

Flexibel peilbeheer Naardermeer: effecten op waterkwaliteit

**Case study naar de nalevering van de waterbodem in
onderzoeksvak 4**



Flexibel peilbeheer Naardermeer: effecten op waterkwaliteit

**Case study naar de nalevering van de waterbodem in
onderzoeksvak 4**

Jos P.M. Vink

1204348-000

Titel

Flexibel peilbeheer Naardermeer: effecten op waterkwaliteit

Opdrachtgever
Waternet

Project
1204348-000

Kenmerk
1204348-000-BGS-0006

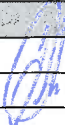


Pagina's
20

Trefwoorden

Naardermeer, nalevering, nutriënten, fosfaat, redox, risico's, sediment, SOFIE, waterpeil, zware metalen

Samenvatting

Voor het Naardermeer wordt overwogen om een flexibel peilbeheer toe te passen om de noodzaak van het inlaten van gebiedsvreemd water weg te nemen. Het is echter niet duidelijk of droogval zal leiden tot nalevering van stoffen uit de waterbodem. In dit onderzoek is specifiek gekeken naar de kwaliteit van het huidige ongestoorde systeem en de effecten van droogval op de waterkwaliteit. Hiertoe is een ongestoorde sediment-water overgang bemonsterd. Via metingen in het oppervlaktewater en poriewater van het sediment is de evenwichtstoestand gekarakteriseerd en is het effect van tijdelijke droogval gesimuleerd. Van alle gemeten elementen in porie- en oppervlaktewater overschrijden alleen fosfaat en ammonium de wettelijke normen voor waterkwaliteit. De tijdelijke droogval leidt tot 1) een lichte daling van de pH met 0,5 eenheid in de topsegmenten; 2) een stijging van DOC concentraties in het poriewater; 3) een mobilisatie van sulfaat en nitraat; 4) een toename van de naleveringsflux van fosfaat; 5) een tijdelijke verhoging van cadmium concentraties. Geen van bovenstaande effecten lijkt tot een onomkeerbare verandering van het systeem te hebben geleid of van permanente aard te zijn. Al met al worden er geen significante risico's voor de waterkwaliteit verwacht door peilverandering. De flux van fosfaat richting het oppervlaktewater is door het peilscenario weliswaar verhoogd, maar dit effect zal zich naar verwachting relatief snel stabiliseren. Hierbij moet worden opgemerkt dat de fosfaatflux in de voorliggende situatie, vergeleken met andere watersystemen, qua orde van grootte vrij beperkt is.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	mrt. 2013	Jos Vink		Wiebe Borren		Harm Duel	

Status

definitief

Inhoud

1 Inleiding	1
1.1 Achtergrond	1
1.2 Projectdoel	2
2 Methoden	3
2.1 De SOFIE® cel	3
2.2 Veldbemonstering	3
2.3 Experimentele opzet	5
2.4 Analysemethoden	6
3 Resultaten	7
3.1 Samenstelling sediment	7
3.2 Evenwichtssituatie: samenstelling en kwaliteit oppervlakte- en poriewater	7
3.3 Effecten van peilverandering	11
3.3.1 Macrochemische veranderingen	11
3.3.2 Effecten op nutriënten	13
3.3.3 Effecten op zware metalen	15
4 Conclusies	17
5 Referenties	19
Bijlage(n)	
A Analyseresultaten	A-1

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Waternet voert in de periode 2010-2012 een onderzoek uit naar de effecten van flexibel peilbeheer in het Naardermeer. Het toestaan van een meer natuurlijke peilvariatie zou de noodzaak om gebiedsvreemd water aan te voeren kunnen doen afnemen, waardoor de waterkwaliteit in het Naardermeer verandert. Verondersteld wordt dat de natuurlijke (grotere) peilvariatie en de verandering van waterkwaliteit tezamen tot een verandering in de vegetatie leiden: verbetering van de condities waaronder verlandingsvegetaties gedijen, hogere scores op de KRW-maatlat etc.

Onzeker is echter hoe het meer natuurlijke peil precies zal uitpakken. De vraag is of bij droogval er nalevering op zal treden van nutriënten (met name fosfaat) en zware metalen uit de waterbodem, en zo ja, of die nalevering de waterkwaliteit en de ecologische respons daarop negatief zal beïnvloeden.

Waternet heeft hiertoe in het Naardermeer een onderzoek opgestart, waarbij een pilotgebied is afgebakend. In 2010 zijn de voorbereidingen voor flexibel peil getroffen en is een begin gemaakt met de hydrologische en ecologische monitoring.

Waternet heeft aangegeven in haar eigen onderzoek nog onvoldoende aandacht te besteden aan het aspect *nalevering uit de waterbodem*. Het onderhavige onderzoek beoogt deze lacune in te vullen.



Figuur 1. Ligging van het pilotgebied in het Naardermeer.

1.2 Projectdoel

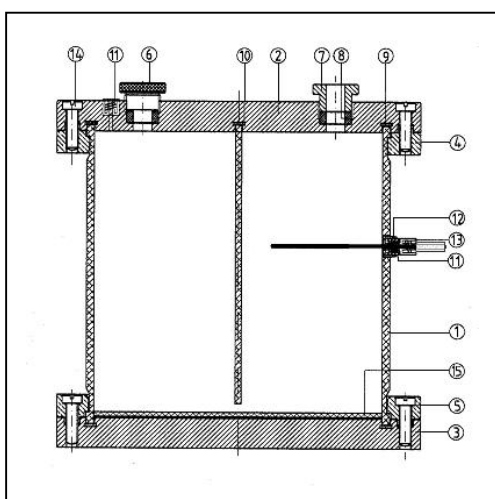
Het doel van het project is om de effecten van hydrologische peilveranderingen op de mobiliteit van stoffen te kwantificeren. Dit wordt uitgevoerd in een ongestoord waterbodem-oppervlaktewater systeem. Met de resultaten wordt een interpretatie gegeven van mogelijke naleveringsrisico's van stoffen uit de waterbodem naar het oppervlaktewater.

2 Methoden

2.1 De SOFIE[®] cel

Nalevering uit, of vastlegging van stoffen door sediment, kan worden gekwantificeerd met een flux (bijvoorbeeld uitgedrukt in μg per m^2 per jaar). De drijvende kracht achter de diffusieve flux is de concentratiegradiënt. Voor metalen en andere redox-gevoelige componenten manifesteert deze gradiënt zich het sterkst over de eerste centimeters van de toplaag van het sediment.

Voor het meten van redoxgevoelige componenten zoals zware metalen en nutriënten (NO_3 , SO_4 , PO_4) is voor een opzet gekozen waarbij de opgeloste fracties in een ongestoorde toestand worden bepaald. Dit gebeurt onder de heersende redoxcondities in een 'SOFIE' cel (*Sediment Or Fauna Incubation Experiment*, SOFIE[®]; Vink, 2002). De cel is zowel een bemonsteringsapparaat als een incubatiekamer waarin metingen worden uitgevoerd. Na monsternamen is de ongestoorde waterschijf / bodemkolom onderdeel van de cel.



Figuur 2. SOFIE-cel.

Het meten onder de heersende redoxcondities is hierbij essentieel. De toetreding van zuurstof heeft een zeer groot effect op de speciatie (=manifestatievorm van de stof en de mobiliteit) van zowel zware metalen als nutriënten. Alleen op deze wijze wordt een betrouwbare indruk gekregen van de actuele situatie. Dit geeft een aanzienlijke meerwaarde ten opzichte van conventionele kolomproeven. Met de cellen is in veel nationale en internationale projecten ervaring opgedaan (Vink, 2002; 2009; Duester et al., 2008; 2011). Voor een uitvoerige beschrijving wordt verwezen naar de genoemde literatuur en de website (<http://www.sofie.nl>).

2.2 Veldbemonstering

De bemonstering van de waterbodem-oppervlaktewater overgang heeft plaatsgevonden op 28 september 2011, nadat het gebied was opengesteld vanwege het broedseizoen, in een relatief warme periode (ca. 20°C). Bemonstering heeft plaatsgevonden vanuit een boot die ter beschikking werd gesteld door Natuurmonumenten, de beheerder van het Naardermeer.

De waterdiepte in onderzoeksvak 4 bedroeg circa 30 cm. De waterbodem was nauwelijks geconsolideerd (zeer slap). Dit is waarschijnlijk het gevolg van de grote strijklengte van de plas en de geringe waterdiepte waardoor regelmatig resuspensie optreedt. Op deze locatie is bijna geen aaneengesloten onderwatervegetatie aangetroffen.

Voor de monsterneming wordt de SOFIE-cel ontmanteld, waarbij de steekmantel gebruikt wordt om de toplaag van de waterbodem, inclusief het er bovenstaande oppervlaktewater, in één beweging te monsternemen. De afsluitplaat aan de onderzijde van de cel wordt gesloten, waarna het monster integraal onderdeel uitmaakt van de cel. Na monsterneming werd de bovenzijde van de cel gesloten voor transport.

