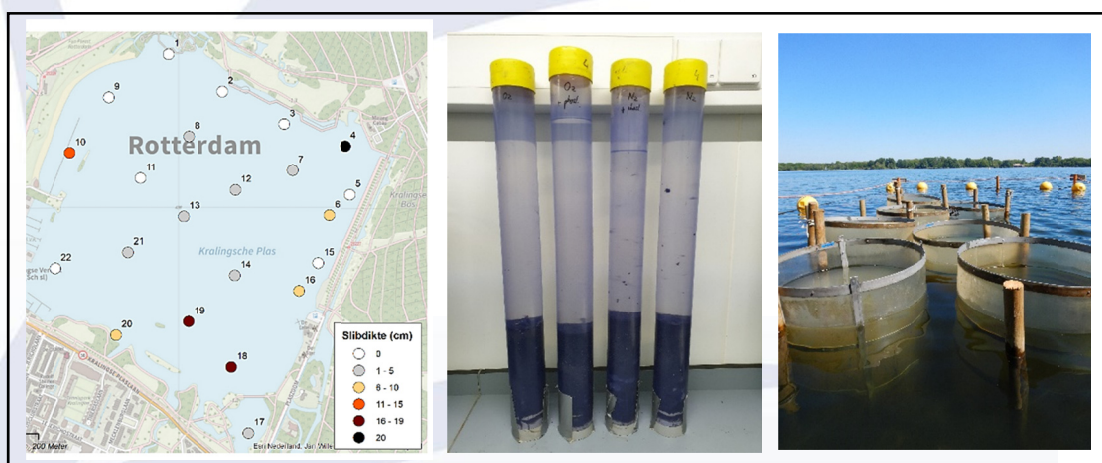


Waterbodemonderzoek Kralingse plas



Module 1: Heterogeniteit en eigenschappen waterbodem
Module 2: P-nalevering en alkaliene desorptie in een labexperiment
Module 3: Een veldexperiment met Phoslock

Eindrapportage

Opdrachtgever: Gemeente Rotterdam • Projectnummer: PR 19.191 •
 Rapportnummer: RP-19.191.20.60 • Auteur: Moni Poelen & Fons Smolders • Datum: 20-02-2021

Niets uit dit rapport mag worden gereproduceerd, opnieuw vastgelegd, vermenigvuldigd of uitgegeven door middel van druk, fotokopie, microfilm, langs elektronische of elektromagnetische weg of op welke andere wijze dan ook zonder schriftelijke toestemming van de auteurs.

Titel rapport:

Waterbodemonderzoek Kralingse plas; Module 1: Heterogeniteit en eigenschappen waterbodem, Module 2: P-nalevering en alkaliene desorptie in een labexperiment en Module 3: Een veldexperiment met Phoslock

Auteurs:

Moni Poelen & Fons Smolders

Opdrachtgever:

Gemeente Rotterdam

Rapportnummer:

RP-19.191.20.60

Contactgegevens:

Onderzoekcentrum B-WARE BV
Radboud Universiteit Nijmegen
Mercator III, Toernooiveld 1
6525 ED Nijmegen

Contactpersoon:

Moni Poelen
Tel: 024-2122203
m.poelen@b-ware.eu
www.b-ware.eu

© Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen, 2021.

INHOUD

1	Inleiding	5
1.1	Aanleiding	5
1.2	Achtergrond biogeochemische processen in onderwaterbodems	6
2	Module 1: Heterogeniteit en eigenschappen waterbodem	12
2.1	Materiaal en methode	12
2.1.1	Veldwerkzaamheden	12
2.1.2	Waterbodem- en poriewateranalyses.....	13
2.1.3	Elementenanalyse (ICP en auto-analysers)	13
2.1.4	Psenner analyses	13
2.2	Resultaten en discussie.....	15
2.2.1	Bodem.....	15
2.2.2	Poriewater.....	18
2.2.3	Psenner analyses	24
3	Module 2: P-nalevering en alkaliene desorptie in een labexperiment	28
3.1	Materiaal en methode	28
3.1.1	Veldwerkzaamheden	28
3.1.2	Opzet experiment	29
3.1.3	Analyses.....	31
3.1.4	Elementenanalyse (ICP en auto-analysers)	31
3.2	Resultaten en discussie.....	32
3.2.1	Aerobe versus anaerobe nalevering met en zonder Phoslock	32
3.2.2	Alkaliene desorptie onder aerobe condities met en zonder Phoslock	39
3.2.3	Lanthaanconcentraties in de kolommen.....	41
4	Module 3: Een veldexperiment met Phoslock	44
4.1	Materiaal en methode	44
4.1.1	Veldwerkzaamheden	44
4.1.2	Analyses.....	45
4.1.3	Elementenanalyse (ICP en auto-analysers)	46
4.2	Resultaten en discussie.....	47

5	Algemene discussie, conclusies en aanbevelingen	54
5.1	Algemene discussie.....	54
5.2	Conclusies	59
5.3	Aanbevelingen.....	59
6	Literatuur	62

1 INLEIDING

1.1 Aanleiding

In de Kralingse plas (circa 100 ha, gelegen in de Rotterdamse wijk Kralingen) wordt al meerdere jaren gewerkt om de waterkwaliteit en de ecologische toestand te verbeteren. Meer specifiek heeft de Gemeente Rotterdam samen met het Hoogheemraadschap van Schieland en Krimpenerwaard het volgende doel geformuleerd voor het project Kralingse Plas:

Het project Kralingse Plas heeft als doel een voedselarm milieu in de plas te creëren waardoor blauwalg minder kans krijgt om te bloeien en voor overlast te zorgen en te komen tot een biologisch gezond en helder watersysteem dat voldoet aan de eisen van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW)

Onderzoekcentrum B-WARE is gevraagd voor een vooronderzoek om te bepalen of door een dosering van Phoslock het in de bodem vrijkomende fosfor kan worden gebonden en de nalevering van fosfaat uit de onderwaterbodem naar de waterlaag (sterk) kan afnemen.

Phoslock is een gemodificeerd bentoniet dat bestaat uit 95% bentoniet met 5% lanthaan. Tijdens het productieproces van Phoslock worden de aanwezige kationen op de geladen kleioppervlakte vervangen door lanthaanionen. Door de elektrostatische binding van de lanthaanionen met de bentonietklei komen ze niet gemakkelijk meer vrij, maar blijven wel beschikbaar om te reageren met fosfaationen wanneer ze daarmee in contact komen. Lanthaan en fosfor binden in een 1 op 1 verhouding waarbij het uiterst slecht oplosbare rhabdofaan (LaPO_4) wordt gevormd. Phoslock staat dan ook bekend als een potentieel zeer krachtige P-binder (Van Oosterhout & Lüring, 2013). Een succesvolle toepassing van Phoslock op grote schaal is echter afhankelijk van de specifieke fysisch-chemische eigenschappen van de plas zelf. Onder andere een te lage pH (lager dan 5) of een pH hoger dan 9 kunnen een negatief effect hebben op de binding van P aan Phoslock (Spears et al., 2013). Een potentieel risico van toxische effecten op biota zoals bijvoorbeeld zoöplankton is klein, mede ook vanwege de veelal lage doseringen die worden gebruikt. Phoslock additie kan dan ook een veilige en kansrijke maatregel zijn om fosfaat te binden in de bodem, waardoor het sterk kan bijdragen aan de bestrijding van blauwalgen-overlast (Van Oosterhout & Lüring, 2013).

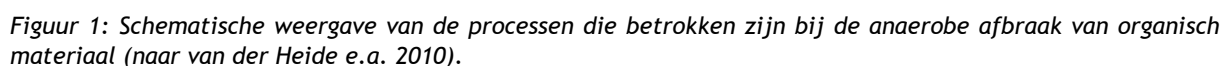
In deze opdracht zal specifiek voor de Kralingse Plas worden beoordeeld of en hoe deze maatregel effectief kan worden toegepast. Onderzoekcentrum B-WARE voert het onderzoek uit aan de hand van 3 modules; (1) een ruimtelijke inschatting van de potentiële mobilisatie van fosfor in het sediment en een inschatting van de interne nalevering van fosfor in de Kralingse plas aan de hand van bodemanalyses, dit om de vereiste Phoslock dosering te kunnen berekenen (2) een labexperiment waarbij wordt gekeken hoe groot de P-nalevering is op verschillende locaties bij verschillende omstandigheden (met en zonder Phoslock en met en zonder zuurstof) en of Phoslock chemische P-desorptie bij een stijgende pH kan tegengaan en (3) een in-situ enclosure-experiment waarbij in het veld het effect van het toedienen Phoslock wordt getest op het vastleggen van fosfaat.

1.2 Achtergrond biogeochemische processen in onderwaterbodems

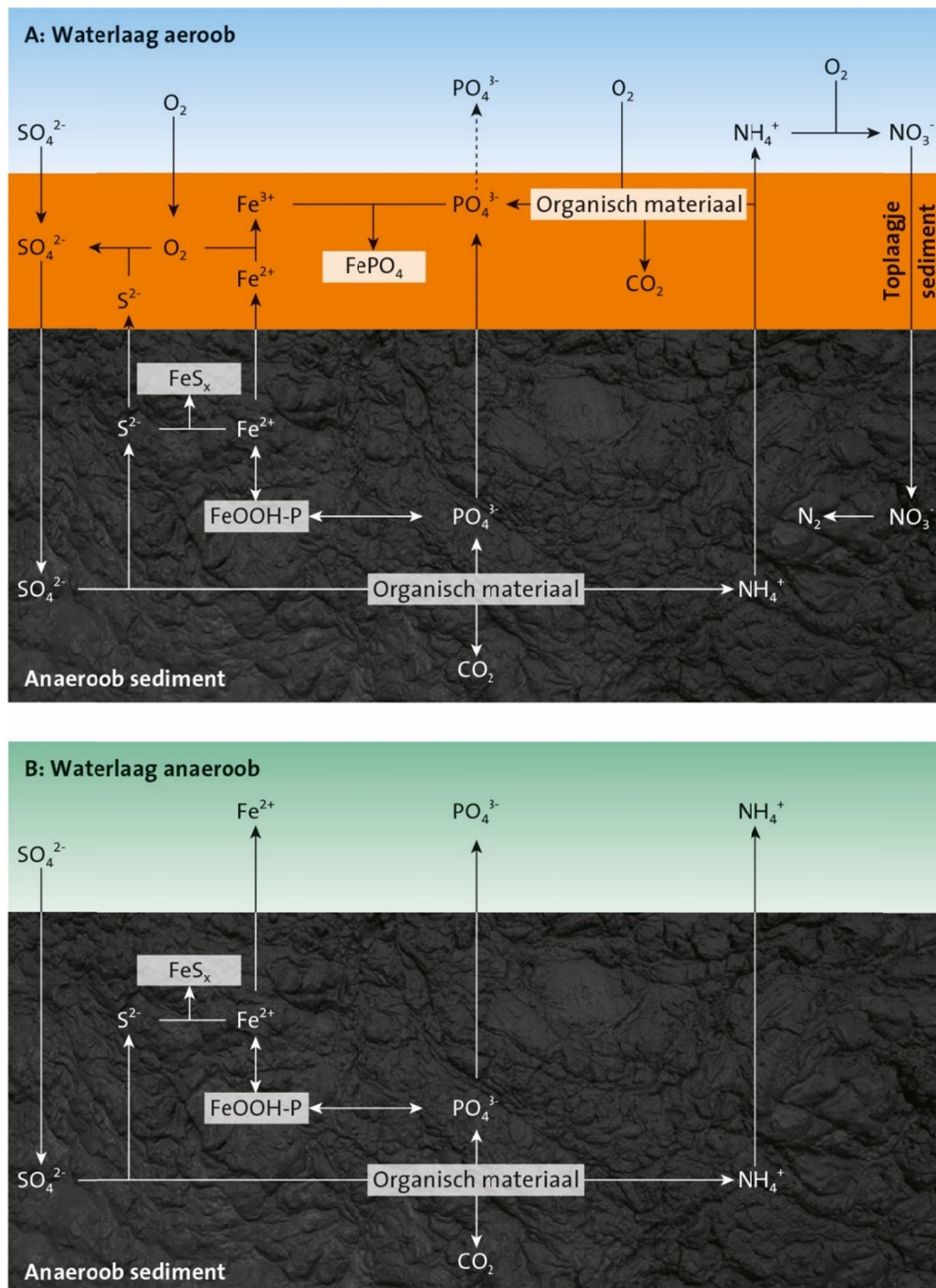
Bij de afbraak van reactief organisch materiaal wordt organische stof omgezet in anorganisch koolstof (TIC = Total Inorganic Carbon = CO_2 plus bicarbonaat) en ammonium. Onderwaterbodems zijn permanent waterverzadigd en hierdoor overwegend zuurstofarm. Dieper in de waterbodem (> 0,5-1 cm diepte) is meestal geen zuurstof meer beschikbaar. Onder anaerobe omstandigheden vindt de afbraak van organisch materiaal plaats door bacteriën die in plaats van zuurstof andere stoffen als elektronenacceptor gebruiken. Dit worden alternatieve elektronacceptoren genoemd (Smolders e.a., 2006). Na zuurstof zijn respectievelijk nitraat, mangaan(V), ijzer(III) en sulfaat de energetisch meest gunstige elektronenacceptoren. Kwantitatief zijn ijzer en/of sulfaat meestal de belangrijkste alternatieve elektronacceptoren in anaerobe bodems (figuur 1). Bij een voldoende beschikbaarheid van reactief organisch materiaal kan het slecht oplosbare driewaardige ijzer (aanwezig in ijzer(hydr)oxides) gaan functioneren als alternatieve elektronenacceptor. Hierbij wordt het omgezet naar het beter oplosbare tweewaardige ijzer (Fe^{2+}). Het fosfor dat aan de ijzer(III)hydroxides was gebonden en het fosfor dat in het organische materiaal aanwezig was komt hierbij vrij. Dit fosfor kan vervolgens weer gebonden worden in de bodem, maar kan ook (deels) accumuleren in het poriewater.

Bij de anaerobe afbraak van reactief organisch materiaal in de onderwaterbodem komt ook ammonium vrij. Omdat koolstof en stikstof veelal in een min of meer vaste verhouding in het organische materiaal aanwezig zijn is de TIC concentratie van het poriewater meestal gecorreleerd met de ammonium concentratie. Dit opgeloste ammonium kan vrij naar de waterlaag diffunderen waar het kan worden geoxideerd tot nitraat (nitrificatie). Het nitraat uit de waterlaag kan in de anaerobe onderwaterbodems weer worden gedenitrificeerd tot stikstofgas (N_2) of lachgas (N_2O) waarna het verdwijnt uit het systeem. Nitrificatie en denitrificatie zijn microbiële processen die in de winter langzaam verlopen. Dit is de reden waarom ammonium- en nitraatconcentraties in de winter kunnen stijgen in de waterlaag, terwijl ze in de zomermaanden meestal erg laag zijn. Behalve deze microbiële processen speelt ook opname door algen en waterplanten in het groeiseizoen een rol bij de lage stikstofconcentraties in de zomer. Alleen wanneer de waterlaag anaeroob wordt kan er geen nitrificatie van ammonium meer plaatsvinden en kan ook in de zomer ammonium accumuleren in de waterlaag.

In permanent anaerobe bodems fungeren onder andere nitraat (NO_3^-), driewaardig ijzer (Fe^{3+}) en sulfaat (SO_4^{2-}) als alternatieve elektronenacceptor voor de afbraak van organisch materiaal (figuur 1). De beschikbaarheid van deze alternatieve elektronenacceptoren binnen een watersysteem zal dan ook bijdragen aan de afbraak van organisch materiaal in de anaerobe onderwaterbodem. Bij de reductie van sulfaat komt sulfide vrij. Het sulfide bindt aan ijzer dat aanwezig is in de onderwaterbodem, waardoor de mobiliteit van ijzer afneemt, en tevens de binding van fosfor aan ijzer(hydr)oxiden vermindert (Lamers e.a., 1998; Smolders e.a., 2006). Hierdoor kan er ook minder fosfaat gebonden worden in de bodem, met een stijging van de fosfaatconcentratie in het bodemwater van de onderwaterbodem als gevolg. (Smolders e.a., 2006). Naarmate een groter deel van het ijzer in de bodem gebonden is aan sulfide zal ook de ijzerconcentratie van het poriewater dalen. In relatief ijzerarme bodems en/of extreem sulfaat belaste systemen kan er ook sulfide ophopen in de onderwaterbodem. Dit sulfide is giftig voor veel soorten wortelende waterplanten (Lamers e.a., 2013).



De ijzerval kan functioneren zolang er voldoende zuurstof in de waterlaag boven de onderwaterbodem aanwezig is. Wanneer de waterlaag zuurstofarm wordt, kan ijzer niet meer worden geoxideerd en zal fosfaat samen met het ijzer naar de waterlaag diffunderen. Dit kan met name in de zomermaanden gebeuren wanneer het warm is, en er veel reactief organisch materiaal, dode algen en plantenresten in de toplaag aanwezig zijn. De hoge microbiële activiteit kan er dan, samen met het feit dat er in warmer water minder zuurstof kan oplossen, voor zorgen dat de zuurstofconcentratie in de waterlaag sterk daalt.



Figuur 2: Interacties tussen de zwavel-, ijzer- en fosforkringloop in wateren met een zuurstofhoudende waterlaag (A) en wateren met een zuurstofarme waterlaag (B). In oranje is het geoxideerde toplaagje van de onderwaterbodem (het sediment) weergegeven. Dit laagje is meestal maar enkele millimeters dik (Bron: Smolders e.a. (2019))

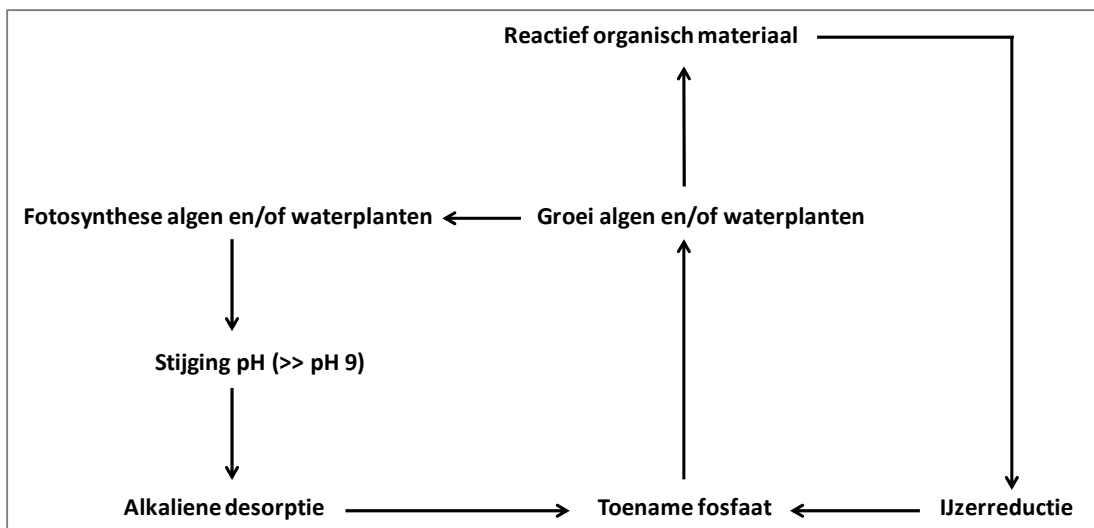
Zolang de waterlaag aeroob is, is de ratio tussen de ijzer- en de fosforconcentratie van het bodemwater bepalend voor de mate van fosfornalevering uit de waterbodem naar de waterlaag. Smolders e.a. (2001) vonden, gebaseerd op een naleveringsexperiment, een toename van de nalevering van P naar de waterlaag bij een Fe/P ratio lager dan 5 en vonden een extra forse nalevering van P uit het sediment bij een Fe/P ratio in het bodemwater lager 1 (mol/mol). Ook Geurts e.a. (2010) vonden in naleveringsproeven een grenswaarde van 1 (mol/mol) waaronder de P

nalevering fors toeneemt. De nalevering uit het sediment neemt vervolgens toe bij toenemende P concentraties van het bodemwater.

Als vuistregel kunnen we hanteren dat bij een Fe/P ratio hoger dan 1 de bodem waarschijnlijk vooral fosfor zal naleveren wanneer de toplaag van de bodem anaëroob wordt. Onder anaerobe omstandigheden heeft de Fe/P ratio namelijk geen invloed meer op de nalevering, omdat de ijzerval dan niet meer werkt.

IJzer is belangrijk voor de binding van fosfaat in de waterbodem, waarbij veel fosfor gebonden kan zijn aan ijzer(hydr)oxides maar ook aan aluminium(hydr)oxides. Onder zuurstofloze omstandigheden kan als gevolg van de reductie van ijzer, fosfaat vrijkomen. De pH (zuurgraad) heeft echter ook invloed op de binding van fosfaat aan deze ijzer- en aluminium(hydr)oxides. Bij een lagere pH ontstaan positief geladen bindingsplaatsen waaraan fosfaat kan binden. Bij een hoge pH wordt fosfaat verdrongen door hydroxide (OH^-) en verliezen ijzer- en aluminium(hydr)oxides de positieve lading waardoor fosfaat in een relatief korte periode vrij kan komen in de waterlaag (Parker e.a., 2003). Dit proces heet alkaliene desorptie en kan met name optreden in (sterk) gebufferde wateren wanneer door de fotosynthese van ondergedoken waterplanten en/of algen de pH van het oppervlaktewater sterk stijgt (tot pH-waarden $\gg 9,0$). Ook in de Kralingse Plas kan de pH in de zomermaanden soms hoog oplopen. Als gevolg van alkaliene desorptie neemt de fosfaatbeschikbaarheid toe en dit kan via een koppeling van processen leiden tot een nog sterkere mobilisatie van fosfaat (

Figuur) en uiteindelijk ook tot problemen met (blauw)algen.



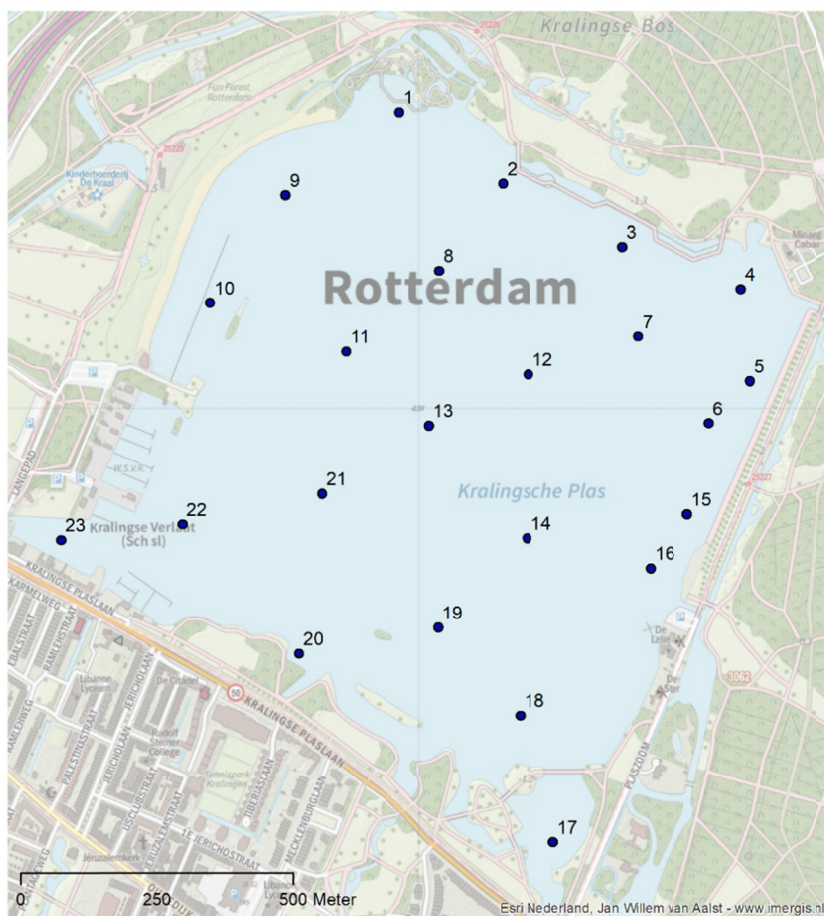
Figuur 3: Schematische weergave van de gevolgen van alkaliene desorptie voor de waterkwaliteit. Wanneer de pH als gevolg van de fotosynthetische activiteit van algen en/of waterplanten sterk stijgt (>9 pH) kan er alkaliene desorptie plaatsvinden waarbij ijzer(hydr)oxides geen fosfaat meer kunnen binden. Bij een toename van de fosfaatbeschikbaarheid kan de fotosynthetische activiteit verder toenemen waardoor de pH verder stijgt en de fosfaatbeschikbaarheid verder toeneemt. Bij de afbraak van het organisch materiaal van de algen en/of waterplanten wordt onder anaerobe omstandigheden ijzer gereduceerd waarbij het aan ijzer gebonden fosfaat ook versneld vrij kan komen. Op deze wijze ontstaat er een koppeling van processen die elkaar versterken en de waterkwaliteit negatief beïnvloeden waardoor een (blauw)algen bloei kan ontstaan.

2 MODULE 1: HETEROGENITEIT EN EIGENSCHAPPEN WATERBODEM

2.1 Materiaal en Methode

2.1.1 Veldwerkzaamheden

In figuur 4 worden de 23 locaties weergegeven waar in februari en maart 2020 monsters van de onderwaterbodem van de Kralingse plas werden verzameld. Met behulp van een zuigerboor werden per locatie vijf sediment cores gestoken. Deze werden gescheiden in de sliblaag (indien aanwezig) en de hieronder gelegen 'vaste' onderwaterbodem, tot een maximum diepte van 10 centimeter. Wanneer er sprake was van een zeer dunne sliblaag (1 a 2 centimeter) kon deze niet apart worden verzameld, en is deze gecombineerd met de zandlaag eronder als één monster verzameld. Per locatie werden de monsters van de sliblaag en de vaste onderwaterbodem apart gemengd in een luchtdicht afgesloten emmertje. Op iedere locatie werden aantekeningen gemaakt van de waterbodem en de slibdikte. Direct na monsternamen werden rhizons in de emmers aangebracht. De teflon buitenkant van deze rhizons bevat poriën met een doorsnede van ongeveer 0,15 micrometer. De rhizons werden via een slangetje verbonden met een injectiespuit, waarmee onderdruk kan worden aangebracht. Hiermee werd poriewater uit de bodems gezogen. De bodems en het poriewater werden daarna bij 4°C bewaard voor verdere analyse.



