

RIVM rapport 607605 002

**Een indicatorsysteem voor natuurlijke zuivering  
van oppervlaktewater. Achtergrondrapport**

Th. Ietswaart<sup>1</sup>, A.M. Breure<sup>2</sup>, L. Hersbach<sup>3</sup>, J.T.A  
Verhoeven<sup>3</sup>, R. Portielje<sup>4</sup>, P.C.M. Boers<sup>4</sup>, W.  
Admiraal<sup>5</sup>, H. Leslie<sup>5</sup>, N. Dankers<sup>6</sup>, B. Brinkman<sup>6</sup>,  
W. van Duin<sup>6</sup>, K. Dijkema<sup>6</sup>, B. Behrends<sup>7</sup>

september 2000

<sup>1</sup> RIVM-LWD, tegenwoordig IWACO, Groningen

<sup>2</sup> RIVM-ECO

<sup>3</sup> Universiteit van Utrecht

<sup>4</sup> RIZA Lelystad

<sup>5</sup> Universiteit van Amsterdam

<sup>6</sup> Alterra, Texel

<sup>7</sup> Terramare, Wilhelmshaven

Dit rapport is een aangepaste versie van RIZA werkdocument nr. 99.018X en LWD  
briefrapport nr. 007/99 LWD TB/ti

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van DGM-SVS, in het kader van project  
M/607601, Functionele Biodiversiteit en van de directie RIVM, in het kader van project  
S/607605, Duurzaamheid Ecosystemen.

RIVM, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, telefoon: 030 - 274 91 11; fax: 030 - 274 29 71

## **Voorwoord**

In dit rapport zijn een aantal literatuurstudies weergegeven, die als achtergrond gediend hebben bij het voorstel van een graadmeter voor de regulatie functie (life support functie) “zelfreinigend vermogen van oppervlaktewater” Het voorstel voor deze indicator is weergegeven in Ietswaart en Breure 2000.

# Inhoud

## Inleiding 7

### 1. Functionele biodiversiteit in lijnvormige wateren 9

- 1.1 *Inleiding* 10
- 1.2 *Beschrijving van lijnvormige wateren* 10
  - 1.2.1 Sloten 10
  - 1.2.2 Beken 11
- 1.3 *Diversiteit van soorten in lijnvormige wateren* 12
- 1.4 *Transportroutes en verwijderingsprocessen van vervuilende stoffen* 14
  - 1.4.1 Transportroutes van vervuilende stoffen 14
- 1.5 *Verwijderingsprocessen voor nutriënten* 16
- 1.6 *Verwijderingsprocessen voor pesticiden* 21
- 1.7 *Verwijderingsprocessen voor PAK* 21
- 1.8 *Verwijderingsprocessen voor zware metalen* 22
- 1.9 *Natuurlijke zuivering in de huidige situatie* 24
- 1.10 *Natuurlijke zuivering in het aquatische compartiment* 25
- 1.11 *Invloed van schoningsbeheer op natuurlijke zuiveringsprocessen* 26
- 1.12 *Diversiteit van processen in lijnvormige wateren* 28
- 1.13 *'Critical loads'* van vervuilende stoffen voor lijnvormige wateren 29
- 1.14 *Bufferstroken langs lijnvormige wateren* 29
- 1.15 *Nutriënten in bufferstroken langs sloten* 30
- 1.16 *Pesticiden in bufferstroken langs sloten* 32
- 1.17 *Nutriënten in bufferstroken langs beken* 32
- 1.18 *Suggesties voor indicatoren voor natuurlijke zuiveringsprocessen in lijnvormige wateren* 35
- 1.19 *Overzicht van kennis omtrent natuurlijke zuivering in lijnvormige wateren* 36
- 1.20 *Aanbevelingen voor verder onderzoek* 37
- 1.21 *Conclusies* 38

### 2. De relatie tussen biodiversiteit en het natuurlijk zuiverend vermogen van oppervlaktewatersystemen - meren en plassen 39

- 2.1 *Inleiding* 40
- 2.2 *(Bio)diversiteit en zuiverend vermogen van meren en plassen* 41
  - 2.2.1 Algemeen 41
  - 2.2.2 Fysische-chemische diversiteit 42
- 2.3 *Biotische diversiteit* 45
  - 2.3.1 Pelagiale zone 45
  - 2.3.2 Littoriale zone 46
- 2.4 *Sediment* 46
- 2.5 *Effecten van diversiteit op het natuurlijk zuiverend vermogen per stofsoort* 50
  - 2.5.1 Nutriënten 50
  - 2.5.2 Organische microverontreinigingen 52
  - 2.5.3 Zware metalen 54
- 2.6 *Sleutelprocessen/indicatoren* 55
  - 2.6.1 Verwijderingsroutes 55
  - 2.6.2 Indicatoren/sleutelsoorten 56
  - 2.6.3 Indicatie voor de verwijdering van stofsoorten in meren 57
- 2.7 *Discussie* 58
- 2.8 *Conclusie* 59

## Dankwoord 60

## Bijlage: Modellen 61

### 3. Rivieren 63

- 3.1 Inleiding 64
- 3.2 Rivier als 4-D systeem 64
- 3.3 Biodiversiteit 66
- 3.4 Natuurlijke zuivering 67
- 3.5 Zelfreiniging en biodiversiteit: veranderingen in Rijn en Maas 71
- 3.6 Natuurlijke zuiveringsprocessen: indicatie en monitoring 72
  - 3.6.1 Bepaling van het zuiveringsrendement 73
  - 3.6.2 Bepaling van de microbiële omzettingscapaciteit 73
  - 3.6.3 Beschrijving van de microbiële diversiteit 74
  - 3.6.4 Systeemreacties 74
- 3.7 Zelf-reiniging en biodiversiteit, enkele overwegingen 75

### 4. Functionele biodiversiteit in estuaria 77

- 4.1 Inleiding 78
- 4.2 Stand van kennis over natuurlijke zuiveringsprocessen in estuaria en kustwateren 78
  - 4.2.1 Verdunning 79
  - 4.2.2 Vastlegging in sediment 79
  - 4.2.3 Chemische vastlegging 79
  - 4.2.4 Adsorptie 80
- 4.3 Omzetting van ongewenste stoffen naar minder schadelijke stoffen 81
  - 4.3.1 Stikstofomzetting 81
  - 4.3.2 Natuurlijke organische stoffen 81
  - 4.3.3 Zwavel 81
  - 4.3.4 Organische verontreinigingen 82
  - 4.3.5 Natuurlijke stoffen 82
- 4.4 Mechanische verwijdering 82
  - 4.4.1 Waterplanten 82
  - 4.4.2 Diatomeeënschaaltjes 82
- 4.5 Conclusies 82
  - 4.5.1 Verband soortenrijkdom en verwijderingsvermogen 83
- 4.6 Kwelders 84
  - 4.6.1 Opslag en afbraak van nutriënten en microverontreinigingen in de kwelder 86
- 4.7 Conclusie 87

### 5. Sources, sinks and pathways of contaminants in estuaries 89

- 5.1 Introduction 90
- 5.2 Sources 90
  - 5.2.1 Nutrients 91
  - 5.2.2 Heavy metals 94
  - 5.2.3 Polycyclic aromatic hydrocarbons 94
  - 5.2.4 Polychlorinated biphenyls 96
- 5.3 Sinks 96
  - 5.3.1 Nutrients 96
  - 5.3.2 Heavy metals 100
  - 5.3.3 Uptake of heavy metals by marine organisms 102
  - 5.3.4 Polycyclic aromatic hydrocarbons 104
  - 5.3.5 Polychlorinated biphenyls 107
- 5.4 Biototoxicity 108
  - 5.4.1 Heavy metals 108
  - 5.4.2 Polycyclic aromatic hydrocarbons 108
  - 5.4.3 Polychlorinated biphenyls 108
- 5.5 Biotopes 109
  - 5.5.1 Mussel beds (*Mytilus edulis*) 109
  - 5.5.2 The Impact of mussel beds on nutrient cycling 110
  - 5.5.3 The importance of *M.edulis* in transfer of contaminants from the water column to the sediment 110
  - 5.5.4 Effect of mussel beds on benthic fauna 112
- 5.6 Salt-marshes 113
- 5.7 Recent developments in biodiversity 114

**Literatuur 115**

**Bijlage 1 Verzendlijst 129**



## Inleiding

De directie Stoffen Veiligheid en Straling van het Ministerie van VROM en het RIVM hebben opdracht gegeven om een indicator te ontwikkelen voor de regulatiefunctie (life support functie, LSF) “natuurlijke zuivering van oppervlaktewater”. De bedoeling van de indicator is om aan de hand van ecosysteemkenmerken en soortensamenstelling inzicht te geven in het functioneren van het reinigingsproces in oppervlaktewater.

Het RIVM heeft aan deskundigen van universiteiten en andere instituten opdracht gegeven om voor de vier belangrijkste watersysteemtypen in Nederland de stand van kennis over de relatie ecosysteemkenmerken – reinigend vermogen de stand van de kennis samen te vatten. De gekozen watersysteemtypen zijn lijnvormige wateren, meren en plassen, grote rivieren en estuaria. Deze ecosystemen verschillen onderling zo sterk in morfologie, hydrologie en antropogene beïnvloeding dat een afzonderlijke behandeling het meest geëigend leek. De watertypen zijn gekozen aan de hand van hun ligging in het stroomgebied. Kleine lijnvormige wateren, sloten en beken, liggen veelal in agrarisch gebied en ontvangen direct mest en verontreinigende stoffen. Meren liggen verderop in het stroomgebied, grote rivieren ontvangen water uit een groot achterland en estuaria zijn de schakel tussen de grote rivieren en de zee. Grofweg kan men stellen dat de concentraties van stoffen afnemen van kleine naar grote wateren.

De resultaten van de literatuurstudies zijn gebruikt bij het formuleren van een voorstel voor een indicator dat is verwoord in een apart rapport (Ietswaart & Breure 2000).



## **1. Functionele biodiversiteit in lijnformige wateren**

Liesbeth Hersbach en Jos T.A. Verhoeven  
Vakgroep Botanische Oecologie en Evolutiebiologie, UU, Postbus 80084, 3508 TB Utrecht

## 1.1 Inleiding

Lijnvormige wateren komen in Nederland zeer algemeen voor en worden sterk beïnvloed door menselijk handelen. Het netwerk van lijnvormige watergangen heeft als hoofdfunctie het reguleren van de waterhuishouding in de polders, ten behoeve van de landbouw. Er zijn twee hoofdgroepen van lijnvormige wateren te onderscheiden, de laaglandbeken en de sloten.

Laaglandbeken komen vooral voor in zandgebieden in Oost-Nederland en voeren stromend water. De beken zijn grotendeels gesitueerd in agrarisch gebied, waar ze veelal genormaliseerd zijn. De stroomgebieden en oeverzones van deze laaglandbeken zijn op de meeste plaatsen in cultuur gebracht. Sloten zijn gegraven watergangen ten behoeve van de eerder genoemde waterhuishoudingsregulering. Het water is over het algemeen stilstaand of zwak stromend. De stroomrichting kan wisselen doordat het waterpeil wordt geregeld met behulp van bemaling en het inlaten van water. Sloten zijn gewoonlijk niet breder dan ongeveer 6 tot 10 meter en niet veel dieper dan 1,5 meter. In Nederland wordt, aan de hand van deze definitie, de totale lengte aan sloten geschat op 250.000 kilometer. De grootste dichtheid van sloten wordt gevonden in Friesland, Zuid-Holland, Noord-Holland en Utrecht, met name in veenweidegebieden (Gorree *et al.*, 1995).

Lijnvormige wateren zijn aquatische ecosystemen. In het ondiepe water kunnen ondergedoken, drijvende of emergente planten voorkomen en langs de kanten is er ook mogelijkheid voor oevervegetatie. De vegetatie en bodem bieden niches voor macrofauna, vissen en micro-organismen. De diversiteit van lijnvormige aquatische ecosystemen, veelal uitgedrukt als het aantal soorten flora en fauna dat er voorkomt, kan groot zijn, zelfs in de sterk door beheersmaatregelen beïnvloede Nederlandse beken en sloten. In gebieden met een verslechterde milieukwaliteit (b.v. eutrofiëring) is deze diversiteit echter aanzienlijk minder. Het bestaan van een mogelijk verband tussen de diversiteit in ecosystemen en hun ecologisch functioneren in termen van energiestroom en stofkringlopen is momenteel binnen de ecologie een zeer actueel onderzoeksthema. In dit kader zal in deze notitie worden onderzocht of er een verband bestaat tussen de diversiteit van Nederlandse lijnvormige wateren en hun zelfreinigend vermogen. Een onderliggende vraag hierbij is of een grotere soortsdiversiteit leidt tot een grotere 'functionele diversiteit', een grotere verscheidenheid aan biogeochemische (waterzuiverende) processen. Hierbij zal uitgegaan worden van bestaande kennis, en zullen ook kennislacunes en discussiepunten worden aangedragen.

Deze studie zal zich richten op zuivering m.b.t. nutriënten, pesticiden, zware metalen en PAK. Het effect van het beheer van de watergangen op de natuurlijke zuivering zal beschreven worden en de mogelijke rol van bufferzones hierin. Er zal onderscheid gemaakt worden tussen natuurlijke beken enerzijds en sloten en gecultiveerde beken anderzijds. Verder zullen de oever en de watersysteem afzonderlijk behandeld worden en wordt er onderscheid gemaakt tussen drie verschillende bodemtypen; zand-, veen- en kleigrond.

## 1.2 Beschrijving van lijnvormige wateren

### 1.2.1 Sloten

Sloten zijn gegraven watergangen voor de regulering van het waterpeil in voornamelijk agrarische gebieden. Om zo min mogelijk areaal voor de teelt van gewas of het houden van vee te verliezen, is er meestal een abrupte overgang tussen sloten en landbouwperceel. Het talud is steil en de rand van het perceel wordt zoveel mogelijk medegebruikt voor de teelt van gewas. De slootkant zelf kan ook worden betrokken bij de productie van het bedrijf, door het

maaien en verzamelen van de vegetatie en gebruik als ruwvoer (Twisk *et al.*, 1991a). Voor sloten is er dus nauwelijks sprake van een overgangszone tussen het landbouwperceel en het oppervlaktewater. De laatste jaren echter is er veel belangstelling om in agrarische gebieden bufferstroken in te richten (Orleans *et al.*, 1994; Reus *et al.*, 1998; Arts *et al.*, 1998).

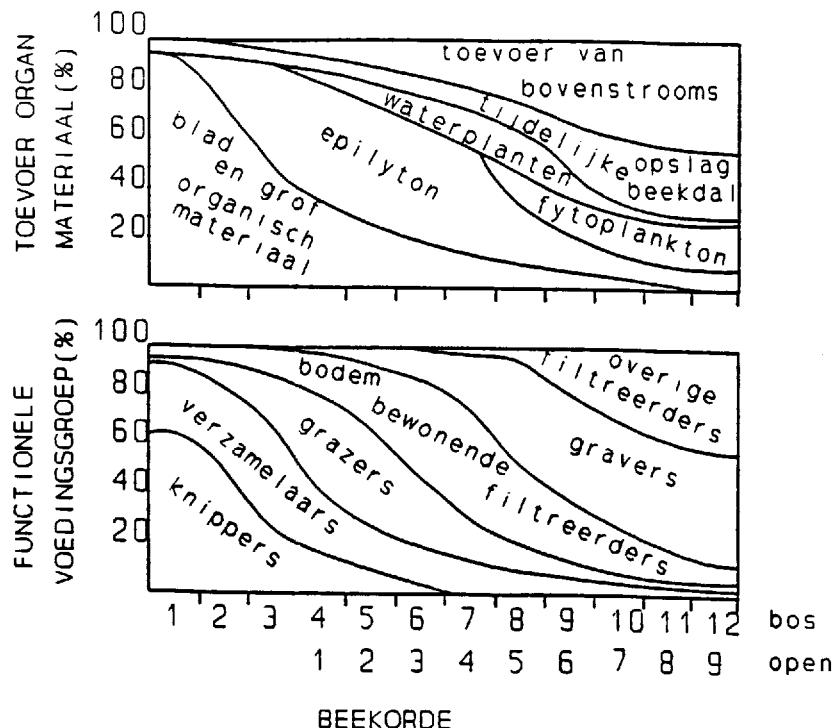
Sloten worden heel intensief beheerd om het watervoerend vermogen te waarborgen (Van Strien, 1986). Door natuurlijke processen zouden sloten verlanden en uiteindelijk verdwijnen. Om die reden is er regelmatig onderhoud nodig. Het slootbeheer in landbouwgebieden is vastgelegd in de 'keur'. Hierin staat aan welke eisen sloten moeten voldoen qua breedte, diepte, schoningsfrequentie en -tijdstip (Orleans *et al.*, 1996). Bij het slootschonen worden de waterplanten losgemaakt en samen met wat bagger op de kant getrokken en daar gedeponeerd. De oevers die door het vee zijn vertrapt bij het drinken worden afgestoken en ook opgehaald (Van Strien, 1986). In veenweidegebieden worden de sloten meestal jaarlijks in november geschoond. Daarnaast moeten sloten eens in de vijf à tien jaar uitgebaggerd worden. De bagger wordt over het algemeen verspreid op het aangrenzende perceel (Orleans *et al.*, 1996; Twisk *et al.*, 1991a).

Zoals eerder vermeld stroomt het water in sloten niet of nauwelijks en kan de stroomrichting variëren. Het oppervlaktewater wordt over het algemeen niet beschaduwd door op de oever groeiende bomen. Hierdoor kunnen waterplanten zich vestigen in de watergangen. In een deel van de sloten is de vegetatie gevarieerd en bestaat uit ondergedoken, drijvende en emergente waterplanten. In sloten waar de nutriëntengehaltes van het water echter hoog zijn, kan de vegetatie eenzijdig worden en gedomineerd worden door een dek van eendenkroos. De diversiteit aan flora en fauna zal sterk gereduceerd worden. Doordat er weinig zonnestraling meer doordringt in de waterkolom krijgen ondergedoken waterplanten geen kans meer. Vele niches voor macrofauna en ichthyofauna kunnen hiermee verloren gaan

### 1.2.2 Beken

Beken stromen van nature vrij door het landschap en hebben een meanderend karakter. De reliëfpatronen, erosie- en sedimentatieprocessen die hiermee gepaard gaan bieden een grote ruimtelijke variatie, waar levensgemeenschappen van vissen en benthische diersoorten van afhankelijk zijn (Wolfert, 1991). Het stroomgebied van een beek kan worden onderverdeeld in drie ecotoxische eenheden; de beek zelf, het beekdal, de onmiddellijke abiotische en biotische omgeving van de beek, en de beekflank, de wijdere omgeving. In het stroomgebied kunnen verschillende zones onderscheiden worden aan de hand van het belangrijkste kenmerk: afstromend water in één richting. Van de bron tot de monding zijn dit het brongebied, de bovenloop, de middenloop en de benedenloop (Verdonschot, 1995).

Oorspronkelijk werden beken begeleid door oeverbossen. Een opgaande begroeiing van bomen en struiken langs de waterlopen heeft een grote schaduwwerking op de beken (Med. Landinrichtingsdienst). Door de beperkte instraling die het water bereikt, is er in deze stromen nauwelijks mogelijkheid voor foto-autotrofe organismen om zich te handhaven. Het 'River Continuum Concept' (Vannote, 1981) beschrijft het natuurlijk riviersysteem als een continuüm. De lage orde stromen in de bovenloop (orde 1 tot 3) zijn zo smal, dat ze in de natuurlijke situatie worden overschaduwd door het gesloten boomkronendak. Hierdoor kan instraling de waterkolom nauwelijks bereiken en zal de produktie van autochtoon materiaal beperkt worden. Meer dan driekwart van de energiebron van lage orde stromen bestaat uit de input van allochtoon materiaal; terres-trisch geproduceerd organisch materiaal zoals bladeren, takken, naalden e.d. (figuur 1.1). Autotrofe processen nemen geleidelijk toe in de middenloop, orden 4 tot 8, waar de instraling de waterkolom kan bereiken. Het aandeel van allochtoon materiaal aan de energie-input neemt af en wordt overgenomen door de produktie van autochtoon materiaal door waterplanten.



Figuur 1.1. Verschuiving van voedselbronnen en functionele voedingsgroepen gaande van bron naar monding (naar beekorde) in een beschaduwde en een onbeschaduwde beek (Verdonschot, 1995).

In Nederland zijn beken in agrarische gebieden grotendeels genormaliseerd; de loop is rechtgetrokken en het dwarsprofiel vergroot en uniform gemaakt om de beheersing van de waterhuishouding te bevorderen (Wolfert, 1991). Bovendien zijn de waterlopen ontdaan van beplanting en voorzien van onderhoudspaden om het mechanisch onderhoud van de beken te vergemakkelijken (Med. Landinrichtingsdienst). Hierdoor verdwijnt het karakteristieke patroon van beschaduwde laagste orde stromen zoals hierboven beschreven is. Instraling kan de waterkolom ook in dit deel van het stroomgebied bereiken, waardoor watervegetatie zich kan ontwikkelen en de input van allochtoon materiaal sterk wordt gereduceerd (figuur 1.1). Hierdoor treedt ook een verlies van een aantal functionele groepen organismen op. De aanwezigheid van macrofaunagroepen als knippers en verzamelaars zal sterk dalen als beken niet langer worden beschaduwde. Vanaf de oorsprong zullen er in de beekvoornamelijk grazers en bodem bewonende filtereers voorkomen, een vergelijkbare situatie als in beschaduwde beken vanaf de vierde orde (figuur 1.1; Verdonschot, 1995). De gecultiveerde beken lijken meer op sloten dan op het oorspronkelijke systeem en het schoningsbeheer zoals beschreven voor sloten zal vaak ook op deze beken toegepast worden. Het grote verschil is echter, dat beken stromend water in één richting voeren en dat sloten nagenoeg stilstaand water met variabele stroomrichting bevatten.

### 1.3 Diversiteit van soorten in lijnvormige wateren

De diversiteit van de vegetatie in lijnvormige wateren vormt een belangrijk onderdeel van de algehele diversiteit in Nederlandse ecosystemen. Zowel op de oever als in het water kunnen vele flora- en faunasoorten voorkomen afhankelijk van de omstandigheden in de watergangen.

In niet-geëutrofieerde sloten kan zich een diverse vegetatie van ondergedoken waterplanten en oeverplanten ontwikkelen. Welke plantensoorten dat zijn is erg afhankelijk van de grondsoort van de watergang. Met het oog op de algehele diversiteit is het van belang niet-

geëutrofieerde watergangen in alle verschillende grondsoorten te handhaven. In geëutrofieerde watergangen worden de verschillen tussen de diverse grondsoorten overstemd door de nutriëntenstatus van het water en de bodem en worden de watergangen meer uniform qua vegetatie. Er zal zich een soortenarme vegetatie ontwikkelen, gedomineerd door een kroosdek. De samenstelling van de fauna in sloten wordt beïnvloed door de samenstelling van de vegetatie omdat de flora niches voor fauna creëert. Beltman (1987) onderzocht het voorkomen van macrofauna in sloten en vond dat er in vegetaties met een gering soortenaantal minder soorten macrofauna voorkwamen dan in sloten met vele plantensoorten. Door de bedekking van eendenkroos of kroosvaren wordt de insraling en de diffusie van zuurstof naar het onderstaande water belemmerd (Hesen, 1998). Daarnaast leidt de hoge turnoersnelheid van kroos tot grote zuurstofvraag, wat de zuurstofgehalten in het water nog verder reduceert (Meuleman, 1999). Met name in wateren met stilstaand of langzaam stromend water kan dit leiden tot slechte waterkwaliteit en afname van de soortenrijkdom van aquatische levensgemeenschappen (Hesen, 1998). Met behulp van eutrofiëeringsmodellen wordt de kroosbedekking in watergangen gesimuleerd om het wel of niet aanwezig zijn van ondergedoken waterplanten te voorspellen. Het model PCDitch heeft tot doel te onderzoeken bij welke nutriëntenbelasting een omslag optreedt van watervegetatie gedomineerd door ondergedoken waterplanten naar een gesloten dek van kroos. De resultaten van deze simulaties blijken in grote mate overeen te komen met de waarnemingen in het veld (Janse & Van Puijenbroek, 1997).

In natuurlijke, beschaduwde beken kunnen zich nauwelijks ondergedoken waterplanten vestigen, door de geringe lichtinval. Op de oever daarentegen kan een bosrand of hooiland aanwezig zijn waar vooral in het laatste geval een grote diversiteit van planten gevonden kan worden. In gecultiveerde beken kunnen zich, door de afwezigheid van beschaduwing, ook ondergedoken waterplanten vestigen. In de oeverzone wordt dit echter bemoeilijkt door de beschoeiingen die veelal worden aangebracht om de erosie- en sedimentatieprocessen tegen te gaan. Het niet langer toestaan van deze karakteristieke processen in beken zorgt ook voor een sterke achteruitgang van natuurlijke meanderingsprocessen in de beken en verlaagt de ruimtelijke diversiteit die zo belangrijk is voor fauna in de beek.

Schoningsbeheer in lijnvormige wateren kan invloed hebben op de soortensamenstelling van de watervegetatie. Beltman (1987) vond bij vergelijking van twee slootschoningsmethoden verschillen in de aanwezigheid van vegetatietypen. Zo werden bij slootschoning met behulp van een maaikorf de drijvende planten bevoordeeld, terwijl bij gebruik van een slootbak de ondergedoken waterplanten in het voordeel waren. De soortenaantallen verschilden niet significant. Door de verandering in de vegetatie worden ook de faunagemeenschappen door het schoningsbeheer beïnvloed. De overblijvende waterplanten kunnen dienen als refugia voor fauna; niet alle soorten zullen zich echter na slootschoning kunnen handhaven. Beltman (1987) vond een daling van 42 naar 30 soorten macrofauna vóór, respectievelijk na slootschoning.

Door het verlandingsproces als gevolg van minder dan een keer per jaar slootschonen kan er verandering van de vegetatiesamenstelling optreden. Ondergedoken waterplanten worden vervangen door planten aangepast aan plas-dras situaties. Dit kan leiden tot een verlaging van de diversiteit, als de plas-dras rand gedomineerd wordt door planten die relatief grote hoeveelheden nutriënten kunnen opnemen en een dichte vegetatiestructuur hebben. Daardoor zijn dit soort planten erg sterk in de competitie om licht en nutriënten. Dit is bekend van Riet (*Phragmites australis*) en Grote Lisdodde(*Typha latifolia*).

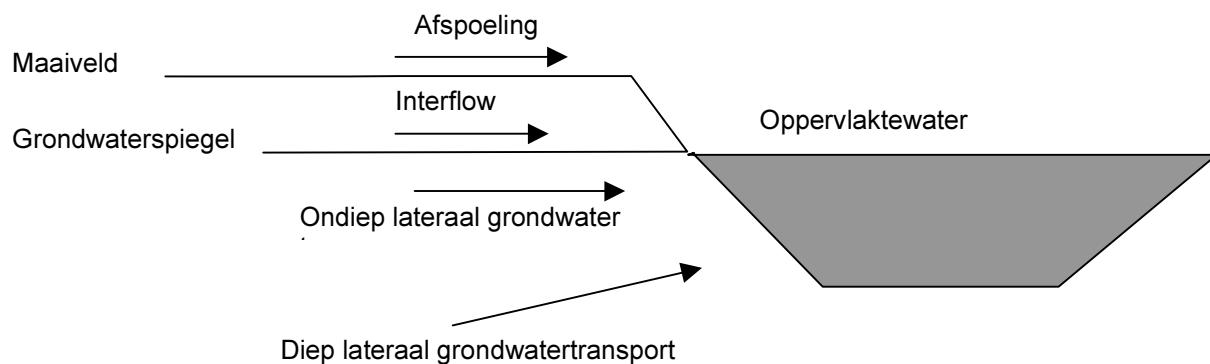
De macrofauna op en in de bodem van lijnvormige wateren wordt vaak ingedeeld in functionele groepen. In waterbodems spelen de bioturbatoren ('bioturbators'), knippers ('shredders') en afbrekers ('decomposers') een belangrijke rol. Bioturbatoren mixen en redistribueren organisch materiaal, partikels en micro-organismen de diepte in. Knippers

verkleinen organisch materiaal zodat het makkelijker afbreekbaar wordt voor andere organismen. Afbrekers zorgen voor de dekompositie van organisch materiaal waarbij koolstof en essentiële nutriënten weer vrijkomen voor primaire produktie (Freckman *et al.*, 1997). In de bodem zelf kunnen ook micro-organismen voorkomen. Het voorkomen van deze soorten organismen is klein en beperkt tot de bovenste laag van het sediment. Het voorkomen van soorten wordt beïnvloed door de beschikbaarheid van licht en het zuurstofgehalte in/van de bodem (Palmer *et al.*, 1997). De diversiteit van micro-organismen in de bodem is nog nauwelijks onderzocht in ecosystemen. Het merendeel van de soorten is nog niet beschreven (Freckman *et al.*, 1997). Het zou kunnen dat er in elk compartiment van een oecosysteem andere soorten micro-organismen actief zijn. Voor de beschrijving van de diversiteit van bodemleven worden micro-organismen ingedeeld in functionele groepen op basis van grootteklassen en bodemhabitat. Een verfijnde verdeling kan volgen gebaseerd op life history, fisiologie, voedselvoorkeur en micro-habitat (Brussaard *et al.*, 1997).

## 1.4 Transportroutes en verwijderingsprocessen van vervuilende stoffen

### 1.4.1 Transportroutes van vervuilende stoffen

Er zijn verschillende transportwegen te onderscheiden waارlangs vervuilende stoffen vervoerd kunnen worden van het landbouwperceel naar het oppervlaktewater. Dit transport kan verlopen via water of via lucht. In water kunnen stoffen worden vervoerd door (1) afspoeling over het bodemoppervlak ('surface runoff'), (2) laterale waterstroming door de onverzadigde zone en het bovenste grondwater ('subsurface runoff') en (3) diep lateraal grondwatertransport (figuur 1.2; Hendriks & Ter Keurs, 1992).



Figuur 1.2. Transportwegen van water en eventueel daarin opgeloste stoffen naar het oppervlaktewater (Hendriks & Ter Keurs, 1992)

Op klei en veen zal het aandeel van het diepe laterale grondwatertransport gering zijn vanwege de lage permeabiliteit van de bodem. Op zandgronden zal dieper lateraal grondwatertransport een belangrijker aandeel hebben. Deze grondsoort is heel permeabel en wordt minder gedraineerd dan klei- en veengronden.

Op klei- en veengronden vindt er veel drainage plaats. Het water wordt versneld afgevoerd naar het oppervlaktewater door middel van buizen. Hierdoor komt het water, met de daarin meegevoerde vervuilende stoffen, onderweg van het landbouwperceel naar het oppervlaktewater niet meer in contact met natuurlijke zuiveringsprocessen (Osborne & Kovacic, 1993). Bovendien komt het water op bepaalde punten de watergangen binnen en niet meer diffuus zoals in de ongedraineerde situatie. De vervuilende stoffen bereiken het

water als het ware door puntbronnen en kunnen daar pas door natuurlijke processen verwijderd worden. Hierdoor vindt er accumulatie van de vervuilende stoffen in de watergangen plaats, die heterogeen in de ruimte verdeeld is.

Er zijn verschillende bronnen te onderscheiden die bijdragen aan de verhoogde, anthropogene aanvoer van nutriënten naar het oppervlaktewater. De hoeveelheid nutriënten die lijnvormige wateren kunnen bereiken hangt af van de hoeveelheid mest die is aangewend op het naastgelegen landbouwperceel, van de hoeveelheid nutriënten die door natte en/of droge atmosferische depositie op de bodem terechtkomt, infiltratie van oppervlaktewater afkomstig van vervuilde rivieren en door aanvoer van nutriënten door kwelwater. De aanvoer van vervuiled rivierwater heeft een geringe bijdrage, kwelwater is ook geen grote input van stikstof maar kan wel heel belangrijke bijdrage voor fosfaat zijn (Verhoeven *et al.*, 1993). De nutriënten kunnen opgelost in water of gebonden aan deeltjes meegevoerd worden door watertransport naar het oppervlaktewater (Orleans *et al.*, 1994). Zandgronden zijn goed doorlucht en bevatten weinig organische stof, waardoor de adsorptiecapaciteit gering is. De nutriënten spoelen daarom relatief makkelijk uit naar diepere bodemlagen. Kleigronden hebben een groot bufferend vermogen voor meststoffen. De adsorptiecapaciteit wordt geleverd door kleimineralen en organische stof in de bodem. Op veengronden vindt er voor een groot deel opslag van afgestorven plantenbiomassa plaats, maar er kan ook mineralisatie van organische stof optreden (Berendse *et al.*, 1993). De vrijgekomen nutriënten kunnen opnieuw opgenomen worden door vegetatie en micro-organismen of gebonden worden aan de organische stof in de bodem. Wat rest kan uit- of afspoelen naar het oppervlaktewater.

De afvoer van stikstof en fosfaat naar het oppervlaktewater in landbouwgronden werd door Kroes *et al.* (1990) berekend voor verschillende bemestingsscenario's. Hierin wordt rekening gehouden met de Wet Bodembescherming en met emissiereducerende maatregelen voor ammoniak. De berekeningen voor de periode 1985-2000 laten zien dat de stikstof aanvoer naar het oppervlaktewater het hoogst is op zandgrond (150 kg/ha) en het laagst op veengrond (25 kg/ha) en daar tussenin voor kleigrond (50 kg/ha) en dat het voor fosfaat precies andersom het geval is; op veengrond 6 kg/ha, op zandgrond 2,5 kg/ha en op kleigrond 3 kg/ha. Deze gegevens werden afgelezen voor het jaartal 1998 (figuur 46 in Kroes *et al.*, 1990).

De belangrijkste bron van de toevoer van bestrijdingsmiddelen naar het oppervlaktewater is atmosferische depositie, die ongeveer 71% bedraagt. Van de overige 29% bereikt de helft van de bestrijdingsmiddelen het oppervlaktewater door uitspoeling. De resterende toevoer wordt veroorzaakt door druppeldrift, het verwaaien van bestrijdingsmiddelen. Hierin is ook meegenomen het direct meespuiten van het talud en de sloot met gewasbeschermingsmiddelen (Oomes, 1997). Bestrijdingsmiddelen worden nauwelijks gebruikt op graslanden, en vormen om die reden in veenweidegebieden een minder groot probleem dan op zand- en kleigronden (Reus *et al.*, 1998). Pesticiden kunnen getransporteerd worden van het landbouwperceel naar het oppervlaktewater door afspoeling (opgelost of gebonden aan sediment deeltjes) of subsurface runoff. Afspoeling is een transportweg voornamelijk voor stoffen die een klein adsorptievermogen hebben en zal optreden als de bodem waterverzadigd is en regenwater over de bodem naar de sloot spoelt (Reus *et al.*, 1998). Sterk adsorberende stoffen zullen accumuleren in de bovenste bodemlaag (Harris & Forster, 1997).

PAK bereiken lijnvormige wateren voornamelijk door atmosferische depositie. De belangrijkste bron van PAK is de industrie. Zware metalen zijn afkomstig van diffuse bronnen en kunnen getransporteerd worden in opgeloste vorm of gebonden aan sedimentdeeltjes via de lucht of via het water.

## 1.5 Verwijderingsprocessen voor nutriënten

Nutriënten als stikstof en fosfaat zijn systeemeigen stoffen en kunnen worden gerecycled. Planten kunnen de voedingsstoffen opnemen uit de bodem en gebruiken voor de produktie van biomassa. Deze biomassa komt na afsterven als detritus op de bodem terecht en kan worden afgebroken door micro-organismen. De voedingsstoffen worden gebruikt bij de produktie van microbiële biomassa of komen weer vrij in het wortelmilieu, alwaar ze kunnen worden opgenomen door planten. De kringloop is niet helemaal gesloten. Nutriënten kunnen voor het systeem verloren gaan door chemische omzetting in gasvormige fase, irreversibele binding of transport via water of biomassa naar buiten het systeem.

De processen die een rol kunnen spelen bij de natuurlijke zuivering van nutriënten uit water zijn voor stikstof en fosfaat deels gelijk (tabel 1). De nutriënten kunnen worden opgenomen door de water- en oevervegetatie, met name tijdens het groeiseizoen. Algen kunnen ook nutriënten opnemen uit de waterkolom. Het groeiseizoen voor dit perifyton begint al in februari/maart omdat de algen beter bestand zijn tegen koude dan macrofyten. In een aangelegd slotensysteem op Texel voor de nazuivering van effluent, werd de biomassa van epifytische en benthische algen gemeten in het voorjaar en de zomer. Er werd een piek gevonden in de biomassa van deze algen in april en mei. Dit wijst erop dat de opname van nutriënten door algen vooral van belang is in de periode voordat de macrofytenvegetatie volop groeit en de algen steeds meer gaan overschaduwen (Hersbach, 1997). De nutriënten die door de algen in biomassa geïncorporeerd worden, kunnen verder in de voedselketen opgenomen worden als algen door zoöplankton worden gegeten. Zoöplankton op zijn beurt kan worden genuttigd door vissen. Na het afsterven van dierlijk of plantaardig materiaal komt de organische stof op de bodem terecht, waar tijdens de afbraak nutriënten eerst in microbiële biomassa geïmmobiliseerd worden en vervolgens door mineralisatie weer in anorganische vorm beschikbaar komen. Onder aërobe omstandigheden verloopt dit proces ongeveer tweemaal zo snel als onder anaërobe condities. Opname van nutriënten in de vegetatie en in micro-organismen leiden slechts voor korte tijd tot opslag van nutriënten. Dit in tegenstelling tot de binding aan bodemdeeltjes of accumulatie in veenvorming, die nutriënten voor langere termijn aan de kringloop onttrekken (Richardson *et al.*, 1997).