Bij de bemonstering zijn veel aquatische organismen waargenomen, die ook in de meetcel zijn meebemonsterd. Waargenomen zijn o.a. oligochaeten (tubificiden), chironomiden (muggenlarven), daphnia (watervlooien), gastropoden (kleine slakken) en amphipoda (vlokreeftjes).



Figuur 3. Impressie van de bemonstering. Vak 4 Naardermeer; bemonstering met SOFIE-cel, ongestoorde water-sediment overgang; vlokreeft.

2.3 Experimentele opzet

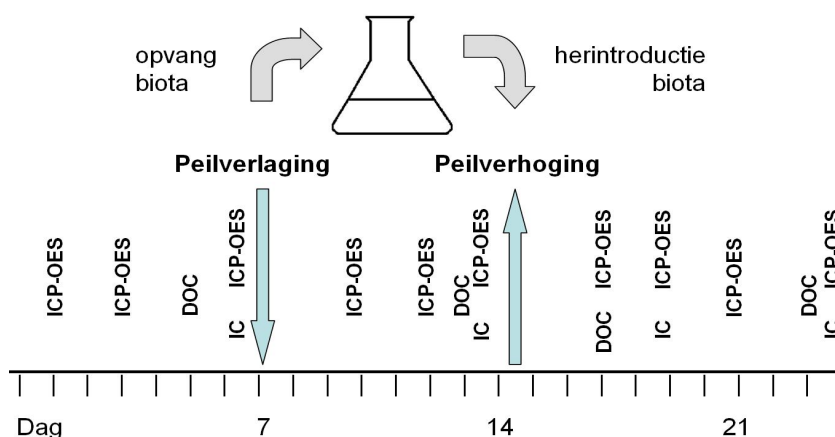
In het laboratorium is de bovenzijde van de cel verwijderd en overvloedig oppervlaktewater afgeheveld tot een waterschijf van 15 cm boven het sedimentoppervlak. Deze waterschijf werd in permanent contact gehouden met de atmosfeer om diffusie van zuurstof toe te staan.

De sedimentkolom was 20 cm dik, wat overeenkomt met een volume van ruim 6 liter. Op verschillende diepten zijn 0,1µm-meetsondes (Vink, 2002) geïnstalleerd voor het monitoren van de poriewaterkwaliteit. Deze diepten waren +5 mm (vlak boven het sediment-oppervlak), -5 mm (vlak eronder), -15 mm en -40 mm. Deze diepten zijn gekozen op basis van ervaringen met uitwisselingsprocessen die zich vooral in de dunne toplaag voordoen (Vink, 2009; Schippers et al., 2009).

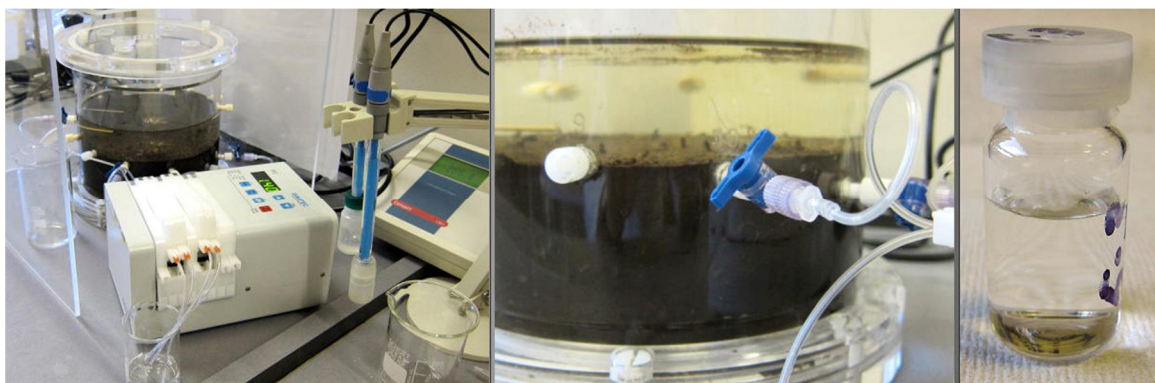
Gedurende drie weken werd het systeem met rust gelaten, om twee redenen. Ten eerste om het systeem in evenwicht te laten komen met de omgevingstemperatuur van ca. 20°C (die overigens nagenoeg gelijk was ten tijde van monsternamen in het veld). Ten tweede werden de meebemonsterde organismen geobserveerd om te beoordelen of het systeem zich als een "gezond representatief" zou gedragen. In deze periode is zintuiglijk geen sterfte waargenomen. Na de incubatieperiode zijn concentratiegradiënten bepaald die zich over de water-sediment overgang voordoen. Bij de metingen is alle aandacht uitgegaan naar het redox-discreet meten. Dit wil zeggen dat de metingen plaatsvinden onder de redoxpotentiaal zoals die zich op het moment van meting voordoet.

Na drie weken incubatie is gestart met de metingen. Elke dag zijn op de verschillende diepten de redoxpotentiaal en de pH gemeten. Voor het vaststellen van de evenwichtstoestand zijn met ICP-OES metingen uitgevoerd op drie tijdstippen. Zodra de gradiënt stabiel was zijn monsters genomen voor de bepaling van zware metalen, nutriënten (S, P, N) en opgelost organisch koolstof (DOC).

Vervolgens is een peilverlaging uitgevoerd. Hiervoor zijn eerst alle zichtbare organismen (vlokreeften, daphnias en slakken) met een buret gevangen. Daarna is het bovenstaande water afgepompt (20 ml/min) naar een glazen 3L erlenmeyer, waarin ook de organismen werden geplaatst. Deze erlenmeyer is gedurende de droogvalperiode gemonitord op sterfte. Na 7 dagen is het peil weer langzaam opgezet met behulp van een druppelpomp (2ml/min). Hierna werden de organismen teruggeplaatst in de meetcel.



Figuur 4. Monsterschema. ICP-OES = elementanalyse; IC = anionenanalyse; DOC = opgelost organisch C analyse. De redoxpotentiaal en pH werden periodiek gemeten.



Figuur 5. Meetopstelling (links); Detail (midden); Poriewatermonster na microfiltratie (rechts). De sondes van de meetcel leveren heldere en steriele poriewatermonsters waarin geen chemische veranderingen optreden.

Zoals gezegd is de waterbodem van vak 4 zeer slap. Een verlaging van het waterpeil verder dan het sedimentoppervlak houdt in dat het sediment zou gaan inzakken en gelijke tred zal houden met het waterpeil. Omdat een peilverlaging groter dan 30 cm in de praktijk niet zal worden doorgevoerd, is de gesimuleerde droogval tot aan het sedimentoppervlak uitgevoerd.

Aan het eind van het experiment is de vaste fase van het sediment bemonsterd. De toplaag is in twee lagen bemonsterd: van 0 – 2 cm en van 2 – 5 cm.

Langerdurende verlaging?

De aangehouden periode van droogval/laagstand in het experiment sluit aan op het veldexperiment van Waternet in het Naardermeer. Aan het eind van hoofdstuk 4 wordt kort ingegaan op een langere periode van droogval.

2.4 Analysemethoden

De analyses zijn bij het GeoMilieulaboratorium van Deltares uitgevoerd. De elementen calcium (Ca), cadmium (Cd), koper (Cu), ijzer (Fe), mangaan (Mn), magnesium (Mg), natrium (Na), nikkel (Ni), fosfor (P), lood (Pb), zwavel (S) en zink (Zn) werden gemeten na aanzuring met ultrapuur HNO₃ via Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; Spectro CIROS) met radiaal plasma als ionenbron. Emissie van vrije atomen of ionen wordt gemeten in argon plasma.

De anionen sulfaat (SO₄²⁻), nitraat (NO₃⁻), fosfaat (PO₄³⁻) en het kation ammonium (NH₄⁺) werden gemeten met een ionchromatograaf (IC; Dionex ICS 3000). Het monster (neutraal, direct na binnenkomst) wordt in een vloeistof stroom geïnjecteerd op een kolom waar scheiding van de ionen plaatsvindt. De detectie vindt plaats door middel van een geleidingsmeter.

Opgelost organisch koolstof is bepaald als NPOC (non purgeable organic carbon) met een Shimadzu TOC-5050A analyzer. Het organische materiaal wordt m.b.v. een katalysator bij 680°C omgezet in CO₂. De CO₂ concentratie wordt bepaald met een infrarood detector.

De sedimentmonsters werden gehomogeniseerd en gedroogd bij 105 °C. Vervolgens is een extractie uitgevoerd met koningswater volgens het standaardprotocol (NEN 6961).

