

GEOCHEMIE VAN ZWEVEND MATERIAAL EN WATER IN HET HOLLANDS DIEP/HARINGVLIET

Vening Meinesz.laboratorium
afdeling Geochemie
Instituut voor Aardwetenschappen
Rijksuniversiteit Utrecht

Deltadienst
Hoofdafdeling
Milieu en Inrichting

GEOCHEMIE VAN ZWEVEND MATERIAAL EN WATER
IN HET HOLLANDS DIEP/HARINGVLIET

**GEOCHEMIE VAN ZWEVEND MATERIAAL EN WATER
IN HET HOLLANDS DIEP/HARINGVLIET**

Project nr. 106.

Eindrapport over verricht onderzoek in de periode 1 februari 1976 - 15 oktober 1979 in opdracht van de hoofdafdeling Milieu en Inrichting van de Deltadienst van Rijkswaterstaat te Middelburg.

G.T.M. van Eck

Auteursrechten voorbehouden. De gegevens in dit rapport mogen alleen gebruikt worden na voorafgaande schriftelijke toestemming van hetzij de afdeling Geochemie van het Vening Meinesz.laboratorium, hetzij de Deltadienst van Rijkswaterstaat.

Referentietitel

Eck, G.T.M. van. Geochemie van zwevend materiaal en water in het Hollands Diep/Haringvliet. Vening Meinesz.lab., Instituut voor Aardwetenschappen, RUU en Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting, Middelburg, 1981. 272 p.

INHOUD

Inhoudsopgave	1
Voorwoord	6
Dankbetuiging	7
I Inleiding	9
I.1 Probleemstelling	9
I.2 Het onderzoeksgebied: Hollands Diep/Haringvliet	12
I.3 Het toekomstig Volkerakmeer en Zoommeer	13
I.4 Onderzoekskader	16
I.5 Structuur van het verslag	17
I.6 Literatuur	18
II De hydrogeochemie	20
II.1 Inleiding	20
II.2 Methoden	21
II.2.1 Bemonstering	21
II.2.2 Conservering	24
II.2.3 Analyse	25
II.3 Resultaten en discussie	27
II.3.1 Algemeen	27
II.3.2 Statistische analyses	29
II.3.2.1 Inleiding	29
II.3.2.2 Relatie tussen aan boord en in het laboratorium gemeten variabelen	30
II.3.2.3 Bepaling van het bemonsteringstijdstip	31
II.3.2.4 De overgang van "rivier" naar "meer"	35
II.3.2.5 Inventarisatie van processen in het water	36
II.3.3 Bespreking van de afzonderlijke variabelen	40
II.3.3.1 Debiet, stroomsnelheid en waterdiepte	40
II.3.3.2 Watertemperatuur	42
II.3.3.3 zwevend materiaal	42
II.3.3.4 Doorzicht	44
II.3.3.5 Chlorofyl, algensamenstelling en koolstof	44
II.3.3.6 Zuurstof	47
II.3.3.7 pH	48
II.3.3.8 De hoofdelementen	49

II.3.3.9	Silicium	52
II.3.3.10	Stikstof	52
II.3.3.11	IJzer	57
II.3.3.12	Mangaan	58
II.3.4	Bespreking van fosfor	59
II.3.4.1	Weekbalansen	59
II.3.4.2	Fosforretentie	64
II.3.4.3	Orthofosfaat	66
II.3.5	Nadere chemische karakterisering van de watersamenstelling	73
II.3.5.1	Massabalansvergelijking	73
II.3.5.2	Relatie tussen afvoer en concentratie resp. afvoer en vracht	75
II.4	Conclusies	79
II.5	Literatuur	81
III	Bindingsvormen van fosfor in zwevend materiaal	85
III.1	Inleiding	85
III.2	Chemische en mineralogische samenstelling van het mengmonster	86
III.3	Methoden	88
III.4	Resultaten en discussie	94
III.4.1	Bindingsvormen van fosfor in het mengmonster	95
III.4.2	Evaluatie van de extractieprocedures	100
III.4.3	Hydrolyse van organische fosforverbindingen	102
III.4.4	Afbraak van carbonaten en kleimineralen	103
III.5	Conclusies	104
III.6	Literatuur	106
IV	Het chemisch gedrag van zwevend materiaal	108
IV.1	Inleiding	108
IV.2	Methoden	109
IV.2.1	Bemonstering en effectiviteit van de centrifuge	109
IV.2.2	Analyse	111
IV.3	Resultaten en discussie	114
IV.3.1	Algemeen	114
IV.3.2	Fosfor	120
IV.3.2.1	Anorganische fosfaten	120
IV.3.2.2	Organisch fosfor	122

IV.3.2.3 Relaties tussen fosfor, koolstof, stikstof en chlorofyl	124
IV.3.3 Organisch koolstof, totaal stikstof en chlorofyl	127
IV.3.3.1 Organisch koolstof	127
IV.3.3.2 Totaal stikstof	128
IV.3.4 Uitwisselbare kationen	130
IV.3.5 IJzer	134
IV.3.6 Mangaan, zink en koper	135
IV.3.6.1 Het gehalte aan HCl-extraheerbaar mangaan, zink en koper	135
IV.3.6.2 Mangaan-chlorofyl	137
IV.3.7 Korrelgrootteverdeling	138
IV.3.8 De hoofdelementen	139
IV.3.8.1 Silicium	139
IV.3.8.2 Aluminium, kalium en magnesium	140
IV.3.8.3 Natrium	143
IV.3.8.4 Titaan	144
IV.3.9 Chemische samenstelling van zwevend materiaal: bepaald door chemische of fysische processen?	146
IV.3.9.1 De verdeling van elementen over oplossing en zwevend materiaal	146
IV.3.9.2 Hoofdcomponentenanalyse	147
IV.3.9.3 De element/aluminium verhouding	150
IV.3.10 De interactie water-zwevend materiaal	153
IV.3.10.1 Relaties tussen de particulier concentraties en de watersamenstelling	153
IV.3.10.2 Relaties tussen de samenstelling van zwevend materiaal en de watersamenstelling	155
IV.3.10.3 Uitwisselbare kationen	158
IV.3.10.4 Fosfor, mangaan en stikstof	161
IV.4 Conclusies	164
IV.5 Literatuur	166
V De fosforstatus van zwevend materiaal	170
V.1 Inleiding	170
V.2 Bepaling van het gehalte aan fosfor in verschillende korrelgroottefracties	170
V.2.1 Experimentele opzet en analyse	170

V.2.2 Resultaten en discussie	172
V.2.3 Conclusie	174
V.3 Adsorptie-desorptie van orthofosfaat als functie van de concentratie van orthofosfaat	175
V.3.1 Experimentele opzet en analyse	175
V.3.2 Resultaten en discussie	176
V.3.3 Conclusie	176
V.4 Adsorptie-desorptie van orthofosfaat tijdens sedimentatie van zwevend materiaal	176
V.4.1 Experimentele opzet en analyse	177
V.4.2 Resultaten en discussie	178
V.4.3 Conclusie	178
V.5 Invloed van afname van de concentraties van opgeloste zouten op de fosforchemie en het sedimentatiegedrag van zwevend materiaal	179
V.5.1 Experimentele opzet en analyse	179
V.5.2 Resultaten en discussie	181
V.5.3 Conclusie	181
V.6 Het gedrag van orthofosfaat bij hoge afvoer en bij toevoeging van ijzer- of aluminiumzouten	184
V.6.1 Experimentele opzet en analyse	184
V.6.2 Resultaten en discussie	186
V.6.3 Conclusie	186
V.7 Conclusies	188
V.8 Literatuur	189
VI Waterkwaliteitsmodellen	190
VI.1 Inleiding	190
VI.2 Mogelijkheden voor voorspelling van de waterkwaliteit	191
VI.2.1 Statistische aanpak	191
VI.2.2 Modelmatige aanpak	191
VI.2.3 De "Vollenweider" benadering	193
VI.2.3.1 De historische ontwikkeling	194
VI.2.3.2 Bepaling van de in de formules voorkomende grootheden	196
VI.2.3.3 Invloed van de waterverblijftijd	198
VI.3 De fosfor-chlorofyl relatie	199
VI.3.1 De relatie tussen de fosforbelasting en de concentraties van fosfor en chlorofyl in het IJsselmeer	200

VI.3.2 De fosfor-chlorofyl relatie voor het IJsselmeer	200
VI.3.3 De fosfor-chlorofyl relatie voor 65 geselecteerde Nederlandse meren	204
VI.4 Toepassing voor Haringvliet en Volkerakmeer	207
VI.4.1 De retentie coëfficiënt (R)	208
VI.4.2 De concentratie van totaal fosfor (P _O)	208
VI.4.3 De concentratie van chlorofyl	210
VI.4.4 De invloed van doorspoeling	211
VI.5 De primaire produktie op het Hollands Diep/Haringvliet	212
VI.5.1 Experimentele opzet en analyse	213
VI.5.2 Resultaten en discussie	213
VI.5.3 Nadere beschouwing van de produktiviteit	216
VI.6 Nadere beschouwing van de eutrofiëring	217
VI.7 Conclusies	219
Lijst van gebruikte symbolen	220
VI.8 Literatuur	221
Samenvatting	225
Summary	229
Bijlagen	233
bijlage I Analyse-resultaten van de watermonsters en verantwoor- ding van de achteraf berekende resultaten	234
bijlage II Samenvatting van de analyse-resultaten van de water- monsters	246
bijlage III Analyse-resultaten van de zwevend materiaal monsters	250
bijlage IV Samenvatting van de analyse-resultaten van de zwevend materiaal monsters	261
bijlage V Samenstelling van water en zwevend materiaal tijdens de drie vaartochten in 1978	265
bijlage VI De concentraties van chlorofyl-a, orthofosfaat, hydro- lyseerbaar fosfaat en totaal fosfor in 108 watermon- sters uit het IJsselmeer	268
bijlage VII De gemiddelde concentraties van chlorofyl, orthofosfaat en totaal fosfor in 80 Nederlandse meren in het zomer- halfjaar van 1977	270

VOORWOORD

In het kader van de Deltawet worden in de komende jaren nog diverse compartimenteringen uitgevoerd. Na het gereed komen van de Deltawerken zal het oostelijk deel van de Oosterschelde door de Philipsdam en de Oesterdam aan het getij onttrokken zijn. De twee gedeelten ten oosten van de dammen zullen de zoetwatermeren Volkerakmeer en Zoommeer gaan vormen.

Om na het ontstaan van deze meren tot een goed beheer te komen is kennis van het zoetwater-ecosysteem noodzakelijk. Een lacune in deze kennis is de rol van het in het oppervlaktewater voorkomende zwevende materiaal met betrekking tot de eutrofiëring. Dit is aanleiding geworden tot het onderhavige onderzoek naar de samenstelling en het chemisch gedrag van zwevend materiaal in zoete wateren en met name de rol ervan in de nutriëntenhuishouding.

Het onderzoek is uitgevoerd in het Hollands Diep/Haringvliet, enerzijds omdat deze gevoed worden met hetzelfde water als de twee toekomstige meren en anderzijds omdat de invloed van het zwevend materiaal op de waterkwaliteit hier goed bestudeerd kan worden.

Het onderzoek is in opdracht (project 106) van Rijkswaterstaat, Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting te Middelburg verricht door de afdeling Geochemie van de vakgroep PMKGB van de subfaculteit Geologie en Geofysica van de Rijksuniversiteit Utrecht.

DANKBETUIGING

Pas bij het schrijven van deze dankbetuiging heb ik me gerealiseerd hoevele hebben bijgedragen aan dit onderzoek. Hen allen wil ik hierbij van harte bedanken.

Bij de opzet van het onderzoek kunnen genoemd worden drs. B.W. Zuurdeeg en P.J. Kleingeld van het Vening Meinesz.laboratorium en J. v.d. Wal en J. Drenth van het Instituut voor Bodemkunde. P.J. Kleingeld heeft het filtratieblok ontworpen voor de waterbemonstering. J. v.d. Wal en J. Drenth zijn behulpzaam geweest bij de opzet en het vervaardigen van de diverse apparatuur voor de laboratoriumexperimenten. Ook de hele staf van het Instituut voor Bodemkunde, waar het onderzoek is uitgevoerd, met name ir. J.J. Reijnders, wil ik hierbij bedanken voor de gastvrijheid.

De bemonstering is een van de belangrijkste, zo niet de belangrijkste fase in een onderzoek. Ik ben veel dank verschuldigd aan Albert Holland en Fred Geijp van MI voor het opzetten en regelen van de bemonsteringsprogramma's. De bemanning van m.s. Delta, J. Bezemer, J.P. v.d. Doe en J. Moerkerk, kan natuurlijk niet onvermeld blijven. Met name de inzet en het improvisatievermogen van Hans Moerkerk op de rond 125 vaardagen hebben veel bijgedragen tot het welslagen van dit onderzoek.

Alle analyses zijn gedaan door de twee analisten van het fosfaat project, Cora Klomparends-Timmers en Annemarie Roozen, met wie ik drie jaar heel prettig heb samengewerkt. Zonder hun hulp, nauwgezetheid en nauwkeurigheid waren de analyse-resultaten heel wat minder geweest. Ook het laboratorium van MI te Middelburg kan hier niet onvermeld blijven. Gedurende het hele onderzoek hebben de auto-analysers ons heel wat werk uit handen genomen, waarvoor ik het hoofd W. Schreurs en het personeel van harte wil bedanken. Dr. W. Salomons wil ik dank zeggen voor het beschikbaar stellen van enkele slibmonsters. J.G. Anten en D. de Vries van het Vening Meinesz.laboratorium respectievelijk Instituut voor Bodemkunde hebben de röntgenfluorescentie-analyses uitgevoerd. P.L.M. van den Bosch van de TH Eindhoven tenslotte wil ik dank zeggen voor het verrichten van enkele analyses met de CHN-analyser.

Bij de verwerking van de analyse-resultaten en de verslaglegging moet in de eerste plaats Hetty Wynia, de administratieve kracht van het fosfaatproject, worden genoemd. Na haar vroegtijdig vertrek en mijn eigen vertrek naar Middelburg werd ze opgevolgd door mijn vrouw Henny van Eck-van den Brink. Zonder haar hulp in alle stadia van de verwerking van de analyse-resultaten en

bij het schrijven, zou het nog maar de vraag zijn, of het verslag wel ooit zou zijn verschenen.

Chris Schaap wil ik bedanken voor zijn nuttige adviezen betreffende de tekst.

P.H.C. Eilers, het hoofd van de rekenkamer wil ik hierbij graag bedanken, evenals C. v.d. Blik die een aantal maal voor mij SPSS programma's heeft gedraaid, de figuren van hoofdstuk IV heeft gemaakt en de bijlagen I en III heeft verzorgd. Ook drs. N.M. de Rooij wil ik noemen, hij heeft enkele malen het model CHARON voor mij laten draaien.

Het typewerk is uitstekend verzorgd door A.F.Th. de Hamer en M.C. de Vos van MI. Veel dank ben ik verschuldigd aan G.J. de Moor, het hoofd van de tekenkamer van MI, die persoonlijk een groot aantal tekeningen heeft gemaakt. Daarnaast hebben ook G.H. de Kock, H.G. Hiemstra en R.A.M. Vonk tekenwerk verricht.

De gehele BOFOS begeleidingsgroep wil ik bedanken voor hun adviezen, al heb ik het wel verschillende keren moeilijk gehad met het opvolgen ervan, gezien de hoeveelheid werk welke deze met zich mee brachten.

Tenslotte wil ik Jan Al en Kees van der Weijden bedanken. Zonder hun hulp tijdens alle stadia van het onderzoek zou dit nooit succesvol zijn afgelopen.

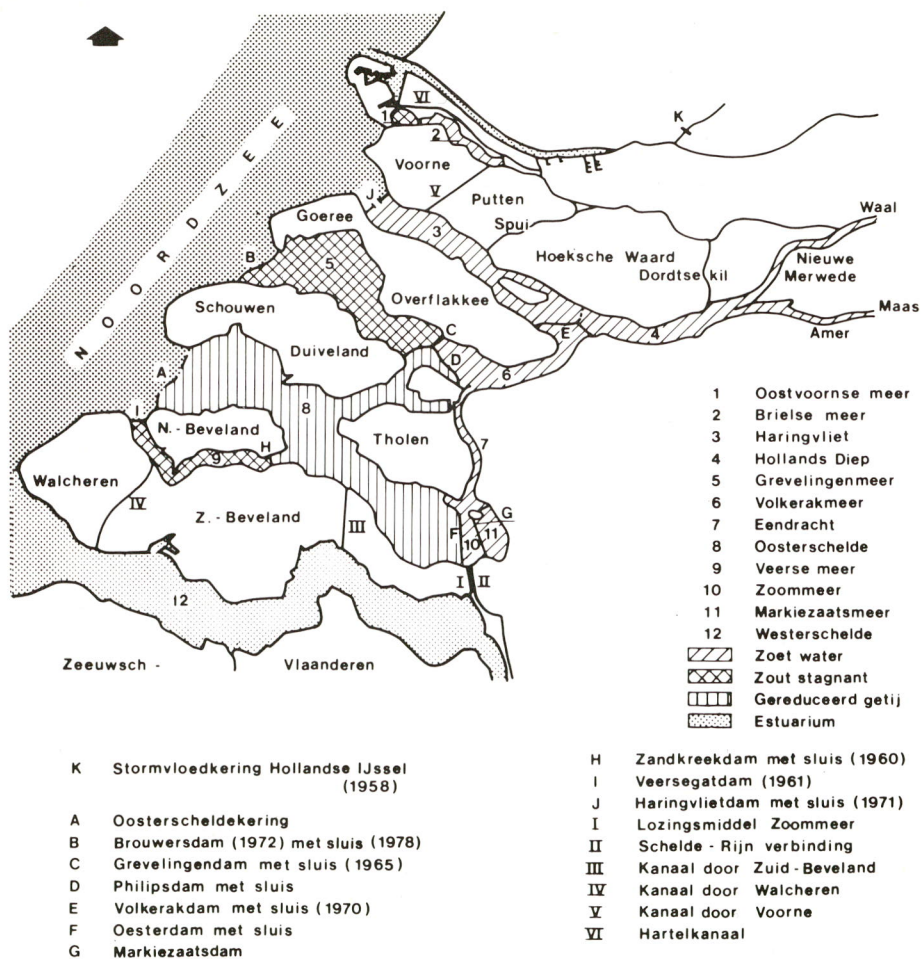
HOOFDSTUK I: INLEIDING

I.1 Probleemstelling

Eutrofiëring, het proces in water waarbij die factoren optimaal worden die autotrofe produktie bevorderen (27), leidt jaarlijks in veel Nederlands oppervlaktewater tot een excessieve groei van algen. Eutrofiëring treedt vooral op in zoete wateren en heeft direct en indirect tot gevolg (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (36) (37):

- toename van de primaire produktie, resulterend in toename van de hoeveelheid algen en bacteriën.
- afname van de bodemflora (macrofyten) en bodemfauna.
- toename van ongewenste algensoorten, met name blauwwieren. In het algemeen vindt een afname van de soortenrijkdom plaats en ontstaat een soortenarm ecosysteem.
- afname van doorzicht, helderheid en lichtdoordringing.
- toename van reuk-, smaak- en kleurstoffen.
- produktie van toxinen met mogelijke vergiftigingsverschijnselen bij mens en dier in het geval van overmatige bloei van blauwwieren.
- verstoring van de zuurstofhuishouding, soms zelfs in die mate, dat zuurstofloosheid optreedt en daardoor vissterfte.
- opeenhoping van slib (rijk aan organisch materiaal) op de bodem, waardoor bij afbraak zuurstofloosheid kan optreden.
- een sterke toename van de pH tijdens en een sterke afname na algenbloei.
- afname van de geschiktheid voor scheepvaart en recreatie naast afname van de esthetische kwaliteiten.

De excessieve groei van algen in Nederland wordt vooral toegeschreven aan de sterk toegenomen toevoer van nutriënten, met name fosfor. In het algemeen echter wordt de totale biomassa niet alleen door de nutriënten (C, H, O, N, P en Si) bepaald (26). Ook een rol spelen: fysiografie van het meer, watertemperatuur, troebelheid, waterverblijftijd, sedimentatiesnelheid, lichtklimaat, graas door zoöplankton, micronutriënten (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, V, B, Co, Sr, S, Cl, I) en soms ook organische stoffen als vitaminen. Ondanks het feit dat dus erg veel factoren de totale biomassa kunnen bepa-



Figuur 1. Situatie in het Deltagebied na gereed komen van de Deltawerken.

len, wordt ook in Nederland de eutrofiëring toegeschreven aan de toegenomen belasting van het milieu met fosfor. Het overgrote deel van de pogingen om de eutrofiëring terug te dringen is dan ook gericht op een vermindering van de fosforbelasting. Dit is gebaseerd op een toepassing van Liebig's "wet van het minimum". Deze wet zegt, dat de totale biomassa wordt bepaald door die variabele van alle groeibepalende variabelen, welke naar verhouding het minst in het milieu voorkomt.

Wanneer voor elke nutriënt de hoeveelheid, welke algen voor hun groei nodig hebben, wordt vergeleken met de hoeveelheden welke in "natuurlijke" riviersystemen worden getransporteerd, dan blijkt fosfor van nature veelal dat limiterende element te zijn. Daarbij komt nog dat:

- in deze eeuw de toenemende eutrofiëring hand in hand is gegaan met een sterke toename van de fosforbelasting van het oppervlaktewater door de bevolkingsaanwas, het kunstmestgebruik, de industriële activiteit en het gebruik van detergenten.
- in oligotrofe meren fosfor meestal de beperkende factor is.
- toevoeging van alleen fosfor reeds tot verhoging van de produktiviteit kan leiden, daar sommige blauwwieren zelf de benodigde stikstofverbindingen kunnen produceren.
- fosfor veelal afkomstig is uit anthropogene (punt) bronnen, welke beheersbaar zijn.
- het technisch goed uitvoerbaar is fosfor uit het water te verwijderen.
- vermindering van de fosforbelasting ("oligotrofiëring") in sommige gevallen inderdaad tot verbetering van de waterkwaliteit heeft geleid.

Dit alles maakt dat velen, ter beteugeling van de eutrofiëring, voorstander zijn van een beleid, dat in de eerste plaats gericht is op vermindering van de fosforbelasting.

In het kader van de Deltawet zijn en worden diverse afsluitingen en compartimenteringen uitgevoerd door Rijkswaterstaat (figuur 1) (1). Om na de voltooiing van de Deltawerken tot een goed beheer van de ontstane zoet- en zoutwaterbekkens te komen, is kennis van het systeem noodzakelijk. Een belangrijke lacune in deze kennis is de rol van de in het oppervlaktewater voorkomende zwevende bestanddelen, vooral met betrekking tot de hierboven beschreven problematiek. Dit heeft geleid tot het onderhavige onderzoek naar de samenstelling en het chemisch gedrag van zwevend materiaal in zoete wateren en met name de rol ervan in de nutriëntenhuishouding. Als plaats van onderzoek is gekozen het Hollands Diep/Haringvliet.

Het Hollands Diep/Haringvliet is gekozen, omdat op het eerste gezicht te verwachten is, dat de waterkwaliteit in de nieuw te vormen meren (Volkerakmeer, Zoommeer, eventueel Grevelingenmeer) vergelijkbaar zal zijn. Immers ook deze toekomstige zoetwaterbekkens zullen met Rijnwater gevoed worden. Daarnaast zijn de gehalten aan met name voedingsstoffen in het zwevend materiaal er hoog en sedimenteren grote hoeveelheden zwevend materiaal. Juist hier kan de invloed van het zwevend materiaal op de waterkwaliteit goed bestudeerd worden.

1.2 Het onderzoeksgebied: Hollands Diep/Haringvliet

Na het gereedkomen in 1970 van de Haringvlietdam en het daarbijbehorende sluizencomplex als onderdeel van het Deltaplan, was het Haringvliet afgesloten van de Noordzee. De Haringvlietsluizen bestaan uit 17 grote spui-openingen, 5 zoutriolen en 6 visriolen (13). Een afvoer van $40 \text{ m}^3/\text{s}$ is altijd noodzakelijk voor het terugdringen van zoutoverslag, lek- en kwelwater. Omdat met zout- en visriolen deze $40 \text{ m}^3/\text{s}$ niet gehaald kan worden, staan altijd één of meer segmentschuiven open. Bij Rijnaafvoeren tot $1700 \text{ m}^3/\text{s}$ blijft deze toestand gehandhaafd. Bij hogere afvoeren worden er geleidelijk meer geopend bij laagwater op zee. Bij afvoeren van $6000 \text{ m}^3/\text{s}$ en hoger zijn ze tijdens laagwater op zee geheel geopend.

De waterstanden hebben na de afsluiting een aanzienlijke verandering ondergaan (7). Ze worden sterk bepaald door het lozingsprogramma van de Haringvlietsluizen, dat aan de rivierafvoer gekoppeld is. Daarnaast spelen het getij op zee, het getij in de mond van de Nieuwe Waterweg en windeffecten ook nog een rol. Te Willemstad bedraagt het getijverschil bij een afvoer van $1500 \text{ m}^3/\text{s}$ nog maar 20 cm, vroeger bedroeg dit verschil ruim 2 m. Bij hogere Rijnaafvoeren neemt het getijverschil weer toe, tot bijv. 85 cm bij een afvoer van $5000 \text{ m}^3/\text{s}$.

De stroomsnelheden zijn na de afsluiting afgenomen op het Haringvliet, Hollands Diep, Amer en Nieuwe Merwede, maar namen toe op Dordtse Kil en Spui (11). Bij lage rivierafvoer is de stroomrichting hier bovendien tegengesteld aan die van voor de afsluiting, d.w.z. van zuid naar noord.

In de periode 1971 - 1974 hebben zich aanzienlijke verplaatsingen van zand en slib voorgedaan (6). In het begin is dit vooral in het bovenstroomse deel

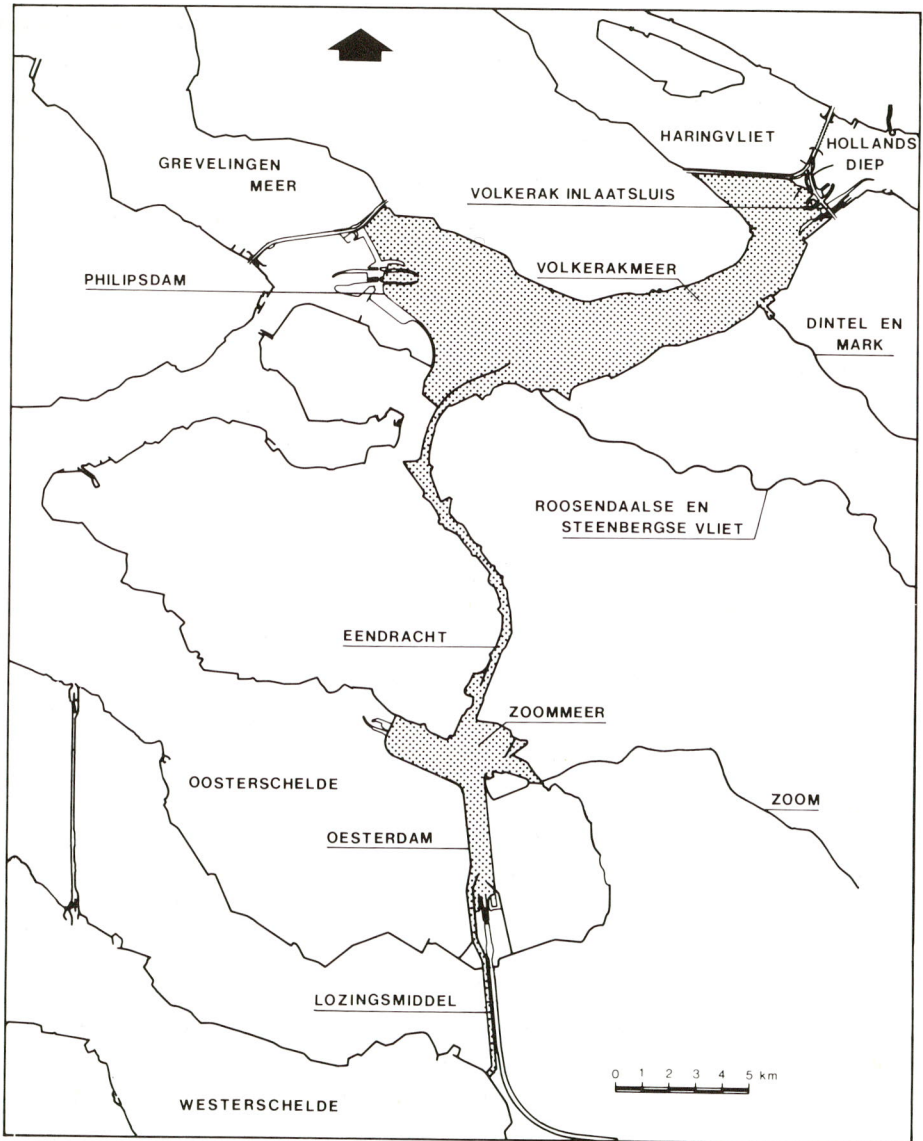
van de Nieuwe Merwede afgezet, later ook in het benedenstroomse deel. De totale komberging zou hier zonder baggeren met 25% zijn verminderd, nu is de afname beperkt gebleven tot 10%. De Dordtse Kil en (in het begin) het Spui daarentegen zijn flink uitgeschuurd tussen 1971 - 1974. Relatief heeft de Dordtse Kil de grootste veranderingen ondergaan. De komberging is hier met 25% toegenomen. Gemiddeld is er in het Hollands Diep/Haringvliet in deze periode jaarlijks 3 miljoen ton slib gesedimenteerd, waarvan 5% in de Boven Merwede, 50% in de Nieuwe Merwede, 30% in de Amer en 15% in het Hollands Diep (15).

Een belangrijk gevolg van de bouw van de Haringvlietdam is geweest dat het verziltingsprobleem, verergerd door de uitdieping van de Nieuwe Waterweg in de zestiger jaren, werd verminderd. Dit komt omdat het zoete water, dat voorheen via het Haringvliet naar zee stroomde, nu via de Oude- en Nieuwe Maas naar zee stroomt (10). Als criterium geldt nu dat geen water met een concentratie van chloride hoger dan 300 mg/l voorbij het punt mag stromen waar de Hollandse IJssel in de Lek uitkomt (14). Daarnaast is de zoetwatervoorziening voor de land- en tuinbouw verbeterd en wordt het kwalitatief goede Maaswater veel effectiever gebruikt.

Na de bouw van de Haringvlietdam is de waterkwaliteit in het Haringvliet zelf door de langere waterverblijftijd gunstig beïnvloed (8) (9) (12). De helderheid en pH zijn toegenomen, de zuurstofhuishouding, reuk, smaak en bacteriële kwaliteit zijn verbeterd. De concentratie van ammonium is afgenomen. Bovendien zijn door de sedimentatie van zwevend materiaal in de Merwede de totale gehalten aan nutriënten, zware metalen en pesticiden in het water verminderd. De gehalten aan o.a. zware metalen in het sediment zijn echter aanzienlijk verhoogd (38).

I.3 Het toekomstig Volkerakmeer en Zoommeer

De Deltawerken zullen in 1986 voltooid worden met de bouw van een stormvloedkering in de Oosterschelde en een compartimentering achterin het bekken via de bouw van de Philipsdam en Oesterdam (1) (2) (3) (4) (5). Deze compartimentering is noodzakelijk, zowel vanwege een traktaat met België aangaande een getijloze scheepvaartverbinding tussen Rotterdam en Antwerpen, als om waterhuishoudkundige redenen.



Figuur 2. Het Volkerakmeer en Zoommeer.

De Philipsdam zal de Oosterschelde scheiden van het Volkerak. De Oesterdam zal het meest oostelijke deel van de Oosterschelde aan het getij onttrekken. Samen met de Eendracht, een gedeelte van de Schelde-Rijnverbinding, zullen de gedeelten ten oosten van deze twee dammen de nieuwe zoetwatermeren, Volkerakmeer en Zoommeer genaamd, gaan vormen (figuur 2). Een deel van het Zoommeer, n.l. het Markiezaat van Bergen op Zoom, zal worden omkaad, vooral met het oog op de waterkwaliteit (4).