Nutriënten kunnen ook geadsorbeerd worden aan bodemdeeltjes. Adsorptie is echter een reversibel proces, en voedingsstoffen kunnen door desorptie weer biologisch beschikbaar worden. Adsorptie is met name voor fosfaat en ammonium van belang. De adsorptiecapaciteit is afhankelijk van de grondsoort en kent een verzadigingsniveau (Orleans *et al.*, 1994).

Fosfaatbinding is afhankelijk van het gehalte ijzer, aluminium en calcium in de bodem. Onder zure condities (pH 4-6) wordt fosfaat vooral aan aluminium en aan (geoxideerd, driewaardig) ijzer gebonden, bij hoge pH (7-9) aan calcium. Onder anaërobe omstandigheden zal nalevering van fosfaat optreden (Arts *et al.*, 1998). De binding van fosfaat en ammonium is om deze redenen sterker in klei- en veenbodem dan in zandbodem.

Stikstof kan verwijderd worden uit het ecosysteem door denitrificatie. Denitrificerende bacteriën zetten onder anaërobe omstandigheden nitraat om in atmosferisch stikstof,  $N_2$  (Orleans *et al.*, 1994). Voor deze omzetting zijn, naast het zuurstofgehalte van de bodem, de aanwezigheid van een direct beschikbare koolstofbron en van voldoende nitraat van groot belang (Arts *et al.*, 1998). Nitraat wordt gevormd door nitrificatie; de bacteriële oxidatie van  $NH_4^+$ , die uitsluitend onder aërobe condities kan plaatsvinden (Arts *et al.*, 1998).

Nitraat kan ook worden omgezet in ammoniak door middel van de dissimilatieve nitraatreductie. Dit werd gevonden door Meuleman (1993) in het rietinfiltratieveld Lauwersoog. Dit microbiële proces vindt plaats onder anaërobe omstandigheden en treedt met name op bij de aanwezigheid van grote hoeveelheden makkelijk afbreekbaar organisch materiaal. Dissimilatieve nitraatreductie heeft onder deze omstandigheden waarschijnlijk de

voorkeur boven denitrificatie, omdat het eerstgenoemde proces energetisch gunstiger verloopt.

De netto stikstofverwijdering is afhankelijk van het aandeel van de verschillende processen. Denitrificatie, eventueel vooraf gegaan door nitrificatie, zorgt voor definitieve verwijdering van stikstof uit het systeem. Dit in tegenstelling tot dissimilatieve nitraatreductie, die de nitrificatie als het ware weer ongedaan maakt. De balans zal afhangen van de omstandigheden in de bodem.

Uitgaande van denitrificatie als belangrijkste proces voor de verwijdering van nitraat uit het systeem, zijn er voor de verwijdering van stikstof en fosfaat tegengestelde abiotische omstandigheden vereist. Voor denitrificatie zijn anaërobe omstandigheden nodig, terwijl onder dergelijke omstandigheden fosfaat nageleverd zal worden.

Naast de reeds genoemde verwijderingsprocessen in de bodem zijn er drie fysische processen in het water aan het bodemoppervlak die bijdragen tot de zuivering van het doorstromende water. Dit zijn het filteren van partikels uit passerend water, het verlagen van de sedimentdragende capaciteit door afname van de stroomsnelheid en de infiltratie van water en de daarin opgeloste nutriënten in de bodem (Arts *et al.*, 1998).

De verwijderingsprocessen voor nutriënten in lijnvormige wateren zullen verschillend verlopen in het water- en oevercompartiment en per grondsoort. Voor fosfaat en stikstof zal opname door vegetatie zowel door oever- als door watervegetatie kunnen optreden. Op de oever zal het afgestorven plantenmateriaal sneller afgebroken worden dan op de waterbodem, onafhankelijk van de grondsoort. De binding aan bodemdeeltjes zal in klei- en veenbodems groter zijn dan in zandbodems, vanwege de afwezigheid van kleimineralen en beperkte accumulatie van organische stof. De adsorptie van fosfaat zal voornamelijk optreden in oeverbodems, vanwege de vereiste aërobie. Vastlegging van stikstof en fosfor in organisch materiaal zal voornamelijk optreden op veenbodems en minder op klei- en zandgrond. Denitrificatie zal meer optreden in oeverbodems dan in waterbodem, omdat het proces vooral door de snelheid van nitrificatie wordt bepaald. In de oever zijn meer geoxideerde microsites aanwezig waar nitrificatie optreedt. Bovendien is er aanvoer van nitraat vanuit aangrenzende landbouwpercelen.

De beschreven verwijderingsprocessen voor nutriënten zullen nauwelijks verschillen voor natuurlijke beken enerzijds en sloten en gecultiveerde beken anderzijds. Het grootste verschil is de afwezigheid van watervegetatie in natuurlijke beken waardoor opname en accumulatie van afgestorven plantenmateriaal geen verwijderingsproces zal zijn in deze beken.

Tabel 1.1. Samenvattend overzicht van de processen die tot verwijdering of nabewerking van stikstof, fosfaat, pesticiden, PAK en zware metalen kunnen leiden. De processen en de belangrijkste voorwaarden of omstandigheden waaraan voldaan moet worden zijn weergegeven. Voororts is aangeduid welke organismen bij het proces betrokken zijn. Voor drie grondsoorttypen wordt aangegeven in hoeverre aan de voorwaarde kan worden gesplist voor de oever en de sloot (+ voldaan, - niet voldaan).

	Vorm	Proces	Reducerend of naleverend	Voorwaarde	Direct betrokken organismen	Indirect betrokken organismen	Zand-oever	Zand-sloot	Klei-oever	Klei-sloot	Veen-oever	Veen-sloot
Stikstof	$\text{NO}_3^-$	Opname door vegetatie	Reducerend	In opgeloste vorm	Hogere planten							
		Denitrificatie	Reducerend	Anaërobie	Denitrificerende bacteriën	Wortelende planten	-	+	+-	+	+-	+
				Hoog organisch stof gehalte			-	-	+-	+	+	
		Nitrificatie	Naleverend	Aërobie	Nitrificerende bacteriën	Wortelende planten	+	-	+-	-	+-	-
		Dissimilatieve nitraatreductie	Reducerend	Anaërobie Lage redoxpotentiaal	Bacteriën		-	-	+-	+	+-	+
				Hoog organisch stof gehalte					+-	+	+	
	$\text{NH}_4^+$	Immobilisatie vegetatie	Reducerend	In opgeloste vorm	Bacteriën							
		Mineralisatie	Naleverend	Detritus	Hogere planten							
		Nitrificatie	Reducerend	Aërobie	Nitrificerende bacteriën		+	+	+	+	+	+
							+	-	+-	-	+-	-

	Sedimentatie	Reducerend	Partikels in waterkolom								
	Dissimilatieve nitraatreduce	Naleverend	Anaërobie, Lage redoxpotentiaal	Bacteriën							
			Hoog organisch stof gehalte		-	-	+ -	+ -	+ +	+ +	
	Adsorptie	Reducerend	Kleimineralen		-	-	+ -	+ -	+ +	+ +	
Fosfaat	PO43- Opname door vegetatie	Reducerend		Hogere planten							
	Neerslag vanzouten	Reducerend	Metaal(hydr)oxiden		+ +	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +	
	Adsorptie	Reducerend	Kleimineralen of organische stof		-	-	+ +	+ +	+ +	+ +	
			Aërobie		+ +	-	-	-	-	-	
	Desorptie	Naleverend	Anaërobie		-	+ +	-	-	+ +	+ +	
Pesticiden	Adsorptie	Reducerend	Kleimineralen of organische stof		+ -	+ -	+ +	+ +	+ +	+ +	
	Afbraak micro-organismen	Reducerend	Hoog bodemvocht gehalte en temperatuur	Heterotrofe fermenterende bacteriën	-	-	+ +	+ +	+ +	+ +	
PAK	Irreversibele binding	Reducerend	Humusdeeltjes		-	-	+ -	+ -	+ +	+ +	

		Foto-oxidatie	Reducerend	Zonlicht, hogetemperatuur en aërobie					
	Afbraak micro-organismen	Reducerend	Koolstofbron van planten Aërobie	Aërobie heterotrofe bacteriën	Wortelende planten, bioturbatoren, filter feeders				
Zware metalen	Algem een	Opname door vegetatie	Reducerend	Hogere planten					
	Cd en Zn	Adsorptie	Reducerend	pH > 6 Kleimineralen of organische stof					
	Desorptie	Naleverend	pH < 6						
Pb en Cu	Adsorptie	Reducerend	pH > 6 Kleimineralen of organische stof						
	Desorptie	Naleverend	pH < 3,7						
Hg	Adsorptie	Reducerend	Kleimineralen of organische stof						

## 1.6 Verwijderingsprocessen voor pesticiden

De meest voorkomende organische microverontreinigingen in lijnvormige wateren zijn bestrijdingsmiddelen. In Nederland worden er in vergelijking tot omringende landen veel pesticiden gebruikt, ongeveer 19 kg werkzame stof per hectare per jaar op landbouwgrond (De Snoo, 1995). Er zijn vier hoofdgroepen bestrijdingsmiddelen te onderscheiden: 1. insecticiden, acariciden (mijten) en mollusciciden (slakken) (4% van het totale gebruik van bestrijdingsmiddelen); 2. herbiciden en groeiregulatoren, (20%); 3. fungiciden (schimmels en bacteriën), (28%); 4. nematiciden of grondontsmutters (aaltjes), (37%). De toxiciteit van de stoffen wordt niet alleen bepaald door de stof zelf, maar ook door omzettingsprodukten (Oomes, 1997). De huidige bestrijdingsmiddelen hebben een veel kortere halfwaarde tijd dan de oudere middelen. Zelfs onder slechte afbraakcondities werd nog een halfwaarde tijd gevonden ruim beneden de 180 dagen (Domsch, 1994).

Over (a)biotische processen die bestrijdingsmiddelen zouden kunnen verwijderen is nog niet veel bekend. De stoffen kunnen afgebroken worden door bodemmicro-organismen. Dit proces wordt beïnvloed door het bodemvochtgehalte en de temperatuur, en wellicht ook door de pH (tabel 1.1) (Harris & Forster, 1997). Deze natuurlijke verwijderingsprocessen voor pesticiden zullen ook in lijnvormige wateren op kunnen treden. Adsorptie aan kleimineralen of organische stof zal vooral kunnen plaatsvinden in klei- en veengrond en wordt zover bekend niet beïnvloed door het zuurstofgehalte in de bodem, zodat er geen verschil verwacht hoeft te worden tussen oeverbodem en waterbodem. De afbraak door micro-organismen zal vooral op klei- en veengrond plaatsvinden, omdat die grondsoorten een groter waterhoudend vermogen hebben dan zandgrond. Vanwege de vereiste hoge temperatuur zal de afbraak in oeverbodems hoger zijn dan in waterbodems. Verschil tussen beken en sloten is niet te verwachten, omdat watervegetatie geen rol blijkt te spelen bij de afbraak van pesticiden.

## 1.7 Verwijderingsprocessen voor PAK

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) is een andere groep organische microverontreinigingen waarmee lijnvormige wateren belast kunnen worden. Deze stoffen zijn niet systeemeigen en kunnen toxicisch zijn voor organismen in het systeem. PAK komen onder andere vrij bij de petroleum industrie (Reilly *et al.*, 1996) en bereiken het oppervlaktewater van sloten langs wegen door afspoeling van wegwater (De Graaf *et al.*, 1997). PAK hebben meerdere ringen van organische oorsprong en worden gekarakteriseerd door hun toxiciteit en moeilijke afbreekbaarheid (Schnoor *et al.*, 1995). Het is een groep van niet-polarische, hydrofobe en neutrale molekulen (Reilly *et al.*, 1996). Door deze eigenschappen zullen PAK in het sediment-water systeem vooral voorkomen in het sediment en slechts een klein deel zal vrij voorkomen in het water. De verhouding tussen sorptie aan sediment en het voorkomen in water wordt weergegeven in de Koc, dit is de verdeling van de stof over water en de organische component van de bodem. Het is een belangrijke milieuparameter, omdat het de fysische beweging van PAK beïnvloedt en daarmee de chemische en biologische degradatie. Deze waarde is echter sterk afhankelijk van het bodemtype. Om die reden wordt vaker gebruik gemaakt van de Kow, dit is de verdeling van de stof tussen octanol en water en geeft een indicatie van de verdeling van PAK tussen water en sediment (De Graaf *et al.*, 1997).

PAK kunnen binden aan organische deeltjes, maar ook aan opgelost organisch koolstof. In de laatste vorm zullen PAK moeilijker bezinken. De pH heeft nauwelijks invloed op de binding van PAK aan de bodem. Belangrijker is 'aging' dit houdt in dat de desorptie van PAK afneemt als het sediment langer blootgesteld wordt aan vervuiling (De Graaf *et al.*, 1997). PAK kunnen verwijderd worden door zowel abiotische als biologische processen (tabel 1.1). De abiotische verwijdering van PAK kan bestaan uit vervluchting en uitspoeling (Reilly *et*

*al.*, 1996), foto-oxidatie en irreversibele binding. Irreversibele binding aan humusdeeltjes blijkt het belangrijkste abiotische verwijderingsproces. De biologische verwijdering kan bestaan uit opname door planten en afbraak door micro-organismen. Alleen PAK met een gemiddelde hydrofobiteit kunnen met de transpiratiestroom getransporteerd worden, dit houdt in een logK<sub>ow</sub> tussen nul en drie. Het belangrijkste biologische verwijderingsproces is echter de afbraak van PAK door micro-organismen in de rhizo-sfeer; het raakvlak van wortel en bodem, waar verhoogde microbiële activiteit optreedt (Reilly *et al.*, 1996). De micro-organismen kunnen de exudaten en mucigel die door plantenwortels worden uitgescheiden en afgestoten epidermiscellen gebruiken als energie- of koolstofbron bij de cometabolitische afbraak van vervuilende stoffen (Anderson *et al.*, 1993). Organismen die deze processen kunnen faciliteren zijn bioturbatoren, filterfeeders en zooplankton. Deze zorgen ervoor dat de PAK verspreid worden door het systeem en zo in aanraking kunnen komen met processen waarin deze stoffen kunnen worden afgebroken of getransformeerd.

Het effect van PAK op organismen blijkt voor planten gering. Zelfs bij hoge PAK-concentraties in de bodem van 100 mg/kg werd nog steeds slechts 0,03% in plantenweefsel teruggevonden. Er werden geen zichtbare tekenen van stress of toxiciteit waargenomen. Ophoping van PAK zou dus geen probleem hoeven zijn voor plantengroei (Reilly *et al.*, 1996).

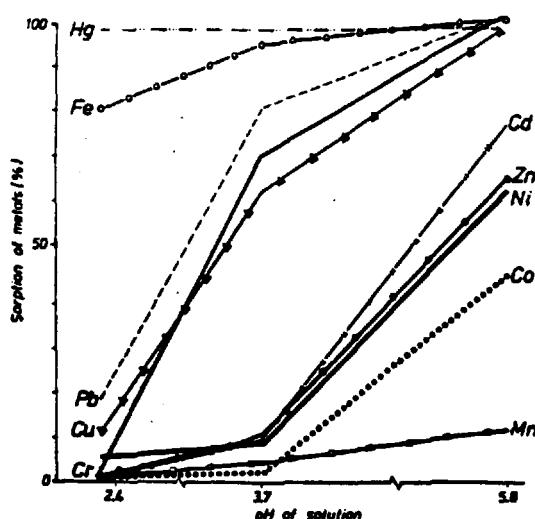
In hoeverre PAK een probleem vormen voor de flora en fauna in lijnvormige wateren is onduidelijk. Het zou lokaal in de buurt van PAK uitstotende industrie een probleem kunnen vormen en in wegsloten, maar over het algemeen zullen PAK minder van belang zijn dan de andere groepen vervuilende stoffen die in dit hoofdstuk behandeld worden. De eventuele zuivering van PAK in lijnvormige wateren door binding aan humusdeeltjes zal vooral in veenbodems plaatsvinden, ongeacht of het de oever of het water betreft. Terwijl foto-oxidatie en afbraak door micro-organismen voornamelijk op de oevers zullen plaatsvinden waar overwegend aërobe omstandigheden heersen en het zonlicht kan doordringen.

## 1.8 Verwijderingsprocessen voor zware metalen

Zware metalen komen van nature in systemen voor ten gevolge van verwering van het moedermateriaal in de bodem. Het zijn dan systeemeigen stoffen, die als spore-elementen gebruikt worden door organismen, die de zware metalen in kleine hoeveelheden kunnen opnemen uit de bodem. Er zijn echter ook anthropogene bronnen van waaruit zware metalen lijnvormige wateren kunnen bereiken; atmosferische depositie, gebruik van pesticiden en mest en de inlaat van gebiedsvreemd, vervuild water (Kabata-Pendias, 1993). Koper en zink komen voor in mest, omdat deze stoffen gevoerd worden aan dieren (Gorree *et al.*, 1995). Hierdoor kunnen de achtergrondgehalten van zware metalen in de bodem sterk verhoogd worden. De biologische beschikbaarheid van zware metalen in de bodem wordt beschouwd als de concentratie aan zware metalen in het poriewater van de bodem. Als zware metalen in hoge concentraties biologisch beschikbaar zijn in de bodem, kunnen ze een toxische werking hebben op organismen in het systeem (Van den Berg *et al.*, 1997).

De fysisch/chemische processen die zware metalen kunnen verwijderen uit het systeem zijn reversibel. Dit houdt in dat onder veranderende milieu-omstandigheden de metalen weer biologisch beschikbaar kunnen worden. Zware metalen kunnen binden aan humuszuren en/of kleimineralen, neerslaan in de vorm van onoplosbare zouten of organische complexen en metalen kunnen geoxideerd worden. De mate waarin zware metalen biologisch onbeschikbaar gemaakt kunnen worden in de bodem is in grote mate afhankelijk van de pH van de bodem en het type metaal en in mindere mate de redoxpotentiaal van de bodem. Het bodemtype, de textuur, het organisch stof gehalte en de CEC (Cation Exchange Capacity) blijken niet van invloed op het relatieve aandeel van zware metalen in de verschillende verschijningsvormen (Chlopecka, 1996).

Voor de vijf hier behandelde zware metalen, koper (Cu), cadmium (Cd), lood (Pb), zink (Zn) en kwik (Hg), is de mate waarin de metalen oplosbaar zijn in verschillende mate afhankelijk van de pH (tabel 1.1 en figuur 1.3). Over het algemeen geldt dat metalen meer biologisch beschikbaar worden naarmate de pH van de bodem daalt. Cadmium en zink lijken op elkaar in hun reactie op de bodem pH. Bij een verlaging van de pH van een waarde rond 7 tot een waarde rond 3,5 is er een rechtlijnig verband tussen de pH en de binding aan humuszuren. Bij zuurgraden lager dan 3,5 is de sorptie van deze twee metalen laag en blijft vrijwel constant. Lood en koper daarentegen, gaan versneld in oplossing bij pH waarden lager dan 3,7 en zijn boven deze pH waarde nog voor het merendeel gebonden. Kwik wordt nauwelijks beïnvloed door de pH voor wat betreft de binding aan humuszuren.



Figuur 1.3. Effect van de pH op de sorptie van zware metalen aan humuszuren. Sorptie is uitgedrukt als percentage van de initiële concentraties van metalen,  $0,5 \times 10^{-4}$  mol van elk metaal per 100 ml (Gamble, 1996 in Kabata-Pendias, 1993).

Chuan et al. (1995) varieerden de redoxpotentiaal van de bodem en dit bleek een veel geringere invloed te hebben op de oplosbaarbaarheid van metalen dan de pH. Bij een verlaging van de potentiaal werd de oplosbaarheid van zware metalen iets verhoogd. Dit laatste werd verklaard door het feit dat de metalen vooral gebonden waren aan Fe-Mn oxyhydroxiden. Als metalen vooral binden aan sulfiden zal de redoxpotentiaal een tegengesteld effect hebben.

Biologische verwijderingsprocessen zijn de opname en accumulatie door vegetatie en/of micro-organismen (tabel 1.1). Planten kunnen grote hoeveelheden zware metalen opnemen en accumuleren (De Graaf *et al.*, 1997). Onduidelijk is met welke mechanismen dit precies gebeurt en wat de functie van de metalen in planten is. Gedacht wordt aan een rol in de defensie tegen herbivoren. Planten kunnen aanwezige metalen in de bodem beter beschikbaar maken door de uitscheiding van metaalchelerende molekulen, protonen of door de in de plasmamembraan aanwezige reductases (De Graaf *et al.*, 1997). Definitieve verwijdering uit het systeem treedt alleen op als de vegetatie wordt gemaaid en de biomassa wordt afgevoerd. De verwijderingsprocessen voor zware metalen in lijnvormige wateren zijn voornamelijk de binding aan kleimineralen en organische stof. Om die reden zal de adsorptie in veen- en kleibodem hoger zijn dan in zandbodem. Omdat de redoxpotentiaal van de bodem slechts een geringe invloed heeft op de adsorptie van metalen zal er nauwelijks verschil tussen de oeverbodem en de waterbodem te verwachten zijn. De opname van zware metalen door vegetatie zal afhankelijk zijn van de biologische beschikbaarheid en om die reden grondsoortafhankelijk zijn. Veen- en kleigrond hebben een groter bufferend vermogen en

zullen om die reden minder snel een pH waarde bereiken die tot desorptie van zware metalen leidt dan zandgrond.

## 1.9 Natuurlijke zuivering in de huidige situatie

### Natuurlijke zuivering in de oeverzone

De natuurlijke zuivering in oevers van sloten en beken is nog weinig onderzocht. Het onderzoek dat in Nederland is uitgevoerd concentreert zich op slootovers in veenweidegebieden in het westen van het land. In deze onderzoeken is niet gericht naar de afzonderlijke bijdrage van verschillende plantensoorten aan de natuurlijke zuiveringsprocessen gekeken, maar naar de rol van vegetatietypen. Melman et al. (1990) maakten een stikstofbalans voor slootkanten in veenweidegebieden met behulp van metingen en simulatiemodellen. Zij berekenden de opname van stikstof door de oevervegetatie aangevoerd door natuurlijke bronnen, bemesting op het landbouwperceel en het deponeren van slootschoningsmateriaal op de oever. Van het slootschoningsmateriaal werd alleen het plantaardige deel als bemestend beschouwd. Dit werd geschat op 2,6 kg droge stof per meter slootkant per jaar, gedeponeerd op een strook van 2 meter breed. Het modderige deel werd niet als bemestend beschouwd, maar alleen als verplaatsing van materiaal. Het wordt door afkalving en vertrapping door vee van de oever weer naar het water getransporteerd. De bovengrondse bruto produktie van de vegetatie werd uitgerekend voor het landbouwperceel zelf en twee typen slootkanten langs dit pereel: een steil talud of een terrastalud; een verlaagd talud waardoor een drassige situatie ontstaat. Er werden vier bemestingsregimes doorgerekend: 1) geen bemesting, 2) bemesting met kunstmest 162 kg N/ha/jaar, 3) bemesting met drijfmest 190 kg N/ha/jaar en 4) depositie van slootschoningsmateriaal op de oever 275 kg N/ha/jaar.

Tabel 1.2. Aanvoer en opname van stikstof (kg/ha/jaar) in een onbemest systeem en met extra aanvoer door bemesting met drijf- of kunstmest, en opname van stikstof door de vegetatie. De absolute hoeveelheden zijn weergegeven, gevolgd door (tussen haakjes) welke fractie dit is t.o.v. de totale aanvoer (Melman et al., 1990).

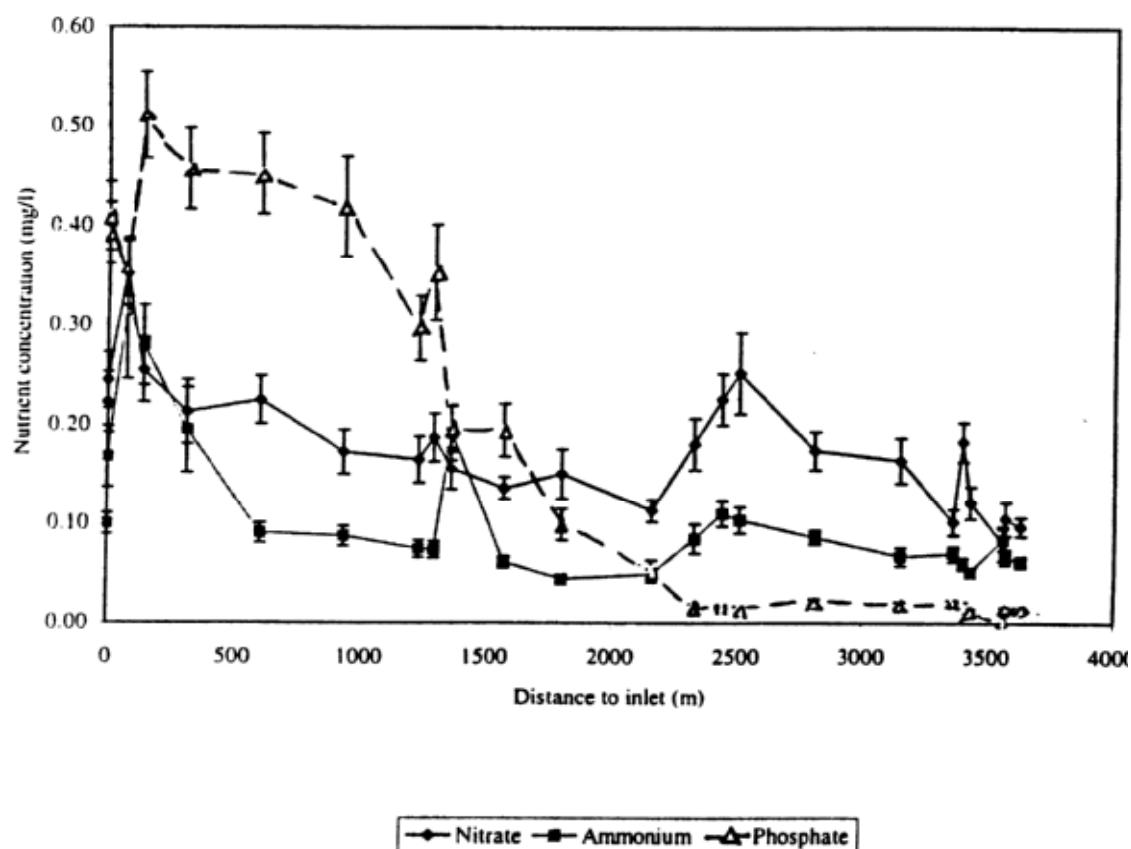
	Terrastalud	Steil talud	Perceel
Basisaanvoer			
Mineralisatie	65	129	194
Infiltratie	11	8	5
Instroming	40	40	0
Neerslag	50	50	50
Opname basisaanvoer	74 (0,45)	109 (0,48)	101 (0,41)
Extra aanvoer			
Kunstmest	169	177	179
Drijfmest	157	170	170
Slootschoningsmateriaal	118	139	nvt
Opname extra aanvoer			
Kunstmest	82 (0,49)	112 (0,61)	111 (0,62)
Drijfmest	55 (0,35)	77 (0,45)	73 (0,43)
Slootschoningsmateriaal	50 (0,47)	70 (0,50)	nvt

Opvallend is in tabel 1.2 dat de mineralisatie veel lager is in de terrastaluds vergeleken met percelen en steile taluds. Dit kan verklaard worden door de hogere bodemvochtigheid in de terrastaluds, waardoor de mineralisatie van veengrond geremd wordt en de denitrificatie gestimuleerd wordt (Melman & Van Strien, 1993). Het deponeren van slootschoningsmateriaal op de oever blijkt een hoeveelheid stikstof aan te voeren vergelijkbaar met een bemesting met een van beide mestsoorten, en ook de opname door de vegetatie is vergelijkbaar. De lagere opname van N door de oevervegetatie in de terrastaluds kan verklaard worden door de aanzienlijk hogere denitrificatie in deze bodem vergeleken met op het landbouwperceel en de steile taluds.

De resultaten van dit onderzoek tonen aan dat de oevervegetatie een belangrijke rol speelt bij het voorkomen dat nutriënten van het landbouwperceel het oppervlaktewater bereiken. Of dat ook het geval is voor pesticiden, PAK en zware metalen is niet bekend.

## 1.10 Natuurlijke zuivering in het aquatische compartiment

Meuleman (1999) deden onderzoek naar de rol van de watervegetatie in de verwijdering van nutriënten uit ingelaten rivierwater. De opname van fosfaat en stikstof door watervegetatie bleek voor 95% respectievelijk 80% van de verwijdering van de nutriënteninput verantwoordelijk. Omdat ook hier de sloot jaarlijks werd geschoond, kwamen de opgenomen nutriënten grotendeels in het najaar op de kant terecht. De zuiverende werking van de watervegetatie had als gevolg dat de nutriëntenconcentraties in het slootwater daalden tussen het inlaat punt van het vervuilde rivierwater en het natuurgebied (figuur 1.4).



Figuur 1.4. Het effect van de watervegetatie op de gemiddelde nutriëntenconcentraties in een slotensysteem gevoed met vervuiled rivierwater, gemeten op 24 meetstations in het slotensysteem van natuurgebied 'De Meije' tijdens de zomers van 1989 en 1990 van dichtbij het punt van rivierwaterinlaat tot ruim 3,5 km verderop ( $n=26$ ) (Meuleman, 1999).

De watervegetatie blijkt een grote rol te spelen bij de natuurlijke zuivering van nutriënten in lijnvormige wateren. In de studie van Meuleman (1999) werd de watervegetatie nabij de inlaat van rivierwater gedomineerd door drijvende soorten die kenmerkend zijn voor eutrofe omstandigheden zoals *Spirodela polyrhiza*, *Wolffia arrhiza*, *Lemna gibba* en *L. minor*. Verder verwijderd van het inlaatpunt werd de watervegetatie gedomineerd door ondergedoken waterplanten zoals *Fontinalis antipyretica* en *Lemna trisulca*. De stikstofconcentraties bleven redelijk gelijk in de waterplanten in het slootsysteem, daarentegen nam de fosfaatconcentratie in de planten af met de afstand tot de rivierinlaat. Kroossoorten zijn aangepast aan eutrofe omstandigheden en kunnen nutriënten verwijderen door een hoge plantopname. Ze bestrijken echter slechts een beperkt deel van de waterkolom, alleen het wateroppervlak, en de turnoversnelheid is hoog. Hierdoor is de nutriëntenopslag in kroossoorten beperkt en slechts van tijdelijke aard (Meuleman, 1999).

## 1.11 Invloed van schoningsbeheer op natuurlijke zuiveringsprocessen

De natuurlijke zuiveringsprocessen in de Nederlandse lijnvormige wateren worden sterk beïnvloed door de drastische verstoring die het jaarlijks schonen in het systeem teweegbrengt. Gedurende het jaar geaccumuleerd organisch materiaal wordt verplaatst van de waterbodem en de waterfase naar de oever. De situatie voor de waterbodem wordt dus jaarlijks teruggezet naar de beginsituatie en de oever wordt jaarlijks verrijkt met organisch materiaal. Door deze verplaatsing is het moeilijk een onderscheid te maken tussen de waterbodem en de oever voor wat betreft natuurlijke zuiveringsprocessen.

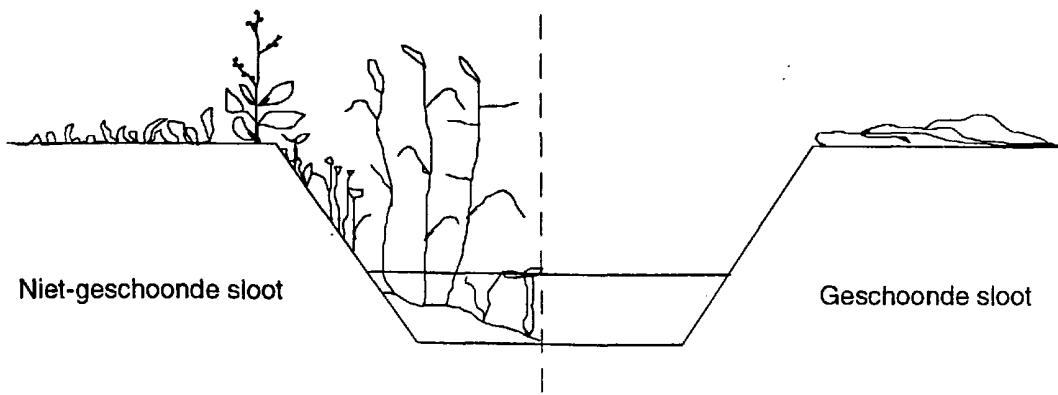
Het effect van het jaarlijks verwijderen van de vegetatie en het (minder frequente) uitbaggeren van sloten en gecultiveerde beken is de verplaatsing van nutriënten van de slootbodem naar de kant en verstikking van de vegetatie op de oever/talud waar het schoningsmateriaal gedeponeerd wordt. Bovendien wordt jaarlijks de vegetatie zowel in de sloot als op de kant sterk verstoord, zodat de vegetatie-ontwikkeling nooit verder kan komen dan een stadium gedomineerd door pioniers en opportunisten van grote nutriëntenbeschikbaarheid; vaak de meer algemene plantensoorten (Twisk *et al.*, 1991a). De laatste jaren is er toenemende interesse om ook op slootkanten natuur van een grotere kwaliteit te bewerkstelligen. Met name in de veenweidegebieden in Zuid-Holland en Utrecht zijn verschillende onderzoeken verricht naar het effect van een lagere slootschoningsfrequentie op de soortenrijkdom en natuurwaarde van de slootkantvegetatie (Twisk *et al.*, 1991a; Van Strien, 1986; Van Strien *et al.*, 1991).

Van Strien (1986, 1991) onderzocht het effect van de schoningswijze en -frequentie op de soortenrijkdom op slootkanten in veenweidegebieden. Een schoningsfrequentie van eens in de twee jaar bleek al in een aanzienlijke verbetering van de soortenrijkdom op de slootkant te resulteren, zelfs als aanliggende percelen sterk bemest werden. Dit resultaat werd niet toegeschreven aan het verlandingsproces, dat een groter areaal voor oeverplanten tot gevolg zou kunnen hebben. De verklaring voor het resultaat werd veeleer gezocht in de lagere frequentie van het opbrengen van schoningsmateriaal op de slootkant. De manier van het opbrengen van materiaal bleek ook belangrijker dan de schoningsmethode zelf. De hoeveelheid bagger die meekomt en de plaats waar alles gedeponeerd wordt bleken cruciale factoren. Pas bij een schoningsfrequentie lager dan eens per twee jaar krijgt de afgestorven plantenbiomassa een kans om zodanig te accumuleren dat het verlandingsproces op gang kan komen.

Best (1994) onderzocht het effect van mechanisch slootschonen op de oever- en watervegetatie op zand- en veengrond in Zuid-Holland en Noord-Holland. Er werd één, twee of drie maal per jaar geschoond in de sloten. Slechts 16% van het totaal aantal soorten

reageerde significant op de methode van het slootschonen. Dit zou verklaard kunnen worden door de grote variatie in soortenrijkdom tussen de verschillende onderzoeksgebieden. Bodemparameters en waterkwaliteitsparameters bleken een grotere invloed te hebben op de soortenrijkdom dan schoningsbeheer. Het effect van mechanische slootschoning voor gevoelige plantensoorten was op het ene bodemtype wel en op het andere niet significant. Maaien heeft enerzijds als effect dat de vegetatie open wordt gemaakt, zodat kolonisatie door nieuwe soorten gestimuleerd wordt en de lichtomstandigheden van al gekiemde zaailingen verbeterd. Anderzijds kan jaarlijks maaien de koolhydratenreserve van soorten uitputten en als het maaisel in november op de oever wordt gedeponeerd, wordt de oevervegetatie in de lente verstikt door het grotendeels nog niet afgebroken plantenmateriaal.

Twisk et al. (1991a) onderzochten in de eerder genoemde studie naar de effecten van minder vaak slootschonen, ook de concentraties van stikstof en fosfaat in de bovenste baggerlaag. Verwacht werd dat vanwege de accumulatie van afgestorven planten op de bodem de nutriëntconcentraties hoger worden als ze niet jaarlijks verwijderd worden door slootschonen. Uit de metingen bleek echter, dat er geen verhoogde concentraties van nutriënten gevonden werden in slootbodems die minder dan eens per jaar geschoond worden. De concentraties werden gemeten in mg/g droge stof. Door de afgestorven waterplanten neemt echter de totale biomassa toe en kan de absolute hoeveelheid nutriënten in de baggerlaag wel toenemen bij minder dan eens per jaar slootschonen. In dat geval is er sprake van opslag van organisch materiaal in de waterbodem.



*Figuur 1.5. Schematische weergave van verplaatsing van materiaal bij slootschonen en de ontwikkeling van de vegetatie bij minder dan eens per jaar slootschonen.*

Over het directe effect van slootschonen op de natuurlijke zuiveringsprocessen van sloten is geen literatuur gevonden. De verwachte effecten zullen hierna besproken worden voor een situatie waarin een sloot jaarlijks geschoond wordt en de situatie waarin minder dan eens per jaar geschoond wordt (figuur 1.5).

