

Toepasbaarheid van coagulatieslib in oppervlaktewater

**Bepaling van fosfaatnalevering onder aerobe en
anaerobe condities**



Toepasbaarheid van coagulatieslib in oppervlaktewater

**Bepaling van fosfaatnalevering onder aerobe en anaerobe
condities**

Jos P.M. Vink

1209891-000

Titel

Toepasbaarheid van coagulatieslib in oppervlaktewater

Opdrachtgever
Waternet

Project
1209891-000

Kenmerk
1209891-000-BGS-0004

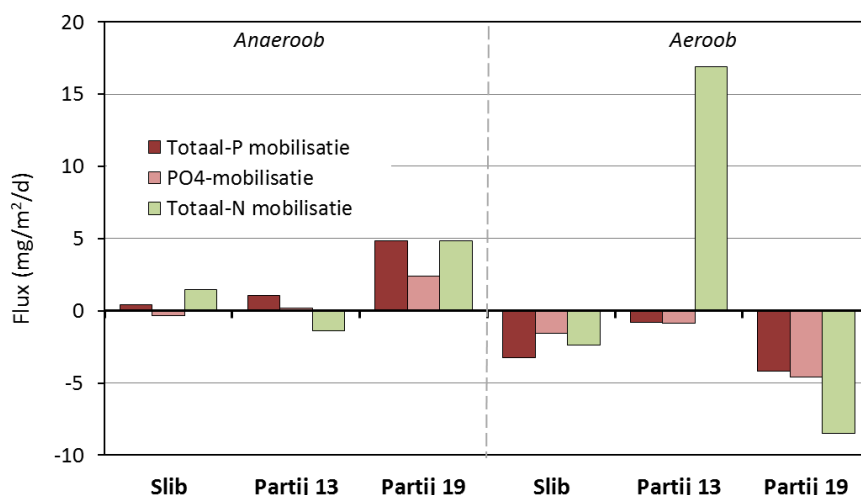
Pagina's
18

Trefwoorden

Eutrofiëring, fluxen, fosfaat, grondverzet, grootschalige bodemtoepassingen, nalevering, nutriënten, redox, reductie, slib, sediment, verondieping, waterkwaliteit.

Samenvatting

Op het terrein van het Waterwinstation Cornelis Biermond (WCB) in Nieuwegein liggen partijen coagulatieslib opgeslagen waarvoor een bestemming wordt gezocht. Eén van de mogelijkheden die door Waternet wordt overwogen is het toepassen in oppervlaktewater. Daarbij is de vraag gesteld of dit op een milieukundig verantwoorde manier kan gebeuren. Er zijn drie partijen gekozen die op basis van fysisch/chemische samenstelling en op basis van de vigerende richtlijnen als meest kritisch voor nalevering van nutriënten worden beschouwd. Momenteel wordt er gewerkt aan een Chemisch Toetsingskader voor herinrichting van diepe plassen. Toekomstige initiatieven voor grootschalig grondverzet dienen hieraan te worden getoetst. Vooruitlopend hierop zijn er met de genoemde partijen coagulatieslib testen uitgevoerd om de potentiële nalevering van fosfaat en stikstof te bepalen. Deze testen omvatten verschillende chemische extracties en naleverings-experimenten onder aerobe en anaerobe condities. De gemeten fluxen voor P en N zijn hieronder samengevat.



De totaalgehalten fosfaat in het coagulatieslib zijn, vergeleken met reguliere bodempartijen, zeer hoog, maar het gemakkelijk naleverbare deel is onder zuurstofrijke omstandigheden relatief gering (<0,3 mg/kg). Het aandeel reactief ijzer in de onderzochte partijen is vrij hoog (>50% van het totaalgehalte) en bindt daarmee het fosfaat onder zuurstofrijke omstandigheden effectief, hetgeen ook blijkt uit de negatieve fluxwaarden.

Onder zuurstofarme omstandigheden vindt mobilisatie plaats van fosfaat naar de waterkolom. Het hoogste risico vormt partij 19, maar ook de twee andere partijen zitten op of boven de grens van een excessieve belasting (gesteld op 0,8 mg/m²/d). Echter, de gemeten naleveringsfluxen liggen qua grootte-orde in het bereik van wat in een aantal reeds verondiepte plassen wordt aangetroffen. Voor de uiteindelijke beoordeling voor toepassing van het coagulatieslib moet rekening gehouden worden met de omstandigheden van het ontvangende waterlichaam (open of geïsoleerd) en lokale autonome belasting.

Titel

Toepasbaarheid van coagulatieslib in oppervlaktewater

Opdrachtgever
Waternet

Project
1209891-000

Kenmerk
1209891-000-BGS-0004

Pagina's
18

Referentie

Vink, J.P.M. (2014). Toepasbaarheid van coagulatieslib in oppervlaktewater. Bepaling van fosfaat- en stikstofnalevering onder aerobe en anaerobe condities. Deltares rapport 1209891-000-BGS-0004, Utrecht.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
3	18-12-2014	Jos Vink		Stefan Jansen		Sophie Vermooten	

Status
definitief

Inhoud

1 Aanleiding	1
2 Werkwijze	2
2.1 Herkomst materiaal en partijkeuze	2
2.2 Chemische extracties	3
2.3 Naleveringsexperimenten	4
2.4 Analyses	4
3 Resultaten	5
3.1 Samenstelling	5
3.2 Extracties	5
3.3 Nalevering	6
4 Discussie en conclusies	9
4.1 Vergelijking en benchmarks	9
4.2 Conclusies coagulatieslib	10
4.3 Overwegingen	10
5 Referenties	13
Bijlage(n)	
A Vaste stof karakteristieken grondpartijen	A-1
B Analyseresultaten (porie)water	B-1

1 Aanleiding

Waternet is voornemens om circa 200.000 m³ coagulatieslib van het Waterwinstation Cornelis Biermond (WCB-terrein) in Nieuwegein af te voeren. Momenteel wordt verkend wat de mogelijkheden voor nuttige toepassing zijn. Coagulatieslib ontstaat bij het behandelen van oppervlaktewater. Hierbij wordt ijzer als vlokmiddel aan water toegevoegd met als doel een belangrijk deel van de zwevende bestanddelen uit het water te verwijderen. In het coagulatieslib zit 6 á 8% ijzer. Gezien de herkomst heeft AgentschapNL beoordeeld dat het hier om baggerspecie gaat. Het materiaal ligt 5 tot 20 jaar opgeslagen en is goed ontwaterd (>70 d.s.).

Waternet heeft contact gezocht met Rijkswaterstaat, het bevoegd gezag van veel zandwinputten. Uit oogpunt van haar zorgplicht stelt zij kanttekeningen bij het toepassen van het slib in zandwinputten:

- Het naleveren van fosfaat aan het water in de put en daarmee eutrofiëring van het water. Vooral onder zuurstofloze condities op grotere diepte en/of in zomerperioden zou dit kunnen ontstaan;
- Het ontstaan van zwevende stof in de put als gevolg van het lossen, maar vooral door mogelijke redoxreacties in het water waardoor deeltjes los kunnen laten.

Voor beide punten is onvoldoende informatie beschikbaar voor Rijkswaterstaat om er zeker van te zijn dat men aan hun zorgplicht voldoet wanneer men zou toestaan dit materiaal in zandwinputten toe te passen.

Wanneer onderbouwd kan worden dat voorgenoemde punten zich niet of slechts in beperkte mate voordoen, kan Rijkswaterstaat een beter oordeel vellen en mogelijk het toepassen van coagulatieslib toestaan. Rijkswaterstaat heeft uitgesproken dat men zich hierbij vooral wil baseren op testen en metingen, en niet zozeer op (theoretische) berekeningen en modellen.

Op basis van een indicatieve beoordeling via de Handreiking herinrichting diepe plassen (RWS 2010) blijkt dat veel/alle partijen (afhankelijk van baggerspecie/grond kwalificatie) die momenteel zijn opgeslagen op het WCB terrein in Nieuwegein de norm voor totaal-fosfaat overschrijden (De Ridder, 2014). Op basis van de P/Fe-verhoudingen (de tweede norm-lijn), lijken de meeste partijen (net) te voldoen en voor 4 partijen wordt deze norm overschreden. De molaire verhoudingen van Fe en S zijn, vergeleken met de resterende bindingscapaciteit voor fosfaat, voor minstens vier partijen kritisch te noemen. Er kan niet met zekerheid worden gezegd dat de partijen geen fosfaat zullen naleveren na berging in oppervlaktewater.