Na de totstandkoming zal de watervoorziening ten behoeve van de land- en tuinbouw in W-Brabant beter verzorgd zijn en wordt de zoutbelasting op de Noordelijke Deltawateren verder verminderd. Het Volkerakmeer kan mogelijk ook een rol in de drinkwatervoorziening spelen (5).

Er is zoet water nodig voor de ontzilting van de meren, om in de zomer de verliezen ten gevolge van de verdamping te compenseren, ten behoeve van de land- en tuinbouw, om de verliezen aan zoetwater in de scheepvaartsluizen aan te vullen en voor het waterkwaliteitsbeheer (2). Dit water zal via de Volkeraksluizen vanuit het Haringvliet worden aangevoerd. Daarom bestaat er een nauwe relatie tussen de waterkwaliteit van het Haringvliet en van de toekomstige meren. Daarnaast zal water worden aangevoerd door neerslag, polderwaterlozingen en door de riviertjes Mark en Dintel, Roosendaalse- en Steenbergse Vliet en Zoom.

Om het overtollige water te kunnen afvoeren is gezien de ligging van het inlaatpunt, de vorm van het Volkerakmeer en Zoommeer en het feit dat de zoetwaterbelasting op de Oosterschelde zo gering mogelijk moet blijven, besloten bij Bath een spuikanaal naar de Westerschelde te graven (3). De zoetwaterafvoer via de Westerschelde zal daardoor gemiddeld met 30% toenemen, terwijl de zoet-zoutgrens zal verschuiven in de richting van de zee.

Met betrekking tot de waterkwaliteit spelen de concentraties van nutriënten en chlorofyl en de zoutbelasting de belangrijkste rol.

Van de totale zoutbelasting zal die via de scheepvaartsluizen in de compartimenteringsdammen het grootst zijn. Naast de zoutbelasting via de scheepvaartsluizen spelen ook de zoutbelastingen via het polderwater een rol.

Met het water dat via de Volkeraksluizen wordt ingelaten wordt het zoutgehalte wel verlaagd, maar wordt de belasting met voedings- en toxische stoffen verhoogd.

I.4 Onderzoekskader

Na afronding van de Deltawerken in 1986 zal het beheer van de zuidelijke Deltawateren drastisch veranderen. Voor alle nieuw gevormde bekkens, zo ook voor het Volkerakmeer en Zoommeer, zullen beheersplannen gemaakt moeten worden. In dit kader heeft de hoofdafdeling Milieu en Inrichting (MI) van de Deltadienst van Rijkswaterstaat te Middelburg een drietal onderzoeken uitbesteed.

Het onderhavige verslag behelst een onderzoek naar het gedrag van zwevend materiaal in zoete wateren. Het is uitgevoerd door de afdeling Geochemie binnen de vakgroep P(etrologie) M(ineralogie) K(rystallografie) G(eochemie) B(odemkunde) van de subfaculteit Geologie en Geofysica van de Rijksuniversiteit Utrecht. Door dezelfde afdeling is onderzoek verricht naar de hoeveelheid uitwisselbaar fosfaat in zoetwatersediment door bepaling van de hoeveelheid uitwisselbaar fosfaat via dragervrije isotopenverduunningsanalyse met $^{32}\text{PO}_4$ (35).

Door de vakgroep Procesbeheersing en Milieubeheer van de afdeling Chemische Technologie van de Technische Hogeschool Twente is onderzoek gedaan naar de vraag of, en zo ja in welke mate en via welk mechanisme, de bodem van stagnante ondiepe zoetwatermeren fosfaat aan het bovenstaande water zal naleveren.

De begeleiding van dit drietal onderzoeken heeft plaatsgevonden door de werkgroep Bodemfosfaat (BOFOS), welke als volgt was samengesteld:

(Onderzoek zwevend materiaal en ^{32}P -onderzoek):

Drs. G.T.M. van Eck	afdeling Geochemie,
Drs. L.H. Vaas	vakgroep PMKGB,
Prof. dr. C.H. van der Weijden	R.U. Utrecht
Drs. B.W. Zuurdeeg	

(Onderzoek nalevering fosfaat):

Dr. ir. A.H.M. Hieltjes	Vakgroep Procesbeheersing en
Prof. dr. L. Lijklema	Milieubeheer, T.H.Twente

(Overige leden):

Drs. J.P. Al, voorzitter	Rijkswaterstaat, Deltadienst, Middelburg
Prof. dr. ir. H.A. Das	Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten (N.H.)
Ir. S.H. Hosper	Rijkswaterstaat, R.I.Z.A., Lelystad
Drs. N.M. de Rooij	Waterloopkundig Laboratorium, Delft
Dr. W. Salomons	Waterloopkundig Laboratorium, Haren (Gr.).

I.5 Structuur van het verslag

Het onderzoek was primair gericht op de (chemische) samenstelling en het gedrag van de in het water voorkomende zwevende bestanddelen. Het ligt voor de hand dat de (chemische) samenstelling van de waterfase daarbij een belangrijke rol speelt.

In hoofdstuk II wordt daarom allereerst de samenstelling van de waterfase besproken, zonder gebruik te maken van de analyse-resultaten van het zwevend materiaal.

In het met hoofdstuk II vergelijkbare hoofdstuk IV worden deze gegevens wel gebruikt, terwijl daar ook expliciet op de relatie water - zwevend materiaal wordt ingegaan.

In de hoofdstukken III en V wordt het experimentele onderzoek beschreven. In hoofdstuk III wordt de gemiddelde chemische en mineralogische samenstelling van het zwevend materiaal, en met name de bindingsvormen van fosfor daarin, besproken.

In hoofdstuk V komt de fosforstatus van het zwevend materiaal aan de orde. Besproken worden de gehalten aan fosfor in de verschillende korrelgroottefracties, adsorptie en desorptie van orthofosfaat tijdens sedimentatie en resuspensie, en de invloed welke vermindering van de zoutbelasting c.q. toevoeging van ijzer- of aluminiumzouten op de fosforchemie hebben.

In hoofdstuk VI tenslotte wordt ingegaan op de waterkwaliteit van de toekomstige meren, waarbij ook de waterkwaliteit van het Hollands Diep/Haringvliet zelf nader aan de orde komt.

I.6 Literatuur

- (1) Waterhuishoudkundige relaties in het Deltagebied. Drie Maand. Ber. Deltaw. 87, 357-375, 1979.
- (2) Het waterpeil op het Zoommeer. Drie Maand. Ber. Deltaw. 87, 376-379, 1979.
- (3) Een lozingsmiddel voor het Zoommeer. Drie Maand. Ber. Deltaw. 82, 89-94, 1977.
- (4) Het tracé van de Oesterdam en de omkading van het Markiezaat van Bergen op Zoom. Drie Maand. Ber. Deltaw. 82, 77-88, 1977.
- (5) De waterhuishouding van het Zoommeer. Drie Maand. Ber. Deltaw. 80, 549-553, 1977.
- (6) Zandverplaatsingen in de rivieren van het noordelijk Deltabekken na afsluiting van het Haringvliet. Drie Maand. Ber. Deltaw. 70, 527-532, 1974.
- (7) De waterbeweging in het noordelijk Deltagebied sinds de afsluiting van het Haringvliet. Drie Maand. Ber. Deltaw. 68, 406-412, 1974.
- (8) Het verloop van de waterkwaliteit in het Hollands Diep-Haringvliet in de periode van hoge rivieraafvoeren. Drie Maand. Ber. Deltaw. 65, 245-250, 1973.
- (9) De waterkwaliteit in het Hollands Diep en Haringvliet in het eerste halfjaar van 1972. Drie Maand. Ber. Deltaw. 65, 237-244, 1973.
- (10) De verziltingstoestand op de wateren van het noordelijk Deltabekken na de afsluiting van het Haringvliet. Drie Maand. Ber. Deltaw. 60, 521-533, 1972.
- (11) De eerste ervaringen met het noordelijk Deltabekken na de afsluiting van het Haringvliet. Drie Maand. Ber. Deltaw. 57, 341-360, 1971.
- (12) Milieuvraagstukken in het noordelijk Deltabekken. Drie Maand. Ber. Deltaw. 57, 361-363, 1971.
- (13) Het systeem van waterbeheersing in het noordelijk Deltabekken. Praktische aspecten. Drie Maand. Ber. Deltaw. 53, 115-119, 1970.
- (14) De waterbeweging in het Deltagebied benoorden de Volkerakdam na de afsluiting van het Haringvliet. Drie Maand. Ber. Deltaw. 52, 67-75, 1970.
- (15) Slib in de Deltawateren. Werkgroep Slib in de Deltawateren, Rijkswaterstaat, 1976.
- (16) Bartsch, A.F. Role of phosphorus in eutrophication (EPA report R3-72-001). U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1972. 45 p.
- (17) Beeton, A.M., and W.T. Edmondson. The eutrophication problem. J. Fish. Res. Board Can. 29, 673-682, 1972.
- (18) DeHaven, J.C. Control of eutrophication in the Netherlands. Report MR-223. Rand Corporation, Santa Monica, U.S.A., 1978.
- (19) Forsberg, C., S. Ryding, and A. Claesson. Recovery of polluted lakes. A Swedish research program on the effects of advanced waste water treatment and sewage diversion. Water Res. 9, 51-59, 1975.
- (20) Golterman, H.L. (red.). Fosfaten in het Nederlandse oppervlaktewater. Sigma Chemie, Den Haag, 1976. 133 p.
- (21) Griffith, E.J., A. Beeton, J.M. Spencer, and D.T. Mitchell (eds.). Environmental phosphorus handbook. Wiley, New York, 1973. 718 p.
- (22) Hutchinson, G.E. Eutrophication. The scientific background of a contemporary practical problem. American Scientist 51, 269-279, 1973.
- (23) Jenkins, S.H., and K.J. Ives. Phosphorus in fresh water and the marine environment. Pergamon Press, Oxford, 1973. 349 p.
- (24) Lee, G.F. Role of phosphorus in eutrophication and diffuse source control. Water Res. 7, 111-128, 1973.
- (25) Lee, G.F., W. Rast, and R.A. Jones. Eutrophication of water bodies: insights for an age-old problem. Environ. Sci. Technol. 12, 900-908, 1978.
- (26) Likens, G.E. (ed.). Nutrients and eutrophication: the limiting-nutrient controversy. American Society of Limnology and Oceanography, Allen Press, Lawrence, Kansas, 1972. 328 p.
- (27) Parma, S. The history of the eutrophication concept and the eutrophication in the Netherlands. Hydrobiol. Bull. 14, 5-11, 1980.
- (28) Rohlich, G.A. (ed.). Eutrophication: Causes, Consequences, Correctives. National Academy of Sciences, Washington D.C., 1969. 661 p.
- (29) Schindler, D.W. Carbon, nitrogen and phosphorus and the eutrophication of fresh water lakes. J. Phycol. 7, 321-329, 1971.

- (30) Schindler, D.W. Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management. *Science* 184, 897-900, 1974.
- (31) Schindler, D.W. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science* 195, 260-262, 1975.
- (32) Schindler, D.W., and D.R.S. Lean. Biological and chemical mechanisms in eutrophication of freshwater lakes. *Annals. New York Academy of Sciences* 250, 129-135, 1974.
- (33) Schmidt-van Dorp, A.D. De eutrofiëring van ondiepe meren in Rijnland (Holland). Proefschrift Rijksuniversiteit Utrecht, 1978. 253 p.
- (34) Scholte-Ubing, D.W. Hoofdpijnen van de eutrofiërings- en fosfaatproblematiek van het zoete oppervlaktewater in Nederland. *H₂O* 11, 575-581, 1978.
- (35) Vaas, L.H. Bepaling hoeveelheid uitwisselbaar fosfaat in zoetwatersediment via dragervrije isotopen verdunningsanalyse met ³²P₄. Rapport Vening Meinesz. Laboratorium afdeling Geochemie, Instituut voor Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit, Utrecht, 1979.
- (36) Vallentyne, J.R. The algal bowl-lakes and man. Miscellaneous special publication 22. Department of the Environment, Ottawa, 1974. 185 p.
- (37) Vollenweider, R.A. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OECD, Paris, 1971. 218 p.
- (38) Zachuppe, K.H. en A.J. de Groot. Invloed van de afsluiting van het Haringvliet op de zware metalen belasting van slib in het Haringvlietbekken in de periode 1970-1975. Instituut voor bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.), 1976.

HOOFDSTUK II: DE HYDROGEOCHEMIE

II.1 Inleiding

Voor het onderzoek van zwevend materiaal is in 1977-1978 een uitgebreid bemonsteringsprogramma opgezet in het Hollands Diep/Haringvliet (8) (102). Daarvóór waren in 1976 al twee vaartochten gemaakt om de bemonsterings- en analysemethoden te testen en om een indruk te krijgen van de verschillen van oost naar west en over het dwarsprofiel (27). De doelstellingen van het onderzoek waren weliswaar primair gericht op samenstelling en (chemisch) gedrag van het zwevend materiaal, maar dit kan niet los gezien worden van de (chemische) samenstelling van de waterfase. Daarom zijn een groot aantal bepalingen in de waterfase uitgevoerd, vergelijkbaar met het routinematige meetprogramma van Rijkswaterstaat (79). De resultaten ervan zullen in dit hoofdstuk besproken worden.

Allereerst wordt met behulp van multivariate (statistische) analysetechnieken getracht:

- het minimale aantal te meten variabelen vast te stellen.
- het optimale bemonsteringstijdstip te bepalen.
- de overgang van "rivier" (Waal, Bergsche Maas) naar "meer" (Haringvliet) te typeren.
- de belangrijkste processen in de waterfase te inventariseren.

Vervolgens worden de gemeten variabelen afzonderlijk besproken, waarbij aan de orde komen: seizoenvariaties, veranderingen van oost naar west en veranderingen in de loop van de jaren '72 tot '78. Hierbij wordt speciaal aandacht geschonken aan het element fosfor.

Tenslotte worden de variabelen in hun onderlinge samenhang bekeken en wordt getracht, uitgaande van eenvoudige modellen gebaseerd op de relaties afvoer - concentratie en afvoer - vracht, iets meer te weten te komen over het natuurlijke en het anthropogene deel van de concentraties aan stoffen in het water.

Het hoofdstuk als geheel sluit aan bij rapporten over de gegevens van het routine-meetprogramma van Rijkswaterstaat (WAKWAL) op het Hollands Diep/Haringvliet, zoals die in opdracht van de Deltadienst van Rijkswaterstaat zijn

vervaardigd door het Bureau Haskoning (76) en het Waterloopkundig Laboratorium (83).

In dit hoofdstuk worden, naast de eigen gegevensset, waar nodig WAKWAL-gegevens gebruikt (zie tabel 1). Tenslotte zij vermeld dat gelijktijdig met dit onderzoek, door het Waterloopkundig Laboratorium Haren (Gr.) onderzoek is verricht naar de geochemie van zware metalen in dit gebied (83). De bemonsteringsprogramma's zijn gedeeltelijk gezamenlijk uitgevoerd.

Tabel 1. Overzicht van de paragrafen waarin WAKWAL gegevens zijn gebruikt.

<u>Paragraaf</u>	
3.3.2	Watertemperatuur
3.3.3	Zwevend materiaal concentratie
3.3.6	Zuurstof
3.3.7	pH
3.3.10	Stikstof
3.4	Fosfor

II.2 Methoden

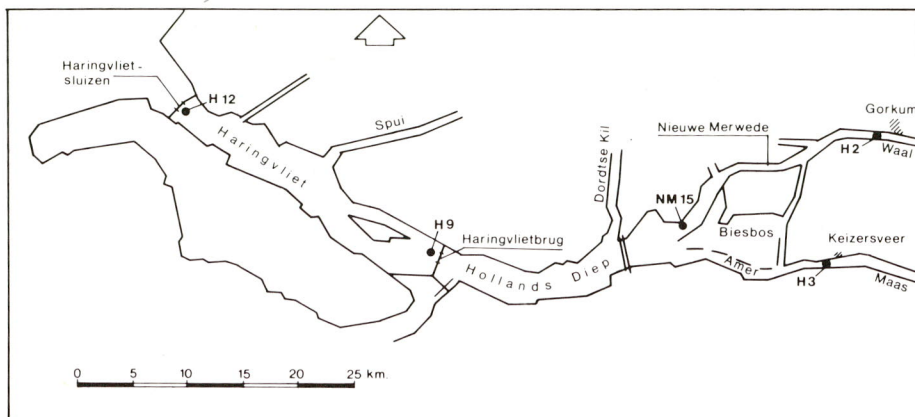
II.2.1 Bemonstering

Voor het onderzoek werden de volgende bemonsteringspunten geselecteerd (figuur 1):

1. de Waal bij de brug over de Waal te Gorkum, voortaan H2 genoemd.
2. de Bergsche Maas bij de brug over de Bergsche Maas te Keizersveer, voortaan H3 genoemd.
3. de Nieuwe Merwede ten noorden van de Anna-Jacominaplaat, voortaan NM15 genoemd.
4. het Haringvliet ten westen van de Haringvlietbrug, voortaan H9 genoemd.
5. het Haringvliet nabij de Haringvlietsluizen, voortaan H12 genoemd.

De afkortingen H2, H3, NM15, H9 en H12 worden ook gebruikt in de door het Rijksinstituut voor de Zuivering van Afvalwater uitgegeven kwartaaloverzichten "Kwaliteitsonderzoek in de rijkswateren" (79). H2 en H3 representeren

de aanvoer door Waal en Maas en NM15 het gedeelte van de afvoer van de Waal dat uiteindelijk het Hollands Diep/Haringvliet bereikt. H9 ligt ter hoogte van het water-inlaatpunt van het toekomstige Volkerakmeer en H12 kan beschouwd worden als een imaginair monsterpunt in het Volkerak- of Zoommeer.

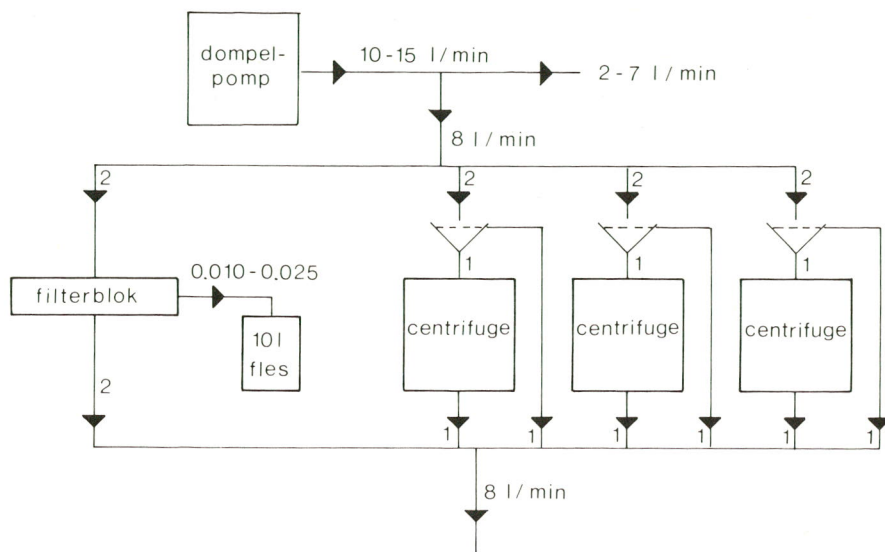


Figuur 1. Bemonsteringspunten zwevend materiaal.

De bemonstering (zie (59)) werd in overleg met de onderafdeling Geochemie van de Deltadienst van Rijkswaterstaat uitgevoerd met de M.S. "Delta" door personeel van Rijkswaterstaat. Het programma was zodanig opgezet, dat alle punten twee-wekelijks bemonsterd zouden worden. Om verschillende redenen is dit niet helemaal gerealiseerd.

Teneinde voldoende zwevend materiaal te bemonsteren om alle analyses te verrichten, moet het zwevend materiaal uit een groot volume water (50-500 l) verzameld worden. Om dit te bewerkstelligen is gekozen voor centrifugeren met zogenaamde doorstroomcentrifuges. Om de interactie water - zwevend materiaal te kunnen bestuderen moest tegelijkertijd een gefiltreerd proportioneel watermonster genomen worden. Dit heeft tot het bemonsteringsschema geleid zoals weergegeven in figuur 2.

Met een pompmembraanpomp welke op de vereiste diepte hangt, wordt per minuut 10 à 15 l water aangevoerd. Via een verdeelbord wordt 8 l/min toegevoegd en gelijkelijk verdeeld over respectievelijk drie doorstroomcentrifuges en 1 filtratieblok. Op de centrifuges is een trechter voorzien van een losse grove zeef aangebracht om bladeren, takjes en dergelijke tegen te houden. De trechters zijn zodanig afgesteld, dat de centrifuges 1 l water per minuut ontvangen. Erg nauwkeurig werkte de afstelling niet, afwijkingen tot



Figuur 2. Schematisch overzicht van de bemonstering van water en zwevend materiaal.

15% kwamen voor. De centrifuges zijn voorzien van bekers (diameter 12 cm, hoogte 21 cm), waarin het meeste zwevend materiaal achterblijft.

Door de leverancier waren de bekers voorzien van een in principe slijtvaste, stootvaste verflaag, welke zeer lage gehalten aan metalen zou bevatten. Dit bleek niet waar te zijn, waardoor een aantal monsters gecontamineerd zijn met verfschilfers met vooral hoge gehalten aan zink.

Het filterblok, een gemodificeerde versie van een eerder ontwerp, is speciaal ontworpen voor het verkrijgen van een proportioneel watermonster. Het bestaat uit twee afzonderlijke compartimenten, gescheiden door een membraanfilter (diameter 10 cm, poriëndiameter 0,45 μm). Door de druk, welke het in het bovenste compartiment aangevoerde water op het filter uitoefent, loopt een klein deel door het filter in het onderste compartiment en vandaaruit in een glazen fles. Dit proces kan versneld worden door het onderste compartiment vacuüm te zuigen.

Bij elke bemonstering werd op twee verschillende diepten bemonsterd, meestal 1 m onder het wateroppervlak en 1 m boven de bodem. De dwarsprofielen bleken zodanig homogeen, dat bemonstering in de stroomdraad van de rivier voldoende was. Na afloop werd het zwevend materiaal met behulp van gedeïoniseerd water in een glazen rondbodempkolf van 250 ml overgebracht en vervolgens drooggevroren, waarna het in glazen of poethyleen flesjes bewaard werd bij -18°C .

Tenslotte kan worden opgemerkt dat bij de hierboven beschreven wijze van be-monsteren niet de fractie wordt bepaald, welke wel op een 0,45 µm membraan-filter zou achterblijven, maar niet door de centrifuge wordt ingevangen.

II.2.2 Conservering

Er bestaat geen eenduidige opvatting over het conserveren van watermonsters, terwijl ook niet goed bekend is hoelang watermonsters bewaard kunnen wor-den. Na bestudering van de beschikbare literatuur ((5) (29) (48) (51) (52) (56) (67) (72) (82) (91) (92) (93) (101) en (103)) is gekozen voor het in tabel 2 vermelde schema. Als uitvloeisel hiervan zijn een aantal voor het onderzoek belangrijke variabelen in het laboratorium van zowel de Delta-dienst (DEL in tabel 2) als van het Vening Meinesz. laboratorium (VML in ta-bel 2) bepaald. Uit de zeer goede overeenkomst van de resultaten bleek ach-teraf, dat de gekozen procedure uitstekend heeft voldaan.

Tabel 2. Conservering van watermonsters en de daarin gemeten variabelen.

aan boord, in situ (1) of in het opgepomp- te water (2) zijn bepaald:	in een proportioneel watermonster			in een ongefiltreerd watermonster	
	bewaard bij 4°C:	aangezuurd met 2 ml HNO ₃ (1+1)/1:	bewaard bij - 18°C:	bewaard bij 4°C:	aangezuurd met 2 ml H ₂ SO ₄ (1+1)/1:
-weerbericht	-orthofosfaat	-natrium	-sulfaat	-bicarbonaat	-tot. ijzer
-windkracht	(DEL) *	-magnesium	-fluoride	-tot. fosfor	conc. (DEL)
-windrichting	-ammonium	-kalium	-orthofosfaat	conc. (DEL)	-tot. ijzer II
-waterdiepte	(DEL)	-calcium	-opg.org.	-tot. stikstof	conc. (DEL)
-stroomsnelheid	-nitraat+ni-	-chloride	fosfor	conc. (DEL)	
-luchttempera- tuur	triet (DEL)	-ammonium	-nitraat		
-watertempera- tuur (2)	-silicium (DEL)	-opg. ijzer	-nitriet		
-geleidbaar- heid (1)		-opg. mangaan			
-doorzicht					
-zuurstof conc. (1 of 2)					
-pH (2)					
-turbiditeit (2)					

* De variabelen voorzien van (DEL) zijn in het laboratorium van de Deltadienst te Middelburg bepaald, de overige te Utrecht. (Opg.= opgelost; tot.= totaal).

II.2.3 Analyse

Nadat was vastgesteld welke variabelen in de watermonsters zouden worden bepaald, is per variabele literatuur- en/of laboratoriumonderzoek verricht naar de meest geschikte analysemethode (zie o.a. (3) (4) (15) (35) (80) en (94). Tabel 3 geeft een overzicht van de uiteindelijk gekozen procedures. De analysevoorschriften zijn verzameld in een aparte klapper (26). Het zou in dit rapport te ver voeren alle argumenten voor de gekozen voorschriften te vermelden. Vanwege de centrale rol van fosfor in dit onderzoek volgen hieronder wel enige overwegingen bij de keuze van de fosforbepalingen (17).

De volgende methoden, alle (behalve Shapiro en Hosokawa and Ohshima) aanpassingen van de door Murphy and Riley (66) voorgestelde procedure, zijn getest als analysemethode voor de bepaling van orthofosfaat:

1. Murphy and Riley (66).
2. Hosokawa and Ohshima (47).
3. Shapiro (88).
4. Strickland and Parsons (94).
5. Harwood et al (41).
6. Eisenreich et al (28).

Tabel 3. Overzicht van de analysemethoden.

I <u>Bepalingen aan boord</u>	
weerbericht	:
bewolkingsgraad	visuele waarneming
luchttemperatuur	kwikstaafthermometer
windkracht	draagbare windkrachtmeter
windrichting	kompas en windvaantje
waterdiepte	: echolood
stroomsnelheid	: Ott molen
watertemperatuur	: kwikstaafthermometer
geleidbaarheid	: meting van de afname van de sterkte van een inductie- wisselstroom (Beckman portable salinometer Rs5-3)
doorzicht	: secchi schijf
zuurstof conc.	: potentiometrisch met een zuurstofmeter (E.I.L. model 15 A) voorzien van een galvanische membraanelectrode
pH	: pH-meter (Knick portamess 902) met gecombineerde pH-electrode (Electrofact)
turbiditeit	: turbidimeter (Hach model 2100)

II Hoofdelementen

natrium	: A.A.S. (Varian-AA6) na toevoeging van LaCl_3
magnesium	: A.A.S. (Varian-AA6) na toevoeging van LaCl_3
kalium	: A.A.S. (Varian-AA6) na toevoeging van LaCl_3
calcium	: A.A.S. (Varian-AA6) na toevoeging van LaCl_3
chloride	: argentometrische titratie met zilvernitraat en kalium-chromaat als eindpunt-indicator
bicarbonaat	: potentiometrische titratie met 0,01 M zwavelzuur tot pH 4,5
sulfaat	: spectrofotometrisch met aminoperimidine
fluoride	: potentiometrisch met een fluoride-selectieve-electrode (Orion)

III Nutriënten

orthofosfaat	: spectrofotometrisch met molybdaat en ascorbinezuur
orthofosfaat (DEL)	: Technicon auto analyzer met molybdaat en ascorbinezuur
tot. opg. fosfor	: als orthofosfaat na destructie met zwavelzuur en kalium-peroxodisulfaat in een autoclaaf (60 min; 2,0 bar)
tot. fosfor conc. (DEL)	: als orthofosfaat na destructie met zwavelzuur en kalium-peroxodisulfaat bij 150°C
ammonium	: potentiometrisch met een ammoniumselectieve-electrode (Orion)
ammonium (DEL)	: Technicon auto analyzer - indofenol methode (Berthelot reactie)
nitraat	: als nitriet na reductie tot nitriet in een koper-cadmium reductiekolom
nitriet	: spectrofotometrisch met naftyleendiamine dihydrochloride en sulfanilamide
nitraat + nitriet (DEL)	: Technicon auto analyzer met naftyleendiamine dihydrochloride en sulfanilamide na reductie tot nitriet in een koper-cadmium reductiekolom
tot. stikstof conc. (DEL)	: als nitraat + nitriet na destructie en omzetting tot nitraat met natriumhydroxide en kaliumperoxodisulfaat
silicium (DEL)	: Technicon auto analyzer met molybdaat, ascorbinezuur en oxaalzuur

IV Metalen

tot. ijzer conc. (DEL)	: als ijzer II na destructie met thioglycolzuur en reductie met hydroxylamine
tot. ijzer II conc. (DEL)	: Technicon auto analyzer met tripyridyl-s-triazine (T.P.T.Z.) na destructie met thioglycolzuur
opg. ijzer	: spectrofotometrisch met tripyridyl-s-triazine (T.P.T.Z.)
opg. mangaan	: spectrofotometrisch met formaldoxim

De methoden 1 en 4 zijn bij hoge concentraties niet goed te gebruiken, omdat de antimoonconcentratie te gering is: de maximale absorptiegolflengte verschuift van 880 naar 840 nm. Bij de methode van Hosokawa and Ohshima stoort nitraat. De methode van Shapiro is in de eerste plaats voor gebruik in het veld ontwikkeld. Vanwege uitvoering en gevoeligheid is de methode van Eisenreich (28) gekozen.

Arsenaat wordt bij de bepaling van orthofosfaat als de belangrijkste storingsbron gezien (49) (87). In de praktijk echter speelt arsenaatstoring vrijwel geen rol, daar de vorming van het molybdo-arseenzuur veel langer duurt dan van het molybdofosforzuur en de molaire extinctie tweemaal kleiner is. Bij controle bleken de absorpties pas bij hoge concentraties (500 µg/l P als orthofosfaat en 50 µg/l As als arsenaat) meer dan 1% te verschillen.

Voor totaal- en hydrolyseerbaar fosfor is eveneens de methode van Eisenreich gekozen. Men is het overigens niet eens of de gekozen kaliumperoxodisulfaat-zwavelzuur destructie in de autoclaaf alle vormen van fosfor bepaalt. Sommigen (33) (40) (65) menen dat dit wel het geval is, anderen (70) menen van niet. De gekozen analyse is identiek aan de door de Werkgroep "Fosfaat in Nederland" voorgestelde procedure (34).

Voorzichtig kan geconcludeerd worden, dat de gebruikte fosforanalysetechniek een goede indruk geeft van de verschillende vormen van fosfor in oplossing. Een belangrijke uitzondering vormt wellicht de orthofosfaatbepaling in aanwezigheid van zeer labiele organische fosforverbindingen. Zie hiervoor (32) en hoofdstuk III paragraaf 4.3.

II.3 Resultaten en discussie

II.3.1 Algemeen

De verkregen analyse-resultaten zijn per watermonster gecontroleerd op juistheid. Hiervoor zijn vier methoden gebruikt:

- via de ionenbalans (3). Vanwege electroneutraliteit geldt, dat de hoeveelheid positief geladen ionen gelijk moet zijn aan de hoeveelheid negatief geladen ionen. Als criterium is genomen dat een analyse correct is wanneer:

$$|\Sigma \text{anionen} - \Sigma \text{kationen}| \leq (0,2130 + 0,031 \Sigma \text{anionen}) / 2$$

(kationen = Ca, Na, K en Mg; anionen = SO₄, Cl en HCO₃)

Deze formule is via lineaire regressie-analyse afgeleid uit enkele duizenden wateranalyses (zie (3)).

De gemiddelde concentratie voor alle 126 monsters tesamen bedroeg aan kationen 8,00 meq/l en aan anionen 8,19 meq/l. Het verschil (0,19) is kleiner dan toelaatbaar volgens bovenstaande formule (0,23), hoewel het statistisch wel significant is.