Slootschonen heeft tot gevolg dat nutriënten verplaatst worden van de waterbodem en de waterfase naar de kant, van anaërobe naar meer aërobe omstandigheden. Deze verplaatsing zal een stimulerende invloed hebben op de nitrificatie en binding van fosfaat, en een remmende werking op de denitrificatie. Bij de afbraak van het plantenmateriaal dat bovenop het talud wordt gedeponeerd, zal het vrijgekomen fosfaat gebonden kunnen worden aan bodemdeeltjes, terwijl het ammonium door nitrificatie omgezet kan worden in nitraat. Het nitraat kan af- of uitspoelen naar het oppervlaktewater en daar in de anaërobe slootbodem door denitrificatie omgezet worden in atmosferisch stikstof en dus alsnog het systeem definitief verlaten. De kans echter dat een deel van de stikstof uitspoelt naar diepere bodemlagen en zo het grondwater bereikt is aanwezig. Dit transport zal verschillen per bodemtype, zoals eerder besproken is. De verplaatsing van pesticiden en PAK van de

slootbodem naar de kant zou kunnen resulteren in een lokale accumulatie van de stoffen in de bodem. Dit zou schadelijke gevolgen kunnen hebben voor de vegetatie en de microbiële gemeenschappen als de stoffen minder snel afgebroken kunnen worden als dat ze aangebracht worden. Zware metalen zouden ook kunnen accumuleren, maar minder biologisch beschikbaar worden door de oxidatie tot slecht oplosbare verbindingen. De metalen gebonden aan bodemdeeltjes echter, zouden weer vrij kunnen komen als de bodem zou gaan verzuren. Minder vaak slootschonen zou een gunstig effect kunnen hebben op de natuurlijke zuivering van sloten. Het effect van het minder vaak verstoren van de watervegetatie is dat er verlanding kan optreden, waarbij een successie van waterplanten naar oeverplanten gaat optreden in het aquatische milieu. Aan de voet van het talud blijft de vegetatie staan en zal daar het afgestorven plantenmateriaal kunnen accumuleren. Het effect hiervan is dat aan de voet van het talud een drassige strook onstaat waardoor het oppervlak voor vegetatie wordt vergroot. Dit is op zichzelf al een positief effect op de natuurlijke zuiveringscapaciteit van sloten, omdat de vegetatie vervuilende stoffen kan opnemen. De drassige strook zelf biedt gunstige omstandigheden voor denitrificatie, omdat er aërobe en anaërobe microsites in de bodem elkaar afwisselen (Melman *et al.*, 1990). Dit biedt zowel voor nitrificatie als denitrificatie goede omstandigheden, zodat de denitrificatie niet belemmerd zal worden door gebrek aan nitraat. Om deze reden kan een grotere verwijdering van stikstof verwacht worden in minder dan eens per jaar geschoonde sloten vergeleken met jaarlijks geschoonde sloten. Voor fosfaat zal de opname door de vegetatie groter zijn in de verlandingsstrook ten opzichte van de voet van het talud in een geschoonde sloot. Bovendien zal de nalevering minder zijn in de verlandingsstrook, omdat er ook aërobe plekken in de bodem zijn waar de mogelijkheid tot binding van fosfaat aan bodemdeeltjes groter is. Voor pesticiden en PAK is er door de bredere slootkant meer kans op opname dan wel afbraak door vegetatie en micro-organismen te verwachten. De beschikbaarheid van zware metalen zou in de drassige strook minder kunnen worden dan in de voorheen natte slootbodem. In de regulatie van de biologische beschikbaarheid spelen de adsorptie van metalen en neerslag met ijzer- of mangaanhdyroxiden een belangrijke rol. In gereduceerd sediment en interstitieel water komen normaal gesproken veel ijzer- en mangaanionen voor. Bij blootstelling van het sediment aan de lucht, zoals in de verlandingsstrook kan er oxidatie optreden naar de vaste vorm waardoor de biologische beschikbaarheid van zware metalen zal afnemen.

## 1.12 Diversiteit van processen in lijnvormige wateren

De diversiteit van natuurlijke zuiveringsprocessen in lijnvormige wateren is nog nauwelijks onderzocht. Voor nutriënten is er wel een goed beeld van de mogelijke zuiveringsprocessen, maar voor pesticiden, zware metalen en PAK is dit nog geenszins het geval. Kwantitatieve en kwalitatieve data ontbreken eveneens nog voor de Nederlandse situatie. Dit geldt zowel voor sloten en gecultiveerde beken als voor natuurlijke beken.

De relatie tussen natuurlijke zuiveringsprocessen enerzijds en de soortsdiversiteit van watergangen anderzijds is nog niet onderzocht. Het lijkt er echter op dat de natuurlijke zuivering in door kroos gedomineerde watergangen minder is dan in watergangen met een goed ontwikkelde ondergedoken waterplanten vegetatie, omdat in het eerste geval de waterkwaliteit aanzienlijk slechter is. Dit zou verklaard kunnen worden door de hoge turnoversnelheid van kroos en het beperkte contact met de waterkolom. De diversiteit van soorten is in kroosgedomineerde watergangen veel lager dan in watergangen met ondergedoken waterplantenvegetatie. Of dit in verband staat met de eveneens minder grote natuurlijke zuivering in watergangen met een kroosdek is niet bekend. Andersom lijkt de grotere diversiteit van macrofyten in niet-geëtrotseerde watergangen een positieve invloed te hebben op de nutriëntenverwijdering. Het is echter niet bekend of dit het gevolg is van een

hogere activiteit van dezelfde processen of dat er sprake is van meer processen die bijdragen aan de natuurlijke zuivering van nutriënten.

In watergangen die als gevolg van minder vaak schonen een plas-dras rand ontwikkelen langs de oever kunnen planten zich vestigen die bekend staan als hyperaccumulatoren zoals Riet (*Phragmites australis*) en Grote Lisdodde (*Typha latifolia*). Dit soort planten kan relatief grote hoeveelheden nutriënten verwijderen door opname en vastlegging (De Graaf *et al.*, 1997). In deze situatie vindt dus bij een lage diversiteit een grote zuivering plaats. Deze zuivering zal echter eerder door enkele processen met een grote capaciteit uitgevoerd worden dan door een veelheid aan processen die elk een bijdrage leveren. Dat zou overeenkomen met een lage diversiteit aan soorten gecombineerd met een lage diversiteit van zuiveringsprocessen, waardoor de verwachting over de positieve relatie tussen soortsdiversiteit en procesdiversiteit nog steeds juist kan zijn.

De relatie tussen diversiteit van macrofauna c.q. ichtyofauna en natuurlijke zuiveringsprocessen is nog niet onderzocht. Verwacht kan worden dat een eventueel verband tussen deze factoren niet direct is, maar indirect verloopt via de diversiteit van vegetatie. In beken die niet langer meer beschaduwde worden zal de diversiteit aan zuiverende processen verarmd zijn, omdat de functionele groepen verzamelaars en knippers sterk gereduceerd zijn.

## **1.13 'Critical loads' van vervuilende stoffen voor lijnvormige wateren**

De natuurlijke zuivering van vervuilende stoffen door lijnvormige wateren omvat processen die de stoffen verwijderen of transformeren. Het is mogelijk dat er voor de toevvoer van deze stoffen drempelwaarden zijn waarboven het systeem zodanig wordt belast dat er veranderingen gaan optreden in de soortensamenstelling en het functioneren van het systeem. Een goed voorbeeld hiervan is de vervanging van ondergedoken waterplanten door een kroosdek in sloten. Met behulp van het eerder genoemde model PCDitch zou het mogelijk moeten zijn om de 'critical loads' van N en P te berekenen, waarboven deze omslag zou plaatsvinden. Een ander voorbeeld van een vastgestelde 'critical load' voor fosfaat is de z.g. 'one gram rule' die is voorgesteld door Richardson *et al.* (1997). Deze auteurs stelden vast dat de galigaanvelden in de Everglades in Florida duurzaam 1 g P per m<sup>2</sup> kunnen vastleggen zonder dat structuur en functie van het ecosysteem veranderen. Voor sloten en beken in Nederland zouden vergelijkbare curves gemaakt kunnen worden, om inzicht te krijgen in de verzadigingstoestand van de bodem en de maximale input die netto nog verwijderd kan worden door de lijnvormige wateren.

Voor systeemvreemde stoffen geldt dat zij ook in lage concentraties toxicisch kunnen zijn. Hoewel voor vele stoffen toxicologische gegevens bekend zijn die gebruikt worden in risico-analyses, zijn meestal baseerd op onderzoek aan afzonderlijke soorten. Weinig is bekend over de invloed van dergelijke stoffen op samenstelling en functioneren van ecosystemen. 'Critical loads' voor deze stoffen zijn dan ook nog moeilijk aan te geven.

## **1.14 Bufferstroken langs lijnvormige wateren**

In Nederland worden lijnvormige wateren voor het grootste deel niet begeleid door bufferstroken. Langs sloten is dat ook geen natuurlijke verschijningsvorm, omdat sloten zelf al onnatuurlijk van oorsprong zijn. Langs beken komen bufferstroken in de vorm van oeverbossen van nature wel voor, maar die zijn voor een groot deel verwijderd zoals eerder beschreven is. Bufferstroken zouden een positieve invloed kunnen hebben op de natuurlijke zuiveringsprocessen in/langs lijnvormig wateren. Het betekent een vergroting van de ruimte voor zuiveringsprocessen zodat de capaciteit van de zuiveringsprocessen vergroot kan worden. Bovendien kan het leiden tot een grotere variatie in niches, waardoor de diversiteit

van soorten en ook van zuiveringsprocessen vergroot kan worden. In onderzoeken naar de effecten van bufferstroken is er geen aandacht besteed aan de relatie van de zuivering met de diversiteit in de lijnvormige wateren. Met name de capaciteit van de zuivering wordt onderzocht in dergelijke studies.

Er zijn de laatste jaren veel ideeën ontwikkeld over de inrichting van bufferstroken langs sloten om de toevoer van vervuilende stoffen van het landbouwperceel naar het oppervlaktewater te bufferen. De waterkwaliteitsnormen worden in veel gevallen overschreden (Reus *et al.*, 1998). Een oplossing om deze belasting van het oppervlaktewater te verminderen is het aanleggen van bufferstroken langs watergangen, zodat er meer areaal beschikbaar komt voor natuurlijke zuiveringsprocessen. Voor beken zijn er ideeën om de natuurlijke bufferstroken te herstellen. Er zijn al veel projecten gaande om de hydrologie, morfologie en waterkwaliteit te verbeteren en de diversiteit en aanwezigheid van structuurelementen te vergroten (Verdonschot, 1995).

## 1.15 Nutriënten in bufferstroken langs sloten

Voor de berekening van de potentiële nutriëntenverwijdering van bufferstroken langs sloten werd door Orleans *et al.* (1994) uitgegaan van sloten van 100 meter lengte en 3 meter breedte en er werd onderscheid gemaakt tussen stikstof en fosfor. Voor deze berekeningen moesten een aantal aannamen en schattingen worden gemaakt, waardoor de gegevens uit tabel 1.4 slechts als indicatie dienen voor de potentiële nutriëntenverwijdering in bufferstroken.

Uit tabel 1.3 kan afgeleid worden dat het voor grasland op veengrond niet nodig is om een bufferstrook aan te leggen voor stikstofverwijdering, omdat de input nagenoeg nul is. Bij bouwland op kleigrond is de input gering, zodat een bufferstrook van 3 meter breed al voldoende is om alle inkomende stikstof te verwijderen. De stikstofverwijdering op zandgrond varieert tussen de 10 en 17% in terrestrische bufferstroken en loopt in moerassige stroken op tot zo'n 40%. Dit hogere verwijderingspercentage kan verklaard worden door de gunstigere omstandigheden voor denitrificatie in plas-dras oevers (tabel 1.3). Opvallend is dat er nauwelijks verschil gevonden wordt in de stikstofverwijdering tussen gras- en bosbuffers. Verwacht zou kunnen worden dat de grasbuffers hogere percentages zouden behalen, omdat het stikstof in gewas afgevoerd wordt als maaisel, terwijl in bosbuffers de afvallende bladeren afgebroken kunnen worden waarbij het opgeslagen stikstof weer vrij komt. Een verklaring is dat grasbuffers vooral zuiveren door gewasopname van stikstof, terwijl bosbuffers juist door de grotere organische koolstof input een hogere denitrificatiesnelheid in de bodem kan bewerkstelligen (tabel 1.3). Voor fosfaat is de verwijdering op veen- en kleigronden aanmerkelijk hoger dan op zandgrond, vanwege de grotere bindingscapaciteit van deze bodemtypen voor fosfaat. Opvallend is dat bosbufferstroken minder fosfaat verwijderen dan andere buffertypen. Dit kan verklaard kunnen worden door het feit dat de bufferwerking voor fosfaat vooral tot stand komt door net niet-meebemesten van de perceelsrand. In bosbufferstroken is er door afvallend bladmateriaal wat extra input van fosfaat, waardoor bosbufferstroken minder fosfaat verwijderen dan de andere buffertypen.

Voor de berekening van de potentiële nutriëntenverwijdering van bufferstroken langs sloten werd door Orleans *et al.* (1994) uitgegaan van sloten van 100 meter lengte en 3 meter breedte en er werd onderscheid gemaakt tussen stikstof en fosfor. Voor deze berekeningen moesten een aantal aannamen en schattingen worden gemaakt, waardoor de gegevens uit tabel 1.4 slechts als indicatie dienen voor de potentiële nutriëntenverwijdering in bufferstroken.

Uit tabel 1.3 kan afgeleid worden dat het voor grasland op veengrond niet nodig is om een bufferstrook aan te leggen voor stikstofverwijdering, omdat de input nagenoeg nul is. Bij bouwland op kleigrond is de input gering, zodat een bufferstrook van 3 meter breed al voldoende is om alle inkomende stikstof te verwijderen. De stikstofverwijdering op zandgrond varieert tussen de 10 en 17% in terrestrische bufferstroken en loopt in moerassige

stroken op tot zo'n 40%. Dit hogere verwijderingspercentage kan verklaard worden door de gunstigere omstandigheden voor denitrificatie in plas-dras oevers (tabel 1.3). Opvallend is dat er nauwelijks verschil gevonden wordt in de stikstofverwijdering tussen gras- en bosbuffers. Verwacht zou kunnen worden dat de grasbuffers hogere percentages zouden behalen, omdat het stikstof in gewas afgevoerd wordt als maaisel, terwijl in bosbuffers de afvallende bladeren afgebroken kunnen worden waarbij het opgeslagen stikstof weer vrij komt. Een verklaring is dat grasbuffers vooral zuiveren door gewasopname van stikstof, terwijl bosbuffers juist door de grotere organische koolstof input een hogere denitrificatiesnelheid in de bodem kan bewerkstelligen (tabel 1.3).

*Tabel 1.3. Schattingen van de hoeveelheden stikstof en fosfor die potentieel verwijderd kunnen worden in verschillende typen bufferstroken in totaal, uitgedrukt als percentage, en voor de twee belangrijkste biotische verwijderingsprocessen, denitrificatie (alleen stikstof) en opname door gewas, uitgedrukt in kg/ha/jaar. Type 1 = niet meebemeste of -gespoten bufferstrook. Type 2a = grasbufferstrook, niet meebemest of -gespoten. Type 2b = bosbufferstrook, niet meebemest of -gespoten. Type 3 = moerasbufferstrook, niet meebemest of -gespoten (Orleans et al., 1994).*

Grond/gewas combinatie	Proces en nutriënt	Type 1	Type 2a	Type 2b	Type 3
Maïsland op zandgrond	Totale effectiviteit N	10,9	15,6	15,6	38,5
	Denitrificatie N	152	152	500	1300
	Gewasopname N	183	400	50	300
	Totale effectiviteit P	5,2	5,9	3,8	5,5
Grasland op zandgrond	Gewasopname P	34	48	4	40
	Totale effectiviteit N	17,0	= type I	17,0	42,5
	Denitrificatie N	152		500	1300
	Gewasopname N	400		50	300
Bouwland op kleigrond	Totale effectiviteit P	8,0	= type I	4,0	7,3
	Gewasopname P	48		4	40
	Totale effectiviteit N	100	100	100	100
	Denitrificatie N	160	160	500	1300
Grasland op veengrond	Gewasopname N	116	400	50	300
	Totale effectiviteit P	25,1	33,3	13,2	29,6
	Gewasopname P	30	48	4	40
	Totale effectiviteit N	nvt	= type I	Nvt	nvt
	Denitrificatie N	348		500	1300
	Gewasopname N	400		50	300
	Totale effectiviteit P	36,1	= type I	17,9	32,5
	Gewasopname P	48		4	40

Voor fosfaat is de verwijdering op veen- en kleigronden aanmerkelijk hoger dan op zandgrond, vanwege de grotere bindingscapaciteit van deze bodemtypen voor fosfaat. Opvallend is dat bosbufferstroken minder fosfaat verwijderen dan andere buffertypen. Dit kan verklaard kunnen worden door het feit dat de bufferwerking voor fosfaat vooral tot stand komt door net niet-meebemesten van de perceelsrand. In bosbufferstroken is er door afvallend

bladmateriaal wat extra input van fosfaat, waardoor bosbufferstroken minder fosfaat verwijderen dan de andere buffertypen.

Voor fosfaat blijken de bufferstroken minder effectief dan voor stikstof. De breedte van de bufferstrook blijkt belangrijker dan de vegetatie. Voor volledige verwijdering van fosfaat zouden op veengronden de bufferstroken minimaal 10 meter moeten zijn en op zandgronden minimaal 80 meter worden.

## 1.16 Pesticiden in bufferstroken langs sloten

De verwijdering van pesticiden door bufferstroken langs sloten is eveneens met name onderzocht in Zuidhollandse veenweidegebieden. Bufferstroken kunnen de transportweg naar het oppervlaktewater verlengen of de inwaai van verhinderen door hoge begroeiing. Hoogte en vorm van de boomkroon, de vegetatiehoogte, de hoek tussen bufferloop en verontreiniging en windrichting (Arts *et al.*, 1998).

Gril *et al.* (1997) onderzochten de mogelijkheden van grasbuffers op de reductie van pesticiden die via afspoeling het oppervlaktewater zouden kunnen bereiken. Zij vonden reducties variërend van 44 tot 100% voor vier verschillende pesticiden, met bufferstroken die 6, 12 of 18 meter breed waren. De auteurs verwachtten dat de sterke reductie vooral het gevolg is van sorptie van de pesticiden aan organische materiaal en niet zozeer door infiltratie en sedimentatie. Dit kon echter niet getoetst worden. Er wordt niets vermeld over bodemtype en helling van het perceel, zodat het moeilijk is deze resultaten te extrapoleren naar de Nederlandse situatie.

De effecten van de ingevangen pesticiden in de bufferstrook blijken geen negatieve gevolgen te hebben voor de insecten die niet worden bestreden met insecticiden (De Snoo, 1995). De biodiversiteit van insecten en landbouwplanten in sputtvrije zones van 3 en 6 meter werden met elkaar vergeleken. Er werden geen significante verschillen gevonden tussen de 3 meter brede zones en de buitenste 3 meter van de 6 meter brede zones. Hieruit kan afgeleid worden dat de pesticide depositie in de 3 meter brede zone geen beperkende factor is voor de biodiversiteit. Ook voor de vegetatie bleek een 3 meter brede zone voldoende om het maximale aantal soorten en bedekking te bereiken. Enige voorzichtigheid met deze uitspraken is wel op zijn plaats, omdat er grote variatie in de aanwezigheid en abundantie van insecten werd gevonden in de verschillende velden.

In Nederland richt het onderzoek naar de rol van sputtvrije zones vooral naar de reductie van drift depositie. In buitenlandse onderzoeken wordt de aandacht meer gericht op de reductie van pesticiden in afspoeling. Onderzoek naar de reductie van pesticiden in uitspoeling is nog nauwelijks verricht. In de MJPG emissie-evaluatie 1995 (1996 in Reus *et al.*, 1998) wordt, in bodems met een laag organisch stof gehalte, laterale uitspoeling als de belangrijkste emissieroute voor pesticiden beschouwd. Bufferstroken zullen daar naar verwachting weinig invloed op kunnen uitoefenen, omdat deze emissie ook het gevolg is van gebruik van pesticiden midden op het landbouwperceel.

## 1.17 Nutriënten in bufferstroken langs beken

In Nederland is er nog nauwelijks onderzoek verricht naar het effect van bufferstroken langs beken op de verwijdering van nutriënten. Wel zijn er de laatste jaren een aantal literatuurstudies verschenen naar de effecten van bufferstroken (Reus *et al.*, 1998; Arts *et al.*, 1998; Gorree *et al.*, 1995, Orleans *et al.*, 1994). Deze zijn echter grotendeels gebaseerd op buitenlandse onderzoeksresultaten en niet zondermeer te vertalen naar de Nederlandse situatie. In de buitenlandse studies is er in veel gevallen sprake van hellingen waarop de bufferstroken liggen. Dit heeft als gevolg dat een relatief groot aandeel van regenwater het oppervlaktewater zal bereiken als afspoeling. De vervuilde stoffen kunnen hierin meegvoerd worden en komen nauwelijks in contact met biologische verwijderingsprocessen.

In Nederland zal in de meeste gevallen afspoeling een gering aandeel zijn in de mogelijke watertransportwegen, omdat het een grotendeels vlak land is en zal subsurface runoff veel belangrijker zijn. Een ander groot verschil is dat de mestgift in Nederland over het algemeen vele malen hoger is dan in het buitenland. Bovendien is de gemiddelde temperatuur in de Nederlandse situatie in meestal lager en is door het geringere reliëf de waterverblijftijd langer. Hierdoor wordt de kans op diepe uitspoeling echter groter en in dat geval kunnen bufferstroken nauwelijks meer zuiveren. De uitgebreide drainagestelsels in veen- en kleigebieden maken eveneens dat vertaling naar de Nederlandse situatie moeilijk is te maken. In tabel 1.5 staan de resultaten van natuurlijke zuivering van nutriënten door bufferstroken opgesomd. Hierbij is ervoor gekozen alleen bufferstroken tot een breedte van ongeveer 10 meter en gesitueerd op nauwelijks hellend terrein te vermelden om vertaling naar de Nederlandse situatie mogelijk te maken.

In natte bufferstroken langs een beek is onderzoek gedaan door Kruijne (1996) die berekeningen heeft gedaan met behulp van een simulatiemodel. In tabel 4 wordt een overzicht gegeven van rendementen van bufferstroken die voldoen aan de eerder gestelde voorwaarden. (selectie uit Arts *et al.*, 1998). Hieruit valt op dat de verwijderingspercentages voor zowel stikstof als fosfaat hoog zijn in droge bufferstroken en in Fayetteville toenemen met de breedte van de bufferstrook. In natte bufferstroken worden voor verwijdering van nutriënten uit afspoeling heel verschillende resultaten gerapporteerd. In Mosbeek vindt er geen verwijdering van stikstof plaats uit afspoeling en alle fosfaat wordt wel verwijderd, terwijl in Schleswig-Holstein meer dan de helft van de stikstof wordt verwijderd en bijna de helft van het fosfaat. Dit verschil voor stikstof zou verklaard kunnen worden door de grotere hellingshoek in Mosbeek waardoor het water sneller afspoelt en minder contact heeft met biologisch actieve processen. Voor fosfaat zou de verklaring kunnen zijn dat de belasting in de Mosbeek heel gering is en er dus maar heel weinig verwijderd hoeft te worden. Bovendien heersen aan het bodemoppervlak overwegend aërobe condities, die de adsorptie van fosfaat bevorderen. In Schleswig-Holstein is het percentage wel lager, maar absoluut gezien is de verwijdering wellicht gelijk of zelfs hoger. Dit kan echter niet gecontroleerd worden, omdat er geen belastingsgegevens bekend zijn van de Duitse site. Voor de uitspoeling van vervuilende stoffen wordt in Mosbeek een nalevering van fosfaat gevonden. Dit zou verklaard kunnen worden door de anaërobe condities in de natte bodem. Deze zorgen ervoor dat stikstof juist meer wordt verwijderd door denitrificatie dan uit de afspoeling aan het oppervlak waar de condities aëroob zijn.

Tabel 1.4. Rendementen van bufferstroken langs beken voor de verwijdering van stikstof en fosfaat. Weergegeven is of er sprake is van natte bufferstroken (anaeroob) of droge bufferstroken (aeroob) en welk proces er beschreven wordt in het onderzoek. (Kj-N = Kjeldahl-stikstof; t-N = totaal-stikstof en t-P = totaal-fosfaat). Selectie uit tabel in Arts et al., 1998.

Lokatie	Nat of droog	Beschreven proces	Breedte (m)	Helling	Vegetatie	Grondsoort	Input N	Input P	Verwijde ring N	Verwijde ring P	Referentie
Coastal Plain, VS	Droog	Afspoeling: filtering, infiltratie	4,3	1%	Gras: Wilde Venkel	?	3,25 Kj-N	1,25 tot-P	48%	42%	Parsons et al., 1994
Fayetteville, VS	Droog	Afspoeling na bemesting	3	3%	Zwenkgras (10cm)	Zandig leem	18,47 mg/l Kj-N	11,07 mg/l t-P	78%	81%	Chaubey et al., 1994
			6						88%	89%	
			9						95%	95%	
Mosbeek Nederland	Nat	Afspoeling	10,1	3%	Elzenbroek-bos	Zand, podzol	30 mg/l NO30 mg/l NH4	0,25 mg P/l	0%	100%	Krijnje, 1996
		Uitspoeling							66%	-32%	
Schleswig-Holstein, Duitsland	Nat	Afspoeling: filtering en infiltratie	13	0,5%	Moerassige weide	Gley?			65% <sup>1</sup>	47% <sup>1</sup>	Knauer & Mander, 1989

<sup>1</sup> Rendement van afspoelend water.

## 1.18 Suggesties voor indicatoren voor natuurlijke zuiveringsprocessen in lijnvormige wateren

Om de natuurlijke zuiveringsprocessen in lijnvormige wateren te monitoren zijn er indicatoren nodig die de processen beschrijven. De opzet van een dergelijk indicatorsysteem wordt echter bemoeilijkt door het gebrek aan gedetailleerde kennis over natuurlijke zuiveringsprocessen in lijnvormige wateren. De voorkeur gaat uit naar biologische parameters, zoals b.v. de aan- of afwezigheid van bepaalde soorten of groepen soorten. Dergelijke parameters geven informatie over het totale gedrag van het systeem, en kunnen veelal gemakkelijk gemeten worden. In sommige gevallen echter, kunnen abiotische parameters, die een grote invloed hebben op de betreffende processen, ook een geschikte indicator zijn.

Een goed bruikbare indicatie voor de toestand van lijnvormige wateren is de aanwezigheid van een goed ontwikkelde vegetatie van ondergedoken waterplanten, versus de aanwezigheid van een kroosdek. Voor de grondsoorten zand, klei en veen kunnen karakteristieke soortencombinaties van waterplanten worden aangegeven, die bij aanwezigheid een goede, meso- tot eutrofe waterkwaliteit indiceren. Verwacht wordt dat dit ook de situaties zijn waarin de natuurlijke zuivering in lijnvormige wateren optimaal is, al is dit verband nog niet onderbouwd met onderzoeksresultaten. Wanneer een kroosdek aanwezig is, is het systeem hypertrof en heeft naar verwachting ook een deel van zijn zuiverende functie verloren. Hoe hoger de bedekkingsgraad van kroos, hoe groter de verstoring van het optimaal functioneren van het systeem.

Meting van het doorzicht van het water in het voorjaar, vóórdat de vegetatie zich heeft kunnen ontwikkelen, geeft een indicatie voor de mogelijkheid voor ondergedoken waterplanten om in een watergang of beek een vegetatie te vormen. De Secchi zichtdiepte zou tenminste tot de bodem van de watergang moeten zijn.

De belangrijkste natuurlijke zuiveringsprocessen die in dit hoofdstuk behandeld zijn, zijn denitrificatie, nitrificatie, opname door vegetatie en adsorptie/desorptie. In tabel 2.1 zijn de meest invloedrijke voorwaarden voor het optreden van deze processen aangegeven. Hieruit kan afgelezen worden dat aërobie/anaërobie voor veel processen een belangrijke factor is. Het zuurstofgehalte van de bodem zou om die reden een goede indicator zijn voor denitrificatie, nitrificatie en adsorptie van fosfaat. Dit is echter een moeilijk te meten parameter die bovendien actueel is en dus alleen informatie verstrekt over de toestand op een bepaald moment. Een praktischer maat voor het aandeel anaërobe processen in en langs een watergang zou daarom de verhouding kunnen zijn tussen het areaal plas-dras in de oeverzone versus het areaal open water.

De aanwezigheid van organismen en/of functionele groepen in lijnvormige wateren is een belangrijk gegeven, omdat fauna een belangrijke rol speelt in de verspreiding van vervuilende stoffen in het systeem. Bovendien is de diversiteit van fauna in een watergang een indicator voor de toestand van lijnvormige wateren, omdat de aanwezigheid van deze organismen sterk wordt beïnvloed door de samenstelling en diversiteit van de vegetatie. In geval van beken kan het wel of niet aanwezig zijn van organismen of functionele groepen tevens een indicatie zijn van de natuurlijkheid van het systeem. Als de functionele groepen karakteristiek voor de eerste, beschaduwde orde stromen ontbreken, geeft dit aan dat de oeverzones van deze beken zijn gecultiveerd en dat de bijbehorende karakteristieke processen eveneens sterk in belang zijn afgangen.

Voor zware metalen is de zuurgraad belangrijker voor de adsorptie respectievelijk desorptie aan bodemdeeltjes dan het zuurstofgehalte. Voor deze groep vervuilende stoffen zou het meten van de pH van de bodem een relevante indicator kunnen zijn om in te schatten welk aandeel van zware metalen biologisch beschikbaar is. Als er toxicische concentraties worden

bereikt, kan dit namelijk een negatieve invloed hebben op de natuurlijke zuiveringsprocessen in het systeem. Ervan uitgaande dat Riet en Grote Lisdodde hyperaccumulatoren zijn voor zware metalen, dan is de aanwezigheid van deze soorten een indicatie dat er een relatief grote verwijdering van metalen kan plaatsvinden. Dit kan leiden tot verwijdering van zware metalen uit het systeem als de vegetatie wordt gemaaid en afvoer van het maaisel plaatsvindt.

## 1.19 Overzicht van kennis omtrent natuurlijke zuivering in lijnvormige wateren

De wetenschappelijke kennis omtrent de natuurlijke zuivering in lijnvormige wateren is voor een groot deel nog onbekend. Dit geldt zowel voor sloten/gecultiveerde beken als voor natuurlijke beken.

Voor nutriënten is er een goed beeld van de mogelijke verwijderingsprocessen en de factoren die hierop van invloed zijn. Kwantitatieve gegevens over deze processen zijn er echter nog nauwelijks voor de Nederlandse situatie. Voor beeksystemen is er al behoorlijk wat onderzoek verricht in het buitenland. Deze resultaten zijn echter niet zonder meer te vertalen naar de Nederlandse situatie. Hierdoor blijft het noodzakelijk dat er in Nederland onderzoek wordt gedaan naar de kwantiteit van zuiveringsprocessen voor nutriënten in sloten/gecultiveerde beken en natuurlijke beken.

Voor alle systeemvreemde vervuilende stoffen geldt, dat er nog heel weinig bekend is over de mogelijke natuurlijke zuiveringsprocessen; het is onduidelijk welke organismen een rol spelen, door welke factoren de verwijderende processen beïnvloed worden en wat er met de omzettingsprodukten gebeurt. De accumulatie van de systeemvreemde stoffen zou een potentieel gevaar kunnen zijn voor de systemen, als de stoffen onverhoop weer vrijkomen door veranderende milieu-omstandigheden of niet langer geaccumuleerd kunnen worden omdat het systeem verzadigd is. Voor zware metalen is wel bekend dat bij een sterke daling van de pH de biologische beschikbaarheid in de bodem drastisch toeneemt, hetgeen kan leiden tot toxische effecten op ecosystemen. Er wordt in dat verband wel gesproken over 'chemische tijdbommen'. Voor pesticiden zal dit gevaar niet groot zijn, omdat de halfwaarde tijden van de nieuwe middelen zo kort zijn dat accumulatie niet te verwachten is. Voor PAK zou het 'chemische tijdbom'-idee wel op kunnen gaan. Deze stoffen kunnen accumuleren in humus, maar wat er gebeurt bij afbraak van het organisch materiaal na bijvoorbeeld ontwatering is niet bekend. De natuurlijke zuiveringsprocessen voor PAK zijn op zich wel bekend, maar deze kennis is verzameld in gecultiveerde systemen speciaal ingericht voor de fytovermediatie van PAK. In hoeverre deze processen ook actief zijn in lijnvormige wateren is nog onduidelijk.

Tabel 1.5 geeft een overzicht van de belangrijkste natuurlijke zuiveringsprocessen voor de behandelde vervuilende stoffen (zie ook tabel 1.1). Het aandeel van de verschillende compartimenten in de systemen m.b.t. de zuivering is weergegeven. Hieruit blijkt dat aan het oever- en het waterbodemcompartiment de grootste activiteit wordt toegeschreven. De waterkolom is meer van belang voor het transport van de vervuilende stoffen tussen de andere twee compartimenten.

Tabel 1.5. Overzicht van het aandeel van de oever, waterbodem en waterkolom in de belangrijkste natuurlijke zuiveringsprocessen voor stikstof, fosfaat, pesticiden, PAK en zware metalen ++ = groot aandeel, + = gemiddeld aandeel, - = gering aandeel..

Stof	Proces	Oever	Waterbodem	Waterkolom
Algemeen	Biomassavorming	++	++	+
Stikstof	Denitrificatie	+	++	-
	Nitrificatie	++	-	-
	Dissimilatieve nitraatreduceertie	+	++	-
	Immobilisatie	++	+	-
	Mineralisatie	++	+	-
	Sedimentatie	-	+	++
	Adsorptie	+	+	-
Fosfaat	Neerslag zouten	-	+	++
	Adsorptie	++	-	-
Pesticiden	Adsorptie	+	+	-
	Abraak door micro-organismen	++	+	-
PAK	Irreversibele binding	++	+	-
	Foto-oxidatie	++	-	-
	Afbraak door micro-organismen	++	-	-
Zware metalen	Adsorptie	++	++	-

## 1.20 Aanbevelingen voor verder onderzoek

Zoals uit het overzicht van de stand van zaken van de wetenschappelijke kennis m.b.t. lijnvormige wateren naar voren is gekomen, is er nog veel onbekend over de natuurlijke zuiveringsprocessen op zich en de rol van biodiversiteit hierin. Om die reden zullen er in onderhavig stuk aanbevelingen worden gedaan voor verder onderzoek, om de lacunes in de kennis op te vullen en zo het inzicht in de systemen te verbeteren.

De invloed van het schoningsbeheer op het functioneren van de natuurlijke zuiveringsprocessen en op de biodiversiteit in lijnvormige wateren dient nader onderzocht te worden. Schoningsbeheer vindt op grote schaal plaats en is veelal een onderdeel van gebiedsbeheer. Om op regionale schaal ook nader onderzoek te doen naar de effecten van schonen op zuiveringsprocessen en biodiversiteit is het gebruik van een ruimtelijk model uitermate geschikt. Een reeds bestaand model is PCDitch, in ontwikkeling bij het RIVM (Janse & Van Puijenbroek, 1997). Het zou goed zijn om de veldgegevens die nog verzameld moeten worden om het effect van schoningsbeheer in kaart te brengen, af te stemmen op de gegevens die nog nodig zijn om PCDitch te valideren. Met een model dat op regionale schaal het effect van het schoningsbeheer kan voorspellen, zal het een stuk eenvoudiger worden om schoningsbeheer zodanig in het waterbeheer in te passen dat er maximale ruimte is voor biodiversiteit en waarschijnlijk ook natuurlijke zuivering.

De rol van soorten als indicatoren voor functionele biodiversiteit zou nader onderzocht moeten worden om tot een beter voorspellend indicatorenssysteem te komen. Hierbij kan gedacht worden aan zogenaamde 'keystone species' voor functionele groepen, maar ook aan

soorten die voor verwijdering van specifieke vervuilende stoffen kunnen zorgen, zoals dat verwacht wordt van Riet en Grote Lisdodde voor zware metalen.

De rol van micro-organismen in lijnvormige wateren is nog in het geheel niet bekend. Het in kaart brengen van de functionele groepen en specifieke soorten die een rol spelen bij natuurlijke zuiveringsprocessen zal het inzicht in het functioneren van het bodemcompartment zeker vergroten. Tevens is er onderzoek gewenst naar de relatie tussen ondergrondse en bovengrondse diversiteit, zowel qua soorten als qua processen. Dit zou kunnen leiden tot een voorspelling van de ondergrondse mogelijkheden aan de hand van bovengrondse kenmerken, wat een verrijking van het indicatorenssysteem zou kunnen zijn.

## 1.21 Conclusies

De diversiteit van flora en fauna in lijnvormige wateren is nog niet op grote schaal onderzocht in Nederland. Duidelijk is wel dat de diversiteit in deze systemen hoger is, als er geen sprake is van een kroosdek op het wateroppervlak. Als de watervegetatie wordt gedomineerd door kroos verslechtert de waterkwaliteit en treedt er ecologische verarming op. In afwezigheid van kroos daarentegen, kunnen ondergedoken waterplanten zich vestigen. Deze waterplanten vormen een belangrijke schakel in de verwijdering van nutriënten uit het water. Ze nemen nutriënten op uit het water en deze worden geaccumuleerd als de afgestorven biomassa op de waterbodem terecht komt. De grotere natuurlijke zuivering in systemen met een grotere biodiversiteit zou op twee manieren verklaard kunnen worden; het zou het gevolg kunnen zijn van een vergrote zuiveringscapaciteit van dezelfde processen als in minder diverse systemen of het zou het gevolg kunnen zijn van een vergrote diversiteit van zuiveringsprocessen. Er kunnen nog geen uitspraken over worden gedaan of er verband bestaat tussen de diversiteit van soorten en van natuurlijke zuiveringsprocessen.