Figuur 4: locaties waar monsters werden verzameld van de sliblaag en de vaste onderwaterbodem.

2.1.2 Waterbodem- en poriewateranalyses

Poriewater:

De pH werd gemeten met een standaard Ag/AgCl₂ elektrode verbonden met een radiometer (Copenhagen, type TIM840). De hoeveelheid opgelost anorganisch koolstof (TIC: CO₂ en HCO₃) werd bepaald met behulp van infrarood gas analyse (ABB Advance Optima IRGA). Het EGV (Elektrisch Geleidend Vermogen) werd bepaald met een HACH EGV-probe verbonden met een HQD-meter. Een deel van het bodemvocht werd gefixeerd met een 4% HCl-oplossing. De monsters voor de auto-analyzer (voor bepaling van NH₄⁺, NO₃⁻, K⁺, Na⁺ en Cl⁻) werden bewaard bij een temperatuur van -20 °C tot aan de analyse. De monsters voor de ICP-OES (voor bepaling van Al, Ca, Mg, P, Na, K, Fe, S Mn en Zn) werden aangezuurd voor analyse en bewaard bij 4 °C.

Waterbodem:

Een bekend volume van de sedimentmonsters werd gedroogd waarna het vochtgehalte en het massa volume (kilogram droge stof per liter bodemvolume) werd berekend. Van het gedroogde monster werd een deel verast/uitgegloeid (gedurende 5 uur bij 550 °C). Uit de afname van de massa tijdens verassen (gloeiverlies) werd het organisch stofgehalte berekend.

Van het gedroogde monster werd een deel ontsloten met geconcentreerd salpeterzuur en waterstofperoxide in een gesloten destructiemagnetron. Hierbij wordt de verweerbare fractie aan elementen van een bodem vrijgemaakt. Het destruaat werd doorverdund waarna de concentraties fosfor (P), calcium (Ca), magnesium (Mg), kalium (K), ijzer (Fe), mangaan (Mn), zwavel (S), silicium (Si) en aluminium (Al) werden bepaald met een ICP.

2.1.3 Elementenanalyse (ICP en auto-analysers)

De concentraties calcium (Ca), magnesium (Mg), aluminium (Al), ijzer (Fe), mangaan (Mn), fosfor (P), zwavel (S; als maat voor sulfaat), silicium (Si) en zink (Zn) werden bepaald met behulp van een Inductively Coupled Plasma Spectrofotometer (ICP-OES, ICAP 6300, Thermo Fisher Scientific of, ARCOS MV, Spectro). De concentraties nitraat (NO₃⁻), ammonium (NH₄⁺) en fosfaat (PO₄³⁻) werden colorimetrisch bepaald met een Seal auto-analyser III met behulp van resp. salicylaatreagens, hydrazinesulfaat en ammoniummolybdaat/ascorbinezuur. Chloride (Cl⁻) werd colorimetrisch bepaald met een Bran+Luebbe auto-analyser III systeem met behulp van mercuritiocyanide. Natrium (Na⁺) en kalium (K⁺) werden vlamfotometrisch bepaald met een Sherwood Model 420 Flame Photometer.

2.1.4 Psenner analyses

De studie omvatte ook een gedetailleerde Psenner-fractionering van het sediment die werd uitgevoerd om de potentieel mobiliseerbare fosforfracties van het sediment te bepalen zodat een advies kan worden opgesteld voor de Phoslock-dosering. Deze analyses werden uitgevoerd door Dr. Said Yasser en Dr. Maíra Mucci van 'Limno solutions international'. De monsters zijn geëxtraheerd volgens Psenner (1984) en voorbereid in Wageningen. De Psenner-extracten en het sediment werden vervolgens naar het geaccrediteerde laboratorium Chemisch-Technisches Laboratorium Luers GmbH & Co. KG in Bremen gestuurd voor verdere analyse.

In de Psenner analyses wordt het sediment geëxtraheerd met verschillende extractiemiddelen met oplopende sterkte. Allereerst wordt het direct beschikbare P uit het poriewater vrijgemaakt door te schudden met anaeroob gedestilleerd water. Nadat het sediment is gecentrifugeerd wordt de pellet geëxtraheerd met een bicarbonaat/dithioniet oplossing. In dit extract wordt zowel 'Soluble

Reactive Phosphorous' (SRP) en totaal-P in het extract gemeten. Het verschil tussen beiden is het 'Non Reactive Phosphorous' (NRP). Het SRP in deze extractiestap staat voor het als gevolg van reductieprocessen mobiliseerbare P dat gebonden is aan ijzer en mangaan in de bodem. Het NRP in deze stap bestaat uit organisch P dat gemobiliseerd kan worden onder gereduceerde condities. Beide fracties in de bodem behoren tot de beschikbare P fractie die door Phoslock moet kunnen worden geïmmobiliseerd.

Hierna wordt het pellet geëxtraheerd met 1 M natronloog. Ook hier wordt er een SRP en NRP fractie bepaald. De NRP fractie van deze extractiestap staat voor organisch P dat gebonden is in detritus, humuszuren en micro organismen. Ook deze fractie behoort tot de beschikbare P fractie. De SRP fractie van deze extractie staat voor de aan ijzer- en aluminium (hydr)oxiden gebonden P fractie die kan worden vrijgemaakt bij een sterke stijging van de pH. Deze fractie behoort in principe niet tot de beschikbare P fractie omdat deze alleen bij een sterk verhoogde pH waarde wordt vrijgemaakt.

Tot slot wordt het pellet verast bij 520°C en geëxtraheerd met 1 M HCl om het refractaire (inerte) P te bepalen.

De som van het direct beschikbare P in het poriewater, de SRP en de NRP fractie van de bicarbonaat/dithioniet extractiestap en de NRP fractie van de Natronloog extractie stap wordt als potentieel mobiliseerbaar P gezien en moet kunnen worden geïmmobiliseerd door Phoslock. Omdat de pH in de Kralingse plas in de zomer sterk kan oplopen tot waarden hoger dan 9 waardoor alkaliene desorptie kan plaatsvinden, is het raadzaam om ook de SRP fractie uit de natronloogextractie stap te immobiliseren.

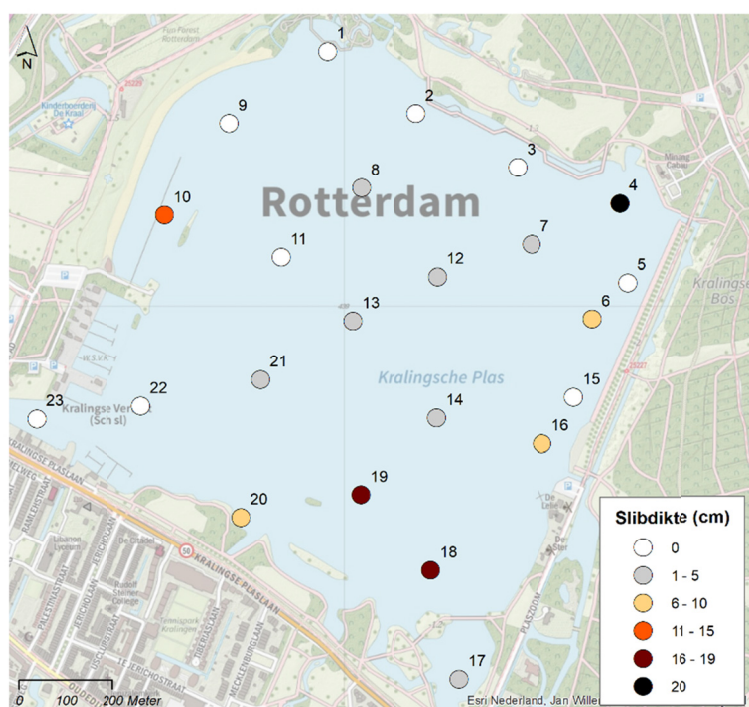
2.2 Resultaten en discussie

2.2.1 Bodem

De waterbodem van de Kralingse plas bestaat over het algemeen uit een dunne sliblaag met daaronder zand. De zandlaag is in het recente verleden aangebracht om de hieronder liggende veenbodem af te dekken en hiermee de fosfaatnalevering te verminderen. Op negen locaties werd geen sliblaag aangetroffen, bij negen locaties werd minder dan 10 centimeter slib aangetroffen. Op vijf locaties werd 10 cm of meer aan slib aangetroffen (tot maximaal 20 centimeter): locatie 4, 10, 18, 19 en 20 (tabel 1 en figuur 5).

Tabel 1: Slibdikte van alle bemonsterde locaties, gemeten in februari en maart 2020.

Locatie	Slibdikte (cm)	Locatie	Slibdikte (cm)
1	0	13	1
2	0	14	2
3	0	15	0
4	20	16	6
5	0	17	1
6	6	18	15 - 20
7	4	19	15 - 20
8	2	20	10
9	0	21	1
10	5 - 20	22	0
11	0	23	0
12	2		



Figuur 5: Verdeling van de slibdikte, gemeten in het voorjaar van 2020, in de Kralingse plas.

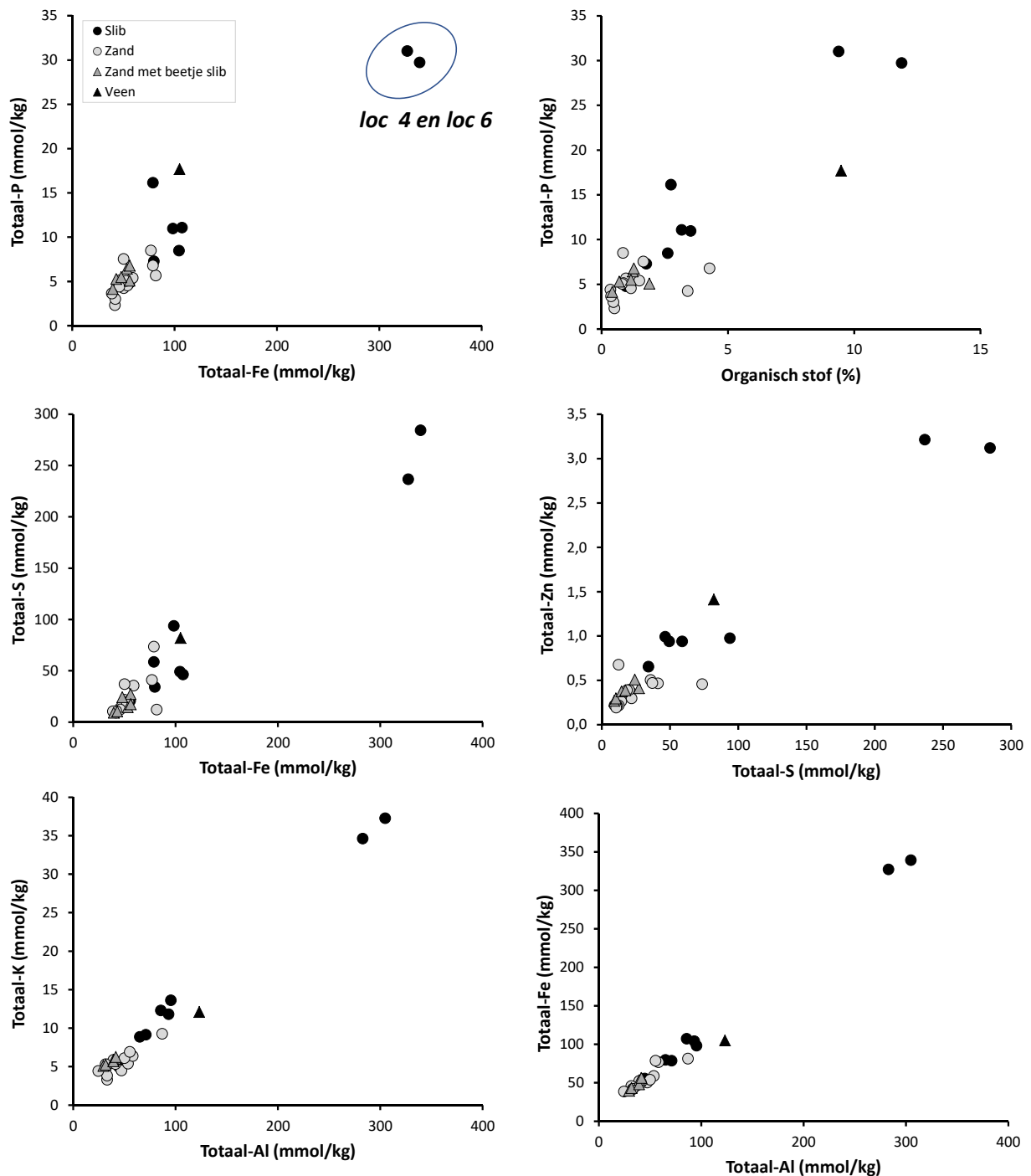
In tabel 2 zijn alle door B-WARE gemeten parameters in de bovenste 10 centimeter van de waterbodem weergegeven. In figuur 6 worden een aantal correlaties tussen de bodemparameters gegeven. Op locatie 2 en locatie 20 is ook de iets diepere waterbodem verzameld en geanalyseerd. Het organisch stofgehalte is gemiddeld 2,5%, echter in het 'veen' van locatie 2 en de sliblaag van locatie 4 en 6 werd meer organisch stof aangetroffen: tussen 9 en 11%.

Tabel 2: Gemeten totaalgehalten aan verschillende elementen en het organisch stofpercentage, vochtpercentage en de 'bulk density' (kg droge stof per liter bodemvolume) voor de verzamelde bodems. Alle elementgehalten zijn in mmol per kilogram droge bodem.

Loc.	Bodem	Diepte cm	Vocht- gehalte %	Bulk density kg/l	Org. Stof %	Al-t	Ca-t	Fe -t	K-t	Mg-t	Mn-t	Na-t	P-t	S-t	Si-t	Zn-t	Fe/S
			mmol/kg DW														mol/mol
1	Zand	0-10	23,1	1,5	0,96	86,9	433	81,5	9,3	59,2	2,0	2,8	5,7	12,2	15,2	0,7	6,7
2	Zand	0-10	21,9	1,1	3,41	47,1	485	50,3	4,5	45,2	1,6	3,0	4,2	21,8	15,5	0,3	2,3
2	Veen	15-20	39,2	1,0	9,48	123,2	238	105,0	12,1	59,4	2,3	5,8	17,7	82,1	14,0	1,4	1,3
3	Zand	0-10	28,1	1,3	1,49	53,6	660	59,0	5,4	57,7	2,2	3,2	5,4	35,6	14,5	0,5	1,7
4	Slib	0-10	72,2	0,4	11,88	304,7	1101	339,3	37,3	162,9	11,0	25,1	29,7	284,4	25,4	3,1	1,2
5	Zand	0-10	27,0	1,3	0,85	58,0	640	76,9	6,4	67,8	3,9	3,1	8,5	41,2	15,2	0,5	1,9
6	Slib	0-6	63,7	0,5	9,38	282,8	1080	327,3	34,6	162,5	12,0	20,8	31,0	236,6	17,1	3,2	1,4
6	Zand	6-10	23,6	1,5	0,86	37,0	659	46,5	5,4	42,9	1,4	4,3	5,1	14,3	11,2	0,3	3,3
7	Slib	0-4	46,9	0,9	3,17	85,6	953	107,3	12,3	64,3	3,6	12,4	11,1	46,4	13,0	1,0	2,3
7	Zand	4-10	25,0	1,4	1,16	49,9	600	53,9	6,1	43,7	1,4	3,5	4,6	20,0	13,7	0,4	2,7
8	Zand*	0-10	29,0	1,4	1,89	41,4	695	56,0	6,0	44,4	1,7	4,0	5,1	27,2	10,0	0,4	2,1
9	Zand	0-10	31,8	1,2	1,65	41,1	1243	50,2	5,3	36,4	1,9	24,6	7,5	37,0	13,5	0,5	1,4
10	Slib	0-10	37,5	1,0	2,74	70,9	838	78,8	9,1	56,9	3,3	9,5	16,1	58,8	10,5	0,9	1,3
11	Zand	0-10	27,9	1,3	0,81	39,4	646	52,4	5,9	42,7	1,5	3,8	5,1	18,5	11,6	0,4	2,8
12	Zand*	0-10	22,8	1,6	0,42	29,5	960	39,7	5,1	35,7	1,2	9,6	4,1	9,1	9,7	0,3	4,3
13	Zand*	0-10	21,0	1,5	0,70	31,8	680	43,0	5,2	42,5	1,8	3,1	5,3	10,4	8,6	0,3	4,2
14	Zand*	0-10	28,0	1,3	1,24	39,4	685	53,4	5,9	42,1	2,8	4,1	6,4	14,4	9,8	0,4	3,7
15	Zand	0-10	39,2	0,9	4,27	55,3	1169	78,7	6,9	64,6	5,1	10,3	6,8	73,5	9,4	0,5	1,1
16	Slib	0-6	21,6	1,4	0,96	44,6	499	55,6	5,0	52,2	2,5	2,6	4,8	20,8	10,1	0,4	2,7
16	Zand	6-10	16,0	1,4	0,50	33,0	425	41,7	3,3	40,6	1,3	1,2	2,3	9,2	7,4	0,2	4,5
17	Zand*	0-10	27,4	1,3	1,16	39,4	631	47,9	5,7	39,7	1,5	3,4	5,5	24,2	11,2	0,5	2,0
18	Slib	0-10	39,3	0,9	2,61	93,2	889	104,2	11,8	67,5	3,1	8,9	8,5	49,3	11,4	0,9	2,1
19	Slib	0-10	31,4	1,2	1,77	64,9	875	79,7	8,9	63,4	2,6	4,9	7,3	34,2	10,4	0,7	2,3
20	Slib	0-10	48,8	0,7	3,52	95,4	1544	98,3	13,6	76,1	3,9	11,6	11,0	93,8	11,5	1,0	1,0
20	Zand	10-20	19,1	1,3	0,34	31,7	732	45,9	5,3	50,5	1,4	3,1	4,4	12,3	7,1	0,2	3,7
21	Zand*	0-10	27,2	1,3	1,28	41,7	805	56,3	6,2	52,3	2,8	4,2	6,8	17,3	9,2	0,4	3,3
22	Zand	0-10	16,8	1,4	0,47	33,1	547	42,0	3,8	45,5	1,2	1,3	3,0	11,0	6,9	0,2	3,8
23	Zand	0-10	17,5	1,3	0,37	24,4	782	38,7	4,4	36,1	1,1	7,3	3,7	10,5	7,3	0,2	3,7

* zand incl 1 of 2 cm laagje slib

In figuur 6 is te zien dat een aantal bodemparameters sterk met elkaar gecorreleerd zijn. De correlatie tussen totaal-Al (aluminium) en totaal-K (kalium) wordt veroorzaakt doordat in verweerbare lutumdeeltjes aluminium en kalium in een vast verhouding voorkomen. Ook het ijzer- en het zinkgehalte (totaal-Fe en totaal-Zn) van de bodem is gecorreleerd met het aluminiumgehalte. We zien dat slibbodem over het algemeen hogere gehalten hebben aan deze elementen dan de zandbodems (figuur 6, tabel 2). Dit hangt samen met de samenstelling van de bodems. Wanneer deze rijker is aan fijne deeltjes bevat deze ook meer lutum, ijzer(hydr)oxide, organisch stof en fosfor (totaal-P). Het fosfor in de bodem is waarschijnlijk voor een groot deel aan ijzer- of aluminium(hydr)oxides gebonden en deels in de vorm van organisch materiaal aanwezig. Ook het zwavelgehalte (totaal-S) van het sediment is gecorreleerd met het ijzergehalte en het organisch stofgehalte. Dit kan ook betekenen dat een deel van het ijzer in de bodem gebonden is aan sulfide.



Figuur 6: Correlaties tussen chemische parameters in de bodem (sliblaag en vaste bodem) van de bemonsterde locaties. Het gaat om totaalgehalten per kg droge bodem.

De als slib gecategoriseerde monsters hebben hogere organische stof-, lutum- ijzer- en fosforgehalten dan de zandbodems. Met name op locatie 4 en 6 worden hoge gehalten gemeten. Het slib heeft op deze locaties ook de laagste 'bulk density' (kg droge stof per liter bodem). Waarschijnlijk gaat het hier om slib dat in de oever is aangebracht en hieruit is weggelekt de plas in (Geurts et al., 2013). Ook de verzamelde zandlagen zijn in verschillende mate verrijkt met deze elementen. Waarschijnlijk door een verschillende mate van vermenging van fijn slib met het zand.

2.2.2 Poriewater

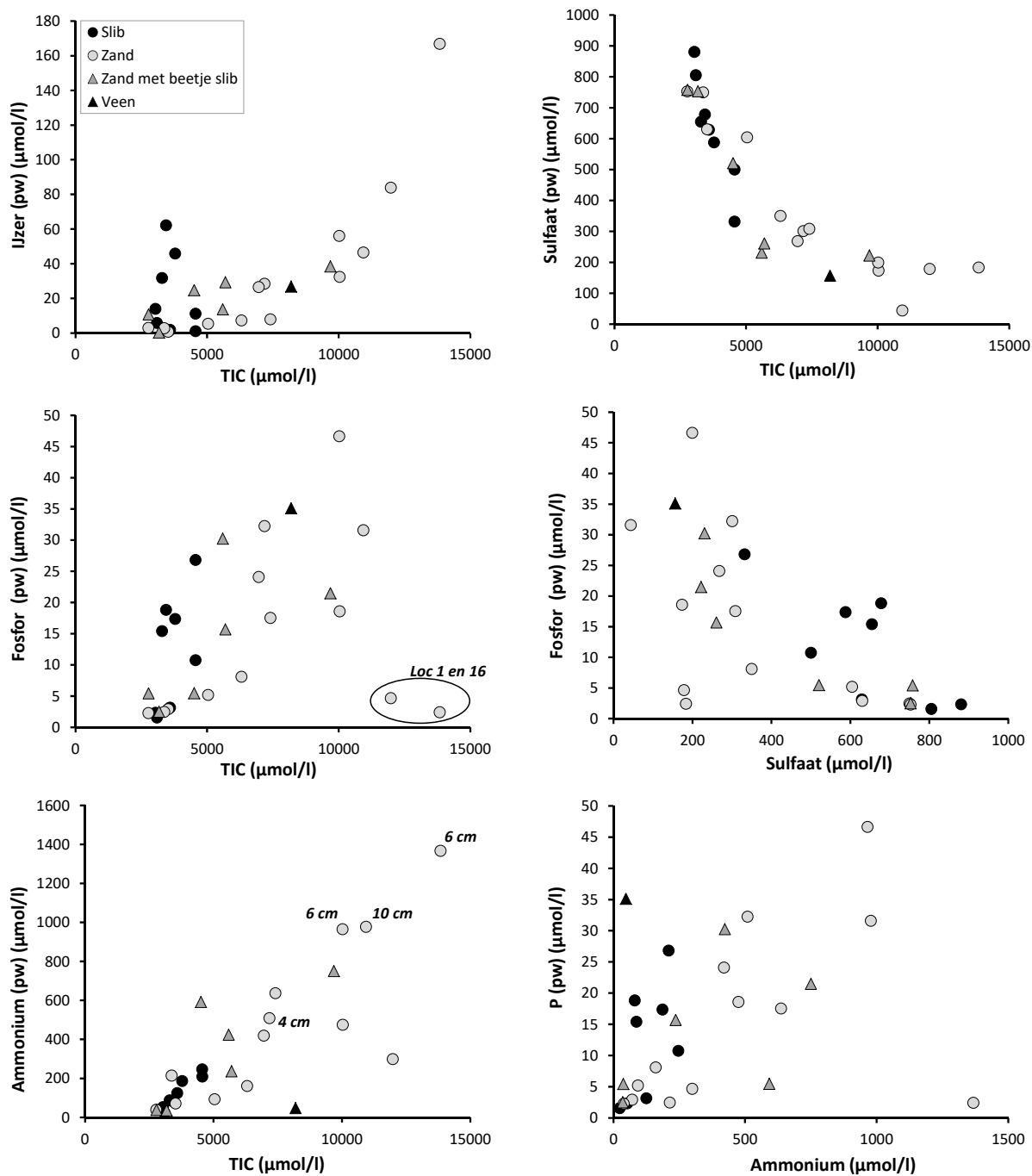
De gemeten concentraties in het poriewater zijn weergegeven in tabel 3. De pH van het poriewater varieert weinig en is gemiddeld 7,3. De concentratie ijzer is over het algemeen vrij laag (gemiddeld 18 µmol/l) en varieert sterk (1 - 167 µmol/l). Het poriewater bevat niet heel veel fosfor (maximaal 47 µmol/l), maar mede door de lage ijzerbeschikbaarheid komt de Fe/P ratio vaak lager uit dan 1, en dat is ongunstig. Daarnaast is de ammoniumconcentratie van het poriewater op een aantal plekken, met name in de zandlaag, hoog. Op locatie 6, 20 en met name locatie 16 (met een NH₄-concentratie van 1368 µmol/l) is het ammoniumgehalte erg hoog in de zandlaag.