- via de relatie tussen de geleidbaarheid en de totale hoeveelheid opgeloste stoffen (in mg/l) (57). Deze laatste moet ruwweg 0,6 tot 0,8 maal de geleidbaarheid zijn (in $\mu\text{S/cm}$ bij 25°C). Voor de monsters in dit onderzoek bleek deze factor (gemiddeld) 0,736 $\mu\text{S/cm}$ te zijn. Een nauwkeuriger controle is mogelijk wanneer het watermonster vóór de meting eerst wordt verdund, en wel zodanig, dat de geleidbaarheid na verdunning 90 à 120 $\mu\text{S/cm}$ bedraagt. De invloed van ionsterkte resp. meetfout is dan relatief het kleinst. De gemeten geleidbaarheid (x verdunningsfactor) wordt vervolgens vergeleken met de uit de analyses berekende geleidbaarheid. Hiervoor worden omrekeningsfactoren gebruikt zoals vermeld in tabel 4. Een monsteranalyse werd als juist aangemerkt, als de beide waarden niet meer dan 10% verschilden.
- via de relatie tussen de indamprest (in mg/l) en de totale hoeveelheid opgeloste stoffen (in mg/l) (3). Het gewicht van beide moet gelijk zijn. De onnauwkeurigheid van deze methode is echter zo groot, dat analysefouten er niet mee konden worden opgespoord.

Tabel 4. Omrekeningsfactoren ionconcentraties naar geleidbaarheid.

Natrium	1 mg/l =	2,13	$\mu\text{S/cm}$ (25°C)
Magnesium	" =	3,82	"
Kalium	" =	1,84	"
Calcium	" =	2,60	"
Chloride	" =	2,14	"
Bicarbonaat	" =	0,715	"
Sulfaat	" =	1,54	"
Nitraat	" =	1,15	"
Carbonaat	" =	2,82	"

- via de bepaling van de totale hoeveelheid kationen door kationen-uitwisseling (3). Allereerst worden alle kationen uitgewisseld tegen H^+ ; via titratie met loog is dan de som van de kationen te bepalen. Het is een redelijk nauwkeurige, doch arbeidsintensieve controle, die daarom slechts enkele keren is toegepast.

Niet altijd voldeed een bepaald watermonster aan de gestelde criteria. Als de balans niet klopte, werden één of meerdere analyses opnieuw uitgevoerd. In vrijwel alle gevallen bleek de balans daarna wel te kloppen.

Alle wateranalyse-resultaten staan vermeld in bijlage I, beginnende met een overzicht van gebruikte eenheden met onzekerheden. Het afronden van getallen is voor chemische analyses gedaan aan de hand van de, in een aparte proef bepaalde, reproduceerbaarheid; voor de fysische bepalingen via gemiddelde afwijkingen van waarnemingen. Door allerlei meest triviale oorzaken is het niet gelukt een complete set gegevens te verkrijgen. Het bleek echter wel mogelijk de meeste ontbrekende gegevens achteraf te berekenen. In bijlage I zijn deze gegevens voorzien van een liggend streepje, terwijl een verantwoording van hun berekening is toegevoegd.

Voor het verkrijgen van een snel overzicht zijn daarnaast in bijlage II per monsterpunt en per variabele in tabelvorm vermeld: aantal monsters, gemiddelde, standaardafwijking, minimum en maximum.

II.3.2 Statistische analyses

II.3.2.1 Inleiding

Op het gegevensbestand, zoals vermeld in bijlage I, zijn een aantal multivariate analysetechnieken toegepast (zie (6) (18) (19) (23) (46) en (68)). In de eerste plaats is met canonische correlatie-analyse gekeken naar de relatie tussen de direct aan boord en in het laboratorium gemeten variabelen. Mede via de hiermee verkregen informatie is een clusteranalyse uitgevoerd om het gunstigste bemonsteringstijdstip te bepalen. Daarnaast is met discriminatie-analyse gekeken naar de typering van een monsterpunt als "rivier" of "meer". Als meest belangrijke toepassing is tenslotte hoofdcomponentenanalyse gebruikt voor een inventarisatie van de processen in het water op het traject Gorkum/Bergsche Maas-Haringvlietsluizen.

Deze en andere statistische technieken zijn en worden ook toegepast op de WAKWAL-gegevens van het Hollands Diep/Haringvliet door onder meer het Waterloopkundig Laboratorium (37) (38). Voor geïnteresseerden wordt verwezen naar het rapport "Multivariate analysetechnieken" dat bij de hoofdafdeling MI van de Deltadienst verkrijgbaar is.

II.3.2.2 Relatie tussen aan boord en in het laboratorium gemeten variabelen

Canonische correlatie-analyse kan worden gebruikt om te bepalen welke lineaire combinatie(s) van variabelen uit twee groepen (sets) het sterkst met elkaar correleren.

De techniek is allereerst toegepast op de daartoe in tweeën gesplitste gegevens, die aan boord van het schip zijn gemeten. Als enig en triviaal resultaat bleek de luchttemperatuur sterk gerelateerd te zijn aan de watertemperatuur.

Vervolgens is de canonische correlatie bepaald tussen de set aan boord gemeten variabelen minus de luchttemperatuur en de set gegevens die in het laboratorium zijn bepaald. Dit had tot doel te bekijken of een aantal aan boord gemeten variabelen zoveel informatie over de in het laboratorium gemeten variabelen geven, dat met minder arbeidsintensieve laboratoriumanalyses zou kunnen worden volstaan. De resultaten staan vermeld in tabel 5. Deze tabel dient van boven naar onder te worden gelezen, waarbij per set de variabele met de hoogste waarde het meest bijdraagt aan de gevormde lineaire combinaties. Op die manier kan bijvoorbeeld worden afgelezen (derde kolom), dat de lineaire combinatie watertemperatuur en geleidbaarheid de lineaire combinatie natrium, chloride en silicium bepaalt. Duidelijke relaties zijn verder die tussen de pH versus de berekende CaCO_3 -verzadiging, geleidbaarheid versus chloride en stroomsnelheid plus watertemperatuur versus silicium plus zwevende stof.

Concluderend kan worden gesteld, dat bij bepaalde detailstudies van processen in water een aantal (eenvoudige) metingen aan boord nuttige informatie geven, zonder echter het aantal in het laboratorium te meten variabelen te verminderen. De aan boord gemeten variabelen geven geen informatie over chlorofyl, calcium, fluoride, stikstof, ijzer en mangaan.

Tabel 5. Resultaat van canonische correlatie-analyse.

canonische correlatie	1	2	3	4	5	6	7
	0,99	0,98	0,96	0,85	0,80	0,75	0,70
<u>Set 1: bewolkingsgraad</u>							-0,67
windrichting						0,91	
waterdiepte						-0,60	0,68
stroomsnelheid				-1,07		0,60	
watertemperatuur			0,89	-0,68			-0,52
geleidbaarheid		-0,93	-0,60				
doorzicht					1,22	0,99	
zuurstof conc.				-0,51			-1,07
pH	0,95				-1,12		
<hr/>							
<u>Set 2: zwev. mat. conc.</u>					-0,65		
natrium			0,64		-2,11	-1,74	
magnesium					0,97	0,64	
kalium					-0,98	0,96	1,44
chloride		-0,70	-1,04		1,88		-1,85
sulfaat							0,68
orthofosfaat						0,51	
opg. org. fosfor							-0,72
tot. fosfor conc.						0,77	-0,69
ammonium					0,63		-0,79
nitriet						0,69	
silicium			-0,71	1,48	-0,80		-0,84
CaCO ₃ -verzadiging	0,93				-0,72		

II.3.2.3 Bepaling van het bemonsteringstijdstip

Clusteranalyse kan worden gebruikt om één grote groep monsters te splitsen in enkele kleinere met sterk overeenkomstige eigenschappen (zie ook (1) (30) (90)).

De techniek is hier toegepast om te bekijken of de resultaten van de afzonderlijke monsterpunten opgedeeld kunnen worden in kleine groepen monsters met overeenkomstige eigenschappen. Tevens is gekeken of de clusters niet door één makkelijk te meten variabele gekarakteriseerd kunnen worden.

Bij het gebruik van clusteranalyse komen drie problemen naar voren:

- in de eerste plaats het aantal variabelen. Hoeveel en welke variabelen te gebruiken hangt af van het doel waarvoor men de analyse wil gebruiken. In dit geval moesten de clusters monsters samenvoegen met dezelfde concentraties voor een aantal variabelen, welke karakteristiek zijn voor de totale watersamenstelling. Een goed hulpmiddel bij de selectie kan hoofdcomponentenanalyse zijn. Met behulp hiervan en uitgaande van bovenstaande doelstelling zijn de 22 in tabel 6 genoemde variabelen geselecteerd.
- in de tweede plaats moet de "afstand" of "overeenkomst" tussen de monsters berekend worden alvorens ze tot clusters kunnen worden samengevoegd. Hiervoor kunnen zowel afstands- als correlatie coëfficiënten worden gebruikt. In het eerste geval zullen monsters met overeenkomstige concentraties worden samengevoegd, in het tweede geval monsters met overeenkomstige ratio's van variabele 1 / variabele 2, variabele 1 / variabele 3 etc. Hier is gekozen voor afstands coëfficiënten omdat het doel was monsters met overeenkomstige concentraties samen te voegen. Dit criterium biedt ook meer praktische toepassingen, bijvoorbeeld om het tijdstip te bepalen waarop drinkwaterbedrijven het best water kunnen innemen.
- in de derde plaats de manier waarop het samenvoegen van de monsters uiteindelijk geschiedt. Hier is gekozen voor paarsgewijze clustering met gewogen rekenkundige gemiddelden.

Na uitvoering van clusteranalyse bleek voor elk monsterpunt zowel samenvoeging tot enkele clusters als karakterisering door één variabele mogelijk. Voor dat laatste kwamen zelfs meerdere variabelen in aanmerking. Uiteindelijk is gekozen voor het debiet, daar dit een makkelijk continu te meten variabele is.

In tabel 6 zijn voor elk van de vijf monsterpunten de gemiddelde concentraties van de 22 variabelen in de gevormde clusters vermeld en wel gerangschikt naar oplopend debiet. In tabel 7 is voor de gevormde clusters aangegeven tussen welke waarden het debiet varieerde. Door nu het debiet continu te meten en alleen te monstereën wanneer van de ene naar de andere cluster wordt overgegaan, kunnen de te analyseren monsters teruggebracht worden tot het meest zinvolle aantal. Dit is veel doelmatiger dan bijvoorbeeld arbitrair eens per maand te bemonsteren, omdat bemonstering van dezelfde water-soort op deze manier zoveel mogelijk wordt voorkomen.

Overigens is er in Nederland recentelijk flink gediscussieerd over de monsternamerequentie (84) (85) (104). Daarbij wordt een mogelijke a priori bepaling, vooral op grond van auto-correlatie aangevochten. In bovenstaande aanpak wordt de monsternamerequentie niet van te voren bepaald. Met behulp van de clusteranalyse is juist getracht de auto-correlatie zo klein mogelijk te maken en daarna het bemonsteringstijdstip zo goed mogelijk als functie van het debiet vast te stellen.

Tabel 6. Gemiddelde concentraties van de variabelen in de gevormde clusters.

	Cluster debiet	water- temp.	gelbh. con.	zwev. mat. conc.	chloro- fyl conc.	door- zicht	O ₂ conc.	O ₂ verz.	pH	Mg
H2	n = 6 925	13,2	235	65	13,8	5,0	7,4	70	7,43	12,7
	n = 10 1460	11,5	137	45	21,6	5,5	8,0	71	7,54	11,2
	n = 3 2200	6,8	117	103	13,3	4,0	9,6	79	7,63	11,0
	n = 2 3365	8,3	60	113	15,0	3,5	10,1	86	7,60	11,5
NM 15	n = 12 565	13,2	209	35	31,3	6,5	7,8	73	7,54	12,0
	n = 9 900	9,6	128	43	23,9	7,4	9,1	78	7,52	11,4
	n = 5 1265	14,2	100	71	29,6	5,7	7,3	69	7,58	10,0
	n = 5 1985	11,4	70	105	11,8	4,0	8,8	79	7,60	9,7
	n = 5 2395	15,4	56	116	14,0	3,0	5,9	58	7,56	9,2
H9	n = 11 255	14,4	199	10	19,2	8,6	8,1	78	7,75	12,7
	n = 5 500	13,4	149	14	28,4	8,3	8,5	80	7,74	10,9
	n = 6 1015	14,6	118	16	25,0	8,0	8,5	82	7,75	10,0
	n = 4 1515	6,3	105	14	7,5	8,3	10,7	86	7,73	10,1
	n = 2 3175	8,5	85	35	10,0	5,5	10,6	91	7,60	8,8
H12	n = 5 39	15,7	195	3,1	5,8	19,0	8,7	86	8,10	13,0
	n = 3 263	11,7	185	4,3	12,7	15,3	11,3	104	8,27	13,5
	n = 4 695	13,4	111	6,5	18,0	15,5	9,6	91	7,95	11,0
	n = 2 1755	6,6	145	8,0	4,5	10,5	11,0	90	7,85	10,5
	n = 2 2755	7,1	103	16,5	9,5	8,5	11,1	91	7,85	10,3
H3	n = 9 105	16,7	76	22	45,2	8,1	8,2	84	7,67	8,2
	n = 12 365	8,3	58	31	15,2	8,0	10,7	90	7,68	7,2
	n = 4 800	6,8	35	106	17,8	4,0	12,3	101	7,60	6,1

Cluster	Ca	HCO ₃	PO ₄	opg. org. P	NH ₄	NO ₃	NO ₂	Si	tot. ijzer conc.	tot. ijzer conc.	opg. ijzer	opg. man- gaan	
H2	n = 6	93	147	0,46	0,038	0,98	4,1	0,17	2,39	1,17	0,26	0,042	0,19
	n = 10	80	148	0,31	0,036	0,62	3,7	0,09	2,27	0,83	0,20	0,117	0,11
	n = 3	75	123	0,22	0,020	0,88	4,3	0,10	3,18	1,32	0,33	0,087	0,13
	n = 2	73	130	0,17	0,030	0,63	4,2	0,05	2,96	1,00	0,25	0,065	0,08
NM 15	n = 12	85	148	0,40	0,033	0,86	4,0	0,21	2,26	0,81	0,20	0,032	0,16
	n = 9	81	154	0,29	0,037	0,64	3,6	0,08	2,38	0,83	0,23	0,188	0,15
	n = 5	81	151	0,23	0,038	0,56	3,7	0,11	2,70	1,02	0,22	0,044	0,08
	n = 5	70	136	0,18	0,028	0,51	4,1	0,06	2,99	0,69	0,18	0,084	0,08
	n = 5	62	140	0,21	0,022	0,29	4,0	0,09	2,70	1,04	0,15	0,182	0,09
H9	n = 11	85	154	0,33	0,024	0,68	3,6	0,22	1,68	0,34	0,09	0,021	0,13
	n = 5	78	156	0,35	0,036	0,64	3,8	0,18	1,93	0,33	0,10	0,128	0,12
	n = 6	73	153	0,28	0,023	0,68	3,4	0,15	1,84	0,33	0,11	0,037	0,09
	n = 4	73	135	0,21	0,022	1,09	4,2	0,05	3,40	0,45	0,18	0,015	0,13
	n = 2	63	133	0,14	0,030	0,70	3,8	0,05	3,07	0,55	0,20	0,030	0,08
H12	n = 5	75	148	0,29	0,016	0,22	2,9	0,17	0,31	0,15	0,06	0,016	0,07
	n = 3	73	153	0,26	0,020	0,40	3,4	0,15	1,23	0,12	0,04	0,013	0,08
	n = 4	73	150	0,22	0,020	0,65	3,3	0,11	1,45	0,15	0,06	0,015	0,08
	n = 2	73	140	0,34	0,010	0,75	4,0	0,10	3,55	0,31	0,10	0,050	0,13
	n = 2	70	143	0,24	0,020	0,78	3,7	0,06	3,34	0,47	0,06	0,025	0,10
H3	n = 9	68	151	0,44	0,019	0,89	3,7	0,25	2,13	0,53	0,15	0,017	0,07
	n = 12	63	144	0,26	0,025	1,10	3,6	0,09	3,32	0,90	0,22	0,067	0,12
	n = 4	58	123	0,16	0,027	0,79	3,7	0,04	3,23	1,60	0,84	0,045	0,11

Tabel 7. Afvoerclassen ter bepaling van het bemonsteringstijdstip.

H2	NM15	H9	H12	H3
< 1000 *	< 750	< 400	< 100	< 200
1000-1500	750-1000	400-800	100-500	200-500
1500-2000	1000-1500	800-1200	500-1000	500-900
2000-2500	1500-2000	1200-2000	1000-1500	> 900
2500-3000	2000-2500	2000-3000	1500-2000	
> 3000	> 2500	> 3000	> 2000	

* Alle debieten in m³/s

II.3.2.4 De overgang van "rivier" naar "meer"

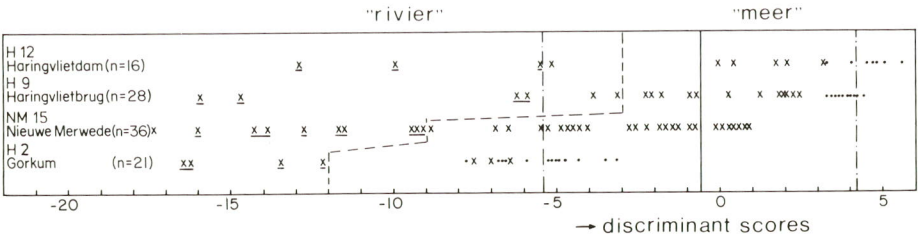
Discriminantie-analyse kan worden gebruikt om te onderzoeken in hoeverre een gemeten situatie dezelfde is als een van te voren getypeerde situatie.

De techniek is gebruikt om het karakter van de monsterpunten te onderzoeken (74).

Met behulp van de informatie uit tabel 6 is een typering opgesteld voor de situatie "rivier" met behulp van de monsters 1, 5, 7 t/m 15, 17 en 19 van H2, en voor de situatie "meer" met behulp van de monsters 11 t/m 18, 26 en 27 van H9 en 4 t/m 9 en 14 van H12. Het gebruik van monsters, genomen bij zeer hoge debieten, is met opzet vermeden. Als discriminerende variabelen zijn gekozen debiet, waterdiepte, doorzicht, zwevende stof, totaal ijzer en totaal gereduceerd ijzer, omdat de concentraties van deze variabelen tussen H2 en H12 het meest veranderen (vgl. tabel 6).

Allereerst wordt uit de geselecteerde monsters de discriminantvergelijking opgesteld. Met behulp van deze vergelijking wordt vervolgens de zogenaamde discriminantscore voor de individuele monsters berekend. Deze scores zijn in figuur 3 uitgezet. Ze zijn in drie groepen verdeeld. Scores voor de monsters waarmee de discriminantvergelijking is opgesteld zijn aangegeven in de vorm van punten, de monsters bij gemiddelde afvoer als x en de monsters bij hoge afvoer als x. Duidelijk is in de figuur de overgang te zien onder normale omstandigheden van de "rivier" situatie bij H2 met scores van -3 tot -7 naar de "meer" situatie bij H12 met scores van 4 à 5. Bij hoge afvoer echter nemen de scores sterk af en krijgen over het gehele traject min of meer dezelfde waarde.

Geconcludeerd kan worden dat over het traject onder normale omstandigheden een langzame overgang plaatsvindt van "rivier" naar "meer". Bij hoge afvoer echter krijgt het gehele traject een sterk "rivier" karakter. Daar deze overgang verschillende malen per jaar gebeurt, krijgt het gehele Hollands Diep/Haringvliet een dynamisch karakter.



Figuur 3. Resultaat van discriminantie-analyse toegepast op H2, NM15, H9 en H12.

II.3.2.5 Inventarisatie van processen in het water

Hoofcomponentenanalyse kan worden gebruikt om voor een bepaalde set gegevens de onderliggende samenhang tussen de variabelen op te sporen (55) (97).

De techniek is gebruikt om te onderzoeken of slechts enkele "processen" (hier componenten genoemd), zoals bijvoorbeeld algenbloei, soms het geheel aan onderlinge relaties tussen de variabelen zouden kunnen verklaren.

De techniek is toegepast per monsterpunt met 29 gestandaardiseerde variabelen. In tabel 8 staat per monsterpunt de factorlading van elke variabele voor elke component vermeld (dit is de mate waarin een component de variantie van de variabele bepaalt). Alleen de factorladingen groter dan 0,50 zijn aangegeven. De grootste gemeenschappelijke component verklaart slechts 35 tot 40% van de totale variantie, hetgeen duidt op meerdere processen die tezamen de gemeten gehalten bepalen. Hieronder worden de belangrijkste per monsterpunt kort besproken.

Tabel 8. Resultaat van hoofcomponentenanalyse toegepast op de watersamenstelling.

component % v/d variantie verklaard	H2			NM 15				H9			H 12					H3		
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3
	37,6	21,0	11,1	37,0	19,0	8,9	7,2	36,8	24,2	9,1	38,8	19,4	9,3	8,2	6,4	45,9	13,9	10,3
geleidbaarheid	0,97			0,96				0,96				0,69				0,87		
debiet	-0,79			-0,82				-0,68	0,54	0,71						-0,63		0,59
natrium	0,95			0,98				0,99				0,85				0,90		
magnesium	0,66			0,81				0,93				0,87				0,84		
kallum	0,87			0,93				0,96				0,87				0,95		
calcium	0,82			0,77				0,74				0,72				0,86		
chloride	0,97			0,98				0,99			-0,51	0,69				0,92		
sulfaat	0,94			0,92				0,88				0,69				0,88		
fluoride	0,82			0,87				0,90							0,71	0,91		
nitriet	0,59			0,60				0,75			-0,66					0,64	0,62	
orthofosfaat	0,89			0,90				0,75							0,78	0,85		
tot. fosfor conc.	0,92				0,84			0,64							0,92			0,70
opg. mangaan	0,74	0,52		0,68	0,54			0,62			0,77					-0,81		
watertemperatuur		-0,86			-0,62		-0,63	-0,79			-0,86					0,83		
chlorofyl conc.					-0,82			-0,56					-0,56			0,91		
ammonium		0,86		0,50	(0,42)			0,87			0,86							
nitraat		0,73			(0,49)	0,67		0,62			0,88					0,61		
tot. stikstof conc.		0,88			0,62			0,92			0,88							
silicium		0,84			0,74			0,79			0,94						-0,94	
zuurstof conc.		0,67					0,93	0,75			0,68					-0,76		
zuurstof verz.							0,95									-0,78		
zwev. mat. conc.			0,87	-0,66	0,65				0,72		0,53	-0,52						0,88
doorzicht			-0,90		-0,55			-0,68	-0,70								-0,77	
bicarbonaat			-0,66		-0,66			-0,71				0,84				0,69		
tot. ijzer II conc.			0,73					0,76				0,74						0,89
tot. ijzer conc.			0,62						0,85	0,67								0,85
opg. ijzer					0,73							-0,74						
opg. org. fosfor (pH)													-0,69					

H2 Gorkum

De eerste component verklaart 37,6% van de totale variantie en laat zien, dat de concentraties van de hoofdelementen bepaald worden door de aangevoerde hoeveelheid water. Hoe hoger het debiet des te lager de concentraties. Daarnaast worden ook de concentraties van totaal fosfor, orthofosfaat, opgelost mangaan en in mindere mate nitriet door de hoeveelheid aangevoerd water bepaald.

De tweede component representeert vermoedelijk de biologische processen, primaire produktie c.q. mineralisatie en nitrificatie (nitrificatie is de bacteriële omzetting van ammonium in nitraat). De concentraties van totaal stikstof, nitraat, ammonium, silicium en zuurstof worden erdoor bepaald; de temperatuur treedt hierbij op als stuurvariabele.

De derde component is de concentratie van zwevend materiaal, die het doorzicht en de hoeveelheid ijzer bepaalt. De afname van bicarbonaat suggereert, dat bij verhoogde concentraties van zwevend materiaal carbonaatvorming optreedt.

H3 Keizersveer

De eerste component laat zien, dat ook in de Bergsche Maas de concentraties van de hoofdelementen en orthofosfaat bepaald worden door de wateraanvoer. Anders dan in de Waal komen in de Maas ook de concentraties van bicarbonaat en zuurstof in de eerste component voor. De reden voor bicarbonaat is, dat door de lagere calciumconcentratie het water veel meer onderverzadigd is aan carbonaat. Voor zuurstof ligt dit aan het feit dat het Maaswater minder zuurstofbindende stoffen bevat.

De tweede component is hier een zuivere primaire produktieterm. De stikstofcomponenten gedragen zich anders als in de Waal. De verminderde belasting met organisch materiaal zal mogelijk een rol spelen: de nitrificatie vermindert en daarmee de koppeling tussen produktieterm en de nitrificatie, welke beide temperatuurafhankelijk zijn. Wanneer de nitrificatie in de bovenloop al voltooid is, varieert de concentratie van nitraat vervolgens met de hoeveelheid aangevoerd water.

De derde component laat zien dat de concentratie van zwevend materiaal sterk door het debiet wordt bepaald en dat bij hoge afvoer opwerveling van bodemmateriaal optreedt.

NM15 Nieuwe Merwede

De eerste component is vrijwel identiek aan die van monsterpunt H2. Totaal fosfor echter behoort niet meer tot deze component, zwevend materiaal daarentegen juist wel. Dit kan veroorzaakt worden door de in dit gebied optredende sedimentatie (vgl. component 3).

De tweede component representeert weer de biologische processen. Gezien de factorladingen speelt de concentratie van chlorofyl op NM15 een belangrijkere rol dan op H2 en H9.

Ook de derde component is vrijwel hetzelfde als die van H2, alleen de aanwezigheid van nitraat hierin kan niet worden verklaard.

De vierde component bevat de zuurstofconcentratie en het verzadigingspercentage. Ze variëren blijkbaar onafhankelijk van de biologische processen.

H9 Haringvlietbrug

De hoofdcomponentenanalyse van dit monsterpunt vertoont sterke overeenkomsten met H2; merk op, dat calcium en fosfor minder bijdragen aan de eerste component.

H12 Haringvlietdam

H12 verschilt duidelijk van de voorafgaande monsterpunten. Dit stemt overeen met de conclusie van de discriminantie-analyse. De overgang van H9 naar H12 geeft een goede indruk van de processen waarmee rekening moet worden gehouden bij het voorspellen van de waterkwaliteit van het toekomstig Volkerak-en Zoommeer.

De biologische processen vormen nu de eerste component, al spelen fluctuaties in de wateraanvoer ook nog een belangrijke rol. In het winterhalfjaar zorgt het gemiddeld hoge debiet voor hoge concentraties van zwevend materiaal. Het hoge debiet zorgt ook voor afname van doorzichtsdiepte en concentratie van chloride en toename van de concentraties van totaal ijzer en opgelost mangaan.

Component 2 representeert het "normale" verband tussen de geleidbaarheid en de concentraties van de hoofdelementen. De component laat verder zien dat met het aangevoerde water ook allochtoon zwevend materiaal wordt aangevoerd. De derde component suggereert, dat carbonaatforming mogelijk zo belangrijk is geworden, dat calcium en bicarbonaat zich onafhankelijk van de andere variabelen gaan gedragen.

De vierde component laat zien, dat de concentratie van chlorofyl afneemt wanneer de hoeveelheid anorganisch materiaal toeneemt. Bij toename van de

concentratie van chlorofyl worden bovendien blijkbaar organische fosforverbindingen aan de waterfase afgestaan.

Component vijf is vermoedelijk de invloed van zout water uit het Spui. Dit blijkt uit het voorkomen van fluoride in deze component, maar ook uit het feit dat geleidbaarheid en debiet hetzelfde teken hebben als orthofosfaat (resp. 0,33 en 0,31). Orthofosfaat en geleidbaarheid nemen daardoor toe met het debiet i.p.v. af zoals op de eerdere monsterplaatsen. Een verbeterde monsternamen op deze plaats zou deze verbanden meer geprononceerd kunnen laten uitkomen, maar dat was in het kader van dit onderzoek niet meer mogelijk.

Samenvattend kan worden gesteld, dat de concentraties van de besproken variabelen in hoofdzaak door de volgende processen bepaald worden:

- debiet (geleidbaarheid-hoofdelementen, orthofosfaat, opgelost mangaan).
- (micro)biologische processen (watertemperatuur, chlorofyl, stikstofcomponenten, silicium, opgelost mangaan).
- erosie c.q. sedimentatie (zwevend materiaal, ijzercomponenten, bicarbonaat, doorzicht).

De pH blijkt vrij onafhankelijk van de andere variabelen te variëren en wordt gerepresenteerd door één van de niet vermelde kleinere componenten.

Hoofdcomponentenanalyse levert aanwijzingen op over processen die spelen in het beschouwde traject. Deze processen worden verder geïllustreerd en besproken in de volgende paragraaf.

II.3.3 Bespreking van de afzonderlijke variabelen

De resultaten, welke vermeld zijn in de bijlagen I en II, worden in deze paragraaf per variabele besproken (zie (2) (39) (64) (86) en (107)). Aan fosfor is een aparte paragraaf gewijd, vanwege de centrale rol die deze variabele in dit onderzoek inneemt. Om de veranderingen te illustreren welke zich hebben voltrokken tussen 1972 en 1978, worden waar nodig gegevens van andere monsterpunten gebruikt. De ligging van deze monsterpunten is vermeld in figuur 14. De variabelen bewolgingsgraad, windkracht, windrichting en luchttemperatuur worden niet besproken. De resultaten voor deze variabelen waren zodanig, dat het bemonsteringsprogramma als representatief voor 1977 kan worden beschouwd.

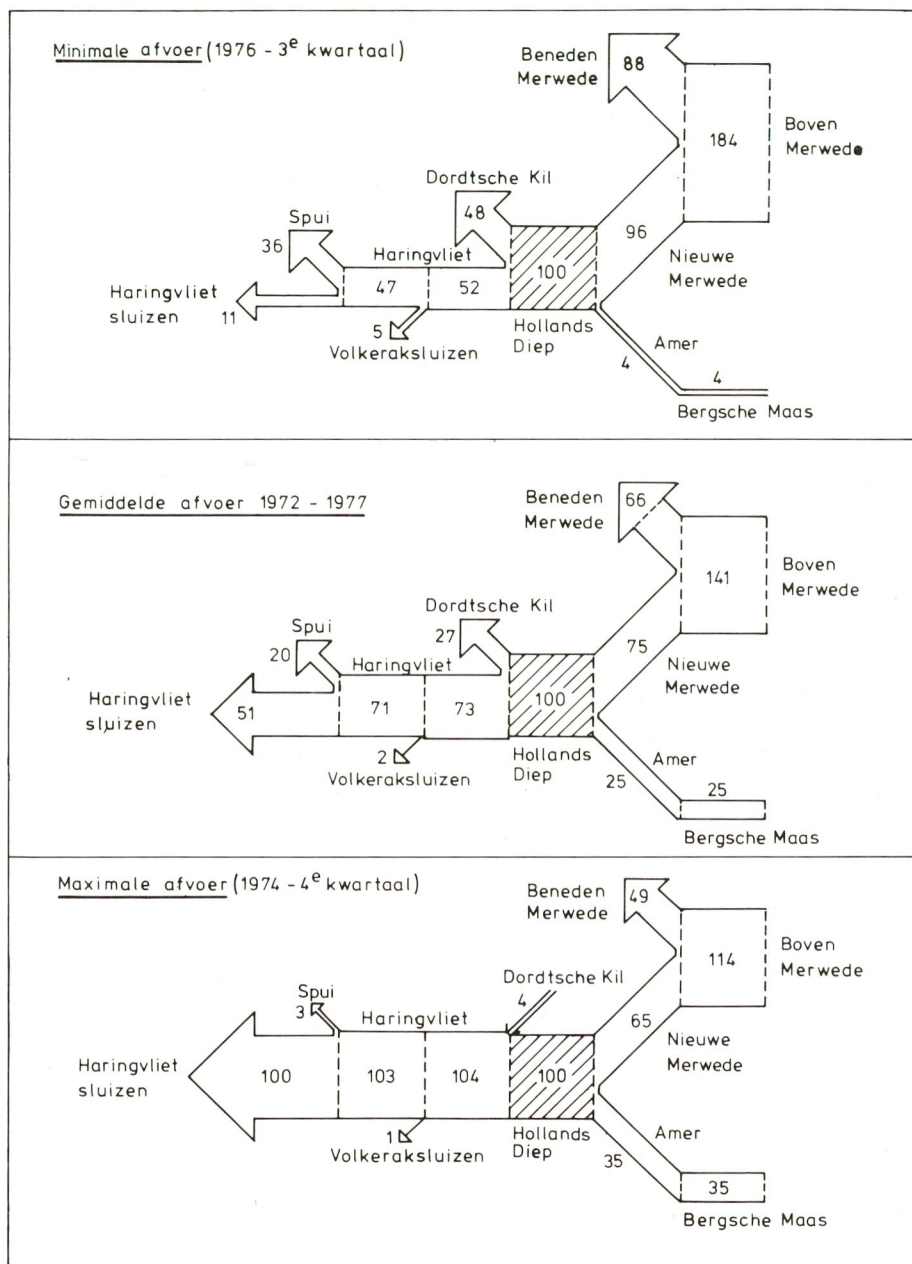
II.3.3.1 Debiet, stroomsnelheid en waterdiepte

De gemiddelde weekafvoer van de Amer⁺ en Nieuwe Merwede bedroeg in 1977 820 respectievelijk 288 m³/s. Ter vergelijking: in het natte jaar 1974 waren de afvoeren 778 en 348 m³/s, in het droge jaar 1976 494 en 120 m³/s.