3 Resultaten

3.1 Samenstelling sediment

Tabel 1 toont de resultaten van de karakterisering van het sediment van twee laagdiepten. Het sediment is zeer rijk aan fijne delen en hoog in organisch stof. Binnen de Kaderrichtlijn Water zijn er geen wettelijke normen voor sediment, maar vergeleken met de voormalige MTR-normen komen geen verhoogde gehalten voor.

Tabel 1. Samenstelling vaste fase sediment (na 2mm zeef).

Parameter	Laag 0-2 cm	Laag 2-5 cm
< 2µm (%)	28,2	30,1
< 63 µm (%)	75,7	79,9
Organische stof (%)	50,3	52,5
CaCO ₃ (%)	3,7	3,5
Al (g/kg ds)	31,8	30,3
Ca (g/kg ds)	16,2	16,2
Cd (mg/kg ds)	2,4	2,4
Cr (mg/kg ds)	46,0	43,0
Cu (mg/kg ds)	29,2	28,1
Fe (g/kg ds)	22,6	22,6
K (g/kg ds)	10,0	9,6
Mg (g/kg ds)	4,6	4,3
Mn (mg/kg ds)	192	191
Na (mg/kg ds)	3884	3886
Ni (mg/kg ds)	26,9	25,4
P (mg/kg ds)	905	929
Pb (mg/kg ds)	76,7	81,3
S (g/kg ds)	25,3	27,0
Ti (mg/kg ds)	2146	2011
V (mg/kg ds)	50,5	49,3
Zn (mg/kg ds)	143	153

3.2 Evenwichtsituatie: samenstelling en kwaliteit oppervlakte- en poriewater

Het Naardermeermonster laat een gebruikelijk, ongestoord systeem zien met een zuurstofrijk oppervlaktewater (Eh= +185mV) en een reducerend sediment, waarvan de redoxpotentiaal sterk daalt vanaf het oppervlak (figuur 6). In de eerste 5 mm van het sediment is de redoxpotentiaal gezakt naar -172mV, om vervolgens tot -286mV te dalen op -40 mm. Dit zijn sulfaatreducerende condities.

In tabel 2 is de samenstelling van het oppervlaktewater en het poriewater weergegeven, en vergeleken met geldende kwaliteitsnormen.

Tabel 2. Samenstelling oppervlaktewater (+5 mm) en poriewater. Voor metingen die in triplo zijn uitgevoerd via ICP-OES zijn standaarddeviaties weergegeven. In de rechterkolom is, voor zover van toepassing, de geldende milieukwaliteitsnorm vermeld. Normoverschrijdingen zijn weergegeven met gekleurde velden.

Element	Diepte (mm)				JG-MKN ¹	MTR ²	SW-GW ³
	+5	-5	-15	-40			
Ca (mg/l)	55,7 ±2,0	57,3 ±0,78	58,9 ±4,8	62,6 ±4,7			
Cd (µg/l)	0,06 ±0,02	0,04 ±0,01	0,03 ±0,01	0,03 ±0,02	0,09 ⁴		0,4
Cu (mg/l)	<0,04 ±0	<0,04 ±0	<0,04 ±0	<0,04 ±0		0,0038	15
Fe (mg/l)	0,01 ±0	0,38 ±0,13	0,04 ±0,05	0,03 ±0,03			
Mg (mg/l)	10,3 ±0,4	10,2 ±0,12	10,0 ±0,87	10,8 ±0,7			
Mn (mg/l)	0,01 ±0,01	0,16 ±0,02	0,18 ±0,05	0,20 ±0,01			
Na (mg/l)	67,5 ±2,1	67,7 ±1,6	68,5 ±0,7	66,9 ±0,9			
NH ₄ (mg/l)	0,1	1,4	2,7	6,4			0,304
Ni (mg/l)	<0,16 ±0	<0,16 ±0	<0,16 ±0	<0,16 ±0	0,02		0,015
NO ₃ (mg/l)	0,15	0,57	0,05	0		2,2 ⁵	5,6
P (mg/l)	<1,6 ±0	<1,6 ±0	<1,6 ±0	<1,6 ±0			
Pb (mg/l)	<0,6 ±0	<0,6 ±0	<0,6 ±0	<0,6 ±0	0,0072		
PO ₄ (mg/l)	0,23	0,72	0,99	1,38		0,15 ⁶	0,4/ 3,0 ⁷
S (mg/l)	24,1 ±1,4	19,9 ±1,8	11,3 ±2,2	2,5 ±0,4			
SO ₄ (mg/l)	71,6	59,8	41	2		100	
Zn (mg/l)	<0,05 ±0	<0,05 ±0	<0,05 ±0	<0,05 ±0	0,0078		

¹ Jaargemiddelde Milieukwaliteitsnorm voor landoppervlaktewateren.

² Maximaal Toelaatbaar Risico voor landoppervlaktewateren.

³ Streefwaarde Grondwater (ondiep).

⁴ Cd-norm voor hardheidscategorie 3, berekend op basis van de gemeten Ca-concentratie.

(Hardheidsklasse 1: < 40 mg CaCO₃/l, klasse 2: 40 tot < 50 mg CaCO₃/l, klasse 3: 50 tot < 100 mg CaCO₃/l, klasse 4: 100 tot < 200 mg CaCO₃/l en klasse 5: > 200 mg CaCO₃/l).

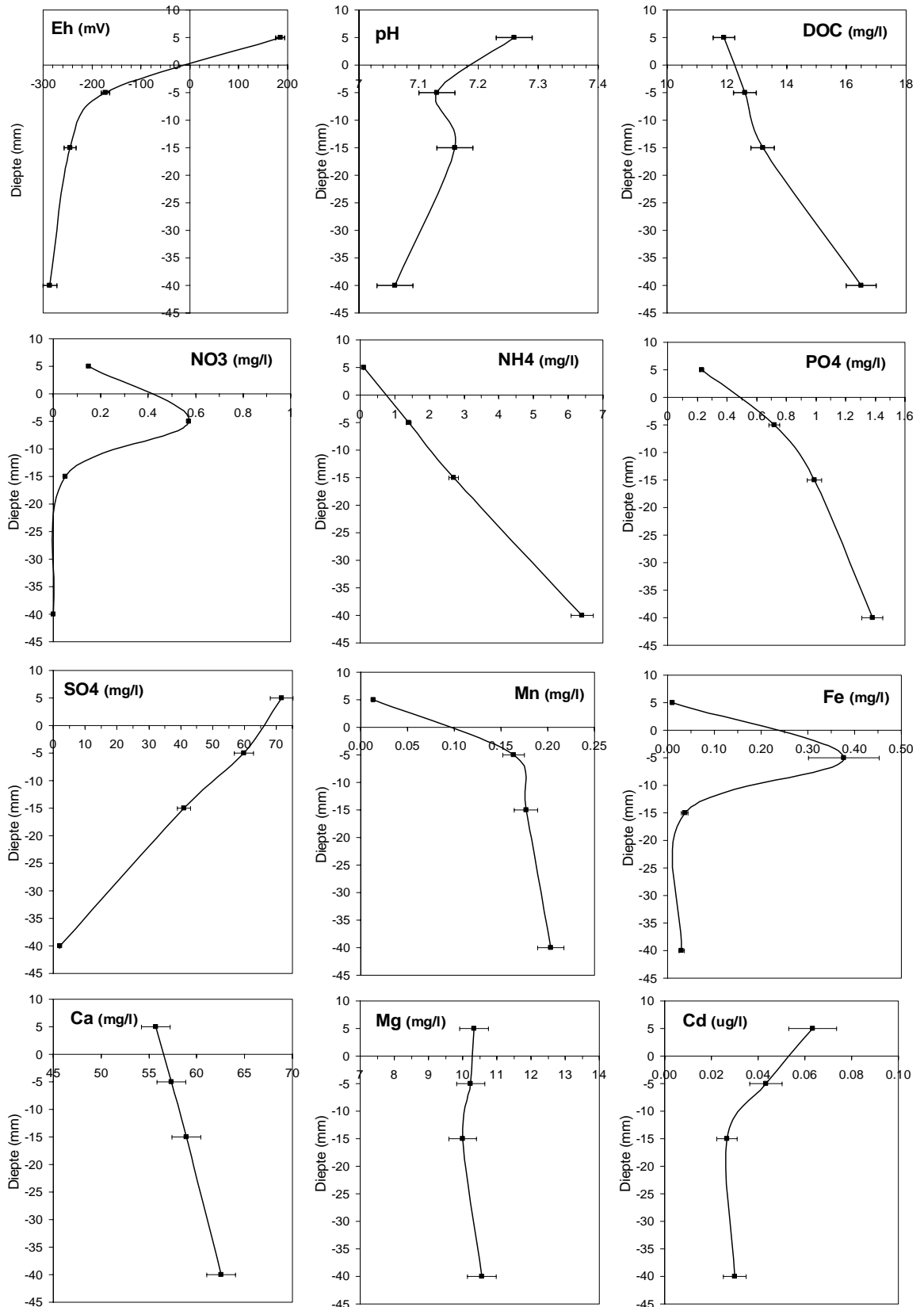
⁵ Nitraat als totaal-N. Ook is in het Bbk voor nitraat een streefwaarde vastgesteld van 1 mg/l, als zomergemiddelde waarde voor eutrofiëringsgevoelige, stagnante wateren.