Tabel 3: De gemeten parameters in het poriewater, alle concentraties behalve pH en EGV, worden gegeven in µmol/l

Loc.	Bodem	Diepte	pH	EGV	CO ₂	HCO ₃	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn	NO ₃	NH ₄	Fe/P
		cm		µS/cm																	mol/mol
1	Zand	0-10	7,13	1508	1808	10170	0,1	4224	4124	83,9	424	1080	56,0	3191	4,7	179	377	0,2	0,7	299	18,0
2	Zand	0-10	7,14	1262	1491	8543	0,0	2974	3931	32,4	568	864	19,8	3119	18,6	174	425	0,1	0,6	475	1,7
2	Veen	15-20	7,11	1110	1302	6896	0,2	2593	3838	26,8	403	714	18,9	2993	35,1	157	472	0,2	0,7	48	0,8
3	Zand	0-10	7,35	968	495	4544	0,1	2064	3671	5,3	197	589	31,1	2749	5,2	604	241	0,2	0,5	93	1,0
4	Slib	0-10	7,21	843	485	3296	0,2	1515	3604	45,8	182	481	14,5	2677	17,4	588	269	0,2	0,5	187	2,6
5	Zand	0-10	7,31	1019	665	5644	0,1	2243	3708	7,3	196	607	97,4	2786	8,1	350	282	0,2	0,5	161	0,9
6	Slib	0-6	7,31	853	365	3075	0,1	1586	3603	62,2	187	502	17,1	2724	18,8	678	304	0,4	0,5	81	3,3
6	Zand	6-10	6,95	1187	2129	7894	0,0	2479	3709	56,0	272	769	35,7	2944	46,7	199	651	0,3	0,5	965	1,2
7	Slib	0-4	7,55	874	199	2892	0,2	1679	3640	5,8	194	517	25,3	2706	1,6	805	209	0,4	0,5	24	3,7
7	Zand	4-10	7,11	1094	1129	6048	0,1	2317	3806	28,4	271	666	21,3	2889	32,2	301	476	0,5	0,5	509	0,9
8	Zand*	0-10	7,33	958	567	5029	0,0	1878	3777	13,7	196	538	18,0	2733	30,2	231	424	0,2	0,5	424	0,5
9	Zand	0-10	7,25	1132	891	6515	0,0	2428	3883	7,9	233	657	22,2	2912	17,5	309	450	0,4	0,4	637	0,5
10	Slib	0-10	7,29	997	498	4061	0,6	2146	4023	11,1	233	659	37,1	3104	10,7	500	345	0,2	2,5	246	1,0
11	Zand	0-10	7,24	1036	841	6119	0,2	2108	3810	26,5	202	668	23,4	2902	24,1	268	449	0,2	0,4	420	1,1
12	Zand*	0-10	7,33	979	576	5125	0,2	1973	3926	29,3	215	606	21,4	2888	15,7	261	409	0,2	0,4	236	1,9
13	Zand*	0-10	7,60	882	159	2622	0,2	1727	3933	10,7	201	579	22,0	3061	5,4	758	222	0,2	4,2	38	2,0
14	Zand*	0-10	7,62	879	174	2999	0,2	1698	3904	0,3	201	566	27,4	3027	2,5	753	222	0,3	4,1	36	0,1
15	Zand	0-10	7,55	936	226	3293	0,3	1949	3933	0,8	223	605	33,3	3034	2,9	630	253	0,3	1,9	71	0,3
16	Slib	0-6	7,57	938	219	3370	0,5	1906	3943	1,8	206	594	59,0	3025	3,1	629	245	0,2	4,6	125	0,6
16	Zand	6-10	6,78	1541	3986	9853	0,2	3986	4260	166,9	305	1089	98,5	3333	2,4	184	546	0,6	3,2	1368	69,0
17	Zand*	0-10	7,08	1193	1621	8068	0,1	2561	3768	38,5	292	873	20,1	2849	21,5	222	582	0,1	0,4	751	1,8
18	Slib	0-10	7,42	913	256	2778	0,6	1903	4040	13,9	205	600	21,5	3057	2,3	881	249	0,2	2,3	53	6,0
19	Slib	0-10	7,54	905	212	3075	0,6	1862	4198	31,8	220	633	29,3	3167	15,4	655	311	0,1	2,3	87	2,1
20	Slib	0-10	7,50	975	321	4240	0,8	1956	4093	1,0	213	728	25,3	3077	26,8	332	415	0,1	2,2	210	0,0
20	Zand	10-20	6,98	1298	2196	8744	0,5	3028	3871	46,5	282	961	37,5	3196	31,6	44	761	0,1	6,7	978	1,5
21	Zand*	0-10	7,45	990	353	4159	0,7	1997	3927	24,7	277	551	20,9	3025	5,5	521	301	0,6	2,9	593	4,5
22	Zand	0-10	7,91	959	97	3272	0,6	1778	4128	2,8	232	725	7,0	3246	2,5	750	165	0,3	3,1	214	1,1
23	Zand	0-10	7,63	883	148	2618	0,5	1675	3945	3,0	214	567	53,5	3045	2,3	753	223	2,0	7,9	39	1,3

* zand incl 1 of 2 cm laagje slib

In figuur 7 worden correlaties weergegeven voor enkele parameters uit het poriewater. In anaërobe onderwaterbodems wordt, door gebrek aan zuurstof, driewaardig ijzer (Fe(III)) en sulfaat gebruikt als alternatieve electronenacceptor voor de afbraak van organisch materiaal. Bij afbraak van organisch materiaal komt anorganische koolstof (TIC = 'Total Inorganic Carbon') en ammonium vrij in het poriewater. Omdat bij de afbraak van organisch materiaal anorganisch koolstof en ammonium in een min of meer vaste verhouding vrijkomen, zijn de TIC en ammoniumconcentratie van het poriewater met elkaar gecorreleerd.



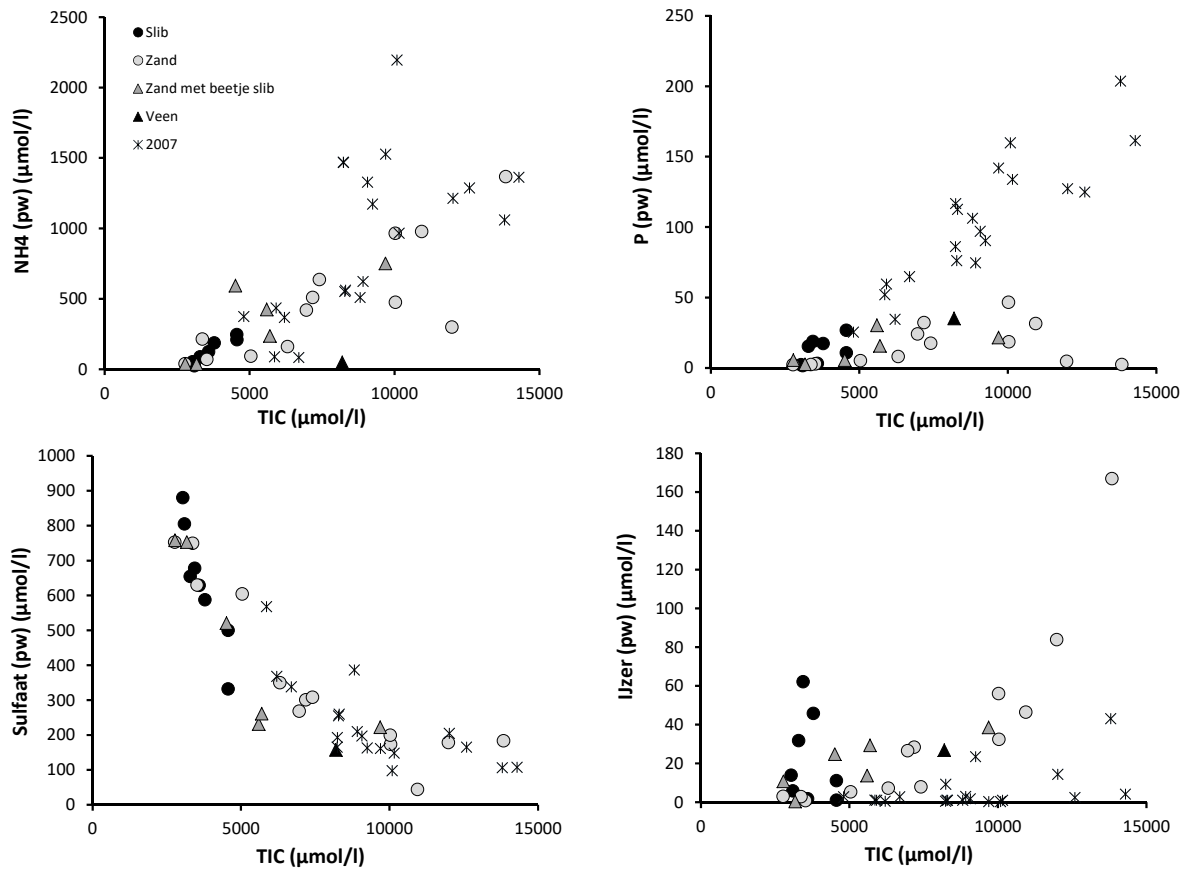
Figuur 7: Relaties tussen een aantal concentraties van TIC, ammonium, ijzer, sulfaat en fosfor in het poriewater van de onderwaterbodems

Verder is ook te zien dat in de waterbodems zowel driewaardig ijzer als sulfaat worden gebruikt als alternatieve electronenacceptor voor de afbraak van reactief organisch materiaal. Voor bodems waarin maar weinig afbraak plaatsvindt (lage TIC en ammoniumconcentratie) is de ijzerconcentratie laag en de sulfaatconcentratie hoog. Er wordt immers weinig sulfaat gebruikt voor de afbraak en ook relatief weinig goed oplosbaar tweewaardig ijzer gevormd. Voor bodems met veel afbraak van reactief organisch materiaal (hoge TIC en ammoniumconcentratie) is de sulfaatconcentratie meestal laag omdat sulfaat wordt gebruikt als alternatieve electronenacceptor. De ijzerconcentratie kan hoog zijn (omdat er tweewaardig ijzer wordt gevormd) maar kan ook laag zijn omdat tweewaardig ijzer kan binden aan het bij de sulfaatreductie gevormde sulfide waarna het neerslaat als het slecht oplosbaar FeS. We kunnen in ieder geval concluderen dat in de bodems zowel driewaardig ijzer als sulfaat worden gebruikt als alternatieve electronenacceptor.

Opvallend is dat de TIC en ammoniumconcentraties het laagste zijn voor de slibbodems. Het lijkt erop dat er in deze bodems het minste reactief organische materiaal wordt afgebroken. Dit is contra-intuïtief. De zandbodems waarin de hoogste TIC- en ammoniumconcentraties werden gemeten waren zandbodems van de locaties 6, 16 en 20 waarop een laagje van 6 tot 10 cm slib lag (figuur 8). De hogere anaerobe afbraak in de zandbodem kan samenhangen met de structuur van de bodems. Het is ook mogelijk dat de uit afbraak vrijkomende ammonium en TIC ontwijkt naar de waterlaag door opwerveling van het sediment als gevolg van windwerking en vissen.

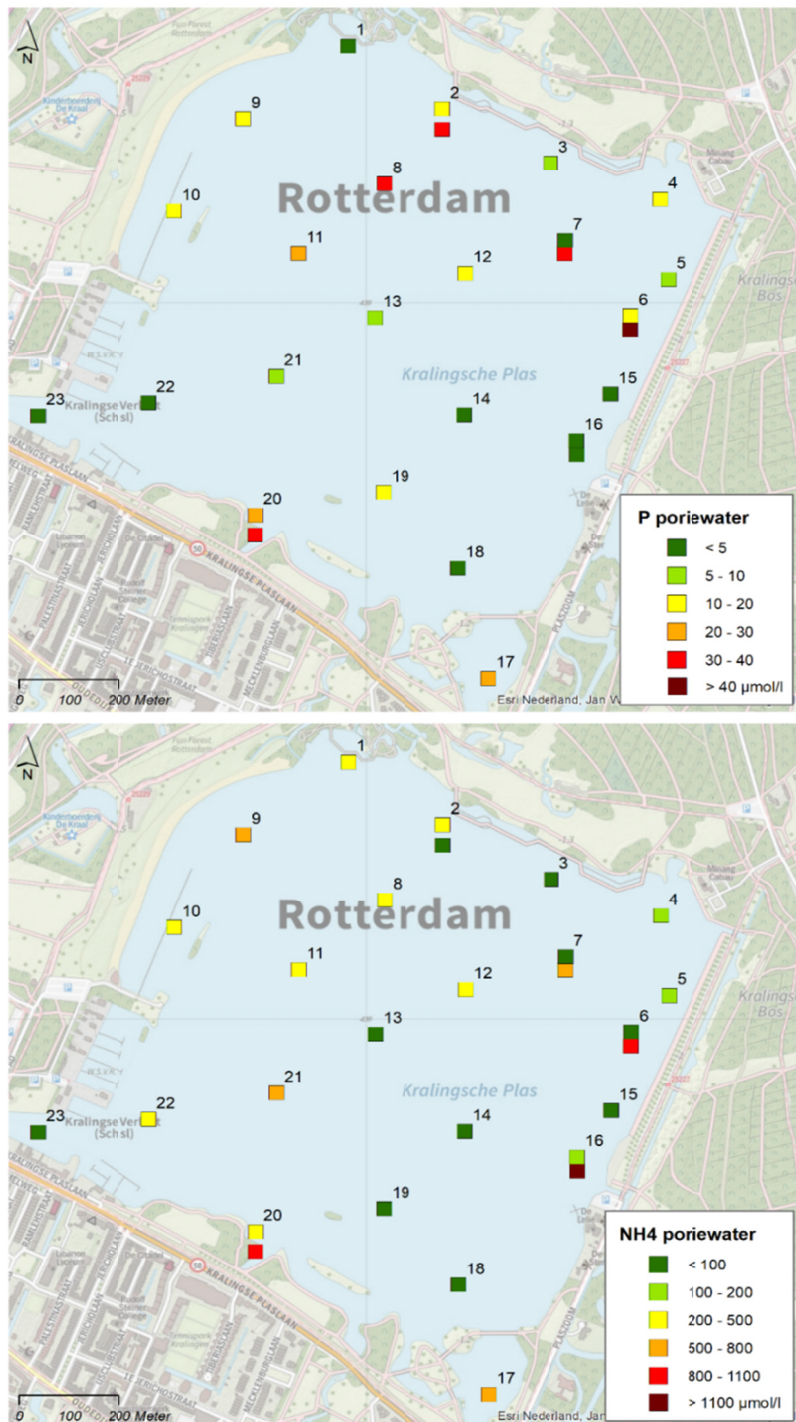
Bij de afbraak van organisch materiaal en de reductie van driewaardig ijzer (ijzer(hydr)oxides waaraan P is gebonden) komt ook fosfor vrij in het poriewater. De P concentratie is hierdoor ook gecorreleerd met de TIC concentratie. De correlatie is niet erg sterk omdat de mate waarin P beschikbaar komt in het poriewater ook wordt beïnvloed door de mate waarin P dat vrijkomt weer kan worden geadsorbeerd in de bodem, bijvoorbeeld aan nog niet gereduceerde ijzerverbindingen. Hoewel er in de slibbodems maar weinig TIC en ammonium accumuleert worden hier soms wel hoge P concentraties gemeten. Dit suggereert dat P dat vrijkomt bij reductieprocessen gemakkelijker accumuleert in het poriewater van de slibbodems (minder goede P binding).

De concentratie P in het poriewater varieert tussen 1 $\mu\text{mol/l}$ en 47 $\mu\text{mol/l}$. Deze concentraties zijn veel lager dan de waarden die in april 2007 werden gemeten in de onderwaterbodems (figuur 8), dus ruim voordat er maatregelen werden genomen (Smolders en Lucassen 2007). We zien dat de fosforconcentraties in het poriewater in het voorjaar van 2020 dus veel lager zijn bij min of meer vergelijkbare TIC- en ammoniumconcentraties. In de zandbodems komt dus minder P vrij en/of wordt P beter gebonden dan in de oorspronkelijk veen en kleibodems die hiermee zijn afgedekt. In de oorspronkelijke bodems werd er nauwelijks ijzer in het poriewater gemeten omdat alle tweewaardige ijzer werd gebonden aan sulfide.



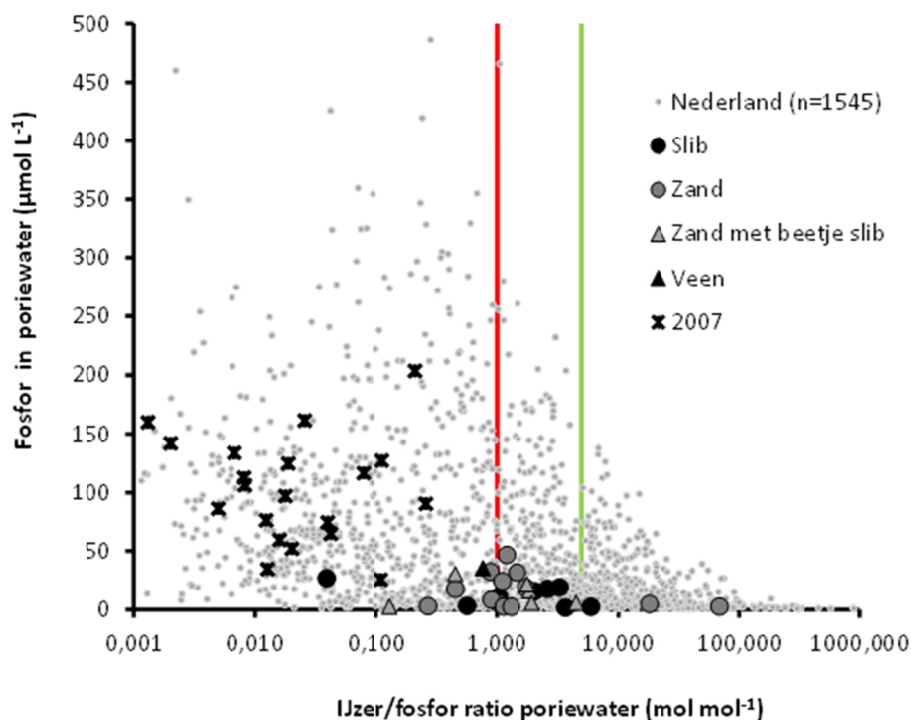
Figuur 8: Relaties tussen een aantal poriewater en bodemchemische parameters voor de onderwaterbodems. Tevens worden ook de in april 2007 gemeten concentraties in de nu afgedekte veenlaag (van 1 locatie) weergegeven.

In figuur 9 zijn fosfor en ammonium in het poriewater weergegeven per locatie. Voor zowel fosfor als ammonium geldt dat er verdeeld over de hele plas bepaalde plekken zijn die hogere P of NH_4 gehalten hebben. Het is niet zo dat er een hele duidelijke ruimtelijke verdeling is tussen bepaalde zones in de plas.



Figuur 9: De concentratie fosfor en ammonium in het poriewater weergegeven per locatie. Op locatie 6, 7 en 16 zijn er twee bodemlagen geanalyseerd tot 10 cm diepte. Op locatie 2 en 20 zijn diepere bodemlagen verzameld. Locatie 2: een veenlaag van 15-20 cm diepte. Locatie 20: een zandlaag van 10-20 centimeter diepte. Het bovenste blokje is steeds de sliblaag en het onderste blokje de zandlaag.

De nalevering van fosfaat wordt niet alleen bepaald door de concentratie fosfor in het poriewater maar ook door de ratio tussen ijzer en fosfor in het poriewater. Dit komt omdat in het oxidatieve toplaagje tussen water en sediment het opgeloste gereduceerde ijzer weer wordt geoxideerd waardoor fosfaat wordt gebonden aan de ijzer(hydr)oxides en/of ijzer en fosfaat gezamenlijk neerslaan als FePO_4 in de toplaag. Als gevolg hiervan wordt de nalevering van P naar de waterlaag beperkt zolang de Fe/P ratio in het bodemvocht voldoende hoog is (>1) en zolang de waterlaag aeroob (zuurstofhoudend) is. Smolders e.a. (2001) vonden een toename van de nalevering van P naar de waterlaag bij een Fe/P ratio lager dan 5 (de groene lijn in figuur 10). De nalevering van P naar de waterlaag blijkt echter zeer sterk toe te nemen wanneer de Fe/P ratio in het bodemvocht lager wordt dan 1 (Smolders e.a., 2001; Geurts e.a. 2010).



Figuur 10: Fosforconcentratie van het poriewater uitgezet tegen de IJzer/fosfor ratio van het poriewater voor een groot aantal onderwaterbodems uit Nederland. De locaties voor de slibbodems en de vaste onderwaterbodems van dit onderzoek en de bemonsterde bodems in 2007, worden apart weergegeven.

De in 2020 bemonsterde waterbodems van de Kralingse plas liggen over het algemeen laag in de grafiek; de fosforconcentratie is gemiddeld gezien dus niet erg hoog. Er liggen echter ook maar weinig bodems aan de rechterkant van de groene lijn. Daarnaast is er ook geen duidelijke verdeling tussen de zandbodems en de slibbodems. De bodems links van de rode lijn leveren zeer waarschijnlijk fosfaat na aan de waterlaag, zowel slib als zand als de venige waterbodem bevinden zich aan deze ongunstige zijde van de grafiek. Overigens zien we dat de oude situatie (data uit 2007) vele malen ongunstiger was en dat de nalevering uit de bodems door diffusie toen veel hoger moet zijn geweest dan nu. Hierbij moet opgemerkt worden dat de nalevering als gevolg van alkaliene desorptie niet is meegenomen in deze beschouwing. Verder is het zo dat de onderwaterbodems in het voorjaar van 2020 genomen zijn en dat de fosforconcentraties in het poriewater hoger kunnen/zullen zijn in de zomermaanden.

2.2.3 Psenner analyses

De resultaten van de Psenner analyses worden gegeven in tabel 4 en figuur 11. De resultaten laten zien dat het grootste deel van het P in de bodem in een niet mobiliseerbare vorm aanwezig is (gemiddeld 73%). Alleen voor de slibbodems van de locaties 4 en 6 is iets meer dan de helft van de totaal-P voorraad mobiliseerbaar (niet recalcitrant). Over het algemeen zien we dus dat de slibbodems niet alleen een hoger gehalte aan P, maar ook een hoger percentage potentieel mobiliseerbaar P hebben dan de zandbodems.

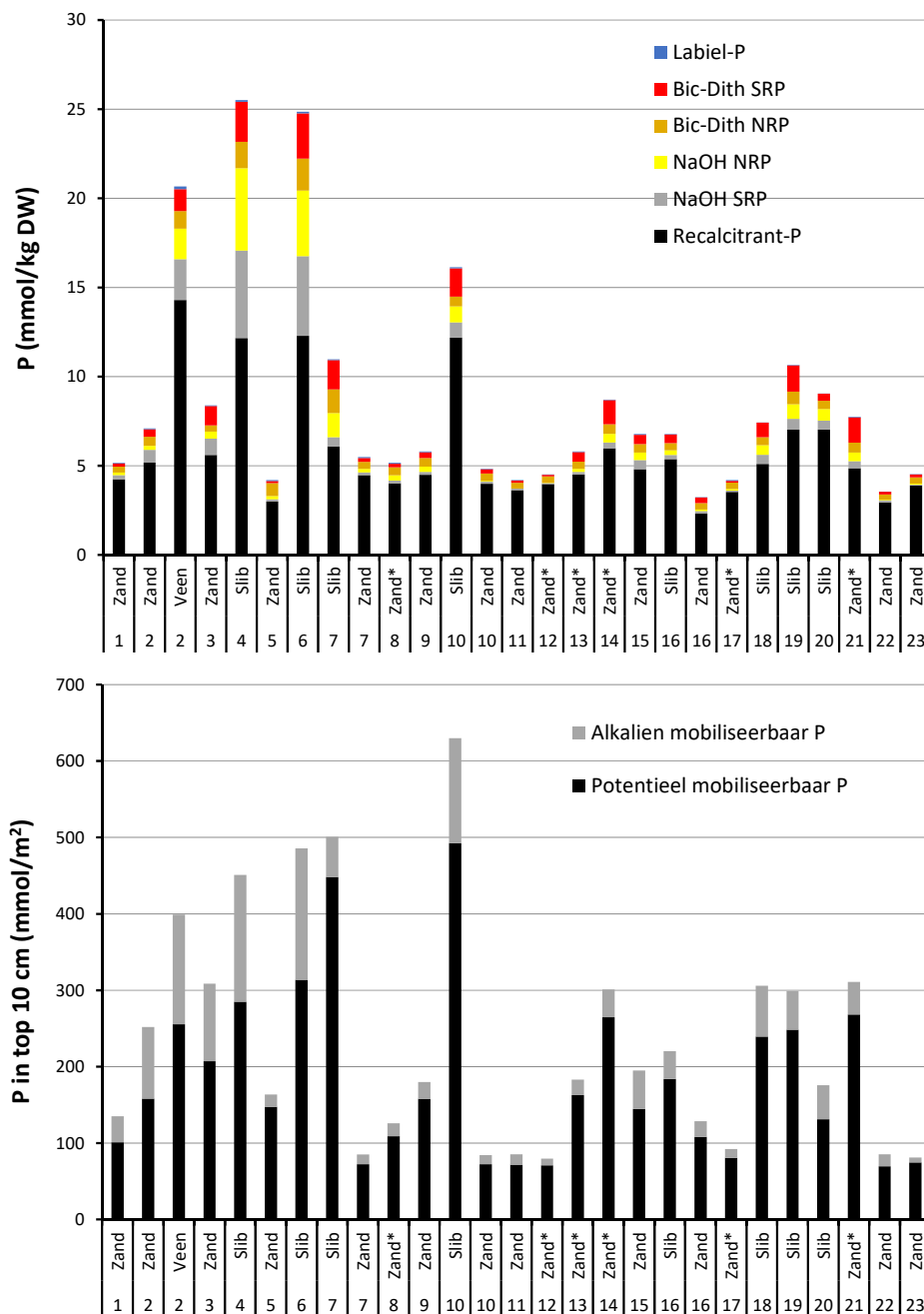
Bij de addities van Phoslock wordt er gekozen voor een dosering waarmee (een deel van) het potentieel beschikbare P in de bodem irreversibel kan worden gebonden aan lanthaan. Hierbij wordt lanthaanfosfaat (rhabdopfaan) gevormd. Hiervoor is het van belang te weten hoeveel potentieel mobiliseerbaar P er per oppervlakte-eenheid aanwezig is. In figuur 12 worden de berekende potentieel mobiliseerbare hoeveelheden P voor een bodemlaag van 10 cm gegeven. Hierbij is rekening gehouden met de massa volumes van de bodem (kg droge stof per liter bodemvolume). We zien dat de verschillen tussen de bodems behoorlijk kunnen zijn. Over het algemeen moet er voor slibbodems ongeveer driemaal zoveel P geïmmobiliseerd worden als voor de zandbodems (figuur 12). Hiermee kan bij de dosering van phoslock in verschillende delen van de plas rekening worden gehouden.