De debieten naar en vanuit de verschillende delen van het Hollands Diep/Haringvliet worden overigens niet gemeten, maar zijn berekend met het model DELTAR van de Directie Waterhuishouding en Waterbeweging van Rijkswaterstaat. Daarbij wordt uitgegaan van de gemeten afvoer bij Lobith en wordt aangenomen dat:

- het stuurprogramma S300, dat de waterverdeling tussen Rijn en IJssel regelt, wordt aangehouden.
- Hollandse IJssel, Oude Maas en Volkerak vaste debieten onttrekken.
- het normale lozingsprogramma voor de Haringvlietsluizen wordt gevolgd.
- op zee gemiddelde getij-omstandigheden heersen.

De mate waarin de samenstelling op het Hollands Diep/Haringvliet wordt bepaald door respectievelijk Nieuwe Merwede en Amer, is af te leiden uit figuur 4. De belangrijkste constatering is, dat het aandeel van het relatief goede Maaswater stijgt naarmate de afvoer toeneemt, en wel van 4% bij minimale tot 35% bij maximale afvoer.



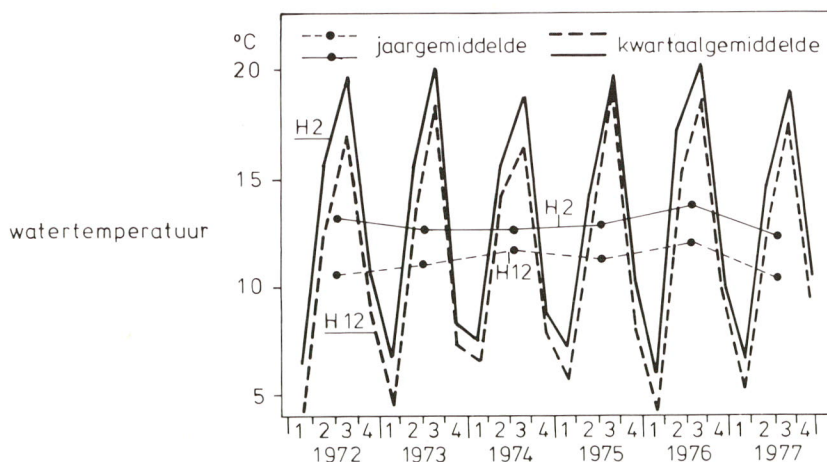
Figuur 4. De relatieve afvoerverdeling in het Hollands Diep/Haringvliet bij minimale, gemiddelde en maximale afvoer.

De berekende stroomsnelheid neemt in het onderzoeksgebied af van gemiddeld 50 cm/s op H2 tot minder dan 5 cm/s op H12. Voor de monsterpunten stroomopwaarts zijn de gemeten stroomsnelheden lager dan de berekende. Dit is te verklaren doordat meestal wat buiten het stroomvoerende gedeelte bemonsterd is.

De gemiddelde waterdiepte op de monsterpunten H2, NM15, H9, H12 en H3 bedroeg respectievelijk 6,2, 5,5, 7,3, 9,1 en 6,1 m.

II.3.3.2 Watertemperatuur

De watertemperatuur bedroeg gemiddeld 12°C, met een minimum van 2°C en een maximum van 22°C. Tussen H2 (d.i. stroomopwaarts) en H12 (d.i. stroomafwaarts) blijkt gemiddeld een afkoeling op te treden van 1 à 2,5°C (figuur 5). Dit wordt met name veroorzaakt door de lozing van koelwater stroomopwaarts. De variatie van jaar tot jaar blijkt gering.

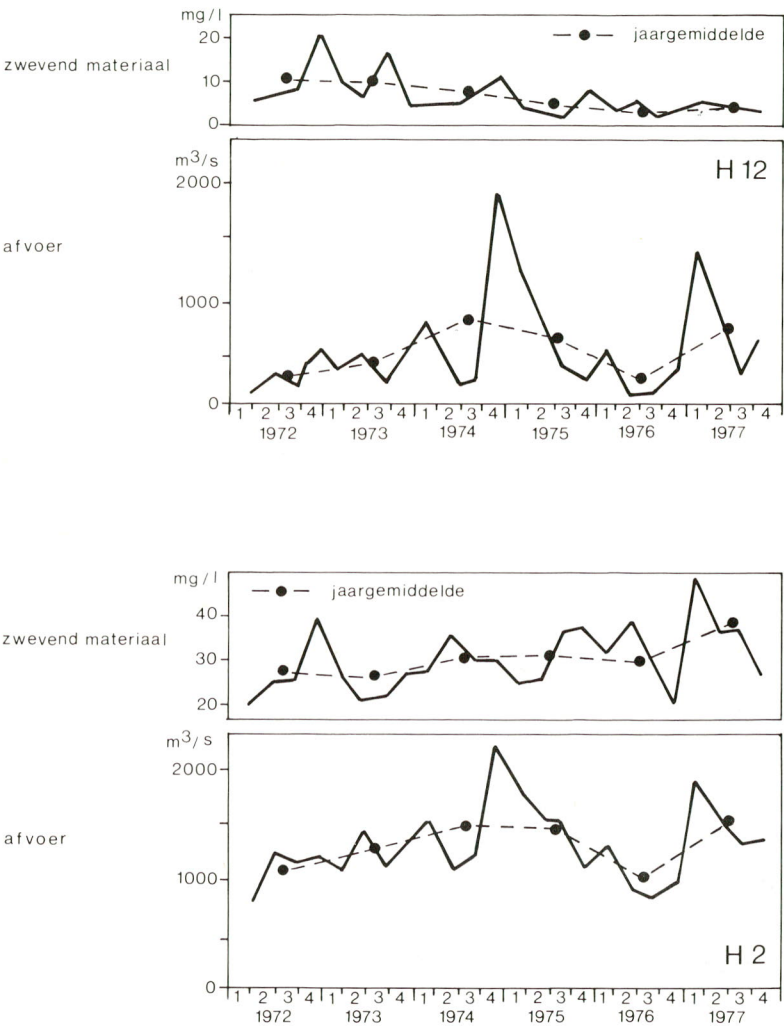


Figuur 5. Jaar- en kwartaalgemiddelde watertemperatuur op H2 en H12.

II.3.3.3 Zwevend materiaal

Uit het verloop van de jaar- en kwartaalgemiddelde afvoer en uit de concentratie van zwevend materiaal op H2 en H12 (figuur 6) volgt dat op H12, in tegenstelling tot H2, zowel de jaar- als kwartaalgemiddelde concentratie van zwevend materiaal afneemt. Dit zal enerzijds te maken hebben met het transport in de beginjaren van het vóór 1970 in het estuarium gesedimenteerde fijne materiaal. Anderzijds zal ook de sedimentatie op het Hollands Diep/Ha-

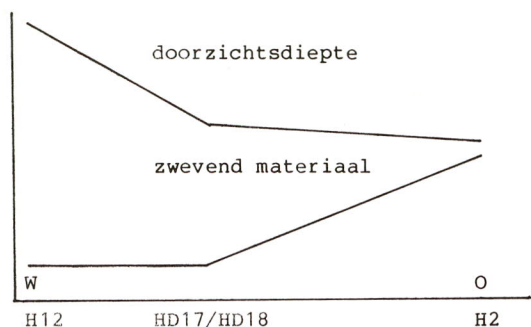
ringvliet na de beginjaren effectiever zijn geworden, door het ontstaan van een laminaire sublaag vlak boven de bodem. Hierdoor wordt de invang van zwevend materiaal gemakkelijker en wordt erosie door de sterkere cohesieve krachten verminderd.



Figuur 6. Jaar- en kwartaalgemiddelde concentratie van zwevend materiaal en afvoer op H2 en H12.

II.3.3.4 Doorzicht

Het verloop van de doorzichtsdiepte en de concentratie van zwevend materiaal tussen H2 en H12 is hieronder schematisch weergegeven.



Van H2 naar HD17/HD18 neemt de concentratie van zwevend materiaal af, de doorzichtsdiepte blijft min of meer gelijk. Dit wordt ondermeer veroorzaakt doordat de verandering van de doorzichtsdiepte per eenheid zwevend materiaal boven de 30 à 40 mg/l gering is.

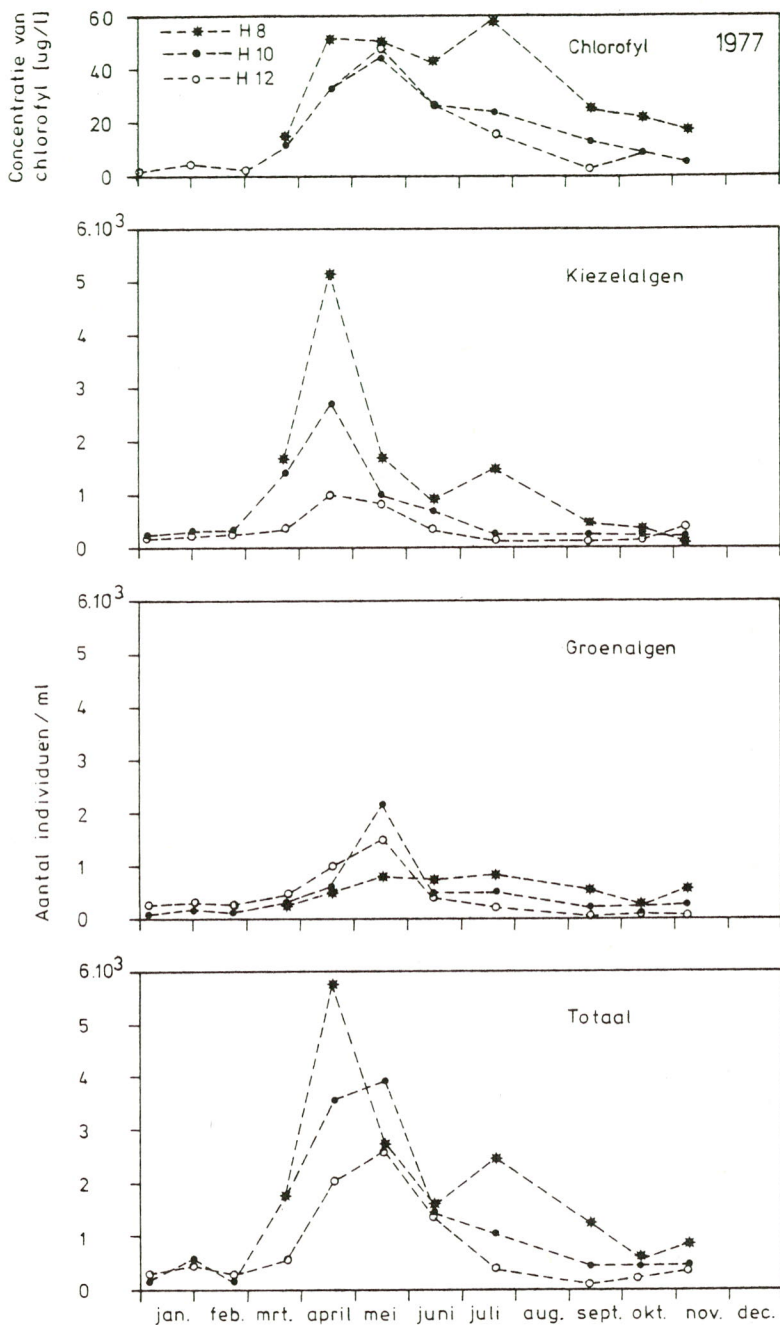
Van HD17/HD18 naar H12 neemt de doorzichtsdiepte toe, terwijl de concentratie van zwevend materiaal min of meer gelijk blijft. Hiervoor zijn twee verklaringen te geven.

In de eerste plaats is de hoeveelheid organisch materiaal op het Hollands Diep groter dan op het westelijk Haringvliet. De hoeveelheid particulier organisch koolstof bedraagt op H9 1,2 mg C/l, op H12 0,6 mg C/l. Bij een min of meer gelijkblijvende concentratie van zwevend materiaal is de doorzichtsdiepte in het Hollands Diep dan geringer, omdat organisch materiaal per gewichtshoeveelheid een veel grotere lichtuitdoving geeft.

De tweede verklaring is dat op het traject HD17/HD18-H12 coagulatie van "fijn" zwevend materiaal optreedt. Het feit dat bij hoge afvoer de doorzichtsdiepte op H12 sterk afneemt, terwijl de concentratie van zwevend materiaal maar weinig toeneemt, steunt deze hypothese.

II.3.3.5 Chlorofyl, algensamenstelling en koolstof

De concentraties van chlorofyl zijn in het Hollands Diep hoger dan verder stroomafwaarts in het Haringvliet (figuur 7). In april begint de bloei van kiezelalgen. Op H8 worden hiervan veel grotere aantallen gevonden dan op H10 en H12. De concentratie van chlorofyl is echter niet evenredig hoger. De op-



Figuur 7. De concentraties van chlorofyl, groenalgen, kiezelalgen en totaal aantal algen op H8, H10 en H12.

bloei van kiezelalgen wordt vrij snel gevolgd door die van groenalgen; hierbij zijn de aantallen op H10 en H12 hoger dan op H8 (zie (44)).

Ondanks het feit dat vanaf mei het totaal aantal algen flink daalt, blijft de concentratie van chlorofyl redelijk constant. Dit komt doordat groenalgen meer chlorofyl per individu bevatten dan kiezelalgen (60).

Gepoogd is iets meer te weten te komen over de samenstelling van het organisch koolstof.

GEGEVENS

1. de gemiddelde concentratie van zwevend materiaal =	(zwev. mat.) =	41 mg/l
2. het gemiddelde gehalte aan organisch koolstof daarin =	(org. C) =	7,6% C
3. de gemiddelde concentratie van chlorofyl =	(chl) =	20 µg/l
4. conversie factor van chlorofyl naar koolstof =	C/chl =	30 (61)
5. de afbraak van organisch materiaal verloopt volgens		
$C_8H_{14}O_7N + 7,25 O_2 \rightarrow HCO_3^- + NH_4^+ + 7 CO_2 + 4,5 H_2O$	$O_2:C =$	7,25:8
6. mol. gewichten	O_2 en C	32 en 12
7. concentratie van totaal organisch koolstof =	(TOC) =	8 mg C/l
8. biologisch zuurstofverbruik =	(BOD _{20,5}) =	4 mg O ₂ /l

BEREKENINGEN

1. het gemiddelde gehalte aan particulier organisch koolstof =	(part.org.C) =	41 * 0,076 =
	(zwev.mat.)*	3,12 mg C/l
	(org. C) =	
2. het gemiddelde gehalte aan particulier algegebonden organisch koolstof =	(chl)*C/chl =	20 * 30 * 10 ⁻³ =
		0,60 mg C/l
3. BOD _{20,5} wanneer al het particulier organisch koolstof zou worden afgebroken =	(part.org.C)*	3,12*(7,25/8)*
	(O ₂ :C)*{32/12}	(32/12)=7,5 mg/l
	O ₂	
4. BOD _{20,5} wanneer al het organisch koolstof zou worden afgebroken =	(TOC)*(O ₂ :C)	8*(7,25/8)*
	* (32/12) =	(32/12) =
		19 mg/l O ₂

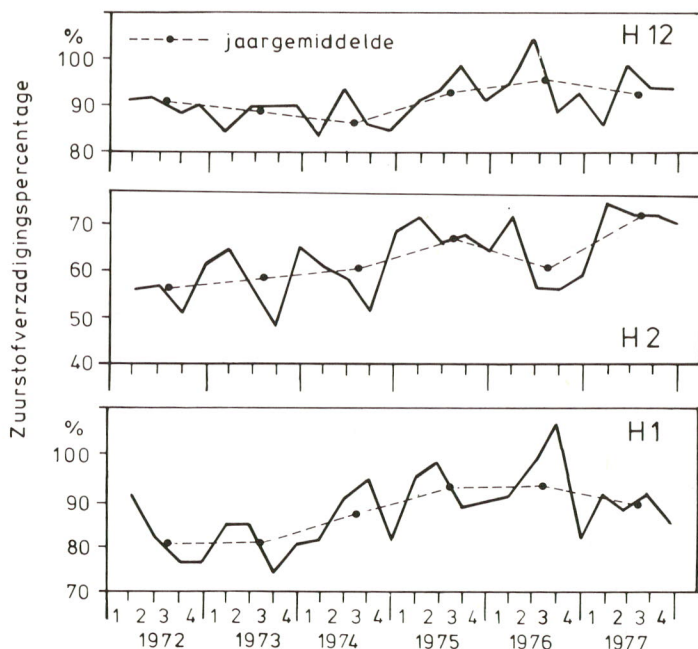
Uit de berekeningen volgt dat van de concentratie van totaal organisch koolstof (=TOC=8 mg C/l) 40% (3,12 mg C/l) particulier en 60% opgelost is. Van al het organisch koolstof wordt 1/5 afgebroken (BOD_{20,5} (TOC) = 19 mg/l O₂; BOD_{20,5} = 4 mg/l O₂). Als wordt aangenomen dat alleen particulier organisch koolstof wordt afgebroken, dan wordt de helft van het POC afgebroken (BOD_{20,5} (POC) = 7,5 mg/l O₂; BOD_{20,5} = 4 mg/l O₂).

Wordt eerst al het algegebonden koolstof afgebroken dan wordt hiervoor 2/5 van het BOD_{20,5} gebruikt, de resterende 3/5 blijft dan over voor andere verbindingen.

II.3.3.6 Zuurstof

De zuurstofverzadiging stijgt van 70% bij H2 tot 90% bij H12. Het laagste percentage bedroeg 45% (bij NM15), het hoogste 132% (op H12).

In figuur 8 zijn de jaar- en kwartaalgemiddelde zuurstofverzadigingspercentages voor H1, H2 en H12 vermeld voor de jaren 1972 tot 1977. Het jaargemiddelde zuurstofverzadigingspercentage stijgt geleidelijk, vooral op H2. Deze stijging loopt parallel aan de verlaging van het biochemisch zuurstofverbruik en de concentratie van totaal organisch koolstof. H2 vertoont een minimum in de zomermaanden, op H1 en H12 valt dan juist het maximum, met uitzondering van 1972 en 1973. Minima in de zomer zijn kenmerkend voor een situatie, waarin belasting met organisch materiaal belangrijk is. Maxima in deze periode zijn kenmerkend voor een situatie, waarin produktie van organisch materiaal belangrijk is. Van H2 naar H12 gaande verandert de situatie dus globaal van afbraak van organisch materiaal naar nieuwvorming van organisch materiaal. Daarnaast zal ook reëratie nog voor een verhoging van het verzadigingspercentage tussen H2 en H12 zorgen.

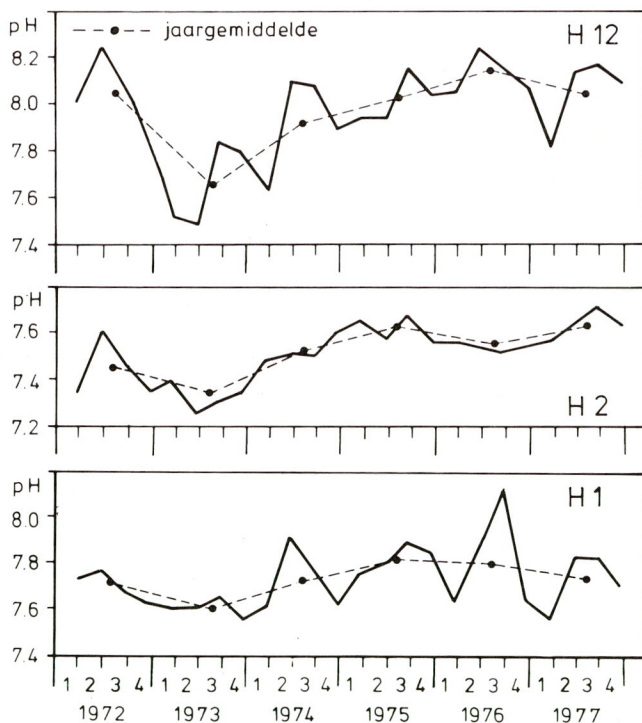


Figuur 8. Jaar- en kwartaalgemiddelde zuurstofverzadigingspercentage op H1, H2 en H12.

Hoewel figuur 8 de indruk geeft dat de zuurstofhuishouding op het Haringvliet als zeer bevredigend beschouwd kan worden, is enige voorzichtigheid toch wel op zijn plaats. De figuur is namelijk alleen representatief voor de situatie tussen 10.00 en 14.00 h. Uit 24-uurs metingen van de zuurstofverzadiging op het meetpunt van het RIZA bij Lobith blijkt, dat in een aantal gevallen het verzadigingspercentage in 24 h wel 30 tot 50% kan fluctueren. Hoewel dag- en nachtfluctuaties normaal zijn, moeten deze fluctuaties als tamelijk hoog beschouwd worden. De minima werden regelmatig tegen de ochtend gemeten, de maxima tegen de avond, wanneer respectievelijk respiratie en produktie door fytoplankton een belangrijke bijdrage aan de zuurstofhuishouding leveren.

II.3.3.7 pH

Parallel aan de stijging van de jaargemiddelde zuurstofverzadiging, is op H1, H2 en H12 ook de pH toegenomen (figuur 9).



Figuur 9. Jaar- en kwartaalgemiddelde pH op H1, H2 en H12.

De gemeten pH is gesimuleerd met het model CHARON (zie het onderschrift van figuur 20). Dit model kan alleen de gemeten pH simuleren, wanneer een koolzuurconcentratie van 11,5 maal groter dan die in evenwicht met de atmosfeer, wordt aangenomen (11) (50). Ook het programma WATEQ (99) komt op deze verhoging uit. Wanneer kunstmatig Rijnwater wordt gemaakt, wordt een pH van 8,2, zijnde de pH van Rijnwater in evenwicht met vast calciumcarbonaat, gevonden (9). Alles wijst er dus op dat de lage pH wordt veroorzaakt door de overmaat aan CO₂ welke bij afbraak van organisch materiaal ontstaat.

Met het programma WATEQ zijn de ionactiviteitsprodukten van calciumcarbonaat berekend. Zowel de koolzuuroververzadiging als de verzadigingsindex van calciumcarbonaat zijn in tabel 9 vermeld. Uit deze tabel blijkt dat van H2 naar H12 de toestand verandert van vrijwel altijd onderverzadigd naar vrijwel altijd oververzadigd aan calciumcarbonaat. Het feit dat vooral bicarbonaat maar ook calcium zich in zekere mate onafhankelijk gedragen ten opzichte van de andere hoofdelementen, suggereert dat op het Haringvliet vorming van CaCO₃ optreedt. Dit wordt ondersteund door het resultaat van de hoofdcomponentenanalyse op H12, waar een component met calcium en bicarbonaat wordt gevonden (zie paragraaf 3.2.5).

II.3.3.8 De hoofdelementen

De gemiddelde concentratie van de hoofdelementen verschilt in de Rijn duidelijk van die in de Maas (tabel 10). Het belangrijkste verschil is de hoe-

Tabel 10. De gemiddelde watersamenstelling.

	equivalent % *							totale concentratie van ionen
	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
H2, NM15	21	5	1	23	25	14	11	17 meq/l
H3	14	5	2	29	15	21	14	11 meq/l
	meq/l							
	NaCl	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	MgCO ₃	MgCl ₂		
H2, NM15	3,7	0,2	1,8	2,0	0,6	0,3		
H3	1,5	0,2	1,5	1,7	0,6	-		

* gemiddeld bevat het water op H2 dus 0,21 * 17 = 3,6 meq/l Na

Tabel 9. De verzadigingsindex voor calciëet en de oververzadiging van koolzuur.

	GORKUM		NIEUWE MERWEDE		HARINGVLIET BRUG		HARINGVLIET DAM		KEIZERSVEER	
monster	calciëet	koolz.	calciëet	koolz.	calciëet	koolz.	calciëet	koolz.	calciëet	koolz.
1	-0,188	10,4	-0,320	14,4	0,032	6,7	0,101	4,7	-0,698	7,5
2	-0,535	7,2	-0,230	10,1	-0,193	5,3	0,274	3,5	-0,318	7,4
3	-0,385	9,2	-0,462	12,9	-0,259	7,1	0,435	3,4	-0,138	6,4
4	0,180	6,4	-0,538	8,2	-0,403	9,7	1,243	0,5	0,089	5,2
5	-0,411	11,4	-0,227	7,8	0,145	5,0	0,614	1,4	-0,293	11,2
6	-0,291	14,9	-0,245	15,8	0,430	2,3	0,495	1,7	-0,245	5,1
7	0,191	12,2	-0,203	11,7	-0,152	12,3	0,521	1,7	-0,298	11,0
8	0,204	6,8	0,099	6,7	0,029	9,5	0,564	0,7	-0,428	13,6
9	-0,055	12,1	0,084	6,8	-0,210	16,2	0,921	0,5	-0,044	9,4
10	-0,201	14,2	-0,128	12,1	0,227	6,9	0,600	0,5	0,439	3,5
11	-0,204	14,4	-0,260	15,7	0,563	2,9	0,321	2,3	0,392	5,3
12	-0,332	17,9	0,026	13,0	0,145	6,5	-0,127	5,9	0,049	9,2
13	-0,286	14,0	0,205	7,0	0,019	8,6	0,364	2,5	-0,128	11,7
14	0,222	8,5	-0,110	11,4	-0,086	11,5	0,432	1,7	0,086	6,5
15	0,055	4,3	-0,200	14,2	0,384	3,1	-0,158	6,0	-0,123	8,7
16	-0,150	5,5	0,037	8,8	0,259	4,7	0,803	0,5	0,085	7,3
17	-0,221	8,1	-0,264	14,1	-0,039	8,7			0,152	8,1
18	-0,425	13,5	-0,132	11,2	0,242	4,9			0,472	2,7
19	-0,271	11,1	0,125	6,4	0,342	3,5			-0,078	4,3
20	-0,045	6,1	0,066	4,5	0,357	2,2			-0,216	6,1
21	0,067	9,7	-0,279	7,2	0,028	4,9			-0,242	8,6
22			-0,211	8,2	-0,258	8,4			-0,010	5,1
23			-0,539	17,0	-0,105	6,2			-0,170	6,2
24			-0,271	10,4	0,205	6,7			-0,268	7,5
25			-0,032	6,1	0,468	3,4			-0,027	8,9
26			-0,009	6,4	0,488	3,5				
27			-0,282	10,7	0,173	3,6				
28			-0,259	11,1	0,526	3,5				
29			-0,259	11,1						
30			-0,028	8,8						
31			0,040	9,1						
32			0,044	9,1						
33			0,232	10,1						
34			0,177	9,8						
35			0,320	7,5						
36			0,119	9,3						

Toelichting:

De verzadigingsindex voor calciëet is berekend met het programma WATEQ.

De verzadigingsindex (SI) wordt gedefinieerd als:

$$SI = \log IAP(T) - (\log K(T) + 2,30 R \cdot T)$$

IAP(T) = het ion-aktiviteitsprodukt bij de gemeten watertemperatuur: hier $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$

K(T) = het oplosbaarheidsprodukt bij temperatuur T voor het beschouwde mineraal: hier calciëet ($CaCO_3$)

R = de gas constante ($8,36 J/^\circ K \text{ mol}$); T = de absolute temperatuur in Kelvin

De oververzadiging aan koolzuur is berekend door de met het programma WATEQ berekende concentratie van opgelost koolzuur te delen door $9,84 \cdot 10^{-6} M$, de hoeveelheid koolzuur welke in water, in evenwicht met de lucht, theoretisch kan oplossen (53).

veelheid keukenzout, welke in de Rijn 2,5 maal zo groot is. Daarnaast is het Rijnwater ook wat harder. Op alle punten zijn de correlatie coëfficiënten van geleidbaarheid en daardoor ook van debiet, versus de concentraties van natrium, kalium en chloride hoog tot zeer hoog (tabel 11). De coëfficiënten versus magnesium variëren wat, die met calcium en sulfaat nemen naar de Haringvlietsluizen geleidelijk af. De coëfficiënten versus de concentratie van bicarbonaat zijn laag, uitgezonderd in de Maas. De concentraties van de hoofdelementen zijn dan ook met redelijke tot grote nauwkeurigheid uit de geleidbaarheid te berekenen (zie ook (43) (63) (106)).

Tabel 11. Correlatie coëfficiënten (R) van geleidbaarheid versus hoofdelementen.

	Na	Mg	K	Ca	Cl	HCO ₃	SO ₄
H3	0,92	0,84	0,89	0,75	0,92	0,76	0,90
H2	0,95	0,65	0,88	0,86	0,96	0,28	0,91
NM15	0,96	0,80	0,92	0,72	0,97	0,18	0,86
H9	0,97	0,92	0,91	0,73	0,98	0,36	0,81
H12	0,75	0,62	0,80	0,41	0,88	0,36	0,77
alle monsters	0,95	0,82	0,89	0,77	0,95	0,29	0,80

Met behulp van het model CHARON zijn de ionspeciëaties in een "gemiddeld" watermonster berekend (tabel 12). Natrium, kalium en chloride zijn geheel ongecomplexeed aanwezig. Magnesium, calcium en bicarbonaat komen grotendeels ongecomplexeed voor, terwijl sulfaat voor 80% als SO₄²⁻ aanwezig is. De belangrijkste ionspecies zijn MgSO₄⁰, CaSO₄⁰, CaHCO₃⁺ en NaSO₄⁻.

Tabel 12. Ionspecies in gemiddeld Rijnwater.