⁶ Uitgedrukt in P; voor de normtoetsing in de tabel is hiervoor gecorrigeerd naar PO₄.

⁷ De waarde van 0,4 mg P/l heeft betrekking op grondwater onder zandgrond, de waarde van 3,0 mg P/l op grondwater onder klei- en veengrond.

Uit tabel 2 blijkt dat volgens de toetsing aan geldende normen er enkele overschrijdingen plaatsvinden. Gemeten concentraties Cd in het oppervlaktewater (+5 mm) schommelen rond de afgeleide norm (± standaarddeviatie). Voor ammonium (NH₄) zijn de overschrijdingen in het poriewater een factor 4 tot 20. Voor fosfaat (PO₄) wordt zowel in oppervlaktewater als poriewater het MTR overschreden, en mogelijk de streefwaarde grondwater.

Naast de jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm bestaat er ook een norm voor de Maximaal Aanvaardbare Concentratie (MAC-MKN). Deze norm is van toepassing op zogenaamde piekwaarnemingen. Voor cadmium is de MAC-waarde 0,45 µg/l, een factor vijf hoger dan de JG-MKN. Voor cadmium bestaat de norm uit een "glijdende schaal", die afhankelijk is van de hardheid van het water (uitgedrukt in CaCO₃ mg/l). De reden hiervoor is dat de toxiciteit van cadmium afneemt bij hogere Ca-concentraties. De hardheid van het water van het Naardermeer is hieruit berekend en de daarbij behorende norm is opgenomen in de tabel.



Figuur 6. Verloop van karakteristieken in de opgeloste fase van de ongestoorde water-sediment overgang.

Figuur 6 laat de gradiënten zien van een aantal karakteristieken over de water-sediment overgang, met bijbehorende variaties in de metingen. De reproduceerbaarheid van de metingen over drie tijdsintervallen is hoog, waardoor mag worden aangenomen dat het systeem zich in evenwicht bevindt.

Het verloop van redoxpotentiaal is al eerder besproken. De pH vertoont neutrale waarden, met een lichte afname naar de diepte. DOC concentraties nemen toe van circa 12 mg/l in het bovenstaande water tot circa 17 mg/l in het diepere, reducerende poriewater. Dit zijn gebruikelijke hoeveelheden voor waterbodems.

De profielen van de redoxgevoelige parameters, zoals nitraat, ammonium, ijzer, mangaan, sulfaat en fosfaat vertonen gradiënten die voor ongestoord sediment zeer karakteristiek en qua orde van grootte gebruikelijk zijn. Zowel richting als concentraties passen zeer goed bij de redox-sequentie (=volgorde van reductie) van deze parameters in de toplagen van sediment (zie ook Schröder, 2005, 2008; Vink, 2002, 2009, 2010). Nitraat, de eerste protondonor voor micro-organismen na het verdwijnen van zuurstof, vertoont snelle reductie naar de diepte en is op 15 mm diepte al nagenoeg verdwenen. Sulfaat, dat in energetisch opzicht minder preferent wordt gereduceerd, vertoont een minder steile gradiënt en is op 40 mm uit de oplossing verdwenen. Mangaan en ijzer, die in de toplaag als (hydr)oxiden aanwezig zijn, worden naar de diepte toe gereduceerd tot Fe(II) en Mn(II), waarbij ijzer snel neerslaat met het daar aanwezige sulfide (FeS, een zeer slecht oplosbare fase). Mangaan gaat voornamelijk in oplossing als Mn²⁺ en is in staat om fosfaat beter in oplossing te houden. De hoeveelheid zwavel in dit sediment is toereikend om nagenoeg al het aanwezige ijzer, en ook zware metalen, te binden als sulfidecomplex.

In de oxische toplagen is fosfaat geassocieerd met voornamelijk ijzer(hydr)oxiden, maar wordt gemobiliseerd als ijzer reduceert. Ammonium is niet in het bovenstaande water aanwezig, maar wordt via de reductie van nitraat in-situ gevormd en vertoont dus sterk toenemende concentraties naar de diepte.

De zware metalen Cu, Ni, Pb en Zn vertonen concentraties die onder de rapportagegrens liggen. Deze rapportagegrens (= 3x detectielimiet) is in een aantal gevallen hoger dan de milieukwaliteitsnorm. Er is getracht om toch een uitspraak te doen over de kwaliteit van het oppervlaktewater van het Naardermeer, op basis van deze metalen.

Hiervoor is een berekening uitgevoerd met een Biotic Ligand Model (BLM; Vink en Verschoor, 2010; Verschoor et al., 2011, 2012). Deze methode is gebaseerd op de berekening van chemisch beschikbare fracties in het oppervlaktewater op basis van de samenstelling (o.a., DOC, Ca, pH etc.). Vervolgens worden gegevens over toxiciteit voor aquatische organismen vertaald naar het watermonster. De uitkomst levert een locatie-specifieke norm, uitgedrukt als No-effect concentratie (NOEC). Dit is de concentratie waar beneden geen ecotoxicologische effecten worden verwacht. In tabel 3 staan de uitkomsten van deze berekening weergegeven voor koper, nikkel en zink. Voor lood en cadmium is geen BLM beschikbaar. Uit de tabel blijkt dat de voor het Naardermeer berekende NOEC van Cu en Zn hoger ligt (=minder streng) dan de wettelijke MKN. Voor nikkel ligt deze iets lager.

Tabel 3. Berekende No-effect concentraties voor het oppervlaktewater van het Naardermeer.

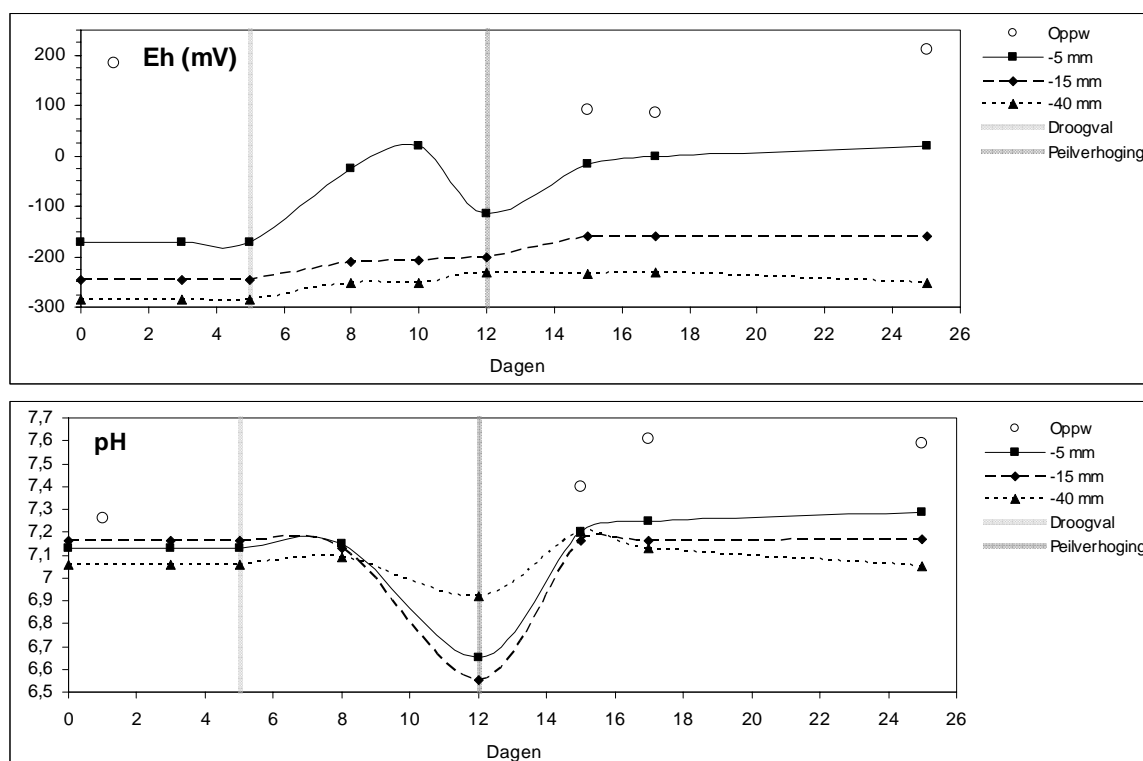
Locaties	NOEC (µg/l)		
	Cu	Ni	Zn
Oppervlaktewater Naardermeer vak 4	36,7	14,7	22,9

3.3 Effecten van peilverandering

3.3.1 Macrochemische veranderingen

Het verlagen van het waterpeil tot droogval, gevolgd door een verhoging van het waterpeil tot de oorspronkelijke hoogte, heeft een effect op de redoxpotentiaal en de zuurgraad. Het is belangrijk om deze grootheden te kennen, om daarmee de kinetische (=tijdsbepalende) effecten van peilveranderingen op nutriënten en metalen te kunnen verklaren.