Vraagstelling en doel

De volgende vragen dienen te worden beantwoord:

- Kunnen de partijen veilig toegepast worden in een zandwinput met oog op de nadelige effecten van fosfaattalevering op het aquatisch milieu?
- Kunnen er op basis van eerder (praktijk)onderzoek uitspraken gedaan worden over de bovenstaande vraag? Zo nee, hoe kan dit met laboratoriumexperimenten aangetoond worden?

2 Werkwijze

Ter voorbereiding van de herziening van het Besluit Bodemkwaliteit 2015 is kennisinstituut Deltares, samen met andere partijen en in opdracht van Rijkswaterstaat, een beoordelingssystematiek aan het ontwikkelen ten behoeve van grootschalige bodemtoepassingen in oppervlaktewater. Deze systematiek richt zich op de mogelijke emissie van zware metalen en nutriënten naar oppervlaktewater en grondwater. De aanpak van de beoordeling van het coagulatieslib zal zoveel mogelijk hierop aansluiten.

Voor de huidige wettelijke toetsing is de Circulaire herinrichting diepe plassen (Staatscourant 2010) met de bijbehorende Handreiking (Ministerie Infrastructuur en Milieu, 2010) van kracht. Voor de toetsing van de samenstellingswaarden van fosfaat zijn enkele criteria opgenomen. Deze zijn samengevat in Tabel 1.

Tabel 1. Criteria voor de toetsing van fosfaat (vlg. Handreiking herinrichting diepe plassen).

Indicator	Criterium (bron)
P-totaal (g/kg)	<1,36 (Boers en Uunk,1990)
Fe/P-ratio (kg/kg)	< 0,055 (Boers en Uunk,1990)
Fe/P-ratio (mol/mol)	> 10 (Geurts, 2010; Boers en Uunk, 1990)
(Fe-S)/P-ratio	>10 (Jaarsma et al., 2008)

De partijen zijn getoetst aan de criteria die in de Handreiking zijn opgenomen (Bijlage A). Aangezien de P-totaal normen (<1,36 g/kg) voor de meerderheid van de partijen niet wordt gehaald, en de overige normen in veel gevallen erg dicht op de afgeleide waarden liggen, is besloten om enkele partijen te onderwerpen aan nader onderzoek. Hiervoor zijn chemische extracties en naleveringsexperimenten uitgevoerd. Dit wordt verderop toegelicht. Voor de interpretatie van de resultaten van naleveringsexperimenten (par. 2.3) zijn met betrekking tot fluxen geen beleidsmatige normen opgesteld. Hiervoor zijn referentiegetallen gebruikt uit eerdere veldproeven, en de norm voor excessieve belasting van fosfaat (Vollenweider, 1975).

2.1 Herkomst materiaal en partijkeuze

Op het WCB-terrein in Nieuwegein liggen ten tijde van deze rapportage 25 partijen opgeslagen. Op dit Waterwinstation vindt de eerste stap plaats van drinkwater door zuivering van oppervlaktewater uit het Lekkanaal. Het water wordt in bezinkbakken behandeld met coagulanten, waarbij zuiveringsslib achterblijft. Dit slib is over een periode van 20 jaar voor ontwatering opgeslagen op het terrein. De partijen dienen te worden afgevoerd in verband met een bestemmingswijziging van het terrein. De partijen zijn in 2014 gekarakteriseerd op vaste fase samenstelling (De Ridder, 2014).



Fig. 1. Het WCB-terrein met de opgeslagen partijen coagulatieslib.

In overleg met de Reststoffenunie zijn twee partijen gekozen die op basis van de huidige Handreiking als meest kritisch worden ervaren wat betreft de potentiële nalevering van fosfaat uit het sediment richting oppervlaktewater (zie ook Bijlage A). De partijen 13 en 19 zijn voor nader onderzoek geselecteerd. Daarnaast is een partij aan het onderzoek toegevoegd die afkomstig is uit een bezinkbassin (#2) en die als “vers slib” kan worden beschouwd. Een monster hiervan is door de Reststoffenunie aangeleverd. Deltares heeft hieraan de benodigde vaste fase analyses uitgevoerd.

De partijen 13 en 19 van het WCB-terrein zijn door Deltares bemonsterd. Hierbij is gebruik gemaakt van een gutsboor, waarbij ca. 50 steken zijn genomen tot 0,6 m diepte over een lengte van minimaal 25 meter. Het zo verkregen samengestelde monster wordt representatief verondersteld voor de betreffende partij.

2.2 Chemische extracties

Om aansluiting te krijgen met bovengenoemde beoordelingssystematiek zijn de volgende extracties aan het coagulatieslib uitgevoerd:

- 1 Extractie met 1mM CaCl_2 (aerob).
- 2 0,43M HNO_3

AD 1. De extractie met 1milli-molair CaCl_2 beoogt inzicht te geven in het meest beschikbare deel van aanwezige verontreinigingen, in het bijzonder metalen. De extractie vertoont relatief goede verbanden met de opname en bioconcentratie van metalen door flora en fauna (Vink et al., 1999). Aan het adsorptiecomplex van gronden neemt het kation calcium (Ca) een kwantitatief belangrijke plaats in. Hierdoor is het extraherend vermogen van de CaCl_2 -oplossing voor andere kationen gunstig, zeker in vergelijking met zouten van andere kationen zoals Na of NH_4 . Het tegenhangend anion Cl^- is daarnaast in staat om ionparen te vormen en daardoor de oplosbaarheid van zware metalen te verhogen.

Aangezien “chemische beschikbaarheid” bij voorkeur gerelateerd moet worden aan de sediment-eigen karakteristieken en -condities, dient de ionsterkte van het extractiemiddel in grootte-orde overeen te komen met die van het poriewater. Voor terrestrische bodems wordt deze in zijn algemeenheid het best benaderd met 0,0025 M CaCl_2 (\cong 100 mg Ca/l) (Schröder et al., 2005). Voor veel (aquatische) sedimenten is de concentratie van het poriewater lager. In de genoemde beoordelingssystematiek voor herinrichting van diepe plassen wordt hoogstwaarschijnlijk een ionsterkte van 0,001M CaCl_2 (40 mgCa/l) aanbevolen. De methode is in beginsel niet geschikt voor zoute sedimenten, maar dekt wel de volledige pH-range zoals die doorgaans in sedimenten wordt gemeten.

In het kort wordt deze zogenaamde “zwakke extractie” als volgt uitgevoerd: luchtdroog sediment, gezeefd over 2mm, wordt gedurende 2 uur geschud in een 1:10 (m/v) verhouding met 1mM CaCl_2 aangemaakt in bidest. In de suspensie wordt de pH gemeten. De suspensie wordt gecentrifugeerd (5000g, 15 min.) en het centrifugaat wordt gefiltreerd over een 0,45 μm filter. Het filtraat wordt aangezuurd met geconcentreerd HNO_3 tot pH 2.

AD 2. Voor het bepalen van een totaalgehalte wordt vaak aqua-regia (koningswater) gebruikt. Deze methode is feitelijk een destructie van de bodemmatrix, vanwege het gebruik van zeer sterke zuren en hoge temperatuur. Al geruime tijd is onderkend dat bij deze destructie ook fracties worden bepaald die “inert” zijn (opgesloten in de matrix) en geen potentieel toxicologische effecten veroorzaken (Vink, 2002; 2009). Extractie met 0,43M HNO_3 wordt uitgevoerd om deze potentieel-naleverbare fractie te bepalen, met uitsluiting van de inerte fracties. De zuivere extractievloeistof heeft een $\text{pH} < 1$ ($= -\log[0,43]$). Echter, in contact met een bodemmonster wordt de pH verhoogd door zuurbuffering (o.a. sorptie) tot een pH van ongeveer 2. De eventueel in het monster aanwezig kalk kan een dermate hoge zuurbuffering bewerkstelligen dat de pH ontoereikend laag is om nog een representatieve extractie van de

potentiele fractie uit te voeren. De kalkfractie moet dus eerst worden verwijderd uit het monster met een oplossing van 5M HNO₃ (pH<0). De benodigde hoeveelheid hangt af van de hoeveelheid kalk, dat dus eerst bepaald dient te worden. Vervolgens wordt een 1:10 (m/v) extractie uitgevoerd met 0,43M HNO₃.