<u>Ionspecies</u>		<u>Samenstelling Rijnwater</u>
Na ⁺	99%	Na ⁺ = 115 mg/l = 5 meq/l
K ⁺	99%	Ca ²⁺ = 80 mg/l = 4 meq/l
Mg ²⁺	94,6%	Mg ²⁺ = 12 mg/l = 1 meq/l
MgSO ₄ ⁰	3,2%	K ⁺ = 10 mg/l = 0,25 meq/l
Ca ²⁺	92,5%	Cl ⁻ = 215 mg/l = 6 meq/l
CaHCO ₃ ⁺	1,3%	SO ₄ ²⁻ = 75 mg/l = 1,6 meq/l
CaSO ₄ ⁰	5,7%	HCO ₃ ⁻ = 150 mg/l = 2,5 meq/l
Cl ⁻	100%	pH = 7,47
SO ₄ ²⁻	80,8%	T = 12,5°C
CaSO ₄ ⁰	14,3%	ionspecies <1% zijn niet vermeld
NaSO ₄ ⁻	2,4%	
MgSO ₄ ⁰	2,1%	
HCO ₃ ⁻	97,6%	
CaHCO ₃ ⁺	1,1%	

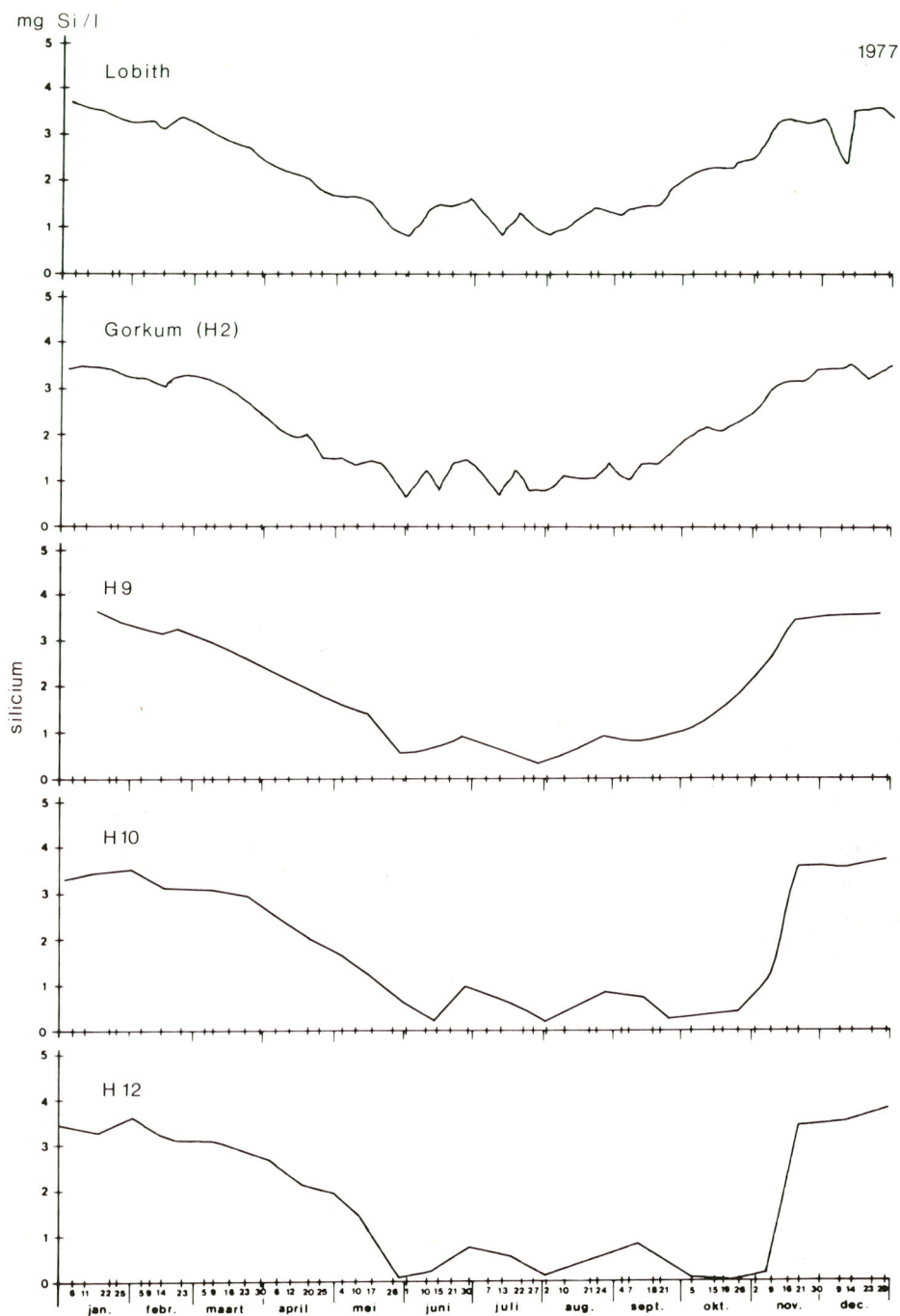
II.3.3.9 Silicium

In figuur 10 is het verloop van de concentratie van silicium in 1977 gegeven op het traject Lobith-Haringvlietsluizen (voor de andere jaren wordt hetzelfde patroon gevonden). De afname in het voorjaar en het toenemende verschil tussen winter- en zomerhalfjaarwaarden stroomafwaarts, wordt veroorzaakt door bloei en sedimentatie van diatomeeën (20) (71). H8 bijvoorbeeld bevat in het voorjaar 5000 diatomeeën per ml (figuur 7). Als wordt aangenomen dat diatomeeën 100 pg Si per cel bevatten (60), dan kan de concentratie van silicium afnemen met 0,5 mg Si/l tijdens het watertransport van H8 naar H10. Gezien de aantallen op H10 zijn de diatomeeën tussen H8 en H10 bovendien grotendeels gesedimenteerd. Op deze wijze neemt de concentratie van silicium stroomafwaarts geleidelijk af tot nul. In het najaar neemt de concentratie op het riviergedeelte geleidelijk toe. Op het Haringvliet blijft zij zeer klein door de najaarsbloei van diatomeeën. Deze najaarsbloei wordt altijd gelimiteerd door silicium. Bij een hoge afvoer omstreeks november, wordt de gehele inhoud van het Haringvliet ververst en stijgt de concentratie van silicium in zeer korte tijd van 0 naar 4 mg Si/l.

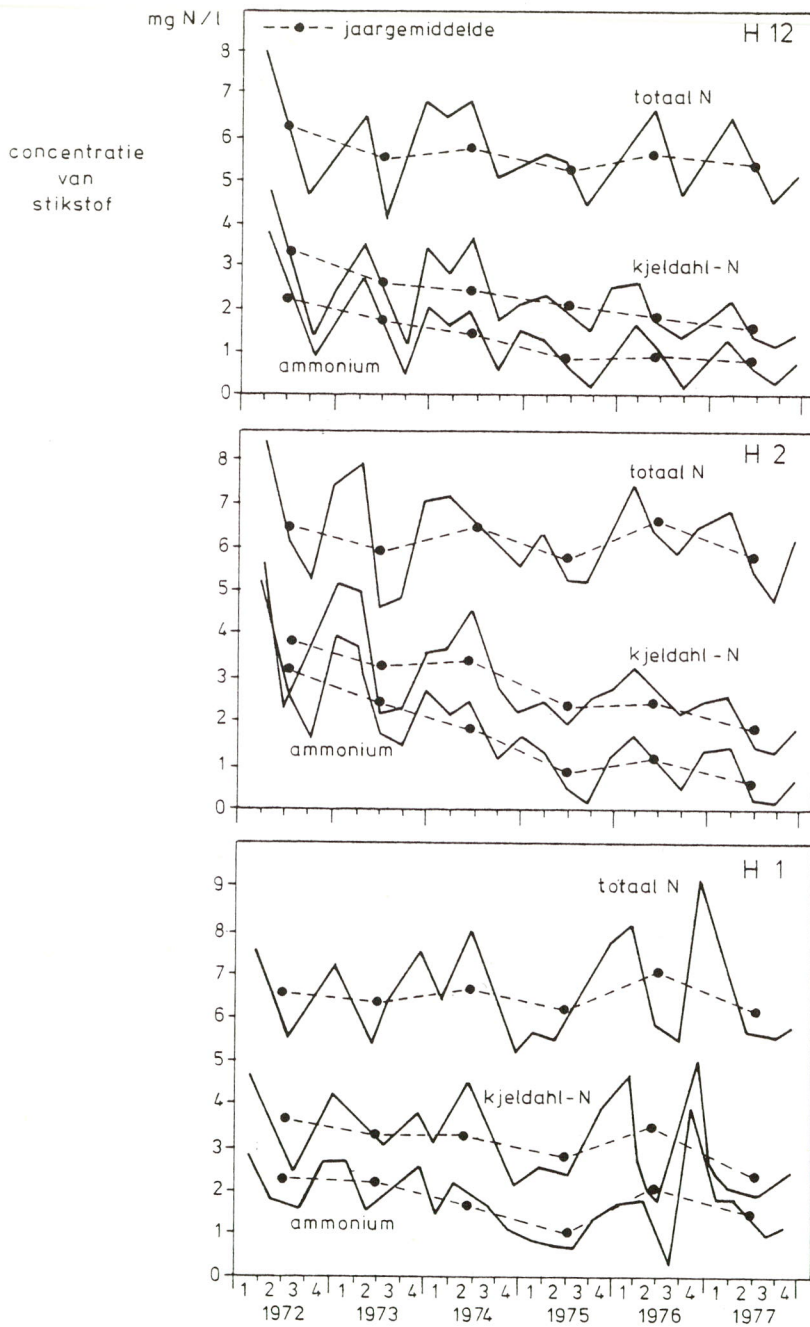
II.3.3.10 Stikstof

Vanaf 1972 is de concentratie van totaal stikstof op H1 en H2 vrijwel gelijk gebleven, op H12 is deze echter wat gedaald (figuur 11). Kjeldahl stikstof daarentegen is vooral op H2 en H12 voortdurend afgenomen. Deze afname is vrijwel uitsluitend toe te schrijven aan de afname van de concentratie van ammonium. De concentratie van opgelost organisch stikstof (Kjeldahl stikstof minus ammonium) is daardoor constant gebleven en bedraagt $1 \pm 0,5$ mg N/l. De afname van ammonium wordt gecompenseerd door de toename van de concentratie van nitraat (figuur 12).

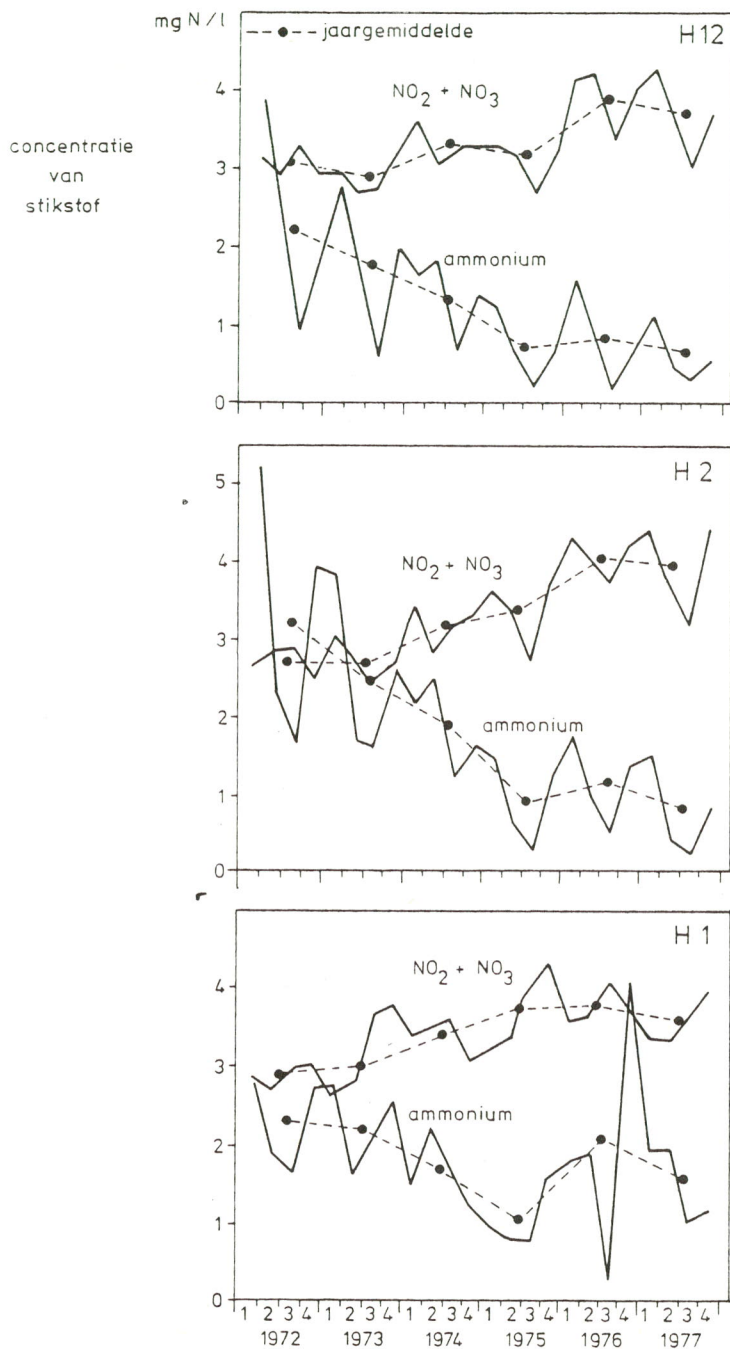
De duidelijke koppeling tussen afname van ammonium en toename van nitraat duidt erop dat nitrificatie een belangrijke rol speelt (12) (21) (98).



Figuur 10. De concentratie van silicium in de Waal en het Hollands Diep/Ba-
ringvliet.



Figuur 11. De jaar- en kwartaalgemiddelde concentraties van totaal stikstof, Kjeldahl stikstof en ammonium op H1, H2 en H12.



Figuur 12. De jaar- en kwartaalgemiddelde concentraties van ammonium en nitraat plus nitriet op H1, H2 en H12.

Tabel 13 geeft een kort overzicht van de veranderingen op H2 en H12 tussen 1972 en 1977. Door het steeds groter wordende aantal zuiveringsinstallaties, is op H2 in die periode de concentratie van ammonium gedaald en van nitraat plus nitriet gestegen.

De veranderingen op H12 tussen 1972 en 1977 kunnen zowel veroorzaakt zijn door een verminderde lozing van 1 mg N/l ammonium en een nitrificatie van 0,5 mg N/l, als door een nitrificatie van 1,5 mg N/l en een denitrificatie (d.i. de omzetting van nitraat in N_2) van 1 mg N/l. Beide mogelijkheden verlagen de concentratie van totaal stikstof met 1 mg N/l en die van ammonium met 1,5 mg N/l, terwijl die van nitraat met 0,5 mg N/l toeneemt.

In 1972 trad op het traject tussen H2 en H12 een nitrificatie op van 0,5 mg N/l en een omzetting van 0,5 mg N/l ammonium in 0,5 mg N/l opgelost organisch en particulier stikstof. Hierdoor nam de concentratie van ammonium af met 1 mg N/l, die van nitraat toe met 0,5 mg N/l, terwijl die van opgelost organisch en particulier stikstof verdubbelde.

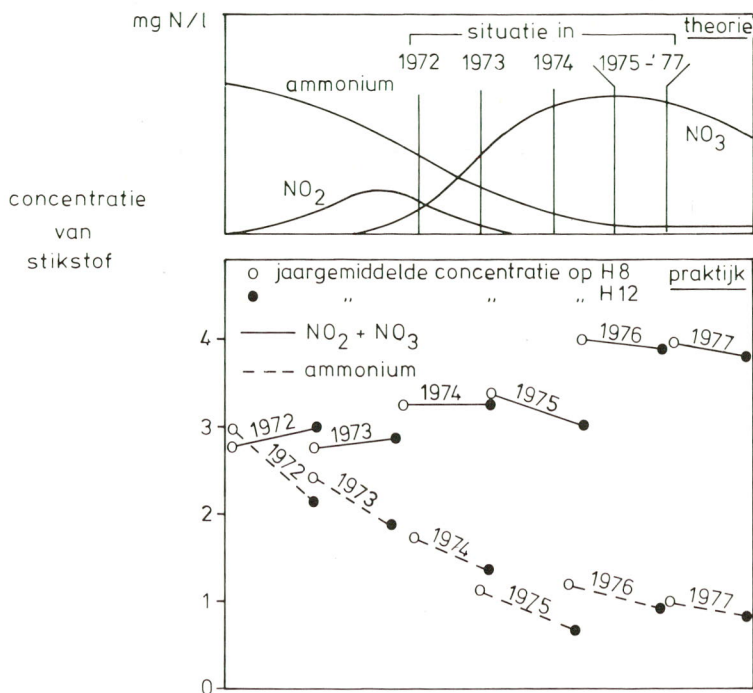
In 1977 vond tussen H2 en H12 een nitrificatie plaats van 0,5 mg N/l en een denitrificatie van 1 mg N/l. Hierdoor nam de concentratie van totaal stikstof af met 1 mg N/l en die van ammonium en nitraat met 0,5 mg N/l.

Tabel 13. Stikstoffracties op H2 en H12 in 1972 en 1977.

	<u>H2</u>		<u>H12</u>	
	<u>1972</u>	<u>1977</u>	<u>1972</u>	<u>1977</u>
totaal stikstof *	6	6	6	5
ammonium	3	1	2	0,5
nitraat plus nitriet	2,5	4	3	3,5
opgelost organisch plus particulair stikstof	0,5	1	1	1

* alle concentraties zijn in mg N/l.

Het theoretisch verloop van de concentraties van ammonium en nitraat plus nitriet van H8 tot H12 in de jaren 1972 tot 1977 komt goed overeen met de waarnemingen (figuur 13). Uit figuur 13 valt te constateren, dat langzamerhand van een situatie waarin nitrificatie het belangrijkste is, wordt overgegaan naar een situatie waarin denitrificatie het belangrijkste is.



Figuur 13. Het theoretische- en het werkelijke verloop tussen H8 en H12 van de concentraties van ammonium, nitriet en nitraat.

II.3.3.11 IJzer

De concentraties van totaal ijzer, totaal tweewaardig ijzer en opgelost ijzer nemen af van H2 naar H12 en wel van respectievelijk 1,0 mg/l naar 0,2 mg/l, van 0,25 mg/l naar 0,05 mg/l en van 0,09 mg/l naar 0,02 mg/l. In de Maas zijn zowel de concentraties van totaal ijzer als totaal tweewaardig ijzer hoog.

Het gehalte aan totaal ijzer van zwevend materiaal kan berekend worden, door de concentratie van totaal ijzer minus opgelost ijzer te delen door de concentratie van zwevend materiaal. Het resultaat van deze berekening is een

gehalte van 1,5% Fe op H2 en van 3% Fe op H12. Het geanalyseerde gemiddelde gehalte aan totaal ijzer is op H2 echter 4,0% Fe en op H12 3,7% Fe. De gevonden stijging blijkt een analytisch artefact te zijn. Reden is, dat de bepalingsmethode die in Middelburg gevolgd werd, slechts een selectieve extractieprocedure is, waarmee geen totaal ijzer wordt bepaald. Ook de afname van totaal tweewaardig ijzer is vermoedelijk een analyse-artefact.

II.3.3.12 Mangaan

De concentratie van opgelost mangaan neemt af van 0,13 mg Mn/l op H2 tot 0,08 mg Mn/l op H12. Belangrijk is dat ook het gedrag verandert. Op H2 en NM15 wordt de concentratie vooral door de aanvoer bepaald, op H3, H9 en H12 door de temperatuur (tabel 14). Hetzelfde werd gevonden als resultaat van de hoofdcomponentenanalyse. Onderzocht werd of er ook op H2 en NM15 een relatie bestaat tussen opgelost mangaan en watertemperatuur, indien de invloed van de geleidbaarheid zou worden uitgeschakeld (tabel 14). Uit de resultaten volgt dat er inderdaad sprake is van een relatie op H2, maar niet op NM15. Waarschijnlijk wordt deze relatie veroorzaakt door de vorming van MnO_2 , eventueel $MnCO_3$, tijdens nieuwvorming van organisch materiaal (zie hoofdstuk IV paragraaf 3.6.2 en (16) (25) (42) (95)).

Tabel 14. De correlatie coëfficiënten (R) van opgelost mangaan versus debiet, geleidbaarheid en watertemperatuur.

	<u>debiet</u>	<u>geleidbaarheid</u>	<u>watertemperatuur</u> *	
			zonder uitschakeling	met uitschakeling
H3	0,33	-0,42	-0,78	-0,71
H2	-0,51	0,73	-0,31	-0,85
NM15	-0,45	0,64	-0,44	-0,30
H9	-0,16	0,29	-0,62	-0,82
H12	0,41	-0,14	-0,59	-0,64

* zowel de coëfficiënten versus watertemperatuur als versus watertemperatuur minus de invloed van geleidbaarheid zijn vermeld.

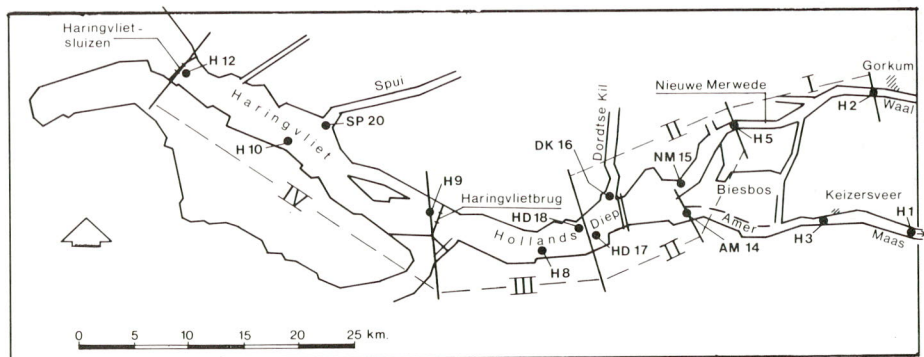
II.3.4 Bespreking van fosfor

In deze paragraaf wordt het gedrag van fosfor nader bekeken (zie ook (36) (45) (81)). Daarvoor is het onderzoeksgebied van H2 tot H12 in 4 segmenten verdeeld. Allereerst worden over 1977 weekbalansen berekend van chloride, zwevende stof, totaal fosfor en orthofosfaat. De resultaten worden in paragraaf 3.4.1 besproken. In paragraaf 3.4.2 wordt de fosforretentie in het onderzoeksgebied berekend voor de jaren 1972 - 1977. In paragraaf 3.4.3 tenslotte wordt de invloed bekeken van de processen welke de concentratie van orthofosfaat kunnen bepalen.

II.3.4.1 Weekbalansen

Het onderzoeksgebied is verdeeld in 4 segmenten. De verdeling is gebaseerd op de uitkomsten van eerder uitgevoerde balansstudies (75). Bij balansstudies wordt voor een gebied per tijdseenheid de hoeveelheid aan- en afgevoerd element bepaald. Het verschil tussen aan- en afvoer is via reacties naar het sediment of vanuit het sediment (of atmosfeer) getransporteerd. Voor chloride zijn dergelijke reacties afwezig; de hoeveelheid aan- en afgevoerd chloride moet kortom gelijk zijn. Om deze reden wordt in balansstudies als referentie altijd chloride gebruikt. Daar een groot gedeelte van de concentratie van totaal fosfor uit particulier fosfor bestaat, is naast de balans van chloride, orthofosfaat en totaal fosfor, ook die van zwevend materiaal berekend.

De ligging van de 4 segmenten is vermeld in figuur 14, waarin tevens de meetpunten van het routinematig waterkwaliteitsonderzoek zijn vermeld.



Figuur 14. Lokatie van bemonsteringspunten en segmenten in het Hollands Diep/Haringvliet.

Tabel 15. Afmetingen van de 4 segmenten.

<u>segment</u>	<u>oppervlak</u> (10 ⁶ m ²)	<u>lengte</u> (10 ³ m)	<u>inhoud</u> (10 ⁶ m ³)	<u>dwaarsdoorsnede</u> (10 ³ m ²)
I	10 ± 0,5	17	25	1,5 ± 0,2
II	15,5 ± 1,0	17	90	1,5 tot 15,0
III	39,5 ± 1,0	14	215	15,0 ± 0,5
IV	93 ± 2,5	27	530	15,0 tot 23,0

De afmetingen van de segmenten staan in tabel 15 (77). Naast de eigen gegevens zijn aanvullende gegevens gebruikt uit de kwartaaloverzichten, namelijk H5, AM14, HD17/HD18, DK16, H9 en SP20.

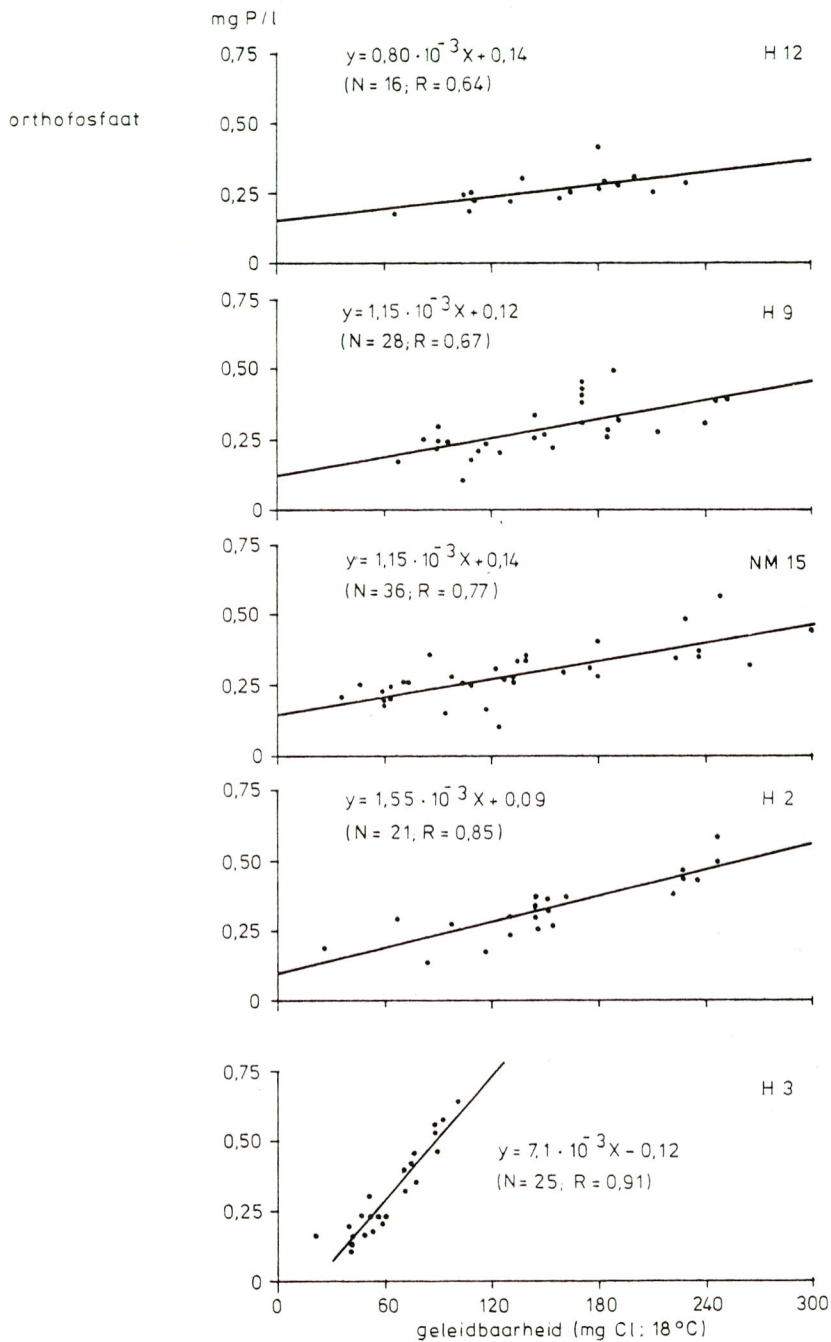
De afvoergegevens zijn overgenomen uit de nota "Afvoergegevens van het noordelijk Deltabekken" (78).

Voor totaal fosfor en orthofosfaat konden voor elk van de 4 segmenten 22 weekbalansen worden berekend, voor zwevend materiaal respectievelijk 21, 18, 20 en 18 en voor chloride respectievelijk 21,21,22 en 22.

Alvorens de balansen te bespreken, is eerst een opmerking over het gebruik hiervan op zijn plaats. Balansstudies zouden waardevolle gegevens opleveren, wanneer eenzelfde waterpakket van plaats tot plaats gevolgd zou kunnen worden. Dat is echter niet mogelijk. Meestal, en zo ook hier, wordt de concentratie op plaats A bepaald in week 1, vergeleken met de concentratie op plaats B in week 1, terwijl vaak onduidelijk is of er sprake is van hetzelfde waterpakket. Dit levert grote onzekerheden in de uitkomsten op en maakt balansstudies ongeschikt om het gedrag van elementen kwantitatief te volgen. Desondanks leveren de uitkomsten van gewone balansberekeningen vaak voldoende kwalitatief inzicht om hun toepassing te rechtvaardigen.

De resultaten van de balansberekeningen zijn samengevat in figuur 15 (zie volgende blz.). Voor elk van de 4 segmenten staan naast de wateraanvoer de hoeveelheden chloride, zwevend materiaal, totaal fosfor en orthofosfaat vermeld, welke in het desbetreffende segment zijn achtergebleven (positief), dan wel eruit zijn getransporteerd (negatief).

Bij de interpretatie moet men de sterke relaties tussen debiet, chloride en orthofosfaat in gedachten houden (zie figuur 16).



Figuur 16. De concentratie van orthofosfaat versus geleidbaarheid voor de vijf bemonsteringspunten.

Het algemene beeld in figuur 15 is sedimentatie van zwevend materiaal (vooral in segment II), afname van de concentraties van totaal fosfor en orthofosfaat en een fluctuerende concentratie van chloride (al wordt in segment III de concentratie van chloride verhoogd door de belasting met zoutwater vanuit het Volkerak).

De normale situatie in figuur 15 is dus: □ t-P; □ o-P; □ zwev. mat.

Daarnaast komen nog 4 andere situaties voor, welke met A t/m D zijn aangegeven in figuur 15. De afwijkende situaties in figuur 15 zijn:

A = □ t-P; ▨ o-P; □ zwev. mat.

B = ▨ t-P; ▨ o-P; □ zwev. mat.; hoog debiet

C = ▨ t-P; □ o-P; ▨ zwev. mat.; hoog debiet

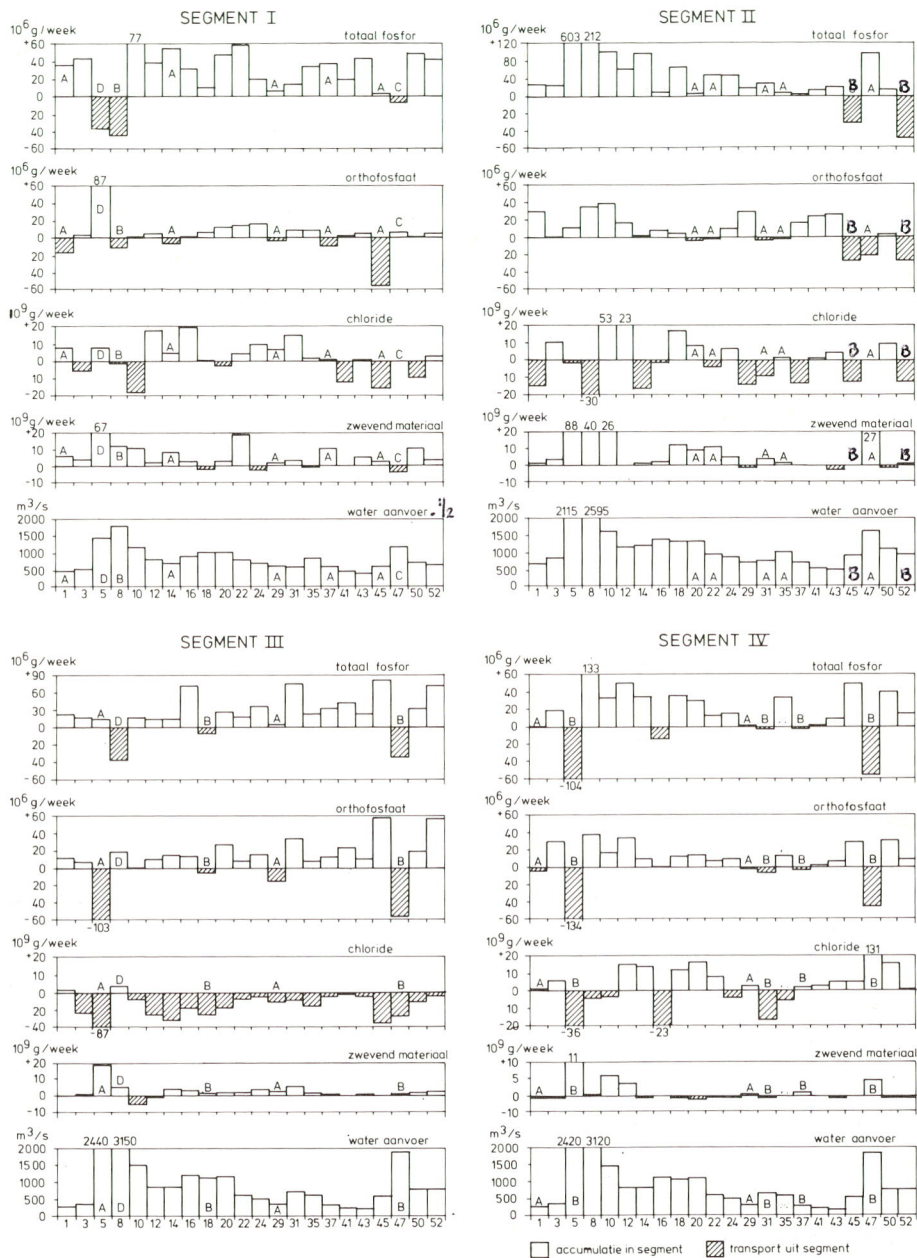
D = ▨ t-P; □ o-P; □ zwev. mat.; hoog debiet

Bij situatie A vindt bij toename van de concentratie van orthofosfaat sedimentatie van zwevend materiaal en afname van de concentratie van totaal fosfor plaats. Deze situatie kan worden veroorzaakt door desorptie van aan zwevend materiaal gebonden fosfaat, maar ook door lozingen. Naast desorptie en lozingen is een derde mogelijkheid de wijze van bemonstering. Daarbij zijn twee gevallen te onderscheiden:

1. bemonstering op verschillende dagen in de beschouwde week in stroomafwaartse richting bij afnemend debiet, of
2. bemonstering in stroomopwaartse richting bij toenemend debiet in de beschouwde week.