Over de diversiteit van natuurlijke zuiveringsprocessen in lijnvormige wateren is nog niet veel bekend. Voor nutriënten is er wel een goed beeld van de mogelijke zuiveringsprocessen, maar voor pesticiden, zware metalen en PAK is dit nog geenszins het geval. Kwantitatieve en kwalitatieve data ontbreken eveneens nog voor de Nederlandse situatie. Dit geldt zowel voor sloten en gecultiveerde beken als voor natuurlijke beken.

Het belang van bufferstroken langs lijnvormige wateren voor natuurlijke zuiveringsprocessen is voor sloten alleen gemeten voor pesticiden en voor beken alleen voor nutriënten. De stroken blijken effectief in het vergroten van de zuiverende capaciteit, maar onduidelijk is of er ook een grotere diversiteit van zuiveringsprocessen onstaat door inrichting van bufferstroken.

De aanzet die gegeven kon worden voor het opzetten van een indicatorenssysteem bleef summier door het gebrek aan gedetailleerde kennis van de natuurlijke zuiveringsprocessen. Al met al kan gezegd worden dat er nog veel te onderzoeken en ontdekken valt in lijnvormige wateren en dat daardoor het inzicht in het ecologisch functioneren van deze systemen zeker zal worden vergroot.

## **2. De relatie tussen biodiversiteit en het natuurlijk zuiverend vermogen van oppervlaktewatersystemen - meren en plassen**

R. Portielje & P.C.M. Boers  
RIZA-WSE  
Maerlant 16  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad

## 2.1 Inleiding

Het zelfreinigend vermogen met betrekking tot verontreinigende stoffen is een belangrijke functie van een aquatisch ecosysteem. Wanneer de belasting van het milieu met een stof door toedoen van de mens (aanzielijk) hoger is dan de van nature optredende belasting, is het ontvangende ecosysteem in staat deze in min of meerdere mate om te zetten in een onschadelijke vorm of in een vorm die niet direct beschikbaar is voor organismen. Onder zelfreinigend vermogen wordt bedoeld de terugkeer naar de natuurlijke achtergrondgehalten van stoffen. Voor systeemeigen stoffen zoals nutriënten, kunnen natuurlijke zuiveringsprocessen dus ook resulteren in een verhoging van de concentraties die beschikbaar zijn voor het ecosysteem. Voor milieuvreemde stoffen zoals PCBs en PAKs zijn de natuurlijke achtergrondconcentraties nul, en resulteren natuurlijke zuiveringsprocessen dus altijd in een verwijdering van de stof uit het systeem.

Biodiversiteit is het gevolg van het optreden van natuurlijke variaties in omgevingscondities waardoor de omstandigheden alternerend voor verschillende soorten optimaal zijn. Hierdoor kunnen onder natuurlijke omstandigheden een groot aantal soorten die hun optimum hebben liggen op verschillende (nabijgelegen) punten in de ruimte van omgevingsvariabelen naast elkaar voorkomen, en wordt voorkomen dat één soort volledig dominant kan worden (competitieve exclusie).

Bij de definitie van biodiversiteit in aquatische ecosystemen kunnen verschillende ruimtelijke schalen worden onderscheiden. In de eerste plaats is er een diversiteit van verschillende typen aquatische ecosystemen binnen een grotere eenheid, bv. het stroomgebied van een grote rivier, of de gehele Nederlandse waterhuishouding. Voorts is er het voorkomen van verschillende ecotopen binnen een aquatisch ecosysteem, waarbij morfologische en hydrodynamische verschillen binnen dit systeem een rol spelen. Ten slotte is er de diversiteit binnen een ecotoop. Bij dit laatste moet gedacht worden aan verschillende soorten die naast elkaar kunnen voorkomen op dezelfde plaats, maar ook aan biodiversiteit in relatie tot microgradiënten in fysisch-chemische omstandigheden. Dit laatste speelt een rol in diffusie-gelimiteerde systemen zoals de sediment-toplaag waar omzettingen snel verlopen ten opzichte van de transportprocessen, en verschillende omzettingen derhalve ruimtelijk gescheiden plaatsvinden. Gradiënten in fysisch-chemische condities worden op deze wijze in stand gehouden en leiden mogelijk tot verschillen in de samenstelling van de levensgemeenschappen op de schaal van deze gradiënten. Op een ander niveau kan biodiversiteit ook nog uitgedrukt worden in de genetische variatie binnen de populatie van een soort.

De relatie tussen het natuurlijk zuiverend vermogen met betrekking tot verontreinigende stoffen en de biodiversiteit van het ecosysteem is veelal nog onduidelijk. Er is veelal sprake van een wisselwerking. Ten eerste kan een overmatige belasting met verontreinigende stoffen leiden tot een afname van de biodiversiteit in het ontvangende ecosysteem. Alleen die soorten die zich kunnen aanpassen aan de veranderde omstandigheden kunnen overleven. Daar individuele soorten een specifieke plaats innemen in de kringloop van stoffen, is het mogelijk dat met het verdwijnen van soorten bepaalde routes in de kringlopen van stoffen geschaad worden of minder efficiënt verlopen. De vraag is in hoeverre de overgebleven soorten dit kunnen compenseren, hetzij door de opengevallen plekken op te vullen, hetzij door het aandeel van alternatieve routes te vergroten. Door dit laatste is het functioneren van het ecosysteem met betrekking tot het zuiverend vermogen bestendig tegen zekere veranderingen in omgevingscondities (veerkracht).

Dit hoofdstuk behandelt de relaties tussen de (bio)diversiteit en het zelfreinigend vermogen van meren en plassen met betrekking tot nutriënten, zware metalen en organische microverontreinigingen (PAKs, PCBs) van het systeem.

## 2.2 (Bio)diversiteit en zuiverend vermogen van meren en plassen

### 2.2.1 Algemeen

Merlen en plassen onderscheiden zich van lijnvormige wateren door een relatief lange verblijftijd. Hierdoor is de invloed van interne processen op stofbalansen groot ten opzichte van de aan- en afvoer via transport. Natuurlijke meren en plassen zijn veel meer dan de rechthoekige, ideaal gemengde waterbakken die dikwijls in modelbeschrijvingen gebruikt worden. Er treden allerlei ruimtelijke gradiënten en zonaties op in morfologische, fysisch-chemische en hydrologische kenmerken, en mede ten gevolge daarvan ook in de samenstelling van de levensgemeenschap. Daarboven is door continue fluctuaties in omgevingscondities en de ten opzichte van lijnvormige wateren grotere invloed van menging door wind het gedrag dynamisch en wordt een steady-state toestand in de praktijk vrijwel nooit bereikt.

#### *Hoe ziet een gezond meerecosysteem er uit ?*

Allereerst is een ruwe definitie van hoe een gezond natuurlijk meersysteem er uit dient te zien van belang. In natuurlijke meersystemen is ruimtelijke heterogeniteit een belangrijk kenmerk. Er zijn allerlei gradiënten in fysische en chemische variabelen aanwezig, die deels sturend zijn voor de biologische processen die kunnen optreden, maar op hun beurt ook weer zelf door de biologische processen gestuurd kunnen worden. Voor dit laatste kan gedacht worden aan o.a. vervening van de bodem door de productie van slecht afbreekbaar organisch materiaal of aan gradiënten in redoxpotentiaal ten gevolge van de afbraak van organische stof. Door deze ruimtelijke heterogeniteit is een meersysteem op te vatten als een verzameling van deelsystemen, die ieder een karakteristieke levensgemeenschap kunnen herbergen (ecopen). De processen die optreden kunnen verschillen per deelsysteem, en derhalve ook het natuurlijk zuiverend vermogen met betrekking tot verontreinigende stoffen. Met betrekking tot biodiversiteit kunnen deze deelsystemen gedefinieerd worden op basis van ecopen.

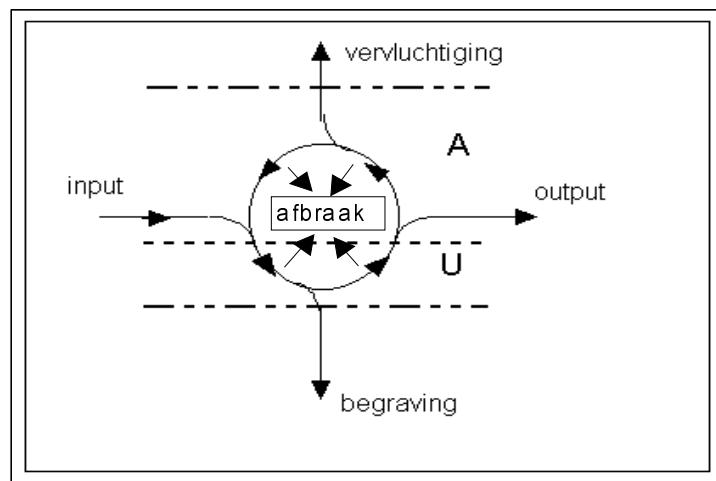
De belangrijkste criteria voor hoe een gezond meerecosysteem er uit zou moeten zien kunnen als volgt worden samengevat:

- een zoveel mogelijk natuurlijke oevermorphologie; de wisselwerking tussen oeverzone en open water zoals deze onder natuurlijke omstandigheden aanwezig is, is niet verstoord.
- natuurlijk peilverloop; de seizoensvariatie in het waterpeil wordt bepaald door de natuurlijke aan- en afvoer van water; de aanvoer betreft dan zoveel mogelijk gebiedseigen water, waardoor de inlaat van water met een afwijkende macro-chemie ter handhaling van een opgelegd peil beperkt is;
- helder water waarbij het voorkomen van submergente waterplanten, afhankelijk van de soort, tot op een diepte van enkele meters mogelijk is;
- alle trofische niveau's (primaire producenten, herbivoren, primaire en secundaire carnivoren) zijn in de juiste verhoudingen vertegenwoordigd.

#### *Natuurlijke zuivering in meren en plassen*

Het zuiverend vermogen kan worden uitgedrukt in de fractie reductie die optreedt tijdens het verblijf in het meer, ofwel het quotiënt van output en input. Deze reductie vindt plaats door afbraak, vervluchting, (tijdelijke) opslag in het systeem in een voor organismen onschadelijke vorm of door transport naar diepere sedimentlagen (Fig. 2.1). Het is hierbij dus afhankelijk van hoe de systeemgrenzen gedefinieerd worden. De sediment toplaag dient als onderdeel van het meersysteem beschouwd te worden. Stoffen in de toplaag kunnen door het

effect van diffusief transport of door de activiteit van bodemwoelende organismen (bioturbatoren) weer vrijkomen in de waterkolom.



Figuur 2.1. Stofkringloop in een open aquatisch systeem. Begraving treedt op t.g.v. sediment-accumulatie, vervluchtiging kan optreden t.g.v. diffusie van een gasvormige component. A is de waterfase; U is de verzameling van compartimenten waarin een tijdelijke opslag optreedt (biomassa, sediment toplaag)

## 2.2.2 Fysische-chemische diversiteit

In een meersysteem kunnen vele gradiënten in fysisch-chemische condities optreden die mede sturend zijn voor de diversiteit van de levensgemeenschap. De belangrijkste systeemkenmerken en variabelen die deze gradiënten bepalen worden hieronder beschreven. Hierbij wordt gerefereerd naar het Meren Ecotopen Stelsel (MES; Van der Meulen, 1997) zoals dat is ontwikkeld voor de rijkswateren in Nederland (IJsselmeergebied en het Volkerak-Zoommeer). In het MES is een methodiek ontwikkeld voor de indeling van een meersysteem in ecotopen op basis van de volgende indelingskenmerken:

- hydrologie - diepte, (grond)waterstand, stroomsnelheid
- (water)bodemtype - zand, veen, klei/zavel schelpen
- morfodynamiek - op basis van processen: erosie, circulatiestromingen, sedimentatie, transport
- beheer/gebruik - geen, natuur, cultuur
- saliniteit - zoet, zwak brak, brak

Tevens wordt er onderscheid gemaakt tussen de aan- en afwezigheid van driehoeksossen.

In het kader van biodiversiteit zijn voornamelijk verschillen in hydrologie en (water)bodemtype van belang. Morfodynamiek en saliniteit zijn van belang bij overgangen naar andere watertypen (zoet-zout overgangen, rivier-meer overgangen). Erosie, sedimentatie en transport zijn nauw gerelateerd aan de diepteverdeling in een systeem.

### Diepte

Voor ondiepe meren is de diepte een belangrijke variabele met betrekking tot de fysisch-chemische diversiteit van een systeem. Behalve de gemiddelde diepte van een meer speelt hierbij ook de ruimtelijke variatie binnen een meer en de variatie in de tijd (o.i.v. peilfluctuaties) een rol.

De diepte van het systeem heeft invloed op de gemiddelde verblijftijd van particulaire deeltjes in de waterkolom versus het sediment. De gemiddelde verblijftijd van een deeltje in de waterkolom is gerelateerd aan de bezinsnelheid van het deeltje en de waterdiepte.

Turbulentie is ook van belang. In ondiepe delen van een meersysteem speelt resuspensie van bodemmateriaal een rol, waardoor opwervelbare deeltjes afwisselend in de waterkolom en op de bodem voorkomen. Erosie treedt op door resuspensie gevolgd door transport naar diepere delen van het meer.

In delen die permanent onder water staan is het onderscheid tussen de pelagiale en de littoriale zone van belang. In het pelagiaal treedt verwijdering van stoffen vanuit de waterkolom vooral op door opname door of adsorptie aan seston (algen, zwevend stof) gevolgd door sedimentatie. In de littoriale zone van natuurlijke systemen nemen waterplanten (submergenten of helofyten) en hiermee geassocieerde bacteriën en algen (perifyten) een belangrijke rol in. De fractie van het oppervlak van het meer waar waterplanten kunnen voorkomen is afhankelijk van de diepte tot waar licht kan doordringen in verhouding tot de diepte van de waterkolom. De diepte tot waarop waterplanten kunnen koloniseren verschilt per soort. De overgang tussen littoriale en pelagiale zone is derhalve niet strikt aan een diepte te relateren maar hangt van de helderheid van het water af en de voorkomende soorten.

Het pelagiaal en het littoriaal zijn geenszins strikt gescheiden zones. Allereerst is er een fysische wisselwerking, zoals stroming- of windgedreven uitwisseling van water en daarin gesuspendeerde deeltjes of opgeloste stoffen. Zwevende deeltjes die een waterplantenzone in getransporteerd worden kunnen door de verminderde turbulentie aldaar versneld sedimenteren. Een waterplantenbed kan eveneens dienen als toevluchtsoord voor zoöplankton, dat de organismen beschermt tegen graas. Het zoöplankton kan actief migreren tussen het waterplantenbed en het open water. Littoriale vegetatie is ook belangrijk als paaiplaats voor roofvis zoals snoek en voor vele andere soorten, zoals voor kleine soorten als bescherming tegen predatie.

Op basis van fluctuaties in de (grond)waterstand ten gevolge van een natuurlijk peilverloop in het meer ontstaan zones waar de (grond)waterstand afwisselen boven en onder het maaiveld kan liggen. In deze land-water overgangen kan een rijke variatie in vegetatie ontstaan.

In het Meren Ecopen Stelsel (Van der Meulen, 1997) worden verschillende diepte-klassen onderscheiden op basis van een gemiddeld zomerpeil. In het kader van deze studie zijn hiervoor de volgende van belang:

- zeer diepe open waterzone ( $>10$  m, pelagiaal),
- diepe open waterzone (5-10 m, pelagiaal),
- matig diepe open waterzone (2-5 m, pelagiaal of littoriaal)
- ondiepe waterzone (0.3 - 2 m, littoriaal)
- natte amfibische zone (0 - 0.3 m, littoriaal)

De tussen haakjes gegeven waterdiepten hebben hierbij betrekking op het gemiddeld zomerpeil.

### ***Bodemtype***

Met betrekking tot het bodemtype is voor de Nederlandse meren en plassen voornamelijk het onderscheid tussen veen, zavel/klei en zandbodems van belang. In het MES wordt hiervoor de volgende indeling aangehouden:

zand	lutum<8%	organische stof < 22.5%
zavel/klei	lutum>8%	organische stof < 22.5%
veen		organische stof > 22.5%
schelpen		

Het bodemtype bepaalt onder andere fysisch-chemische processen zoals adsorptie, maar heeft ook effect op het voorkomen van soorten.

## **Overgangen tussen watertypen**

Meren en plassen zijn geenszins strikt van hun omgeving gescheiden eenheden. Aan de randen van het systeem treden overgangen op, hetzij van water naar land, hetzij van het ene watertype naar het andere. In deze overgangszones zijn fysisch-chemische gradiënten aanwezig die speciale condities bieden aan de hier aanwezige levensgemeenschap. De belangrijkste zijn:

### **– Beïnvloeding door rivier- of inlaatwater**

Nabij het instroompunt van een rivier of het punt waar de inlaat van systeemvreemd water plaatsvindt is een zone aanwezig waar gradiënten optreden in zowel fysisch-chemische als biologische variabelen. De fysisch-chemische gradiënten zijn gerelateerd aan de verschillen in samenstelling tussen rivierwater en meerwater. Rond de uitmonding van een rivier in een meer treedt sedimentatie op van door de rivier aangevoerde zwevende stof en de hiermee geassocieerde verontreinigingen. Er is een plaatselijke verhoging van gehalten zware metalen en microverontreinigingen. Ook de biotische compartimenten zijn verschillend van samenstelling. De aanwezige levensgemeenschap kan typisch voor rivieren zijn. In Nederland zijn het Ketelmeer en het Volkerak-Zoommeer belangrijke sedimentatiegebieden voor gesuspendeerde deeltjes getransporteerd door grote rivieren.

### **– Zoet-zout overgangen**

Geleidelijke overgangen van zoet naar zout bieden mogelijkheden voor de ontwikkeling van specifieke ecosystemen. De zouttolerantie van soorten speelt hierbij een belangrijke rol. De Lyon & Roelofs (1986) geven voor een groot aantal soorten ondergedoken waterplanten en helofyten een overzicht van de saliniteit waarbij deze voorkomen.

In het MES worden de volgende klassen met betrekking tot de saliniteit aangehouden:

zoet	<0.3 g Cl/l
zwak brak	0.3 - 3.0 g Cl/l
brak	3.0 - 10.0 g Cl/l

Abrupte overgangen in het zoutgehalten dienen vermeden te worden. Grote fluctuaties in zoutgehalten worden in verband gebracht met het optreden van ziekten bij vissen, zoals bijvoorbeeld zweren en vinrot bij bot (Vethaak, 1992).

### **– Grondwater-meerwater**

Met name op locaties met kwel is er in het sediment een zone waar menging tussen kwelwater en meerwater optreedt. Door een afwijkende chemische samenstelling kunnen hier specifieke processen optreden. Voor nutriënten betreft dit, in geval van ijzerrijke kwel, de precipitatie van P met ijzer(hydr)oxiden die met het grondwater aangevoerd worden. Op locaties met kwel kan denitrificatie van met grondwater aangevoerd nitraat ook een belangrijk verwijderingsproces zijn.

### **– Sediment toplaag**

De toplaag van het sediment neemt in ondiepe meren een zeer belangrijke plaats in de kringloop van stoffen. Vers gesedimenteerd materiaal is rijk aan gemakkelijk afbreekbare organische stof. De bodem biedt daardoor gunstige leefomstandigheden aan een groot aantal benthivore organismen, macrofauna zoals oligochaëten en chironomiden, en meiofauna zoals protozoa.

Doordat veel processen snel verlopen ten opzichte van de aanvoer van stoffen, is de sediment toplaag transport gelimiteerd. Verticaal transport van opgeloste verbindingen vindt plaats in het porienwater door diffusie. De activiteit van bodemwoelende organismen zorgt voor

verticale menging van de bodemdeeltjes (bioturbatie). Doordat transport langzaam verloopt ten opzichte van de snelheid waarmee de diverse omzettingen plaatsvinden, ontstaan vaak steile gradiënten in de concentraties van opgeloste componenten, maar ook in de gehalten van verbindingen in de vaste fase.

Bioturbatie en -irrigatie door macrofauna en benthivore vis vergroot de uitwisseling in de sediment toplaag. Recent is er meer inzicht verworven in de rol die verschillende soorten (groepen) macrofauna spelen in de menging van de sediment-toplaag, en zijn ook modellen ontwikkeld die de menging door bioturbatie beschrijven aan de hand van de biomassa per oppervlakte-eenheid van bioturberende macrofaunagroepen (Forbes & Forbes, 1994).

Ten gevolge van de afbraak van organische stof treden gradiënten op in de redoxpotentiaal. Als terminale elektronenacceptor worden achtereenvolgens gebruikt zuurstof (aërobe zone), nitraat (anoxische zone), Fe-, Mn-, SO<sub>4</sub> en uiteindelijk organische stof zelf (methaan-gistingzone).

## 2.3 Biotische diversiteit

In deze paragraaf worden in het kort de belangrijkste functionele biotische groepen van een meerecosysteem beschreven. Hierbij wordt de indeling naar pelagiale zone, littoriale zone en sediment aangehouden.

### 2.3.1 Pelagiale zone

#### *Fytoplankton*

In het open water is het fytoplankton de belangrijkste primaire producent. Onder natuurlijke omstandigheden treedt gedurende een seizoencyclus een successie op van diatomeën (voorjaar) naar groenalg (zomer) naar cyanobacteriën (najaar). In eutrofe systemen kan echter een permanente dominantie van cyanobacteriën optreden. De beschikbaarheid van nutriënten legt een maximum op aan de chlorofyl concentratie. Voor draadvormige cyanobacteriën is het maximale chlorofylgehalte bij een bepaalde nutriëntenconcentratie hoger dan voor groenwieren, hetgeen er op duidt dat cyanobacteriën efficiënt met nutriënten kunnen omgaan (Portielje & Van der Molen, 1998)

#### *Zooplankton*

Zooplankton (in de zoete Nederlandse oppervlaktewateren vnl. *Daphnia* en in mindere mate *Bosmina* en rotifera) vervult een belangrijke functie in het reguleren van de fytoplankton biomassa door graas. *Daphnia* kan per dag ongeveer zijn eigen biomassa consumeren. Op grond van dit gegeven en metingen van de aanwezige biomassa's van zooplankton en fytoplankton kan een potentiële graasdruk (% per dag) van zooplankton op het fytoplankton berekend worden. Op basis van een vergelijkende merenstudie is gebleken dat bij hogere graasdruk de maximale chlorofyl concentraties bij een bepaalde totaal-N of totaal-P concentratie aantoonbaar lager zijn, hetgeen duidt op top-down controle van het fytoplankton (Portielje & Van der Molen, 1998). Cyanobacteriën zijn slechter eetbaar voor zooplankton dan groenwieren. In meren met dominantie van cyanobacteriën blijft de graasdruk lager dan bij dominantie van andere algengroepen.

#### *Vis*

Voor vis kan op basis van diëet een onderscheid gemaakt worden tussen planktivore, benthivore en piscivore vis. Dit dieet kan echter veranderen tijdens de groei van vis. In het voorjaar wordt zooplankton voornamelijk geconsumeerd door meerjarige vis (<15 cm), en in de zomer door 0+ vis (Meijer & De Boois, 1998). Zo eet kleine paling voornamelijk bodemfauna, terwijl grotere paling ook vis consumeert (Traas *et al.*, 1994).

Vis migreert actief tussen de littoriale en pelagiale zone. Een waterplantenbed kan bescherming bieden tegen predatie door piscivoren, en als paaiplaats dienen.

### 2.3.2 Littoriale zone

Onder de littoriale zone wordt verstaan dat deel waar emergente en submergente waterplanten (kunnen) voorkomen. In de littoriale zone kan een aanzienlijk deel van het licht doordringen tot op de bodem. Hierdoor kunnen hier behalve planktonische algen de volgende primaire producenten voorkomen:

#### ***Emergente en submergente waterplanten***

Emergente soorten betrekken CO<sub>2</sub> tijdens het volwassen stadium direct vanuit de atmosfeer (De Lyon & Roelofs, 1986), en betrekken nutriënten vanuit het sediment (helofyten) of vanuit de waterkolom (bv. waterhyacinth). Submergente soorten kunnen nutriënten zowel vanuit het sediment (Carignan & Kalff, 1980), als vanuit de waterkolom (Philips *et al.*, 1978) betrekken. Behalve voor vastlegging van nutriënten kunnen sommige soorten ook zorgen voor mobilisatie van nutriënten vanuit het sediment door als nutriëntenpomp te fungeren. Met betrekking tot soorten die in Nederland veel voorkomen geldt dit met name voor Aarvederkruid en Kransvederkruid, en niet voor Waterpest. Van de Fonteinkruiden zijn sommige soorten wel in staat als nutriëntenpomp te fungeren en andere niet (G.E. Eugelink, pers. comm.). Nutriënten worden via de wortels opgenomen en naar bovengrondse plantendelen getransporteerd. Hier kunnen deze door excretie of na afsterving weer in de waterkolom terechtkomen.

Wortelende soorten zijn veelal in staat aan het eind van het groeiseizoen nutriënten door translocatie te verplaatsen van de bovengrondse naar de ondergrondse plantendelen.

#### ***Perifyten***

Hieronder worden verstaan algen die gehecht zijn aan waterplanten. Ze kunnen een directe rol spelen bij het verdwijnen van waterplanten door eutrofiëring. Doordat deze zich op het plantenoppervlak vestigen nemen ze licht weg voor de waterplanten. Tijdens toenemende eutrofiëring kan de toegenomen groei van epifyten het verdwijnen van de waterplanten veroorzaken, waardoor door de afgenoemde competitie om nutriënten het fytoplankton verder kan toenemen (Philips *et al.*, 1978).

Het voorkomen van planktonische algen versus waterplanten en perifyten is afhankelijk van de helderheid van het water die op zijn beurt weer mede bepaald wordt door de fytoplankton biomassa.

## 2.4 Sediment

### Op het sediment

#### ***Mosselen***

Driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) kunnen een aanzienlijk verbetering van de helderheid van het water mogelijk maken. Driehoeksmosselen filteren het water en voeden zich met gesuspendeerde organische stof en algen. Ze zijn in staat zowel organische als minerale deeltjes met een brede range in grootte uit het water te filteren. Onverteerbare deeltjes worden hierbij als fecale pellets weer uitgescheiden. Hierdoor wordt de flux van geassocieerde verontreinigingen naar het sediment versneld. Door de verbeterde helderheid worden ook de kansen voor de vestiging van waterplanten vergroot. Deze bieden op hun beurt een gunstig substraat aan juveniele mosselen (Scheffer, 1998). Driehoeksmosselen hebben hard substraat nodig. Behalve de Driehoeksmosseel kunnen ook andere soorten, zoals de Schildersmossel van belang zijn. Deze laatste groeit ook op zachter substraat.

### ***Benthische algen***

Benthische algen kunnen zich vestigen in delen waar voldoende licht de bodem kan bereiken. Dit is het geval wanneer de nutriëntenbeschikbaarheid in de waterkolom te gering is om een hoge biomassa fytoplankton te kunnen ondersteunen. Benthische algen profiteren van de verhoogde beschikbaarheid van nutriënten nabij het sediment-water grensvlak. Doordat zij als het ware een deken op de bodem kunnen vormen, en in staat zijn tot 'luxury-uptake' van fosfaat boven de directe behoefte voor groei (Portielje & Lijklema, 1994) kunnen zij de nalevering van nutriënten vanuit het sediment beperken. Een aantal soorten, met name cyanobacteriën, is in staat om afwisselend voor te komen als planktonische en als benthische alg (met name tijdens de overwinteringsperiode), afhankelijk van de beschikbaarheid van licht versus nutriënten.

### **In het sediment**

#### ***Micro-organismen***

In termen van soortsdiversiteit is verreweg het grootste deel van de biodiversiteit terug te vinden in de micro-organismen (bacteriën, fungi). De diversiteit binnen deze groep is echter moeilijk te kwantificeren, en gebeurt meestal op grond van functionele verschillen. Mogelijk dat nieuwe DNA-technieken in de toekomst meer duidelijkheid kunnen verschaffen in de genetische diversiteit van populaties micro-organismen. Afhankelijk van omstandigheden kunnen adaptaties ontstaan in de microbiële gemeenschap.

Micro-organismen worden onderverdeeld worden in autotrofe en heterotrofe organismen. Autotrofen kunnen verder worden onderverdeeld in fotoautotrofen, die in de waterkolom en in de opperste sedimentlaag voorkomen, en chemolithotrofen, die voorzien in hun energiebehoefte door de oxidatie van bv. ammonium, methaan of sulfide. 50-100% van het anaëroob gevormde methaan dat de oxische toplaag in diffundeert wordt geoxideerd tot CO<sub>2</sub> door methanotrofe bacteriën (Palmer, 1997).

In het sediment komen microorganismen in veel hogere dichtheden voor (100-1000 keer zoveel) als in de waterkolom (Lodge *et al.*, 1987). Door ingestie van microben door andere organismen worden deze in de voedselketen opgenomen. Vrij voorkomende micro-organismen zijn echter vaak te klein om direct door macrofauna opgenomen te kunnen worden. In het sediment zijn microorganismen (en ook fungi en algen) veelal gehecht aan sedimentdeeltjes, en vormen biofilms bestaande uit cellen en cellexudaten rond sediment deeltjes. Deze biofilms worden gecontroleerd door graas door hogere trofische niveau's, met name protozoa. Door de ingestie van sedimentdeeltjes zijn microorganismen op deze wijze echter direct beschikbaar voor macrofauna, en worden dus op een efficiëntere wijze naar hogere trofische niveau's doorgegeven dan wanneer deze vrij voorkomen in de waterfase (Lodge *et al.*, 1987). Door de vorming van biofilms wordt eveneens het sediment gestabiliseerd.

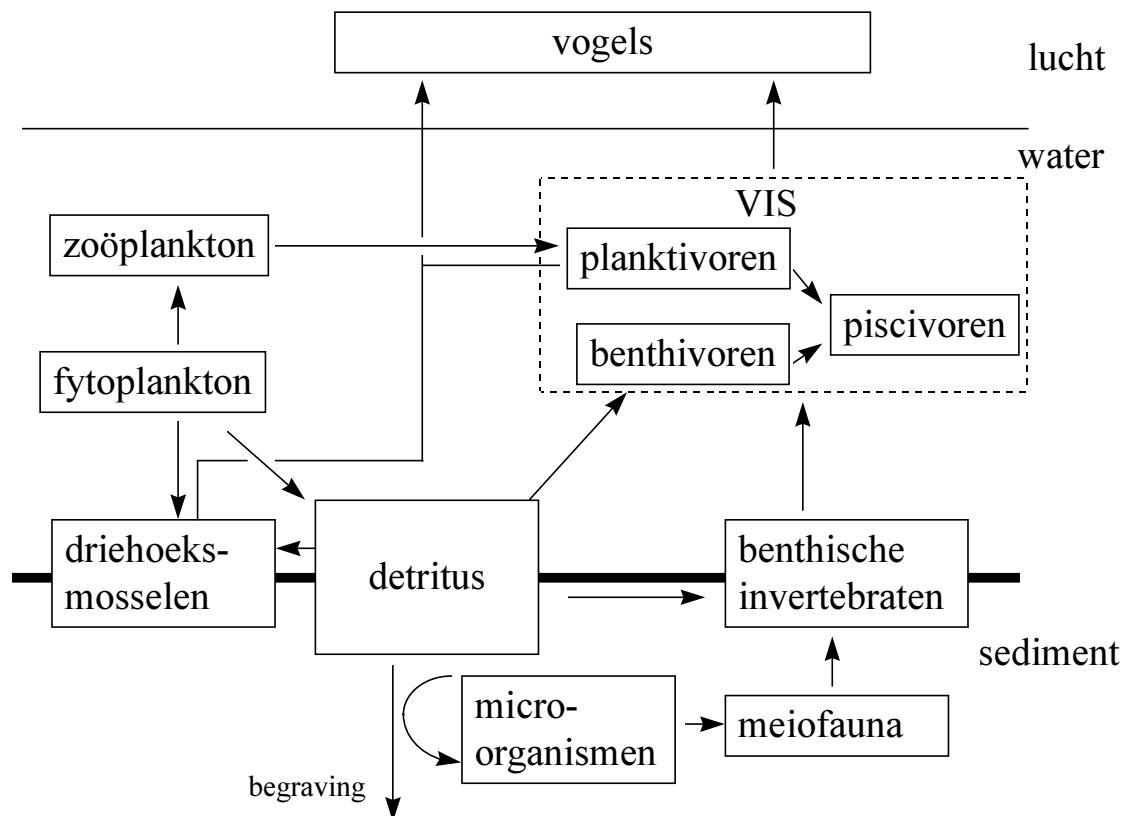
#### ***Meiofauna***

Onder meiofauna worden ruwweg verstaan die organismen die kleiner zijn dan 0,5 mm. Meiofauna (protozoa, flagellaten, ciliaten etc.) onderscheiden zich van grotere organismen (macrofauna) in dat deze in staat zijn microbiële biomassa direct te gebruiken voor hun voedselvoorziening (als uitzondering onder de macrofauna geldt de kleine slak *Pisidium*, die zich direct kan voeden met micro-organismen uit het interstitieel water). In marine systemen vormen het meiofauna een route in de voedselketen die parallel loopt aan die via macrofauna, voor meren is dit echter nog niet aangetoond ((Lodge *et al.*, 1987)).

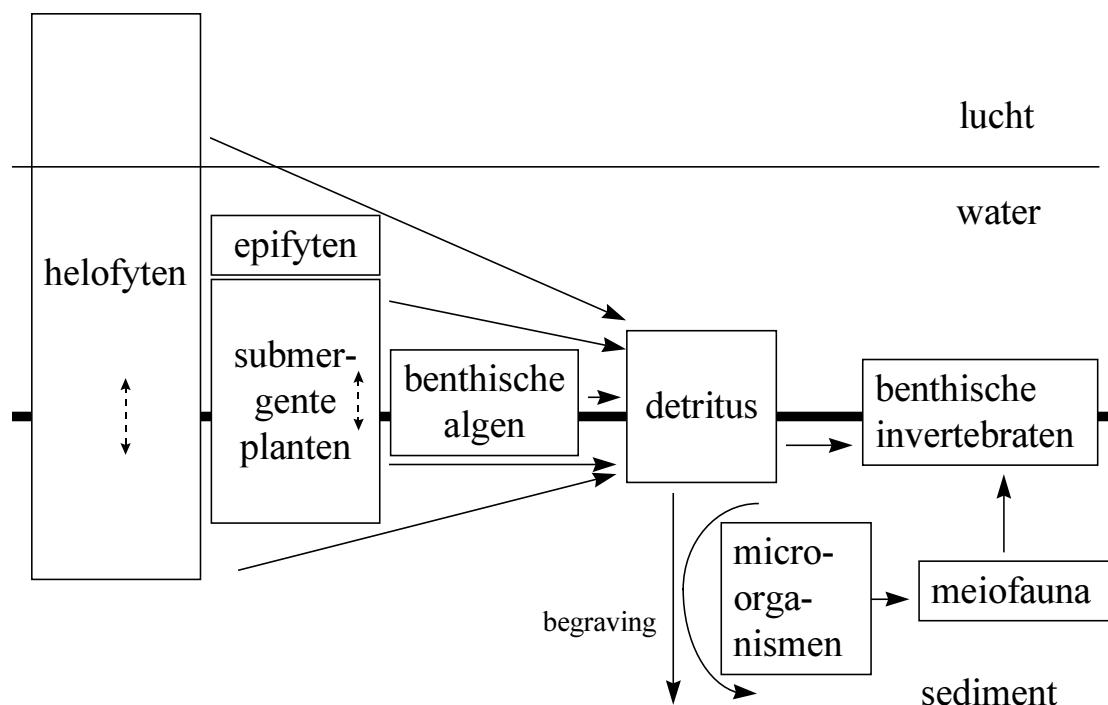
### ***Benthische invertebraten***

De groep van benthische invertebraten bestaat uit een aantal groepen organismen die een specifieke functie hebben bij de omzettingen van stoffen in en op de bodem. 'Shredders' knippen particulaire organische stof in deeltjes en vergroten hierdoor het oppervlak van de organische stof. Andere groepen voeden zich met kleinere organische deeltjes, al of niet via ingestie van sedimentdeeltjes met daaraan gehechte micro-organismen. Bioturbatoren woelen de bodem om en hebben door het reduceren van transport-limitatie een positief effect op de omzettingen. Van deze groep zijn Chironomiden (muggenlarven) en Oligochaëten (wormen, vnl. tubificidae) de belangrijkste vertegenwoordigers. Het zijn detritivoren die in grote aantallen voorkomen in de sediment toplaag. Door hun grote aantal kunnen zij een aanzienlijke biomassa vertegenwoordigen. Door hun rol in de afbraak van organische stof, en door de verhoogde inbreng van zuurstof in de bodem hebben zij een positief effect op de nalevering van nutriënten uit het sediment (Scheffer, 1998).

Een schematisch overzicht van de belangrijkste functionele groepen in een pelagisch systeem is gegeven in figuur 2.2. Verstoring van het systeem leidt veelal tot een afname van bepaalde functionele groepen (bv. van zooplankton of piscivore vis), gevolgd door een toename van andere functionele groepen (fytoplankton, detritivore vis) of pools (detritus). Een overzicht van de belangrijkste functionele groepen in een littoriale zone is gegeven in figuur 2.3.