2.3 Naleveringsexperimenten

De experimenten richten zich op de nalevering onder zowel aerobe als anaerobe condities. Dit is met name voor fosfaat van belang om twee redenen:

- In meren en plassen treedt vaak een seizoensgebonden zuurstofregime op; in warme maanden kan tijdelijke zuurstofloosheid optreden.
- De nalevering van fosfaat wordt nagenoeg volledig bepaald door ijzer en sulfiden, beide zeer redoxgevoelige componenten.

Met het coagulatieslib worden naleveringsexperimenten uitgevoerd, met als doel het bepalen van een flux voor fosfaat. Hiertoe werden pvc-kolommen (h=50 cm, d=6 cm) gevuld met materiaal uit de drie deelpartijen. Er werden PES-Rhizon sondes geplaatst ter bemonstering van het poriewater en het bovenstaande water. Door via deze sondes te monstern werd een instantane filtratie over 0,45 µm uitgevoerd.

De kolommen werden geïnundeerd met fosfaatloos DSW-water met een gestandaardiseerde samenstelling (Dutch Standard Water; bestaande uit 100 mg/l NaHCO₃; 20 mg/l KHCO₃; 200 mg/l CaCl₂; 180 mg/l MgSO₄; pH=8.2). Er werd een waterlaag van 20 cm aangebracht. De kolommen werden vervolgens in een donkere klimaatcel bij 15 °C geplaatst. Er vonden twee behandelingen plaats:

- 1 **Aerobe**, open incubatie, waarbij de waterkolom met perslucht gecontroleerd wordt belucht. Voor verdamping wordt gecorrigeerd door aanvullen met demiwater.
- 2 **Anaerobe** incubatie door de waterkolom met stikstofgas (N₂ grade 6) te verzadigen en daarna af te dekken met Parafilm en Terostat.

De bovenstaande waterlaag en het poriewater van het coagulatieslib werden in totaal 4 keer via de sondes bemonsterd. Hierbij werden de volgende parameters bepaald:

PO₄³⁻, totaal-P, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl, CO₂, HCO₃⁻, EGV, TIC, pH, Eh, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si en Zn.

De netto naleveringssnelheden van fosfaat (Totaal-P en PO₄³⁻) en stikstof (NO₃⁻ en NH₄⁺) naar de waterlaag werden bepaald door regressie van het lineaire gedeelte van de concentratiestijgingen in de waterlaag. De naleveringssnelheid is de richtingscoëfficiënt van deze regressielijn volgens:

$$\text{Concentratie} = (\text{naleveringssnelheid} * (\text{tijd in dagen})) + (\text{concentratie op } t=0)$$

waaruit volgt:

$$\text{Naleveringssnelheid} = (\text{Concentratie} - (\text{concentratie op } t=0)) / (\text{tijd in dagen})$$

2.4 Analyses

Macroïonen in (porie)water werden bepaald met Inductively Coupled Plasma Spectrofotometer (ICP; Thermo Electron XDL). De concentraties nitraat (NO₃⁻) en ammonium (NH₄⁺) werden colorimetrisch bepaald met een Bran+Luebbe auto-analyzer III met behulp van respectievelijk salicylaatreagens en hydrazinesulfaat. Chloride (Cl⁻) en fosfaat (PO₄³⁻) werden colorimetrisch bepaald met een Technicon auto-analyzer III systeem met behulp van resp. mercuritiocyanide, ammoniummolybdaat en ascorbinezuur.

3 Resultaten

3.1 Samenstelling

In Tabel 2 zijn samenstellingswaarden gegeven van de onderzochte partijen. De metingen zijn in duplo (deelnummers a, b) uitgevoerd. Een overzicht van alle partijen is weergegeven in Bijlage A.

Tabel 2. Samenstellingswaarden van de onderzochte partijen (l) en indicatoren voor nalevering (r).

Analyses							Indicatoren fosfaatnalevering			
Partij	Deelnr	Fe (g/kg)	P (g/kg)	S (g/kg)	% Fosfaat	% Sulfaat	P-totaal < 1,36 (g/kg)	P:Fe < 0,055 kg/kg	Fe/P > 10 (mol/mol)	Fe-S/P >10 (mol/mol)
13	a	76	4,4	2,0	1,35	0,60	4,4	0,058	10	9
	b	77	3,4	1,9	1,04	0,57	3,4	0,044	13	12
19	a	47	3,7	1,9	1,13	0,57	3,7	0,079	7	7
	b	47	2,8	1,8	0,86	0,54	2,8	0,060	9	9
Slib	a	68	2,1	1,1	0,64	0,33	2,1	0,031	18	17
	b	69	2,2	1,4	0,67	0,42	2,2	0,032	17	17

De resultaten laten zien dat de generieke richtnorm van totaal-P voor alle drie partijen wordt overschreden. De verschillende P-Fe indicatoren worden voor het verse slib niet, voor partij 13 deels, en voor partij 19 allemaal overschreden.

Zwavel speelt een belangrijke rol bij de vastlegging van fosfaat, maar ook voor ijzer. Dit is een complex proces waardoor geen generieke richtwaarde te geven is. Wel is het van belang om de zwavelgehalten te kennen voor het geval er ongewenste effecten optreden en bijsturing noodzakelijk is. De indicator in de meest rechtse kolom van Tabel 2 (Fe-S/P) voorziet hier enigszins in door te erkennen dat een deel van het ijzer dat beschikbaar zou kunnen zijn voor fosfaatbinding wordt "verbruikt" door de vorming van ijzersulfide-precipitaten.

3.2 Extracties

De resultaten van de extracties die zijn uitgevoerd aan de drie partijen zijn weergegeven in Tabel 3. De metalen koper, nikkel en zink zijn meegenomen als KRW-gidsstoffen voor belasting op het oppervlaktewater.

Tabel 3. Resultaten van chemische extracties. De waarden zijn gemiddelden van triplo metingen (incl. standaard deviaties); dl = analytische rapportagegrens.

1mM CaCl ₂ (aeroob)	mg/kg ds				
Deelpartij	P	Fe	Cu	Ni	Zn
13	0,22 ± 0,04	2,26 ± 0,2	< dl	< dl	0,079 ± 0,01
19	0,29 ± 0,06	2,31 ± 0,1	< dl	< dl	0,08 ± 0,01
Vers slib	< 0,20	1,68 ± 0,01	< dl	< dl	0,122 ± 0,02

0,43M HNO ₃ (met kalk correctie)	mg/kg ds				
Deelpartij	P	Fe	Cu	Ni	Zn
13	1034 ± 8,5	27.511 ± 49	35,9 ± 0,4	10,7 ± 1,1	226,5 ± 5,3
19	1242 ± 118	25.393 ± 113	37,6 ± 0,6	9,2 ± 1,4	249,5 ± 8,5
Vers slib	1037 ± 32	35.652 ± 87	28,9 ± 0,2	5,1 ± 0,2	168,7 ± 2,6

Uit de tabel blijkt dat de fractie fosfaat dat gemakkelijk beschikbaar is (gemeten via 1mM CaCl₂) in alle gevallen vrij gering is. De gemeten waarden zijn ongeveer een factor 5 lager dan gemiddeld voor bodems wordt waargenomen (Vink et al., in prep). Voor het verse slib is de concentratie van het op deze wijze geëxtraheerde fosfaat onder de analytische rapportagegrens. Het aandeel "reactief" ijzer is echter vrij hoog (grootte-orde 10 hoger dan gemiddeld). Dit duidt er op dat het aanwezige fosfaat relatief sterk gebonden is aan het sediment, vermoedelijk voornamelijk aan de ijzerfractie.

Het aandeel dat via 0,43M HNO₃ is gemeten wordt beschouwd als de potentieel-naleverbare fractie. Voor de meeste gronden geldt dat de P-extraheerbare fractie met 0,43M HNO₃ ongeveer 45% bedraagt van het totaal, gemeten via aqua regia extractie. Voor Fe is dat ongeveer 10-20%. In Tabel 4 is weergegeven hoe deze verhoudingen liggen voor de onderzochte partijen.

Tabel 4. Aandeel potentieel naleverbaar P en Fe (in %).