Zowel bij 1. als 2. neemt door de nauwe relatie tussen afvoer, geleidbaarheid en concentratie van orthofosfaat, deze laatste toe. Er zijn niet voldoende gegevens voorhanden om een van de drie oorzaken met zekerheid uit te sluiten. Wanneer orthofosfaat en chloride echter een omgekeerd teken hebben, gaat de derde oorzaak vermoedelijk niet op.

In situatie B vindt (meestal bij verhoogde afvoer) sedimentatie van zwevend materiaal plaats bij toename van de concentraties van totaal fosfor en orthofosfaat. Deze situatie is vrijwel zeker een bemonsteringsartefact, welke ontstaat om dezelfde reden als onder A (derde mogelijkheid) vermeld.



Figuur 15. Wateraanvoer en hoeveelheden totaal fosfor, orthofosfaat, chloride en zwevend materiaal geaccumuleerd in of getransporteerd uit de 4 segmenten.

In situatie C vindt bij verhoogde afvoer toename van de concentraties van totaal fosfor en zwevend materiaal plaats bij afname van de concentratie van orthofosfaat. Situatie C duidt op adsorptie van orthofosfaat bij opwerveling van bodemmateriaal door een verhoogde afvoer.

Ook in situatie D vindt bij hoge afvoer toename van de concentratie van totaal fosfor en afname van orthofosfaat plaats, maar nu treedt juist sedimentatie van zwevend materiaal op. Situatie D duidt op adsorptie van orthofosfaat in het beschouwde segment, waarbij orthofosfaat in particulier fosfor wordt omgezet en het grove aangevoerde opgewervelde bodemmateriaal nog in hetzelfde segment bezinkt.

II.3.4.2 Fosforretentie

Voor de jaren 1972 tot 1977 is de retentie van fosfor berekend in de segmenten I t/m IV tesamen en III en IV tesamen. De retentie van fosfor is daarbij als volgt gedefinieerd:

$$\text{retentie} = \frac{\text{aanvoer} - \text{afvoer}}{\text{aanvoer}} * 100\%$$

Voor segment I t/m IV geldt als aanvoer H2 en AM14 en als afvoer DK1⁶, H9, SP20 en H12. Voor segment III en IV is de aanvoer HD17/HD18 en de afvoer H9, SP20 en H12.

De resultaten zijn vermeld in tabel 16. Hieruit valt af te leiden dat van de totale aanvoer van fosfor 30 à 40% sedimenteert, en wel 2/3 tot 3/4 in de segmenten I en II en 1/3 tot 1/4 in de segmenten III en IV. De sedimentatie in de segmenten I en II vindt grotendeels plaats via sedimentatie van particulier fosfor.

Ook door Rijkswaterstaat zijn in de jaren na het ontstaan van het Haringvliet balansstudies uitgevoerd (75). Een kritische beschouwing ervan (37) leidde tot de ontwikkeling van een statistisch model (38). Dit model is toegepast op de resultaten van 1972 - 1973 voor chloride, totaal fosfor, orthofosfaat en zwevend materiaal. Wanneer de conclusies hiervan worden vergeleken met de eigen conclusies, stemmen deze grotendeels overeen, al blijkt de hier berekende afname van totaal fosfor in 1972 wat lager te zijn. Dit komt

Tabel 16. Fosforretentie en -sedimentatie in de 4 segmenten.

jaar	fosforretentie ¹⁾ (%)		fosforsesimentatie ²⁾ (%)	
	<u>segment</u>		<u>segment</u>	
	<u>I t/mIV</u>	<u>III + IV</u>	<u>I + II</u>	<u>III + IV</u>
1972	42	29	71	29
1973	31	18	74	26
1974	31	18	66	34
1975	38	26	64	36
1976	30	16	78	22
1977	35	17	71	29

- 1) van elke kg bij H2 aangevoerd fosfor sedimenteerde in 1972 42% in de segmenten I t/mIV; van elke kg bij HD17/HD18 aangevoerd sedimenteerde in segment III+IV 29%
- 2) van elke kg gesedimenteerd fosfor sedimenteerde in 1972 71% in segment I + II en 29% in segment III +IV

ondermeer door het monsterpunt DK16. De concentraties van totaal fosfor op dit monsterpunt zijn wat te hoog, doordat door toename van de stroomsnelheid in de Dordtse Kil een geringe bodemopwerveling optreedt. Als wordt aangenomen dat de concentratie op DK16 even hoog is als op HD17/HD18, zijn de fosforretenties vrijwel hetzelfde. Daarnaast moet worden opgemerkt, dat de berekeningen laten zien dat na 1972 - 1973 de afname van orthofosfaat richting H12 duidelijk minder wordt. Bovendien verandert de verhouding totaal fosfor:orthofosfaat geleidelijk en wel van 5:3 in 1972 - 1973 in het hele gebied tot 6:3 bij Gorkum en 4:3 bij de Haringvlietsluizen in latere jaren. De geleidelijke afname van de concentratie van zwevend materiaal op het westelijk Haringvliet is hiervoor grotendeels verantwoordelijk.

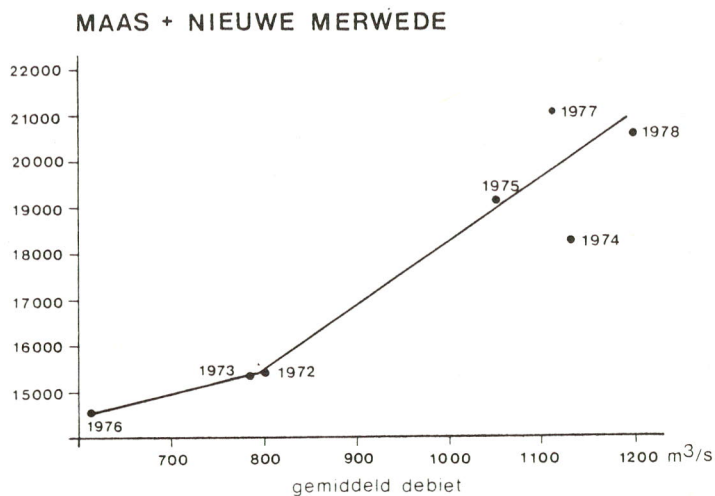
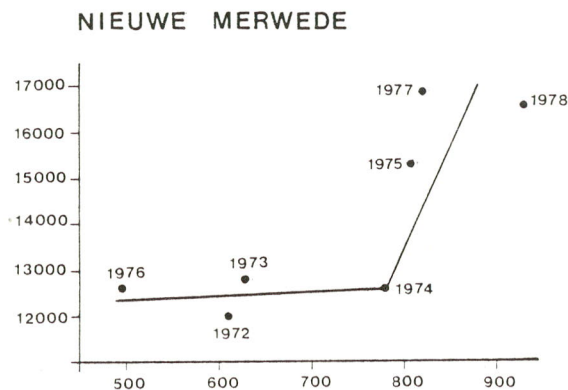
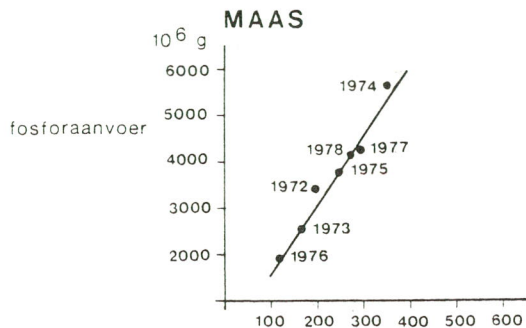
II.3.4.3 Orthofosfaat

De concentratie van orthofosfaat kan in het onderzoeksgebied door de volgende factoren beïnvloed worden:

- aanvoer, neerslag, lozingen en nalevering uit de bodem.
- precipitatie c.q. oplossen van precipitaten.
- nieuwvorming van organisch materiaal.
- adsorptie c.q. desorptie aan zwevend- of bodemmateriaal.

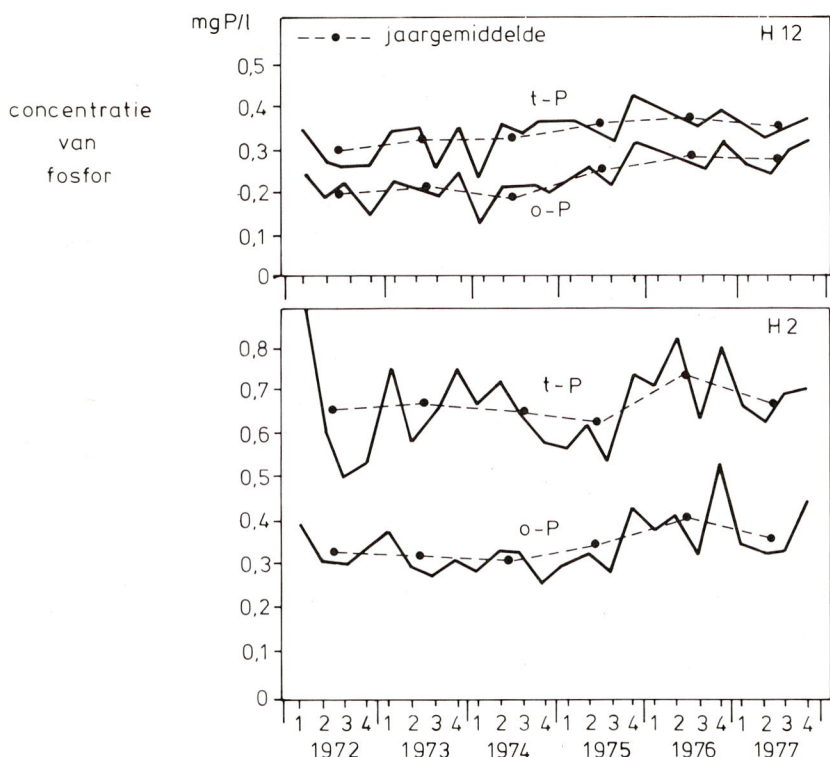
Aanvoer, neerslag, lozingen en nalevering

In figuur 17 is voor de jaren 1972 - 1978 de aanvoer van fosfor door de Maas en de Nieuwe Merwede resp. Maas plus Nieuwe Merwede, uitgezet tegen het gemiddeld weekdebiet. Voor de Maas is er een lineaire relatie tussen fosforvracht en gemiddeld weekdebiet, voor de Nieuwe Merwede stijgt de fosforvracht sterk wanneer het gemiddeld weekdebiet de $800 \text{ m}^3/\text{s}$ overschrijdt. Onder de $800 \text{ m}^3/\text{s}$ is de vracht min of meer constant. Daar fosfor vooral een anthropogeen element is, wordt op voorhand geen relatie tussen debiet en vracht verwacht, hetgeen voor de Nieuwe Merwede klopt tot $800 \text{ m}^3/\text{s}$. Dat er boven de $800 \text{ m}^3/\text{s}$ toch een relatie is, komt door de interne fosforbelasting van opgewerveld bodemmateriaal, dat tijdens perioden met zeer hoge afvoer uit de Nieuwe Merwede naar het Hollands Diep/Haringvliet wordt getransporteerd. Voor de Maas is sprake van een veel labieler evenwicht tussen getransporteerd en gesedimenteerd fosfor. In een nat jaar (bijv. 1974) wordt veel getransporteerd, in een droog jaar (bijv. 1976) weinig. In een gemiddeld jaar volgend op een droog jaar blijkt het eerst gesedimenteerde fosfor alsnog getransporteerd te worden. Omdat in de bodem zeer grote hoeveelheden fosfor zijn opgeslagen, kunnen in de Maas korte perioden met hoge afvoer dus telkens voor een groot fosfortransport zorgen. Hierdoor zouden in de toekomst blijvende verbeteringen van de waterkwaliteit sterk vertraagd kunnen worden.



Figuur 17. De fosforaanvoer door Maas, Nieuwe Merwede en Maas plus Nieuwe Merwede als functie van het gemiddeld weekdebiet.

De geleidelijke toename van de lozingen van orthofosfaat moet de voornaamste reden zijn van de toegenomen concentratie van orthofosfaat (zie figuur 18). Er zijn verder (zie (24)) geen duidelijke aanwijzingen dat lozingen of nalevering uit de bodem in het gebied zelf, nog een rol spelen. Ook de belasting via neerslag (regen, sneeuw) speelt een geringe rol (zie ook (13) (89) (100)).



Figuur 18. De jaar- en kwartaalgemiddelde concentraties van totaal fosfor en orthofosfaat op H2 en H12.

Precipitatie c.q. oplossen van precipitaten

Wanneer de concentratie van orthofosfaat bepaald wordt door het neerslaan c.q. oplossen van anorganische fosfaten, verwacht men dat de concentratie van orthofosfaat min of meer constant zal zijn indien:

- de vaste fase altijd aanwezig is.
- de concentraties van de reactanten voldoende zijn.
- de kinetiek geen barrières opwerpt.

Nadere analyse leert dat de concentraties van de reactanten vermoedelijk niet voldoende hoog zijn (zie hoofdstuk V paragraaf 6) en dat de kinetiek bovendien wel barrières opwerpt.

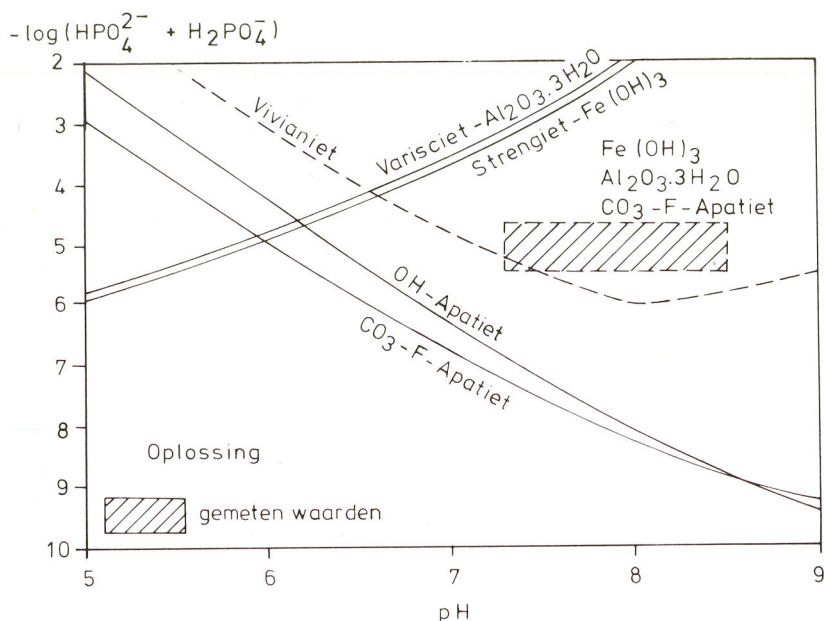
In figuur 19 is voor een aantal fosfaten de berekende stabiliteit als functie van de concentratie van orthofosfaat en van de pH gegeven, met een overzicht van de gebruikte getalwaarden en veronderstellingen (zie verder (54)). Tevens is gearceerd aangegeven waar de gemeten pH en de concentraties van orthofosfaat in het onderzoeksgebied liggen. Uit de figuur blijkt dat bij een pH van 7 à 8 apatiet de concentratie van orthofosfaat zou moeten bepalen, terwijl de concentratie van fosfor bovendien niet hoger dan 10^{-7} à 10^{-8} M (= 3,2 - 0,32 $\mu\text{gP/l}$) zou mogen zijn. In werkelijkheid is de concentratie 100 tot 1000 maal hoger.

Eén van de redenen voor dit verschil zou ionpaarvorming kunnen zijn (zie (7)). Ter verificatie zijn daarom met het model CHARON de ionspecies berekend. Het resultaat is in figuur 20 gegeven en wel voor gemiddeld Rijnwater, bij pH's van 7,5 en 8,5 en bij watertemperaturen van 5 en 25°C. De verschillende ionspecies blijken weinig te veranderen bij verhoging van de temperatuur. Bij een pH van 7,5 is 2/3 in vrije vorm aanwezig, bij een pH van 8,5 is dit de helft. $\text{Ca}(\text{HPO}_4)^0$ is het belangrijkste ionspecies, bij hoge pH neemt vooral CaPO_4^- sterk toe.

Het zal duidelijk zijn, dat ondanks ionpaarvorming de concentratie van vrij orthofosfaat nog zo hoog is, dat apatiet de concentratie niet kan bepalen. Dit komt overeen met het feit dat kinetische barrières de vorming van apatiet vaak verhinderen (31). Het lijkt er dus op dat anorganische fosfaten niet de concentratie van orthofosfaat bepalen.

Biologische processen

Wanneer biologische processen de concentratie van orthofosfaat bepalen, is een duidelijke relatie met variabelen als watertemperatuur en chlorofyl noodzakelijk. Dit is in het onderzoeksgebied niet het geval. Orthofosfaat heeft alleen een duidelijke relatie met debiet, geleidbaarheid en de sterk daaraan gerelateerde hoofdelementen (zie figuur 16). Overigens is de concentratie van orthofosfaat natuurlijk wel per definitie gerelateerd aan de nieuwvorming van organisch materiaal. Deze nieuwvorming en de daarvoor benodigde hoeveelheid fosfor is echter zo gering, dat dit slechts schommelingen van maximaal 20% in de concentratie teweegbrengt.



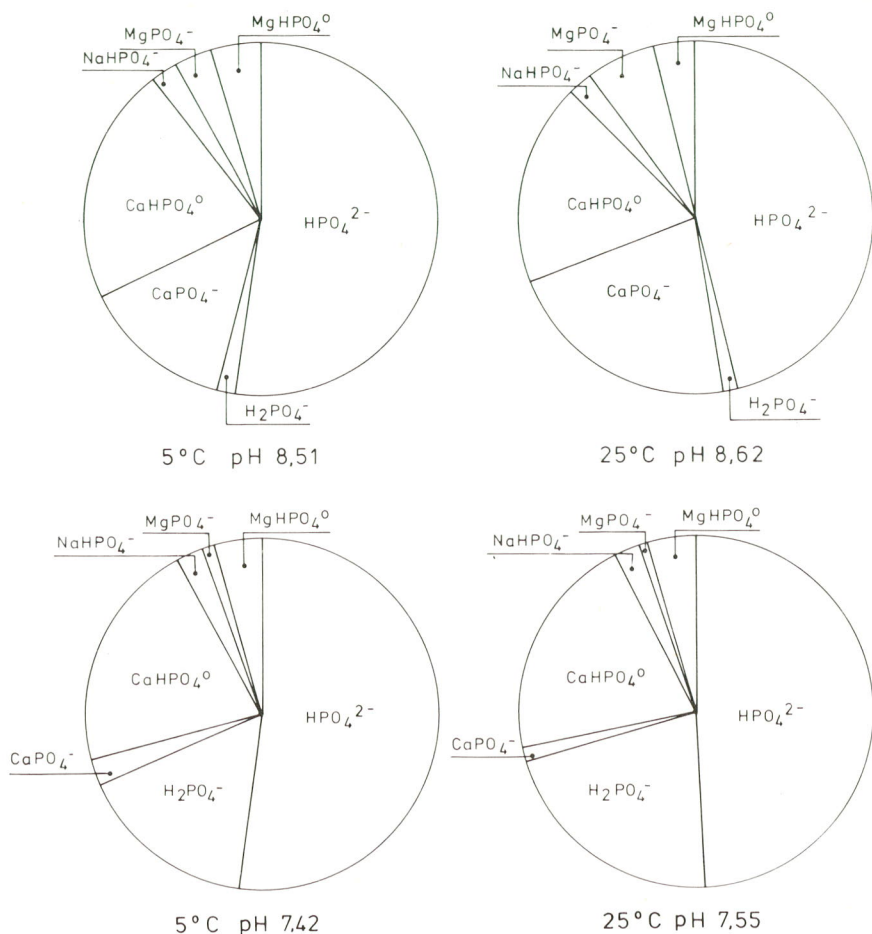
G E G E V E N S

mineraal	chemische formule	pK
hydroxyapatiet	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	114
carbonaatfluorapatiet	$\text{Na}_{0,29}\text{Ca}_{9,56}(\text{PO}_4)_5,37$ $(\text{SO}_4)_{0,3}(\text{CO}_3)_{0,33}(\text{F})_{2,04}$	105
strengiet	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,88
varisciet	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,55
vivianiet	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38

		pK	"gemiddeld" Rijnwater
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$		14	Na $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$		7,20	Ca $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$		12,33	SO_4 $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$		6,35	F $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$		10,33	HCO_3 $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$		38,0	
$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$		32,7	
$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$		10,68	

Uitgegaan is van een oxiderend systeem hoewel ter vergelijking vivianiet is opgenomen; er wordt geen rekening gehouden met ion paar vorming; aangenomen wordt dat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Al}(\text{OH})_3$ de concentraties van Fe^{3+} en Al^{3+} bepalen en FeCO_3 de concentratie van Fe^{2+} . De pK waarden zijn uit (54), (69) en (96).

Figuur 19. De stabiliteit van anorganische fosfaten als functie van de pH en de concentratie van orthofosfaat.



G E G E V E N S

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK} = 7,2$	$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pK} = 1,5$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pK} = 12,2$	$\text{MgHPO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK} = 2,5$
$\text{NaHPO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK} = 1,2$	$\text{MgPO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pK} = 6,5$
$\text{KHPO}_4^- \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK} = 1,1$	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pK} = 1,41$
$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pK} = 5,43$	$\text{CaHPO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK} = 2,74$
$\text{FeHPO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK} = 5,4$	$\text{CaPO}_4^- \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pK} = 6,46$
$\text{FePO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pK} = 8,2$		

De pK waarden zijn uit (14), (31) en (73). Zie voor het model CHARON:

Rooij, N.M. de. A chemical model to describe nutrient dynamics in lakes.

In: J. Barica and L.R. Mur (eds.). Hypertrophic ecosystems.

Junk, The Hague, 1981. p 139-149.

Figuur 20. Ionspecië van orthofosfaat in "gemiddeld" Rijnwater bij pH's van 7,5 en 8,5 en watertemperaturen van 5 en 25°C.

Adsorptie-desorptie

Er zijn slechts twee kleine aanwijzingen dat adsorptie van orthofosfaat aan zwevend materiaal optreedt:

1. in paragraaf 3.4.1 bleek dat bij sterk verhoogde afvoeren in segment I soms adsorptie optrad.
2. in een plot van orthofosfaat tegen debiet blijken de punten bij de hoogste debieten meestal onder de berekende regressielijn te liggen.

Adsorptie speelt kortom vrijwel geen rol.

Samenvattend kan worden gesteld, dat de via de Waal aangevoerde fosforvrucht jaarlijks min of meer constant is. In de Boven- en Nieuwe Merwede begint de sedimentatie van aan zwevend materiaal gebonden fosfor. Deze zet zich door in de richting van het Hollands Diep, waar ook de concentratie van orthofosfaat begint af te nemen. Daarna daalt de afname van totaal fosfor en orthofosfaat. Voor de Maas bepalen veeleer interne bron- en puttermen de aangevoerde fosforvrucht. In een droog jaar wordt weinig aangevoerd, in een nat jaar wordt alsnog het in een droog jaar niet getransporteerde fosfor gedeeltelijk aangevoerd. Bij zeer hoge afvoer tenslotte wordt via de Nieuwe Merwede nog een aanzienlijke extra fosforvrucht aangevoerd, bestaande uit gere-suspendeerd bodemfosfaat.

Door de min of meer constante fosforvrucht, veroorzaakt door het feit dat fosfor een anthropogeen element is, ontstaat er een nauwe relatie tussen de concentratie van orthofosfaat en de afvoer. Dat deze relatie, in tegenstelling tot in andere oppervlaktewateren, sterk aanwezig is en blijft in het Hollands Diep/Haringvliet, wordt duidelijk als men bedenkt dat:

- calciumfosfaten zich niet vormen vanwege kinetische barrières.
- gebrek aan ijzer en aluminium de verdere vorming van ijzer- en aluminiumfosfaten verhindert (zie ook hoofdstuk V paragraaf 6).
- nieuwvorming van organisch materiaal zo gering is, dat slechts een klein deel van de concentratie van orthofosfaat in particulier fosfor wordt omgezet.
- neerslag, lozingen, adsorptie- en desorptieprocessen slechts een geringe rol spelen en nalevering uit de bodem of geen rol speelt, of eveneens debiet afhankelijk is.

II.3.5 Nadere chemische karakterisering van de watersamenstelling

In deze paragraaf wordt getracht de watersamenstelling nader te karakteriseren en wel op de volgende manieren:

- uit een eenvoudige massabalansvergelijking.
- uit de relatie tussen afvoer en concentratie resp. afvoer en vracht van een element.

II.3.5.1 Massabalansvergelijking

De totale hoeveelheid ($=F$) van een element, welke op een punt in de rivier wordt aangevoerd, is gelijk aan zijn concentratie ($=C$) maal de afvoer ($=Q$) (zie ook (10) (22) (58) (62) (105)).

$$F = C.Q$$

De totale hoeveelheid welke op een tijdstip t later benedenstrooms van het betreffende punt wordt aangevoerd is $C_t Q_t$. Nu is:

$$C_t Q_t = C.Q + C_i Q_i \pm R \quad \text{waarin:}$$

$C_i Q_i$ = alle lozingen tussen de twee beschouwde punten.

R = alle reacties in de waterfase (tussen de twee beschouwde punten) welke het element doen verdwijnen of toevoeren.

In het eenvoudigste geval treden tussen de twee beschouwde punten geen reacties op en wordt de aangevoerde hoeveelheid $C.Q$ verdund door één bron, waarin de concentratie van het desbetreffende element verwaarloosbaar klein is.

In bovenstaande vergelijking betekent dit $R=0$, $i=1$ en $C_1=0$ of

$$C_t Q_t = C.Q$$

met $Q_t = Q + Q_1$ wordt dit:

$$C_t (Q+Q_1) = C.Q \text{ of}$$

$$C_t = \frac{C.Q}{Q+Q_1} \quad (\text{verg. 1})$$

met $C.Q$ = constant volgt:

$$\log C_t = \log K - \log (Q+Q_1)$$

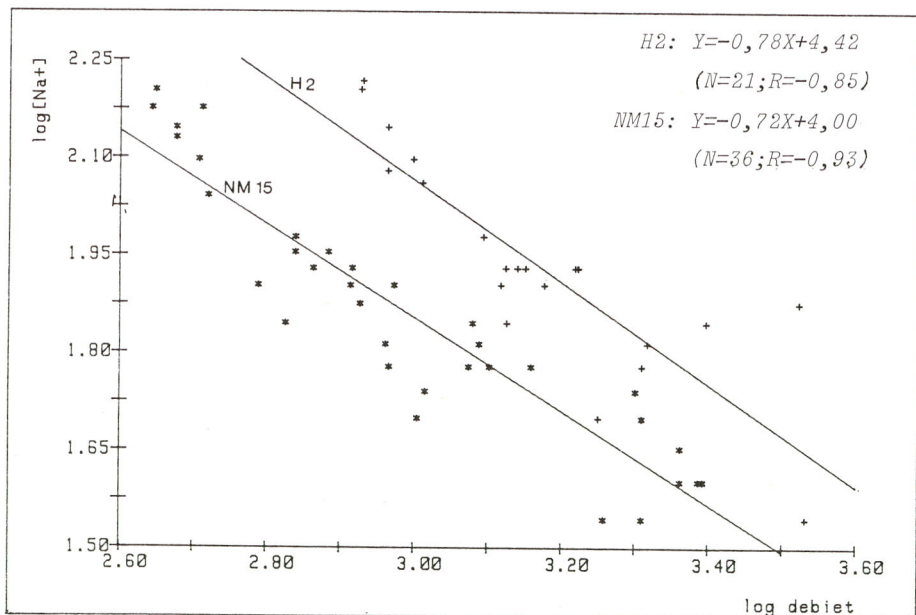
Wanneer $\log C$ tegen $\log (Q+Q_1)$ wordt uitgezet, wordt dus een rechte lijn met helling -1 gevonden.

Een voorbeeld van de hierboven afgeleide relatie geeft figuur 21, waarin voor H2 en NM15 de concentratie van natrium is afgezet tegen het debiet. Uit deze figuur volgt dat de bij H2 aangevoerde natriumvracht als constant beschouwd kan worden. Bij het gemiddelde debiet in 1977 van 1500 m³/s laat zich een concentratie van 88 mg/l berekenen en een jaarvracht van 4 miljoen ton. Het zal duidelijk zijn, dat op bovenstaande wijze snel en betrouwbaar de totale belasting per jaar en de eventuele verandering daarin berekend kan worden.

Wanneer $C_1 \neq 0$ wordt vergelijking 1:

$$C_t = \frac{C \cdot Q + C_1 Q_1}{Q + Q_1} \quad (\text{verg. 2})$$

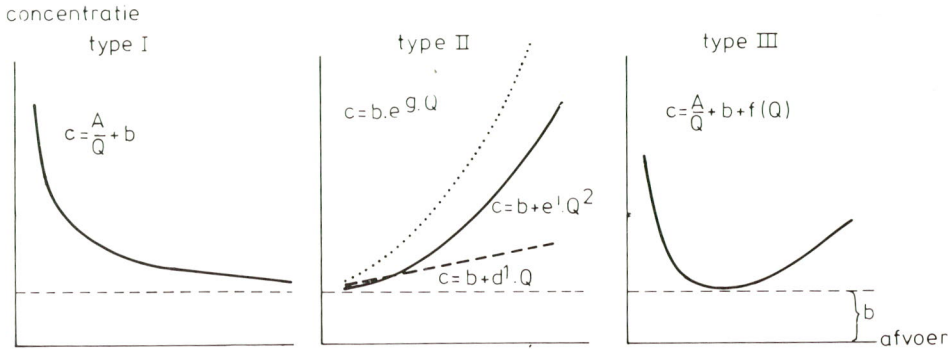
Wanneer $C_1 Q_1$ constant is, wordt bij uitzetten van $\log C_t$ tegen $\log (Q + Q_1)$ weer een rechte lijn met helling -1 gevonden. In de meeste gevallen zal echter $C_1 Q_1$ niet constant zijn. Dit blijkt het geval te zijn voor de andere elementen, zodat meerdere bronnen en/of reacties de waargenomen concentraties moeten verklaren. Voor de diverse elementen waren te weinig gegevens beschikbaar om de vergelijkingen in figuur 22 uit te rekenen. Wanneer meer gegevens beschikbaar zijn (vooral bij hogere afvoeren) kan bovenstaande werkwijze het inzicht in het gedrag van een aantal elementen (zware metalen bijvoorbeeld) zeker vergroten.



Figuur 21. De concentratie van natrium versus afvoer op H2 en NM15.

II.3.5.2 Relatie tussen afvoer en concentratie resp. afvoer en vracht

Wanneer de relatie tussen de totaal concentratie van een element en de afvoer wordt beschouwd, zijn drie typen elementen te onderscheiden (figuur 22) (zie (22) (105)).



Figuur 22. Relatie tussen de concentratie en afvoer voor de drie typen elementen.

In type I wordt de totaal concentratie van het beschouwde element voornamelijk door verdunning bepaald. Dit type is kenmerkend voor bepaalde stoffen in sterk verontreinigde rivieren, waarbij de vracht voornamelijk van antropogene oorsprong is.

In type II kan de toename van de totaal concentratie met de afvoer voorgesteld worden als lineair met de afvoer, evenredig met de afvoer in het kwadraat, of als een exponentiële functie met de afvoer in de exponent. Dit type is kenmerkend voor elementen in niet verontreinigde situaties.

Type III is kenmerkend voor intermediaire situaties, waarbij de totaal concentratie bij lage afvoer door verdunning en bij hoge afvoer door de toegenomen afvoer wordt bepaald.