Figuur 2.2 Functionele groepen en hun interacties in de pelagische zone.



Figuur 2.3. Functionele groepen en hun interacties in de littorale zone. Verticale onderbroken pijlen geven de translocatie van stoffen tussen boven- en ondergrondse plantendelen weer.

## 2.5 Effecten van diversiteit op het natuurlijk zuiverend vermogen per stofsoort

In deze paragraaf worden per stofcategorie (nutriënten, zware metalen, organische microverontreinigingen) de belangrijkste zuiveringsprocessen behandeld die bijdragen aan het in stand houden van de natuurlijke achtergrondgehalten van deze stoffen.

### 2.5.1 Nutriënten

Stikstof en fosfor zijn essentiële bouwstenen voor alle organismen. Het betreft stoffen, die van nature in schaarse, limiterende hoeveelheden aanwezig zijn in een voor primaire producenten beschikbare vorm. Bij primaire productie en microbiële groei worden nutriënten vastgelegd in biomassa, en via propagatie in de voedselketen doorgegeven aan hogere trofische niveau's. De na afsterving of via uitscheiding ontstane detritus is onderhevig aan afbraak, waarbij een deel van de nutriënten weer vrijkomt. Vanwege de natuurlijke schaarse aan nutriënten is het natuurlijk zuiverend vermogen er primair op gericht de kringloop van nutriënten zo efficiënt mogelijk te laten verlopen. Een grote diversiteit aan organismen is in staat een grote verscheidenheid aan vormen van organische stof af te breken. De hierin opgeslagen nutriënten worden zo volledig mogelijk gerecycled, om weer beschikbaar te komen in een voor primaire producenten beschikbare vorm.

Het maakt verschil of het natuurlijk zuiverend vermogen wordt uitgedrukt in termen van de afbraak van organische stof, of in de mate waarin nutriënten worden vastgelegd in een voor primaire producenten niet-beschikbare vorm. Omdat nutriënten systeemeigen stoffen zijn kan het begrip 'natuurlijk zuiverend vermogen' dus zowel een verhoging van de gehalten tot gevolg hebben als een verlaging, waarbij de verantwoordelijke processen onafhankelijk van elkaar zijn. Het systeem streeft naar handhaving van de natuurlijke achtergrondgehalten. Deze achtergrondgehalten zijn echter systeem specifiek en gerelateerd aan de externe belasting van het systeem.

In ondiepe meren speelt het sediment een belangrijke rol in de nutriëntenhuishouding. Het sediment heeft een bufferende werking tegen veranderingen in concentraties ten gevolge van veranderingen in de externe belasting: na een verandering in de externe belasting wordt de bij het nieuwe niveau van de belasting behorende evenwichtsconcentratie niet meteen bereikt, maar treedt een vertraging op door nalevering of opname door het sediment. De hoeveelheid nutriënten in de toplaat van het sediment is vaak vele malen groter dan die in de waterkolom.

#### *Stikstof*

Stikstof is in het milieu voor het overgrote deel aanwezig als stikstofgas ( $N_2$ ). Deze vorm kan echter slechts door een klein aantal organismen als stikstofbron benut worden. In meren en plassen is de externe aanvoer (van nitraat en Kjeldahl-N) de belangrijkste stikstofbron.

Op basis van massabalansen vonden Portielje & Van der Molen (1998) dat in vier veluwerandmeren de zomergemiddelde totaal-N concentraties altijd lager waren dan op grond van de massabalansen verwacht werd. De ratio tussen de concentratie in het meer en de verwachte concentratie variëerde tussen 0.5 en 1.0, maar was altijd kleiner dan één. Dit duidt op een netto verwijdering van stikstof uit het water, die waarschijnlijk voor een aanzienlijk deel toegeschreven worden aan verliezen door denitrificatie.

In een systeem kunnen zones voorkomen waar door zuurstofdepletie de energetisch gunstigere aërobe afbraak van de aanwezige organische stof niet volledig kan zijn. In de aanwezigheid van nitraat treedt hier stikstofverwijdering op door denitrificatie. Hierbij wordt nitraat in een aantal stappen ( $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ ) gereduceerd tot stikstofgas door facultatief anaërobe bacteriën. Denitrificatie wordt onderdrukt in de aanwezigheid van zuurstof, maar bij een zuurstofverzadiging tussen 30% en 80% kan simultane reductie van

beide optreden. Het is een heterotroof proces dat de beschikbaarheid van gemakkelijk afbreekbare organische stof nodig heeft (Van Luijn, 1996). Wanneer de zuurstofconcentratie in de waterkolom laag is kan hierin denitrificatie optreden. Het proces treedt echter voornamelijk op in het sediment. Het nitraat kan extern aangevoerd worden, en de denitrificatiezone door diffusie bereiken. Het kan ook in het sediment gevormd worden. In de sediment-toplaag is er veelal een koppeling tussen ammonificatie, nitrificatie en denitrificatie: er zijn zone's waarbinnen deze omzettingen plaatsvinden, waarbij gradiënten op micro-schaal (orde grootte van honderden micrometers) van belang zijn. Van Luijn (1997) vond dat in het Wolderwijd/Nuldernaauw van de totale hoeveelheid gedenitrificeerde stikstof ca. 35% extern aangevoerd nitraat betrof en ca. 65 % verliep via gekoppelde nitrificatie-denitrificatie.

De oppervlakte waarover uitwisseling tussen de ammonificatie-, nitrificatie- en denitrificatiezone kan optreden is mede bepalend voor de totale stikstofverwijdering. In traditionele modellen voor stikstofomzettingen in de sediment toplaag van meren, wordt uitgegaan van gescheiden horizontale sedimentlagen waarbinnen achtereenvolgens aërobe afbraak en nitrificatie, denitrificatie en anaërobe afbraak plaatsvindt. Het oppervlak waarover uitwisseling plaatsvindt tussen deze zones bedraagt in dit modelconcept derhalve precies 1 m<sup>2</sup> per m<sup>2</sup> sedimentoppervlak. Diverse biologische processen kunnen dit oppervlak echter aanzienlijk vergroten. Hierbij valt te denken aan irrigatiekanalen die ontstaan ten gevolge van bioturbatie. Bioturbatie heeft een positieve invloed op denitrificatie, waarschijnlijk door de extra inbreng van zuurstof. Svensson (1998) vond in sediment enclosures uit een eutroof Zweeds meer met ca. 2000 individuen per m<sup>2</sup> van een muggenlarve een verhoging met van de denitrificatie met een factor 3,5 (bij 10°C) en 4,3 (bij 15°C) ten opzichte van enclosures zonder muggenlarven. Ook in sedimenten uit kustzone's is een verhoging van de denitrificatiecapaciteit ten gevolge bioturbatie gevonden (Gilbert *et al.*, 1998).

Wortelende waterplanten kunnen het oppervlak waarover uitwisseling plaatsvindt ook vergroten door uitscheiding van zuurstof in de wortelzone. Van helofyten als riet en lisdodde is bekend dat aëratie van diepere bodemdelen via stengels kan optreden, waarbij zuurstofinbreng ook via dode stengels plaatsvindt. Ook submergente soorten, zoals Chara, zijn in staat tot aëratie van de sediment toplaag. Door deze uitscheiding van zuurstof en de excretie van gemakkelijk afbreekbare organische stof in de wortelzone worden respectievelijk nitrificatie en denitrificatie gestimuleerd. Of deze stimulatie ook daadwerkelijk optreedt is afhankelijk van het netto effect van zuurstofuitscheiding enerzijds, en zuurstofverbruik t.g.v. wortelrespiratie en aërobe afbraak anderzijds.

De mate van inbreng van zuurstof en organische stof door de wortels van waterplanten zal soortafhankelijk zijn. Het is mogelijk dat het stimulerende effect van waterplanten op denitrificatie nog extra vergroot worden in een waterplantenveld met soortdiversiteit t.o.v. een homogeen waterplantenveld: de inbreng vindt plaats op verschillende diepten, waardoor een verdere vergroting van het oppervlak plaats vindt. Dit is echter hypothetisch en kwantitatieve informatie hierover ontbreekt. Onderzoek naar het effect van zowel helofyten als submergente waterplanten op denitrificatie richt zich vooralsnog op homogene vegetaties. In moerasvegetaties (bv. rietvelden) kan het periodiek droogvallen en onder water lopen een stimulerende werking hebben op de denitrificatiecapaciteit (Meuleman, 1993). Tijdens perioden van droogvallen treedt verhoogde zuurstofinbreng in de bodem op, waarna tijdens natte perioden verhoogde nitrificatie en denitrificatie optreedt.

In het algemeen wordt het verdwijnen van stikstof uit het systeem via denitrificatie groter geschat dan de verwijdering door begraving van inerte organische stof naar het diepere sediment. Meuleman (1993) geeft literatuurwaarden voor de accumulatie van N in de bodem van moerasystemen via deze weg variërend tussen 1-127 kg N/ha, jaar. Ten opzichte van de stikstofverliezen die kunnen optreden door denitrificatie of via maaibeheer (in de orde-grootte

van enige honderden kg N/ha, jaar) is de vastlegging van stikstof in inert organisch materiaal dus relatief gering.

Kwantitatieve informatie omtrent het effect van diversiteit binnen denitrificerende populaties ontbreekt. Het proces bestaat uit een aantal stappen, waarbij sommige organismen alleen tot een bepaalde stap in staat zijn. De ophoping van tussenprodukten in de schakel  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$  vormt een indicatie voor de mate van volledigheid waarmee denitrificatie verloopt. Ruimtelijke variabiliteit op kleine schaal is hierbij ook van belang.

### ***Fosfor***

Fosfor is van nature voor het overgrote deel aanwezig in particulair anorganische vorm. Het adsorbeert goed aan bodemdeeltjes, waarbij oxiden van ijzer, aluminium en mangaan een belangrijke rol spelen. Adsorptie is echter een reversibel proces, waarbij de bezetting van het adsorptiecomplex in evenwicht is met de concentratie in de waterfase. Ook irreversibele vastlegging kan plaatsvinden, bijvoorbeeld d.m.v. vaste-fase diffusie of diffusie in microporiën in de bodemdeeltjes.

De afbraak van organische stof is een belangrijke schakel in de stofstromen van nutriënten in meren. Macrofauna kan hierbij een belangrijke rol spelen. Detritivoren knippen detritus op in kleinere deeltjes, hetgeen een vergroting van het specifiek oppervlak tot gevolg heeft.

Bij de afbraak van organisch materiaal worden eerst de gemakkelijk afbreekbare fracties, waarbij steeds slechter afbreekbare fracties gevormd worden. De gewichtsfracties nutriënten in het overblijvende organisch materiaal neemt bij iedere stap af. Uiteindelijk kan inert organisch materiaal gevormd worden. Micro-organismen zijn ook in staat om, indien de nutriëntengehalten van de organische stof te laag zijn, anorganische nutriënten te immobiliseren. Door middel van begraving naar diepere sedimentlagen die niet aan bioturbatie onderhevig zijn kan verwijdering van inert organisch materiaal uit het systeem optreden.

Algen en bacteriën zijn in staat tot luxury-uptake van fosfaat: tijdens perioden van verhoogde beschikbaarheid, bv. na een belastingpiek, wordt veel meer P opgenomen dan direct voor groei noodzakelijk is. Deze overmaat aan P wordt intracellulair opgeslagen, bijvoorbeeld in de vorm van polyfosfaten. Tijdens perioden waarin de concentraties in het water limiterend zijn voor groei, kunnen deze interne reserves aangesproken worden.

Waterplanten bevatten relatief veel slecht afbreekbare bestanddelen. In oeverzones treedt hierdoor een versnelde accumulatie op van inert organisch materiaal zoals humuszuren en veen (verlanding). Meuleman (1993) geeft literatuurwaarden voor de accumulatie van P in de bodem van moerassystemen via deze weg variërend tussen 0.1-41 kg P/ha, jaar.

### **2.5.2 Organische microverontreinigingen**

Met betrekking tot organische microverontreinigingen beperkt deze studie zich tot PAKs en PCBs.

De afbraak van organische microverontreinigingen is een proces dat veelal uit een aantal stappen bestaat. Deze afbraak kan via een groot aantal tussenprodukten (metabolieten) lopen, en uiteindelijk kan volledige mineralisatie optreden.

#### ***PAKs***

PAKs worden alleen aëroob afgebroken. Behalve de toxiciteit van de oorspronkelijke PAKs is ook die van metabolieten van belang. Door afbraak kunnen deze in hoge concentraties in het sediment voorkomen. In sedimenten zijn de verhoudingen van verschillende PAKs ten opzichte van elkaar redelijk constant. De inwendige concentraties in organismen verschillen echter sterk. Doordat PAKs slechter afbreekbaar zijn dan de gemiddelde organische stof

hopen deze steeds sterker op in de organismen, waarbij de bioconcentratiefactor BCF ( $=C_v/C_w$ ) ( $\mu\text{g}/\text{kg}/(\mu\text{g}/\text{l})$ ) $=(\text{l}/\text{kg})$  toeneemt met het trofisch niveau. In vis varieert de BCF voor een aantal PAKs tussen ca 300 (naftaleen) en ca. 10.000 (fluorantheen). Voor vissen is de bioconcentratiefactor afhankelijk van het vetgehalte van het organisme. Daarom wordt de BCF ook dikwijls genormeerd op het vetgehalte.

Van een aantal PAKs (m.n. benz(a)pyreen) is bekend dat deze door gewervelde organismen zoals vis, snel geëlimineerd worden via uitscheiding. Bij ongewervelde dieren is deze capaciteit in het algemeen geringer. Op deze wijze bereiken de PAKs in de vorm van fecale pellets het sediment.

De sorptie van PAKs aan meersedimenten is sterk locatie-specifiek. Ondanks dat in sedimentmonsters uit de Oostvaardersplassen en uit het Ketelmeer het organisch koolstofgehalte ongeveer gelijk was, bleek de sorptiecoëfficiënt ongeveer een factor twee te verschillen (Sijm, 1996). Biodegradatie kan een te hoge schatting voor de sorptiecoëfficiënt opleveren. De aanwezigheid van mixed function oxidase (MFO) enzymen vormt mogelijk een indicatie voor de blootstelling van aquatische organismen aan PAKs (de Maagd & Sijm, 1995).

### **PCBs**

PCBs (polychloorbifenylen) vormen een groep persistente verbindingen die slechts zeer langzaam afbreekbaar zijn. Het betreft matig hydrofobe ( $\log K_{ow}$  4-5) tot zeer hydrofobe ( $\log K_{ow}$  7-8) verbindingen met een variabel aantal chlooratomen. De mate van hydrofobie bepaalt de primaire route via welke PCBs in de voedselketen terecht kunnen komen (Witteveen + Bos, 1998). PCBs die zeer sterk aan deeltjes gehecht zijn komen de voedselketen binnen via organismen die deze deeltjes ingesteren (filter-feeders, macrofauna) of begrazen.

In de pelagiale zone van meren vormen algen de belangrijkste post wat betreft biomassa, maar ook wat betreft het beschikbaar oppervlak voor adsorptie. De opname van PCBs lijkt uit twee fasen te bestaan, waarvan de eerste snelle stap gerelateerd is aan adsorptie aan het oppervlak van algen. Vervolgens kan netto opname door algen optreden totdat de opname in evenwicht is met het verlies door excretie (intern evenwicht). Mogelijk kan ook de uitscheiding van exudaten door algen een rol spelen in de binding van PCBs, waardoor de biobeschikbaarheid verlaagd wordt (Sijm, 1996).

Vanwege de slechte afbreekbaarheid accumuleren PCBs in organismen, en nemen de gehalten toe met het trofisch niveau. De blootstelling van organismen van hogere trofische niveau's aan PCBs via de voedselketen is derhalve veel groter dan de directe blootstelling via de omgeving. Uitscheiding van faeces of sterfte gevolgd door sedimentatie is een belangrijk transportmechanisme van PCBs van de waterkolom naar het sediment. In de anaërobe zone van de sediment toplaag aangekomen kunnen PCBs, alhoewel langzaam, afgebroken worden. Beurskens (1995) heeft onderzoek gedaan naar de dechlorinering van PCBs in sedimenten. Bij de afbraak treedt een ophoping op van tussenprodukten. Onder aërobe omstandigheden verloopt de microbiële afbraak langzamer bij een toenemend aantal chlooratomen.

Meervoudig gechloreerde verbindingen zijn relatief persistent. Onder anaërobe omstandigheden treedt afbraak van deze verbindingen wel op. Dit proces is dus van belang in de sediment toplaag. Beurskens (1995) vond dat in diepere sedimentlagen er een verschuiving was opgetreden van hooggechloreerde naar laaggechloreerde verbindingen (tri- en dichloorbenzenen). Deze tri- en dichloorbenzenen zijn onder aërobe omstandigheden wel volledig mineraliseerbaar.

Bioturbatie en aëratie van de wortelzone door macrofyten kunnen dus mogelijk een positieve rol spelen in de volledige afbraak van PCBs. Het kan leiden tot het afwisselend aanwezig zijn van de verbindingen in de aërobe en anaërobe zone, en daardoor de achtereenvolgende stappen in de mineralisatie van PCBs bevorderen. Resultaten van een experimentele

kwantificering van de effecten van bioturbatie op de mate van volledigheid van PCB-afbraak zijn niet bekend. Mogelijk zijn de effecten van bioturbatie op de afbraak van PCBs te verkennen met eenvoudige modelstudies waarin bioturbatie in relatie tot de abundantie van bodemfauna wordt beschreven. Bioturbatie kan uiteraard alleen een rol van betekenis spelen als de toxicische effecten onvoldoende zijn om de aantallen individuen van de betreffende voor bioturbatie verantwoordelijke bodemfauna noemenswaardig te doen afnemen.

Onderzoek wordt verricht naar de afbraak van microverontreinigingen (bestrijdingsmiddelen) in continu-culturen van natuurlijke gemengde populaties van micro-organismen. De vraag die hierbij centraal staat is hoe de afbraaksnelheden in deze gemengde populaties zich verhouden tot die in een monocultuur. Hierbij is het van belang tevens het lot van (eventueel schadelijke) tussenprodukten (metabolieten) in ogenschouw te nemen (Schrap, pers. comm.). De ophoping van tussenprodukten kan een belangrijke aanwijzing zijn voor het onvolledig verlopen van bepaalde afbraakroutes.

#### **2.5.2.1 Invloed van nutriënten op afbraak organische microverontreinigingen**

De afbraak van organische microverontreinigingen is niet onafhankelijk van de beschikbaarheid van nutriënten. De interacties tussen nutriëntenhuishouding en de afbraak van organische microverontreinigingen staat volop in de belangstelling. Uit een recente literatuurstudie (Tros & Schraa, 1995) is een aantal punten naar voren gekomen:

- In de aanwezigheid van organische microverontreinigingen kan selectieve groei optreden van organismen die de betreffende stof kunnen afbreken. De overall afbraak van de stof wordt hierdoor versneld, de specifieke afbraak (uitgedrukt in  $gX/gDW/d$ ) niet.
- toevoeging van nutriënten verkort de lag-periode die optreedt voordat afbraak begint op te treden
- sommige organische microverontreinigingen kunnen concurreren met nitraat als terminale electronen acceptor; er treedt dan alleen afbraak op bij depletie van nitraat
- nutriënten beïnvloeden de soortensamenstelling en dus ook de afbraakprocessen door competitie-effecten, en kunnen zowel een stimulerende als een remmende werking op de afbraak van organische microverontreinigingen hebben
- afhankelijk van nutriënten kunnen nieuwe/alternatieve afbraakroutes ontstaan.

Doordat de afbraak van organische micro-verontreinigingen afhankelijk is van de concentraties van nutriënten hebben de steile concentratieprofielen van nutriënten zoals deze voorkomen in de sediment toplaag dus directe gevolgen voor deze afbraak.

#### **2.5.3 Zware metalen**

Verwijdering van zware metalen vanuit de waterkolom treedt voornamelijk op door adsorptie aan zwevende stof gevolgd door sedimentatie. In sedimentatiezone's, bijvoorbeeld nabij het instroompunt van een rivier, speelt de verdunning met intern geproduceerde zwevende stof en met algen een rol (Winkels *et al.*, 1998). Primaire produktie door pelagiale algen is hierbij dus een sturende factor. Het gehalte van zware metalen in gesuspendeerde stof is eveneens een gerelateerd aan wind (verdunning ten gevolge van resuspensie).

Zware metalen hebben interactie met microorganismen, waarvoor zijn een aantal mogelijke mechanismen verantwoordelijk kunnen zijn. Ford & Mitchell (1992) geven hiervan een overzicht:

- intracellulaire accumulatie veroorzaakt door interactie met oppervlakte liganden gevolgd door actieve opname
- oppervlakkige adsorptie door binding aan de celwand

- interactie met sideroforen, verbindingen die de opname van ferri-ionen mogelijk maken; dit betreft voornamelijk molybdeen en koper
- extracellulaire mobilisatie/immobilisatie door metabolieten. Hieronder valt ook de vorming van onoplosbare sulfide-zouten door zwavelreduceerders
- extracellulaire interactie met polymeren, zoals polysacchariden
- transformatie (methylering, ethylering) die resulteert in minder schadelijke vormen, of vervluchting (alleen  $Hg^{2+}$ )

In het sediment treedt onder aërobe omstandigheden adsorptie op, voornamelijk aan ijzer(hydr)oxiden en organische stof. Onder anaërobe omstandigheden slaan zware metalen neer met sulfiden.

Algen en detritus spelen ook een belangrijke rol bij de verwijdering van zware metalen. Metalen kunnen adsorberen aan cellexcreten. Adsorptie aan detritus en mineraliserende algen is groter dan aan levende algen (Koelmans, 1994). Behalve adsorptie is er ook sprake van actieve opname door levende algen. Mogelijk is er ook een afhankelijkheid van het type algen. Er zijn aanwijzingen dat cadmium slechter adsorbeert aan blauwalgen dan aan groenalgen. De informatie hieromtrent is echter onvolledig. Behalve een voor de hand liggende relatie met het per algensoort verschillende specifieke oppervlak, is ook een relatie met een soortafhankelijk uitscheiding van exudaten die metalen kunnen complexeren te verwachten.

In het sediment is onder aërobe omstandigheden adsorptie aan bodemdeeltjes het belangrijkste mechanisme. Onder anaërobe omstandigheden worden de concentraties van opgeloste metalen bepaalt door het oplosbaarheidsproduct van het betreffende metaalsulfide. De verhouding tussen het totale gehalte simultaan extraheerbare zware metalen (SEM) en het gehalte sulfide-precipitataten (Acid Volatile Sulfide, AVS; Di Toro *et al.*, 1990) blijkt de toxiciteit van zware metalen in anaërobe sedimenten te bepalen. Bij  $SEM/AVS < 1$  zijn geen toxicische effecten voor benthische testorganismen waargenomen (Di Toro *et al.*, 1992), waaruit geconcludeerd kan worden dat bij ratio's kleiner dan één zware metalen vrijwel volledig gebonden worden door sulfiden.

Meestal is er onder anaërobe omstandigheden echter een overmaat sulfide t.o.v. zware metalen ( $SEM/AVS \ll 1$ ). Janssen *et al.* (1996) vonden dat in een meersediment gedurende een jaar de AVS gehalten sterk varieerden, terwijl SEM vrijwel constant bleef. In een rivier varieerden zowel AVS als SEM, maar de ratio bleef vrijwel gelijk.

Voor de aanvoer van sulfide door de reductie van sulfaat is organische stof benodigd. Het is onduidelijk in hoeverre er een link is met biodiversiteit. Mogelijk speelt de ecologie van zwavelreduceerders een rol.

## 2.6 Sleutelprocessen/indicatoren

### 2.6.1 Verwijderingsroutes

Een overzicht van de belangrijkste routes van natuurlijke zuivering van meren en plassen is gegeven in tabel 2.1. Voor alle aan sediment gehechte verbindingen is begraving naar diepere sedimentlagen een mechanisme van verwijdering uit het systeem. Voor organische microverontreinigingen speelt afbraak een rol, voor stikstof denitrificatie. Het sediment is in vrijwel alle gevallen het belangrijkste compartiment waar uiteindelijk verwijdering optreedt.

*Tabel 2.1. Belangrijkste routes van verwijdering van N, P, PAKs, PCBs en zware metalen uit meren en plassen. Het proces verantwoordelijk voor de uiteindelijke verwijdering uit het systeem is vet weergegeven.*

Stofsoort	Route van verwijdering
Stikstof	opname → sedimentatie → vervening → begraving opname → sedimentatie → mineralisatie → nitrificatie → denitrificatie
Fosfor	anorganisch: adsorptie, precipitatie → sedimentatie → begraving organisch: opname → sedimentatie → vervening → begraving
PAKs	adsorptie, opname → bioconcentratie → sedimentatie → afbraak of begraving
PCBs	adsorptie, opname → bioconcentratie → sedimentatie → biodegradatie (anaëroob) → mineralisatie (aëroob) adsorptie, opname → bioconcentratie → sedimentatie → begraving
Zware metalen	opname → bioconcentratie → sedimentatie → adsorptie (aëroob), neerslag met sulfide (anaëroob) adsorptie, complexatie → sedimentatie → adsorptie (aëroob), neerslag met sulfide (anaëroob) → begraving

## 2.6.2 Indicatoren/sleutelsoorten

Voor een beoordeling van het zuiverend vermogen van een merecosysteem met betrekking tot verontreinigingen dienen geschikte indicatoren ontwikkeld te worden. Hiervoor is het belangrijk dat een referentiebeeld geschat wordt: hoe dient een meer van een bepaald type zich te gedragen? Van belang is dat een indicator goed meetbaar is en dat onderlinge vergelijking tussen verschillende meren mogelijk is. Allereerst is een indeling van meren in typen op basis van globale systeemkenmerken (bodem, diepte, verblijftijd) noodzakelijk. Diepe zandputten gedragen zich anders dan een ondiepe veenplas. Een indicator kan op verschillende niveaus gezet worden. Op een hoog ruimtelijk schaalniveau binnen een meersysteem gaat het om de aanwezigheid van verschillende ecotopen, op een lager niveau om een indicator binnen een ecotoop. Dit kunnen zijn:

procesparameters: dit kan bijvoorbeeld zijn de ‘overall’ snelheid waarmee een omzetting of een hieraan gerelateerd proces plaatsvindt ten opzichte van een referentiesysteem.

toestandsvariabelen: hierbij kan gedacht worden aan bijvoorbeeld de aanwezige biomassa van een functionele groep, het bedekkingspercentage van waterplanten in dat deel waar planten kunnen voorkomen, het concentratieprofiel van een stof in het sediment, het doorzicht.

Meerdere indicatoren kunnen dus naast elkaar gezet worden, waarbij een weegfactor aan ieder toegekend kan worden. Het gaat hierbij vooralsnog dus om de ontwikkeling van een methodiek.

Een goede indicator voor een gezond ecosysteem is dat alle trofische niveaus in voldoende mate en in de juiste verhoudingen aanwezig zijn. De relatieve biomassa van primaire producenten, herbivoren, primaire en secundaire carnivoren vormen hierbij een aanknopingspunt. Verschuivingen naar een ander trofisch niveau tijdens de ontwikkeling van een individu mag hierbij niet uit het oog verloren worden. Zo bereikt snoekbaars pas later in de ontwikkeling het piscivore stadium. De grootte-verdeling van snoekbaarsen is dan een indicatie welk deel van de populatie zich in het planktivore en welk deel zich in het piscivore

stadium bevindt, en dus tot welk trofisch niveau een individu gerekend moet worden (Persson *et al.*, 1987).

Behalve de organismen verantwoordelijk voor de omzettingen, zijn voor het op gang houden van het scala aan processen dat de stofkringlopen vormt, ook die organismen die alleen een fysisch-chemisch effect hebben (transport, opknippen etc.) van belang. Hierbij dient gedacht te worden aan shredders en bioturbatoren in het sediment, maar ook aan zoöplankton en filter-feeders die door de uitscheiding van goed bezinkbare fecale pellets voor een versnelde sedimentatie van de daarin verwerkte verontreinigingen zorgen.

Palmer (1997) bediscussieert op grond van de aantallen soorten per functionele groep in sediment biota welke functionele groepen het meest gevoelig zijn voor verlies van biodiversiteit. Als gevoelige groepen worden aangemerkt:

- bioturbators;
- shredders; deze functie wordt slechts door een gering aantal soorten uitgevoerd
- anaërobe eukaryoten; het verlies van biodiversiteit binnen deze groep zal met name in systemen gedomineerd door anaërobe processen tot verstoring leiden.
- macrofyten

De redundantie van de groep van autotrofe organismen wordt wel hoog ingeschat: een verandering in soortensamenstelling zal geen grote gevolgen hebben voor de productiviteit van het systeem. De kwaliteit van de geproduceerde organische stof als voedsel voor de hogere trofische niveau's kan wel veranderen. Zo zijn draadvormige cyanobacteriën in het algemeen slechter eetbaar voor zoöplankton dan groenwieren.

Met betrekking tot de afbraak van organische microverontreinigingen is er slechts zeer weinig informatie beschikbaar over de biodiversiteit van de verantwoordelijke microben en hun functionele redundantie. Mogelijk bieden verticale concentratieprofielen van een stof in de sediment-toplaag een ingang. Met behulp van een geschikt model dat transport en omzetting simuleert kunnen deze profielen gereconstrueerd worden en kan inzicht verkregen worden in de afbraaksnelheid en -capaciteit. De mate waarin tussenproducten zich ophopen en waarvan profielen meetbaar zijn, zoals de afbraakproducten van PCBs, zijn eveneens een maat voor het verlopen van een proces.

### **2.6.3 Indicatie voor de verwijdering van stofsoorten in meren**

Het natuurlijk zuiverend vermogen van meren leidt tot een afname van het verschil tussen de actuele concentratie van een stof in het meer en het natuurlijk achtergrondgehalte. Veelal zijn deze natuurlijke achtergrondgehalten zeer laag of, in het geval van milieuvreemde stoffen, nul. Het zuiverend vermogen kan worden uitgedrukt in de verhouding tussen de hoeveelheid die per tijdseenheid uit het systeem stroomt ten opzichte van de totale hoeveelheid die in diezelfde periode is binnengekomen. Wanneer deze verhouding groter is dan 100% treedt er dus interne productie in het systeem op. Dit is het geval wanneer nalevering door het sediment een verhoging van de concentratie in het water tot gevolg heeft.

Van nutriënten zijn deze verhoudingen, op basis van massabalansen, voor een aantal Nederlandse meren uitgerekend (Portielje & Van der Molen, 1998). Voor P varieerden ze op jaarbasis tussen 30% en 183% (12 meren), waarbij deze in acht meren kleiner dan 100% waren. De extreem hoge waarde van 183% trad op in een meer waar recent een sterke terugdringing van de externe belasting had plaatsgevonden, en nalevering dus het dominante proces was. Voor stikstof varieerden deze verhoudingen in vier Veluwerandmeren, waarvan voor elk massabalans van 13 jaren beschikbaar waren, tussen 50% en 100%. Er trad dus altijd netto verwijdering van stikstof in het meer op.

Voor zware metalen die sterk adsorberen zijn gradiënten in gehalten in het sediment een betere indicatie voor het zuiverend vermogen van meren. Daar de belasting van een meer verandert op de tijdschaal waarmee het sediment aangroeit, dient hierbij rekening gehouden te worden met de leeftijd van het sediment. Winkels (1997) vond in recentelijk gesedimenteerde deeltjes 2 tot 3 maal lagere gehalten zware metalen in het midden van het IJsselmeer ten opzichte van in het Ketelmeer nabij de monding van de IJssel. Verdunning van extern aangevoerde met intern geproduceerde gesuspendeerde deeltjes speelt hierbij ook een rol. Massabalansen voor PAKs en PCBs, waarbij gemeten/berekend is welk deel van de aanvoer achterblijft in het meer zijn o.i. niet bekend.

## 2.7 Discussie

Het natuurlijk zuiverend vermogen van een meerecosysteem met betrekking tot verontreinigende stoffen is afhankelijk van vele interacties tussen biotische factoren onderling en met abiotische factoren. De huidige kennis omvat effecten van biodiversiteit op het zuiverend vermogen van meren en plassen heeft voornamelijk betrekking op functionele groepen. De bijdrage van een bepaalde soort binnen een functionele groep aan de globale stofstroom in het systeem kan slechts bij benadering geschat worden. Over de effecten van (het verlies aan) soortdiversiteit binnen een functionele groep op het zuiverend vermogen is derhalve nog weinig bekend. Het inschatten van deze effecten is veelal gebaseerd op een bepaald denkmodel. Er zijn een aantal denkmodellen ontwikkeld, er is echter veelal nog geen consensus is over welk denkmodel het best toepasbaar is en in welke situaties.

Met behulp van verkennende (model)studies is het mogelijk de gevoeligheid van stofstromen voor de verschillende niveaus waarop biodiversiteit een rol speelt, te testen. Hierbij valt te denken aan:

- op het niveau van ecotopen: de (mate van) aanwezigheid van verschillende ecotooptypen. Hierbij valt bijvoorbeeld te denken aan de uitbreiding van een stofstromenmodel met een module voor doorberekening van de effecten van een helofytzone;
- op het niveau van de levensgemeenschap binnen een ecotoop: de aanwezigheid van functionele groepen.

Modellen lenen zich voor het schatten van het effect van de aan- of afwezigheid van een functionele groep. Ook kunnen de effecten van afwijkingen ten opzichte van een referentiebeeld doorgerekend worden;

- op het niveau van processen: de belangrijkste parameters die de lotgevallen (opname/afbraak) van verontreinigende stoffen bepalen.

Experimentele ervaring met de snelheid en de mate van volledigheid waarmee een proces optreedt in relatie tot de soortsdiversiteit binnen een functionele groep is vrijwel afwezig; verschillende denkmodellen zijn hiervoor wel ontwikkeld; vooralsnog lijkt het noodzakelijk deze algemene denkmodellen verder te ontwikkelen richting de ecosystemen van meren en plassen, en experimenteel testbare hypothesen te formuleren met betrekking tot de veerkracht van het systeem. Hiermee kan onderzocht worden in hoeverre een spreiding van de waarden van procesparameters ten gevolge de aanwezigheid van meerdere soorten (bv. één karakteristieke waarde per soort voor parameters die de gevoeligheid voor omgevingscondities beschrijven) een stabieler systeem m.b.t. de stofkringlopen oplevert dan wanneer slechts één of enkele soorten binnen een functionele groep aanwezig zijn. Hiervoor zijn technieken (b.v. Monte Carlo simulaties) geschikt waarbij de omgevingscondities en andere oncontroleerbare factoren random gevarieerd kunnen worden.

Aanvullend onderzoek naar de microbiële afbraak van organische microverontreinigingen met natuurlijke gemengde populaties is noodzakelijk. Bij dit proces speelt adaptatie een belangrijke rol. Experimenten waarin een systeem belast wordt met een verontreiniging laten veelal een lag-periode zien waarin de stof niet of nauwelijks afgebroken wordt. Pas na enige tijd heeft zich een populatie ontwikkeld die in staat is de betreffende verbinding af te breken. Verwacht kan worden dat dit fenomeen ook onder veldcondities optreedt. In het geval dat een ecosysteem geadapteerd is aan een zekere belasting met milieuvreemde stoffen is er, hoewel het begrip 'natuurlijk' rekbaar is, dus eigenlijk niet meer zozeer sprake van natuurlijk zuiverend vermogen, maar eerder van geïnduceerd zuiverend vermogen. Voor de inductie van capaciteit voor de afbraak van milieuvreemde stoffen kunnen verschillende mechanismen verantwoordelijk zijn, zoals enzyminductie, activering van onderdrukte genen ('expression of cryptic genes'), mutatie of genetische overdracht ('genetic transfer'); Boyle, 1992).

De redundantie binnen een functionele groep wordt veelal gerelateerd aan het aantal soorten dat deze functie vervult. Het is echter ook mogelijk dat binnen een functionele groep slechts zeer weinig soorten dominant zijn. Hoewel de rest weliswaar dezelfde functie vervult, zijn deze slechts in geringe mate bepalend voor het verlopen van het proces ('drivers' en 'passengers'). Zo kan een algenbloei volledig door één soort gedomineerd worden, en toch stabiel zijn (bv. hardnekkige Oscillatoria-bloei). Dit heeft wel gevolgen voor daarop volgende stappen in de kringloop. De variatie en kwaliteit van het aangeboden voedsel voor de functionele groepen van hogere trofische niveau's wordt gereduceerd (draadvormige cyanobacteriën zijn slechter eetbaar voor zoöplankton).

## 2.8 Conclusie

- Kwantitatieve informatie met betrekking tot de relatie tussen biodiversiteit en het natuurlijk zuiverend vermogen van meren is zeer schaars.
- Er is een positief effect van biodiversiteit op de verwijdering van stikstof wanneer deze een vergroting van het oppervlak waar denitrificatie kan plaatsvinden tot gevolg heeft: dit is het geval wanneer het sediment heterogeen is met betrekking tot de redoxpotentiaal. Waterplanten (zuurstofinbreng en uitscheiding organische verbindingen) en bioturbatoren (menging) hebben hier een positieve invloed op.
- Op basis van de aantallen soorten per functionele groep wordt het functioneren van de kringloop van organische stof gevoelig geacht voor verlies van biodiversiteit in met name voor de groepen van shredders, bioturbatoren, anaërobe eukaryoten en macrofyten.

Voor de ontwikkeling van indicatoren voor natuurlijke zuivering zijn referentiebeelden nodig: hoe dient een bepaald type meer zich te gedragen? Wat kan er van verwacht worden? Indicatoren kunnen op verschillende niveaus (ecotopen, functionele groepen binnen ecotopen, processen) gezet worden.