	P-naleverbaar t.o.v. totaal (%)	Fe-naleverbaar t.o.v. totaal (%)
Partij 13	26	36
Partij 19	35	54
Vers slib	48	53

Voor de onderzochte partijen geldt een relatief groot aandeel Fe-naleverbaar. Dit houdt in dat er ook een relatief groot deel van het in het sediment aanwezige ijzer beschikbaar is voor reductie. Als dergelijke sedimenten worden blootgesteld aan anaerobe condities dan zal een relatief groot deel van het ijzer, dat aanwezig is als Fe-(hydr)oxiden, gereduceerd worden en in oplossing gaan. Daarmee gaat ook een deel van het geassocieerde fosfaat in oplossing.

Samenvattend kan uit de extracties het volgende worden opgemaakt:

- Het aandeel gemakkelijk-beschikbaar P onder aerobe omstandigheden is vrij gering;
- Het aandeel reactief Fe is vrij hoog en bindt het fosfaat vrij effectief;
- Het aandeel Fe dat gemakkelijk kan reduceren is vrij hoog en kan onder anaerobe omstandigheden fosfaat vrijmaken;
- Voor de metalen Cu, Ni en Zn zijn geen oppervlaktewateroverschrijdingen te verwachten.

3.3 Nalevering

De reeks kolommen die de anaerobe situatie moesten simuleren hadden ruim zes weken de tijd nodig om voldoende reductie (=denitrificatie) te bereiken. Op het moment dat de redoxpotentiaal stabiel leek werden de kolommen van de aerobe reeksen geïnundeerd en werden de metingen gestart. De metingen werden vier weken voortgezet.

In Bijlage B zijn alle meetwaarden weergegeven die aan de kolommen zijn uitgevoerd. Het betreft de metingen aan het poriewater van het sediment en aan de bovenstaande waterlaag. De redoxpotentiaal was zoals verwacht 100 tot 150 mV lager, voor zowel het poriewater van het sediment als het bovenstaand water. Dit geeft aan dat de experimenten het verschil tussen de aerobe en anaerobe behandeling goed hebben gesimuleerd. In Figuur 3 zijn enkele voorbeelden van tijdsontwikkelingen uitgezet.

De pH in de bovenstaande waterlaag van de reducerende kolommen (anaerobe reeks) was gemiddeld ruim 1 eenheid hoger dan in de waterlaag van de aerobe kolommen (pH=9,2 vs. 8,1). De alkaliniteit in het poriewater (een maat voor het zuurbufferend vermogen) van de anaerobe kolommen was in alle gevallen iets hoger dan in de aerobe kolommen. Dit is vrij gebruikelijk en wordt veroorzaakt door redoxprocessen (o.a. denitrificatie). Opvallend is echter dat de alkaliniteit van het poriewater van partij 19 gemiddeld ruim twee maal zo hoog was als in de aerobe kolommen (7 mg/l vs. 3 mg/l HCO₃). Ook het totaal anorganisch-C (TIC) is voor partij 19 ongeveer 2 keer hoger dan van de andere partijen.

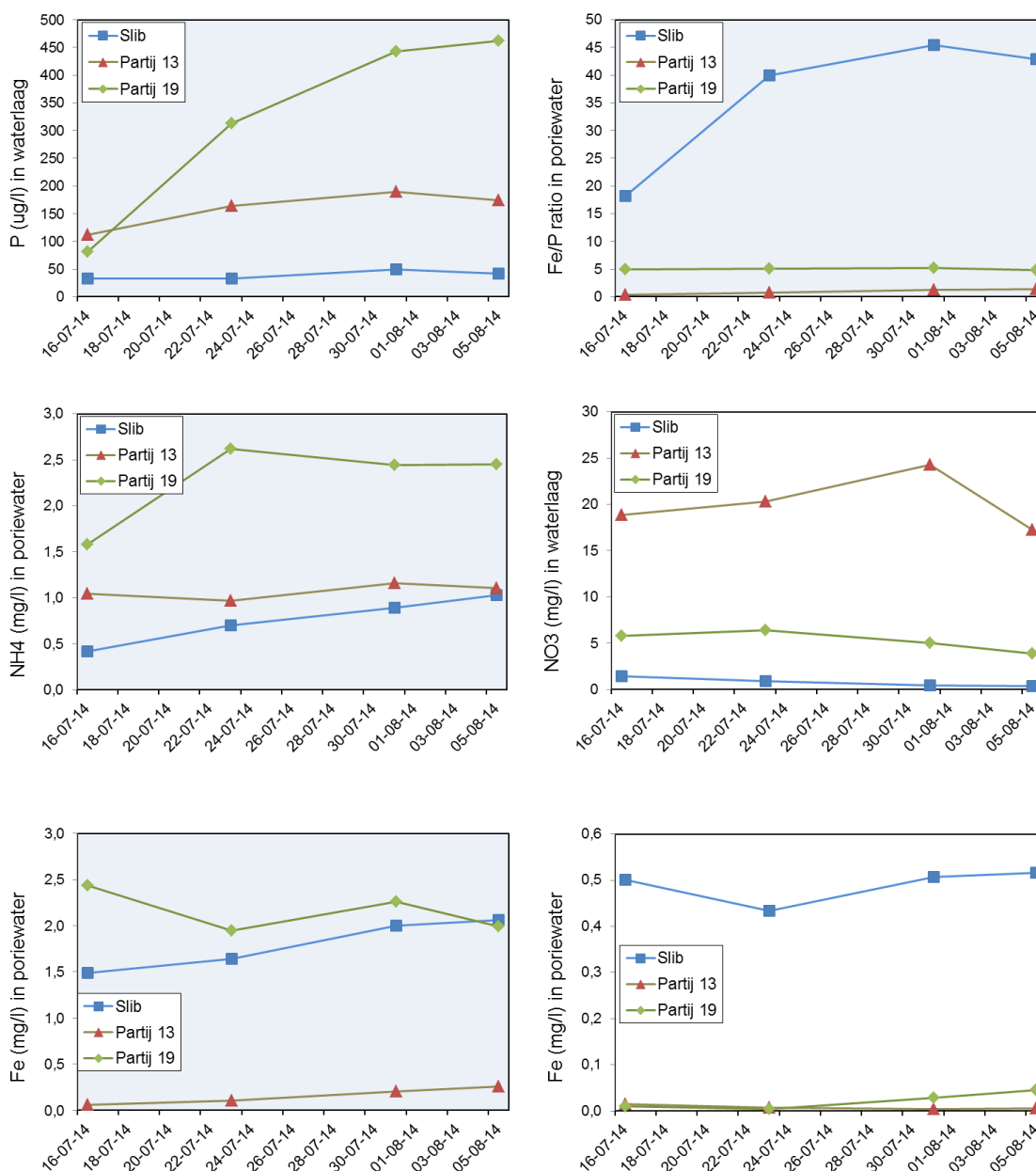


Fig 3. Voorbeelden van tijdsafhankelijke concentraties in porewater van het sediment en de bovenstaande waterlaag. De figuren zijn afkomstig uit anaerobe (blauwe achtergrond) en aerobe testen (witte achtergrond).

Onder reducerende omstandigheden neemt de P-concentratie in de bovenstaande waterlaag van partij 19 sterk toe in de tijd (links-boven). Ook in het porewater is dezelfde trend te zien. Onder aerobe omstandigheden blijven de concentraties nagenoeg gelijk of nemen licht af. De Fe/P-ratio in het verse slib zijn veruit het gunstigst om P te kunnen binden en nalevering te verhinderen (rechts-boven). Dit wordt bevestigd door bevindingen van Smolders et al. (2001). Zij vonden dat de P-nalevering sterk toenam als de $\text{Fe}:\text{PO}_4$ -ratio in het bodemvocht lager werd dan 1 mol/mol.

Hoewel ammoniumconcentraties in het reducerende sediment van partij 19 het hoogst oplopen (links-midden) lijken de grootste risico's op te treden voor partij 13 onder aerobe omstandigheden. Aanzienlijke hoeveelheden nitraat worden gemeten in de bovenstaande

laag (midden-rechts). Het door Smolders et al. (2001) geconstateerde verband tussen NH_4^+ in het poriewater en stikstof-nalevering aan de waterkolom gaat niet altijd op.

De hoeveelheid opgelost S in het anaerobe poriewater van partij 19 is ruim 7 keer lager dan van het verse slib (470 vs. 3500 mg/l S). Omdat ook partij 13 veel lagere concentraties vertoont dan het verse slib bestaat het vermoeden dat het in poriewater opgeloste sulfaat in de loop der jaren tijdens opslag is uitgespoeld.