De totale vracht van een element ($=F$) valt daarmee in drie gedeelten te splitsen:

- een gedeelte **A**, waarbij de vracht onafhankelijk is van de afvoer en de partiële concentratie a dus evenredig met toename van de afvoer afneemt. Hiertoe behoren lozingen.
- een gedeelte **B**, veroorzaakt door een constante partiële concentratie b , die constant en onafhankelijk van de afvoer is. De vracht neemt dus lineair toe bij toenemende afvoer. Hiertoe behoren o.a. grondwaterstromen.
- een gedeelte **D**, waarbij de vracht meer dan evenredig stijgt ten opzichte van de toegenomen afvoer, doordat de partiële concentratie d toeneemt met

toenemende afvoer. Een voorbeeld hiervan is een element waarvan de vracht voornamelijk in particuliere vorm voorkomt. Ook de vracht van zwevend materiaal zelf is hiervan een voorbeeld.

Samenvattend:

$$F = C \cdot Q = A + B + D$$

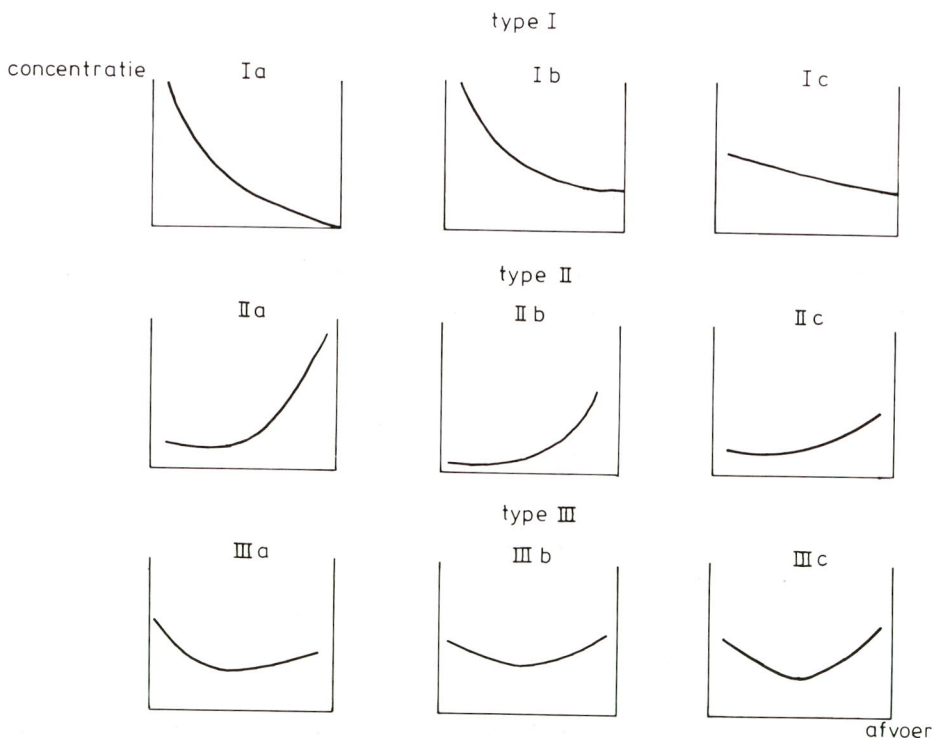
$$= A + bQ + d'f(Q) \text{ of anders geschreven:}$$

$$C = A/Q + b + d'f(Q)/Q$$

$$= a + b + d \text{ (a, b en d zijn de partiële concentraties)}$$

Uitgaande van de drie theoretische typen curven in figuur 22 zijn de elementen te rangschikken op grond van de correlatie coëfficiënten van concentratie versus afvoer en vracht versus afvoer, welke respectievelijk R_C en R_1 worden genoemd.

Voor type I kunnen de correlatie coëfficiënten in drie klassen worden verdeeld: (zie ook figuur 23)



Figuur 23. Gedetailleerde relaties tussen de concentratie en afvoer voor de drie typen elementen.

	R_C	R_I
a	-0,80 à -0,90	-0,20 à 0,30
Type I b	-0,60 à -0,90	0,60 à 0,90
c	0 à -0,70	0,90

Tot type Ia behoren elementen met uitsluitend een partiële concentratie **a**. Dit betekent een constante vracht, hetgeen zich uit in een lage correlatie coëfficiënt tussen vracht en afvoer (R_I), en een zeer sterke negatieve correlatie tussen concentratie en afvoer (R_C).

Tot type Ib behoren elementen met zowel een partiële concentratie **a** als ook een partiële concentratie **b**.

Tot type Ic behoren elementen waarvan de partiële concentratie **b** (veel) hoger is geworden dan de partiële concentratie **a**.

Voor type II zijn ook weer drie klassen te onderscheiden:

	R_C	R_I
a	0,60	
Type II b	0,30 à 0,50	0,70 à 0,90
c	-0,20 à 0,20	

Tot type II behoren elementen met of zonder een partiële concentratie **b**, waarvan de concentratie meer of minder sterk toeneemt met toenemende afvoer.

Ook voor type III zijn drie klassen te onderscheiden:

	R_C	R_I
a	-0,60 à -0,30	
Type III b	-0,30 à -0,10	0,30 à 0,70
c	-0,10 à 0,20	

Hiertoe behoren de elementen met zowel een partiële concentratie **a** als **b** als **d**.

In tabel 17 zijn voor de diverse elementen R_C en R_L vermeld. Tot type Ia behoort geen enkel element, tot Ib natrium, chloride en orthofosfaat en tot Ic bicarbonaat. Magnesium, kalium, calcium en sulfaat liggen op de overgang van Ib naar Ic. Tot type II behoort uiteraard zwevend materiaal. Totaal fosfor, totaal stikstof en totaal ijzer behoren op H2 en NM15 voornamelijk tot type III en op de overige monsterpunten voornamelijk tot type II.

Tabel 17. De correlatie coëfficiënten van afvoer versus concentratie resp. vracht.

	<u>H2</u>		<u>NM15</u>		<u>H9</u>		<u>H12</u>		<u>H3</u>	
	R_C	R_L	R_C	R_L	R_C	R_L	R_C	R_L	R_C	R_L
natrium	-0,73	0,55	-0,79	0,79	-0,73	0,85	-0,45	0,92	-0,76	0,85
chloride	-0,71	0,65	-0,79	0,81	-0,70	0,29	-0,53	0,91	-0,74	0,93
orthofosfaat	-0,83	0,58	-0,74	0,83	-0,64	0,85	0,00	0,93	-0,72	0,73
magnesium	-0,31	0,96	-0,77	0,99	-0,63	0,99	-0,44	0,99	-0,69	0,97
kalium	-0,61	0,81	-0,70	0,95	-0,61	0,97	-0,35	0,95	-0,71	0,96
calcium	-0,68	0,99	-0,80	0,97	-0,70	0,99	-0,25	0,99	-0,57	0,99
sulfaat	-0,70	0,96	-0,76	0,98	-0,66	0,98	-0,25	0,98	-0,71	0,95
bicarbonaat	-0,50	0,96	-0,39	0,99	-0,63	0,99	-0,38	1,00	-0,54	0,98
zwev. mat. conc.	0,41	0,73	0,73	0,90	0,75	0,92	0,90	0,94	0,81	0,87
tot. fosfor conc.	-0,69	0,77	-0,08	0,82	-0,46	0,96	0,37	0,97	0,06	0,89
tot. stikstof conc.	0,04	0,90	-0,03	0,95	0,16	0,98	0,69	0,99	-0,31	0,97
tot. ijzer conc.	0,02	0,75	0,15	0,75	0,41	0,94	0,80	0,95	0,66	0,82

II.4 Conclusies

Uit dit hoofdstuk kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- bij gemiddelde afvoer is 75% van het water op het Haringvliet afkomstig van de Nieuwe Merwede en 25% van de Maas. Bij zeer lage afvoer is dit 95 en 5%, bij hoge afvoer 65 en 35%.
- bij gemiddelde afvoer vindt op het traject H2 naar H12 een langzame overgang plaats van "rivier" naar "meer". Bij verhoogde afvoer krijgt het gehele traject echter een "rivier" karakter. Daar deze overgang enkele malen per jaar plaatsvindt, heeft het gehele Hollands Diep/Haringvliet een dynamisch karakter.
- de overgang van "rivier" naar "meer" uit zich in:
 - afname van stroomsnelheid, sedimentatie van zwevend materiaal en toename van doorzichtsdiepte.
 - afname van afbraak van organisch materiaal. Dit resulteert in afname van biologisch zuurstofverbruik, concentratie van totaal organisch koolstof en toename van pH en zuurstofverzadiging.
 - nieuwvorming van organisch materiaal.
 - afname van nitrificatie (d.i. omzetting van ammonium in nitraat) en toename van denitrificatie (d.i. omzetting van nitraat in stikstofgas).
- de aangevoerde hoeveelheid water bepaalt de concentraties van orthofosfaat en van de hoofdelementen, met uitzondering van bicarbonaat. Daarnaast heeft de lozing van Oosterscheldewater via de Volkeraksluizen een duidelijke invloed op de concentraties van de hoofdelementen op het Haringvliet. De afvoer bepaalt ook in hoge mate erosie en sedimentatie en daarmee de concentraties van zwevend materiaal, totaal ijzer en totaal fosfor.
- op grond van de correlatie coëfficiënten tussen afvoer en concentratie resp. afvoer en vracht zijn de variabelen in drie groepen te verdelen. Groep 1 bevat de variabelen waarvan de vracht constant is en de concentratie afneemt bij een toename van de afvoer. Groep 2 bevat variabelen waarvan de concentratie en daarmee ook de vracht toeneemt bij toenemende afvoer. Groep 3 bevat de variabelen, die zich bij lage afvoer gedragen als groep 1 en bij hoge afvoer als groep 2.
- de watertemperatuur bepaalt in hoge mate de concentraties van de diverse stikstofcomponenten, silicium en chlorofyl. De processen, waarbij deze elementen betrokken zijn, zijn namelijk sterk afhankelijk van de temperatuur.

- de concentratie van chlorofyl is op het Hollands Diep hoger dan op het Haringvliet. Op het Hollands Diep is het aantal kiezelalgen hoger, op het Haringvliet het aantal groenalgen. In het najaar wordt de bloei van kiezelalgen beperkt door silicium.
- de concentratie van opgelost mangaan wordt, vanwege de vorming van MnO_2 bij de produktie van nieuw organisch materiaal op het "rivier" gedeelte bepaald door de aanvoer en op het "meer" gedeelte door de watertemperatuur. De concentratie van opgelost ijzer op het Haringvliet neemt af, vermoedelijk door de vorming van anorganische ijzerfosfaten.
- de via de Waal aangevoerde fosforvracht is jaarlijks min of meer constant. Dat wordt veroorzaakt door het feit, dat fosfor een antropogeen element is geworden. Bij zeer hoge afvoer wordt via de Nieuwe Merwede nog een aanzienlijke extra fosforvracht aangevoerd, bestaande uit fosfor gebonden aan geresuspendeerd bodemmateriaal. Voor de Maas bepalen veeleer interne bron- en puttermen de aangevoerde fosforvracht. In een droog jaar wordt weinig aangevoerd, in een nat jaar wordt alsnog het in een droog jaar niet getransporteerde fosfor gedeeltelijk aangevoerd. Door de min of meer constante fosforvracht ontstaat er een nauwe relatie tussen de concentratie van orthofosfaat en afvoer. Geen enkel (bio)geochemisch proces treedt in voldoende mate op om deze relatie naar de achtergrond te dringen.
- de veranderingen in de waterkwaliteit tussen 1972 en 1978 zijn grotendeels het resultaat van een langzaam verminderende belasting met afbreekbaar organisch materiaal.
- het kleinst mogelijke aantal monsters, dat in een jaar geanalyseerd moet worden om de waterkwaliteit in dat jaar te bepalen, kan goed aan de hand van het debiet, mits continu gemeten, bepaald worden. Ook daaraan sterk gerelateerde variabelen als geleidbaarheid zijn voor dit doel geschikt.

II.5 Literatuur

- (1) Ali, S.A., M.G. Gross, and J.R.L. Kishpaugh. Cluster analysis of marine sediments and waste deposits in New York Bight. *Environ. Geol.* 1, 143-148, 1975.
- (2) Allen, H.E., and J.R. Kramer (eds.). *Nutrients in natural waters*. Wiley, New York, 1972. 457 p.
- (3) American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and waste water* (14th edition). Washington D.C., 1976.
- (4) Analytical methods manual. Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada, 1974.
- (5) Annett, C.S., and F.M. D'Itri. Preservation of total soluble phosphorus. *Proc. 16th Conf. Great Lakes Res.* 214-220, 1973.
- (6) Ashley, R.P., and J.W. Lloyd. An example of the use of factor analysis and cluster analysis in groundwater chemistry interpretation. *J. Hydrol.* 39, 355-364, 1978.
- (7) Atlas, E., C. Culberson, and R.M. Pytkowicz. Phosphate association with Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} in seawater. *Mar. Chem.* 4, 243-254, 1976.
- (8) Bannink, B.A. Het Deltagebied. *H₂O* 12, 52-56, 1979.
- (9) Boeter, C. en A.N. van Breemen. De bereiding van modelwater ten behoeve van onderzoek aan het koagulatieproces. *H₂O* 12, 208-209, 1979.
- (10) Bos, M. van den en G.W.S. van Osch. Een onderzoek naar veranderingen op korte termijn in de grootte van kwaliteitsparameters in Rijn- en Maaswater. *H₂O* 12, 373-376, 1979.
- (11) Bourrié, G. Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO_2 dans les eaux naturelles. *Science du Sol* 45, 141-159, 1976.
- (12) Brezonik, P.L. Nitrogen: sources and transformations in natural waters. In: H.E. Allen and J.R. Kramer (eds.). *Nutrients in natural waters*. Wiley, New York, 1972. p. 1-50.
- (13) Brinkmann, F.J.J. Meetnet regenwaterkwaliteit. *H₂O* 11, 474-476, 1978.
- (14) Brown, D.W., and R.A. Gulbrandsen. Chemical composition of a saline lake on Enderbury Island, Phoenix Island Group, Pacific Ocean. *J. Res. U.S. Geol. Survey* 1, 105-111, 1973.
- (15) Brown, E., M.W. Skougstad, and M.J. Fishman. Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases. United States Geological Survey. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1970. 160 p.
- (16) Burns, N.M., and J.O. Nriagu. Forms of iron and manganese in Lake Erie waters. *J. Fish. Res. Board Can.* 33, 463-470, 1976.
- (17) Burton, J.D. Problems in the analysis of phosphorus compounds. *Water Res.* 7, 291-307, 1973.
- (18) Chambers, R.L., and S.B. Upchurch. Multivariate analysis of sedimentary environments using grain-size frequency distributions. *Jour. Math. Geol.* 11, 27-43, 1979.
- (19) Chapman, R.P. Evaluation of some statistical methods of interpreting multi-element geochemical drainage data from New Brunswick. *Jour. Math. Geol.* 10, 195-224, 1978.
- (20) Conway, H.L., J.I. Parker, E.M. Yaguchi, and D.L. Mellinger. Biological utilization and regeneration of silicon in Lake Michigan. *J. Fish. Res. Board Can.* 34, 537-544, 1977.
- (21) Curtis, E.J.C., K. Durrant, and M.M.I. Harman. Nitrification in rivers in the Trent basin. *Water Res.* 9, 255-268, 1975.
- (22) Davis, J., and J. Zobrist. The interrelationships among chemical parameters in rivers - analysing the effect of natural and anthropogenic sources. *Prog. Wat. Tech.* 10, 65-78, 1978.
- (23) Davis, J.C. *Statistics and data analysis in geology*. Wiley, New York, 1973. 550 p.
- (24) Dek, W.J. en J.C. Speksnijder. De kwaliteit van het polderwater in de polders rondom het Hollands Diep/Haringvliet gedurende de periode 1971 t/m 1975. Nota 76-55. Rijkswaterstaat-Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting, Middelburg, 1976. 77p.
- (25) Diest, Ph. van. Zwevend materiaal in twee ringen van "De Grote Rug". (studentenrapport 9-79). Rijkswaterstaat - Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting, Middelburg, 1979. 52 p.
- (26) Eck, G.T.M. van. Handleiding wateranalyse. Vening Meinesz. laboratorium afd. Geochemie, Instituut voor Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit Utrecht, 1978. 108 p.
- (27) Eck, G.T.M. van. Verslag van werkzaamheden in de periode februari 1976 - juni 1977 verricht door de afdeling Geochemie in het kader van het Geochemisch onderzoek aan zwevend materiaal in zoete wateren. Project nr. 106. Vening Meinesz. laboratorium, afd. Geochemie, Instituut voor Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit Utrecht, 1977. 103 p.

- (28) Eisenreich, S.J., R.T. Bannerman, and D.E. Armstrong. A simplified phosphorus analysis technique. *Environ. Lett.* 2, 43-53, 1975.
- (29) Ellis, A.J. The I.A.G.C. interlaboratory water analysis comparison programme. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1359-1374, 1976.
- (30) Everitt, B. Cluster analysis. Heinemann, London, 1977. 122 p.
- (31) Ferguson, J.F., and P.L. McCarthy. Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 5, 534-540, 1971.
- (32) Francko, D.A., and R.T. Heath. Functionally distinct classes of complex phosphorus compounds in lake water. *Limnol. Oceanogr.* 24, 463-473, 1979.
- (33) Gales, Jr., M.E., E.C. Julian, and R.C. Kroner. Method for quantitative determination of total phosphorus in water. *J. Am. Water Works Assoc.* 58, 1363-1368, 1966.
- (34) Golterman, H.L. (red.). Fosfaten in het Nederlandse oppervlaktewater. Sigma Chemie, Den Haag, 1976. 133 p.
- (35) Golterman, H.L. Methods for chemical analysis of fresh waters (2nd ed.). I.B.P. Blackwell, Oxford, 1970. 166 p.
- (36) Griffith, E.J., A. Beeton, J.M. Spencer, and D.T. Mitchell (eds.). Environmental phosphorus handbook. Wiley, New York, 1973. 718 p.
- (37) Groot, S. Evaluatie van de nota's 73-08 en 74-09 van de projectgroep Hollands Diep - Haringvliet en enkele algemene beschouwingen over het toepassen van massabalansen. Rapport R 1176. Waterloorkundig Laboratorium, Delft, 1977.
- (38) Groot, S. en T. Schilperoord. Ontwikkeling van een statistisch model en toepassing ervan op enkele waterkwaliteits parameters uit het Hollands Diep en Haringvliet. Deel 1. tekst. Deel 2. figuren en tabellen. Rapport R 1176. Waterloorkundig Laboratorium, Delft, 1979.
- (39) Gruending, G.K., and J.L. Malanchuk. Seasonal and spatial distribution of phosphates, nitrates, and silicates in Lake Champlain, U.S.A. *Hydrobiologia* 45, 405-421, 1974.
- (40) Harwood, J.E., R.A. van Steenderen, and A.L. Kühn. A comparison of some methods for total phosphate analysis. *Water Res.* 3, 425-432, 1969.
- (41) Harwood, J.E., R.A. van Steenderen, and A.L. Kühn. A rapid method for orthophosphate analysis at high concentrations in water. *Water Res.* 3, 417-423, 1969.
- (42) Hem, J.D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 443-450, 1972.
- (43) Hem, J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological survey water-supply paper 1473 (second edition). United States Government Printing Office, Washington D.C., 1970.
- (44) Heusden, G.P.H. van. De biologie van de Rijn. Moormans periodieken press N.V., Den Haag, 1961. p. 72-90.
- (45) Hieltjes, A.H.M. Eigenschappen en gedrag van fosfaat in sedimenten. Proefschrift Technische Hogeschool Twente, 1980.
- (46) Hopke, P.K. The application of multivariate analysis for interpretation of the chemical and physical analysis of lake sediments. *J. Environ. Sci. Health, A11*, 8, 367-383, 1976.
- (47) Hosokawa, I., and F. Ohshima. An improved method of phosphorus analysis in sea water. *Water Res.* 7, 283-289, 1973.
- (48) Johnson, A.H., D.R. Bouldin, and G.W. Hergert. Some observations concerning preparation and storage of stream samples for dissolved inorganic phosphate analysis. *Water Resour. Res.* 11, 559-562, 1975.
- (49) Johnson, D.L. Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 5, 411-414, 1971.
- (50) Kemp, P.H. Chemistry of natural waters - I. Fundamental relationships. *Water Res.* 5, 297-312, 1971.
- (51) Kennedy, V.C., G.W. Zellweger, and B.F. Jones. Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water. *Water Resour. Res.* 10, 785-790, 1974.
- (52) Klingaman, E.D., and D.W. Nelson. Evaluation of methods for preserving the levels of soluble inorganic phosphorus and nitrogen in unfiltered water samples. *J. Environ. Qual.* 5, 42-46, 1976.
- (53) K.N.V.C. Tabellenboekje ten dienste van laboratoria (18e druk). Centens, Hilversum, 1962.
- (54) Kramer, J.R., S.E. Herbes, and H.E. Allen. Phosphorus: analysis of water, biomass, and sediment. In: H.E. Allen and J.R. Kramer (eds.). *Nutrients in natural waters*. Wiley, New York, 1972. p. 51-101.
- (55) Kufs, C.T. Another view of the use of factor analysis in geology. *Jour. Math. Geol.* 11, 717-720, 1979.
- (56) Latterall, J.J., D.R. Timmons, R.F. Holt, and E.M. Sherstad. Sorption of orthophosphate on the surface of water sample containers. *Water Resour. Res.* 10, 865-869, 1974.
- (57) Laxen, D.P.H. A specific conductance method for quality control in water analysis. *Water Res.* 11, 91-94, 1977.
- (58) Lewis, Jr., W.M., and M.C. Grant. Relationships between stream discharge and yield of dissolved substances from a Colorado mountain watershed. *Soil Sci.* 128, 353-363, 1979.
- (59) Liebetrau, A.M. Water quality sampling: some statistical considerations. *Water Resour. Res.* 15, 1717-1725, 1979.

- (60) Lingeman-Kosmerchock, M., and F.J. Los. Phytoplankton cells, their nutrient contents, mineralization and sinking rates. Report R 1310-1. Delft Hydraulics laboratory - Amsterdam university, limnological laboratory, 1978.
- (61) Lingeman-Kosmerchock, M., and F.J. Los. Light, photosynthesis and carbon/chlorophyll ratios. Report R 1310-2. Delft Hydraulics laboratory - Amsterdam university, limnological laboratory, 1979.
- (62) Lijklema, L. Theoretische aspecten van de samenhang tussen waterkwaliteit en -kwantiteit in oppervlaktewater. *H₂O* 12, 27-32, 1979.
- (63) McGirr, D.J., and R.W. Wales. Interlaboratory quality control study nr. 7. Major cations and anions. Inland Waters Directorate, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada, 1973.
- (64) McNeely, R.N., V.P. Neimanis, and L. Dwyer. Water quality sourcebook. A guide to water quality parameters. Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada, 1979. 89 p.
- (65) Menzel, D.W., and N. Corwin. The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxydation. *Limnol. Oceanogr.* 10, 280-282, 1965.
- (66) Murphy, J., and J.P. Riley. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27, 31-36, 1962.
- (67) Nelson, D.W., and M.J.M. Römken. Suitability of freezing as a method of preserving runoff samples for analysis of soluble phosphate. *J. Environ. Qual.* 1, 323-324, 1972.
- (68) Nie, N.H., C.H. Hull, J.G. Jenkins, K. Steinbrenner, and D.H. Bent. Statistical package for the social sciences (2nd ed.). McGraw-Hill, New York, 1975. 675 p.
- (69) Nriagu, J.O. Solubility equilibrium constant of strengite. *Am. Jour. Sci.* 272, 476-484, 1972.
- (70) O'Connor, P.W., and J.R. Syers. Comparison of methods for the determination of total phosphorus in waters containing particulate material. *J. Environ. Qual.* 4, 347-350, 1975.
- (71) Parker, J.I., H.L. Conway, and E.M. Yaguchi. Dissolution of diatom frustules and recycling of amorphous silicon in Lake Michigan. *J. Fish. Res. Board Can.* 34, 545-551, 1977.
- (72) Pichet, P., K. Jamati et P.D. Goulden. Preservation du contenu en o-phosphate d'échantillons d'eau du fleuve Saint-Laurent. *Water Res.* 13, 1187-1191, 1979.
- (73) Plummer, L.N., H.L. Vacher, F.T. Mackenzie, O.P. Bricker, and L.S. Land. Hydrogeochemistry of Bermuda: A case history of ground water diagenesis of biocalcarenes. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 1301-1316, 1976.
- (74) Potter, P.E., N.F. Shimp, and J. Witters. Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 669-694, 1963.
- (75) Projectgroep Haringvliet - Hollandsch Diep. Het aquatisch milieu in het Hollandsch Diep-Haringvliet over de periode januari t/m december 1972. Nota 74-09. Rijkswaterstaat - Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting, Middelburg, 1974.
- (76) Rijkswaterstaat: Deltadienst, Hoofdafdeling Milieu en Inrichting. Haskoning: Ingenieurs- en architectenbureau van Hasselt en de Koning, Nijmegen. Waterkwaliteitsrapport Hollandsch Diep - Haringvliet 1972-1977. Deel 1. Tekst en figuren 130 p. Deel 2. Annexen. Rijkswaterstaat, Deltadienst MI, Middelburg, 1980.
- (77) Rijkswaterstaat: Deltadienst, Waterloorkundige afdeling. Wat zijn van de wateren aan de zuidrand van het noordelijk deltabecken de inhoud en kombergingsoppervlakten van zowel het gehele profiel als het stroomvoerend gedeelte daarvan bij gemiddelde waterstanden bij lage Rijnafvoeren? Nota W - 73.062, 1973.
- (78) Rijkswaterstaat: Directie Waterhuishouding en Waterbeweging, District Zuidwest. Afvoer gegevens Noordelijk Deltabecken. Nota nr. 11.003.03, 1976.
- (79) Rijkswaterstaat. Rijksinstituut voor de volksgezondheid. Rijksinstituut voor drinkwatervoorziening. Kwaliteitsonderzoek in de rijkswateren. Verslag van de resultaten over het eerste, tweede, derde en vierde kwartaal 1977. Samenstelling Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater, Lelystad.
- (80) Rodier, J. Analysis of water. Wiley, New York, 1975. 926 p.
- (81) Ryden, J.C., J.K. Syers, and R.F. Harris. Phosphorus in runoff and streams. *Advan. Agron.* 25, 1-45. 1973.
- (82) Ryden, J.C., J.K. Syers, and R.F. Harris. Sorption of inorganic phosphate by laboratory ware. Implications in environmental phosphorus techniques. *Analyst* 97, 903-908, 1972.
- (83) Salomons, W. Geochemisch-biologisch onderzoek naar het voorkomen van zware metalen in de Nederlandse zoetwatergebieden. Rapport M 1468 deel III. Waterloorkundig Laboratorium, Haren (Gr.), 1979.
- (84) Schippers, J.C., H. Hofman en J. Roelands. Enkele berekeningen inzake de monsternamerekwentie van rivier- en afvalwater. *H₂O* 10, 70-74, 1977.
- (85) Schippers, J.C., H. Hofman en J. Roelands. Reactie op: nogmaals monsternamerekwentie van rivierwater. *H₂O* 11, 5-6, 1978.
- (86) Scholte-Ubing, D.W. Nutriënten in de Rijn. *H₂O* 13, 97-103, 1980.
- (87) Schouwenburg, J.C. van, and I. Walinga. The rapid determination of phosphorus in presence of arsenic, silicon and germanium. *Anal. Chim. Acta* 37, 271-274, 1967.
- (88) Shapiro, J. A field fixation technique for dissolved phosphate in lake water. *Limnol. Oceanogr.* 18, 143-146, 1973.

- (89) Smeenk, J.G.M. en A.J. Vermeulen. Onderzoek naar de regenwaterkwaliteit, ook van belang voor de drinkwatervoorziening. *H₂O* 12, 125-128, 1979.
- (90) Sokal, R.R., and P.H.A. Sneath. Principles of numerical taxonomy. Freeman, San Francisco, 1963. 359 p.
- (91) Sprenger, F.J. Konservierung von Abwasserproben durch Tiefgefrieren. *Vom Wasser* 45, 299-304, 1975.
- (92) Sprenger, F.J. Probenstabilisierung. *Haus der Technik Vortragsveröffentlichungen* 283, 64-68, 1972.
- (93) Sprenger, F.J. Untersuchungen über die Konservierung von häuslichem Abwasser mit Baktericiden. *Z.f. Wasser- und Abwasser-Forschung* 8, 81-84, 1975.
- (94) Strickland, J.D.H., and T.R. Parsons. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin 167 (2nd ed.). Fisheries Research Board Canada, Ottawa, 1972. 310 p.
- (95) Stumm, W., and R. Giovanoli. On the nature of particulate manganese in simulated lake waters. *Chimia* 30, 423-426, 1976.
- (96) Stumm, W., and J.J. Morgan. Aquatic chemistry. Wiley, New York, 1970. 583 p.
- (97) Temple, J.T. The use of factor analysis in geology. *Jour. Math. Geol.* 10, 379-387, 1978.
- (98) Thomson, G.D. A model for nitrate-nitrogen transport and denitrification in the river Thames. *Water Res.* 13, 855-863, 1979.
- (99) Truesdell, A.H., and B.F. Jones. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. U.S. Geol. Survey* 2, 233-248, 1974.
- (100) Vermeulen, A.J. Immissieonderzoek met regenvangers. *Polytechnisch tijdschrift* p. 33, 377-392, 1978.
- (101) Vlies, A.W. van der, S.A. Oldenkamp en H. Onstwedder. Enkele notities met betrekking tot de conservering van afvalwatermonsters: in het bijzonder door koelen en invriezen. *H₂O* 11, 314-318, 1978.
- (102) Volker, A. Hydrologie van het stroomgebied van de Rijn. *H₂O* 13, 78-82, 1980.
- (103) Wagemann, R., and B. Graham. Membrane and glass fibre filter contamination in chemical analysis of fresh water. *Water Res.* 8, 407-412, 1974.
- (104) Wedemeier, A. Nogmaals: monsternamefrequentie van rivierwater. *H₂O* 10, 428-429, 1977.
- (105) Zobrist, J., J.S. Davis und H.R. Begi. Charakterisierung des chemischen Zustandes von Fließgewässern. *Gas - Wasser - Abwasser* 57, 402-415, 1977.
- (106) Zuurdeeg, B.W. De natuurlijke chemische samenstelling van Maaswater. *H₂O* 13, 2-7, 1980.
- (107) Zijlstra, K.C. Een beknopt beeld van de verontreiniging van de Rijn. *H₂O* 13, 93-97, 1980.

HOOFDSTUK III: BINDINGSVORMEN VAN FOSFOR IN ZWEVEND MATERIAAL

III.1 Inleiding

Om het aandeel van het aan zwevend materiaal gebonden fosfor in de eutrofiëring op zijn juiste waarde te kunnen schatten, is het noodzakelijk aard en hoeveelheid van de verschillende in het zwevend materiaal voorkomende fosforverbindingen te kennen. Immers, niet alle fosforverbindingen kunnen door algen als voedingsbron gebruikt worden. Analooq aan de situatie in bodems kan gepostuleerd worden, dat alle in het zwevend materiaal voorkomende fosforverbindingen tot een van de vier volgende categorieën behoren (47) (53):

1. anorganisch fosfaat geadsorbeerd aan voornamelijk ijzer- en aluminiumoxyden en hydroxyden, carbonaat en kleien (Engels: non-occluded-P).
2. anorganisch fosfaat opgenomen in het kristalrooster van voornamelijk bovenstaande verbindingen (E: occluded-P).
3. anorganische fosfaten, voornamelijk calcium-, ijzer- en aluminiumfosfaten (E: discrete-P).
4. organische fosforverbindingen, voornamelijk esters (E: organic-P).

Om deze fosfaatfracties in een sedimentmonster te kunnen onderscheiden, wordt in het algemeen gebruik gemaakt van extractietechnieken (47). Het alternatief is om het monster te scheiden in zijn mineralogische componenten, hetgeen voor natuurlijk sediment zeer moeilijk en tijdrovend is, en vervolgens het fosforgehalte van elke component te analyseren.