## **Dankwoord**

Voor de totstandkoming van dit hoofdstuk worden de volgende personen bedankt voor hun hulp: dr. M.S. Schrap (RIZA), dr. L.M. Knijff (RIZA), dr. A.A. Koelmans (LUW).

## Bijlage: Modellen

Met betrekking tot vestiging oevervegetatie:

WAVEG - Model voor de ontwikkeling van moeras- en oevervegetatie langs grote zoete wateren op basis van waterpeilscenario's. Dit model berekent op basis van het tijdstip van droogvallen het oppervlak waarop een aantal soorten zich kunnen vestigen (Grote Lisdodde, Goudzuring, Moerasandijvie), onbegroeid

ECOVOLK - Schatten van het oppervlak van typen oeverzone-ecotopen en de aanwezige biomassa bij verschillende peilbeheersscenario's. Als invoer gebruikt het model GIS-kaarten: zout, expositie, hoogte, grondwater, ecotopen. De ecotopenlijst is samengesteld op basis van MES. Toepassing op Volkerak-Zoommeer. Ontzilting is hier een belangrijk proces.

PCLake - Een deterministisch model voor de effecten van hydrologische scenario's en morfometrie op de waterkwaliteit van ondiepe meren. (nog aanvullen)

PCLake wordt uitgebreid met een module waarmee de effecten van het littoraal en het aangrenzende natte land gesimuleerd kunnen worden. onlosmakelijke onderdelen van het ecosysteem van een meer. De effecten van hydrologische scenario's (inlaat- en waterconserveringsregimes, waterpeilfluctuaties) effecten op natuur- en milieukwaliteit kunnen worden berekend. Er zijn raakvlakken met modellen voor de berekening van nutriëntenretentie in stroomgebieden.

### AQUATOX

Scenariostudies met AQUATOX. Hiermee worden de driehoeksvormige relaties eutrofiëring  $\diamond$  lotgevallen toxicanten  $\diamond$  effecten op ecosysteem gesimuleerd. Calibratie op basis van resultaten van cosm-experimenten. Voor toepassing wordt gedacht aan twee typen systemen: een fytoplankton gedomineerd systeem (IJsselmeer) en een macrofyten gedomineerd systeem (Wolderwijd)

### CATS

Een model ter voorspelling van accumulatie van microverontreinigingen in sedimentatiegebieden van rivieren.

De volgende functionele groepen zijn in het model opgenomen: fytoplankton, zooplankton, chironomiden, oligochaëten, zoetwatermosselen, witvis, benthivore vis, roofvis, duikeenden, visetende vogels. Afwezig zijn waterplanten en herbivore vogels.

Er wordt een gescheiden stoffenbalans voor de verontreiniging en de biomassa bijgehouden.

### VOIVO

In het kader van het project VOIVO (Verspreiding Onder Invloed Van Organismen) wordt een spreadsheet model ontwikkeld waarmee de verspreiding van de inkomende vracht van een stof in het systeem over de diverse biotische (en abiotische?) componenten berekend kan worden. Met het model kunnen gevoeligheidsanalyses voor bepaalde coëfficiënten in het model met betrekking tot de stofstromen uitgevoerd worden. Het model rekent met functionele groepen. De gevoeligheid van de stofstromen voor de aanwezigheid van diverse schakels in het voedselweb (functionele groepen), kan getest worden.

## PISCATOR

Een individuen gebaseerd model dat de groei van individuele vissen simuleert aan de hand van de beschikbaarheid van voedsel. Aan de hand van de gesimuleerde groei kan ook het voedseltype veranderen.

Al naar gelang de wensen van de gebruiker kunnen processen aangezet of uitgeschakeld worden. Het model biedt de mogelijkheid de volgende vissoorten te simuleren: paling, snoekbaars, baars, pos, brasem, spiering, blankvoorn en bot. Tevens kan het effect van visserij en predatie door visetende vogels (aalscholver, fuut en zaagbek) gesimuleerd worden.

## CHARISMA

CHARISMA is een model dat individuen ondergedoken planten simuleert. Ieder individu is gerelateerd aan een grid, waarvoor een zaadbank en omgevingsvariabelen (licht, waterpeil, bicarbonaat) gedefinieerd zijn. Om het aantal individuen te beperken wordt gewerkt met super-individuen. Aan ieder super-individu is een variabele gekoppeld die aangeeft hoeveel individuen vertegenwoordigd worden door dit super-individu.

## DBS

DBS is een deterministisch dynamisch model dat bestaat uit een module voor het transport van stoffen en chemische processen in het water (DELWAQ), bodem-water uitwisseling (SWITCH), primaire productie door fytoplankton (BLOOM-II) en extinctie en doorzicht (UITZICHT). Het beschrijft de massabalansen van nutriënten (N, P, Si), en van zuurstof en koolstof in organische stof.

Het model onderscheidt de volgende functionele groepen:

- fytoplankton (opgedeeld in de hoofdgroepen diatomeën, groenwieren en cyanobacteriën, die op hun beurt weer onderverdeeld kunnen worden in een aantal typen op grond van hun behoefte aan nutriënten en licht)
- grazers (twee groepen: zooplankton en mosselen)
- detritus (water, op bodem, in bodem)
- opgeloste nutriënten in water en bodem

De uitvoer van DBS kan weer gebruikt worden als invoer voor modellen die het voorkomen van andere functionele groepen beschrijven (bv. koppeling aan een habitatmodel voor kranswieren (De Vries, 1995).

### **3. Rivieren**

Heather Leslie en Wim Admiraal  
Universiteit van Amsterdam  
Faculteit Biologie, sectie Aquatische Ecotoxicologie  
Kruislaan 320  
1098 SM Amsterdam  
januari 1999

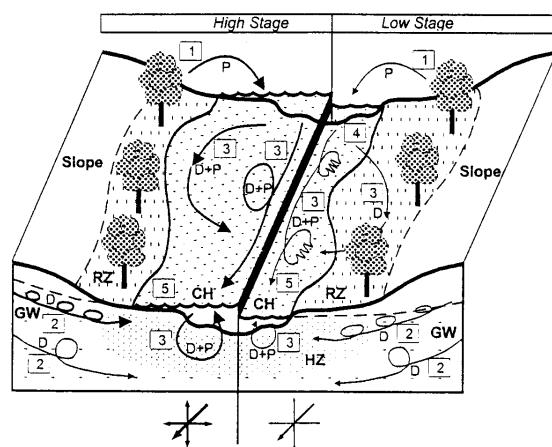
### 3.1 Inleiding

In tegenstelling tot meren, zijn rivieren zeer open ecosystemen waarin veel uitwisseling tussen land en water plaats vindt. De stroom is uiteraard één van de belangrijkste aspecten, waarin rivieren van andere watermilieu's verschillen. Naast de natuurlijke kringloop van stoffen, draagt de stroomafwaartse verplaatsing van organische materiaal en vervuilende componenten in zekere mate bij aan het zelf-zuiverende karakter van rivieren. De afzetting van nieuw sediment, een normaal proces in rivierdelta's, sluit de al dan niet permanente opslag van gesorbeerde stoffen in. De verschillende fysische krachten en de verrijking door uitwisseling met het land hebben een grote diversiteit aan habitats en niches in rivieren tot gevolg. In natuurlijke riviersystemen is de uitspoeling van materialen meestal beperkt; bij verstoring van het stroomgebied en de rivier treedt meestal een mobilisatie van materialen, b.v. partikels, zouten en nutriënten, op. De natuurlijke retentie is dan verstoord.

Rivierorganismen hebben diverse strategieën ontwikkeld om zich aan te passen aan stromend water. De specifieke associaties van rivierorganismen zijn o.i.v. verstoringen sterk veranderd en hun diversiteit is afgangen. In dit hoofdstuk wordt de relatie tussen natuurlijke zuivering en biodiversiteit in rivieren onderzocht.

### 3.2 Rivier als 4-D systeem

Een rivierecosysteem krijgt vorm door de diverse fysische krachten die erop uitgeoefend worden. Anderzijds heeft de biota, m.n. vegetatie, het vermogen om fysische processen zoals de retentie van water in zekere mate zelf te beïnvloeden. Rivieren kunnen worden beschouwd als vier dimensionaal open systemen met assen in de lengte, breedte, diepte en tijd (Ward 1989) (Fig. 3.1). Het open karakter van rivieren maakt ze gevoelig voor de intensieve activiteiten van de mens in stroomgebieden. Millennia geleden is de mens begonnen met modificeren van rivieren en omstreeks 1750 begon dit in hoog tempo plaats te vinden in Europa. Hierdoor is het bestuderen van natuurlijke onverstoerde rivieren haast niet meer mogelijk - wellicht van alle ecosystemen zijn rivieren het meest door de mens gemodificeerd (Allen 1995). Rivieren behoren tegelijkertijd tot de meest waardevolle en de meest misbruikte ecosystemen op aarde (Nienhuis & Leuven 1998).



Figuur 3.1. Dwarsdoorsnede van een rivier met het transport van organische stof (pijlen) als partikels (P) of opgelost materiaal (D). Transport wordt beschouwd volgens de longitudinale, laterale en vertikale assen en voor twee tijdstippen: hoogwater (links) en laagwater (rechts). Naar: Pusch et al. (1998).

Hoewel rivieren maar een heel klein gedeelte van de hoeveelheid water op aarde bevatten (0,0001% - zelfs tien keer minder dan de hoeveelheid water in de atmosfeer) zorgen zij voor de continentale uitspoeling van land naar zee (Allen 1995). In de lengte vindt deze

doorstroming plaats waardoor er constant opgelost en onopgelost materiaal stroomafwaarts wordt verplaatst. Bijna alle denkbare parameters tonen variatie in de lengte van een rivier (Allen 1995). De stroming is afhankelijk van zwaartekrachtengradienten en de waterkwantiteit. De stroomsnelheid bepaalt de verblijftijd van water en alles wat er meegevoerd wordt en heeft dus ook grote invloed op processen die zich afspelen in het water. De verblijftijd is uiteraard een belangrijke factor voor natuurlijke zuiveringsprocessen (WL 1997). Cyclische omzettingen worden in stromend water als het ware uiteengetrokken; men noemt dat verschijnsel 'nutrient spiralling' (Webster & Patten 1979; Newbold *et al.*, 1983).

Niet alleen nutriënten, maar ook andere stoffen zullen zich spiraalsgewijs kunnen bewegen in het eenrichtingsverkeer van bergstroom tot estuarium. De veranderingen in chemische eigenschappen en nutriëntenvracht tijdens het transport worden weerspiegeld in de kenmerkende biota die aanwezig is op verschillende afstanden van nutriënt en emissie bronnen. Het bekende River Continuum Concept (Vannote *et al.*, 1980) beschrijft deze biologische veranderingen in termen van functionele groepensamenstelling die o.a. afhankelijk is van het gehalte aan organisch materiaal.

De lengtegradiënt in een rivier verloopt niet gelijkmataig: verschillende sub-habitats zijn aaneengeschakeld. In samenhang daarmee zijn er op kleine schaal (zoals poelen en stroomversnellingen) grote verschillen in waterregime die grote invloed hebben op de verspreiding van biota en biomassa op kleine schaal (Stanford & Ward 1992). Of de stroom laminair of turbulent is, hangt af van de stroomsnelheid en de ruwheid van het rivierbed, en heeft behalve voor de biota ook gevolgen voor het transport van deeltjes (Allen 1995). De afvoer van sediment richting rivierdelta's wordt positief beïnvloed naarmate stroomsnelheid en waterafvoer groter worden. Afname in gradiënt of de aanwezigheid van barrières of verhinderingen (b.v. riffles) doen de sedimentafvoer afnemen. In de benedenloop van een rivier zoals de Rijn vindt er afzetting van particulair materiaal plaats en in delta's neemt de stroomsnelheid af waardoor bezinking van fijn particulair materiaal plaats vindt. Deze sedimentatie zones, soms ook kunstmatig aangelegd zoals in de Rijn delta, raken gevuld met materiaal, inclusief verontreinigingen uit stroomopwaartse gebieden.

In de breedte, is er uitwisseling van de hoofdstroom met de oeverzone, overstromingsvlaktes, alluviale aquifers en het hele stroomgebied. Het karakter van een rivier wordt in sterke mate bepaald door het stroomgebied en de fysisch-chemische en biologische eigenschappen van de oeverzone en overstromingsvlakte (Vannote *et al.* 1980; Naiman 1992).

Overstromingsvlaktes zijn zowel een bron (erosie) als een put (afzetting) voor getransporteerde stoffen en deeltjes. Tijdens overstromingen maken deze gebieden deel uit van de oppervlaktestroming en worden verrijkt met nutriënten uit rivierwater.

Rivierdetritivoren nuttigen het van de overstromingsvlakte afkomstige organische materiaal waardoor er uiteindelijk meer nutriënten vrij komen en de plantengroei op de overstromingsvlakte verder wordt gestimuleerd (Ward 1989). Toevoer van organische materiaal van overstromingsvlaktes is voor veel rivieren een belangrijke bron voor bacteriële productie en groei (Findlay *et al.* 1986), die ook hogerop in de voedselketen traceerbaar zijn in de vorm van rijke visgronden (Davids & Walker 1986).

Er is in de diepte interactie tussen de waterstroom, de hyporheische (rivier beïnvloede grondwaterstroom) en freatische (grondwater) zones (Huggenberger *et al.* 1998). Water van stroomopwaartse gelegen overstromingsvlaktes infiltrert naar aquifers, en maakt hierdoor een verbinding met het grondwater. In het grondwater is het volume van het water groter en de verblijftijd ervan langer dan in de rivier zelf (Freeze & Cherry 1979). Stroomafwaarts vindt er kwel plaats waardoor het aquiferwater weer direct of via zijtakken indirect de rivier weer bereikt. Afvoer van aquifers kan een belangrijke bijdrage leveren aan de productiviteit van rivierwater door toevoer van b.v. DOC en nutriënten (Ford & Naiman 1989).

Veel organische stof uit het grondwater bereikt het rivierwater niet, het wordt uitgefiltreerd en omgezet in de hyporheische zone. In de hyporheische zone bevindt zich een grote biomassa (Stanford & Ward 1988) die voor deze omzetting verantwoordelijk is. Verticale uitwisseling blijft niet beperkt tot water en opgeloste materiaal, maar ook de biota beweegt zich tussen de verschillende compartimenten (Hynes 1983; Danielopol 1989). Deze interactie wordt bijvoorbeeld geïllustreerd door het feit dat rivierinsectenlarven (Plecoptera) kunnen worden aangetroffen op 2 km afstand van de hoofdstroom in alluviale aquifers (Ward 1989). De freatiche zone kent ook een eigen fauna, 'freatos' dat tevens bijdraagt aan de veranderingen in chemische en fysische eigenschappen van het water.

Parameters in een rivier veranderen sterk in de tijd. Dagelijks kunnen er veranderingen in temperatuur, zuurstof, stroomsnelheid, sedimentafzetting, breedte, en diepte optreden. Op lange termijn, zijn er veranderingen in gradiënt, sedimentologie en andere grote geologische kenmerken. Hoe groter de ruimtelijke schaal hoe langer veranderingen kunnen duren (Ward 1989). De natuurlijke vorm van het stroombed is een wezenskenmerk van rivieren.

Een rivier is dus veel meer dan een afvoergeul. Er vindt interactie plaats tussen de verschillende fysisch-chemische en biotische componenten van een rivier. Bijvoorbeeld, door de hydraulische ruwheid te verhogen, kunnen macrofyten de gemiddelde stroomsnelheid verlagen, de afzetting van zwevende deeltjes beïnvloeden, de stroomruimte vernauwen, en de kans op overstroming verhogen (Fox 1992). Volgens Fox zijn deze effecten meer afhankelijk van de hoeveelheid dan van de soortensamenstelling van de vegetatie. Biota kan de chemische en fysische vorm van nutriënten veranderen en daarmee kunnen zij invloed uitoefenen op de tijdschaal of richting van nutriënttransport. Door deeltjes bijvoorbeeld af te breken en klein te maken, worden ze sneller stroomafwaarts meegevoerd. Biota kan ook export naar land of de atmosfeer te weeg brengen (Newbold 1992). De bewoners van riviersystemen beperken zich niet allemaal tot een enkel compartiment maar trekken gedurende hun levenscycli in de breedte, lengte en diepte van de rivier (Naiman *et al.* 1992). De 'connectiviteit' van deze rivierhabitats is van groot belang. Een evidente consequentie van verstoring in de 'connectiviteit' is de verdwijning van migratoire vissoorten, zoals zalm en steur. Ook voor micro-organismen en hun activiteiten wordt connectiviteit van rivierhabitats belangrijk geacht (Pusch *et al.* 1998).

Door deze complexe interacties vereisen een ecologisch gezonde rivier en optimale natuurlijke zuivering verbindingen in de breedte, lengte en diepte met aandacht voor de tijdsvariabiliteit van de componenten (Naiman *et al.* 1992; Bisson *et al.* 1992). Deze verbindingen lijken zwakker te worden naarmate de ingreep van de mens toeneemt, door b.v. kanalisatie, vervuiling, het verdwijnen van natuurlijke oeverzones en het inperken van overstromingsvlaktes.

### 3.3 Biodiversiteit

De dynamiek en interactie tussen de vier bovengenoemde dimensies in rivieren zorgt voor een complexiteit aan habitatstructuren en aanzienlijke uitwisseling van nutriënten en organische materiaal. Deze kenmerken, samen met het aanpassingsvermogen van organismen, hebben tot gevolg dat de biodiversiteit (en productiviteit) in natuurlijke riviersystemen hoog is (Nienhuis & Leuven 1998). Connectiviteit speelt een grote en complexe rol in het onderhouden van biodiversiteit in riviersystemen en is een factor waarmee rekening gehouden moet worden bij het behoud van deze systemen (Bornette *et al.* 1998).

Rivieren herbergen een groot aantal specifieke aquatische en semi-terrestrische soorten. Zo is een zeer soortenrijke insectenfauna in ongestoorde riviersystemen aanwezig met veel vertegenwoordigers uit de groep van de haften (Ephemeroptera), kokerjuffers (Trichoptera), dansmuggen (Chironomidae) en steenvliegen (Plecoptera). Sommige soorten komen zowel in

stromend als stagnant water voor. Voor de visfauna zijn de eerder genoemde migrerende vissoorten uniek voor riviersystemen.

In vele Europese rivieren hebben kanalisatie, stroomregulatie, verontreiniging, habitatvernietiging en -versnippering grote negatieve gevolgen gehad voor de biodiversiteit en ook voor natuurlijke zuiveringsprocessen. Het aantal autochtone soorten in door de mens beïnvloede rivieren is sterk achteruitgegaan. Al hoewel minder algemeen bekend dan de achteruitgang van het tropisch regenwoud of het verlies aan koraalriffen, is het verval van het biotoop van een ongestoorde 'oer-rivier' met zijn karakteristieke biodiversiteit net zo dramatisch (Admiraal *et al.* 1993; Tittizer & Krebs 1996).

Biodiversiteit in rivieren is sterk gekoppeld aan het complex van fysische randvoorwaarden, die boven beschreven zijn (zie ook Reid & Miller 1989). De samenhang met biogeochemische cycli en patronen van concurrentie, predatie e.d. (Allen 1995) is uiteraard ook van belang. Biogeochemische cycli van b.v. koolstof, stikstof en fosfor zijn bepalend voor de productie van voedseldeeltjes voor de fauna. Aangezien biogeochemische cycli ook sterk afhankelijk zijn van de fysische condities zijn de causale verbanden tussen biodiversiteit (van de fauna) en omzettingsprocessen (van natuurlijke stoffen) sterk gekoppeld.

Een illustratie van deze verbanden kan ontleend worden aan de volgende waarneming aan grootschalige veranderingen in riviersystemen. Nutriënten afspoeling van het land door landbouw en door afvalwaterlozing uit steden heeft de nutriëntengehaltes in veel rivieren sterk verhoogd. Als gevolg daarvan komen soortenarme fytoplanktonbloeien in rivieren tot ontwikkeling (Admiraal *et al.* 1993; De Ruyter van Steveninck *et al.* 1992), die de voedselwaarde van het zwevende materiaal verhogen. Dit heeft tot gevolg dat filter feeders zich sterk kunnen manifesteren (Admiraal *et al.* 1993). Deze sterke vergroting van de mogelijkheden voor filter feeders biedt kansen aan niet-autochtone soorten, in de Rijn b.v. de zout-tolerante slijkgarnaal *Corophium curvispinum* (Van den Brink *et al.* 1991), die door zijn massale bezetting van substraat de kansen voor overleving van andere evertebratensoorten vermindert. In dit geval wordt nutriënten toevoer dus deels vastgelegd in organische materiaal van het rivierecosysteem. 'Zuivering' vindt plaats met zoals hier beschreven, een eenzijdige consequentie voor de biodiversiteit. De vraag of omgekeerd biodiversiteit een bepalende factor is voor de zuivering wordt hieronder besproken.

### 3.4 Natuurlijke zuivering

Op de biodiversiteitconferentie in Rio de Janeiro in 1992 werd aandacht besteed aan de rol van biodiversiteit in biogeochemische processen die van groot belang zijn zowel voor de mens als de natuur. De natuurlijke zuivering in rivieren, een van de life supportfuncties van biodiversiteit (Van der Voet *et al.* 1997) is voornamelijk aan de onzichtbare of verborgen diversiteit, de zg. cryptobiota, te danken. Deze organismen zijn bijzonder klein en laten zich niet altijd even gemakkelijk beschrijven of plaatsen in een taxonomisch systeem. Het gaat om de (heterotrofe en chemo-autotrofe) microbiële component van rivieren vaak een onderdeel van de biofilms, die vaste oppervlakken bedekken. Met name bacteriën maar ook schimmels doen het meest directe werk aan de natuurlijke zuivering (Gray 1989; Chróst 1990, Elosegui & Pozo 1998; Montuelle & Volat 1998; Amann *et al.* 1998; Jancarkova *et al.* 1997; Borsodi *et al.* 1998, Admiraal & Van Beelen 1990).

Tot de kenmerken die bijdragen aan de rol van micro-organismen in de hun natuurlijke zuiveringsfunctie horen een korte generatietijd, een relatief hoge metabolische snelheid per biomassaenheid, en een grote diversiteit van enzymen om (an)organische stoffen te transformeren (Chróst 1990). Micro-organismen hebben een omvangrijke verzameling van metabolische mogelijkheden (Head 1998). In de loop van de evolutie hebben micro-organismen enzymen ontwikkeld voor de afbraak van natuurlijke substraten die slechts beperkt geschikt zijn voor door de mens gemaakte stoffen ('xenobiotica'). Ook veel

natuurlijke stoffen zijn in hoge mate recalcitrant (b.v. paleobiochemicaliën, c.f. Alexander 1994). Maar gezien de hoge evolutiesnelheid en enorme diversiteit van micro-organismen is het hoogst waarschijnlijk dat voor zeer veel vervuilende stoffen een microbiële levensvorm geïnduceerd kan worden die in staat is tot biotransformatie en afbraak (McEldowney *et al.* 1993). Er moet wel rekening gehouden worden met eisen aan de omstandigheden, soms zeer trage afbraaksnelheden en het geografisch beperkt voorkomen van de organismen. Over de situering van de microbiële afbraak van xenobiotica in het continuüm van relevante rivierbiotopen (Pusch *et al.* 1998) is weinig bekend.

Micro-organismen passen zich aan om te overleven en groeien, en dit doen ze m.b.v. een fysiologisch aanpassingsvermogen dat andere organismen missen. Genetische variabiliteit is het gevolg van verschillende mechanismen, zoals mutaties, genversterking, transpositie, genexpressie, en extrachromosomaal DNA (Schütt 1990). Extrachromosomale DNA codeert voor diverse kenmerken zoals N<sub>2</sub>-fixatie (Schütt 1990), degradatie van bestrijdingsmiddelen (Friedrich *et al.* 1983) en een hele reeks organische verbindingen o.a. PAKs en PCBs (zie Sayler 1990), en metaalresistentie (Foster 1983). Een van de redenen waarom de micro-organismen een dergelijk fors aandeel hebben in zuiveringsprocessen is de diversiteit in functionaliteit van plasmiden (Harwood 1980; Müller 1992; Verstraete & Top 1992).

Plasmiden zijn kleine cirkelvormige DNA-fragmenten die aangetroffen worden in de cytosol van veel bacteriecellen. Plasmiden bevatten ook genen die coderen voor belangrijke fysiologische kenmerken, inclusief degradatie-enzymen en vaak ook genen verantwoordelijk voor adaptatie (Verstraete & Top 1992; Alexander 1994). Deze worden katabolische plasmiden genoemd (Harayama & Don 1985). Via plasmiden kunnen deze genen - en het potentiele selectieve voordeel ervan - worden overgebracht naar diverse andere taxa (Schütt 1990). Onder druk van vervuilende stoffen, kunnen bacteriën nuttige genen "lenen" van andere organismen via deze horizontale genenoverdracht.

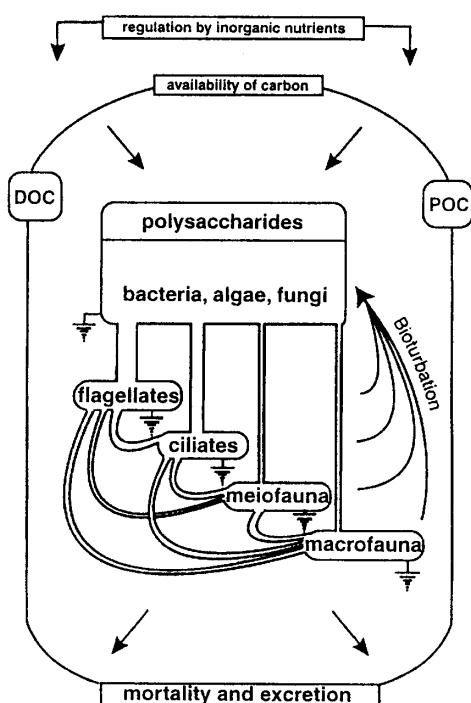
Hoe langer de verblijftijd van het water in het systeem, hoe meer de kans dat de zuivering compleet verloopt. Hierbij speelt ook afvoer een rol: bij lage afvoer, is er een toename in de verhouding rivierbedoppervlakte: riviergeul volume, wat betekent dat er meer opname is (Allen 1995). De biomassa die vast aan de bodem zit in de vorm van biofilm die alle beschikbare oppervlak bedekt, is ook het belangrijkste voor zuiveringsprocessen in rivieren (Maltby 1992). Er zit vaak veel meer bacteriële biomassa in deze biofilms dan in het waterkolom (Gessey *et al.* 1978; Lock *et al.* 1984). Biofilms bieden ook betere bescherming tegen toxiciteit in het waterkolom (Eikelboom 1988, Ivvorra *et al.* 2000, Admiraal *et al.* 1997). Er zijn ook indicaties dat een biofilm ideaal is voor het stimuleren van horizontale genenoverdracht door plasmidconjugatie tussen verschillende bacteriën omdat het proces cel-cell contact vereist (Goodman *et al.* 1993). Er zijn experimenten gedaan waarin plasmidenoverdracht werd aangetoond bij hoge dichthes bacteriecellen op in een rivier geplaatste stenen (Fry *et al.* 1990). In een ander experiment werd aangetoond dat in mesocosms, de oorspronkelijke bacteriële consortium het vermogen ontwikkelde om 3-chlorobiphenyl af te breken alleen in aanwezigheid van een stam die dit vermogen al bezat (Fulthorpe & Wyndham 1992). Toevoer van 3-Cbp was kennelijk nodig om de doorgifte selectief voordeelig te maken.

Een microbiële levensgemeenschap maakt actief deel uit van een ecosysteem waarin de wisselwerking met andere organismen sterk is (Cochran-Stafira & Von Ende 1998), en al de componenten van het ecosysteem zijn van belang voor een compleet functioneren ervan. Voorwaarde voor een optimaal zuiveringsrendement is kontakt tussen de microbiële 'biokatalisatoren' en de vervuiling (McEldowney *et al.* 1993; Alexander 1994). Dit kontakt kan bevorderd worden door andere organismen, zoals wormen.

Chatarpaul *et al.* (1979) hebben aangetoond dat de aanwezigheid van tubificide wormen zowel nitrificatie als denitrificatie in een riversediment-water systeem bevordert. Dit heeft te

maken met het effect van menging van het sediment door bioturbatie. Op zoek naar eten maken de wormen ook tunnels in het sediment, waardoor nitraatrijke water makkelijker de anaeroob lagen bereikt waar het denitrificatieproces zich afspeelt. Ammonium gevormd door mineralisatie in de bodem of afkomstig van de wormen zelf kan aërobe lagen bereiken als gevolg van dezelfde activiteit. Nitraat-reducerende micro-organismen (zoals *Pseudomonas* en *Flavobacterium*) werden ook aangetroffen in de darmkanaal en aan de buitenkant van de wormen.

Hogere organismen bieden dus ook extra habitat aan microbiële organismen en een positieve interactie van fauna en micro-organismen bij de afbraak van organisch materiaal wordt algemeen aangenomen (Fig. 4.2). In de darmen van evertebraten vinden afbraakprocessen plaats die uitgevoerd worden door darmflora, vermoedelijk met het gevolg dat de gastheer ook profiteert van de microbiële metabolieten (b.v. Lawson & Klug 1989).



Figuur. 4.2. Regulatie van de afbraak van organisch materiaal (POC, DOC) door micro-organismen (bacteriën, algen en schimmels) en positieve terugkoppeling daarop door ééncellige consumenten (flagellaten, ciliaten) en kleine of grotere dieren (meifauna, macrofauna). Naar: Pusch *et al.* (1998).

Macrofyten staan bekend om hun bijdrage aan de natuurlijke zuivering en worden vaak ingezet als helofytenfilters in wetland milieus, zoals b.v. riet (*Phragmites communis*) voor denitrificatie of bacteriële verwijdering van petrochemische produkten (Haslam 1990).

Macrofyten nemen voor een deel stikstof direct op, maar belangrijker is de bijdrage van microbiële nitrificatie en denitrificatie (McEldowney *et al.* 1993). Anaerobe microbiële denitrificatie waarbij  $N_2$  de atmosfeer in gaat is de natuurlijke manier om nitraat helemaal uit het riviersysteem te verwijderen. Pathogene virussen en bacteriën kunnen ook verwijderd worden door de antimicrobiële activiteit van microflora geassocieerd met de wortels van macrofyten (McEldowney *et al.* 1993).

De micro-organismen maken gebruik van macrofyten als aanhechtingssubstraat en profiteren van de gaswisseling in de wortels. De planten dienen ook als habitat voor diverse evertebraten en vissen en zorgen voor fotosynthetische zuurstofproductie en primaire productie in het ecosysteem. Verder bevorderen zij de nutriëntopname uit sedimenten en zorgen voor stabilisatie van het rivierbed en de oever (Fox 1992). Planten worden genoemd als bevorderend voor microbiële sanering van organische microverontreiniging (Walton & Anderson 1990) en de wortelsystemen worden vaak gekarakteriseerd als een milieu van intense microbiële afbraakactiviteit (Alexander 1994).

De driehoeksmissel (*Dreissena polymorpha*) of de karper (*Cyprinus carpio*) zijn in staat stikstof-PAKs om te zetten (Kraak *et al.* 1997; Noor 1998). Het is wel bekend dat biotransformatie niet altijd tot vermindering van de toxiciteit t.o.v. de moederverbindingen leidt, met soms als gevolg een aanzienlijke toename in toxiciteit of een totaal ander type (genotoxisch) effect. Degradatie is vaak een 'multi-step' proces, en een gevaarlijke metaboliet zou snel weer omgezet kunnen worden. Een voorbeeld komt uit experimenten met de sediment-bewonende larven van de dansmug *Chironomus riparius*. Deze bleek niet in staat om de stikstof-PAK phenantridine om te zetten, maar na omzetting ervan door bacteriën en algen in het testsysteem, werkte de dansmug wel mee aan het afbreken van de metaboliet phenantridinon (Noor 1998).

Soms zijn er voor een gevaarlijke stof meerdere metabolische omzettingsroutes mogelijk, waarbij de stof onschadelijk gemaakt kan worden als de juiste omzettingsroute genomen wordt. Het bestrijdingsmiddel diazinon, bijvoorbeeld, wordt toxicisch wanneer een zwavelatoom gewisseld wordt voor een zuurstofatoom, hydrolyse daarentegen leidt tot detoxificatie (Alexander 1994). Een in het veld moeilijk in te schatten probleem is dat metabolieten persistent kunnen zijn.

De biomassa van de levensgemeenschap (micro-organismen en macroscopische vormen tezamen) heeft ook een aanzienlijke opslag functie voor vervuilende stoffen in het rivierwater. Hydrofobe stoffen (stoffen met hoge  $K_{ow}$  b.v. PCB's, etc.) hebben aanzienlijke affiniteit voor organismen, zeker dieren met relatief hoge lichaamsvetgehaltes zoals vissen. Overigens ligt de verhouding tussen levend en dood organische materiaal in rivieren sterk aan de zijde van het dode materiaal, meest sediment gebonden detritus, zodat daar een nog veel grotere opslag capaciteit te vinden is.

Een andere functie van de verscheidenheid aan organismen in een rivierecosysteem is de rol van predatie en begrazing op alle trofische nivo's. In microcosm experimenten is soms aangetoond dat bacteriepopulaties zwaar lijden onder de begrazingdruk van protozoa (Kinner *et al.* 1997), wat van groot belang is bij het plannen van saneringsacties, doordat begrazing (voornamelijk door protozoa) de acclimatisatieperiode kan verlengen (Alexander 1994).

Echter, begrazing van bacterie-populaties kan ook een regulerende factor zijn, die voor permanente verjonging zorgt (Allen 1995). Inderdaad worden zuiveringsprocessen gestimuleerd door aanwezigheid van protozoa, zoals de ciliaat *Colpidium colpoda*, die de bacteriële afbraak van aardolie bevordert (Rogerson & Berger 1983). Zulke relaties suggereren dat verstoringen op hoog trofisch niveau in een voedselweb een soort domino-effect zouden kunnen hebben op microbieel niveau (Cochran-Stafira & Von Ende 1998). Zulke negatieve consequenties voor biologische zuiveringsprocessen zijn moeilijk te bepalen in natuurlijke (rivier)systemen.

De microbiële diversiteit is van essentieel belang voor de omzetting van het brede spectrum van natuurlijke en xenobiotische stoffen, waarmee rivieren belast worden. Deze rol wordt ondersteund door de beschikbaarheid van gevarieerde habitats en met name grensvlakken in een natuurlijk gestructureerd riviersysteem. De 'biokatalyse' van xenobiotica wordt ondersteund door macrofyten en fauna die op verschillende wijze de mogelijkheden tot afbraak vergroten.

Alle componenten van rivierecosystemen (algen, bacteriën, macrofyten, (e)vertebraten) zijn betrokken in de reacties op vervuiling met nutriënten en eenvoudig omzetbaar materiaal. De compenserende systeemreacties die uitgesproken op 'zelf-reiniging' wijzen lijken gepaard te gaan met een verminderde diversiteit. Er zijn geen of weinig indicaties gevonden dat diversiteit van macro-organismen op zich deze 'zelf-reiniging' ondersteunt.

### 3.5 Zelfreiniging en biodiversiteit: veranderingen in Rijn en Maas

In de Rijn en de Maas is er sprake van zware belasting met toxicanten en organisch afval, die een maximum bereikte eind jaren 60, begin jaren 70. In recente jaren is deze belasting veel minder geworden voor de Rijn; er blijven echter problemen in beide rivieren, met name in de Maas.

De Rijn is nog zwaar belast met stikstof, terwijl de vracht fosfaat, metalen en veel persistente hydrofobe verontreinigingen in de loop der jaren in het algemeen afneemt. Veel van deze stoffen binden snel aan zwevende deeltjes in de waterkolom en worden stroomafwaarts getransporteerd. Met de afname in stroomsnelheid in de mondingen (Hollandsch Diep, Haringvliet, Ketelmeer en IJsselmeer) van de verschillende takken (Waal, Lek, IJssel) vindt bezinking en afzetting van vervuilende stoffen in sedimenten plaats.

Bij de monding van de IJssel wordt van de 330.000 ton sediment die jaarlijks afgeweerd wordt, 165.000 ton afgezet (Salomons 1989). Dit gebied werd gekarakteriseerd door hoge concentraties neergeslagen metalen (Dorgelo & Van der Kamp 1992), maar ook bij de lagere tegenwoordige concentraties is het proces van afzetting relevant. Voor sommige metalen, zoals Zn en Cu bewegen de voorkomende concentraties zich in het risicogebied. Vooral bij de huidige concentraties moeten de natuurlijke metaal-cycli in aquatische systemen dan ook beschouwd worden. Deze cycli houden o.a. redox-reacties en veranderingen in neerslag en oplosbaarheid in. Door de sterke eutrofering van de Rijn is het IJsselmeer ook nog zwaar belast met nutriënten, wat leidt tot grote algenbloei. De fotosynthese is verhoogd en de pH in het meer overschrijdt soms de waarde 9 (Dorgelo & Van der Kamp 1992), waardoor metalen in de waterkolom neerslaan. Deze vastlegging in de bodem van de Nederlandse delta is een belangrijke factor die de metaalgehaltes in het water doet afnemen (WL 1997). In de Rijn hangt mangaanprecipitatie samen met de sterke fytoplanktonbloei (Admiraal *et al.* 1995). In de sedimenten van het Ketelmeer zijn ook hoge gehalten van PAKs, PCDDs, PCDFs, PCBs en CBs, geconstateerd (Hendriks 1993). Wat blijkt is dat in deze anaerobe sedimenten degradatie van deze giftige organische verbindingen door de autochtone microbiële levensgemeenschap vol op gang is (Beurskens *et al.* 1994). Dechlorering reduceert de giftigheid van de gechloreerde stoffen aanzienlijk, en biedt dus perspectief voor de detoxificatie van dit soort verbindingen onder voorwaarde dat de verblijftijd voldoende lang is.