Met behulp van de tijdsdynamische metingen zijn naleveringsfluxen afgeleid zoals toegelicht in paragraaf 2.3. Deze zijn weergegeven in Figuur 4.

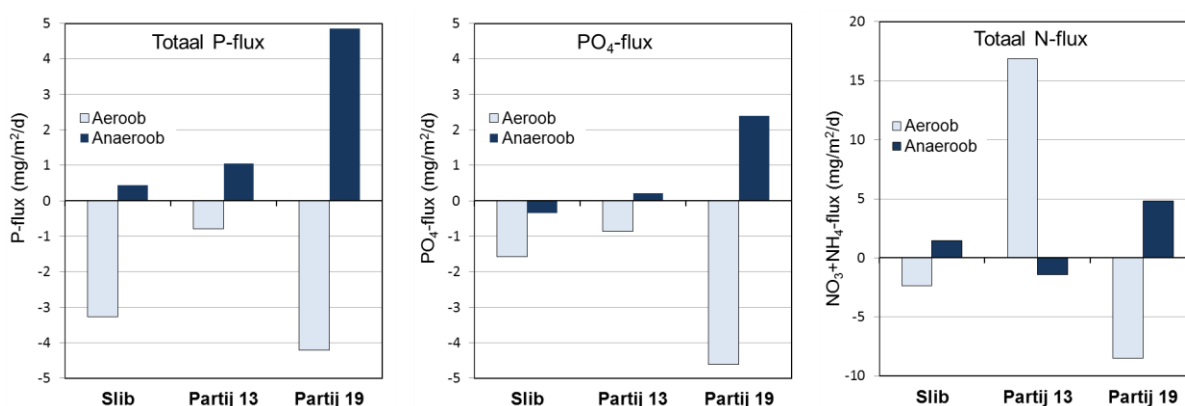


Fig 4. Berekende naleveringsfluxen ($\text{mg/m}^2/\text{dag}$) voor P-tot, PO_4 en N-tot voor de drie partijen onder aerobe en anaerobe omstandigheden.

Uit de figuur blijkt allereerst dat er een groot verschil is tussen de aerobe en anaerobe condities. Alle onderzochte partijen laten onder zuurstofrijke omstandigheden een negatieve flux zien voor fosfaat (zowel P-tot als PO_4^{3-}).

Onder anaerobe omstandigheden echter vindt nalevering plaats van het sediment naar de waterkolom. Voor P-totaal wordt een flux berekend van 0,4, 1,0 en 4,9 $\text{mg/m}^2/\text{dag}$ voor respectievelijk vers slib, partij 13 en partij 19. Alleen het vers slib vertoont een geringe negatieve flux.

De relatief hoge P-flux van partij 19 wordt verklaard uit een combinatie van eigenschappen van het materiaal. Ten eerste is het aandeel gemakkelijk naleverbaar ijzer relatief hoog. Dit blijkt uit zowel de extracties als de hoge opgeloste Fe-concentraties die gemeten zijn onder anaerobe condities. Hierdoor wordt P relatief gemakkelijk gemobiliseerd. Een tweede reden is dat de hoeveelheid ijzer dat beschikbaar is voor fosfaatbinding verminderd wordt door het aandeel zwavel, dat onoplosbare FeS -complexen vormt onder gereduceerde omstandigheden en dus niet beschikbaar is voor binding met fosfaat. Het gevolg is dat de verhouding tussen het "echt" beschikbare ijzer en de hoeveelheid naleverbaar fosfaat (Fe-S/P) relatief laag is (<10).

Onder zuurstofrijke omstandigheden laat partij 13 een significante N-nalevering zien naar de waterkolom. De nalevering van stikstof (17 $\text{mg N/m}^2/\text{dag}$) wordt voornamelijk veroorzaakt door mobilisatie van nitraat.

4 Discussie en conclusies

4.1 Vergelijking en benchmarks

Om inzicht te krijgen in hoe de resultaten van de extracties en de naleveringsexperimenten zich verhouden tot algemeen gangbare grootteorden zijn deze vergeleken met resultaten die in eerdere studies zijn verkregen.

In een studie naar P-nalevering van gronden die in oppervlaktewater zijn gebracht (Vink et al., in prep) zijn op vergelijkbare wijze metingen en extracties uitgevoerd. Er zijn vijf gronden onderzocht (verder te noemen "benchmark") die in fysische en chemische samenstelling significant verschilden. In figuur 5 zijn deze resultaten, en die van de onderhavige studie, bij elkaar gezet. De benchmarks laten een goed verband zien tussen het extraheerbare P via 0,43M HNO₃ en de gemeten P-tot flux richting oppervlaktewater. Dit verband is weergegeven met de stippellijn. Het coagulatieslib-monster "Slib" valt exact op het verlengde van de regressielijn, ondanks het feit dat het P-gehalte ruim anderhalf keer zo hoog is als de hoogste waarde van de benchmark gronden. Opvallend is dat partij 19 in het geheel niet voldoet aan dit verband. De reden hiervoor is tweeledig; enerzijds is de P-flux erg hoog, om redenen genoemd in paragraaf 3.3. Daarnaast heeft partij 19 een zeer hoog lutumgehalte (30% <2µm), hetgeen ongeveer een factor 3 hoger is dan de overige partijen. Mogelijk wordt bij een dergelijke samenstelling het P-extraheerbaar via 0,43M HNO₃ onderschat.

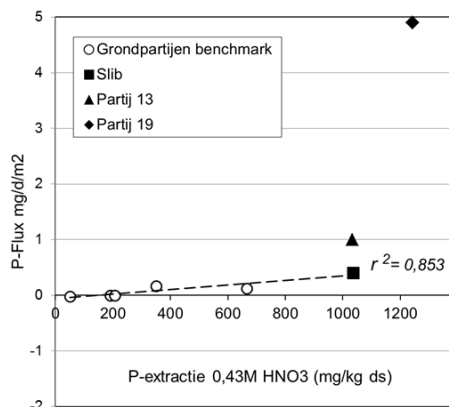


Fig 5. Relatie tussen de fosfaat-flux en extractie met 0,43M HNO₃. De grondpartijen die zijn gebruikt uit een eerder onderzoek (Vink et al., in prep) dienen als referentie.

De naleveringsfluxen die in deze studie aan het coagulatieslib zijn gemeten zijn vergeleken met gegevens die de actuele veldsituatie zo dicht mogelijk benaderen. In een studie naar fosfaatlevering in een zestal verondiepte plassen (Geurts et al., 2013) zijn P-fluxen gemeten aan ongestoorde kolommen van de toplaag van de waterbodem. De gemeten fluxen varieerden van 2,7 tot 10,8 mg P/m²/dag voor diepe (anaerobe) situaties. Voor aerobe situaties werden eveneens zeer geringe of negatieve fluxen gemeten (van 1,2 tot -0,6 mg P/m²/dag). De P-totaalgehalten van deze sedimenten waren in zijn algemeenheid lager dan die van het onderzochte coagulatieslib. De P-nalevering van het coagulatieslib lijkt dus in een bereik te liggen dat gangbaar lijkt te zijn in verondiepte plassen.

Vollenweider (1975, 1976) heeft getracht een algemeen geldende norm voor de P-flux te formuleren op basis van ecologische doelen. Deze wordt de "excessieve belasting" genoemd, en heeft een maximaal toelaatbare waarde van 0,8 mg P/m²/dag. Gesteld wordt dat bij excessieve belasting het risico op problemen met zuurstofloosheid en blauwalgen sterk toeneemt, waardoor ook de interne P-mobilisatie verder wordt versterkt.

Voor stikstof gelden wel waterkwaliteitsnormen, maar voor de naleveringsflux van stikstof (NO_3+NH_4) worden geen richtnormen gegeven. Hoewel er relaties bekend zijn tussen NH_4 -concentraties in het poriewater en de N-nalevering lijken de grootste risico's zich toch voor te doen voor nitraat onder zuurstofrijke omstandigheden. Zo vond bijvoorbeeld Geurts et al. (2013) naleveringsfluxen van boven $100 \text{ mg N/m}^2/\text{dag}$ in veldsituaties, hetgeen aanzienlijk hoger is dan de gemeten flux van partij 13.