Slechts kristallijne fosforverbindingen kunnen direct worden bepaald met behulp van de röntgendiffractietechniek (XRD). Deze komen echter dikwijls voor in concentraties beneden de detectielimiet. Alleen in incidentele gevallen, en dan nog maar in geringe hoeveelheden, zijn ze aangetroffen in sedimenten ((1) (13) (31) (33) (47)).

Het extraheren van sedimentmonsters kan geschieden met (een combinatie van) velerlei (vloei)stoffen: water, zuren, basen, zouten, oxyderende-, reducerende- en complexerende middelen. In dit onderzoek zijn een aantal extractieschema's toegepast op een mengmonster, dat werd samengesteld uit monsters zwevend materiaal die gedurende het onderzoek zijn verzameld op het traject Gorkum-Haringvlietsluizen.

Om de resultaten zo goed mogelijk te kunnen interpreteren, is vooraf veel aandacht besteed aan de mineralogische en chemische samenstelling van het mengmonster. Dit komt in dit hoofdstuk dan ook het eerst aan de orde. Vervolgens worden de verschillende extracties besproken. Om tot een zo goed mogelijke interpretatie te komen, is overigens niet alleen fosfor in de verschillende extracten bepaald, maar ook Al, Na, K, Ca, Mg en Fe. Dit levert veel betere resultaten op, dan bijvoorbeeld het met XRD bekijken van de mineralogische samenstelling na elke extractie, omdat kleine veranderingen in de samenstelling niet te detecteren zijn met deze techniek.

III.2 Chemische en mineralogische samenstelling van het mengmonster

Voor een goede interpretatie van de diverse extracties is een nauwkeurige bepaling van zowel de chemische als de mineralogische samenstelling van belang. Problemen met de monstervoorbereiding bij de röntgenfluorescentie-analyse (XRF), het feit dat elementen als O, H en C hiermee niet te bepalen zijn en het feit dat met röntgendiffractie slechts een semi-kwantitatieve mineralogische samenstelling van het mengmonster verkregen kan worden, maken het bepalen van de beide samenstellingen echter niet eenvoudig.

In tabel 1 staan de gevonden waarden voor de chemische samenstelling vermeld. Deze zijn enerzijds berekend uit de analyse-resultaten van de afzonderlijke monsters, anderzijds is ook het mengmonster zelf geanalyseerd. De nauwkeurigheid is minder groot dan het aantal cijfers achter de komma doet vermoeden. De waarden voor C, H₂O, H en C₈H₁₄O₇N behoeven enige toelichting:

- uit de bepaalde gehalten aan organisch koolstof en CO₂ volgt direct het percentage C: $7,6 + (12/44) \times 3,5 = 8,55\%$.
- het percentage H₂O is geschat op 4% aan de hand van de mineralogische samenstelling (zie tabel 2).
- CHN-analyses van algenrijke monsters gaven een gewichtsverhouding N/H van 1; dit betekent dat het percentage H ook 1,05 is. Samen met H uit H₂O geeft dit 1,50%.
- het gloeiverlies (25,5%) is de som van CO₂, H₂O en de hoeveelheid organisch materiaal; dit geeft een gehalte aan organisch materiaal van $25,5 - 3,5 - 4,0 = 18\%$. De ratio organisch materiaal/ organisch koolstof is dan 2,35, een vrij normale waarde. Het percentage zuurstof in het organisch materiaal moet nu zijn: $18 - 7,6 - 1,05 - 1,05 = 8,3\%$.

Tabel 1. Chemische samenstelling van het mengmonster zwevend materiaal.

Element	Percentage	Berekend uit		Oxyde	Percentage
		Tabel 2	Opm.		
Si	20,35	21,25	1	SiO ₂	45,6
Al	5,05	5,05	1	Al ₂ O ₃	9,5
Fe	4,00 (3,90)	3,90	1	Fe ₂ O ₃	5,7 (5,6)
Ti	0,50	0,50	1	TiO ₂	0,8
Ca	4,65 (4,35)	4,55	1	CaO	6,5 (6,1)
Mg	0,90	0,95	2	MgO	1,5 (1,5)
K	1,90 (1,60)	1,80	1	K ₂ O	2,3 (1,9)
Na	0,35	0,35	2	Na ₂ O	0,45
P	0,70 (0,59)	----	1	P ₂ O ₅	1,55
Mn	0,20	0,15	2	MnO ₂	0,35
Zn	0,20	0,15	2	ZnO	0,25
O	49,60	49,50	3	C ₈ H ₁₄ O ₇ N	18,0
C	8,55	8,50	4	CO ₂	3,5
H	1,50	1,50	5	H ₂ O	4,0
N	1,05	1,05	6		
Som	100	99,20			100

Opmerkingen: 1. Si, Al, Fe, Ti, Ca, K en P zijn bepaald uit de voor gloeiverlies gecorrigeerde naar 100% oxyden omgerekende, röntgenfluorescentie analyse (XRF).

2. Mg, Na, Mn en Zn zijn bepaald met atomaire absorptie spectrofotometrie (AAS) na totale destructie. De tussen haakjes vermelde waarden zijn bepaald met AAS (Fe, Ca, K) of spectrofotometrie (P).

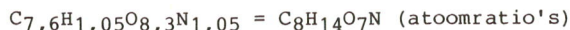
3. O is bepaald uit 100% - de rest.

4. C is bepaald uit de volumetrisch gemeten hoeveelheid CO₂ en het gehalte aan org. koolstof (7,6%), dat bepaald is via oxydatie met K₂Cr₂O₇.

5. H is bepaald uit het geschatte gehalte aan H₂O en de met de CHN analyzer gemeten N/H ratio van 1.

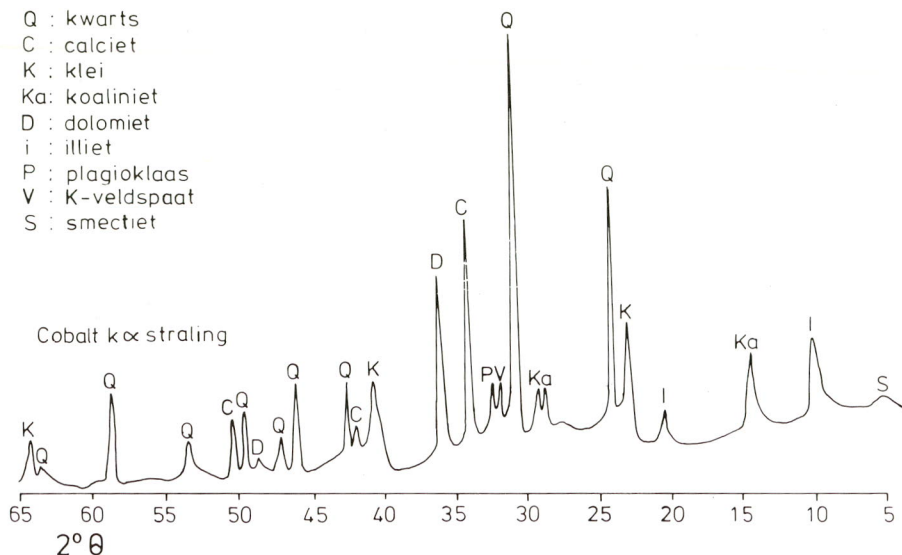
6. N is bepaald via een totaal stikstofanalyse

Als formule voor organisch materiaal volgt uit dit alles:



De ratio organisch materiaal/organisch koolstof hierin is 2,45.

Uit de chemische samenstelling, de al bepaalde mineralogische componenten (calciet, dolomiet en titaanoxyde) en de percentages uitwisselbare kationen, ijzer-metaalcoatings en organisch materiaal zijn vervolgens, via een iteratieve trial and error procedure, de hoeveelheden van de andere met XRD geïdentificeerde (zie figuur 1) mineralogische componenten bepaald. Daarbij werd de hoeveelheid kwarts als sluitpost gebruikt en werd een verhouding illiet:smectiet:kaolinit van 6:3:1 aangenomen.



Figuur 1. Röntgendiffractogram van het zwevend materiaal.

De best fit voor de mineralogische samenstelling is vermeld in tabel 2, de hieruit berekende chemische samenstelling in tabel 1. Hierbij kan aangetekend worden, dat de speelruimte in de best fit klein bleek te zijn.

Van belang in bovenstaande berekening zijn de aannames voor de chemische formules van de componenten en de verhouding tussen de drie kleimineralen. Variaties hierin doen ook de mineralogische samenstelling veranderen, maar de mogelijkheden om deze te variëren zijn redelijk beperkt. Uiteindelijk kan de berekende mineralogische samenstelling als tamelijk nauwkeurig beschouwd worden.

In tabel 3 tenslotte is voor de belangrijkste elementen de verdeling over de diverse mineralogische componenten gegeven. Dit geeft in zijn totaliteit een indruk van de elementen en componenten waaruit het sedimentmonster, dat wordt gebruikt voor de hierna volgende selectieve extracties, is samengesteld.

III.3 Methoden

Bij het vaststellen van de te gebruiken extractieprocedures moest een keus worden gemaakt uit de vele mogelijkheden, die uit de literatuur bekend zijn.

Tabel 2. Mineralogische samenstelling van het mengmonster zwevend materiaal.

	<u>percentage</u>	<u>gebruikte formule</u>	<u>opm.</u>
calciet	8	CaCO_3	1
dolomiet	2	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	1
CEC	1	Ca: 75%, K: 11%, Na: 8%, Mg: 5%	2
coatings	2	FeOOH : 80%, MnO_2 : 12%, ZnO : 8%	3
ijzer (hydr)oxyden	2,5	FeOOH	3
kwarts	24	SiO_2	
kaoliniet	3	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4
illiet	20	zie hieronder	4
smectiet	10	zie hieronder	4
organisch materiaal	18	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}$	
K-veldspaat	4	KAlSi_3O_8	
albiet	3	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	
titaanoxyde	0,8	TiO_2	
som	98,3		

illiet: $\text{K}_{0,58}(\text{Al}_{1,38}\text{Fe}_{0,37}^{3+}\text{Fe}_{0,04}^{2+}\text{Mg}_{0,34})(\text{Si}_{3,41}\text{Al}_{0,59})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

smectiet: SiO_2 : 51%, Al_2O_3 : 20%, Fe_2O_3 : 2,5%, MgO : 3,5%, CaO : 2%, H_2O : 21% (zie (19) en (26))

Opmerkingen: 1. Calciet en dolomiet zijn bepaald uit de met AAS bepaalde Ca- en Mg gehalten na zeer kort schudden met zuur, uit de volumetrisch gemeten hoeveelheid CO_2 en uit de resultaten voor Ca en Mg van de verschillende extracties.

2. CEC is bepaald volgens voorschrift van de Rijksdienst IJsselmeerpolders (22).

3. Uit (18) en aan de hand van de uitkomsten van diverse extracties is geconcludeerd, dat er zowel een makkelijk afbreekbare als een resistente ijzerverbinding aanwezig is. Aan de hand van de resultaten zijn de percentages globaal berekend.

4. Aangenomen is een verhouding van illiet : smectiet : kaoliniet = 6 : 3 : 1.

Tabel 3. Verdeling van de elementen over de diverse mineralogische componenten.

<u>Silicium</u>	: 21,25%	<u>Aluminium</u>	: 5,05%	<u>Calcium</u>	: 4,55%
kwarts	: 52,8	kaoliniet	: 12,5	calciet	: 70,3
kaoliniet	: 3,1	illiet	: 53,1	dolomiet	: 9,7
illiet	: 22,7	smectiet	: 21,0	CEC	: 16,7
smectiet	: 11,2	K-veldspaat	: 7,5	smectiet	: 3,3
K-veldspaat	: 5,7	albiet	: 5,9		
albiet	: 4,5				
<u>Magnesium</u>	: 0,95%	<u>Koolstof</u>	: 8,50%	<u>Kalium</u>	: 1,80%
dolomiet	: 27,4	calciet	: 11,2	CEC	: 6,1
CEC	: 5,3	dolomiet	: 3,1	illiet	: 62,8
illiet	: 44,2	org. mat.	: 85,7	K-veldspaat	: 31,1
smectiet	: 23,1				
<u>IJzer</u>	: 3,90%	<u>Natrium</u>	: 0,35%	<u>Stikstof</u>	: 1,05%
coatings	: 25,9	CEC	: 22,9	org. mat.	: 100
(hydr)oxyden	: 40,2	albiet	: 77,1		
illiet	: 29,5			<u>Mangaan en zink</u>	: 0,30%
smectiet	: 4,4			coatings	: 100

Klassiek is het Chang and Jackson fractioneringsschema (8). Al snel na de publicatie van dit schema werd echter duidelijk, dat via extractie met ammoniumfluoride het aluminium gebonden fosfaat niet gescheiden kan worden van het ijzer gebonden fosfaat (5) (17) (52). Ammoniumfluoride is in het geheel niet specifiek voor aluminium gebonden fosfaat. De interpretatie van de uitkomsten wordt bovendien extra bemoeilijkt door het feit, dat het met ammoniumfluoride vrijgemaakte fosfaat geresorbeerd kan worden, met name aan het zich vormende calciumfluoride (37) (46) (54). Dit heeft geleid tot aanpassingen van het schema (28) (35) (51) en tot voorstellen voor correctie t.a.v. resorptie (9) (42) (43). Hoewel dit in veel gevallen duidelijk tot verbetering leidt, verwerpen anderen deze correcties (6).

In het kader van het onderzoek naar opname en afgifte van fosfaat door sedimenten afkomstig uit het Brielse Meer, zijn de verschillende fractioneringsschema's nog eens op hun merites bekeken (20). Dit heeft tot het volgende schema geleid (20) (21):

1. bepaling van het uitwisselbaar fosfaat en het aan carbonaat gebonden fosfaat met 1 M NH_4Cl -pH7.
2. bepaling van het aan aluminium- en ijzer gebonden fosfaat (afzonderlijk wordt als niet mogelijk beschouwd) met 0,1 M NaOH.
3. bepaling van het aan calcium gebonden fosfaat met 0,5 M HCl.

Om nu aard en hoeveelheid van de in het zwevend materiaal voorkomende fosforverbindingen te bepalen, is bovenstaand extractieschema toegepast naast een aantal andere extracties c.q. extractieschema's.

Alle extracties zijn uitgevoerd met het mengmonster zwevend materiaal, dat bestaat uit gelijke gewichtshoeveelheden (500 mg) van de volgende 59 monsters: (bijlage III)

Gorkum	: 2, 3, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17
Nieuwe Merwede	: 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 19 t/m 22
Haringvlietbrug	: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 18
Haringvlietdam	: 7, 8, 9, 10, 11, 12
Keizersveer	: 1, 2, 4, 5, 9 t/m 20

De extracties zijn uitgevoerd in 50 ml afsluitbare polypropyleen centrifugebuisjes. De originele voorschriften zijn in drievoud uitgevoerd, met uitzondering van procedure I (viervoud) en procedure III (tweevoud). Dit impli-

ceert o.a. dat heel verschillende vast-vloeistofverhoudingen zijn gebruikt. Deze verhouding is een belangrijke grootheid bij het uitvoeren van extracties. De orthofosfaatbepalingen in de extractievloeistoffen zijn bij procedure II, IV en V uitgevoerd volgens Watanabe and Olsen (48) en bij de overige procedures volgens eigen voorschrift (15). Alle andere analyses zijn uitgevoerd met AAS. De standaarden voor de AAS werden zoveel mogelijk in de extractievloeistoffen gemaakt. Hieronder volgen de procedures (letters betekenen opeenvolgende, cijfers betekenen aparte extracties):

Extractieprocedure I

Extractieprocedure I (20) (21) omvat achtereenvolgens:

- a. een extractie met ammoniumchloride (1M-pH7; 2 x 30 min) voor de bepaling van het uitwisselbaar- plus calcië gebonden fosfaat.
- b. een extractie met natriumhydroxyde (0,1 M; 24 h) voor de bepaling van het ijzer- en aluminium gebonden fosfaat.
- c. een extractie met zoutzuur (0,5 M; 24 h) voor de bepaling van het calcium gebonden fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 25 mg - 25 ml.

Extractieprocedure II

Extractieprocedure II (10) (16) (23) (40) (48), oorspronkelijk ontworpen voor metalen, is ook bruikbaar voor fosfor. De procedure omvat achtereenvolgens:

- a. een extractie met ammoniumacetaat (1 M-pH7; 1 h) voor de bepaling van het uitwisselbaar fosfaat.
- b. een verwijdering van carbonaat met geconcentreerd salpeterzuur, gevolgd door extractie met hydroxylamine-zoutzuur ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; 0,1 M, 0,01 M aan HNO_3 ; 1 h) voor de bepaling van het "gemakkelijk reduceerbaar" fosfaat.
- c. een verwijdering van organisch materiaal met 30% waterstofperoxyde, gevolgd door extractie met ammoniumacetaat (1 M, op pH 2,5 gebracht met HCl ; 1 h) voor de bepaling van het organisch gebonden fosfor.
- d. een extractie met dithioniet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; 0,2 g) plus natriumcitraat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2,0 g; 1 h) voor de bepaling van het "moeilijk reduceerbaar" fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 300 mg - 10 ml.

Extractieprocedure III

Extractieprocedure III (14) omvat twee extracties:

1. een extractie met 0,1 M HCl en wel achtereenvolgens 1 min, 5 min, 30 min, 2 h, 7 h, 24 h en 5 d; na elke extractieperiode werd een nieuwe portie 0,1 M HCl gebruikt.
2. een extractie, ook met 0,1 M HCl en dezelfde perioden als bij 1; hierbij werd echter telkens een nieuwe portie zwevend materiaal gebruikt.

Net als II is deze extractie ontworpen voor metalen. Hij blijkt uitstekend geschikt te zijn voor de bepaling van de fractie geadsorbeerd aan kleimineralen, opgenomen in ijzer-mangaan micronodulen, in colloïdaal "vrij" ijzer-hydroxyde, in carbonaten en in organisch materiaal (32) (44). Omdat slechts met één reagens wordt gewerkt, de extractietijd kort is, een makkelijk met AAS te analyseren extract overblijft, en er sprake is van een zeer geringe reagens blanco, werkt deze methode prettiger dan de veel gebruikte van Chester and Hughes (11). Een omstreden punt blijft altijd nog of kleimineralen door de procedure worden aangetast (2) (4) (38). Dit was mede de reden om 0,1 M HCl uitgebreid te testen.

De vast-vloeistofverhouding is 50 mg - 25 ml.

Extractieprocedure IV

Extractieprocedure IV (30) (48) (53) omvat achtereenvolgens:

- a. een extractie met natriumchloride (0,5 M; 30 min) voor de bepaling van het uitwisselbaar fosfaat.
- b. een extractie met natriumhydroxyde (0,1 M, 1,0 M aan NaCl; 17 h) voor de bepaling van het aluminium- en ijzer gebonden fosfaat.
- c. een extractie met natriumcitraat (0,27 M) plus natriumbicarbonaat (0,11 M; 15 min; 85°C) voor de bepaling van het calcium gebonden fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 300 mg - 25 ml.

Extractieprocedure V

Extractieprocedure V (25) (29) (41) (48) (52) omvat twee extracties, welke uitgevoerd worden nadat het sediment in natriumacetaat gewassen is (1 M; 5 min):

1. een extractie, "oxalaat" genoemd, met oxaalzuur ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,2 M) en ammoniumoxalaat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,4 M; 2 x 1 h). De extractie pretendeert alle vormen van amorf ijzer te extraheren.

De vast-vloeistofverhouding is 300 mg - 20 ml.

2. een extractie, CDB (citraat-dithioniet-bicarbonaat) genaamd, met natriumcitraat (0,27 M) en natriumbicarbonaat (0,11 M; 20 min; 80°C), gevolgd door extractie met dithioniet (0,8 g; 15 min). Deze extractie pretendeert

zowel de amorfe als kristallijne vormen van ijzer te extraheren. Opge-
merkt zij, dat bij de AAS bepalingen KCl in plaats van LaCl_3 is toege-
voegd, omdat LaCl_3 een neerslag veroorzaakte.

De vast-vloeistofverhouding is 300 mg - 15 ml.

Extractieprocedure VI

Extractieprocedure VI (24) (34) (45) (50) omvat drie extracties:

1. een extractie met zwavelzuur (0,215 M) plus zoutzuur (0,87 M; 15 min).
2. een extractie met zoutzuur (0,2 M) plus ammoniumfluoride (0,03 M; 5 min). Zowel extractie 1 als 2 pretenderen het uitwisselbaar fosfaat en het aan calcium-, ijzer- en aluminium gebonden fosfaat te bepalen.
3. een extractie, de zogenaamde Olsen-P procedure, met natriumcarbonaat (0,5 M op pH 8,5 gebracht met NaOH; 30 min) voor de bepaling van het calcium gebonden fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 100 mg - 10 ml.

Extractieprocedure VII

Extractieprocedure VII (3) (12) (49) (51) omvat drie extracties:

1. een extractie met zwavelzuur (0,0125 M) plus zoutzuur (0,058 M; 10 min) voor de bepaling van het calcium-, aluminium- en ijzer gebonden fosfaat.
- De vast-vloeistofverhouding is 60 mg - 20 ml.

2. een extractie met natriumhydroxyde (0,1 M, 0,1 M aan NaCl; 17 h) voor de bepaling van het aluminium- en ijzer gebonden fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 60 mg - 40 ml.

3. een extractie met een anionenwisselaar (20-50 mesh Dowex 1-X8 chloride-vorm; 24 h; elueren met 0,5 M Na_2SO_4 ; 3 ml/min) voor de bepaling van het uitwisselbaar fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 100 mg - 25 ml.

Extractieprocedure VIII

Extractieprocedure VIII (27) (36) omvat slechts één bepaling en wel electro-dialyse (0,017 M boorzuur (H_3BO_3); 100 V - 200 mA; 20 min; eind temperatuur circa 40°C) voor de bepaling van het uitwisselbaar fosfaat.

De vast-vloeistofverhouding is 250 mg - 30 ml.

III.4 Resultaten en discussie

In tabel 4 zijn de resultaten van de extracties weergegeven.

Tabel 4. Analyse-resultaten van de extracties.

Procedure 1	Al [*]	Na	K	Ca	Mg	Fe	P
a. 1 M NH ₄ Cl	0	0,11 - 0,16	0,11 - 0,17	2,93 - 3,23	0,09 - 0,11	0,12 - 0,13	0,08 - 0,10
b. 0,1 M NaOH of 0,1 M KOH	0,10 - 0,14	-	-	0,03 - 0,04	0,02 - 0,03	0,11 - 0,12	0,40 - 0,42
c. 0,5 M HCl	0,38 - 0,72	0,04 - 0,06	0,05 - 0,31	0,49 - 0,52	0,24 - 0,27	1,10 - 1,49	0,03
Procedure 2							
a. 1 M NH ₄ OAc	0	0,06 - 0,07	0,06	1,61 - 1,63	0,06	0,01	0,01 - 0,04
b. 0,1 M hydroxylamine-HCl	0,01 - 0,02	0,02	0,01	2,12 - 2,40	0,12 - 0,26	0,32 - 0,89	0,06 - 0,27
c. H ₂ O ₂ + 1 M NH ₄ OAc	0,02 - 0,10	0,01 - 0,03	0,01 - 0,02	0,09 - 0,45	0,02 - 0,15	0,06 - 0,12	0,01 - 0,05
d. dithioniet + Na-citraat	0,06 - 0,13	-	0	0,01 - 0,07	0,01	0,97 - 1,32	0,19 - 0,38
Procedure 3							
1. 0,1 M HCl 1 min	0,18	0,10	0,12	4,14 - 4,32	0,26 - 0,28	0,74 - 0,76	0,33 - 0,34
2. 5 min	0,19 - 0,28	0,09 - 0,12	0,12	4,00 - 4,30	0,28 - 0,29	0,73 - 0,83	0,33 - 0,36
3. 30 min	0,20 - 0,21	0,09	0,11 - 0,12	4,22 - 4,36	0,32 - 0,33	0,87 - 0,94	0,38 - 0,40
4. 2 h	0,23 - 0,25	0,09 - 0,10	0,10 - 0,13	4,14 - 4,32	0,33 - 0,36	1,10 - 1,13	0,42 - 0,44
5. 7 h	0,27 - 0,28	0,09	0,11 - 0,12	4,24 - 4,51	0,35 - 0,36	1,20 - 1,21	0,45 - 0,46
6. 24 h	0,32 - 0,34	0,12 - 0,13	0,11	3,94 - 4,07	0,36 - 0,39	1,20 - 1,30	0,45 - 0,47
7. 5 d	0,48 - 0,49	0,12 - 0,13	0,12	3,95 - 4,12	0,42 - 0,44	1,44 - 1,49	0,45 - 0,47
8. 0,1 M HCl 9 d	0,28 - 0,29	0,28 - 0,33	0,24 - 0,27	4,20 - 4,58	0,47 - 0,50	1,62 - 1,70	0,54 - 0,54
Procedure 4							
a. 0,5 M NaCl	0	-	0,08 - 0,09	0,45 - 0,47	0,04 - 0,05	0,01	0,02
b. 0,1 M NaOH + 1,0 M NaCl	0,18	-	0,02	0,02 - 0,04	0,01	0,01	0,40 - 0,41
c. 0,27 M Na-citraat + 0,11 M NaHCO ₃	0,02 - 0,04	-	0,01 - 0,03	0,58 - 0,66	0,02 - 0,04	0,33 - 0,50	0,01
Procedure 5							
1. 0,2 M oxaalzuur + 0,4 M NH ₄ -oxalaat	0,24 - 0,28	-	0,14 - 0,18	0,01	0,29 - 0,30	1,75 - 1,79	0,30 - 0,33
2. citraat-dithioniet- bicarbonaat	0,11 - 0,13	-	0,07 - 0,08	2,86 - 3,44	0,11 - 0,12	1,50 - 1,68	0,46 - 0,48
Procedure 6							
1. 0,215 M H ₂ SO ₄ + 0,87 M HCl	0,30 - 0,34	0,05 - 0,07	0,08 - 0,10	3,61 - 3,68	0,33	1,15 - 1,21	0,48 - 0,51
2. 0,2 M HCl + 0,03 M NH ₄ F	0,41 - 0,47	0,05 - 0,13	0,07 - 0,09	3,73 - 3,77	0,33 - 0,34	1,12 - 1,15	0,45 - 0,46
3. 0,5 M NaHCO ₃	0	-	0,07	0,43 - 0,47	0,03 - 0,04	0,13	0,09 - 0,10
Procedure 7							
1. 0,0125 M H ₂ SO ₄ + 0,058 M HCl	0,17 - 0,22	0,07 - 0,09	0,09 - 0,11	3,86 - 4,11	0,28 - 0,29	0,79 - 0,83	0,42
2. 0,1 M NaOH + 0,1 M NaCl	0,08 - 0,18	-	0,08 - 0,09	0	0	0,02 - 0,04	0,36 - 0,37
3. anionen wisselaar	0	0,06 - 0,07	0,07	1,51 - 1,62	0,06 - 0,07	0,01	0,05 - 0,06
Procedure 8							
1. electrodialyse	0	0,04 - 0,05	0,05 - 0,06	0,51 - 0,65	0,03 - 0,05	0	0,05 - 0,06

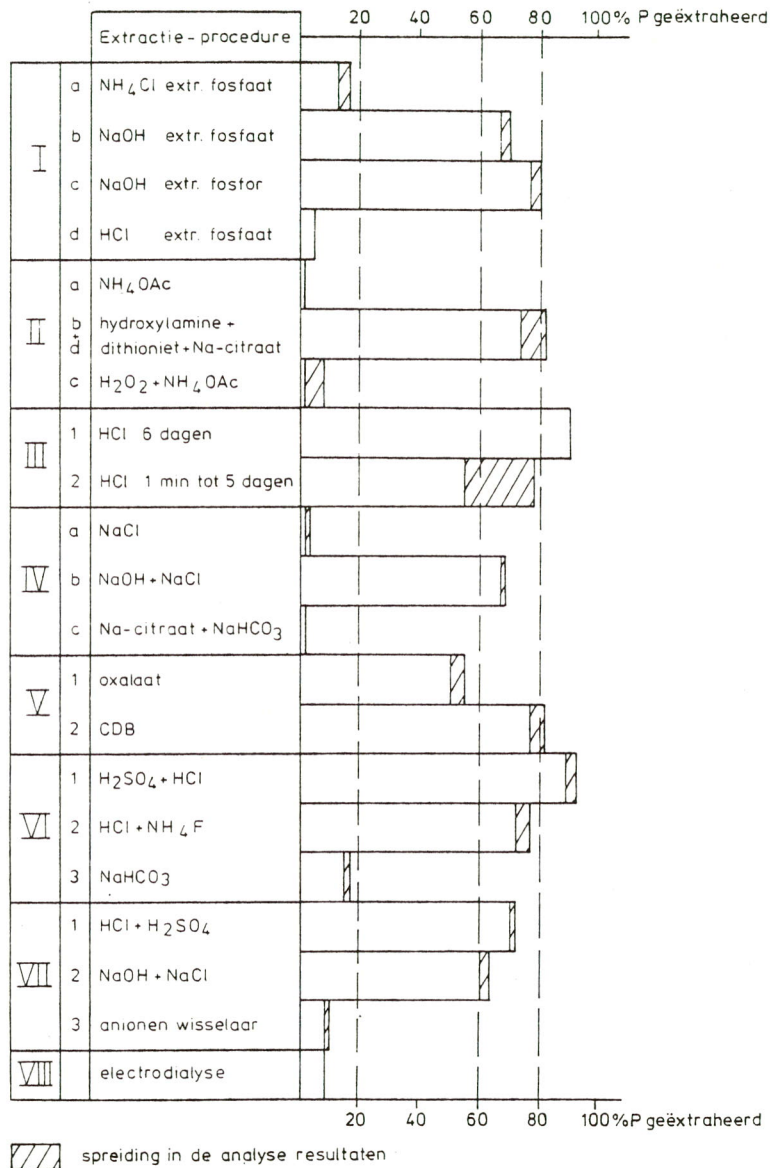
* alle gehalten in % Al, Na, K, Ca, Mg, Fe of P;

0 = spore hoeveelheid;

- = niet bepaald.

III.4.1 Bindingsvormen van fosfor in het mengmonster

Figuur 2 geeft een overzicht van de percentages geëxtraheerd fosfor. Het eerste dat opvalt, is het grote verschil tussen milde extractiemiddelen en extractiemiddelen welke mede het gehalte aan ijzer- en aluminium gebonden fosfaat bepalen.



Figuur 2. Overzicht van de percentages geëxtraheerd fosfor.

Met de verkregen informatie is het mogelijk de verschillende bindingsvormen van fosfor in het mengmonster zwevend materiaal vast te stellen.

a. Losgebonden vormen van fosfor

info	geëxtraheerde bindingsvormen	gehalte aan ge- extraheerd fosfor (%P)
extractie I a	uitwisselbaar fosfaat, aan calcië gebonden fosfaat en gehydrolyseerde organische fosfor- verbindingen of polyfosfaten	0,09
extractie II a	uitwisselbaar fosfaat en gedeeltelijk aan calcië gebonden fosfaat. Geen organisch fosfor: zie paragraaf 4.2	0,01
extractie IV a	uitwisselbaar fosfaat: zie paragraaf 4.2	0,02
extractie VI 3	idem als extractie I a	0,09
extractie VII 3	uitwisselbaar fosfaat en gedeeltelijk aan calcië gebonden fosfaat	0,05
extractie VIII	uitwisselbaar fosfaat en gehydrolyseerde organische fosforverbindingen of polyfosfaten	0,05

Uit bovenstaande gegevens zijn 3 losgebonden vormen van fosfor af te leiden:

- uitwisselbaar fosfaat: 0,02% P (3% van het gehalte aan totaal fosfor).
- calcië gebonden fosfaat: 0,04% P (7% van het gehalte aan totaal fosfor).
- labiel organisch fosfor of polyfosfaten: 0,03% P (5% van het gehalte aan totaal fosfor).

b. Organisch gebonden fosfor

info	geëxtraheerde bindingsvormen	gehalte aan ge- extraheerd fosfor (%P)
extractie I b en c	resistente organische fosforverbindingen: NaOH extr. fosfor minus NaOH extr. fosfaat= 0,47 - 0,41	0,06
extractie II c uit chlorofyl	resistente organische fosforverbindingen totaal gehalte aan organisch fosfor (0,095%)	0,03 0,09