Bij de verwijdering van stikstof uit rivieren is denitrificatie een zeer belangrijk natuurlijk proces. Dankzij dit proces bereikt maar één derde van de stikstof in de Schelde de zee (Billen *et al.* 1985). Als de organische belasting van deze rivier wordt verminderd, zal naar verwachting de terugkeer van aerobe omstandigheden de denitrificatie terugdringen, met het gevolg dat de eutrofering gestimuleerd wordt.

In de toekomst wordt gestreefd naar een verdere afname van de vervuiling van de rivieren. Voor de werking van riviersystemen wordt daarnaast aanbevolen de connectiviteit te verhogen (b.v. Schulte-Wülwer-Leidig 1994; Stanford & Ward 1992; Nienhuis & Leuven 1998) en als "target" de fysische rivierprocessen te herstellen (Pedroli & Postma 1998). Zulk rivierherstel wordt gedaan bij natuurontwikkelingsprojecten, b.v. in de Grensmaas, VROM en V&W 1996, waarvoor een Environmental Impact Assessment gedaan is, en in het Rijn Actie Programma. Bij het beheer van rivieren moet rekening gehouden worden met verschillende belangen: het landgebruik, veiligheid tegen overstroming, en op indirekte wijze het verhogen van zelf-reinigingscapaciteit.

Uit de bovengenoemde voorbeelden blijkt dat onder een verscheidenheid van ongestoorde en gestoorde omstandigheden een riviersysteem actief zuiveringsprocessen plaats vinden, die een voorwaarde zijn voor de handhaving of het herstel van een diversiteit van levensvormen.

Sommige zuiveringsprocessen verliepen zeer intens bij de hoge belasting van de rivieren, die een maximum in de jaren 60 en 70 bereikte. De biodiversiteit was in dezelfde periode minimaal. Zeer vele soorten evertebrate en vertebrate dieren zijn toen verdwenen (Admiraal *et al.* 1993). Met de verbetering van de waterkwaliteit in de Rijn, komen soorten terug die lange tijd waren verdwenen (b.v. de haft *Ephoron virgo*). Toxische barrières voor gevoelige insecten bestaan nog duidelijk in de Maas (Stuijfzand *et al.* 1999). Echter, het ecologische herstel en de terugkeer van de biodiversiteit in Nederlandse stromende wateren worden tevens belemmerd door het verlies aan habitat in rivieren (Nijboer *et al.* 1998; Nienhuis *et al.* 1998). Herstel in de zin van "restoration" heeft als doel de terugkeer naar een oorspronkelijke staat, maar is als zodanig niet haalbaar gezien alle gebeurtenissen en variabelen die nodig waren om precies die staat te bereiken. Rivierregulatie, landgebruik, veranderingen in waterkwaliteit, zelfs klimaatveranderingen betekenen dat een terugkeer naar de referentietoestand niet meer mogelijk is (Pedroli & Postma 1998). Herstel in de zin van "rehabilitation" betekent een gedeeltelijke terugkeer naar de oorspronkelijke staat, beperkt tot een zekere analogie met de oorspronkelijke toestand. Een hersteld riviersysteem kan verschillen van de toestand vóór de verstoring maar dit hoeft niet per se negatief te zijn.

Lenders *et al.* (1998) gebruiken de ontwikkeling van carrière van de sopraan Maria Callas als metafoor voor een rivierecosysteem: veel gebeurtenissen in een bepaalde volgorde in de tijd hebben geleid tot haar musicaliteit, succes en de waardering voor haar mooie stem. Na haar dood is er geen mogelijkheid meer om haar op nieuw in leven te brengen zoals ze was. In plaats van een Maria Callas kloon te maken, zou er een nieuw meisje geboren kunnen worden, die we laten opleiden en onwikkelen als zangeres, zonder identieke stem, maar wel een stem die net zo mooi of zelfs meer gewaardeerd is dan die van haar voorgangster. Herstel van waterkwaliteit en habitat heeft als gevolg dat er immigranten (neozoa) zich vestigen, wat de verdere ontwikkeling van het rivierecosysteem, beïnvloedt. In 1994 maakten neozoa 13% uit van de macrofauna in de Rijn (Tittizer *et al.* 1994). Eenmaal aanwezig, raakt het systeem deze nieuwe soorten vaak niet meer kwijt (Allen 1995), en de kansen voor de terugkeer van endemische soorten kunnen hierdoor worden beperkt (cf. Van den Brink *et al.* 1991).

Tegenwoordig wordt er in Nederland gebruik gemaakt van een combinatie van ecologische meetmethoden, bijvoorbeeld AMOEBA (A general Method Of Ecological and Biological Assessment) en het RES (RivierEcopen Systeem) (Rademakers & Wolfert 1994), om de doelen van het herstelbeleid definieerbaar en meetbaar te maken. Er moet steeds rekening worden gehouden met verschillende belanghebbenden en hiertoe wordt er gebruik gemaakt van scenario studies. Het GIS systeem LEDESS is een voorbeeld van een scenario benadering om steun te geven aan beleidsvorming voor het duurzame gebruik van biodiversiteit (Harms & Wolfert 1998).

Reductie van de stoffen flux in rivieren en herstel van flora en fauna zijn tot op heden gescheiden beleidsterreinen. Ook in het onderzoek waren tot voor kort de tradities van ecologen, microbiologen, ecotoxicologen en milieuchemici nogal gescheiden. Naar mate extremen in de belasting met stoffen opgelost worden is het noodzakelijk de interactie van verschillende stressfactoren te onderzoeken (dit zal o.a. in het komende NWO programma over ecotoxicologische systeemanalyse aan de orde komen).

### **3.6 Natuurlijke zuiveringsprocessen: indicatie en monitoring**

Het kwantificeren en monitoren van de verschillende life supportfuncties van de biodiversiteit (o.a. natuurlijke zuivering), wordt nuttig geacht ter bescherming en optimalisering van deze functies (Van der Voet *et al.* 1997). Als mogelijke indicatoren werden voorgesteld: structuur- en kringloopindicatoren en indicatoren m.b.t. specifieke soorten(groepen). Voor rivieren zijn

"habitat-systemen" onlangs voorgesteld als kwaliteitsindicator in grote rivieren, waarbij combinaties van habitatvariabelen worden gerelateerd aan de aanwezige levensgemeenschappen (Nijboer *et al.* 1998). Anderzijds heeft informatie over natuurlijke kronkeling en oeverzonering, een indicatiewaarde bij het vaststellen van de mate van herstel. Kringloopindicatoren kunnen zijn: processnelheden voor b.v. (de)nitrificatie of verhoudingen tussen de verschillende fracties van organische stof (CPOM, FPOM, DOC, POC, etc.). Echter gezien de ruimtelijk schaal en de tijdschaal van deze processen zal het wellicht te algemeen of ongevoelig zijn om een indicatie te geven in een vroeg stadium (Schouten *et al.* 1997). Hieronder zal verder worden ingegaan op een aantal indicatoren voor de zelfreinigingsfunctie.

### 3.6.1 Bepaling van het zuiveringsrendement

Zelfreiniging van rivierwater is in zekere mate kwantificeerbaar. Aangenomen dat de aanvoer van de interessante stoffen in het Nederlandse deel van de grote rivieren voornamelijk bestaat uit in water opgeloste stoffen en uit partikels met gesorbeerde verbindingen, kan het lot daarvan bepaald worden. In sediment afgezette vrachten zouden berekend kunnen worden. Voor metalen is de systematiek voorhanden. Bij langzaam omzetbare of bijna refractaire verbindingen zouden daarbij ook de omzettingsnelheden betrokken moeten worden (voor o.a. PCB, zie Beurskens 1994). Voor stikstof is de budgettering meer complex, maar is de reinigingsfunctie evident van belang; voor berekeningen zie o.a. Billen *et al.* (1985) en Admiraal & Botermans (1989). Degradatie van pesticiden uit het stroomgebied vindt naar we aan moeten nemen voortgang in de rivieren. Steen *et al.* (1997) toonden in het Schelde estuarium degradatieprodukten van pesticiden aan. Het moet dus mogelijk zijn voor verschillende stofgroepen de omzettingen te bepalen of te schatten met behulp van een combinatie van analyses, procesberekeningen en modellen. De hoeveelheden water en sediment die de rivieren aanvoeren zijn zodanig groot dat de omvang van de zelfreiniging al snel zeer groot is, zelfs bij stoffen die in lage concentraties voorkomen. Daarom is vooral bij rivieren de parameter rendement van praktisch belang.

### 3.6.2 Bepaling van de microbiële omzettingscapaciteit

Er zijn verschillende methoden beschikbaar, die gebruikt kunnen worden om de microbiële omzettingscapaciteit voor natuurlijke en xenobiotische stoffen te meten. Het vermogen van natuurlijke bacteriële consortia om stoffen om te zetten kan worden getoest met behulp van de Biolog®-test bijvoorbeeld via community-level physiological profiling, CLPP (Lehmann *et al.* 1997, Rutgers & Breure 1999).

Bioassays van enzymactiviteit bieden een andere mogelijkheid om op relatief eenvoudige wijze de afbraak van organisch materiaal en vervuilende stoffen aan te tonen (Boon 1989). Ectoenzymen (vaak hydrolases) worden gemaakt door micro-organismen en functioneren aan het celoppervlak door substraten buiten de cel af te breken tot producten van laag molecuulair gewicht, die vervolgens door de celmembranen opneembaar zijn. Er bestaan ook andere extracellulaire enzymen in het water (vrij of aan deeltjes gebonden) die afkomstig zijn van cel-lysis of van levende cellen die de enzymen actief afscheiden (Chróst 1990).

Extracellulaire enzymen zouden gemeten kunnen worden om de effecten van verstoringen in aquatisch milieu's te signaleren (Admiraal & Tubbing 1991).

De activiteit van 5'-nucleotidase, een exoenzym gevonden op bacteriën in zowel zoet- als zoutwater milieu's werd gemeten als de regeneratie van  $P_i$  (Ammerman & Azam 1985). Deze exoenzymassay zou ook kunnen gebruikt worden om informatie te krijgen over het functioneren van de  $P$ -cyclus.

Montuelle & Volat (1998) hebben de activiteiten van fosfatase, aminopeptidase en glucosidase gebruikt als indicatoren van biodegradatie van verbindingen in effluenten van een afvalwaterzuiverings installatie. Deze methoden zullen nader uitgewerkt en getest moeten worden maar bieden perspectieven voor de toekomst.

De indicatiewaarde van intracellulaire enzymactiviteit is ook reeds aangewezen door verschillende auteurs b.v. Goromosova *et al.* (1987), Livingstone (1988) en Sheenan *et al.* (1991). Deze auteurs hebben kunnen aantonen dat voor verschillende organismen, de mate van activiteit van detoxificerende enzymen een indicatie geeft van de mate van verontreiniging waaraan de organismen blootgesteld werden. Als er aangenomen wordt dat zulke enzymen (zoals b.v. MFO, esterases, carboxylesterases, fosfatases, GST) ook een zuiverende functie hebben (doordat ze substraten afbreken), dan kunnen de activiteiten ervan ook worden beschouwd als een maat voor de zuivering.

### 3.6.3 Beschrijving van de microbiële diversiteit

Zoals er al boven besproken is, komt de natuurlijke zuivering in rivieren voornamelijk voor de rekening van de cryptobiota. De naam cryptobiota geeft het al aan, er zijn moeilijkheden verbonden aan het determineren van deze groep. De taxonomische indeling van aquatische bacteriën uit een monster is een ingewikkeld en soms onmogelijke karwei (Chróst & Overbeck 1990). Gezien de flexibiliteit van plasmidedragende bacteriën die gebruik maken van plasmidegenen voor extra fysiologische functies, kan determinatie en systematiek die gebaseerd is op biochemische kenmerken, morfologie en extractie technieken erg ingewikkeld worden. Dit maakt bioindicate op basis van microbiële soortensamenstelling problematisch. Ondanks deze beperkingen van het gebruik van biomarkers, lijkt het een veelbelovende methode voor het monitoren van de natuurlijke zuiveringsactiviteit in rivieren. In de Noordzee, bij de uitmonding van de verontreinigde rivier de Elbe, zijn relatief veel plasmiden gevonden in bacteriën (Schütt 1990). Alle stammen met metaalresistentie waren dragers van identieke plasmiden. Van bacteriën in bijzondere omstandigheden (b.v. humuszuurrijke water, in de Dode Zee, in verontreinigd water), wordt verwacht dat ze beschikken over genetische mogelijkheden om te kunnen overleven: de zogenoemde "habitat-specificke kenmerken." Deze kenmerken kunnen ook aan plasmidegenen te danken zijn. Plasmiden hebben potentie om hiermee een indicatie functie te kunnen vervullen. De aanpassingen van planktonische (Tubbing *et al.* 1995) en benthische consortia (Van den Ende, mond. meded.) van bacteriën aan koperstress in Rijnwater is op gemeenschapsniveau aantoonbaar. Het lijkt daarom aannemelijk dat microbiële consortia gevoelige indicatoren voor de belasting met stoffen kunnen leveren. Ondanks de technische moeilijkheden die hier nog heersen, lijken hier toch veelbelovende en relevante mogelijkheden voor indicatie en monitoring van de zuiveringsfunctie te liggen.

### 3.6.4 Systeemreacties

Het is voorstellbaar dat sommige van de vele stoffen die in het geding zijn, er geen biologische omzetting optreed bij de lage concentraties die in het veld optreden. Vaak is er sprake van een bepaalde drempelconcentratie van het substraat waaronder groei niet mogelijk is en weinig of geen inductie en vermenigvuldiging van de nodige katabolische enzymen plaats vindt (Alexander 1994). Als een organisme in staat is om een ander substraat primair te gebruiken, kan co-metabolisatie van de toxische stof mogelijk zijn. Geschikte electronenacceptoren (b.v. zuurstof) moeten ook dan in voldoende mate aanwezig zijn (Hollinger *et al.* 1997).

Er moet dus voldoende substraat aanwezig zijn om degradatie op gang te krijgen, echter de concentratie moet niet zo hoog worden dat het toxicisch wordt voor de organismen die de omzetting verzorgen, zoals b.v. het geval was bij de vermindering van nitrificatie in de Rijn vanwege hoge toxiciteit voor nitrificerende bacteriën (Admiraal & Botermans 1989). Van Beelen (mond. meded.) toonde aan dat de gevoeligheid van verschillende microbiële processen in sediment zeer uiteenloopt. Op grond hiervan is het waarschijnlijk dat sommige processen b.v. de afbraak van refractaire natuurlijke stoffen tot de gevoeligste schakels in ecosystemen (Admiraal & Van Beelen 1990).

Het samen voorkomen van meerdere contaminanten, of substraten, heeft verschillende effecten op de afbraak. Soms is er stimulering van de degradatie van een substraat door de aanwezigheid van een tweede substraat (Alexander 1994). In een pseudomonade bijvoorbeeld, wordt de degradatie van benzeen en p-xyleen door tolueen gestimuleerd (Alvarez & Vogel 1991). Soms is het samen voorkomen van meerdere contaminanten tegelijkertijd niet bevorderend voor de degradatie. Een voorbeeld wordt gegeven door Rojo *et al.* (1987). Zij vonden slechte groei en inefficiënte afbraak van aromaten wanneer er bepaalde gechloreerde en gemethyleerde verbindingen samen voorkwamen. Er werd respectievelijk ortho-degradatie en meta-degradatie geïnduceerd, met als resultaat dat noch de groei noch de degradatie optimaal verliepen.

Biodegradatie is vaak het resultaat van een samenwerking tussen meerdere soorten, een synergisme, waarbij de verschillende soorten gespecialiseerd zijn op één stap in een multi-staps afbraakproces (Alexander 1994). Dit verschijnsel, samen met de bovengenoemde verschillende effecten van mengsels en de mogelijkheid tot secondaire substraat gebruik of cometabolisme maakt het voorspellen van de persistentie en dus afbraakrendement in het veld ingewikkeld.

Deze overwegingen over de mogelijke systeemreacties bij de omzetting van stoffen met name in het sediment zouden nog sterk uit te breiden zijn. Hier dient deze korte schets om aan te geven dat er weliswaar enkelvoudige parameters voor omzetting en reiniging mogelijk zijn (zie 1-3), maar dat deze processen toch in relatie tot het ecologische systeem van de rivier beschouwd moeten worden.

### 3.7 Zelf-reiniging en biodiversiteit, enkele overwegingen

Het zelf-reinigingsvermogen van rivieren heeft alles te maken met de natuurlijke cycli van elementen (zoals N, P, C, S), het verwerken van organisch materiaal en daaraan gekoppelde transformatie van vervuilende stoffen en de afvoer en afzetting daarvan.

Het begrip biodiversiteit hoort eigenlijk bij een heel ander denkkader. De aandacht voor biodiversiteit vloeit voort uit bezorgdheid over het verdwijnen van planten- en diersoorten of bedreigde ecosysteemtypes. Mensen waarderen diversiteit van biota intuitief en bescherming en conservering is daarbij een voor de hand liggende benadering (Rio 1992). Onlangs is de aandacht ook uitgebreid tot het beschouwen van de zogenoemde life-support functies en de algemene intrinsieke waarde van een biosfeer, die het voortbestaan van een diverse biota garandeert. Vanuit deze twee verschillende denkkaders zoeken wij naar verbanden, die nog niet goed verkend zijn. Het bestaan van sterke terugkoppelingen in ecosystemen doet vermoeden dat er wel degelijk causale samenhangen zullen zijn tussen ongelijksoortige grootheden als soorts diversiteit en afbraakfuncties voor natuurlijke en niet natuurlijke stoffen. Stanford (1998) neemt in een hiërarchische benadering van rivierecosystemen aan dat de stuurfactoren (o.a. met nutriënten en vervuilende stoffen) interacteren met de zeer diverse biologische processen (Fig. 4.3). Vanuit deze algemene benadering is het logisch te redeneren dat functionele en structurele aspecten van (rivier)ecosystemen sterk samenhangen.

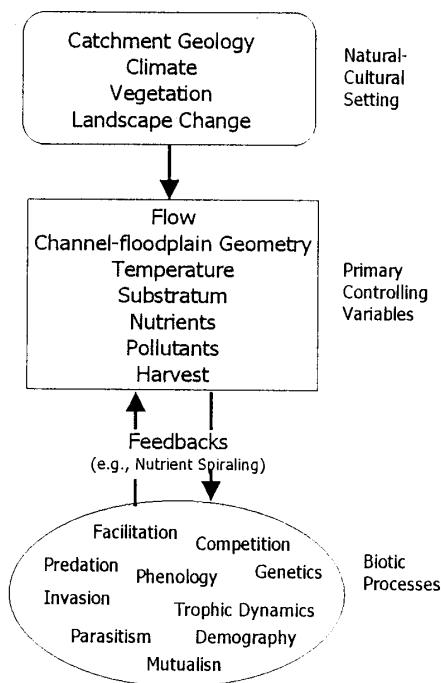


Fig. 4.3. Hiërarchisch concept van de interacties in een rivierecosysteem, die de structuur en productie in een rivier bepalen. Naar: Stanford (1998).

Eerdere onderzoeksbenaderingen, waarin de diversiteit van gemeenschappen van planten en dieren benaderd werden los van de processen, waarin die organismen betrokken zijn, worden tegenwoordig onvoldoende gevonden. Omgekeerd kunnen niet langer de individuele organismen en hun populatie structuren genegeerd worden in studies naar afbraak processen. In recente studies naar de reacties van terrestrische en aquatische ecosystemen op externe stress-factoren komt steeds meer de nadruk te liggen op verbindende studies, die de verschillende verschijningsvormen van ecosystemen integreren (Parker *et al.* 1999). Vanuit deze overweging is het aan te bevelen inderdaad uit te gaan van samenhang van de parameter biodiversiteit en de functie zelfreiniging. Dit wil vervolgens niet zeggen dat er eenduidige verbanden zullen bestaan. In zijn algemeenheid is de vraag waarschijnlijk niet te beantwoorden. Een extreme situatie deed zich b.v. voor in de Rijn ten tijde van de extreme belasting met stedelijk en industrieel afvalwater in de jaren 60 en 70. De rivier functioneerde in die jaren als een actieve nitrificerende reactor, die de zeer grote ammoniumvracht van de rivier omzette in nitraat (Admiraal & Botermans 1989). Dit gevoelige proces werd vooral in vroege jaren in enige mate geremd door giftige stoffen. Deze zeer sterke reinigingsfunctie werd vervuld ten tijde van een biodiversiteitsminimum (Admiraal *et al.* 1993). Een geheel andere situatie doet zich voor bij minder extreme belastingen. Zoals in het bovenstaande hoofdstuk 'biodiversiteit' is aangegeven, zal de beschikbaarheid van gevarieerde microbiële biotopen een positief effect hebben op de afbraak van diverse verbindingen. Pusch *et al.* (1998) beschouwen de connectiviteit van riviersystemen als een positieve factor voor microbiële zuivering. Een citaat uit dit stuk luidt: 'A river management approach that uses the natural services of micro-organisms within intact riparian zones could substantially reduce the costs of clean, sustainable water supplies for humans'.

## 4. Functionele biodiversiteit in estuaria

Alterra, Texel  
Norbert Dankers  
Bert Brinkman  
Willem van Duin  
Kees Dijkema

TERRAMARE, Wilhelmshaven  
Brigitte Behrends

## 4.1 Inleiding

Estuaria importeren en exporteren stoffen. Met het water uit de rivier worden opgeloste en gesuspendeerde stoffen aangevoerd.

Daarnaast worden door een aantal fysische processen, oa. de zg estuariene circulatie, particulaire stoffen uit zee geïmporteerd.

De tijd dat opgeloste stoffen in een estuarium aanwezig blijven en daar 'gebruikt' of opgeslagen worden is afhankelijk van de gemiddelde verblijftijd van het water. Deze wordt bepaald door de grootte van de uitwisseling met de zee. In de westelijke Waddenzee bij Den Oever is dat ongeveer een week, en bij Kornwerd ongeveer twee weken.

Bij het particulair materiaal moet onderscheid gemaakt worden in anorganisch zand en slib, waarbij vooral aan slib allerlei macro- en microverontreinigingen gebonden kunnen zijn, en organische verbindingen. Het merendeel van de organische deeltjes zijn resten van algen die vanuit zee geïmporteerd worden of binnen het estuarium geproduceerd.

Organisch materiaal wordt grotendeels afgebroken, maar een deel kan fossiliseren. Zodoende wordt CO<sub>2</sub> aan het ecosysteem onttrokken. Een andere bron van CO<sub>2</sub> onttrekking vindt plaats door accumulatie en vastlegging van kalk. In tropische kustgebieden zijn koraalriffen een belangrijke factor, in onze streken moeten we denken aan oesterriffen, kokkel- en mosselbanken en schelpenbanken.

Stoffen met een conservatief gedrag (refractaire verbindingen) worden niet afgebroken, en als ze niet vastgelegd worden zullen ze door verdunning langzaam uit het systeem verdwijnen. Afbreekbare organische stoffen worden door invloed van organismen of gemeenschappen afgebroken of vastgelegd. Vooral organismen en gemeenschappen die biogene structuren vormen zijn hier belangrijk. Vastlegging en gedoseerde afgifte kunnen een bufferende werking hebben op het systeem.

In deze notitie zal in eerste instantie globaal worden ingegaan op stand van kennis over natuurlijke zuiveringsprocessen in estuaria en kustwateren (Brinkman, Alterra). Hierbij wordt oa geput uit een ten dele voor deze notitie opgestelde achtergrondrapportage van Behrends (Terramare). Deze achtergrondrapportage is als bijlage bijgevoegd. Vervolgens wordt in meer detail de sedimentatieprocessen in kwelders behandeld (van Duin, Alterra) omdat in kwelders belangrijke hoeveelheden slib en organisch materiaal vastgelegd worden, vooral in een periode met stijgende zeespiegel.

Naast kwelders leggen ook mosselbanken (en in mindere mate kokkelbanken) grote hoeveelheden slib min of meer permanent vast. Ook dit aspect is behandeld in de bijlage van Behrends.

## 4.2 Stand van kennis over natuurlijke zuiveringsprocessen in estuaria en kustwateren

(Bert Brinkman, Alterra Texel)

Drie processen kunnen worden onderscheiden

- 1) verdunning, dus transport naar andere systemen
- 2) vastlegging van materiaal in sediment van estuaria en kwelders
- 3) omzetting van ongewenste stoffen naar minder schadelijke stoffen

## 4.2.1 Verdunning

Verdunning is in estuaria en kustwateren een proces waarbij zeer snel hoge concentraties worden afgevlakt. De kenmerkende grootheid in dit geval is de snelheid waarmee het estuariumwater wordt uitgewisseld met 'schoon' water. In geval van de Waddenzee, het Eems-Dollard estuarium en de Zeeuwse wateren betreft dit de verversingssnelheid met Noordzeewater, waarbij de verhouding tussen aanvoersnelheid en afvoersnelheid bepalend is voor de verdunning, en dus de concentratie-afname.

Het is sterk afhankelijk van de aard van de verontreiniging of dit een aanvaardbare wijze van reiniging is of niet. De beoordeling hiervan zal voor zouten een geheel andere uitkomst geven dan voor PCB's. Hier wordt niet nader op ingegaan.

## 4.2.2 Vastlegging in sediment

Er zijn meerdere vormen van vastlegging. In ieder geval moeten fysische en chemische apart beschouwd worden.

### *Fysische vastlegging*

Er kan begraving van materiaal optreden, dus opslag van materiaal dieper in het sediment. Hierbij kan een voortdurende sedimentatie een rol spelen (kwelders of gunstig gelegen platen), of een omwoeling van de bodem waardoor vers gesedimenteerd materiaal dieper de bodem in wordt getransporteerd. Zo'n omwoeling kan door windbeïnvloeding veroorzaakt worden, maar ook een biologische oorzaak hebben: bijvoorbeeld wormen, schelpen of vissen. In sedimentatiegebieden is zo'n vorm van vastlegging van belang, maar ook in gebieden die juist erg dynamisch zijn en waar een sterktransport van zand optreedt kan dit proces een rol van betekenis spelen. Maar het omgekeerde vindt in geval van omwoeling ook plaats: gesedimenteerd materiaal komt weer aan de oppervlakte, en kan eventueel weer beschikbaar worden voor processen die in het oppervlaktewater of de sedimenttoplaag plaats vinden.

## 4.2.3 Chemische vastlegging

Chemische vastlegging vindt plaats wanneer materiaal wordt of is opgenomen in de kristal- of amorfie structuur van bodemmateriaal; fysisch-chemische vastlegging wanneer er adsorptie plaats vindt aan het oppervlak van anorganisch of organisch bodemmateriaal.

### *Opname in carbonaten*

Met name de incorporatie van stoffen in kristalstructuren kan een heel definitieve zijn, maar kan ook vrij reversibel zijn; dit hangt sterk af van de aard van de vaste fase. Een bekend voorbeeld is de opname van kationen en anionen van velerlei aard in carbonaatstructuren die ontstaan bij biogene depositie. Carbonaten zijn in het algemeen vrij slecht oplosbaar, en kunnen door interne omzettingen zelfs in vrij inerte stoffen overgaan zoals dolomiet- of apatietstructuren (Stumm & Morgan, 1970). De opnamecapaciteit voor fosfaten, en meerwaardige zware metalen is vrij groot; de molverhouding vreemde ionen: basisionen kan best 1:10 zijn. Pas wanneer de omstandigheden geschikt zijn (een lage pH) kan weer afgifte van de geïnoduleerde stoffen plaats vinden. Samen met begraving van zulk vers geprecipiteerd materiaal kan zo'n vastlegging vrij definitief zijn.

### *Binding in organische moleculen*

Andere vormen van opname in de structuur van stoffen worden uiteraard aangetroffen bij organische materialen waarvan de humusachtige stoffen de belangrijkste component vormen omdat deze vrij stabiel zijn; ze worden weliswaar afgebroken, maar dat gebeurt vrij langzaam (De Haan, 1975). Hierbij vindt echter geen actieve opname plaats in de structuur, maar betreft

het restanten van materiaal dat bij de vorming van het materiaal (primaire productie, bijvoorbeeld) in de celstructuren opgenomen is.

#### ***Opname in sulfiden***

Een derde is de opname van zware metalen in sulfiden, die in mariene sedimenten in grote hoeveelheden aanwezig zijn wanneer zuurstof en nitraat niet meer beschikbaar zijn als electronacceptor bij de afbraak van organische stof. Deze vastlegging is sterk gebonden aan begraving van materiaal, en kan weer teniet worden gedaan wanneer door oxidatie sulfiden weer overgaan in sulfieten, sulfaten of andere zwavelvormen.

De binding in kleimaterialen is veelal meer een vorm van adsorptie.

Silicaten zijn in dit opzicht niet van belang.

#### **4.2.4 Adsorptie**

Adsorptieprocessen spelen een belangrijke rol bij een snelle vastlegging van zowel kationen als anionen, vooral meervalente vormen. Drie of vier hoofdgroepen adsorbentia spelen hierbij een rol. (Zie onder meer Slomp, 1997; Brinkman & Van Raaphorst, 1986; Gerringa, 1990).

#### ***IJzeroxihydroxiden***

FeOOH-achtige stoffen hebben veelal een amorf structuur en een groot specifiek oppervlak (tot  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vaste stof), gepaard aan een hoge bindingscapaciteit voor meervalente anionen en kationen. Anionen als fosfaten en silicaten worden sterk gebonden aan dergelijke kolloïdstructuren, waarbij er sprake is van een uitwisseling van oppervlakte OH-groepen tegen silicaat- of fosfaationen. Meervalente kationen, waartoe eigenlijke alle zware metalen behoren, kunnen deels de plaats van het Fe(III)-atoom innemen, en deels gewoon adsorberen aan negatief geladen  $=\text{Fe}-\text{O}^-$  oppervlakken. Een P:Fe-verhouding van 1:10 is onder laboratoriumomstandigheden haalbaar, maar dan is er sprake van vers precipiterend oxide waarbij een deel van het fosfaat ook door voortdurende vorming van het kolloïd wordt opgenomen in de interne structuur van de stof. Onder natuurlijke zoetwateromstandigheden is een verhouding van 1:100 tot 1:50 reëel, in mariene sedimenten is die verhouding lager door de hogere ionsterkte van het waterige milieu en de adsorptieconcurrentie door chloride.

Ditzelfde geldt eveneens voor silicaat, maar in veel mindere mate voor positief geladen zware metalen. Een belangrijk aspect bij de binding aan Fe(III)-complexen is dat bij afwezigheid van zuurstof en nitraat als electronacceptor bij de afbraak van organisch materiaal Fe(III) als acceptor gaat optreden, waarbij door de overgang naar Fe(II) de oxihydroxiden en daarmee de adsorptiecapaciteit verloren gaan. Fe(II) komt vooral als vast carbonaat en sulfide voor, en beide vormen hebben als adsorbens eigenlijk nauwelijks betekenis.

#### ***Mangaanoxiden***

Hetzelfde als hierboven voor ijzer(III)-oxiden is vermeld geldt in meerdere of mindere mate voor mangaanoxiden. Ook de hogere Mn-valenties (IV en III) gaan bij reductie over van oxiden in carbonaten, sulfiden, of allerlei mengvormen, en verliezen hun adsorptiecapaciteit.

#### ***Kleien***

Een derde groep adsorbentia betreft de kleien (De Haan,). Hun specifieke oppervlak is van dezelfde grootteorde als dat van Fe-(hydr)oxiden, maar door de plaatsstructuur van kleien waarbij de positief- en negatief geladen platen zich tegenover elkaar bevinden is de toegang tot de actieve delen van de structuren niet gemakkelijk. Er dient diffusie naar de geladen plekken toe plaats te vinden, en daarmee is adsorptie aan kleimaterialen langzamer dan aan Fe-oxiden; maar eveneens is die binding definitiever, want de desorptie verloopt navenant

moeizamer. De adsorptiecapaciteit is voor kationen van dezelfde orde als die van Fe-oxiden, maar voor anionen is die geringer door de meer negatieve lading van de kleistruktuur.

### **Humus**

Een vierde groep betreft de organische materialen, vooral de humusachtige materialen (humuszuur en fulvinezuur). Deze hebben een zeer groot adsorberend vermogen door hun hoge dichtheid aan adsorptieplaatsen, die vooral uit dissocierende carboxylgroepen bestaan (tot 2 milli-equivalent per gram organisch materiaal, dus bijvoorbeeld 40 mg Ca/gram humus) (Schnitzer & Khan, 1972, 1978; Baker 1980). De binding van meervalente kationen is sterk, en onder normale pH-omstandigheden zal het grootste deel van de beschikbare plekken ook door metaalionen bezet zijn. De binding van driewaardige ionen is hierbij nog aanzienlijk sterker dan van tweewaardige. Voor anionen heeft organisch materiaal nauwelijks adsorptiecapaciteit, al kan via gebonden Fe-oxide (e.d.) zeker co-adsorptie van fosfaat plaatsvinden.

Over de adsorptie van organische moleculen aan humusmateriaal is minder bekend; of adsorptie een mogelijkheid is hangt sterk af van de polaire structuur van dergelijke moleculen. Het humusmateriaal zelf biedt veel (en ook veelsoortige) bindingsmogelijkheden.

## **4.3 Omzetting van ongewenste stoffen naar minder schadelijke stoffen**

De meest interessante mogelijkheid tot verwijdering is die waarbij de stof wordt omgezet naar een andere, niet-schadelijke stof. Dit is eigenlijk een optie voor organische moleculen, en voor die stoffen die van eigenschap veranderen na een biochemische omzetting.

### **4.3.1 Stikstofomzetting**

Belangrijk is dit opzicht is het denitrificatieproces. In sedimenten vindt afbraak van organisch materiaal plaats, waarbij in eerste instantie O<sub>2</sub> als electronacceptor zal optreden. Dieper in het sediment zal nitraat als electronacceptor optreden; hierbij wordt uit nitraat niet zozeer ammonium, maar vooral N<sub>2</sub> als N-vorm geproduceerd. Het gros van het gevormde moleculaire stikstof zal naar de atmosfeer ontsnappen (Lohse *et al.*, 1993; Lohse *et al.*, 1995). In (ondiepe) mariene systemen is deze denitrificatie een relevant proces voor de stikstofbalans.

### **4.3.2 Natuurlijke organische stoffen**

Een tweede vorm van afbraak betreft het natuurlijke organische materiaal zelf. Dit wordt omgezet in voornamelijk CO<sub>2</sub> (afgezien van dat deel dat als C-bron door predatoren of bacteriën gebruikt wordt), of deels in CH<sub>4</sub> wanneer er vergisting gaat optreden bij gebrek aan anorganische acceptoren. Dit methaan zal deels weer geoxideerd worden in zuurstofrijke delen van het systeem, maar ook deels naar de atmosfeer verdwijnen. Daarnaast zullen allerlei organische vetzuren, aminozuren en zwavelverbindingen ontstaan, inherent aan omstandigheden waarbij van een volledige afbraak geen sprake kan zijn.

### **4.3.3 Zwavel**

Een dergelijk proces vindt ook plaats binnen de zwavelkringloop, maar het gasvormige product hierbij is watersulfide, en dat is een ademgift dat ook bij lage concentraties schadelijk is bij langdurige blootstelling. Over het algemeen is het nadelige effect hiervan beperkt, juist omdat de gevormde sulfiden reageren met allerlei kationen, en dan als slecht oplosbaar complex neerslaan. En eerst na oxidatie weer tot oplossen komen.

#### 4.3.4 Organische verontreinigingen

Wanneer naar organische verontreinigingen gekeken wordt, zijn de mogelijke omzettingen slecht in kaart gebracht. Deze hangen sterk af van de basisstof, maar ook van de omstandigheden, en van de concentraties. Hoge concentraties stoffen kunnen aanleiding geven tot specialisatie van de microben, waarvan bijvoorbeeld het ontstaan van specifiek fenolafbrekende schimmels of bacteriën een goed voorbeeld is. Maar in natuurlijke omstandigheden doet een dergelijke situatie zich amper voor, en zullen dergelijke stoffen vooral bacterie-dodend werken (zie bijv. Boon *et al.*, 1996).

#### 4.3.5 Natuurlijke stoffen

In een estuarium vindt ook verwijdering plaats van natuurlijke stoffen, waaronder algen en detritus. Veel estuaria kennen een grote rijkdom aan bodemdieren, niet zozeer wat betreft het soortenaantal, maar wel wat de biomassadichthesen aangaat. De aanwezige dichthesen zouden niet mogelijk zijn zonder een voortdurende aanvoer van organisch materiaal vanuit de open zee of (in het algemeen veel minder belangrijk) de aangrenzende zoetwatersystemen. Dit houdt in dat er een voortdurende netto-omzetting plaats vindt van algen (detritus)-> hogere organismen, waarbij een deel van de nutriënten weer vrij komt. In het algemeen gelden dergelijke systemen dan ook als importgebieden voor organisch materiaal, en exportgebieden voor nutriënten.