In figuur 7 zijn de tijdsdynamische metingen van de redoxpotentiaal (Eh) en zuurgraad (pH) weergegeven. In de aanloop tot de peilverlaging ("droogval") is er een stabiele evenwichtsituatie. Na droogval neemt de redoxpotentiaal in de toplaag van -5 mm aanzienlijk toe, namelijk van -172mV naar +19mV. De lagen daaronder laten een geringe stijging zien, wat aangeeft dat de indringing van lucht in het sediment relatief beperkt is. Na een aantal dagen (> dag 10) daalt de redoxpotentiaal in de toplaag sterk. Dit is het gevolg van een verhoogde activiteit van micro-organismen, waarvan het metabolisme sterk is toegenomen doordat zuurstof niet langer een belemmerende factor is. Vervolgens vindt versnelde omzetting plaats van organische stof. Dit is ook terug te zien in het opgelost organisch koolstof (DOC), dat toeneemt in concentratie (figuur 8). Voor een uitvoerige beschrijving van dit proces wordt verwezen naar Vink et al., 2010. Na peilverhoging zorgt de introductie van zuurstofrijk water ervoor dat de redoxpotentiaal niet onmiddellijk weer zakt naar het oorspronkelijke niveau. Hiervoor is naar verwachting nog enkele weken nodig.



Figuur 7. Verloop van de redoxpotentiaal (Eh) en zuurgraad (pH) in de tijd op verschillende diepten in het sediment en het bovenstaande water (Oppw).

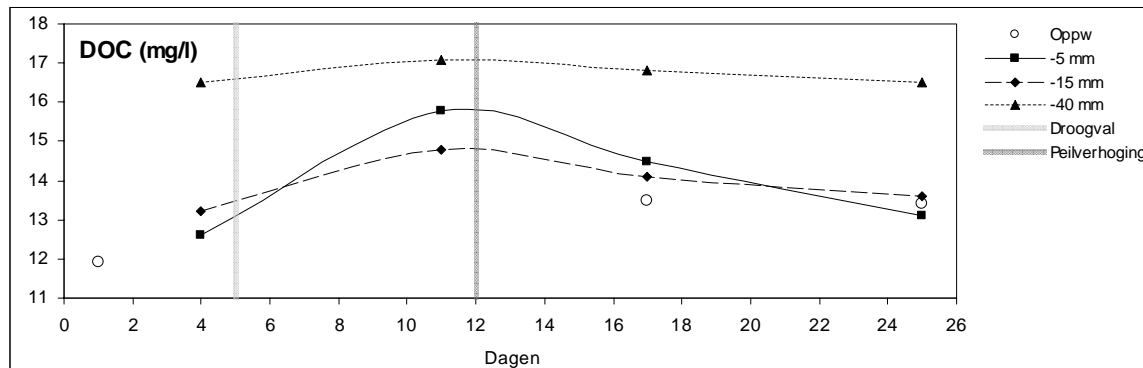
De kortstondige oxidatie van de toplaag zorgt voor een netto pH-daling van ongeveer 0,4 eenheid in de toplagen. De introductie van opgelost zuurstof zet een aantal chemische veranderingen in gang, waaronder:

- 1) de vorming van nitraat (nitrificatie: bacteriële omzetting van NH_3 amines in organische stof);
- 2) de omzetting van sulfiden in sulfaat.

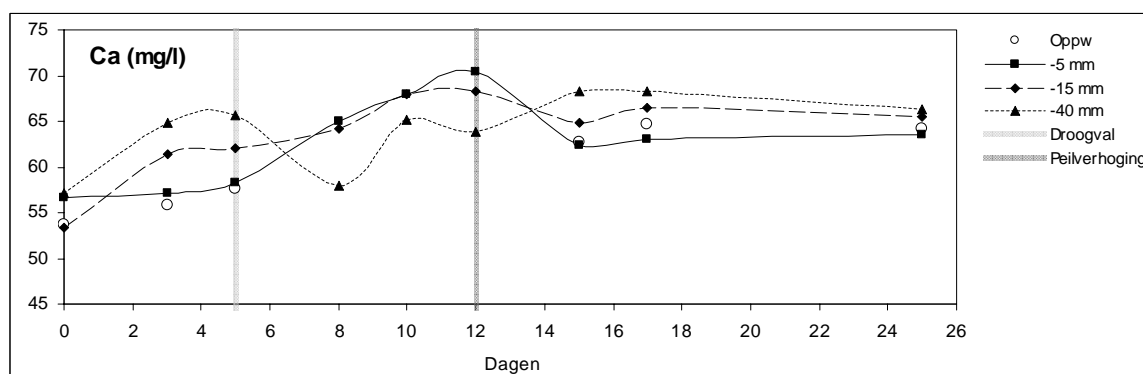
Het netto-effect is de productie van protonen. De pH daalt, ofwel er treedt verzuring op. Deze pH-reactie is vrij sterk, en is een indicatie dat het zuurbufferend vermogen van het sediment niet bijzonder groot is. De pH-neutrale uitgangssituatie (pH=7,06 - 7,16) was hier al een indicatie voor. Na peilverhoging herstelt de pH zich, en zal op korte termijn weer op de oorspronkelijke waarden uitkomen. Voor de onderste twee lagen is dat al het geval. Ook is te zien hoe er een netto transport is opgetreden van protonen tussen oppervlaktewater en sediment.

Al snel na droogval wordt de omzetting van organische stof in het sediment gestimuleerd, waardoor DOC concentraties toenemen (Figuur 8. Zie ook Vink et al., 2010). Dit gebeurt vooral in het poriewater van de toplagen, en resulteert uiteindelijk ook in een licht verhoogde concentratie in het oppervlaktewater.

Uit figuur 9 blijkt dat calcium-concentraties licht toenemen, mogelijk als gevolg van de tijdelijke daling van de pH waardoor carbonaten worden opgelost.



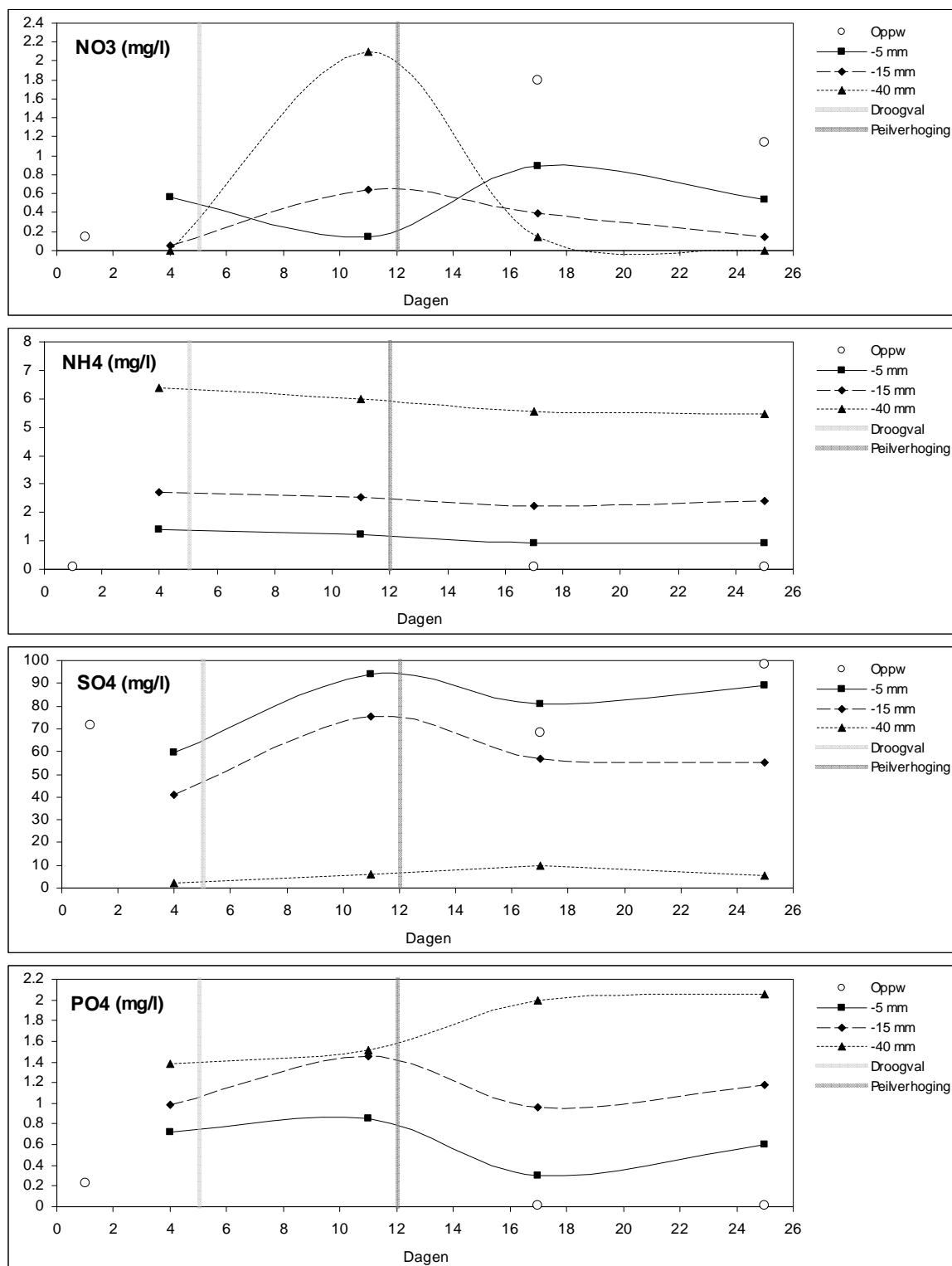
Figuur 8. Verloop van opgelost organisch koolstof (DOC) en calcium in de tijd op verschillende diepten in het sediment en het bovenstaande water (Oppw).