4.2 Conclusies coagulatieslib

De in de Handreiking Inrichten Diepe Plassen genoemde criteria voor P en Fe/P-verhoudingen zijn richtwaarden voor een partijkeuring (ex-situ) of voor het geheel aan te ontgraven (water)bodem op de locatie van herkomst (in-situ). De bij een partijkeuring aangetroffen maximale waarde mag niet meer dan 2 maal de gestelde norm voor het gemiddelde bedragen. De partijen die zijn opgeslagen op het WCB-terrein overschrijden in het merendeel van de gevallen de norm P-totaal.

In overleg met de waterbeheerder kan bepaling van de gehalten P en Fe achterwege worden gelaten voor partijen grond en baggerspecie die gezien hun herkomst onverdacht zijn met betrekking tot nutriënten. Deze overweging geldt niet in het geval van coagulatieslib vanwege de herkomst van het materiaal. Er is derhalve aanvullend onderzoek uitgevoerd naar de nutriëntennalevering van een aantal partijen die op basis van samenstelling als meest kritisch werden verondersteld. Van de overige niet-onderzochte partijen wordt dus impliciet aangenomen dat de nalevering van fosfaat geringer zal zijn.

De volgende conclusies kunnen worden getrokken:

1. De totaalgehalten fosfaat in het coagulatieslib zijn weliswaar hoog, maar het gemakkelijk naleverbare deel is onder zuurstofrijke omstandigheden relatief gering.
2. Het aandeel reactief ijzer in de onderzochte partijen is vrij hoog en bindt daarmee het fosfaat onder zuurstofrijke omstandigheden effectief. De gemeten fluxwaarden zijn negatief, d.w.z. dat er een netto flux optreedt richting sediment.
3. Onder zuurstofarme omstandigheden vindt mobilisatie plaats van fosfaat naar de waterkolom. Het hoogste risico vormt partij 19, maar ook de twee andere partijen zitten op of boven de grens die beschouwd wordt als "excessieve belasting".
4. De gemeten naleveringsfluxen van fosfaat liggen qua grootte-orde binnen het bereik van wat in een aantal reeds verondiepte plassen wordt aangetroffen.
5. Hoewel ammoniumconcentraties in het reducerende sediment van partij 19 het hoogst oplopen lijken de grootste risico's voor stikstofnalevering op te treden voor partij 13 onder zuurstofrijke omstandigheden.

4.3 Overwegingen

Bij de gestelde conclusies kunnen enkele opmerkingen worden geplaatst die samenhangen met de toekomstige toepassing van de op het WCB terrein opgeslagen partijen. Deze opmerkingen zijn bedoeld om de besluitvorming daaromtrent te ondersteunen.

Toekomstige inrichting bij verondieping

Om de kansrijkheid voor het toepassen van coagulatieslib in oppervlaktewater te beoordelen moeten enkele overwegingen worden meegenomen. Het type ontvangende waterlichaam is hierbij van belang: plassen en meren die deel uitmaken van zogenaamde "open" of meestromende (meso- tot eutrofe) watersystemen zijn minder kwetsbaar voor emissies van nutriënten vanuit het in te brengen materiaal dan geïsoleerde (oligo- tot mesotrofe) plassen. Voor open watersystemen kan de externe fosfaatbelasting bepalend zijn voor de uiteindelijke waterkwaliteit. Deze externe belasting kan zowel van het oppervlaktewater als van het grondwater komen. De nalevering vanuit het ingebrachte materiaal kan in dat geval mogelijk van ondergeschikt belang zijn. In het inrichtingsplan dient de fosfaathuishouding in beeld te

worden gebracht en aandacht te worden geschonken aan maatregelen die worden genomen om eutrofiering te voorkomen.

Nalevering van fosfaat verhoogt onherroepelijk het risico op verhoogde algenbloei, maar hoeft niet noodzakelijkerwijs te leiden tot blauwalgen (cyanobacteriën). De verhouding tussen P en N is hierin sturend. Als stikstofnalevering optreedt wordt in zijn algemeenheid de kans op groenalg groter en de kans op blauwalg kleiner.

Aard van nuttige toepassing van coagulatieslib

Los van de vraag of coagulatieslib als nuttige toepassing in oppervlaktewater risico's oplevert dient rekening gehouden te worden met het 1) het voorzorgsprincipe; 2) de effectiviteit c.q. duurzaamheid van de nuttige toepassing. Dit wordt hieronder toegelicht.

Ad 1. Coagulatieslib is gezien de herkomst per definitie niet onverdacht. Deze studie laat zien dat het coagulatieslib (zeer) rijk is aan nutriënten, en er zijn zekere risico's op nalevering aangetoond. Hoewel andere studies aantonen dat in-situ fluxen in bestaande situaties (veel) hoger kunnen zijn, is het verschil met coagulatieslib dat het als N- en P-bron een hoge potentiële naleveringscapaciteit heeft.

Ad 2. Fosfaat is een grondstof waarvan in de toekomst schaarste te verwachten is. Er zijn duurzame oplossingen denkbaar waarbij fosfaat nuttig wordt hergebruikt en terug wordt gebracht in de (voedsel)keten. Het bevoegd gezag kan overwegen of slib gebruikt kan worden als bron van nutriënten voor landbouwgewassen. De fysisch/chemische eigenschappen van coagulatieslib zijn hiervoor in de regel gunstig, omdat het gekenmerkt wordt door relatief hoge lutum- en organisch stofgehalten. De verontreinigingsgraad van het coagulatieslib is hierbij een aandachtspunt, maar lijkt in het geval van zware metalen geen milieukundige beperking op te leveren.

5 Referenties

- Boers, P. & J. Uunk (1990). Methode voor het schatten van de nalevering van fosfaat door de waterbodem na vermindering van de externe belasting. Lelystad, Nota Rijkswaterstaat, Dienst Binnenwateren / RIZA nr. 90.032.
- Geurts J.J.M., A.J.P. Smolders, A.M. Banach, J.P.M. Van de Graaf, J.G.M. Roelofs & L.P.M. Lamers (2010). The interaction between decomposition, net N and P mineralization and their mobilization to the surface water in fens. *Water Research* 40: 3487-3495.
- Geurts, J.J.M., H. Hetjens, & L.P.M. Lamers (2013). Nalevering van nutriënten bij de verondieping van plassen. Radbouduniversiteit Nijmegen, Rapportnr 12.VDP.01.
- Jaarsma, N., M. Klinge & L. Lamers (2008). Van helder naar troebel en weer terug. Rapport STOWA 2008-04, ISBN 978.90.5773.386.4.
- Ministerie Infrastructuur en Milieu (2010). Handreiking voor het inrichten van diepe plassen.
- Ridder, W.S. (2014). Partijkeuringen op baggerspecie conform het Besluit Bodemkwaliteit. WCB-terrein te Nieuwegein. BK-Bodem, 133941, Dordrecht.
- 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.
- Smolders, A.J.P., L.P.M. Lamers, M. Moonen, K. Zwaga & J.G.M. Roelofs (2001). Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. *Biogeochemistry* 54: 219-228.
- Staatscourant (2010). Circulaire herinrichting van diepe plassen. Nr. 20128, 24 december 2010.
- Vink, J.P.M., C. vd Guchte, J.J.G. Zwolsman, L.M. vd Heijdt, J.M. v Steenwijk en J. Tuinstra (1999): Naar een nieuwe beoordeling van zware metalen in sediment; analyse van biologisch beschikbare fracties en toetsing aan risicogrenzen. AKWA/RIZA rapport 99.007, Lelystad.
- 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., R. Comans, J. Dijkstra, L. Lamers (in prep). Soils in lakes I: Surface water quality-impact of metals and nutrients by large-scale storage of soils in sandpits and lakes.
- Vollenweider, R. A. (1975). Input-Output models, with special reference to phosphorus loading concept in limnology. Conference paper (1975), Chemical-Ecological Considerations for defining the goals of water pollution control, Kastanienbaum, Switzerland, April 19-21, 1972.
- Vollenweider, R.A. (1976). Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Mem. 1st. Ital. Idrobiol.* 33: 53- 83.