De resultaten van de Psenner analyses kunnen worden gebruikt om vast te stellen hoeveel Phoslock zal worden toegediend. Hierbij moet gekozen worden voor hoeveel P er geïmmobiliseerd wordt. Bijvoorbeeld: alle mobiliseerbare P in de bovenste 10 cm of alle mobiliseerbare P in de bovenste 5 cm. Daarnaast kan er voor worden gekozen om eenmalig te doseren of een bepaalde dosering te herhalen in de tijd. Omdat in de Kralingse plas de pH hoog kan oplopen in de zomermaanden, is het verstandig om ook het P te immobiliseren dat door alkalinisatie (sterke stijging van de pH van het oppervlaktewater) kan vrijkomen. In principe moet er voor elke gram te immobiliseren fosfor, 100 gram phoslock worden toegevoegd. Hierbij wordt er vanuit gegaan dat phoslock 4,5 % actief lanthaan bevat.

Tabel 4: Resultaten van de Psenner analyses. Labiel-P staat voor de vrij beschikbare in water oplosbare fractie. BIC-Dith SRP staat voor het als gevolg van reductieprocessen mobiliseerbare P dat gebonden is aan ijzer en mangaan in de bodem. BIC-Dith NRP bestaat uit organisch P dat gemobiliseerd kan worden onder gereduceerde condities. NaOH NRP staat voor de fractie organisch P gebonden in detritus, humuszuren en micro organismen. NaOH SRP staat voor de aan ijzer- en aluminium (hydr)oxiden gebonden P fractie die kan worden vrijgemaakt bij een sterke stijging van de pH. Recalcitrant P staat voor de inerte P fractie die niet gemobiliseerd kan worden. % Mob P staat voor het percentage niet recalcitrant P. Ook wordt de te immobiliseren hoeveelheid P in bovenste 10 cm van de slib of waterbodembodem gegeven (in mmol per vierkante meter en in gram per vierkante meter). BeschP staat voor de hoeveelheid fosfor die bij een normale pH kan worden gemobiliseerd in anaerobe bodems (de som van de Labiel-P en de BicDith NRP, BiCDith SRP en de NaOH NRP fracties). Al/Fe-P staat voor de hoeveelheid P die gemobiliseerd kan worden door een plotselinge verhoging van de pH (Alkalien mobiliseerbaar P, de NaOH SRP fractie).

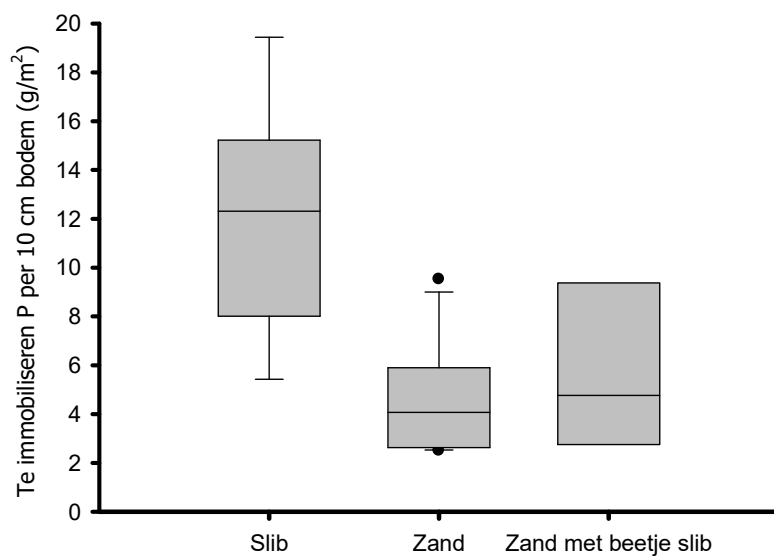
Loc.	Bodem	Diepte cm	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	%Mob. P	mmol/m ²			g/m ²		
			Bidest	Bic-Dith	Bic-Dith	NaOH	NaOH	Zuur		te immobiliseren 10 cm bodem			te immobiliseren 10 cm bodem		
			Labiel-P	SRP	NRP	SRP	NRP	Recal-P		BeschP	Al/Fe-P	Som	BeschP	Al/Fe-P	Som
1	Zand	0-10	0,03	0,2	0,3	0,2	0,1	4,3	17,7	100,9	34,2	135,2	3,1	1,1	4,2
2	Zand	0-10	0,05	0,4	0,5	0,7	0,2	5,2	27,0	158,3	93,5	251,9	4,9	2,9	7,8
2	Veen	15-20	0,15	1,2	1,0	2,3	1,7	14,3	30,8	255,3	143,6	398,9	7,9	4,4	12,3
3	Zand	0-10	0,04	1,1	0,3	0,9	0,4	5,6	33,3	207,1	101,5	308,6	6,4	3,1	9,5
4	Slib	0-10	0,10	2,2	1,5	4,9	4,6	12,2	52,3	284,9	165,9	450,8	8,8	5,1	13,9
5	Zand	0-10	0,05	0,1	0,7	0,1	0,2	3,0	28,6	147,3	16,3	163,6	4,5	0,5	5,1
6	Slib	0-6	0,09	2,5	1,8	4,5	3,7	12,3	50,6	313,5	172,2	485,7	9,7	5,3	15,0
7	Slib	0-4	0,06	1,6	1,3	0,5	1,4	6,1	44,5	448,0	52,7	500,7	13,8	1,6	15,5
7	Zand	4-10	0,05	0,2	0,4	0,2	0,2	4,5	18,4	72,2	12,9	85,1	2,2	0,4	2,6
8	Zand*	0-10	0,04	0,2	0,4	0,2	0,3	4,0	22,3	109,1	17,0	126,1	3,4	0,5	3,9
9	Zand	0-10	0,05	0,3	0,5	0,2	0,3	4,5	22,6	157,8	22,0	179,8	4,9	0,7	5,6
10	Slib	0-10	0,06	1,6	0,5	0,9	0,9	12,2	24,5	492,5	137,3	629,9	15,2	4,2	19,4
10	Zand		0,03	0,2	0,4	0,1	0,1	4,0	17,6	72,3	11,9	84,2	2,2	0,4	2,6
11	Zand	0-10	0,03	0,1	0,3	0,1	0,0	3,6	13,5	71,6	13,7	85,3	2,2	0,4	2,6
12	Zand*	0-10	0,03	0,1	0,3	0,1	0,0	4,0	12,0	70,8	8,9	79,7	2,2	0,3	2,5
13	Zand*	0-10	0,04	0,5	0,4	0,1	0,2	4,5	22,3	162,6	20,2	182,8	5,0	0,6	5,6
14	Zand*	0-10	0,03	1,4	0,5	0,3	0,5	6,0	31,4	264,7	36,4	301,2	8,2	1,1	9,3
15	Zand	0-10	0,04	0,5	0,5	0,5	0,4	4,8	29,0	144,4	50,6	195,0	4,5	1,6	6,0
16	Slib	0-6	0,02	0,5	0,4	0,2	0,3	5,4	20,8	183,8	36,4	220,3	5,7	1,1	6,8
16	Zand	6-10	0,00	0,3	0,4	0,1	0,1	2,3	28,4	108,2	20,4	128,5	3,3	0,6	4,0
17	Zand*	0-10	0,03	0,1	0,4	0,1	0,1	3,5	16,0	80,6	11,6	92,2	2,5	0,4	2,8
18	Slib	0-10	0,00	0,8	0,4	0,5	0,5	5,1	31,2	239,5	66,4	305,8	7,4	2,0	9,4
19	Slib	0-10	0,03	1,5	0,7	0,6	0,8	7,0	34,1	248,3	50,6	298,9	7,7	1,6	9,2
20	Slib	0-10	0,00	0,4	0,5	0,5	0,6	7,0	22,2	131,2	44,7	175,9	4,1	1,4	5,4
21	Zand*	0-10	0,03	1,4	0,5	0,4	0,5	4,9	37,3	268,2	42,9	311,1	8,3	1,3	9,6
22	Zand	0-10	0,00	0,2	0,3	0,1	0,0	2,9	17,0	69,7	15,8	85,4	2,2	0,5	2,6
23	Zand	0-10	0,00	0,2	0,3	0,1	0,1	3,9	14,0	74,6	6,5	81,2	2,3	0,2	2,5

* zand ind 1 of 2 cm laagje slib

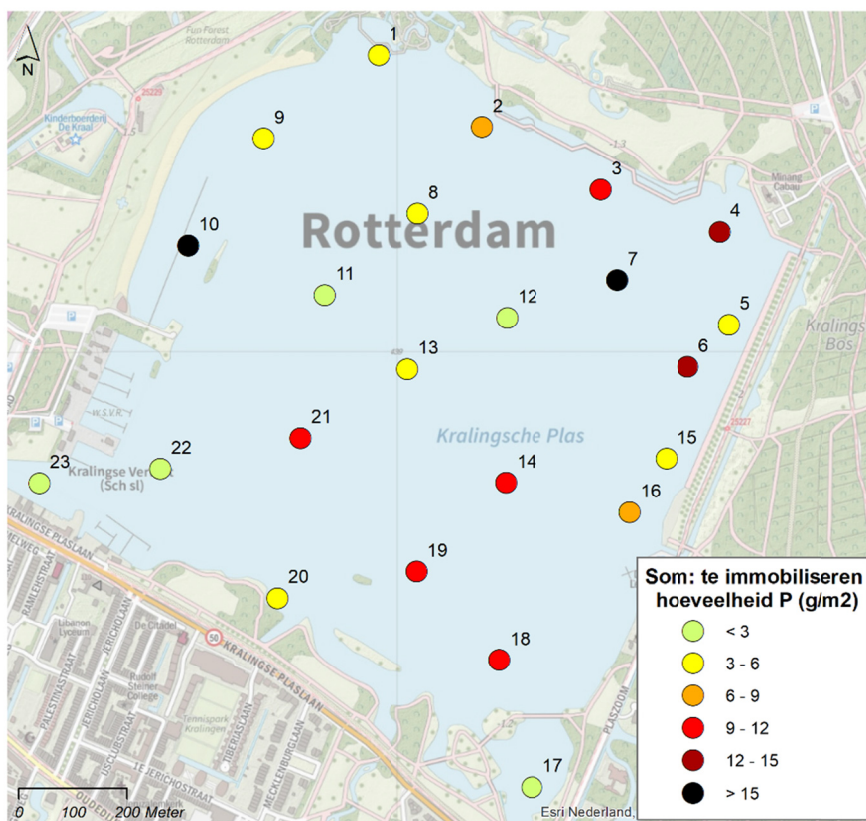


Figuur 11: A. Verschillende fosforfracties zoals gemeten in de Psenneranalyses. BIC-Dith SRP staat voor het als gevolg van reductieprocessen mobiliseerbare P dat gebonden is aan ijzer en mangaan in de bodem. Labiel-P staat voor de vrij beschikbare in water oplosbare fractie, BIC-Dith SRP staat voor het als gevolg van reductieprocessen mobiliseerbare P dat gebonden is aan ijzer en mangaan in de bodem en BIC-Dith NRP bestaat uit organisch P dat gemobiliseerd kan worden onder gereduceerde condities. NaOH NRP staat voor de fractie organisch P gebonden in detritus, humuszuren en micro organismen. NaOH SRP staat voor de aan ijzer- en aluminium (hydr)oxiden gebonden P fractie die kan worden vrijgemaakt bij een sterke stijging van de pH. Recalcitrant P staat voor de inerte P fractie die niet gemobiliseerd kan worden.

B. De totale hoeveelheid te immobiliseren P. Hierbij is onderscheid gemaakt in potentieel mobiliseerbaar P onder normale condities (de som van de BicDith NRP, BiCDith SRP en de NaOH NRP fracties en het fosfor dat gemobiliseerd kan worden door een plotselinge verhoging van de pH (Alkalien mobiliseerbaar P, de NaOH SRP fractie). De hoeveelheden worden uitgedrukt in mmol per m² voor de bovenste 10 cm van de bodem.



Figuur 12: Boxplot van de totaal te immobiliseren hoeveelheid fosfor (potentieel mobiliseerbaar P plus alkalien mobiliseerbaar P) per vierkante meter voor een laag met een dikte van 10 cm, in de verschillende bodemtypes uit dit onderzoek.



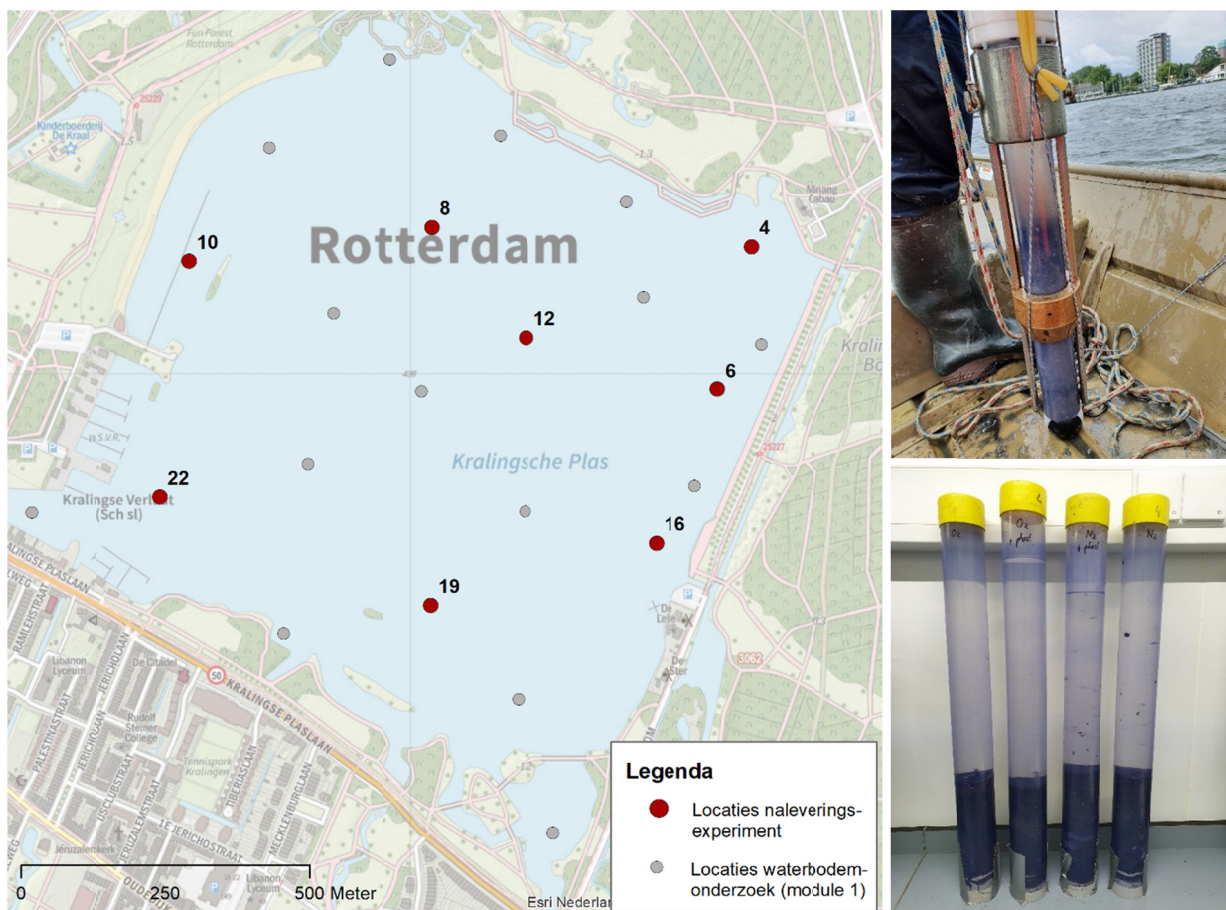
Figuur 13: De hoeveelheid te immobiliseren fosfor, weergegeven op kaart. Hierbij wordt uitgegaan van alle mobiliseerbaar P in de bovenste 10 cm van de bodem, inclusief het P dat als gevolg van sterke pH stijgingen kan worden gemobiliseerd

3 MODULE 2: P-NALEVERING EN ALKALIENE DESORPTIE IN EEN LABEXPERIMENT

3.1 Materiaal en methode

3.1.1 Veldwerkzaamheden

In figuur 14 worden de 8 locaties weergegeven waar in juni 2020 intacte kolommen van de onderwaterbodem van de Kralingse plas werden verzameld. De locatienummering komt overeen met die van figuur 4. Met behulp van een 'Uwitec corer' werden per locatie vier intacte kolommen gestoken die qua profiel en slibdikte vergelijkbaar waren. De kolommen werden gekoeld in het donker bewaard en binnen enkele dagen gereed gemaakt voor de start van het experiment. Daarnaast werd er al in mei 2020 oppervlaktewater van de plas verzameld in grote tonnen. Dit water werd koel en donker bewaard tot de start van het experiment.

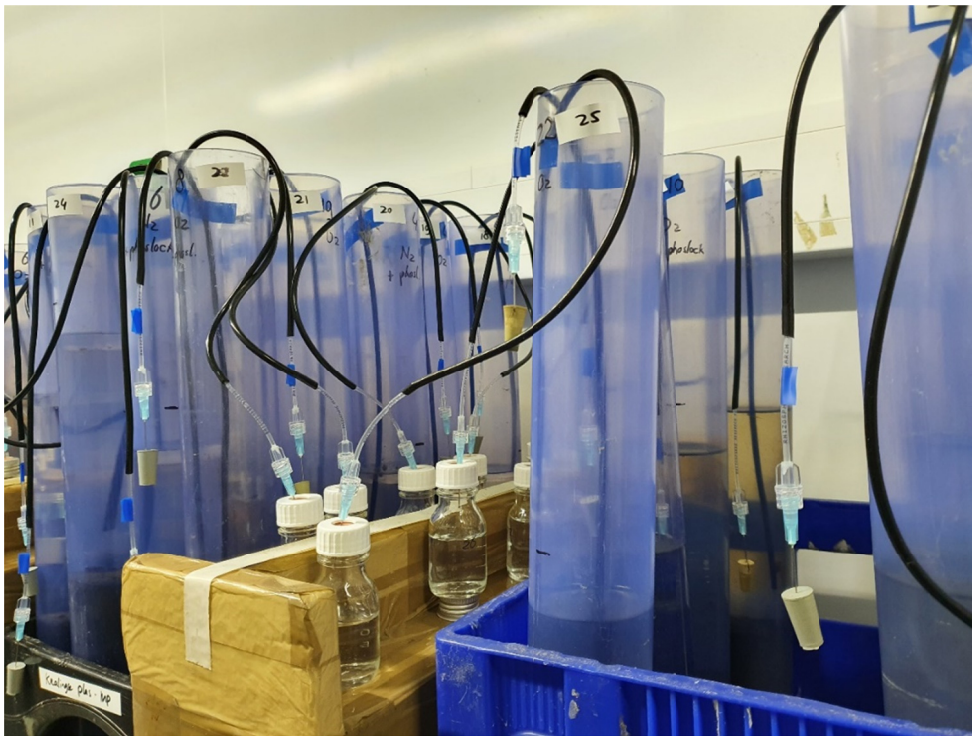


Figuur 14: locaties waar steeds vier vergelijkbare intacte kolommen werden verzameld van de waterbodem.

3.1.2 Opzet experiment

In het laboratorium werd het oppervlaktewater (na bezinking van deeltjes) voor de helft met stikstofgas doorborreld (zuurstofloos, anaeroob). De andere helft werd blootgesteld aan de lucht (zuurstofhoudend, aerob). Het 'oude' opstaande water werd uit de kolommen geheveld en er werd 20 cm nieuw water op gezet; ofwel zuurstofhoudend (aerobe behandeling) ofwel zuurstofloos (anaerobe behandeling). Dit water bevatte steeds minder dan 1 $\mu\text{mol/l}$ aan fosfor en had een pH van 8,0. Vervolgens werd een verlengde rhizon (5 cm) aangebracht in de toplaag van de bodem om porievocht te kunnen verzamelen en een verlengde rhizon halverwege de waterlaag voor het verzamelen van oppervlaktewater. Aan de helft van de kolommen werd vervolgens Phoslock toegediend (1,99 gram per kolom, komt overeen met een dosering van 707 g/m^2). Dit vond plaats met zo min mogelijk verstoring en bijmenging van zuurstof. Aan de zuurstofloze kolommen werd direct een 2 cm dikke paraffine laag opgebracht om te voorkomen dat er zuurstof kan indringen. De kolommen werden in een donkere klimaatcel geplaatst bij een constante temperatuur van 18 °C.

Er werden op 4 momenten watermonsters verzameld uit de kolommen (figuur 15): na 1 week, na 2 weken, na 4 weken en na 8 weken. Op T=1 en T=8 werden tevens poriewatermonsters verzameld van de toplaag van waterbodems. De netto naleveringssnelheden van fosfor naar de waterlaag werden bepaald door regressie van de lineaire concentratiestijgingen in de waterlaag, waarvan steeds sprake was. De naleveringssnelheid is in principe de richtingscoëfficiënt van deze regressielijn. Negatieve naleveringen, deze waren steeds heel laag, werden gelijk gesteld aan nul.

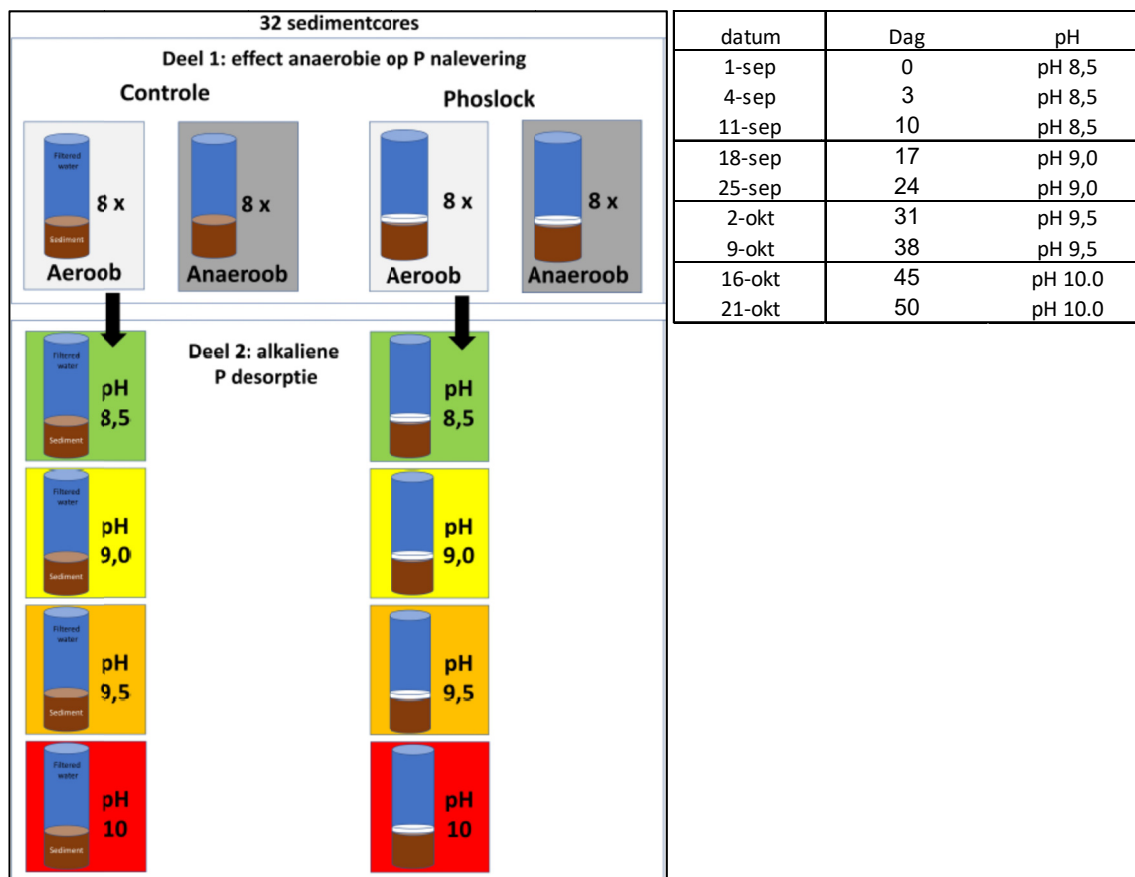


Figuur 15: Met behulp van vacuümflesjes worden samples verzameld uit de kolommen.

Vervolgens werd van de aerobe kolommen voorzichtig de waterlaag verwijderd en werd een nieuwe waterlaag op de kolommen gezet. Het opgebrachte water werd verzameld uit de Kralingse Plas in juni 2020. Tijdens het hierboven beschreven naleveringsexperiment onder aerobe dan wel anaerobe omstandigheden was de pH waarde van het water in de kolom steeds pH 8. Voor de aerobe kolommen was de pH na het vervangen van de waterlaag pH 8,5. Vervolgens werd na 10 dagen de

pH van de waterlaag verhoogd door voorzichtig natronloog (1 M) te mengen door het oppervlaktewater. De pH werd vervolgens elke twee weken stapsgewijs verhoogd met een halve pH eenheid tot pH 10. Op negen tijdstippen werd het oppervlaktewater bemonsterd (figuur 16). Dagelijks werd de pH van de kolommen gecontroleerd en indien nodig bijgesteld door het toedienen van natronloog. De pH waarden daalden gedurende het experiment met maximaal 0,2 pH eenheden gedurende een dag.

De netto naleveringssnelheden van fosfor naar de waterlaag werden weer bepaald door regressie van de lineaire concentratiestijgingen in de waterlaag. De naleveringssnelheid is de richtingscoëfficiënt van deze regressielijn. Op dag 50 (21 oktober) werd voor elke kolom ook nog een keer de fosforconcentratie in het poriewater bepaald. De opzet van de kolomproef wordt schematisch weergegeven in figuur 16.



Figuur 16: Schematische weergave van opzet van de alkaliene desorptieproef (links) en de bemonsteringsmomenten (rechts). Na dag 10, 24 en 38 werd de pH waarde van het oppervlaktewater met een halve eenheid verhoogd door het toedienen van natronloog (natriumhydroxide).