Figuur 9. Verloop van opgelost calcium in de tijd op verschillende diepten in het sediment en het bovenstaande water (Oppw).

3.3.2 Effecten op nutriënten

In figuur 10 is het effect van peilverandering op de concentraties van de nutriënten nitraat, ammonium, sulfaat en fosfaat weergegeven.



Figuur 10. Verloop van nutriënten in de tijd op verschillende diepten in het sediment en het bovenstaande water (Oppw).

Nitraat - Voor nitraat lijkt de droogvalperiode vooral te resulteren in hogere concentraties in de diepere lagen. Dit lijkt op het eerste oog niet logisch: introductie van zuurstof zou juist in de toplagen moeten leiden tot nitrificatie. De grafiek is echter een optelsom van processen, en maskeert de microbiële assimilatie (= consumptie) van nitraat tijdens de verhoogde afbraak van organische stof, en die manifesteert zich hoofdzakelijk in de toplagen.

De beïnvloeding op het oppervlaktewater is significant. Door de peilveranderingen is de NO_3 concentratie gestegen van 0,15 mg/l naar 1,8 mg/l. Deze verhoging leidt tot een overschrijding van de streefwaarde (=1mg/l), en benadert het MTR (=2,2 mg/l). Deze concentraties vertonen echter een dalende trend.

Ammonium – Concentraties aan NH_4 blijven gedurende het experiment nagenoeg onveranderd. De geringe afwijkingen zijn binnen de analytische meetfout. De tijdstermijnen van droogval en inundatie in dit experiment zijn waarschijnlijk te kort om substantiële omzetting te kunnen waarnemen. Het effect op het oppervlaktewater en grondwater lijkt daardoor verwaarloosbaar.

Sulfaat - Droogval leidt tot oxidatie van sulfiden, waardoor sulfaat ontstaat. Sulfaat concentraties nemen door droogval met circa 50% toe, en komen hierdoor dicht in de buurt van het MTR. Inundatie leidt weer tot de vorming van sulfiden en een daling van sulfaatconcentraties. De vorming van stabiele sulfiden is echter een trager proces, waardoor sulfaat nog enige tijd verhoogd aanwezig is. De nalevering aan het oppervlaktewater is waarschijnlijk van langdurige aard.

Fosfaat – Het droogval-scenario lijkt in eerste instantie weinig effect te hebben gehad op fosfaatconcentraties. Theoretisch zou door droogval de vorming van een ijzer(hydr)oxidelaag te verwachten zijn, waaraan fosfaat effectief kan binden en uit de oplossing verdwijnt. Uit het verloop van de redoxpotentiaal (figuur 7) viel echter al op te maken dat de oxische omstandigheden van zeer tijdelijke aard zijn, en dat versnelde omzetting van organische stof eerst leidt tot verdere reductie. De lichte daling van opgelost fosfaat na inundatie zou een n-i-j effect kunnen zijn van ijzer dat oxideert door toetreding van zuurstofrijk water. De lichte verhoging in de diepere laag is mogelijk het gevolg van het in oplossing gaan van calciumfosfaat. Het netto effect voor het oppervlaktewater is een geringe verlaging van fosfaat concentraties, en lijkt dus een verwijdering van fosfaat op te leveren. Tegelijkertijd valt echter op dat de verschillen in poriewaterconcentraties over de diepte groter zijn geworden. Dit betekent dat de concentratiegradiënt groter is geworden, en mogelijk de diffusieve flux van fosfaat richting oppervlaktewater groter wordt. Aangezien de aanwezigheid van fosfaat voor de beheerder van het Naardermeer een belangrijk onderwerp is wordt hier uitvoeriger bij stilgestaan.

Om het mogelijke effect van veranderende diffusie van fosfaat als gevolg van peilscenario's te kwantificeren is een berekening uitgevoerd. Voor een evenwichtsituatie kan op basis van een concentratiegradiënt de diffusie worden berekend via:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Waarbij F is de flux (uitgedrukt in bijvoorbeeld g/m²/jaar); D is de diffusiecoëfficiënt; C is de concentratie en x de diepte. Doordat met de SOFIE-meetcellen betrouwbare concentratiegradiënten zijn gemeten is het mogelijk om de flux uit te rekenen. Bovenstaande vergelijking gaat echter op voor diffusie in zogenaamd "vrij water". De diffusiecoëfficiënt van PO_4^{3-} in vrij water is $0,834 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (CRC, 2001). Voor diffusie in poriewater van sediment moet gecorrigeerd worden voor de porositeit (feitelijk tortuositeit). In deze berekening is die waarde gesteld op 4. De effectieve diffusiecoëfficiënt van PO_4^{3-} is dan $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

In tabel 4 zijn de berekende fluxen weergegeven. Deze waarden zijn een maat voor de nalevering van fosfaat (PO_4^{3-}) aan het oppervlaktewater. Uit deze cijfers blijkt dat de nalevering qua orde van grootte relatief beperkt is. De waarden liggen aan de onderzijde van wat er in verschillende waterbodems en systemen gemeten of berekend wordt aan fosfaatfluxen. Hoewel dit niet per se de systemen zijn die als ijkpunt voor het Naardermeer dienen, geeft het een goede indicatie.

Tabel 4. Fosfaatfluxen ($\text{g/m}^2/\text{d}$) voor het Naardermeersediment richting oppervlaktewater in twee situaties. Ter vergelijking zijn enkele referenties weergegeven.

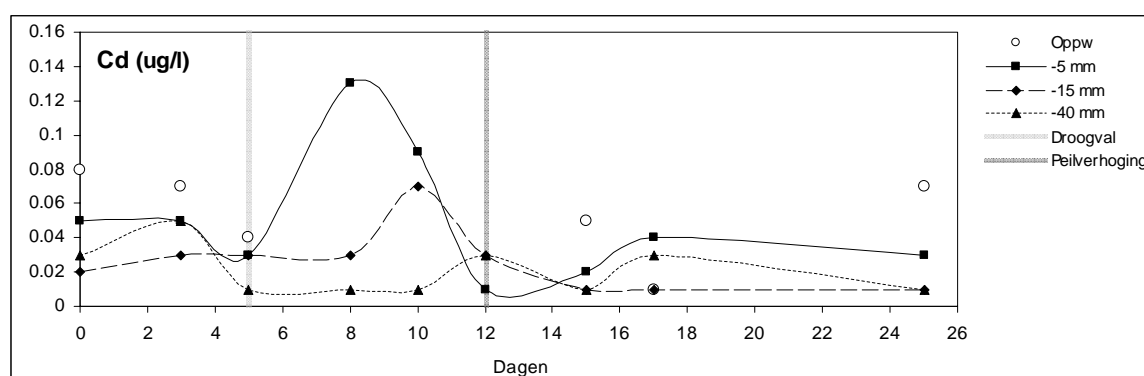
Evenwicht-situatie	Na veranderingen van waterpeil	Referenties	
$5,4 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ $1,9 - 5,5 \cdot 10^{-4}$ $6,5 \cdot 10^{-3} - 3,1 \cdot 10^{-4}$ $1,55 \cdot 10^{-2}$	Sediment Waal, ADW (Schipper et al., 2009) Locaties NL (Poelen et al., 2011) Coeur d'Alene Lake, Idaho (Kuwabara et al., 2003) Estuarium Galveston bay, USA (Warnken et al., 2000) Donau delta, Zwarte zee (Friedl et al., 1998)

Tevens valt op dat het effect van de peilveranderingen een geringe verhoging van de fosfaatflux tot gevolg heeft gehad. De oorzaak hiervan is dat door de concentratiegradiënt van fosfaat in het sediment-water systeem iets groter is geworden, als gevolg van chemische veranderingen in het sediment zoals eerder besproken. De verwachting is dat het hier om een tijdelijk effect gaat. Een stabiele evenwichtsituatie kan zich na enkele weken weer instellen.

