzigd blijft.

Het voordeel van NaOH en Ca(OH)₂ is, dat geen vreemde ionen aan het systeem worden toegevoegd. Een nadeel van deze stoffen is, dat NaOH geen, en Ca(OH)₂ slechts een zwak bufferende werking heeft. Een ander nadeel van NaOH is, dat het de Calcium-ionen concentratie verlaagt, terwijl de natriumionen concentratie stijgt. Bij een beduidende toename stoort dit kennelijk het systeem.

Literatuur

1. Golterman, H. L., Clymo, R. S. and Ohnstad, M. A. M., 1978. *Methods for physical and chemical analysis of fresh waters*. 2nd.ed. IBP handbook no. 8. Blackwell, Oxford. 213 pp.
2. Golterman, H. L., 1973. *Vertical movement of phosphate in freshwater*. In: E. J. Griffith, A. Beeton, J. M. Spencer and D. T. Mitchell (Editors), *Environmental phosphorus Handbook*. John Wiley, Londen, pp. 509-538.
3. Hosper, S. H., 1978. *De ontwikkeling van richtlijnen voor fosfaatconcentraties en fosfaatbelasting voor Nederlandse wateren*. H₂O 11, 329-335.
4. Kouwe, F. A. en Golterman, H. L., 1976. *Rol van bodemfosfaten in het eutrofiëringsproces*. H₂O, 9, 84-87.
5. Lijklema, L., 1977. *The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments*. In: H. L. Golterman (Editor), *Interactions between sediments and freshwater*. Junk, The Hague, pp. 313-316.
6. Ohle, W., 1938. *Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer*. Vom Wasser, 13, 87-97.
7. Reid, R. P. and Barne, W. C., 1978. *Inorganic particulate phosphates in lakes*. Voordracht tijdens 10th International Congress on Sedimentology. Jerusalem, July 9-14, 1978. Ongepubliceerd.
8. Stumm, W. and Morgan, J. J., 1970. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York, etc., Wiley, 1970. 583 blz.



Bij toelatingsbeleid geen nieuwe chemische produkten meer

Een delegatie van de Vereniging van Nederlandse Chemische Industrie heeft minister Ginjaar in een gesprek gewezen op de gevaren die een toelatingsbeleid voor chemische produkten zal hebben voor de innovatie in de chemische industrie. Er zullen nauwelijks of in het geheel geen nieuwe chemische produkten meer komen, als het op de markt brengen van nieuwe chemische stoffen aan strenge regels wordt gebonden, zoals Kamerleden hebben gevraagd bij het debat over de begroting van minister Ginjaar. Men verlangde zelfs een vergunningstelsel.

Dat zou volgens de VNCI de nekslag voor de innovatie zijn: het kan jaren duren voor een onderzoek heeft uitgewezen, dat het risico van een nieuwe stof aanvaardbaar is voor de mens en zijn milieu. Zo'n onderzoek kan, naar het huidige prijspeil gerekend, een miljoen gulden per stof kosten.

De chemische industrie heeft de minister meegedeeld, dat zij zich voorzover het in haar vermogen ligt, verantwoordelijk voelt voor de gevolgen van het fabriceren en het op de markt brengen van haar produkten. Zij heeft aangedrongen op regelingen, waarbij een evenwicht wordt gevonden tussen de verantwoordelijkheid van de chemische industrie, de eigen taak van de overheid en de noodzaak tot innovatie. Zij acht dit het best te bereiken door een systeem van aanmelding bij het op de markt brengen van nieuwe chemische produkten (ANP).

Symposium over gebruik van ozon bij de drinkwaterbereiding

Het Internationale Ozon Instituut organiseert op 25 en 26 januari 1979 in Nice een symposium over het gebruik van ozon bij de drinkwaterbereiding. Inlichtingen: IOI Comité Européen, 9 rue de Phalsbourg, F-75854 Paris-Cedex 17.

Brandweercongres in Amsterdam

In de Amsterdamse RAI wordt onder auspiciën van de Ned. Ver. van Brandweercommandanten van 23 t/m 27 januari 1979 een internationale brandweertentoonstelling gehouden. Op 23 en 24 januari wordt in het Congrescentrum een internationaal congres gehouden. Minister Wiegels zal tentoonstelling en congres openen. Nadere informatie geeft de RAI.

● *Vervolg van pag. 570*

Het gedrag van beton in contact met afvalwater

van beton met een goede samenstelling, die vakkundig met zo weinig mogelijk maakwater wordt verwerkt en verdicht en zorgvuldig wordt nabehandeld, zodat een dichte beton met een sterk oppervlak wordt verkregen.

6.3. Het ontwerp en de dimensionering van de betonconstructie dient zodanig te zijn, dat beton met een lage watercement-factor zonder gevaar voor ontmenging goed kan worden verwerkt.

6.4. Bij het ontwerp zijn de volgende aspecten van belang:

- turbulentie, spatten en plonsen van afvalwater vermijden zodat het vrijkomen van H₂S gas wordt beperkt;
- voor goede ventilatie zorgen waardoor vrijgekomen H₂S gas wordt afgevoerd en in een minder vochtig milieu de oxydatie van H₂S tot H₂SO₄ wordt voorkomen;
- vuilwaterkelders van gemalen zo klein en compact mogelijk ontwerpen;
- een oplossing kan zijn de plafonds en de wanden van vuilwaterkelders continu met water te besproeien, waardoor H₂SO₄ vorming wordt voorkomen.

6.5. H₂S vorming kan worden voorkomen door chemicaliën toevoeging aan het afvalwater. Deze methode is kostbaar en is slechts te zien als een nevenvoordeel in het geval op deze wijze stankproblemen bij zuiveringstechnische werken moeten worden bestreden.

6.6. Tenslotte kan nog een coating worden toegepast of toevoegmiddelen worden toegevoegd. Twijfel is gewettigd of deze middelen in agressieve H₂S milieu's voldoen. In die gevallen zullen meer ingrijpende maatregelen nodig zijn. Gedacht kan worden aan 2000 of 3000 micron dikke epoxy lagen, het opnemen van kunststofplaten in de bekisting, en vergelijkbare voorzieningen.

6.7. Het onderzoek is inmiddels nagenoeg afgesloten. Het eindrapport zal in de loop van 1978 verschijnen.

6.8. Nog aandacht zal moeten worden gegeven aan de relatie tussen het sulfaatgehalte in het afvalwater en de H₂S-zwavelzuur aantasting.

Bekend is dat beton vervaardigd van hoogovencement bestand is tegen sulfaatconcentraties in het water van 2000 mg/l en hoger. De in de verordeningen toegestane sulfaatconcentraties zijn aanzienlijk lager; in de orde van 300 - 500 mg/l.

Uit het oogpunt van H₂S-zwavelzuuraantasting zou dit lagere niveau echter misschien zinvol kunnen zijn.

Meer duidelijkheid inzake de relatie tussen sulfaatgehalte en H₂S-zwavelzuuraantasting is derhalve gewenst.