A Vaste stof karakteristieken grondpartijen

Indicator	Criterium (bron)
P-totaal (g/kg)	<1,36: goed (Boers en Uunk,1990)
Fe/P-ratio (kg/kg)	< 0,055 (Boers en Uunk,1990)
Fe/P-ratio (mol/mol)	> 10 (Geurts, 2010; Boers en Uunk, 1990)
(Fe-S)/P-ratio	>10 (Jaarsma et al., 2008)

Analyses						
Partij	Deelnr	Fe (mg/kg)	P (mg/kg)	S (mg/kg)	% Fosfaat	% Sulfaat
1	a	100.000	3.100	1.600	0,95	0,48
	b	97.000	3.500	1.300	1,07	0,39
2	a	100.000	4.200	1.500	1,29	0,45
	b	97.000	2.800	1.400	0,86	0,42
3	a	79.000	2.800	1.500	0,86	0,45
	b	84.000	2.000	880	0,61	0,26
4	a	80.000	2.800	1.400	0,86	0,42
	b	74.000	2.800	1.500	0,86	0,45
5	a	76.000	2.800	2.000	0,86	0,60
	b	78.000	3.500	1.900	1,07	0,57
6	a	63.000	2.500	2.500	0,77	0,75
	b	69.000	2.800	2.200	0,86	0,66
7	a	66.000	2.400	2.300	0,74	0,69
	b	62.000	2.600	2.000	0,80	0,60
8	a	73.000	2.700	3.400	0,83	1,02
	b	78.000	1.400	1.300	0,43	0,39
9	a	81.000	3.000	1.800	0,92	0,54
	b	82.000	3.100	1.600	0,95	0,48
10	a	85.000	3.100	1.800	0,95	0,54
	b	84.000	3.100	1.900	0,95	0,57
11	a	76.000	2.600	1.900	0,80	0,57
	b	85.000	3.200	2.400	0,98	0,72
13	a	76.000	4.400	2.000	1,35	0,60
	b	77.000	3.400	1.900	1,04	0,57
14	a	26.000	730	730	0,22	0,22
	b	28.000	760	720	0,23	0,22
16	a	73.000	4.100	2.000	1,26	0,60
	b	80.000	4.300	1.700	1,32	0,51
17	a	85.000	3.200	2.100	0,98	0,63
	b	84.000	3.500	1.500	1,07	0,45
18	a	82.000	3.300	2.200	1,01	0,66
	b	80.000	3.600	1.900	1,10	0,57
19	a	47.000	3.700	1.900	1,13	0,57
	b	47.000	2.800	1.800	0,86	0,54
20	a	39.000	970	1.800	0,30	0,54
	b	33.000	1.200	1.300	0,37	0,39
21	a	30.000	1.100	1.600	0,34	0,48
	b	27.000	1.600	1.700	0,49	0,51
22	a	42.000	1.100	1.700	0,34	0,51
	b	36.000	1.700	1.500	0,52	0,45
23	a	35.000	1.200	1.000	0,37	0,30
	b	29.000	1.500	1.700	0,46	0,51
24	a	29.000	870	1.000	0,27	0,30
	b	31.000	1.900	1.300	0,58	0,39
25	a	31.000	1.100	1.400	0,34	0,42
	b	30.000	1.200	1.500	0,37	0,45
Vers	a	68.000	2.100	1.100	0,64	0,33
	b	69.000	2.200	1.400	0,67	0,42

Indicatoren fosfaatnalevering			
P-totaal (g/kg)	P:Fe < 0,055 kg/kg	Fe/P (mol/mol)	Fe-S/P (mol/mol)
3,1	0,031	18	17
3,5	0,036	15	15
4,2	0,042	13	13
2,8	0,029	19	19
2,8	0,035	16	15
2,0	0,024	23	23
2,8	0,035	16	15
2,8	0,038	15	14
2,8	0,037	15	14
3,5	0,045	12	12
2,5	0,040	14	13
2,8	0,041	14	13
2,4	0,036	15	14
2,6	0,042	13	12
2,7	0,037	15	14
1,4	0,018	31	30
3,0	0,037	15	14
3,1	0,038	15	14
3,1	0,036	15	15
3,1	0,037	15	14
2,6	0,034	16	15
3,2	0,038	15	14
4,4	0,058	10	9
3,4	0,044	13	12
0,7	0,028	20	19
0,8	0,027	20	19
4,1	0,056	10	9
4,3	0,054	10	10
3,2	0,038	15	14
3,5	0,042	13	13
3,3	0,040	14	13
3,6	0,045	12	12
3,7	0,079	7	7
2,8	0,060	9	9
1,0	0,025	22	20
1,2	0,036	15	14
1,1	0,037	15	14
1,6	0,059	9	8
1,1	0,026	21	20
1,7	0,047	12	11
1,2	0,034	16	15
1,5	0,052	11	10
0,9	0,030	18	17
1,9	0,061	9	8
1,1	0,035	16	14
1,2	0,040	14	13
2,1	0,031	18	17
2,2	0,032	17	17