3.1.3 Analyses

Oppervlaktewater en poriewater:

De pH werd gemeten met een standaard Ag/AgCl₂ elektrode verbonden met een radiometer (Copenhagen, type TIM840). De hoeveelheid opgelost anorganisch koolstof (TIC: CO₂ en HCO₃) werd bepaald met behulp van infrarood gas analyse (ABB Advance Optima IRGA). Het Elektrisch Geleidingsvermogen (EGV) werd bepaald met een HACH EGV-probe verbonden met een HQD-meter. De alkaliniteit (alleen van oppervlaktewatermonsters) werd bepaald door een deel van het monster te titreren met 0,01 mol l⁻¹ zoutzuur tot pH 4,2. De toegevoegde hoeveelheid equivalenten zuur per liter is hierbij de alkaliniteit. De extinctie (450 nm) van de oppervlaktewatermonsters werd bepaald met een Biotek plaatreader. Het oppervlaktewater werd zowel ongefilterd als gefilterd (1,2 µm poriegrootte) verzameld voor verschillende element analyse. Een deel van het bodemvocht werd gefixeerd met een 4% HCl-oplossing. De monsters voor de auto-analyzer (voor bepaling van NH₄⁺, NO₃⁻, K⁺, Na⁺ en Cl⁻) werden bewaard bij een temperatuur van -20 °C tot aan de analyse. De monsters voor de ICP-OES (voor bepaling van Al, Ca, Mg, P, Na, K, Fe, S Mn en Zn) werden aangezuurd voor analyse en bewaard bij 4 °C.

.

3.1.4 Elementenanalyse (ICP en auto-analysers)

De concentraties calcium (Ca), magnesium (Mg), aluminium (Al), ijzer (Fe), mangaan (Mn), fosfor (P), zwavel (S; als maat voor sulfaat), silicium (Si) en zink (Zn) werden bepaald met behulp van een Inductively Coupled Plasma Spectrofotometer (ICP-OES, ICAP 6300, Thermo Fisher Scientific of, ARCOS MV, Spectro). De concentraties nitraat (NO₃⁻), ammonium (NH₄⁺) en fosfaat (PO₄³⁻) werden colorimetrisch bepaald met een Seal auto-analyser III met behulp van resp. salicylaatreagens, hydrazinesulfaat en ammoniummolybdaat/ascorbinezuur. Chloride (Cl⁻) werd colorimetrisch bepaald met een Bran+Luebbe auto-analyser III systeem met behulp van mercuritiocyanide. Natrium (Na⁺) en kalium (K⁺) werden vlamfotometrisch bepaald met een Sherwood Model 420 Flame Photometer.

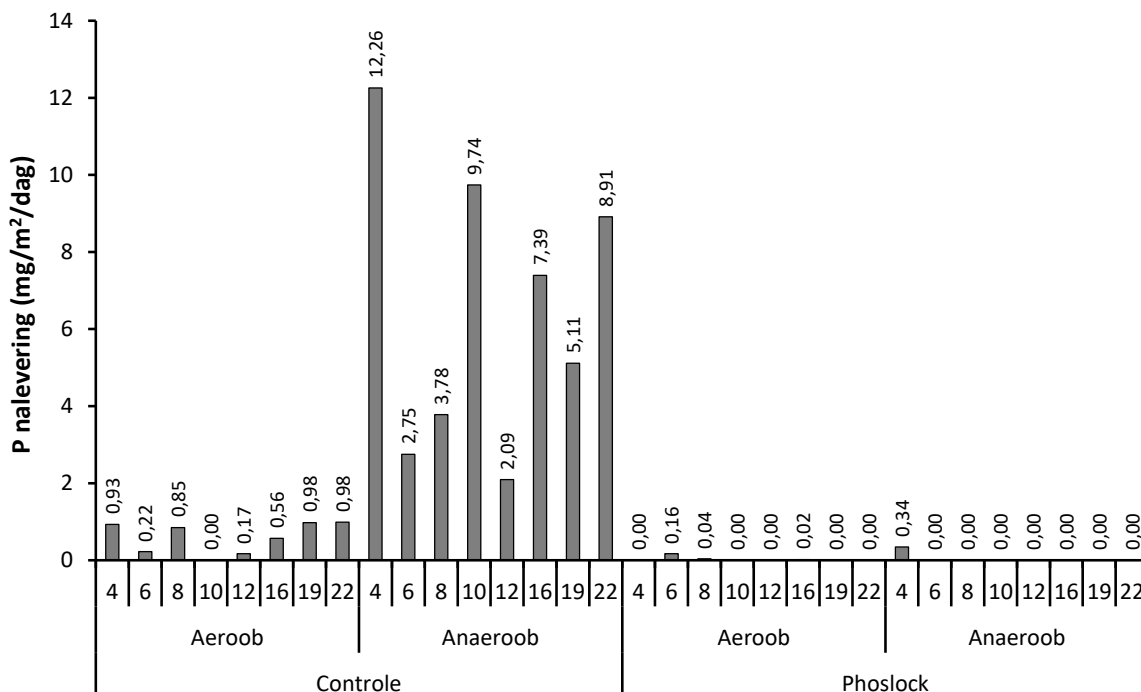
3.2 Resultaten en discussie

3.2.1 Aerobe versus anaerobe nalevering met en zonder Phoslock

De gemeten P-nalevering in de verschillende sedimentkolommen wordt gegeven in figuur 7. Hierbij worden links de waarden voor de onbehandelde controle kolommen gegeven met op de x-as de nummers van de locaties waar de kolommen verzameld zijn (figuur 17)). Rechts worden de waarden gegeven voor de met Phoslock behandelde kolommen. Hierbij wordt steeds onderscheid gemaakt tussen de kolommen met een zuurstofhoudende waterlaag (Aeroob) en de kolommen met een zuurstofloze waterlaag (Anaeroob). In de controle behandeling is de P-nalevering duidelijk hoger voor de anaerobe kolommen. In de anaerobe kolommen varieert de nalevering tussen 2,1 en 12,3 mg/m²/dag met een mediane waarde van 6,3 en een gemiddelde waarde van 6,5 mg/m²/dag. In de aerobe kolommen varieert deze tussen 0 en 0,98 mg/m²/dag met een mediane waarde van 0,71 en een gemiddelde waarde van 0,59 mg/m²/dag.

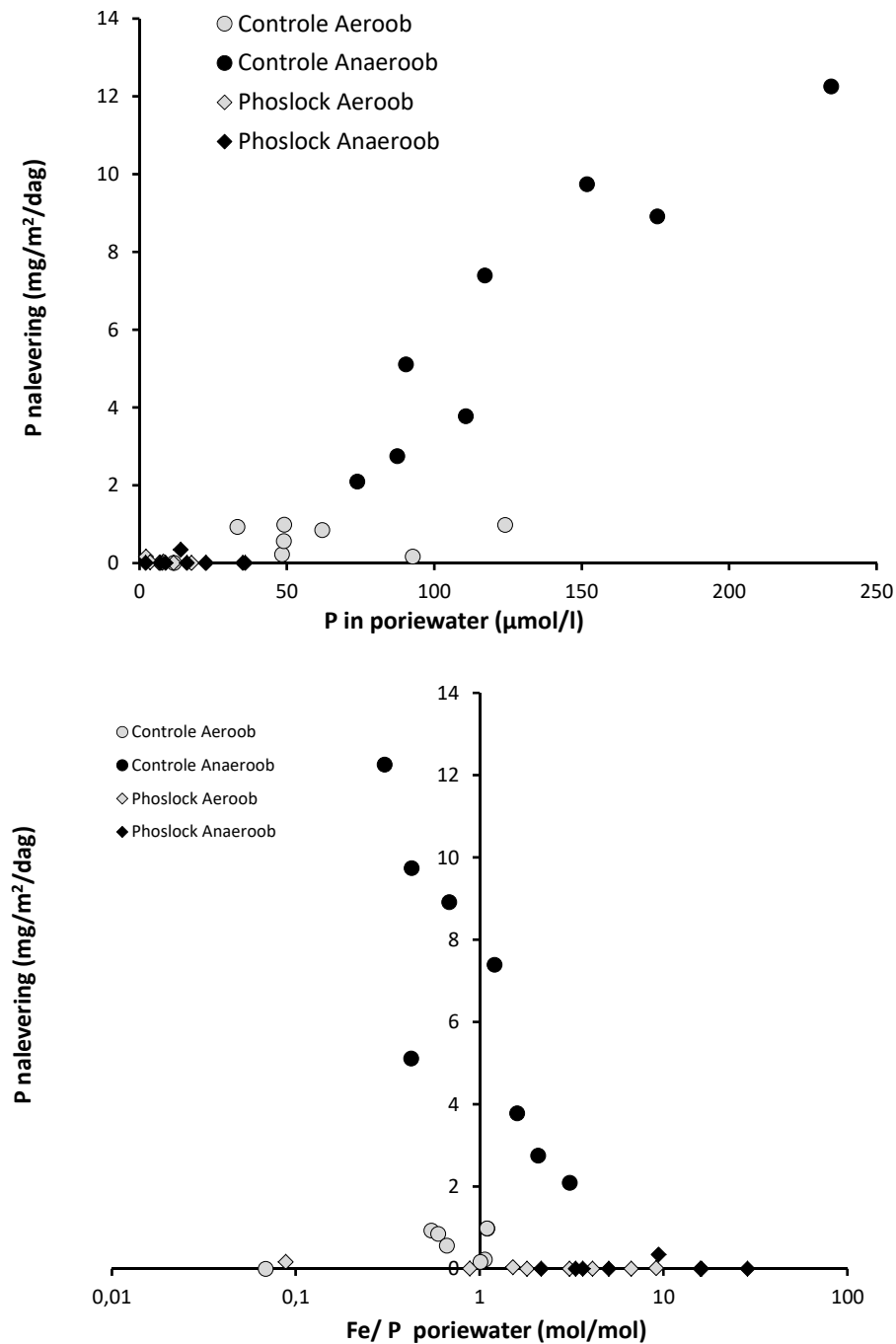
In de Phoslock behandelingen werden geen of zeer lage naleveringen gemeten, overwegend lager dan 0,05 mg/m²/dag, met voor zowel de aerobe als de anaerobe kolommen een mediane nalevering van 0,00 mg/m²/dag. Alleen in één aerobe kolom (locatie 6) en één anaerobe kolom (locatie 4) werd een nalevering van respectievelijk 0,16 en 0,34 mg/m²/dag gemeten.

We zien dus heel duidelijk dat zonder toediening van Phoslock de nalevering van P naar de waterlaag bijna 9 maal hoger is wanneer de waterlaag boven de bodem anaeroob wordt en dat het toedienen van Phoslock zowel onder anaerobe als aerobe omstandigheden de nalevering van P naar de waterlaag zo goed als volledig stilt.



Figuur 17: De nalevering van fosfor in de aerob en anaerob geïncubeerde kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening. Alle waarden worden gegeven in mg per vierkante meter per dag. De getallen op de x-as verwijzen naar de locaties in de Kralingse plas waar de kolommen zijn verzameld.

We kunnen de nalevering van P naar de waterlaag koppelen met de P concentraties van het poriewater in de toplaag van de onderwaterbodems (figuur 18). We zien dat voor de anaerobe kolommen zonder Phoslock de P nalevering sterk gecorreleerd is met de P concentratie van het poriewater. Verder zien we dat in de controle behandelingen de P concentraties in het poriewater in de anaerobe kolommen (veel) hoger zijn dan in de aerobe kolommen.



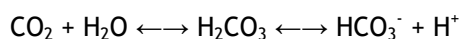
Figuur 18: Fosfornalevering in de aerob en anaerob geïncubeerde kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening, uitgezet tegen de fosforconcentratie (boven) en de ijzer/fosfor ratio (onder) van het poriewater aan het einde van het experiment.

Zolang er voldoende zuurstof aanwezig is zal voor de afbraak van organisch materiaal vooral zuurstof worden gebruikt. Dit zuurstof wordt verbruikt als elektronenacceptor voor de afbraak, maar in de bodems neemt de zuurstofconcentratie snel af waardoor een groot deel van de afbraak dieper in de bodem (en in de anaerobe kolommen ook in de toplaag van de bodem) anaeroob plaatsvindt. Na zuurstof zijn respectievelijk nitraat (NO_3^-), vierwaardig mangaan (Mn(IV)), driewaardig ijzer (Fe(III)) en sulfaat (SO_4^{2-}) de meest gunstige elektronenacceptoren. Als gevolg van de anaerobe afbraak nemen de ijzer- (Fe) en mangaan- (Mn) concentraties in het poriewater toe. Dit komt omdat slecht oplosbaar driewaardig ijzer en vierwaardig mangaan wordt gereduceerd tot beter oplosbaar Fe^{2+} en Mn^{2+} . De toename van de fosforconcentraties in het poriewater van anaerobe onderwaterbodems wordt veroorzaakt doordat fosfor dat geadsorbeerd was aan de anaerobe ijzer(III)(hydr)oxides en mangaan(IV)(hydr)oxides vrijkomt wanneer deze worden gereduceerd.

Wanneer de toplaag van de onderwaterbodem zuurstof bevat dan zal hier weinig ijzerreductie plaatsvinden en zal gereduceerd ijzer hier juist worden geoxideerd tot ijzer(III)(hydr)oxides waaraan P kan binden. Hierdoor is de P concentratie in het poriewater lager en is ook de nalevering naar de waterlaag lager (figuur 18). We zien dat er in twee aerobe kolommen (de twee meest rechts gelegen punten in figuur 18 boven) nog hogere P-concentraties worden gemeten in het poriewater. Omdat het poriewater hier ongeveer evenveel ijzer als P bevatte leveren deze kolommen toch relatief maar weinig fosfor na naar de waterlaag. Dit komt omdat in het oxidatieve toplaagje tussen water en sediment het opgeloste gereduceerde ijzer weer wordt geoxideerd. Hierbij worden ijzer(hydr)oxides gevormd waar fosfor aan bindt. Dit wordt de ijzerval genoemd. Als gevolg hiervan wordt de nalevering van P naar de waterlaag beperkt zolang de Fe/P ratio in het poriewater voldoende hoog is (>1) en zolang de waterlaag aeroob (zuurstofhoudend) is.

Voor de Phoslock behandelingen zien we dat, onafhankelijk van de zuurstoftoestand van de waterlaag, de P nalevering laag is en dat dit gepaard gaat met relatief lage P concentraties in het poriewater van de toplaag van de bodem (figuur 18). Het is duidelijk dat dit wordt veroorzaakt door de binding van fosfor aan lanthaan waarbij het onoplosbare LaPO_4 wordt gevormd en P wordt geïmmobiliseerd. Wanneer het nog opgeloste P richting de waterlaag diffundeert, zal het in aanraking komen met het Phoslock dat op de bodem ligt en worden gebonden. De nalevering van P wordt hierdoor zo goed als gestopt.

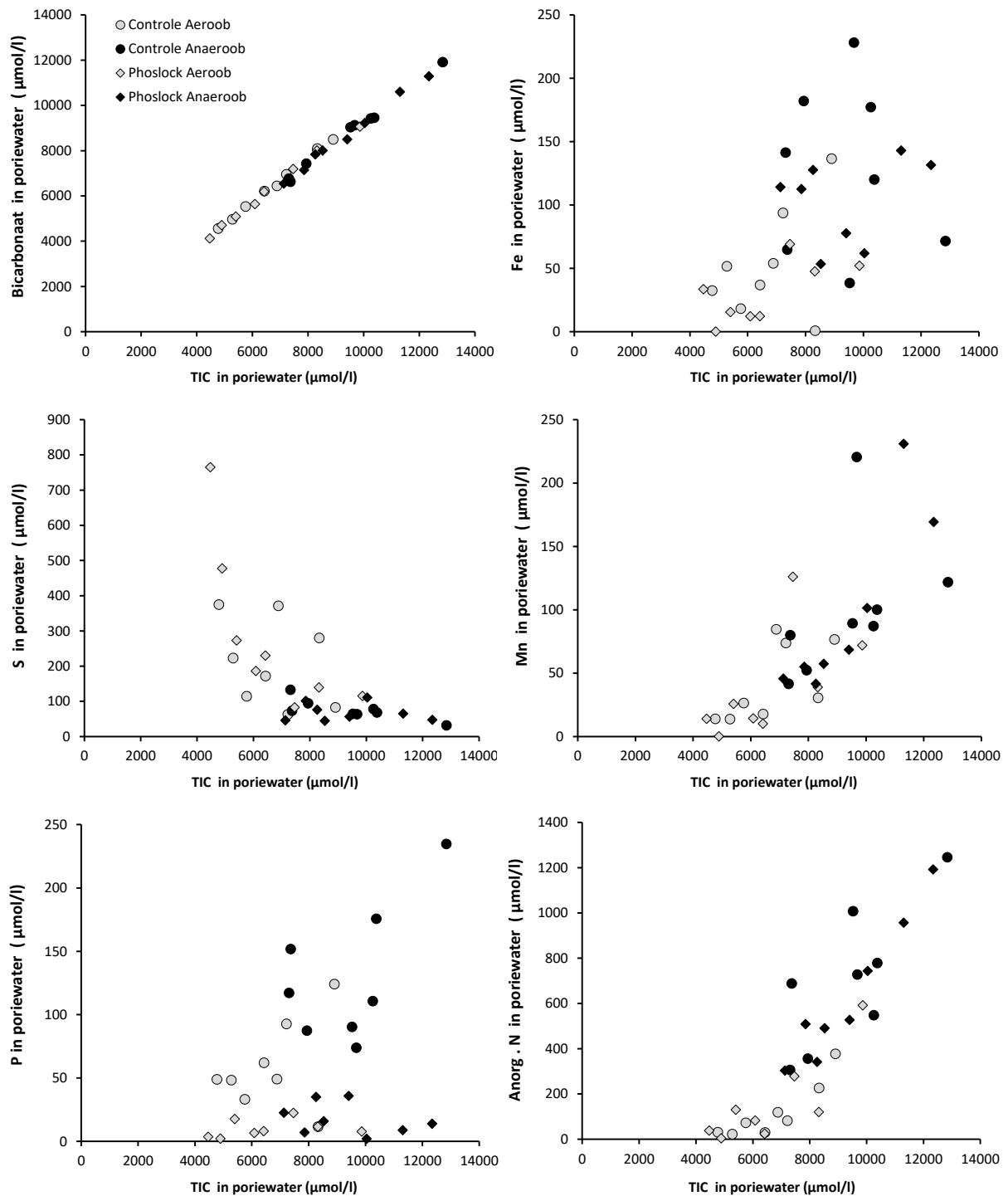
Bij de afbraak van organisch materiaal komt kooldioxide (CO_2) vrij. Onder anaerobe condities worden in plaats van zuurstof zogenaamde alternatieve elektronenacceptoren gebruikt voor de afbraak van organisch materiaal. Omdat bij de anaerobe reacties ook protonen worden geconsumeerd (Smolders e.a., 2006) wordt een deel van het CO_2 dat vrijkomt omgezet in HCO_3^- (bicarbonaat):



(doordat er protonen geconsumeerd worden verschuift het evenwicht naar rechts).

Hierdoor neemt de oplosbaarheid van anorganisch koolstof (koolzuur plus bicarbonaat) toe. In de sedimenten van de Kralingse Plas worden Fe(III) en Mn(IV) (beiden slecht oplosbaar) en sulfaat gebruikt als alternatieve electronenacceptoren (figuur 19). Hierbij komt het goed oplosbare Fe^{2+} en Mn^{2+} vrij en wordt sulfaat omgezet in sulfide dat samen met Fe^{2+} neerslaat. We zien dan ook dat bij een toename van de TIC concentratie de Fe en Mn concentratie in het poriewater toenemen en de sulfaatconcentratie afneemt. Verder neemt ook de fosforconcentratie alsmede de concentratie aan anorganisch stikstof (vooral ammonium) toe. Omdat koolstof en stikstof in een bepaalde verhouding voorkomen in het organisch materiaal komen ze ook in een min of meer vaste verhouding vrij als gevolg van afbraak.

We zien dat Phoslock geen effect heeft op de anaerobe afbraakprocessen in de bodems. Alleen fosfor wordt duidelijk geïmmobiliseerd.

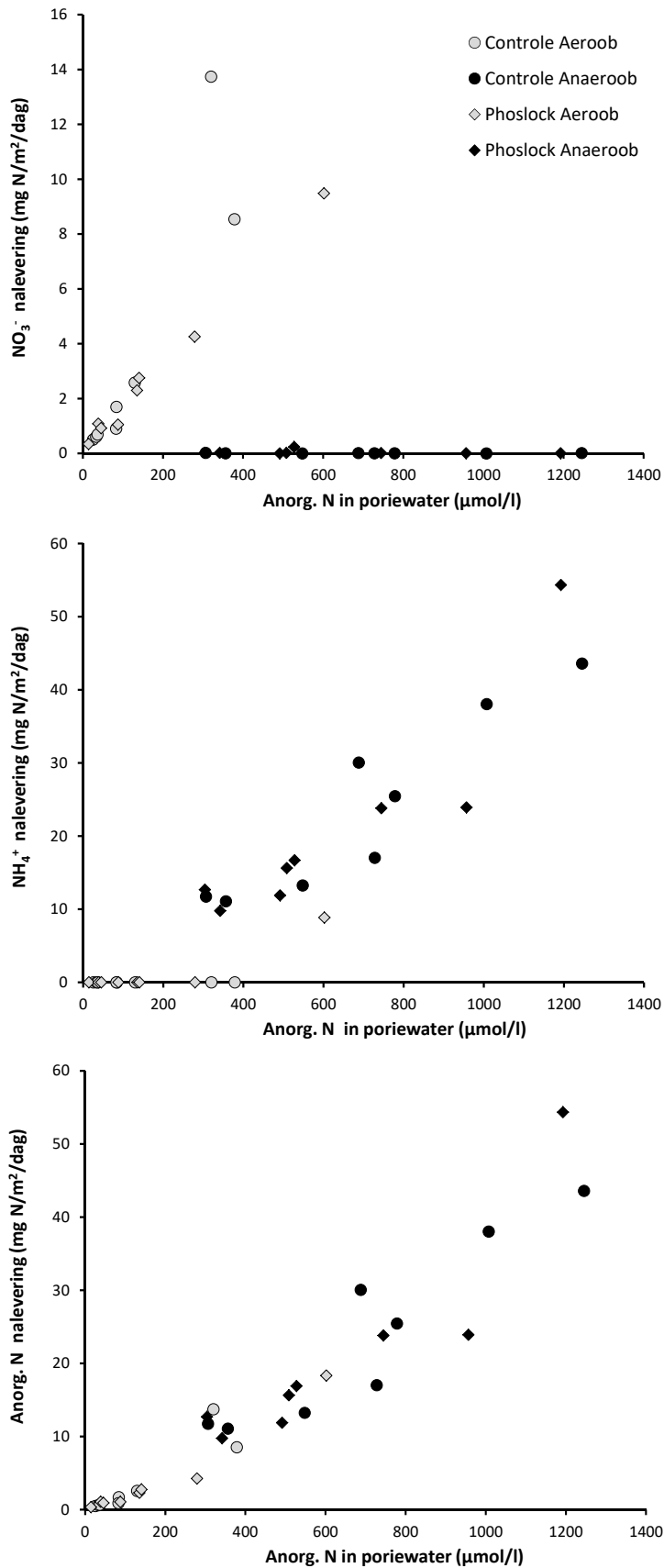


Figuur 19: Correlaties tussen verschillende porewaterparameters aan het einde van de naleveringsproef. Het gaat om concentraties uitgedrukt in µmol per liter porewater. TIC staat voor de totaal anorganische koolstofconcentratie (kooldioxide plus bicarbonaatconcentratie).

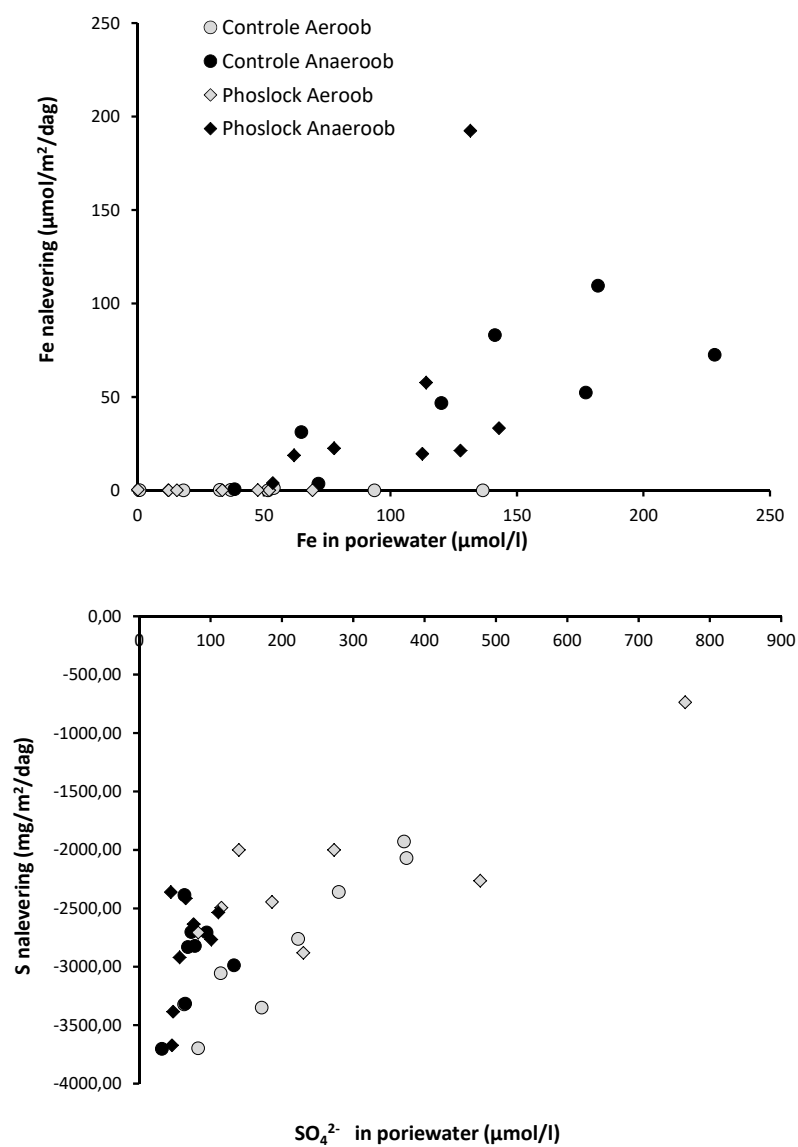
Zoals we fosfornalevering kunnen meten in de kolommen, zo kunnen we ook de nalevering van anorganische stikstof uit de bodem meten. Hierbij accumuleert onder aerobe omstandigheden het anorganische stikstof als nitraat in de waterlaag en meten we dus een nitraatnalevering. Dit komt omdat ammonium dat uit de bodem in de waterlaag terecht komt hier wordt geoxideerd tot nitraat. Onder anaerobe omstandigheden wordt het ammonium dat uit de bodem komt niet geoxideerd en accumuleert ammonium in de waterlaag. We meten dan een ammoniumnalevering (zie figuur 20). Wanneer we beiden bij elkaar optellen dan hebben we de totale anorganische N nalevering naar de waterlaag. We zien dat de nalevering van anorganisch N naar de waterlaag steeds sterk is gecorreleerd met de anorganische N concentratie van het poriewater en dat deze hoger is voor de anaerobe kolommen (gemiddeld 22,5 mg N/m²/dag) dan voor de aerobe kolommen (gemiddeld 3,8 mg N/m²/dag). We hebben bij een anaerobe waterkolom boven de waterbodem dus niet alleen te maken met een hogere P nalevering maar ook met een hogere N nalevering. Overigens zien we dat de Phoslock toediening geen effect heeft op de nalevering van anorganisch N naar de waterlaag.