3.3.3 Effecten op zware metalen

Zoals gezegd bleven de concentraties van de meeste zware metalen beneden de analytische aantoonbaarheidsgrens. De metingen van cadmium gaven echter zeer bruikbare resultaten. Het verloop in de tijd laat een zeer betrouwbaar – en voor overige metalen in zijn algemeenheid karakteristiek – beeld zien (figuur 11).

Zoals in paragraaf 3.3.2 is toegelicht leidt droogval van het sediment tot oxidatie van de daar aanwezige sulfiden. Zware metalen vormen stabiele verbindingen met sulfiden, en bij oxidatie van mineraal sulfide worden de geassocieerde metalen weer vrijgemaakt. Concentraties van zware metalen kunnen hierdoor aanzienlijk stijgen (zie ook Vink et al., 2010). Dit leidt niet zelden tot normoverschrijding in het oppervlaktewater.



Figuur 11. Verloop van cadmium in de tijd op verschillende diepten in het sediment en het bovenstaande water (Oppw).

Goed te zien in figuur 11 is de reactie van cadmium op de aanvankelijke stijging van de redoxpotentiaal (figuur 7), gevolgd door een daling, enkele dagen na droogval. Door oxidatie van sulfiden wordt cadmium gemobiliseerd. Direct daarop wordt door de vorming van geringe hoeveelheden ijzer(hydr)oxiden cadmium geadsorbeerd, gevolgd door hernieuwde vorming van sulfiden.

Het valt op dat de mobilisatie van cadmium leidt tot een tijdelijke overschrijding van de milieukwaliteitsnorm (MKN-JG =0,09 µg/l). De MAC-waarde (=0,45 µg/l) wordt echter niet overschreden. Het uiteindelijke netto effect van droogval en peilverhoging is, vergeleken met de oorspronkelijke evenwichtsituatie, nihil. De verwachting is dat deze conclusie gehandhaafd kan blijven voor droogvalperioden die langer zijn dan 1 week, zoals hier gesimuleerd.

4 Conclusies

In deze studie is gekeken naar de kwaliteit van sediment, poriewater en oppervlaktewater op een onderzoekslocatie (vak 4) van het Naardermeer. Van deze locatie is met behulp van een geavanceerde methode (*Sediment Or Fauna Incubation Experiment*, SOFIE) een ongestoord sediment-water systeem geïsoleerd, inclusief de aanwezige biota. De metingen zijn met behoud van de heersende redoxcondities uitgevoerd. Er zijn zeer reproduceerbare gradiënten bepaald van stoffen naar de diepte in de voorliggende (evenwicht)situatie. Op dit systeem zijn twee peilveranderingen uitgevoerd, conform het scenario van droogval en inundatie. De meetresultaten zijn als betrouwbaar en representatief aan te merken.

Samenstelling en kwaliteit van het sediment - De waterbodem van het Naardermeer is ter plaatse van onderzoeksvak 4 (zuidwestzijde) nauwelijks geconsolideerd. Dit maakt dat een beperkte peilverlaging tot maximaal 30 cm in de praktijk niet zal leiden tot droogvallende waterbodems, omdat het sediment de verlaging van het peil zal volgen.

Bij de bemonstering zijn veel aquatische organismen waargenomen met een grote variatie aan soortgroepen. Het sediment is rijk aan fijne deeltjes en organisch materiaal. Gehalten aan contaminanten liggen onder (voormalige) sedimentnormen en lijken niet belemmerend voor het ecologisch functioneren.

Kwaliteit poriewater en oppervlaktewater – De opgeloste fase is gekarakteriseerd aan de hand van een groot aantal elementen, waaronder nutriënten en zware metalen. Van alle elementen overschrijden alleen fosfaat en ammonium de wettelijke normen voor waterkwaliteit. Fosfaat overschrijdt het MTR voor oppervlaktewater en de streefwaarde voor ondiep grondwater. Ammonium overschrijdt de streefwaarde voor ondiep grondwater.

Het sediment-water systeem laat een gebruikelijk ongestoord systeem zien met een zuurstofrijk oppervlaktewater en een reducerend sediment. De oxische toplaag is zeer dun, sterke reductie treedt al op bij 5 mm onder het sedimentoppervlak. Concentraties aan zware metalen zijn laag of niet aantoonbaar.

Effecten van peilverandering – De tijdelijke droogval gevolgd door inundatie zet een aantal geochemische veranderingen in gang waarvan de mechanismen zijn besproken. De belangrijkste effecten van droogval zijn:

- een lichte daling van de pH met 0,5 eenheid in de topsegmenten;
- een stijging van DOC concentraties in het poriewater;
- een mobilisatie van sulfaat en nitraat;
- een toename van de naleveringsflux van fosfaat;
- een tijdelijke verhoging van cadmiumconcentraties.

Door de peilveranderingen is de nitraatconcentratie gestegen van 0,15 mg/l naar 1,8 mg/l. Deze verhoging leidt tot een overschrijding van de streefwaarde (=1mg/l), en benadert het MTR (=2,2 mg/l). De concentraties vertonen echter een dalende trend.

Sulfaat concentraties nemen door droogval met circa 50% toe, en komen hierdoor dicht in de buurt van het MTR (=100 mg/l). Inundatie leidt weer tot de vorming van sulfiden en een daling van sulfaatconcentraties. De vorming van stabiele sulfiden is echter een trager proces, waardoor sulfaat nog enige tijd verhoogd in het oppervlaktewater aanwezig is.

Geen van bovenstaande effecten lijkt tot een irreversibele verandering van het systeem te hebben geleid. Ook lijkt geen van de effecten van permanente aard te zijn. Al met al worden er geen significante risico's voor de waterkwaliteit verwacht door peilverandering. De flux van fosfaat richting het oppervlaktewater is door het peilscenario weliswaar verhoogd, maar dit effect zal zich naar verwachting binnen enkele weken stabiliseren. Hierbij moet worden opgemerkt dat de fosfaatflux in de voorliggende situatie, vergeleken met andere watersystemen, qua orde van grootte vrij beperkt is.

Vooruitblik

In deze studie is gekeken naar een eenmalige, cyclische verandering van het peil van het oppervlaktewater. De bovenstaande conclusies hebben hier betrekking op.

Bij het introduceren van flexibel peilbeheer als beheermaatregel kan het echter zo zijn dat de peilveranderingen meer frequent voorkomen en mogelijk langduriger van aard zijn. Met name in dat laatste geval is het niet uit te sluiten dat naleveringsprocessen van nutriënten kunnen leiden tot een (tijdelijke) eutrofiering van het oppervlaktewater. Er is geconstateerd dat zowel fosfaat, nitraat en sulfaat gelijktijdig vanuit het sediment in vak 4 kunnen worden nageleverd aan het oppervlaktewater. De mate waarin dat plaats vindt zal bepalen of de condities voor algenbloei worden bereikt. De onderlinge relatieve vrachten van fosfaat en nitraat is zodanig dat de kans op blauwalg (cyanobacterie) zeer waarschijnlijk kleiner is dan de kans op groene algensoorten.