B Analyseresultaten (porie)water

nr	Datum	Compart.	ID	pH	Alkali- niteit meq/L	Redox mV	O2 mg/L	EGV µS/cm	TIC µmol/l	CO2 µmol/l	HC03 µmol/l	NO3 µmol/l	NH4 µmol/l	NO3+NH4 µmol/l	PO4 µmol/l	Na µmol/l	K µmol/l	Cl µmol/l	Al µmol/l	Ca µmol/l	Fe µmol/l	Mg µmol/l	Mn µmol/l	P µmol/l	S µmol/l	Si µmol/l	Zn µmol/l	Fe/P mol/mol	Fe/PO4 mol/mol
1	16-07-14	Water	O2 slib	7,48	2,09	142,2	933	3997	294	3703	23,5	3,1	26,5	3,9	1999	200	3378	34,6	2272	0,4	1251	0,4	4,8	1865	20	0,1	0,1	0,1	
2	16-07-14	Sediment	O2 slib	7,04	4,54	151,3	1584	4159	756	3402	10,8	4,8	15,5	2,3	1585	124	2729	27,8	7430	8,9	1189	7,2	2,5	5578	177	1,2	3,5	3,9	
3	16-07-14	Water	O2 13	7,58	1,87	143,4	777	1533	92	1441	304,4	2,0	306,4	4,4	1435	167	2868	56,6	2036	0,7	989	0,1	4,8	1333	36	0,3	0,1	0,2	
4	16-07-14	Sediment	O2 13	7,61	2,78	150,4	1027	2202	122	2080	1464,3	0,5	1464,8	4,2	877	150	2490	10,3	4261	0,3	609	0,1	4,4	1796	229	0,1	0,1	0,1	
5	16-07-14	Water	O2 19	7,66	1,79	145,8	716	1442	73	1310	92,9	2,6	95,5	19,0	1235	234	2754	18,5	1553	0,4	1175	0,3	19,3	1190	17	0,2	0,0	0,0	
6	16-07-14	Sediment	O2 19	7,56	3,76	153,9	854	3319	208	3171	928,8	1,2	930,0	5,5	544	213	2158	7,9	3538	0,2	457	0,0	6,2	998	226	0,2	0,0	0,0	
7	16-07-14	Water	N2 slib	7,97	2,09	147,5	852	1722	44	1678	10,7	2,2	13,0	1,7	1273	186	2749	1,2	2383	3,0	1221	1,0	1,1	1880	45	0,1	2,8	1,8	
8	16-07-14	Sediment	N2 slib	7,25	5,21	-18,2	1377	5039	599	4440	0,7	23,1	23,8	1,4	1327	129	2570	9,2	6327	26,5	1018	41,9	1,5	4135	166	0,5	18,1	18,4	
9	16-07-14	Water	N2 13	8,49	2,38	-70,5	659	1877	14	1862	26,0	4,1	30,0	2,3	1261	201	2696	13,0	1812	0,3	728	1,9	3,6	809	58	0,2	0,1	0,1	
10	16-07-14	Sediment	N2 13	7,80	5,28	9,3	882	4798	177	4621	0,5	57,9	58,4	1,9	790	167	2401	6,9	3723	1,1	546	20,6	3,0	970	243	0,3	0,3	0,6	
11	16-07-14	Water	N2 19	8,39	2,70	-3,1	633	2126	21	2105	8,1	12,5	20,7	1,8	1186	228	2602	5,0	1625	1,7	715	4,1	2,6	624	45	0,1	0,6	0,9	
12	16-07-14	Sediment	N2 19	7,63	9,73	17,4	1051	8998	481	8517	-0,3	87,8	87,5	1,7	568	271	2114	13,3	4908	43,4	700	54,3	8,9	145	290	0,2	4,9	25,9	
13	23-07-14	Water	O2 slib	8,18	2,28	133,4	1001	2055	32	2023	14,9	2,4	17,3	1,2	1721	222	3146	1,7	2650	0,1	1063	0,1	1,2	2234	66	0,0	0,1	0,1	
14	23-07-14	Sediment	O2 slib	7,28	3,44	144,2	1297	3724	421	3303	9,4	8,0	17,4	1,0	1615	146	2877	1,0	4793	7,7	914	12,5	0,6	3679	142	0,0	12,2	7,5	
15	23-07-14	Water	O2 13	7,99	1,90	135	822	1692	41	1641	327,9	2,1	330,0	2,0	1351	155	2886	0,9	2022	0,3	875	0,2	2,1	1375	73	0,0	0,1	0,1	
16	23-07-14	Sediment	O2 13	7,69	2,57	143,2	929	2471	117	2354	630,5	5,0	635,5	2,4	1045	143	2752	1,0	3241	0,1	493	0,1	2,1	1609	217	0,0	0,1	0,1	
17	23-07-14	Water	O2 19	8,01	1,84	144,2	741	1771	41	1730	103,0	2,1	105,0	8,8	1164	225	2708	0,5	1654	0,2	907	0,0	9,8	1175	56	0,0	0,0	0,0	
18	23-07-14	Sediment	O2 19	7,65	3,41	154,7	860	4865	7	4858	1,5	13,1	14,6	1,0	1358	179	2804	0,9	2892	0,1	403	0,1	2,4	1075	212	0,0	0,0	0,4	
19	23-07-14	Water	N2 slib	9,22	1,54	199,9	860	4865	7	4858	1,5	13,1	14,6	1,0	1358	179	2804	0,9	2892	0,1	403	0,1	2,4	1075	212	0,0	0,0	0,4	
20	23-07-14	Sediment	N2 slib	7,28	4,65	-2	646	4848	550	4298	0,6	39,1	39,6	0,9	1299	101	2668	0,6	5539	29,2	806	37,8	0,7	3767	171	0,0	39,9	33,6	
21	23-07-14	Water	O2 13	9,57	2,01	-18,8	685	1453	1	1452	9,0	16,6	25,6	2,3	1286	199	2957	0,2	1699	0,2	651	1,3	5,3	893	71	0,0	0,0	0,7	
22	23-07-14	Sediment	N2 13	7,84	3,50	24,7	795	3293	112	3182	1,2	54,0	55,2	2,6	1039	158	2690	0,2	2650	2,0	419	18,7	2,8	913	191	0,0	0,7	0,7	
23	23-07-14	Water	N2 19	9,47	2,66	5,6	648	1900	2	1899	0,6	35,5	36,2	4,0	1197	243	2634	0,4	1612	0,3	682	3,2	10,1	673	64	0,0	0,0	0,1	
24	23-07-14	Sediment	N2 19	7,77	7,79	31,1	825	7531	295	7237	0,4	145,4	145,8	1,2	790	263	2344	0,6	3472	34,7	576	42,5	6,9	332	258	0,0	5,1	28,2	
25	31-07-14	Water	O2 slib	8,30	2,81	215,4	1054	2497	30	2467	7,4	4,8	12,2	0,2	1573	187	2620	0,9	3099	0,3	1129	0,0	0,9	2540	107	0,1	0,4	2,0	
26	31-07-14	Sediment	O2 slib	7,27	3,44	82,2	1241	3649	417	3232	5,4	8,1	13,5	0,1	1520	153	2854	0,5	4651	0,9	1002	14,1	0,6	3280	152	0,2	16,4	153,2	
27	31-07-14	Water	O2 13	8,01	2,20	66,9	880	1827	42	1785	391,3	3,2	394,5	2,2	1507	284	2933	0,7	2288	0,8	920	0,2	3,2	1498	107	0,4	0,2	0,4	
28	31-07-14	Sediment	O2 13	7,71	2,84	75,6	900	2626	118	2508	360,0	6,8	366,9	1,2	1019	158	2528	0,4	3094	0,1	491	0,1	2,1	1603	223	0,2	0,0	0,1	
29	31-07-14	Water	O2 19	8,11	2,16	71,5	760	1889	35	1865	81,1	1,7	82,8	5,4	977	237	2507	0,2	1914	0,2	946	0,0	8,8	1261	84	0,2	0,0	0,0	
30	31-07-14	Sediment	N2 slib	7,62	3,56	82,2	837	3543	193	3350	44,3	13,1	57,4	1,3	775	234	2320	0,7	2992	0,5	455	2,2	2,2	1160	225	0,2	0,2	0,4	
31	31-07-14	Water	O2 slib	9,24	1,83	62,5	882	1157	2	1155	1,6	18,9	20,5	0,9	1259	181	2693	0,5	2353	0,3	1149	5,4	1,6	2225	85	0,2	0,2	0,3	
32	31-07-14	Sediment	N2 slib	7,29	4,24	-11,5	1266	4342	479	3863	0,7	49,5	50,1	0,2	1222	112	2633	2,3	4893	35,8	791	35,5	0,8	3377	167	0,2	45,4	199,8	
33	31-07-14	Water	N2 13	9,60	2,24	-23,8	715	1210	1	1209	0,9	21,7	22,6	2,5	1201	210	2861	4,1	1896	0,2	732	1,5	6,1	1067	83	0,2	0,0	0,1	
34	31-07-14	Sediment	N2 13	7,89	3,12	5,4	808	2831	85	2747	2,6	64,5	67,1	1,5	1040	177	2726	0,5	2645	3,7	448	22,5	2,9	1045	188	0,1	1,3	2,4	
35	31-07-14	Water	N2 19	9,63	2,83	-10,6	673	1832	1	1831	0,3	45,9	46,2	6,9	1057	255	2529	0,9	1826	0,7	731	2,8	14,3	774	78	0,0	0,1	0,1	
36	31-07-14	Sediment	N2 19	7,71	7,20	16,2	985	7127	318	6808	0,8	135,6	136,4	1,3	889	258	2476	4,2	3865	40,3	571	46,5	7,7	447	264	0,2	5,3	30,8	
37	05-08-14	Water	O2 slib	7,80	2,58	185,9	992	2387	89	2299	5,6	3,8	9,4	0,3	1514	196	3542	1,3	2867	0,2	1094	0,0	0,5	2319	100	0,1	0,4	0,6	
38	05-08-14	Sediment	O2 slib	7,04	3,41	45	1206	3565	647	2918	4,2	10,3	14,5	0,4	1564	153	3738	1,1	4244	9,2	978	13,9	0,4	3187	150	0,2	25,2	24,2	
39	05-08-14	Water	O2 13	7,95	1,97	31,6	779	1720	45	1676	278,0	2,9	280,9	1,3	1256	176	3349	1,5	2028	0,1	853	0,0	1,5	1328	98	0,1	0,1	0,1	
40	05-08-14	Sediment	O2 13	7,50	2,74	43,3	894	2591	185	2406	235,9	7,7	243,6	1,5	1201	161	3696	2,4	3039	0,1	519	0,2	1,9	1581	228	0,1	0,1	0,1	
41	05-08-14	Water	O2 19	7,91	1,89	43,9	736	1864	54	1810	62,4	3,6	66,0	3,8	1096	22	3379	0,8	1850	0,1	912	0,0	4,4	1196	85	0,2	0,0	0,0	
42	05-08-14	Sediment	O2 19	7,42	3,54	54,3	851	3467	292	3175	35,9	18,5	54,4	1,4	958	234	3429	0,4	2929	0,8	493	3,2	2,2	1179	224	0,1	0,4	0,6	
43	05-08-14	Water	N2 slib	8,94	1,70	37,7	821	1124	3	1120	0,8	21,9	22,7	1,1	1271	169	3567	1,3	2133	0,8	1097	7,7	1,4	2000	82	0,1	0,6	0,8	
44	05-08-14	Sediment	N2 slib	7,10	3,90	-55,7	1202	3905	622	3282	0,3	57,4	57,7	0,4	1332	120	3903	2,3	4469	36,8	834	31,8	0,9	3062	163	0,2	42,9	89,8	
45	05-08-14	Water	N2 13	9,22	1,86	-43,5	687	1167	2	1165	1,0	22,6	23,6	2,7	1270	202	4105	0,8	1709	0,2	777	2,1	5,6	1041	74	0,1	0,0	0,1	
46	05-08-14	Sediment	N2 13	7,60	2,69	-9,6	807																						