Ook de ijzerconcentratie van de anaerobe waterkolommen nam (lineair) toe (zie figuur 21, boven) terwijl er voor de aerobe kolommen geen sprake was van een nalevering van ijzer. Dit komt omdat het goed oplosbare gereduceerde ijzer in de zuurstofhoudende waterlaag wordt geoxideerd tot slecht oplosbare Fe(III)(hydr)oxides. De nalevering voor de anaerobe kolommen is gecorreleerd met de ijzerconcentratie in het poriewater, en het toedienen van Phoslock heeft geen effect op de nalevering.

Voor sulfaat zien we duidelijk een afname van de concentratie in de waterlaag voor zowel de anaerobe als de aerobe kolommen (figuur 21, beneden). Dit laat zien dat sulfaat in de onderwaterbodems wordt gereduceerd tot sulfide. Sulfide kan ijzer vastleggen in de vorm van FeS waardoor de capaciteit van de bodem om fosfaat te binden afneemt. Teven neemt de ijzerconcentratie in het poriewater af waardoor de ijzer/fosfor ratio van het poriewater zal afnemen, waardoor de nalevering kan toenemen. Op de langere termijn moet er dan ook rekening mee worden gehouden dat de nalevering van P vanuit de waterbodems van de Kralingse plas verder kan toenemen bij relatief hoge sulfaatbelastingen van het oppervlaktewater. De consumptie (negatieve nalevering) van sulfaat is het hoogste voor de anaerobe kolommen en gaat gepaard met lagere sulfaatconcentraties in het poriewater van de toplaag van de bodems. Ook op de sulfaatreductie in de bodem heeft het toedienen van Phoslock geen effect.



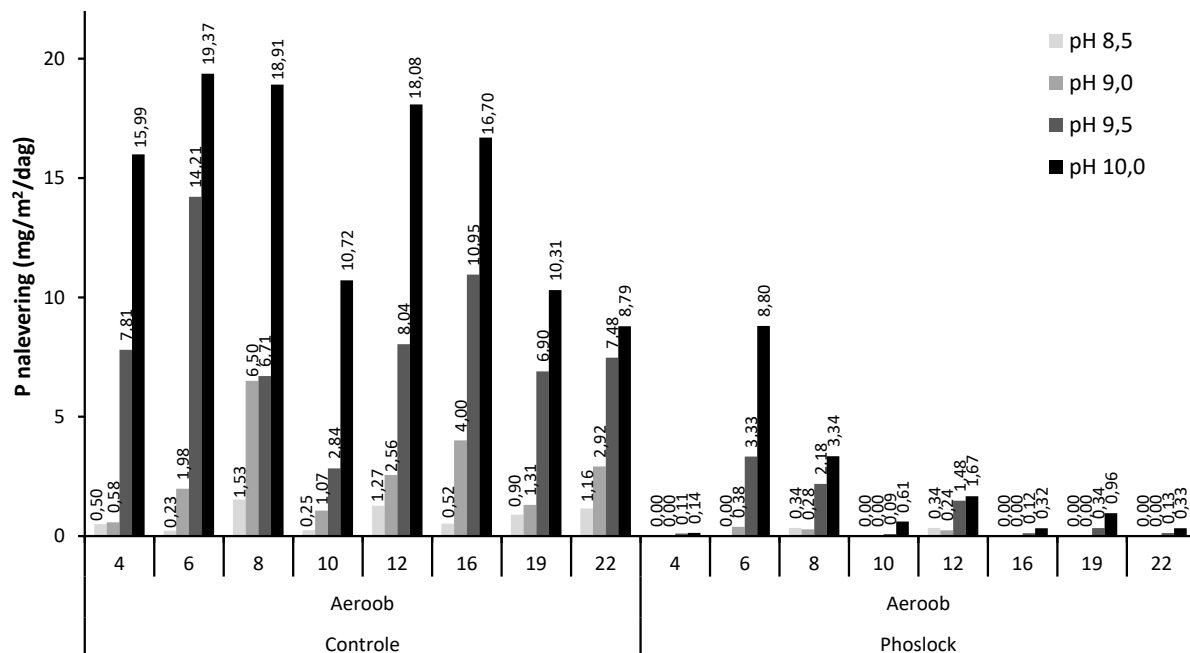
Figuur 20: Anorganische N-nalevering in de aeroob en anaeroob geïncubeerde kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening, uitgezet tegen anorganisch stikstof van het poriewater aan het einde van het experiment.



Figuur 21: De nalevering van IJzer in de aeroob en anaeroob geïncubeerde kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening, uitgezet tegen de ijzerconcentratie in het poriewater (boven). De sulfaatnalevering in de aeroob en anaeroob geïncubeerde kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening uitgezet tegen de sulfaatconcentratie van het poriewaterwater (onder).

3.2.2 Alkaliene desorptie onder aerobe condities met en zonder Phoslock

De gemeten P-nalevering in de verschillende kolommen bij de verschillende ingestelde pH waarden wordt gegeven in figuur 22. In de controle behandeling is de P-nalevering duidelijk hoger dan in de kolommen die met Phoslock zijn behandeld. Verder zien we heel duidelijk dat de nalevering toeneemt bij een toename van de pH van de waterlaag. Voor de controlebehandeling is de gemiddelde nalevering bij pH 8,5 / 9 / 9,5 / 10 respectievelijk 0,8 / 2,6 / 9,1 / 14,9 mg/m²/dag. Voor de Phoslock behandeling bedraagt deze afgerond respectievelijk 0,1 / 0,1 / 1,0 / 2,0 mg/m²/dag. Er is dus sprake van een sterke toename van de nalevering onder aerobe omstandigheden als gevolg van alkaliene desorptie, met name bij een pH van 9,5 en hoger, waarbij de additie van Phoslock leidt tot een veel minder sterke toename van de nalevering. Dit kan verklaard worden doordat fosfor dat bij een hoge pH door het hydroxide ion wordt verdrongen van de ijzer- en aluminium(hydr)oxides in de Phoslock behandelingen (deels) weer kan worden gebonden door lanthaan en dat fosfor dat al aan lanthaan is gebonden niet meer vrijkomt bij een verhoging van de zuurgraad tot pH 10.

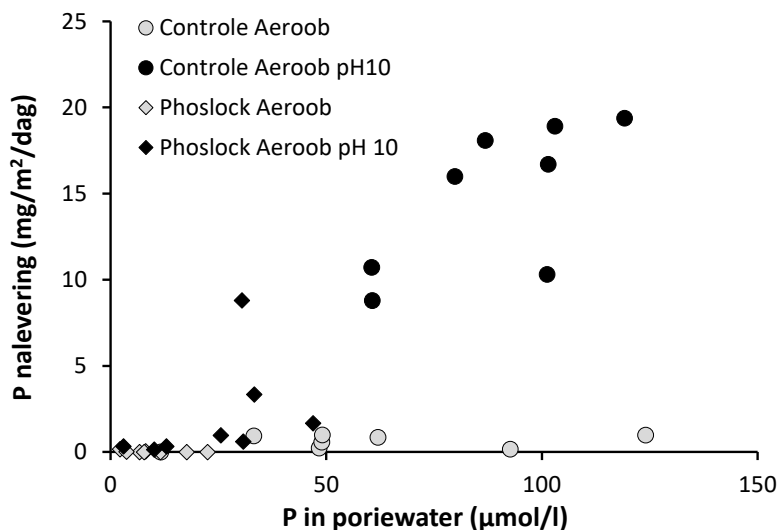


Figuur 22: De nalevering van fosfor in de aerob geïncubeerde kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening. De pH is stapsgewijs verhoogd. Alle waarden worden gegeven in mg per vierkante meter per dag. De getallen op de x-as verwijzen naar de locaties in de Kralingse plas waar de kolommen zijn verzameld.

We zien dat in de controlebehandeling bij pH 10, de nalevering in 7 van de 8 kolommen oploopt tot waarden die (veel) hoger zijn dan 10 mg/m²/dag. Voor de Phoslock behandeling blijft de nalevering in 5 van de 8 kolommen lager dan 1 mg/m²/dag en bedraagt de hoogste nalevering 8,8 mg/m²/dag in de kolom afkomstig van locatie 6. In de sliblaag van deze kolommen bedraagt per laag van 10 cm de te immobiliseren P fractie 15,0 g/m² waarvan 5,3 g/m² gemobiliseerd kan worden als gevolg van een sterke pH verhoging (tabel 4). Om alle P hier te kunnen binden zou er 1500 g/m² aan Phoslock gedoseerd moeten worden terwijl er in het kolomexperiment steeds 707 g/m² aan Phoslock

is gedoseerd. Er is voor deze specifieke kolom dus sprake geweest van een onderdosering wat deze relatief hoge nalevering bij pH 10 kan verklaren.

In figuur 23 wordt de fosfornalevering uitgezet tegen de gemeten concentraties van fosfor in het poriewater. We doen dit voor de nalevering bij pH 8 en voor de nalevering bij pH 10. We zien dat de fosforconcentraties in het poriewater aan het einde van het alkaliene desorptie experiment iets hoger liggen dan aan het einde van het 'aeroob versus anaeroob' experiment. Verder zien we dat de poriewaterconcentraties nog steeds hoger zijn voor de controle behandeling dan voor de Phoslock behandeling. De nalevering bij pH 10 neemt toe naarmate de P concentratie van het poriewater hoger is. In tegenstelling tot de nalevering als gevolg van anaerobie is de nalevering als gevolg van alkaliene desorptie het gevolg van het verdringen van fosfor van ijzer- en aluminium(hydr)oxiden op de overgang van de onderwaterbodem naar de waterlaag en is er in principe geen direct oorzakelijk verband tussen de concentraties in het poriewater en de nalevering. Wel laat het zien dat de nalevering hoger is voor bodems die rijker zijn aan fosfor.



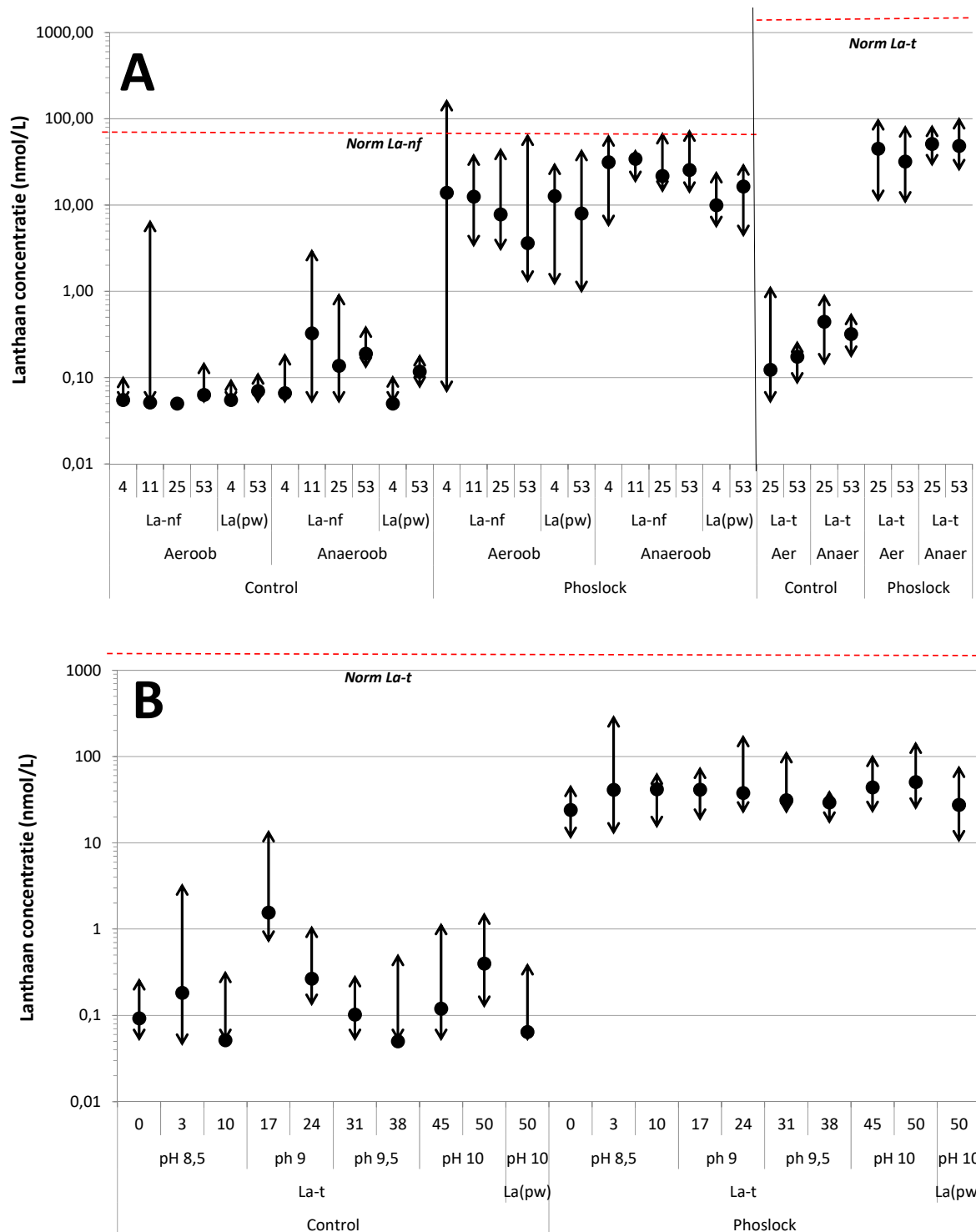
Figuur 23: Fosfornalevering in de aerobe kolommen met (Phoslock) en zonder (controle) Phoslock toediening, uitgezet tegen de fosforconcentratie van het poriewater voor de incubatie bij pH 8 en bij pH 10.

3.2.3 Lanthaanconcentraties in de kolommen

In figuur 24 worden de gemeten lanthaan (La) concentraties in de waterlaag gegeven voor de verschillende tijdstippen (zowel totaal (La-t), als na filtratie (La-nf)). Tevens worden de gemeten La concentraties in het poriewater (La(pw)) gegeven. Het gaat hierbij om mediane- en minimum- en maximumwaarden. We zien dat als gevolg van het toedienen van Phoslock de lanthaanconcentratie, zowel totaal als na filtratie, toeneemt. Hetzelfde geldt voor de lanthaanconcentraties in het poriewater.

Nergens wordt echter de norm voor totaal-lanthaan ($1030 \text{ nmol/l} = 1,03 \text{ } \mu\text{mol/l}$; $0,15 \text{ mg/l}$) overschreden. De gemeten waarden blijven ver onder deze norm. Ook blijven de mediane waarden voor lanthaan na filtratie onder de norm van $70 \text{ nmol/l} (=0,07 \text{ } \mu\text{mol/l}$; $0,01 \text{ mg/l}$). Slechts twee maal werd er in de waterlaag in een gefiltreerd monster een waarde gemeten die hoger lag dan deze normwaarde voor lanthaan na filtratie. Dit ging om de kolom van locatie 16 op tijdstip 4 in de aerobe Phoslock behandeling (171 nmol/l) en om de kolom van locatie 22 op tijdstip 54 in de anaerobe Phoslock behandeling. Tenslotte valt nog op dat de lanthaanconcentraties onder anaerobe condities iets hoger lijken te zijn dan onder aerobe omstandigheden. De verhoging van de pH leidt niet tot een toename van de lanthaanconcentraties in het oppervlaktewater van de kolommen van de controle of de met Phoslock behandelde kolommen. Ook gedurende het alkaliene desorptie experiment bleven de concentraties voor totaal-lanthaan, die steeds werden gemeten, zeer ruim onder de norm voor La-t.

We kunnen dus concluderen dat additie van Phoslock in het experiment niet leidde tot een overschrijding van de normen voor totaal-lanthaan en lanthaan na filtratie. Hierbij moet opgemerkt worden dat de waterlaag in de kolommen steeds 20 cm bedroeg en dat het water in de Kralingse plas gemiddeld meer dan 2 meter diep is. Dit betekent dat in de veldsituatie de concentraties lanthaan in het oppervlaktewater nog minimaal 10 maal lager uit zullen vallen.



Figuur 24: De gemeten lanthaan concentraties in ongefilterde (totaal, -t) en gefilterde (na filtratie La-nf) watermonsters uit de kolommen en lanthaanconcentraties in het poriewater van de kolommen (La(pw)). Er worden per tijdstip de mediane waarde en de hoogste (pijlje boven) en laagste (pijlje onder) waarden gegeven. De horizontale rode lijnen geven de normconcentraties aan voor totaal-La (La-t) en lanthaan na filtratie (La-nf). A: De data voor het aerob versus anaerob experiment. 4, 11, 25 en 54, staan voor het aantal dagen na de start van het experiment. B: voor het alkaliene desorptie experiment 0, 3, 10, 17, 24, 31, 45 en 50 staan voor het aantal dagen na de start van het experiment.

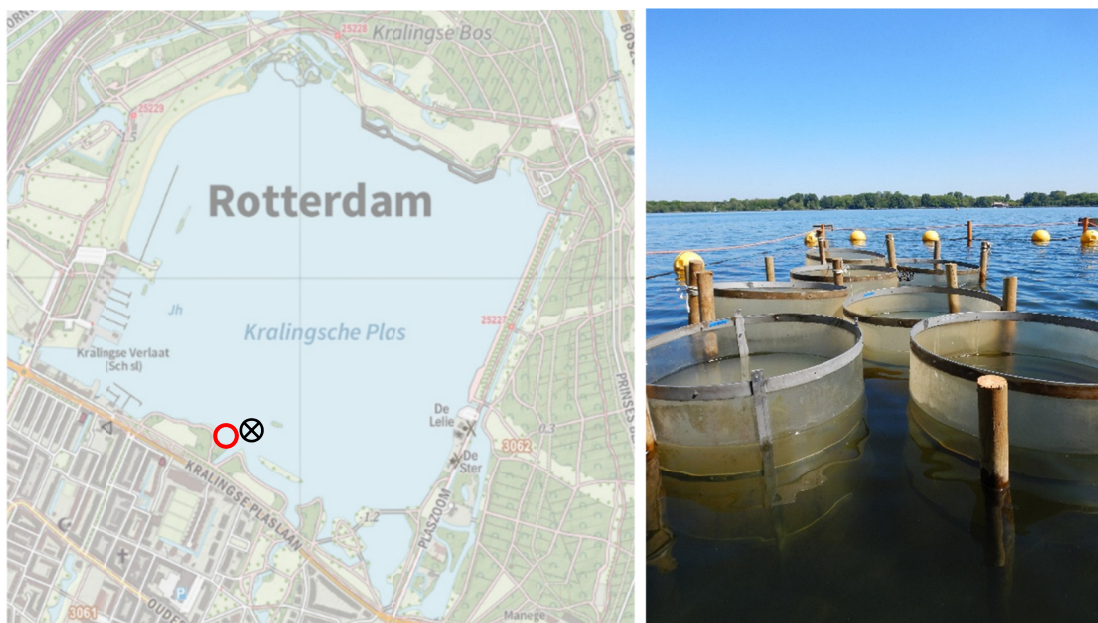
4 MODULE 3: EEN VELDEXPERIMENT MET PHOSLOCK

4.1 Materiaal en methode

4.4.1 Veldwerkzaamheden

Op 28 april 2020 werden zeven enclosures (diameter 105 cm, hoogte 130 cm) geplaatst aan de zuidzijde van de Kralingse plas (figuur 25). De enclosures werden zo goed mogelijk in het sediment gedrukt en er werden houten palen omheen geslagen, zodat ze op hun plek bleven. Vier enclosures werden op 6 mei 2020 behandeld met Phoslock waarbij per enclosure 612 gram Phoslock werd toegediend. Drie enclosures bleven onbehandeld en diende als onbehandelde controle.

De gebruikte enclosures zijn als alternatief gebruikt voor 12 enclosures met een lengte van 130 centimeter, die oorspronkelijk werden geïnstalleerd maar die kort na installatie allemaal beschadigd bleken te zijn. De oorspronkelijke enclosures stonden ook iets dieper (verder uit de kant). Nadat we deze eerste veldproef stop moesten zetten, is er op korte termijn nieuw materiaal geregeld. Er waren op dat moment maximaal 7 enclosures direct beschikbaar. Naar aanleiding van de hoogte van deze enclosures is gezocht naar een plek iets dichter bij de oever, met een waterhoogte van circa 100 cm, passend bij deze enclosures. Tevens was het met deze nieuwe enclosures moeilijker om ze in het sediment te drukken omdat ze geen metalen pinnen hadden waarmee ze stevig in de bodem konden worden verankerd. Maar vanwege het beginnende groeiseizoen was er geen tijd om te wachten op andere oplossingen. Vandaar dat er met een kleinere en aangepaste opzet is gewerkt.



Figuur 25: Ligging van het veldexperiment (rode cirkel) aan de zuidkant van de Kralingse plas, vlakbij de oorspronkelijke locatie van de veldproef (zwart kruisje)

De enclosures (en 1 locatie buiten de enclosures, een controle voor het vaststellen van een eventueel enclosure effect) werden in totaal 8 keer bemonsterd volgens het schema in tabel 2. Het oppervlaktewater werd verzameld in een 500 ml pot. Het poriewater werd verzameld door middel van een lysimeter (met keramische cup), verbonden met een vacuüm 60 ml spuit. Behalve de bemonstering werden er ook veldmetingen uitgevoerd (HQD, verbonden met probes) op een diepte van 25 en 90 cm in de enclosures: de concentratie zuurstof, de temperatuur en de pH. Daarnaast werden de enclosures wekelijks geroerd. Eenmalig, aan het einde van het experiment, werd de waterbodem (0-15 cm) bemonsterd met behulp van een bodemhapper. Hierbij werd een deel van het sediment bewaard voor analyse, en een ander deel voor het uitzoeken van bodemfauna (macrobenthos genoemd). De macrobenthos-monsters werden een dag later uitgezocht op hoofdgroepen, en er werd per enclosure een analyse gedaan op totaalconcentraties, inclusief totaal lanthaan.

Tabel 5: Bemonsteringsmomenten van de veldproef

Datum	Oppervlaktewater	Poriewater	Sediment
6-5-2020	x		voor toediening
6-5-2020	x		na toediening
12-5-2020	x		
3-6-2020	x	x	
1-7-2020	x		
29-7-2020	x		
25-8-2020	x		
23-9-2020	x	x	x

4.1.2 Analyses

Oppervlaktewater en poriewater:

De pH werd gemeten met een standaard Ag/AgCl₂ elektrode verbonden met een radiometer (Copenhagen, type TIM840). De hoeveelheid opgelost anorganisch koolstof (TIC: CO₂ en HCO₃) werd bepaald met behulp van infrarood gas analyse (ABB Advance Optima IRGA). De EGV werd bepaald met een HACH EGV-probe verbonden met een HQD-meter. De alkaliniteit (alleen van oppervlaktewatermonsters) werd bepaald door een deel van het monster te titreren met 0,01 mol l⁻¹ zoutzuur tot pH 4,2. De toegevoegde hoeveelheid equivalenten zuur per liter is hierbij de alkaliniteit. De extinctie (450 nm) van de oppervlaktewatermonsters werd bepaald met een Biotek plaatreader. Het oppervlaktewater werd zowel ongefilterd als gefilterd (1,2 µm poriegrootte) verzameld voor verschillende element analyse. Een deel van het bodemvocht werd gefixeerd met een 4% HCl-oplossing. De monsters voor de auto-analyzer werden bewaard bij een temperatuur van -20 °C tot aan de analyse. De monsters voor de ICP-OES werden aangezuurd voor analyse en bewaard bij 4 °C.

Chlorofyl-a in oppervlaktewater:

De chlorofyl-a concentratie (welke een maat is voor de hoeveelheid fytoplankton in het oppervlaktewater) werd bepaald met een spectrofotometrische methode volgens de NEN-6520 Norm. Het oppervlaktewatermonster (volume 1 liter) werd binnen 24 uur gefiltreerd. De filters werden gedurende maximaal 3 maanden bewaard in de vriezer bij -20 °C. De filters werden

geëxtraheerd met 80% ethanol waarna de extinctie van de extracten voor en na aanzuren met HCl bij een golflengte van 665 en 750 nm werden gemeten met een Biotek plaatreader. Via een gestandaardiseerde formule werd de chlorofyl-a concentratie berekend.