5 Referenties

- Bootsma, M.C., A. Barendregt, J.C.A. van Alphen (1999). Effectiveness of reduced external nutrient load entering a eutrophicated shallow lake ecosystem in the Naardermeer nature reserve, The Netherlands. *Biological Conservation* 90:193-201.
- CRC (2001). Handbook of chemistry and physics, New York.
- Duester, L., J.P.M. Vink, A. V. Hirner (2008). Antimony and arsenic species in sediment pore water tested with SOFIE. *Environmental Science & Technology* 42(16):5866-5871.
- Duester L., C. Prasse; J. Bayer, J.P.M. Vink, G.E. Schaumann (2011). Translocation of Sb and Ti in an undisturbed floodplain soil after application of Sb₂O₃ and TiO₂ nanoparticles to the surface. *Journal of Environmental Monitoring* 13:1204-1211.
- Friedl, G., C. Dinkel, B. Wehrli (1998). Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea. *Marine Chemistry* 62:77-88.
- Kuwabara, J.S., P.F. Woods, W.M. Berelson, L.S. Balistrieri, J.L. Carter, B.R. Topping, S.V. Fend (2003). Importance of sediment-water interaction in Coeur d'Alene lake, Idaho, USA. Management implications. *Environmental Management* 32:348-359.
- Poelen, M., L. van den Berg, R. Bakkum, L. Lamers (2011). Quickscan voor inschatting interne nutriënten mobilisatie. *H2O* 22:39-42.
- Schipper, C., F. Smedes, J.P.M. Vink, J. Joziassse, P.C.M. Van Noort, J. Smits, J. Van Beek, A. Wijdeveld, G.D. Roskam, L. Oste, H.H.M. Rijnaarts, H.J. De Lange, A.A. Koelmans, J. Harmsen, P. Korytar, I. Velseboer (2009). Nalevering van stoffen vanuit de waterbodem naar oppervlaktewater. Deltares rapport 1200348-000-ZKS-0001, Utrecht.
- Schröder, T.J., T. Hiemstra, J.P.M. Vink and S.E.A.T.M. van der Zee (2005). Modeling of the Solid-Solution Partitioning of Heavy Metals and Arsenic in Embanked Flood Plain Soils of the Rivers Rhine and Meuse. *Environmental Science & Technology* 39/18:7176-7184.
- Schröder, T.J., W.H. van Riemsdijk, S.E.A.T.M. van der Zee, J.P.M. Vink (2008). Monitoring and modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and As in a river floodplain redox sequence. *Applied Geochemistry* 23:2350-2363.
- Verschoor, A., J.P.M. Vink, M. G. Vijver, G. de Snoo (2011). Geographical and temporal variation in Cu, Zn, Ni bioavailability and species sensitivity. *Environmental Science & Technology* 45:6049-6056.
- Verschoor, A., J.P.M. Vink, M.G. Vijver (2012). Simplification of biotic ligand models of Cu, Ni and Zn by one, two and three parameter transfer functions. *Integrated Environmental Assessment & Management* (in press).
- Vink, J.P.M. en J. Hendriks (1999): Zware metalen in sediment wel degelijk een ecotoxicologisch risico. *H₂O* 13:38-39.
- Vink, J.P.M. (2002): Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. *Environmental Science & Technology* 36/23:5130-5138.
- Vink, J.P.M. (2009). The origin of speciation. Trace metal kinetics and bioaccumulation by Oligochaetes and Chironomids in undisturbed water-sediment interfaces. *Environmental Pollution* 157:519-527.
- Vink, J.P.M., J. Harmsen, H. Rijnaarts (2010a). Delayed immobilization of heavy metals in soils and sediments under reducing and anaerobic conditions. Consequences for flooding and storage. *Journal of Soils and Sediments* 10(8):1633-1645.
- Vink, J.P.M., J. Joziassse, F. Smedes, C. Schipper (2010b). De rol van de waterbodem in de kwaliteit van oppervlaktewater. *H₂O* 3:31-33.

- Vink, J.P.M., A. Verschoor (2010). Biotic Ligand Models: availability, performance and applicability for water quality assessment. Deltares rapport 1203842-000-BGS-0006, Utrecht.
- Warnken, K.W., G.A. Gill, L.L. Griffin, P.H. Santschi (2001). Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston bay, Texas. *Marine Chemistry* 73:215-231.

A Analyseresultaten

Metingen

Datum	Code ICP	Code IC	Sonde	Diepte (mm)	IES		ICP-OES										IONCHROMATOOGRAAF								
					Eh (mV)	pH	Ca (mg/l)	Cd (ug/l)	Mn (mg/l)	Mg (mg/l)	Fe (mg/l)	Na (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	P (mg/l)	S (mg/l)							
4-11-2011	0-1		9	5	183	7.24	53.7	0.08	0.02	10	0.01	64.23	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	2.7	23.2							
	0-2		10	-5	-175	7.14	56.7	0.05	0.14	10.1	0.53	63.65	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	4.3	18.2							
	dag 0-3		11	-15	-240	7.13	53.4	0.02	0.23	9	0.09	64.73	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	9.1							
	0	0-4		13	-40	-281	6.96	57.2	0.03	0.2	9.8	0.01	63.36	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	2.9						
7-11-2011	1-1		9	5	185	7.26	11.9	55.8	0.07	0.01	10.3	0.01	65.72	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	23.5						
	1-2		10	-5	-172	7.13	12.6	57.1	0.05	0.18	10.3	0.32	65.57	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	19.8						
	dag 1-3		11	-15	-245	7.16	13.2	61.4	0.03	0.15	10.4	0.01	65.11	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	11.4						
	3	1-4		13	-40	-286	7.06	16.5	64.9	0.05	0.21	10.9	0.07	63.41	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	2.1					
11-11-2011	2-1	2-1	9	5	180	7.21	57.7	0.04	0.01	10.7	0.01	63.59	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	25.7	0.23	71.6	0.15	0.1	67.48		
	2-2	2-2	10	-5	-171	7.11	58.2	0.03	0.17	10.3	0.28	62.89	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	21.8	0.72	59.8	0.57	1.4	67.73		
	dag 3-1	3-1	11	-15	-246	7.17	62	0.03	0.15	10.6	0.01	56.50	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	13.5	0.99	41	0.05	2.7	68.49		
	5	4-1	4-1	13	-40	-279	7	65.6	0.01	0.2	11	0.01	55.61	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	2.5	1.38	2	0	6.4	66.94	
14-11-2011	*		9	5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	3-2		10	-5	-25	7.15	65	0.13	0.12	11.8	0.23	69.8	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	31.2							
	dag 3-3		11	-15	-209	7.13	64.1	0.03	0.16	10.8	0.01	65.41	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	18.5							
	8	3-4		13	-40	-251	7.09	57.9	0.01	0.17	10	0.01	58.83	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	1.2						
16-11-2011	*		9	5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	4-2		10	-5	19		67.9	0.09	0.08	12	0.19	72.06	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	34.7							
	dag 4-3		11	-15	-207		67.9	0.07	0.18	11.7	0.06	68.99	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	23.8							
10	4-4		13	-40	-253		65.2	0.01	0.2	11	0.01	64.4	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	2.8							
18-11-2011	*	*	9	5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	5-2	3-2	10	-5	-115	6.65	15.8	70.4	0.01	0.04	12.5	0.01	72.27	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	36.7	0.85	94.2	0.15	1.22	81.22	
	dag 5-3	3-3	11	-15	-200	6.55	14.8	68.3	0.03	0.19	11.6	0.01	67.98	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	25.2	1.46	75.2	0.64	2.52	76.95	
	12	5-4	3-4	13	-40	-230	6.92	17.1	63.8	0.03	0.2	10.8	0.01	62.3	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	2.8	1.52	6.2	2.1	6	69.90
21-11-2011	6-1		9	5	93	7.4	62.7	0.05	0.01	11.4	0.01	68.97	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	29.7							
	6-2		10	-5	-15	7.2	62.4	0.02	0.13	11.2	0.16	68.59	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	27.2							
	dag 6-3		11	-15	-161	7.16	64.8	0.01	0.17	11.3	0.01	66.86	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	19.3							
	15	6-4		13	-40	-233	7.2	68.3	0.01	0.21	11.5	0.01	66.42	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	10.5						
23-11-2011	7-1	4-1	9	5	86	7.61	13.5	64.7	0.01	0.01	11.9	0.01	70.38	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	31.1	0.01	68.4	1.8	0.1	70.46	
	7-2	4-2	10	-5	-0.7	7.25	14.5	63	0.04	0.08	11.4	0.16	69.79	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	29.1	0.3	80.7	0.89	0.9	72.85	
	dag 7-3	4-3	11	-15	-159	7.16	14.1	66.4	0.01	0.16	11.6	0.07	69.28	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	23	0.96	57.1	0.39	2.24	70.54	
	17	7-4	4-4	13	-40	-231	7.13	16.8	68.2	0.03	0.2	11.5	0.01	66.79	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	12.7	1.99	10.1	0.15	5.57	70.12
25-11-2011	8-1		9	5			64.2	0.07	0	11.8	0.01	70.36	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	32.2							
	8-2		10	-5			63.5	0.03	0.12	11.2	0.3	67.31	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	28.7							
	dag 8-3		11	-15			65.5	0.01	0.16	11.3	0.06	67.64	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	18.7							
	22	8-4		13	-40		66.3	0.01	0.2	11.1	0.01	65.28	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	7.3							
28-11-2011	9-1	5-1	9	5	215	7.59	13.4	63.2	0.04	0.01	11.6	0.01	67.53	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	32.7	0.01	98.4	1.14	0.1	76.43	
	9-2	5-2	10	-5	21	7.29	13.1	70.2	0.01	0.11	12.6	0.12	76.01	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	33.5	0.6	89.1	0.54	0.9	76.60	
	dag 9-3	5-3	11	-15	-161	7.17	13.6	66.7	0.01	0.17	11.5	0.08	69.33	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	20.7	1.18	55.2	0.15	2.42	73.37	
	25	9-4	5-4	13	-40	-251	7.05	16.5	65	0.08	0.2	10.9	0.01	64.19	<0,16	<0,6	<0,04	<0,05	<1,6	5.4	2.05	5.3	0	5.47	70.75