PhytoPam voor hoofdgroepen fytoplankton :

Chlorofylconcentraties in algenhoofdgroepen in de oppervlaktewatermonsters werden bepaald met behulp van een niet-destructieve PHYTO-PAM fytoplankton-analyzer (Heinz Walz GmbH, Effeltrich, Duitsland). Het onder liggende principe van deze techniek is dat de minimale fluorescentie van een donker geadapteerd monster (F0) proportioneel is met de chlorofyl-a-concentratie over een traject tot zeker 500 µg/l (Geel, 1997; Schreiber, 1998). De PHYTO-PAM kan in elk monster de hoeveelheid chlorofyl-a bepalen van drie spectrale fytoplanktongroepen, te weten blauwalgen, groenalgen en diatomeeën/cryptofyten/ dinoflagellaten. Door gebruik te maken van vier kleuren licht diodes die vier verschillende excitatie golflengtes (470, 525, 590 en 650 nm) emitteren, kan met de PHYTO-PAM op basis van fluorescentie van specifieke additionele pigmenten onderscheid gemaakt worden in de genoemde hoofdgroepen fytoplankton (Beutler et al 2002; Kobolski & Schreiber, 1995).

Waterbodem:

Een bekend volume van de sedimentmonsters werd gedroogd waarna het vochtgehalte en het massa volume (kilogram droge stof per liter bodemvolume) wordt berekend. Van het gedroogde monster werd een deel verast/uitgegloeid (gedurende 5 uur bij 550 °C). Uit de afname van de massa tijdens verassen (gloeiverlies) werd het organisch stofgehalte berekend.

Van het gedroogde monster werd een deel ontsloten met geconcentreerd salpeterzuur en waterstofperoxide in een gesloten destructiemagnetron. Hierbij wordt de verweerbare fractie aan elementen van een bodem vrijgemaakt. Het destruaat werd doorverdund waarna de concentraties fosfor (P), calcium (Ca), magnesium (Mg), kalium (K), ijzer (Fe), mangaan (Mn), zwavel (S), silicium (Si) en aluminium (Al) werden bepaald met een ICP.

Macrobenthos:

Een bekend volume van een sedimentmonster per enclosure werd binnen 48 uur na het verzamelen uitgezocht en geteld op het voorkomen van macrobenthos. Ieder sedimentmonster werd zorgvuldig uitgespoeld (poriegrootte 1 mm), waarna de macrobenthos kon worden gedetermineerd en geteld. Per enclosure werd 1 totaalsample gewogen en gedroogd, en daarna bewaard voor analyse aan totaal concentraties en totaal-lanthaan.

4.1.3 Elementenanalyse (ICP en auto-analysers)

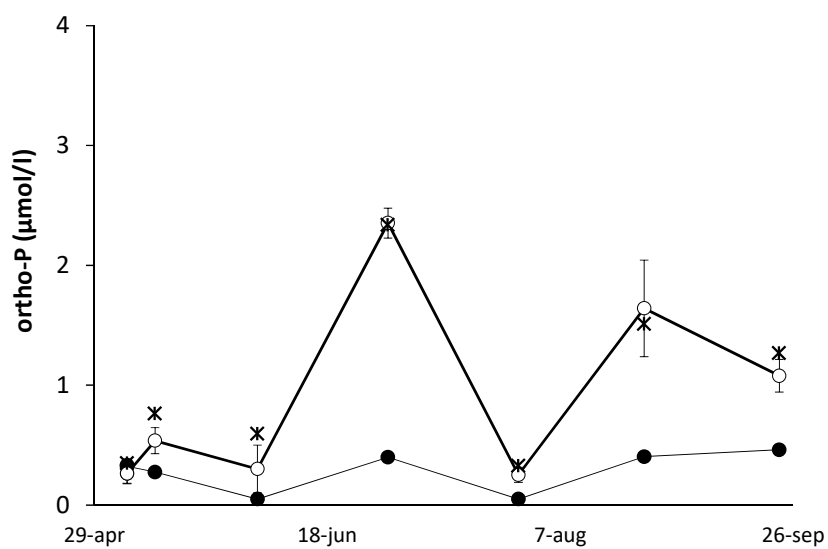
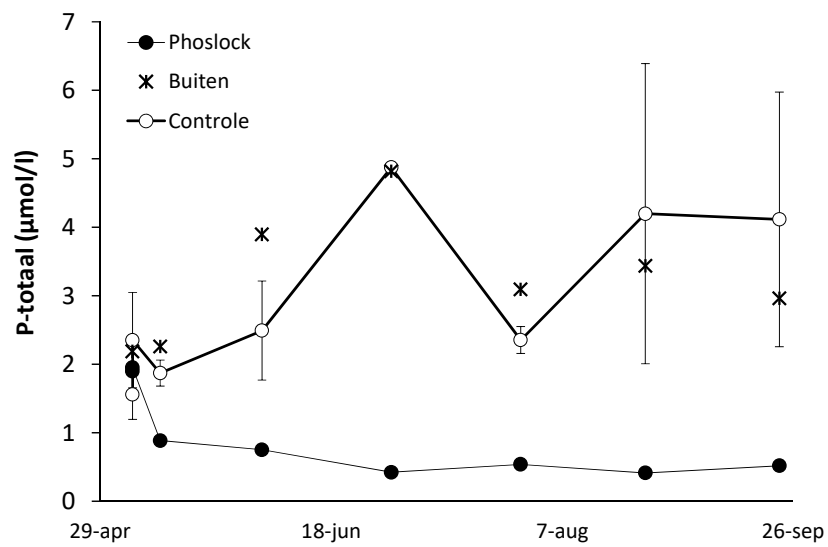
De concentraties calcium (Ca), magnesium (Mg), aluminium (Al), ijzer (Fe), mangaan (Mn), fosfor (P), zwavel (S; als maat voor sulfaat), silicium (Si) en zink (Zn) werden bepaald met behulp van een Inductively Coupled Plasma Spectrofotometer (ICP-OES, ICAP 6300, Thermo Fisher Scientific of, ARCOS MV, Spectro). De concentraties nitraat (NO_3^-), ammonium (NH_4^+) en fosfaat (PO_4^{3-}) werden colorimetrisch bepaald met een Seal auto-analyser III met behulp van resp. salicylaatreagens, hydrazinesulfaat en ammoniummolybdaat/ascorbinezuur. Chloride (Cl^-) werd colorimetrisch bepaald met een Bran+Luebbe auto-analyser III systeem met behulp van mercuritiocyanide. Natrium (Na^+) en kalium (K^+) werden vlamfotometrisch bepaald met een Sherwood Model 420 Flame Photometer.

4.2 Resultaten en discussie

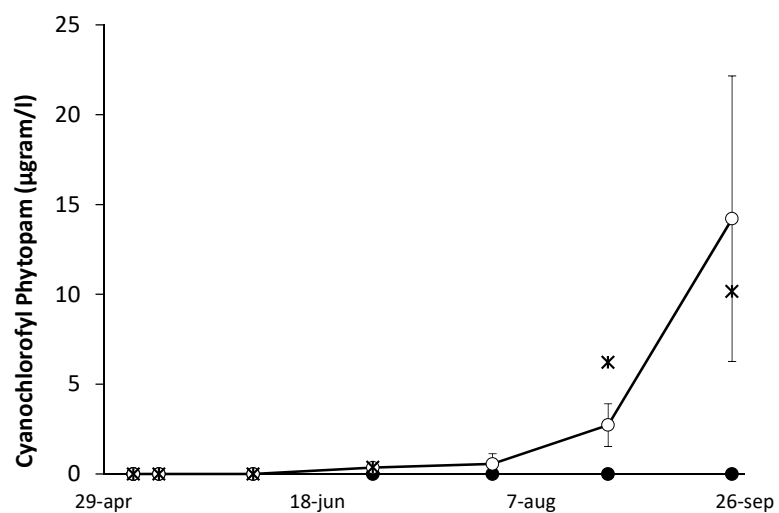
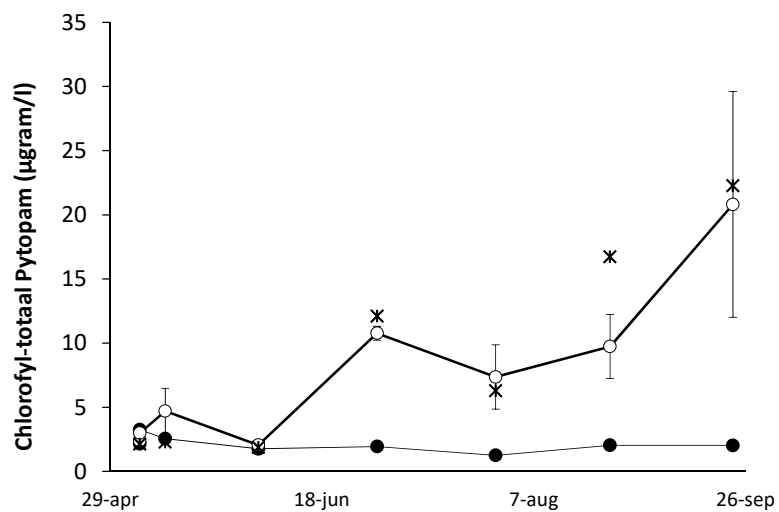
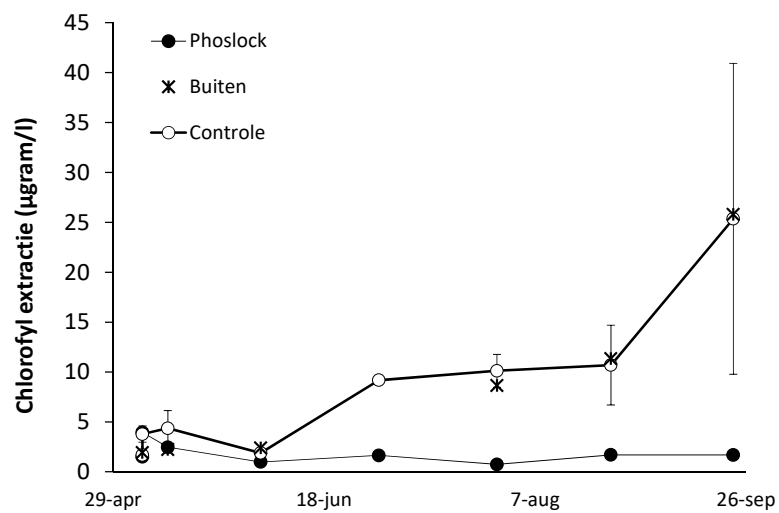
Uiteindelijk werd slechts in één van de behandelde enclosures Phoslock teruggemeten in de bodem en waterlaag. Het sterke vermoeden bestaat dat drie van de vier met Phoslock behandelde enclosures als gevolg van zeer sterke wind enkele dagen na het inzetten van de proef tijdelijk deels los zijn gekomen van de bodem waardoor er water over de bodem kon stromen en het Phoslock uit de enclosures werd afgevoerd. Enclosure P7 liet wel een behandelingseffect zien. Deze enclosure stond ook het meest stevig in de bodem en ook het meest beschut voor de wind. Ook het feit dat in enclosure P7 hogere lanthaanconcentraties werden gemeten in de waterlaag terwijl deze nauwelijks afweken van de controle behandelingen in de overige drie enclosures (m.u.v. het tijdstip onmiddellijk na toediening) wijst in deze richting. Wij kunnen er dan ook vanuit gaan dat het achterwege blijven van een behandelingseffect in drie van vier behandelde enclosures werd veroorzaakt door een artefact en hebben deze niet meer verder meegenomen in de uitwerking van het experiment.

In figuur 26 wordt het verloop van de totaal-P- en orthofosfaat- (ortho-P)concentraties gegeven buiten de enclosures (buiten), in de niet behandelde enclosures (Controle) en in de met Phoslock behandelde enclosure (Phoslock). We zien dat in de controle enclosures de totaal-P- en ortho-P concentraties oplopen gedurende het experiment. Hetzelfde geldt voor het monster dat buiten de enclosures werd verzameld. In de met Phoslock behandelde enclosure daalt de totaal-P concentratie na toedienen van Phoslock tot een lage concentratie van gemiddeld 0,52 $\mu\text{mol/l}$. We zien hier dus duidelijk dat de P concentratie van het oppervlaktewater afneemt na het toedienen van Phoslock en dat de concentratie vervolgens laag blijft gedurende de rest van het groeiseizoen.

Behalve fosfor lopen ook de chlorofylconcentraties op in de niet behandelde enclosures en buiten de enclosures tot gemiddeld meer dan 20 $\mu\text{g/l}$ (figuur 27). In de met Phoslock behandelde enclosure blijven de chlorofylconcentraties gedurende het gehele groeiseizoen lager dan 2 $\mu\text{g/l}$. De met de Phytopam bepaalde totaal-chlorofylconcentraties komen goed overeen met de concentratie die bepaald werden aan de hand van de extractie. We zien dat met de Phytopam vanaf begin augustus cyanochlorofyl (een maat voor de aanwezigheid van blauwalgen) wordt gemeten in de controle enclosures en buiten de enclosures. In de met Phoslock behandelde enclosure wordt geen cyanochlorofyl gemeten tot aan het eind van het experiment (figuur 27).



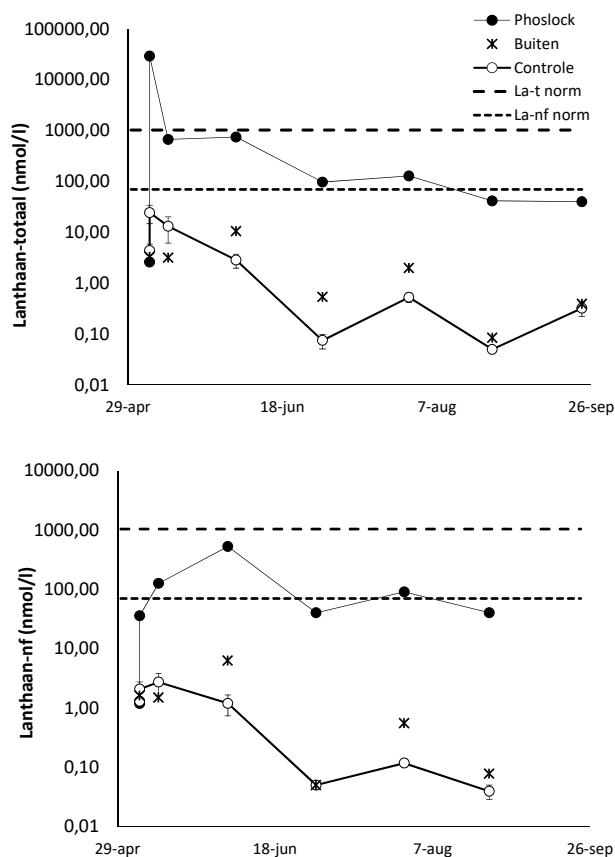
Figuur 26: Het verloop van de fosfor en de ortho-fosfaatconcentratie in de enclosures gedurende het experiment.



Figuur 27: Het verloop van chlorofyl-a bepaald aan de hand van een extractie, en de som van blauw-, groen- en bruinalgenchlorofyl (totaal) en het cyanochlorofyl (blauwalgchlorofyl) bepaald met de phyttopam gedurende het experiment.

De totaal-lanthaan (La-t) concentratie en de lanthaanconcentraties na filteren (La-nf) laten duidelijke verschillen zien tussen de enclosure waaraan Phoslock is toegediend en de enclosures waaraan geen Phoslock is toegediend (figuur 28). Onmiddellijk na Phoslock toediening is de totaal-La concentratie verhoogd in de behandelde enclosure. De gemeten concentratie ligt met 30.000 nmol/l ruim boven de MTR norm van 1030 nmol/l (0,15 mg/l) die geldt voor totaal-lanthaan in oppervlaktewater. Een dergelijke tijdelijke overschrijding van deze norm direct na toediening van Phoslock is normaal. Een week later zien we dan ook dat de totaal-La concentratie in de behandelde enclosures is gezakt tot waarden die ver onder de MTR norm liggen. De totaal-La concentraties blijven gedurende het experiment hoger in de behandelde enclosure dan in de controle enclosures en in de plas buiten de enclosures. In de met Phoslock behandelde enclosure daalt de La-t concentratie van 700 naar 40 nmol/l. Dit is zeer ruim onder de MTR norm van 1030 $\mu\text{mol/l}$.

De concentratie lanthaan na filtratie bestaat uit de lanthaanfractie die in colloïdale vorm en mogelijk deels ook opgeloste vorm in de waterlaag aanwezig is. Ook deze concentratie neemt onmiddellijk na toediening van Phoslock toe maar neemt ook weer af (figuur 28). De norm voor lanthaan na filtratie in het oppervlaktewater bedraagt 70 nmol/l. Voor de met Phoslock behandelde enclosure stijgt de concentratie La-nf tot een waarde van ruim 500 nmol/l tussen 6 mei en 3 juni. Vervolgens dalen de La-nf concentraties tot waarden die onder de MTR normwaarde liggen. Voor niet behandelde enclosures blijven de La-nf concentraties altijd onder de norm. Buiten de enclosures wordt een gemiddelde La-t concentratie van 2,82 nmol/l (0,0004 mg/l) en een La-nf concentratie van 1,67 nmol/l (0,0002 mg/l) gemeten.



Figuur 28: Het verloop van de lanthaan totaal (La-t) en lanthaan na filtratie (La-nf) in de enclosures gedurende het experiment.

De waterbodem is eenmalig, aan het einde van het experiment bemonsterd (tabel 6). Deze metingen laten zien dat de bodems in alle enclosures overeenkomen qua samenstelling. Wel wordt in de enclosure die behandeld werd met Phoslock (P7) een duidelijk hogere concentratie totaal lanthaan gemeten dan in de overige enclosures. In de overige enclosures waaraan initieel Phoslock was toegevoegd werden lanthaangehalten in de bodem gemeten die lager waren dan 0,05 mmol/kg. Dit bevestigt het vermoeden dat het toegediende Phoslock uit deze enclosures is verdwenen kort na toediening (zie materiaal en methode).

Tabel 6: Analyseresultaten van de waterbodem uit de enclosures, aan het einde van het experiment, inclusief totaal lanthaan.

Enclosure	Org. Stof %	tot. Al	tot. Ca	tot. Mg	tot. Fe	tot. P	tot. S	tot. La
mmol/kg droge stof								
C2	0,59	31,6	595	38,4	35,7	3,5	9,0	0,04
C5	0,53	37,6	651	46,0	46,6	4,5	22,9	0,03
C6	0,75	39,7	810	47,5	48,3	4,8	17,6	0,05
P7	1,14	47,9	777	49,9	52,0	5,7	28,5	2,28
Buiten	1,37	40,7	904	48,9	52,4	5,4	30,6	0,03

In tabel 7 zijn de tellingen van de in het sediment aangetroffen macrobenthos weergegeven in hoofdgroepen. Hieruit blijkt dat zowel de behandelde als de niet behandelde enclosures macrobenthos werd aangetroffen (zie voorbeeld in figuur 29). Er lijkt verder geen verschil te zijn tussen behandelde en onbehandelde enclosures. Het grootste aantal macrobenthos werd gevonden buiten de enclosures (125, waarvan 71 slakken). Binnen de enclosures variëren de aantallen tussen slechts 4,5 waarnemingen per liter bodem (enclosure C6) tot 23 waarnemingen per liter bodem (in enclosure P7). Het gewicht aan macrobenthos (exclusief schelpdelen), per liter sediment is het hoogst in enclosure C5 en buiten (> 1 g/L). In enclosure C2 werd de kleinste hoeveelheid macrobenthos aangetroffen (0,24 g/L). Er lijkt dus geen sprake van een behandelingseffect maar wel sprake van een enclosure effect waardoor de slakken ontbraken in de enclosures. De slakken waren naar alle waarschijnlijkheid afwezig op het moment dat de enclosures werden geplaatst.

Omdat het drooggewicht van de verzamelde macrobenthos gering was, was het niet mogelijk om per groep een analyse uit te voeren. Daarom is er een analyse uitgevoerd op de verzamelde weke delen per enclosure. We zien dat de La concentratie steeds lager is dan 1 mg/kg ($\mu\text{g/g} = \text{ppm}$) voor de niet behandelde enclosures. Macrobenthos uit de met Phoslock behandelde enclosure (P7) had een lanthaangehalte van 336 mg/kg (ppm). Dit is een waarde die goed overeenkomt met waarden die elders in macrofauna uit bodem van met Phoslock behandelde meren worden gemeten (Finsterle e.a., 2020). Zo hebben Van Oosterhout e.a. (2020) waarden van 1400 mg/kg gemeten in chironomide-larven direct na het toedienen van Phoslock in 'de Rauwbraken' in 2008. In 2011 waren deze concentraties afgenomen tot 200 ppm.

Tabel 7: Resultaat van de determinatie en telling van de macrobenthos, inclusief het totale gewicht. Alle worden gegeven per liter sediment. Tevens wordt de gemeten La concentratie gegeven. Enclosure P7 is behandeld met Phoslock en de enclosures C2, C5 en C6 zijn niet behandeld met Phoslock.

Enclosure	Twee- kleppigen	Wormen	Muggen- larven	Slakken	Kreeft- achtigen	Kokker- juffers	Totaal #	Tot gewicht (g/l)	La in macrobenthos (mg/kg)
C2	0,9	3,7	2,3	0,0	0,0	0,0	6,9	0,24	te weinig
C5	3,8	2,7	4,3	0,0	1,1	0,5	12,4	1,04	0,07
C6	1,5	1,5	0,0	1,0	0,5	0,0	4,5	0,45	0,42
P7	5,9	9,1	2,1	0,5	5,4	0,0	23,1	0,39	335,9
buiten	2,7	9,9	7,1	39,0	3,3	6,6	68,6	1,15	0,24



Figuur 29: Het macrobenthos-sample uit enclosure P7, na het uitspoelen en uitzoeken uit het sediment.

5 ALGEMENE DISCUSSIE, CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

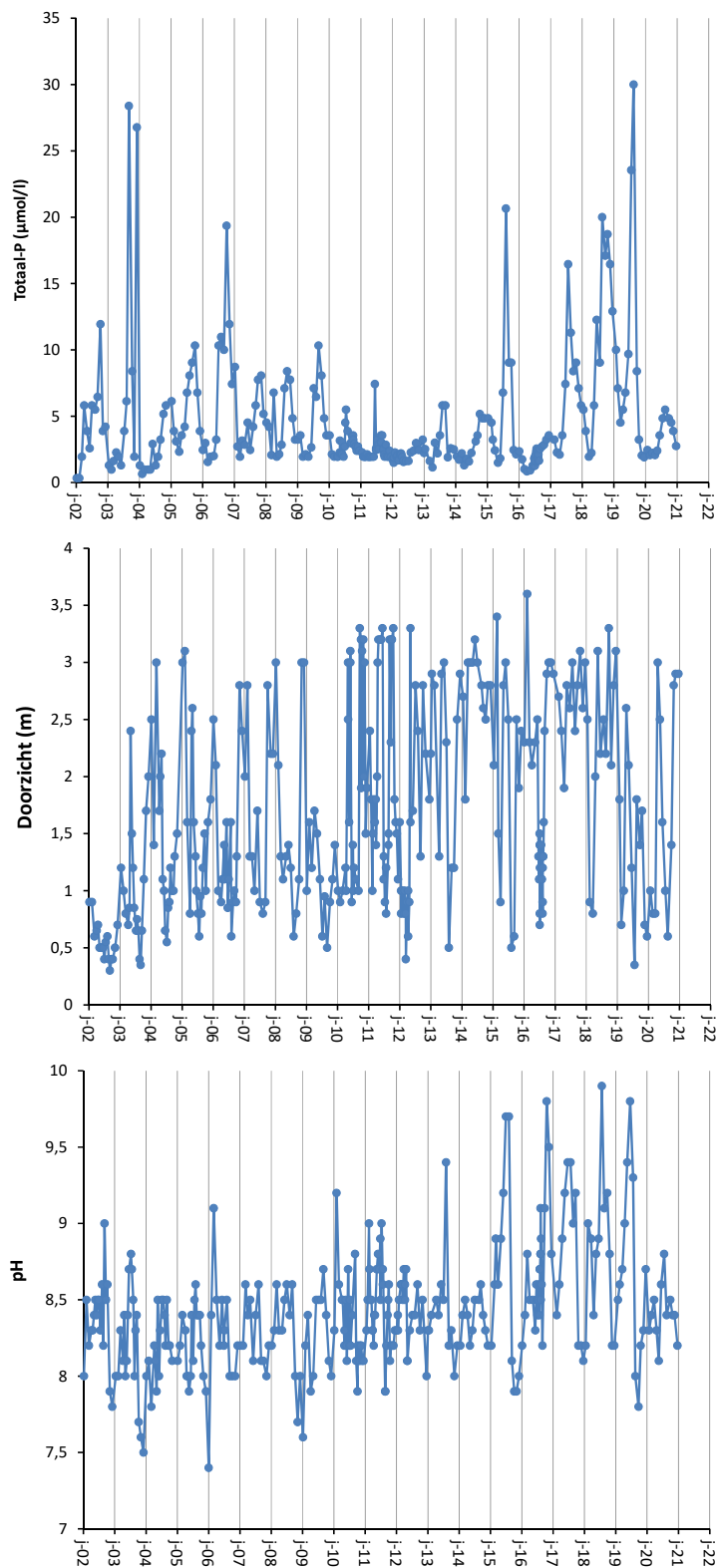
5.1 Algemene discussie

In deze rapportage is onderzoek gedaan naar de geschiktheid van het toedienen van Phoslock voor de immobilisatie van fosfor in de onderwaterbodems van de Kralingse plas. Hierbij wordt fosfor gebonden aan lanthaan waarbij het zeer slecht oplosbare rhabdofaan (LaPO_4) wordt gevormd. Eenmaal als rhabdofaan gebonden fosfor is niet meer mobiel en kan dus ook niet meer in de waterlaag terecht komen waar het de groei van algen kan stimuleren.

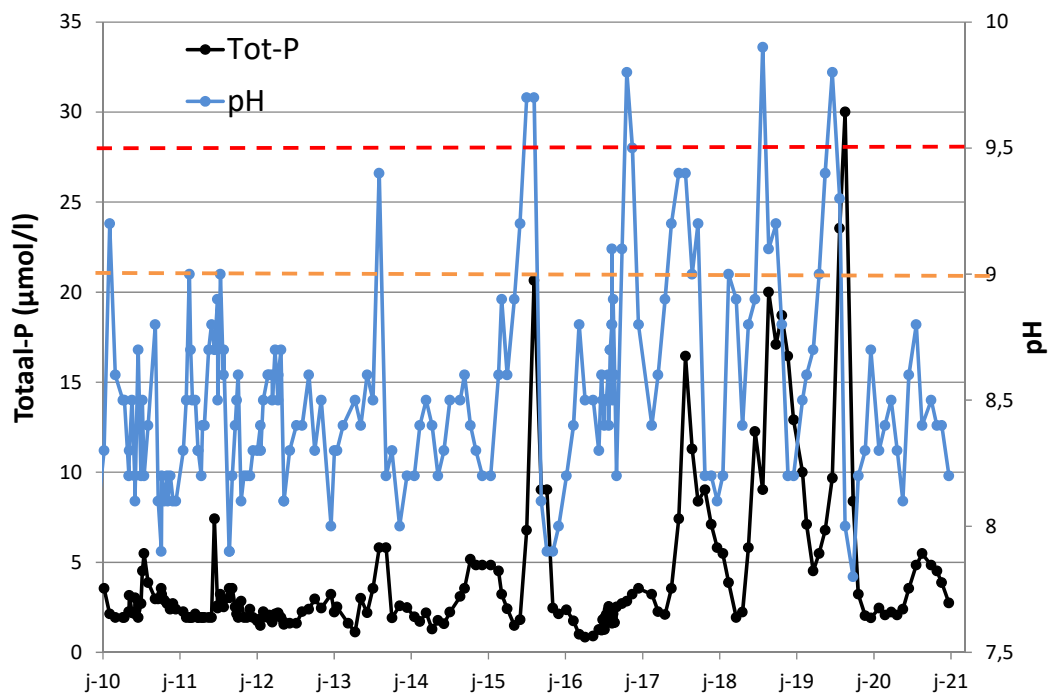
De veldmetingen laten zien dat de fosforconcentraties in het poriewater nu veel lager zijn dan in 2007, voor het afzanden van de plas. Verder zijn de ijzerconcentraties in het poriewater nu hoger waardoor de ijzer/fosfor ratio nu ook hoger is. Het afzanden van de plas in 2010 heeft dus geleid tot een lagere beschikbaarheid van fosfor in de onderwaterbodem. Op grond hiervan zal de nalevering als gevolg van diffusie van fosfor vanuit de bodem naar de waterlaag zijn afgenomen en nu al veel lager zijn dan in 2007.

De fosforconcentraties in het oppervlaktewater van de Kralingse plas (figuur 30; data van het Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard) laten, overeenkomstig deze verwachting, zien dat na het afzanden van de plas in 2010 de fosforconcentraties in de zomermaanden veel minder hoog oplopen. Vanaf 2014/2015 zien we echter dat de P concentraties in de zomermaanden weer pieken laten zien die weer zeer hoog kunnen oplopen. Opvallend is dat ook de pH waarden vanaf 2015 veel hoger oplopen dan in de voorafgaande jaren en dat deze in de zomer waardes kan bereiken die hoger liggen dan pH 9,5. Wanneer we meer in detail kijken dan zien we dat deze hoge pieken in de pH worden gevolgd door een zeer stijle toename van de fosforconcentratie van het water (figuren 30 en 31). Dit patroon suggereert sterk dat de fosfortoename in de zomermaanden het gevolg is van alkaliene desorptie waarbij geadsorbeerd fosfor wordt verdrongen van ijzer- en aluminium(hydr)oxides door OH^- . Er vindt met name een sterke nalevering van fosfor plaats die samengaat met een sterke toename van de groei van algen, wanneer de pH stijgt tot een waarde hoger dan 9,5. De hogere pH waardes vanaf 2015 vallen samen met de ontwikkeling van uitgebreide vegetaties van ondergedoken waterplanten in de Kralingse plas (Deelen-van Zanten & Meijer, 2019).

Deze toename van de groei van waterplanten is het gevolg van de sterke toename van het doorzicht in de plas in de zomermaanden vanaf 2010 (figuur 30). Deze toename van het doorzicht is het directe gevolg van het afzanden van de plas waardoor minder slibdeeltjes in suspensie gaan en er ook minder fosfor wordt nageleverd uit de onderwaterbodem waardoor er minder algengroei optreedt. De waterplanten gebruiken kooldioxide (CO_2) en bicarbonaat (HCO_3^-) voor de fotosynthese. De opname van CO_2 en HCO_3^- leidt tot een stijging van de pH van het water, waarbij vooral de opname van HCO_3^- leidt tot een sterke stijging van de pH omdat hierbij OH^- vrijkomt. In het geval van de Kralingse plas gaat het vooral om Smalle waterpest (*Elodea nuttallii*), Tenger fonteinkruid (*Potamogeton pussilus*) en Gewoon kransblad (*Chara vulgaris*), soorten die in staat zijn om bicarbonaat te gebruiken voor de fotosynthese.



Figuur 30: Verloop van de fosforconcentratie (boven), het doorzicht van de plas (midden) en de pH van het water (onder) in de Kralingse plas. De data zijn van het Hoogheemraadschap van Schieland en Krimpenerwaard.

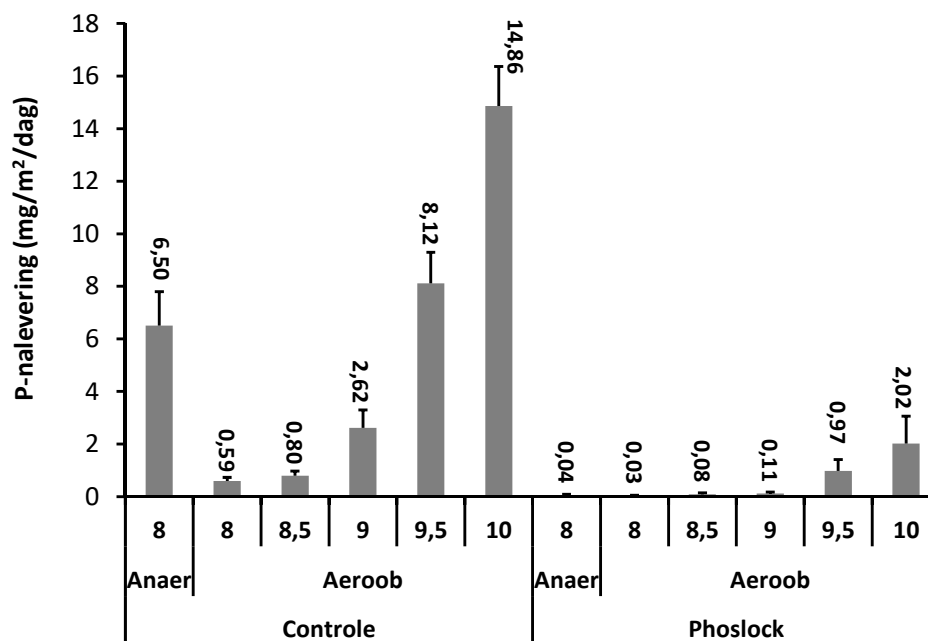


Figuur 31: Verloop van de fosforconcentratie en de pH van het water vanaf 2010. De data zijn van het Hoogheemraadschap van Schieland en Krimpenerwaard.

De kolomexperimenten die werden uitgevoerd laten zien dat de nalevering van zowel fosfor als stikstof uit het sediment gemiddeld acht tot negen maal hoger zijn wanneer de waterlaag boven de onderwaterbodem zuurstofloos (anaeroob) wordt. Wanneer de toplaag van de onderwaterbodem anaeroob wordt, neemt de beschikbaarheid van fosfor in de toplaag toe en wordt de nalevering niet meer gestopt door de zogenaamde ijzerval (waarbij fosfor wordt gebonden aan ijzer). Voor stikstof geldt dat onder anaerobe condities de oxidatie van ammonium naar nitraat niet meer kan plaatsvinden waardoor ammonium kan accumuleren in de waterlaag.

Het toedienen van Phoslock leidt zowel onder aerobe als anaerobe omstandigheden tot lagere fosforconcentraties in het poriewater en stopt de nalevering van fosfor naar de waterlaag bij pH 8 (figuur 32). Phoslock heeft een specifiek effect op de fosforbeschikbaarheid maar niet op de overige bodemchemie, zoals de beschikbaarheid en nalevering van stikstof en ijzer. De gemeten afname van sulfaat in het poriewater laat zien dat er veel sulfaatreductie plaatsvindt in het sediment. Op termijn zou dit bij een hoe sulfaatbelasting van het oppervlakte water kunnen leiden tot een hogere beschikbaarheid en nalevering van fosfaat uit het sediment in de controle situatie (zonder toedienen van Phoslock).

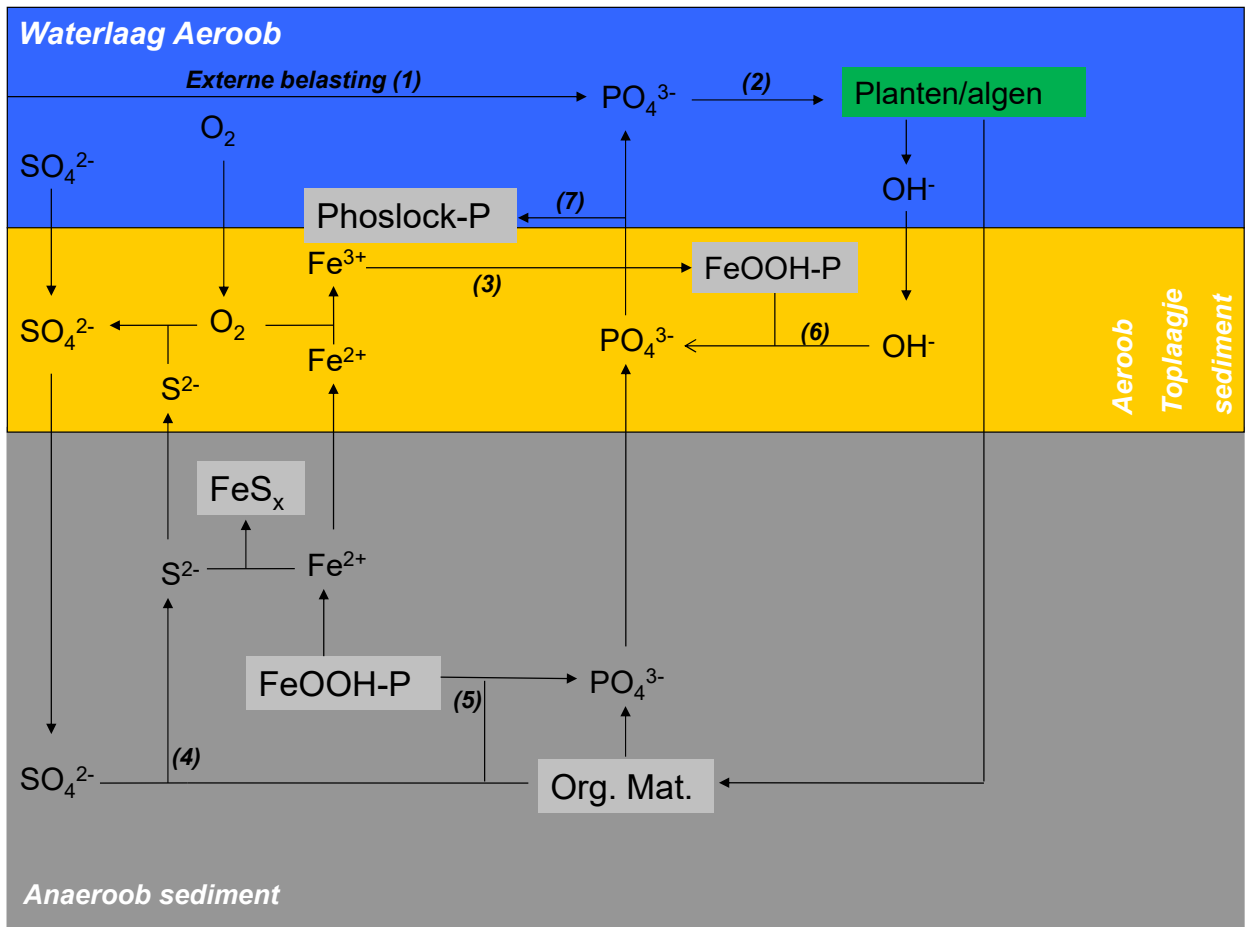
Bij een stapsgewijze verhoging van de pH van het oppervlaktewater treedt er ook onder aerobe omstandigheden nalevering van fosfor naar de waterlaag op (zie figuur 32). Bij een pH waarde van 9,5 en hoger kunnen naleveringen optreden die hoger zijn dan de naleveringen als gevolg van anaerobie van het oppervlaktewater. Deze sterke nalevering van fosfor bij een pH waarde hoger dan 9,5 komt goed overeen met de metingen in het veld (figuur 31). Ook hier geldt dat de additie van Phoslock de nalevering als gevolg van alkaliene desorptie sterk verlaagd. Gemiddeld werd een afname van 88% bij pH 9,5 en een afname van 86 % bij pH 10,0 geconstateerd.



Figuur 32: Gemiddelde P-nalevering (met standaard error) voor de verschillende behandelingen.

Zuurstofarme omstandigheden boven de waterbodem kunnen ontstaan in de zomer (microstratificatie) en leiden tot een verhoogde nalevering van fosfor (maar ook stikstof) naar de waterlaag, met dus mogelijk algenbloei als gevolg. Een sterke toename van de pH van de waterlaag kan eveneens in de zomer optreden als gevolg van de fotosynthese van waterplanten en algen. In de Kralingse plas zien we dat fosfornalevering als gevolg van deze stijging van de pH in de zomer de belangrijkste oorzaak is van de sterk verhoogde fosforconcentraties in de zomer. In figuur 33 worden de processen die van invloed zijn op de fosforconcentratie in de waterlaag van Kralingse plas weergegeven in een schema. Het toedienen van Phoslock is zeer efficiënt om de nalevering van P naar de waterlaag als gevolg van anaerobie te stoppen en kan de nalevering als gevolg van een verhoogde pH van de waterlaag zeer sterk verlagen. De resultaten van het veldexperiment laten ook duidelijk zien dat Phoslock additie leidt tot veel lagere fosfor- en chlorofylconcentraties in de waterlaag.

In de praktijk zal er zoveel Phoslock worden toegediend dat alle potentieel mobiliseerbare fosfor in de toplaag van de bodem irreversibel kan worden gebonden aan lanthaan. Hierdoor zal in de loop van de tijd de P mobilisatie, als gevolg van alkaliene desorptie en zuurstofloosheid, steeds verder afnemen omdat alle gemobiliseerde fosfor wordt vastgelegd als LaPO_4 . Aan de hand van de uitgevoerde Psenneranalyses is bepaald hoeveel Phoslock er moet worden toegediend om alle mobiliseerbare fosfor in de bovenste 10 cm van de bodem te kunnen binden. De hoeveelheid te immobiliseren fosfor in de bovenste 10 cm van de bodem bedraagt gemiddeld $12,3 \text{ gram/m}^2$ voor de slibbodems, $4,8 \text{ gram/m}^2$ voor de zandbodem (met vaak dun laagje slib erop) en $4,1 \text{ gram/m}^2$ voor de zandbodems (medianen waarden). Om 1 gram fosfor te immobiliseren moet er 100 gram Phoslock worden toegediend (er van uitgaande dat Phoslock voor 4,5 % uit actief lanthaan bestaat). In het experiment is er voor een gemiddelde dosering gekozen. Hierdoor is er voor de kolom (van locatie 6) die na Phoslock dosering nog een relatief hoge nalevering liet zien als gevolg van alkaliene desorptie, sprake geweest van een onderdosering. Het is dan ook belangrijk om voor specifieke delen van de Kralingse plas in meer detail de juiste Phoslock dosering vast te stellen, waardoor onderdosering wordt voorkomen.



Figuur 33: Processen die de fosfaatconcentratie in het oppervlaktewater van de Kralingse plas bepalen. (1) externe belasting; (2) opname door algen en waterplanten (3) de ijzerval; (4) sulfaatreductie; (5) ijzerreductie; (6) alkaliene desorptie en (7) immobilisatie van P door Phoslock (indien besloten wordt tot Phoslock additie).

De lanthaanconcentraties in de waterlaag en het poriewater bleven in de kolomproeven in de Phoslock behandeling (ruim) onder de vigerende normen. In de veldproef werden hogere lanthaanconcentraties in het poriewater en het oppervlaktewater gemeten direct na de behandeling. De toediening van Phoslock liet geen negatieve effecten zien op de samenstelling van de macrobenthos. Wel was het lanthaan gehalte van de macrobenthos verhoogd ten opzichte van de niet behandelde enclosures. Het gemeten lanthaangehalte in de macrobenthos was iets lager maar in dezelfde orde van grootte als de gehalten die werden gemeten in pluimvedermuglarven in ‘de Rauwbraken’ na behandeling van deze plas met Phoslock in 2008 (van Oosterhout e.a., 2020). Er is recent een toxicologische evaluatie opgeteld voor het toedienen van Phoslock in de Kralingse plas (Finesterle e.a., 2020). Deze concludeert dat op basis van de wetenschappelijke literatuur, en de voor de Kralingse plas berekende Phoslock dosering, er geen toxische effecten op de aanwezige aquatische organismen noch enig nadelig effect op vogels, huisdieren en mensen, verwacht worden bij het behandelen van de Kralingse plas met Phoslock (zie bijlage).

5.2 Conclusies

Module 1

- Er werd een sliblaag aangetroffen die maximaal 20 centimeter dik is. Op circa de helft van de onderzochte locaties werd geen slib of, of slechts een sliblaag van 1 centimeter dikte aangetroffen.
- De slibbodem is over het algemeen rijker aan lutum, organisch stof, ijzer, fosfor en zwavel dan de zandbodems. De rijkdom van de bodems lijkt te worden bepaald door het aandeel fijne bodemdeeltjes. De verschillen in de zandlaag worden waarschijnlijk bepaald door de mate waarin er fijn slib ingemengd is.
- De kwaliteit van de waterbodem is behoorlijk heterogeen; concentraties in de waterbodem en het poriewater variëren en er zijn geen duidelijke zones aan te wijzen waar de concentraties duidelijk hoger of lager zijn ten opzichte van de rest.
- Een vergelijking met de onderliggende bodems die in 2007 zijn verzameld laat zien dat de fosfor concentraties in het poriewater nu veel lager zijn. Verder zijn de ijzerconcentraties hoger waardoor de ijzer/fosfor ratio nu ook hoger is. Op grond hiervan zal nalevering als gevolg van diffusie van fosfor vanuit de bodem naar de waterlaag nu veel lager zijn dan voor het bezanden.
- De Psenner extracties laten zien hoeveel potentieel mobiliseerbaar P er in de bodems aanwezig is. De hoeveelheid te immobiliseren fosfor in de bovenste 10 cm van de bodem bedraagt 12,3 gram/m² voor de slibbodem, 4,8 gram/m² voor de zandbodem (met vaak dus laagje slib erop) en 4,1 gram/m² voor de zandbodems (mediane waarden). Om 1 gram fosfor te immobiliseren moet er 100 gram Phoslock worden toegediend. Er van uitgaande dat Phoslock voor 4,5 % uit actief lanthaan bestaat.

Module 2

- Phoslock legt de zeer hoge fosfornalevering die kan optreden bij anaërobie van de waterlaag nagenoeg stil.
- De nog hogere nalevering van fosfor die kan optreden als gevolg van alkalische desorptie bij een sterke stijging van de pH van de waterlaag kan door Phoslock additie met 85-90% worden verlaagd ten opzichte van de controle behandeling en zal in de loop van de tijd waarschijnlijk steeds verder afnemen.

Module 3

- We kunnen concluderen dat Phoslock ook in de veldsituatie de nalevering van fosfor naar de waterlaag kan stoppen en hiermee tevens de groei van algen en cyanobacteriën, zonder dat er sprake is van een negatieve beïnvloeding van de macrobenthos gemeenschap.

Algemeen

- Phoslock toediening lijkt uitermate geschikt en effectief om nalevering van fosfor uit de onderwaterbodem naar de waterlaag te voorkomen, zowel bij zuurstofloosheid van de waterlaag als bij sterk oplopende pH waarden als gevolg van de fotosynthese van ondergedoken waterplanten.
- De gemeten lanthaanconcentraties in de experimenten (zowel in water, bodem als macrobenthos) laten samen met de uitgevoerde risicoanalyse zien dat de toepassing van Phoslock niet zal leiden tot negatieve effecten voor aanwezige aquatische organismen vogels, huisdieren en mensen.

5.3 Aanbevelingen

- Wij raden aan om de te immobiliseren P gehalten van de onderwaterbodems in meer detail in kaart te brengen zodat voor elk deel van de plas de optimale dosering kan worden toegepast.
- Wij adviseren om een adequaat monitoringsplan op te stellen en uit te voeren om de effecten van de toediening goed te kunnen volgen, wanneer tot uitvoering over zou worden over gegaan.

6 LITERATUUR

- Beutler M., K.H. Wiltshire, B. Meyer, C. Moldaenke, C. Lurling, M. Meyerhofer, U.P. Hansen & H. Dau, 2002. A fluorometric method for the differentiation of algal populations in vivo and in situ. *Photosynthesis Research* 72: 39-53.
- Deelen-van Zanten R.H.W. & Meijer M., 2019. Waterplanten Kralingse Plas. Hervestiging onderwater vegetatie na afzanden. Gemeente Rotterdam, 18 pp + bijlage.
- Geurts J.J.M., A.J.P. Smolders, A.M. Banach, J.P.M. Van de Graaf, J.G.M. Roelofs & L.P.M. Lamers, 2010. The interaction between decomposition, net N and P mineralization and their mobilization to the surface water in fens. *Water Research* 40: 3487-3495.
- Geurts, J., Lamers L., Poelen M., van den Berg L. & Smolders A.J.P., 2013. Nutriëntenbeschikbaarheid van de onderwaterbodem van de Kralingse Plas in verband met problemen door cyanobacteriën (o.a. *Gloeotrichia echinulata*). Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen. Rapport 2013-16.
- Kobolski, J., and Schreiber, U. (1995). "Computer-controlled phytoplankton analyzer based on a 4-wavelength PAM Chl fluorometer," in *Photosynthesis: From Light to Biosphere*, Vol. V, ed. P. Mathis (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers), 825-828. doi: 10.1890/08-0906.1
- Lamers L.P.M., H.B.M. Tomassen & J.G.M. Roelofs, 1998. Sulfate induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environmental Science & Technology* 32: 199-205.
- Lamers, L.P.M., L.L. Govers, I.C.J.M. Janssen, J.J.M. Geurts, M.E.W. Van der Welle, M.M. Van Katwijk, T. Van der Heide, J.G.M. Roelofs & A.J.P. Smolders, 2013. Sulfide as a soil phytotoxin - a review. *Frontiers in Plant Science* (2013) 4: 268.
- Finsterle K., Mucci M., Verstijnen Y & Smolders F., 2020. Phoslock® Toxicity Evaluation, Kralingse Plas. Limnological Solutions International, Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen. Rapport RP-19.191A.20.104.
- Parker, A.K., Rasmussen T.C. & Beck M.B., 2003. The role of transported sediment in the cycling of phosphate in Georgia piedmont impoundments. In: *Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference*, April 23-24, 2003 at The University of Georgia, Kathryn J.Hatcher, Editor, Institute of Ecology, The University of Georgia, Athens, Georgia.
- Psenner R., Pucsko R., & Sager M., (1984). Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten: Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen. *Archiv für Hydrobiologie*. vol: 70 pp: 111-155.
- Smolders AJP, Lamers LPM, Moonen M, Zwaga K, Roelofs JGM, 2001. Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. *Biogeochemistry* 54: 219-228.
- Smolders A.J.P., L.P.M. Lamers, E.C.H.E.T. Lucassen, G. Van der Velde & J.G.M. Roelofs, 2006. Internal eutrophication: 'How it works and what to do about it', a review. *Chemistry and Ecology* 22: 93-111.

- Smolders A.J.P. & Lucassen E.C.H.E.T. 2007. Onderzoek gevoeligheid veenafbraak Kralingse Plas. Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen. Rapport 2007-07.
- Smolders, A.J.P., J.M.H. van Diggelen, J.J.M. Geurts, M.D.M. Poelen, J.G.M. Roelofs, E.C.H.E.T. Lucassen & L.P.M. Lamers, 2013. Waterkwaliteit in het veenweidegebied. De complex interacties tussen oever, waterbodem en het oppervlaktewater. *Landschap* (2013) **30**: 145-153.
- Smolders, A., M. van Mullekom, H. Tomassen & P. Westendorp, 2019 Waterkwaliteitsproblemen tot in de bodem uitgezocht. De relatie tussen waterbodem en waterkwaliteit. Brochure Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen.
- Spears, B.M., M., Yasseri S., Castro-Castellon A.T., Gibbs M., Meis S., McDonald C., McIntosh J., Sleep D., Van Oosterhout, F., 2013. Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock) application: An analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. *Water Research* 47, 5930-5942.
- Van der Heide, T., A.J.P. Smolders, L.P.M. Lamers, M.M. van Katwijk MM & J.G.M. Roelofs, 2010. Nutrient mobility correlates with bicarbonate accumulation in marine and freshwater sediments - empirical evidence from pore water analyses. *Applied Geochemistry* 25: 1825-1829.
- Van Oosterhout, F. & Lüring, M., 2013. The effect of phosphorus binding clay (Phoslock) in mitigating cyanobacterial nuisance: a laboratory study on the effects on water quality variables and plankton. *Hydrobiologia* 710, 265-277.
- Van Oosterhout, F., Waajen, G., Yasseri, S., Manzi Marinho, M., Pessoa Noyma, N., Mucci, M., Douglas, G., Lüring, M., 2020. Lanthanum in Water, Sediment, Macrophytes and chironomid larvae following application of Lanthanum modified bentonite to lake Rauwbraken (The Netherlands). *Science of the Total Environment*. 706. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135188>.