### 4.4 Mechanische verwijdering

Ook kan een meer mechanische verwijdering van stoffen plaats vinden. Een deel van het gevormde organische materiaal (met name schelpdieren) wordt bevist, waardoor dit uit het systeem onttrokken wordt. Daarnaast vindt ook predatie plaats door vogels, waarbij eveneens een deel van de stoffen (nutriënten vooral maar ook eventueel schadelijke stoffen) verwijderd worden uit het waterige milieu. De mate waarin hangt vooral af van de plek waar sterfte van de vogels en defaecatie plaats vindt.

#### 4.4.1 Waterplanten

Naast vastlegging in dierlijk materiaal kunnen ook waterplanten een rol spelen, waarbij in estuaria vooral zeegrassen (*Zostera marina* en *Zostera noltii*) van belang zijn. In de huidige tijd spelen deze organismen door hun geringe voorkomen geen rol van betekenis, maar dat zal anders zijn wanneer het Waddensysteem een betere conditie bereikt (Philippart, 1994).

#### 4.4.2 Diatomeeënschaaltjes

Een biogene vastlegging die nog niet genoemd is betreft de vorming van diatomeeënschaaltjes (frustules), waarbij vooral silicaat betrokken is. Na afsterven van de diatomeeën bezinken de schaaltjes, waarna deze slechts langzaam weer oplossen (Gehlen *et al.*, 1995).

### 4.5 Conclusies

Uit het bovenstaande is duidelijk dat in het algemeen een redelijk beeld bestaat over de voorkomende vastleggingen (tijdelijk dan wel meer definitief) in het systeem, maar dat er nauwelijks kennis is over afbraak van organische microverontreinigingen. Een grove kwantificering van de laatste groep processen vraagt nadere studie, hetzij praktisch, hetzij via een literatuurstudie. Voor de mechanismen uit de overige groepen is binnen ruime marges wel een kwantificering te geven, maar dat valt buiten dit overzicht.

Er is de nodige kennis vorhanden die een ruwe kwantificering van een aantal zuiverings- of verwijderingsprocessen mogelijk maakt. Met name gaat het om processen die met nutriënten, zware metalen of natuurlijke organische stoffen verbonden zijn. Over de omzetting van niet-

natuurlijke organische verontreinigingen is veel minder bekend, wat voor een deel zijn oorzaak vindt in de veelheid van deze stoffen.

#### **4.5.1 Verband soortenrijkdom en verwijderingsvermogen**

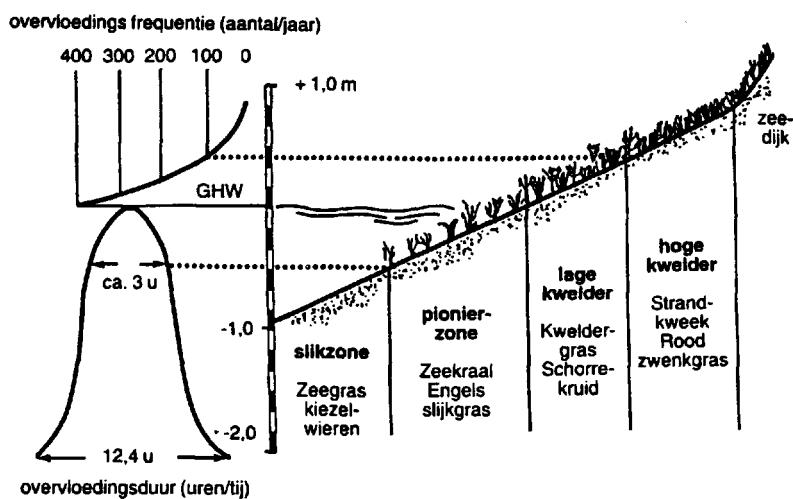
De omgevingscondities voor de organismen die in estuaria voorkomen worden bepaald door de overgang van zoet naar zout, en door de getijdenbewegingen. Vooral het getij zorgt ervoor dat elke dag twee maal een cyclus zoet-zout-zoet wordt doorlopen, en vaak ook nog een cyclus droog-nat-droog. Dergelijke extreme milieus worden gewoonlijk gekenmerkt door een geringe soortenrijkdom. De voorkomende biomassa's van de organismen die wél kunnen bestaan kunnen daarentegen erg hoog zijn. Dit wordt bepaald door de voedselomstandigheden; nutriënten voor micro- en macrophyten, algen voor de primaire consumenten, macrobenthos voor hogere predatoren als vogels. De verwijderingscapaciteiten van het systeem als geheel wordt dan ook in het geheel niet bepaald door de soortenrijkdom (of -armoede), maar door de biomassa's en de specifieke omzettingssnelheden van de biomassa's. Daarnaast kan het natuurlijk zo zijn dat bepaalde omzettingen in het geheel niet plaats vinden juist omdat de geschikte soorten ontbreken, maar daarvan zijn de auteur geen voorbeelden bekend.

## 4.6 Kwelders

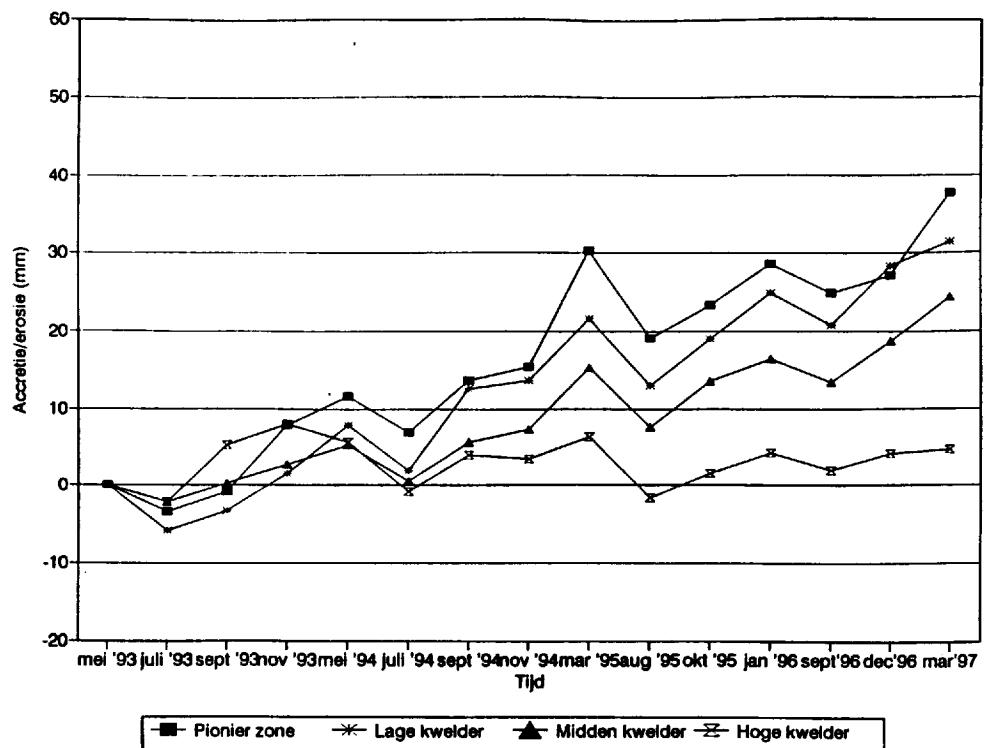
(Willem van Duin, Kees Dijkema, Alterra, Texel)

Kwelders liggen op de grens van land en zee en worden gekenmerkt door een bijzonder grote biodiversiteit en biologische productie. Omdat kwelders in het bereik van het getij liggen, vindt er sedimentatie en erosie plaats. Als de hoogte door sedimentatie toeneemt, verschijnen spontaan de pionierplanten Langarige zeekraal (*Salicornia dolichostachya*) en Engels slijkgras (*Spartina anglica*)<sup>1</sup>: aan de wadzijde van de eilanden vanaf een hoogte van 20 tot 0 cm onder gemiddeld hoog water (GHW), in de bezinkvelden van de vastelandskwelders vanaf een hoogte van 40 tot 20 cm onder GHW. Naast de hoogteligging bepalen de golfenergie en de stevigheid van het sediment de mogelijkheden voor pionierplanten om zich te vestigen (König, 1948; Van Eerdt, 1985; Groenendijk, 1986). Rond het niveau van GHW bereikt het meerjarige Kweldergras (*Puccinellia maritima*) voldoende bedekking om de opslibbing op te voeren tot de hoogste waarden in de gehele kwelderontwikkeling (Wohlenberg, 1933; Jakobsen, 1954; Bouwsema *et al.*, 1986; Dijkema *et al.*, 1988; Andresen *et al.*, 1990), om de ontwikkeling van een natuurlijk krekenstelsel in gang te zetten en om erosie van de gevormde kwelder tegen te gaan (Wohlenberg, 1953; Kamps, 1956, 1962; Von Weihe, 1979). Het ontstaan van het krekenstelsel is een belangrijke stimulans voor de groei van de meeste kwelderplanten (betere ontwatering) en bevordert de successie naar de opvolgende vegetatietypen in de kwelderontwikkeling. De aanwezigheid van meerjarige vegetatie speelt dus een essentiële rol in de kweldervorming en kwelderstabiliteit.

Kweldergras markeert de ondergrens van de kwelder die aan de wadkant van de eilanden begint vanaf een hoogte van 10 tot 20 cm boven GHW en in de bezinkvelden van de vastelandskwelders al vanaf een hoogte van GHW tot 15 cm daarboven. De belangrijkste milieuvoorwaarde is bodemdoorluchting (vandaar de toepassing van greppeltjes ter verbetering van de afwatering in de kwelderwerken). Het belangrijkste gevolg van de vestiging van de meerjarige kweldervegetatie is een goede vastlegging van het sediment en een toename van de opslibbing naar circa één tot soms wel enkele centimeters per jaar. In de pionierzone is de opslibbing door het grotere aantal overvloedingen vaak in eerste instantie wel hoger dan op de lage kwelder, maar er vindt veelal erosie plaats in de stormenrijke winterperiode, als er geen bescherming van het sediment meer is doordat de eenjarige vegetatie afgestorven is. Wordt de kwelder nog hoger dan neemt de opslibbingssnelheid normaliter wel sterk af door het geringer aantal overvloedingen (Figuren 4.1 en 4.2). Behalve de overvloedingsfrequentie en meerjarige vegetatie kan ook de aanwezigheid van kreken een rol spelen in de opslibbingssnelheid. Sediment dat zich tijdens normale tijden in de kreken heeft opgehoopt kan tijdens hoge springtijen afgezet worden op de kreekranden. Hierdoor onstaan oeverwallen die ondanks hun hoge ligging en geringe overvloedingsfrequentie dus toch een hoge opslibbing kunnen vertonen (Van Duin *et al.*, 1997)



Figuur 4.1. Zonering en inundatiefrequentie (naar Erchinger, 1985).



Figuur 4.2. Gemiddelde netto veranderingen in bodemhoogte in vier zones op de kwelder Neerlands Reid op Ameland gemeten van mei 1993 tot maart 1997 (uit Van Duin et al., 1997).

Jaar-op-jaar veranderingen in GHW blijken gevolgen te hebben voor de plantensamenstelling van de kwelderzones (Beetink, 1986; Olff *et al.*, 1988). De vegetatiezones zullen uiteindelijk parallel aan de trend in de waterstand opschuiven (afgezien dus van eventuele opslibbing). Binnen een korte termijn van tien jaar blijken de jaar-op-jaar veranderingen van meer belang te zijn. Eén jaar met een verandering in GHW van 5 à 10 cm kan al tot een verschuiving van

sommige planten leiden. Deze veranderingen vinden in hetzelfde jaar plaats bij een lager GHW en worden één of meer jaren vertraagd bij een hoger GHW (Beetink, 1986, 1987). Deze vertraagde reactie van de vegetatie op hogere waterstanden biedt de mogelijkheid van een verhoogde opslibbing in de jaren met een hogere relatieve waterstand. De sedimenttoevoer is dan hoger en de beschermende werking van de vegetatie blijft bestaan (Dijkema *et al.*, 1990).

In de kwelderwerken in Friesland en Groningen is gebleken dat het verband tussen maatregelen die de opslibbing bevorderen en de vegetatieontwikkeling niet altijd eenduidig is. Dat komt omdat genoemde factoren, zoals GHW-veranderingen, maar b.v. ook weersomstandigheden in het voorjaar, eveneens invloed uitoefenen op de vegetatieontwikkeling en op korte termijn voor belangrijke verschuivingen in het kwelderoppervlak kunnen zorgen. Voor de ontwikkeling van de vegetatie op de lange termijn is de opslibbingsbalans echter van doorslaggevend belang gebleken (Dijkema *et al.*, 1990, 1992).

#### **4.6.1 Opslag en afbraak van nutriënten en microverontreinigingen in de kwelder**

Door industriële en huishoudelijke lozingen en door de intensieve veeteelt en akkerbouw zijn grote hoeveelheden nutriënten, zoals stikstof en fosfor, en microverontreinigingen, zoals zware metalen, PCB's (polychloorbifenylen) en PAK (polycyclische aromatische koolwaterstoffen), terechtgekomen in de Waddenzee. Sedimentatieprocessen zorgen vervolgens voor een grote aanvoer van deze stoffen naar de kwelder.

##### ***Nutriënten***

Een verhoogde aanvoer van macronutriënten, zoals fosfaat en stikstof, kan leiden tot een extra opname en daardoor een verhoging van de biomassaproductie van de planten (DeLaune *et al.*, 1990; Leendertse, 1991). Soms treden er ook verschuivingen in soortendominantie op. De opname en vastlegging van nutriënten tijdens het groeiseizoen is echter niet permanent. Een deel van de nutriënten wordt door de plant aan het eind van het seizoen weliswaar teruggetrokken en opgeslagen in de rhizomen, maar de rest (10-50%) komt tijdens dekompositie van de plant weer beschikbaar (Leendertse *et al.*, 1993). Bovendien kan een extra opname van stikstof leiden tot een verlaagde C/N-ratio wat de dekompositie van dood plantenmateriaal, vooral in het begin van het dekompositieproces, zelfs kan versnellen (Buth & Wolf, 1985; Buth & Voesenek, 1987).

Een veranderde chemische samenstelling van het plantenmateriaal door een verhoogde nutriëntaanvoer kan verder ook nog leiden tot een toename van de begrazingsdruk, omdat dieren planten met hogere voedingswaarde prefereren (Jordan *et al.*, 1990). Alleen in het geval van migratie van de dieren naar andere gebieden zou er verwijdering van biomassa en dus voedingsstoffen uit de kwelder kunnen plaatsvinden.

Hoewel er weinig gegevens over zijn en de gevonden waarden in het zoute kweldermilieu lager waren dan in zoete systemen kan stikstof ook uit het systeem verwijderd worden door denitrificatie. Onder anaerobe omstandigheden kan nitraat omgezet worden in vluchtig stikstof ( $N_2$  of  $N_2O$ ). De aanwezigheid van planten die zuurstof in de bodem brengen kan de nitrificatie versterken, omdat voor de vorming van nitraat zuurstof nodig is.

##### ***Zware metalen***

Door sedimentatie kan zwevend materiaal (vaak complexen van kleideeltjes en zware metalen) op de kwelder terechtkomen. DeLaune *et al.* (1981) vonden dat de gehaltes aan stikstof, fosfaat, kalium, ijzer, cadmium, zink en koper in de toplag dicht lagen bij de

gehaltes in het door het vloedwater aangevoerde sediment. Een kwelderbodem wordt vaak beschouwd als een plaats waar zware metalen goed vastgelegd worden en niet snel beschikbaar komen, omdat door de zuurstofloze condities sulfides worden gevormd die met de metalen moeilijk oplosbare metaalsulfiden kunnen vormen (Valiela *et al.*, 1976). Zware metalen kunnen echter ook worden opgenomen door planten en dieren en kunnen bovendien geremobiliseerd worden wanneer oxidatie van de bodem plaatsvindt, bijvoorbeeld door beworteling (Giblin *et al.*, 1983, 1986). De aanwezigheid van aerenchym in de wortels kan dit proces nog versterken.

Hoewel de verhoogde opname van zware metalen door planten groeiend op verontreinigde kwelders vaak is waargenomen (Giblin *et al.* 1980; Otte, 1991), lijken er geen negatieve effecten op de groei plaats te vinden. In vergelijking met de totale hoeveelheid zware metalen in de bodem is de door planten opgenomen fractie slechts zeer klein. Ook hier geldt dat een deel van de opgenomen stoffen weer vrijkomt bij afbraak

#### ***Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)***

Er is vrijwel niets bekend over het lot van organische microverontreinigingen door polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) in planten, maar men verwacht dat deze verontreinigingen nauwelijks door planten worden opgenomen (Huiskes & Rozema, 1988). Mogelijk kan wel mobilisatie van deze stoffen uit partieel geoxideerde bodems optreden. Voor het gedrag in het milieu is van belang dat de PAK slecht in water oplossen en sterk de neiging hebben zich op te hopen in vetweefsel. De persistentie is zeer afhankelijk van de matrix. In water worden de PAK gemakkelijk afgebroken, vooral als ze blootgesteld worden aan zonlicht (fotochemische afbraak). In de bodem en in sedimenten kunnen PAK zeer persistent zijn. Er kan enige afbraak aan het sedimentoppervlak plaatsvinden, maar anaerobie remt de microbiologische afbraak. In de humusfractie van sedimenten en bodems kunnen soms extreem hoge gehalten aangetroffen worden. In organismen lijken PAK niet persistent te zijn. Er zijn geen aanwijzingen dat PAK, ondanks de hoge lipofiliteit van sommige stoffen, accumuleren in voedselketens. Veel organismen nemen PAK wel op maar metaboliseren deze snel tot veel beter wateroplosbare verbindingen, waardoor accumulatie uitblijft.

In planten worden vrijwel altijd slechts lage residuen aangetroffen. Bovendien zijn deze residuen grotendeels afkomstig van depositie uit de lucht op de waslaag van de bladeren. Planten met veel uitwendig oppervlak (sterk geplooid of behaard) bevatten de hoogste gehalten.

### **4.7 Conclusie**

Door biomassaverhoging en sedimentatie worden de verontreinigende stoffen gedeeltelijk min of meer permanent vastgelegd. Het is dus van belang dat het kwelderareaal, inclusief vegetatie, intact blijft om dezelfde opslagcapaciteit te behouden. Bij een negatieve opslibbingsbalans, al dan niet veroorzaakt door zeespiegelstijging en/of bodemdaling, zal op den duur de grootte van de pionierzone afnemen wat uiteindelijk kliferosie en areaal verkleining van de lage kwelder tot gevolg zal hebben. Hierdoor zal een deel van de vastgelegde stoffen vrijkommen. Door een vermindering van het kwelderareaal zal de opslagcapaciteit gereduceerd worden. Bovendien zal het verdwijnen van vegetatiezones mogelijk ook nadelige gevolgen voor de biodiversiteit hebben.



## **5. Sources, sinks and pathways of contaminants in estuaries**

Brigitte Behrends,  
Terramare, Wilhelmshaven

## 5.1 Introduction

Temperate marine ecosystems are some of the most productive and diverse of all ecosystems. Over the past century the resources contained within these communities have been subjected to gross mismanagement. They are continually subjected to threats from multiple stresses imposed mostly by human activities, predominantly as a result of increased population growth. The most significant categories of threats derive from:

- ◆ habitat loss and degradation,
- ◆ pollution from numerous sources including sewage, pesticides, polychlorinated biphenyls, heavy metals, oil and radionuclides,
- ◆ over-exploitation,
- ◆ species introductions,
- ◆ global climate change and
- ◆ misguided human perceptions (Suchanek, 1994).

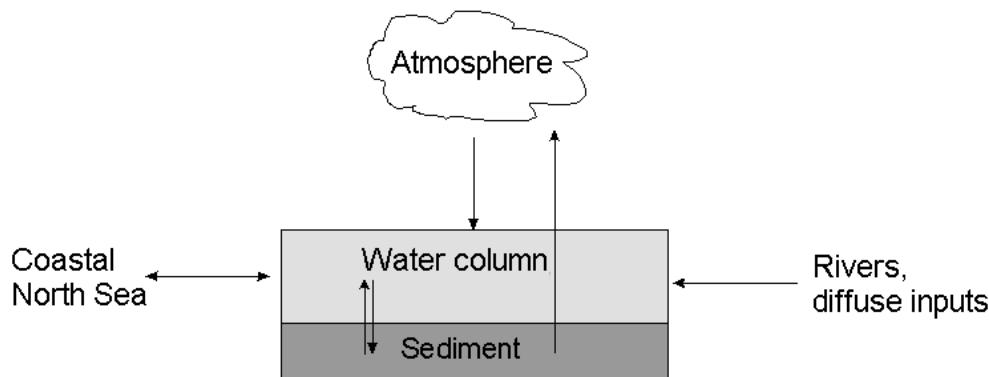
Observations on marine communities were made on short term levels so that changes are mostly unnoticed. Impacts from stresses on coastal marine communities are manifested at the individual species level, but magnify in effect throughout the entire ecosystem. The reasons are complex inter-connected relationships between species at different trophic levels, including interactions such as predation, competition and mutualism. Therefore, one missing species or group of species that may be affected by some particular local pollutant, e.g., may have unpredictable direct or indirect consequences through secondary effects on the ecosystem, possibly leading to the loss of a few to many species. Rather than striving to maintain some specific level of diversity, we should endeavour to understand the basic ecological processes that control populations, communities and ecosystems so we can best predict what kinds of stresses will cause the most serious alterations to the system and avoid them (Suchanek, 1994).

The aim of this review is to analyse pathways and effects of nutrients and pollutants in the Wadden Sea, including possible transformations, storage or even degradation processes. To give an insight into the subject of pollution in the Wadden Sea, a summary of the different sources of nutrients (mainly nitrogen and phosphorus) and contaminants (heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls) is given. Then the fate of these compound classes in the marine environment and their impact and toxicity on the biota will be described. Finally the influence of different biotopes within the Wadden Sea, primarily mussel beds and salt-marshes, on cycling, deposition or breakdown of nutrients and contaminants is summarised.

Because of their different fate in the marine environment, the above mentioned pollutants and nutrients will be discussed separately. Some heavy metals, e.g. copper, cobalt, molybdenum or zinc, are necessary elements for the metabolism of organisms. Therefore they are essential in trace amounts, but above a threshold level they become toxic. On the other hand some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are known to be synthesised in low amounts by organisms. Nutrients are important for primary production, but also cause eutrophication.

## 5.2 Sources

Nutrients and pollutants reach the Wadden Sea on several pathways. Main sources are rivers, diffuse inputs (sewage plants, sluices) and atmospheric input. Next to these sources there is a permanent exchange with the sediment and the coastal North Sea (Figuur 5.1). A distinction between gaseous, dissolved, solid and adsorbed state of the components is important, because the chemical and physical state of a compound decides about the transport mechanism. The major exchange processes between Wadden Sea and the surrounding environment are shown in Fig. 5.1.



Figuur 5.1: Major exchange processes between the Wadden Sea and the surrounding environment.

### 5.2.1 Nutrients

Both, inorganic and organic nutrients have to be regarded as nutrients. Inorganic nutrients are the major controlling components for primary production in aquatic systems. Except of the HNLC-areas (high nutrient-low chlorophyll) in the open ocean, in which production obviously depends on bioavailable iron (e.g. Martin & Fitzwater, 1988; Behrenfeld *et al.*, 1996; Frost, 1996), especially in coastal regions the primary production is limited by reactive phosphate and nitrate.

Because of the currents, the nutrients and pollutants, introduced by rivers, stay in form of a thin belt along the continental coastline. This is the area where first eutrophication effects were observed. Long term measurements of nutrients on Helgoland since 1962 gave the first hints on the correlation of increasing nutrients and eutrophication (Radach *et al.*, 1986; Hickel & Eickhoff, 1997).

As a consequence of eutrophication, increasing phytoplanktonblooms (*Phaeocystis* sp. or *Chrysochromulina polylepsis*) have been observed (PARCOM, 1992). The introduction of phosphate precipitation in sewage plants and the reduction of phosphates in washing powders lead to a decrease of phosphate. The resulting shift in the N/P-relation is made responsible for an increasing toxicity of the *Chrysochromulina* blooms. In addition the extended growth of macroalgae (mainly *Enteromorpha* sp. and *Ulva* sp.) is related to eutrophication (Siebert *et al.*, 1997).

An additional effect of eutrophication is oxygen deficiency at bottom sediments, since oxygen is necessary for the degradation of deposited organic material. The lowest tolerable oxygen concentration for fishes is  $<2 \text{ mg L}^{-1}$ . Oxygen concentration fell below this level in the summers 1981-1983 in some areas in the German Bight (Niermann & Bauerfeind, 1990).

After the breakdown of phytoplanktonblooms, the oxic layer of the sediment decreases to a minimum. Under extreme conditions (after a strong winter with ice rafting, high organic input, calm weather, heat etc.) like in 1996, the oxygen deficiency lead to anoxic spots in the Wadden Sea (e.g. Günther & Niesel, 1998). The appearance of anoxic spots is caused by anoxic sediment (pyrite) at the surface after total loss of the oxic layer.

The main terrestrial sources for nutrients in the Wadden Sea are rivers and the atmosphere.

#### Rivers

For a comparison the average annual import of nutrients via rivers into the Wadden Sea is shown in Tabel 5.1.

Tabel 5.1: Supply of nitrogen and phosphorus to the whole Wadden Sea via rivers and bays.

Rivers/bays	Q ( $10^9 \text{ m}^3 \text{ y}^{-1}$ )	N ( $\text{t y}^{-1}$ )	P ( $\text{t y}^{-1}$ )	Comments
IJsselmeer	16,3 <sup>1</sup>	23 000 <sup>2</sup>	3 000 <sup>2</sup>	average 1980 - 90
Ems-Dollart Estuary	3,4 <sup>1</sup>	11 000 (Ems) <sup>2</sup>	1 000 (Ems) <sup>2</sup>	Ems/Westerwoldse = 9/1
Jade <sup>3</sup>	0,39	1 648	242	
Weser	11,3 <sup>1</sup>	53 000 <sup>2</sup>	4 600 <sup>2</sup>	
Elbe	24,5 <sup>1</sup>	71 000 <sup>2</sup>	6 000 <sup>2</sup>	
Eider <sup>4</sup>	0,83	4 333	208	
Ribe Å <sup>4</sup>	1,32	7 758	223	
Sonderjylland <sup>4</sup>	0,84	3 373	125	
Sum	58,88	175 112	15398	

<sup>1</sup> = QSR, 1998; <sup>2</sup> = Wulfrath et al. 1993; <sup>3</sup> = StAWA Brake 1989-96; <sup>4</sup> = QSR, 1993

The Rhine enters the coastal North Sea direct (80 %) and indirect via the IJsselmeer (20 %) (Zimmermann & Rommets, 1974). In the Dutch Wadden Sea a significant positive correlation between nutrient load of the IJsselmeer and nutrient concentrations in the Wadden Sea was found (QSR, 1998). In comparison with the other rivers, the Elbe has sometimes a direct influence on the Wadden Sea. Under calm weather conditions the water of the Elbe remains in the coastal North Sea water. The Elbe accounts for 42 % to total freshwater input into the whole Wadden Sea from the Netherlands up to Denmark (QSR, 1998). The nutrient load of the rivers is directly dependent on drainage from the main land and therefore from wet precipitation.

But nitrate and phosphate behave contrary. With high water flows the nitrate concentrations increase and the phosphate concentrations decrease. This is a direct consequence of the different behaviour of these nutrients in soils. Nitrogen containing nutrients are less particle bound than phosphates and therefore easily eluted from soils by rainfall. In the case of phosphates longer time spans have to be taken into account.

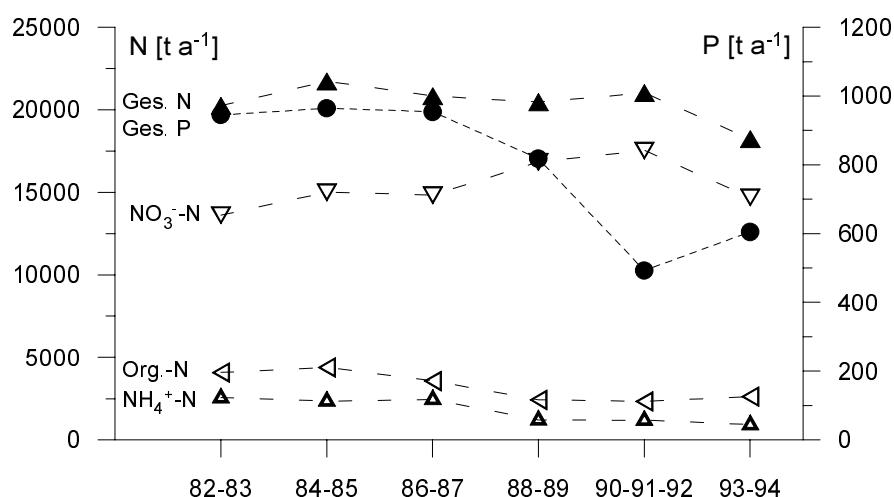


Figure 5.2: Organic and inorganic nutrient loads of the Ems at Herbrum 1982/83 - 1993/94. Data: Bezirksregierung Weser Ems Dez. 502, Meppen.

Rivers additionally discharge large amounts of organic nitrogen into the Wadden Sea, which also has to be taken into account. Figure 5.2 shows the contribution of organic nitrogen to total nitrogen in the Ems from 1982/83 - 1993/94. The sampling station at Herbrum is not affected by the tide. Organic nitrogen contributes between 37 % (1982/83) and 28 % (1993/94) to the total nitrogen load.

### Atmosphere

The emissions by industry, power plants, traffic, households and agriculture contribute to pollution of the atmosphere and therefore to the nutrient load of the Wadden Sea. On the one hand the nutrients reach the Wadden Sea directly from the atmosphere near the ground and on the other hand they are deposited by dry and wet precipitation. A large amount of atmospheric nutrients is transported by aerosols (Schatzmann et al. 1994). The input of nutrients from the atmosphere is directly dependent on the concentrations in the air (Figure 5.3).

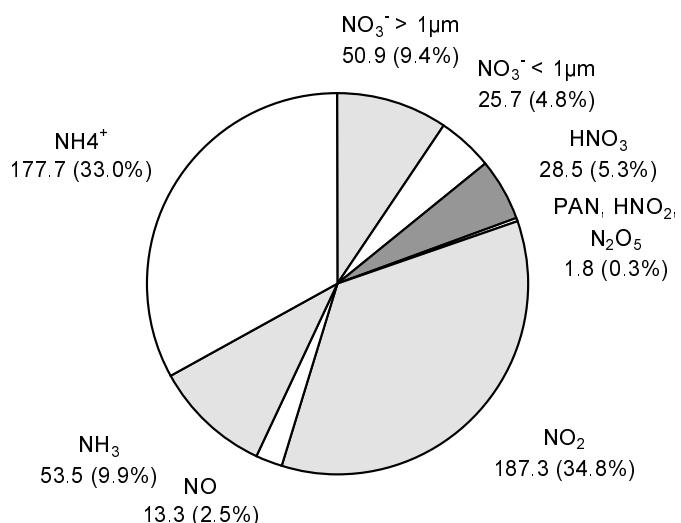
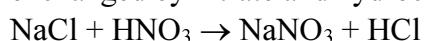


Figure 5.3: Mean composition of atmospheric nitrogen compounds ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) in the German Bight (Schulz et al., 1998), PAN: peroxyacetyl nitrate.

Atmospheric nitrogen compounds are transported over long distances (Schulz et al. 1998). During transport they undergo specific physical-chemical changes.  $\text{NO}_x$ -compounds are typical anthropogenic precursors of oxidised nutrients like Nitrate. The extremely complicated reactions within the atmosphere are described in detail by Holland (1978). For example a dramatic change in the composition of aerosols concerning sea-salt in the coastal area has been observed by Schulz et al. (1998). This change is caused by the reaction of sodium chloride with the (anthropogenic) nitric acid. The chloride of the sea-salt is exchanged by nitrate and hydrochloric acid is formed:



By this reaction up to 55 % of the original sodium chloride in aerosols may be replaced by sodium nitrate during winds from the main land. The extremely hygroscopic aerosols are easily deposited because of their high masses. This causes a remarkable amount of nitrogen deposition in the coastal area. Schulz et al. (1998) regard this reaction as one of the most important sink for oxidised nitrogen compounds in the coastal marine atmosphere.

Deposition of nutrients by wet precipitation is more important than dry deposition, but of stochastic nature. There are large variations by time and space. Atmospheric nitrogen input

may account for >26 % of total terrestrial sources (Rendell *et al.*, 1993). These amounts may support phytoplanktonblooms during nitrogen limitation.

As an example for balance calculations, the relative contributions of the sources for nutrients for the complete Wadden Sea is shown in Table 5.2. The rivers contribute for about 93 % of phosphorus and nitrogen inputs into the Wadden Sea. The exchange with the coastal North sea is not quantified for a complete year yet. During phosphate maximum in summer, an export of 0.7t per tide was estimated by Dick *et al.* (1998), but the amount is extremely dependent on primary production and therefore on season.

Table 5.2: Sources of nutrients for the Wadden Sea on an average annual basis.

Sources	Phosphorus		Nitrogen	
	t y <sup>-1</sup>	%	t y <sup>-1</sup>	%
Rivers	15400	93.8	175112	92.4
Diffuse inputs	716	4.4	6401	3.4
Atmosphere	300	1.8	7950	4.2
Sum	16416		189463	

### 5.2.2 Heavy metals

Main sources of heavy metals are like for nutrients rivers and atmospheric precipitation. The origins of atmospheric heavy metals are metal processing industry and combustion processes in power plants, industry, households and traffic. Deposition of particle adsorbed heavy metals occurs by dry and wet precipitation and is dependent on rainfall and wind direction. As the wet precipitation in coastal areas is about 55 % higher than over open North Sea, the deposition is correspondingly higher.

Other important sources for heavy metals are the dumping of harbour sediments or sewage sludge in coastal areas or the remobilisation from the sediment by dredging actions. These are point sources for many pollutants, which are distributed by physical forces like currents or wave action. Since 1989 all nations around the North Sea, except of Great Britain, have stopped the dumping of polluted sludges or sediments in the North Sea. Also the combustion of waste on sea has been stopped since 1991.

The major part of heavy metals is imported by the rivers, most of them bound to inorganic and organic suspended matter. This is not true for cadmium and nickel. Their main appearance in seawater is in dissolved form and sometimes this also the case for copper (Haarich, 1994).

During summer time the sediment of the Wadden Sea itself can be regarded as a source for heavy metals. Hild (1997) found higher copper and manganese contents in the suspended matter (SPM) from May to August, whereas in winter time these metals plus iron correlated well with the aluminium oxide content of the SPM ( $Al_2O_3$  is mainly incorporated in clay minerals). The correlation in winter time can be explained by resuspension of clay, but in summer biological processes must play an important role. This appearance is explained by an elevated microbial activity, leading to a remobilisation of the metals in the sediment, followed by precipitation on SPM-surfaces.

### 5.2.3 Polycyclic aromatic hydrocarbons

Polycyclic aromatic hydrocarbons are formed by a variety of processes:

1. Direct and indirect biosynthesis
2. Diagenesis of organic material resulting in fossil fuels
3. Incomplete combustion of organic material

### ***Direct and indirect biosynthesis***

Direct biosynthesis of PAH by aerobic and anaerobic bacteria, fungi and plants is discussed controversial in literature. It is unclear if PAH have been synthesised in the organisms or have their origin in external sources. There is evidence for both processes. PAH biosynthesis may occur under conditions when certain bacterial growth substrates are present. The resulting PAH assemblages would have a relatively simple composition.

Indirect biosynthesis occurs when extended quinones and related polycyclic materials (mostly plant and animal pigments) are exposed to reduced conditions in anoxic sediments. The formed PAH accumulate in the anoxic sediments and are of simple composition.

Both, direct and indirect biosynthesised PAH, represent the natural background concentration of PAH in ecosystems.

### ***Diagenesis of organic material resulting in fossil fuels***

Fossil fuels including peat, coal and petroleum are relatively rich in PAH. PAH assemblages in crude and refined petroleum are extremely complex. There are many homologous series of PAH with a higher concentration of the alkylated homologues than that of the unalkylated parent compound.

One of the actual oil spills is that of the tanker "Pallas" (30.10.1998). The tanker stranded on a sandflat close to Amrum (Schleswig Holstein) and lost 540 L crude oil. Finally, at the 7.11.1998 the tanker lost an unknown amount (ca. 12 t) of crude oil and diesel, which produced a 10 seamiles wide oil film. The oil drifted in direction of the open North Sea, but also reached beaches of Amrum and Föhr. The oil film did not affect the Wadden Sea yet, where it would have had much more dramatic consequences. Under certain circumstances like permanent strong winds from north-west, the Wadden Sea in that area will be heavily polluted.

### ***Incomplete combustion of organic material***

Pyrolysis of organic matter at temperatures between 400 and 2000 °C results in generation of a wide variety of PAH. Reducing conditions in the pyrolytic environment favour PAH production. The resulting PAH assemblages are also of extremely complex composition. In comparison to the PAH of diagenetic origin, the composition is dominated by the unalkylated forms in the homologous series.

### ***Pathways into aquatic environment***

Naturally formed PAH are quite static and remain in the ecosystem where they are formed. PAH biosynthesised by soil microorganisms may be leached out of the soil and may enter fresh and marine water by surface runoff from land. PAH from fossil fuels may enter the aquatic environment in coal dust, in leachate of peat bogs, or in petroleum spillage into water bodies. The petroleum spillage is quantitatively the most important. PAH with their origin in pyrolysis are released into atmosphere adsorbed to soot (Ruß).

Occurrence of PAH in marine environments is directly related to their solubility in water. Solubility of PAH is quite low, reflecting the apolar, hydrophobic nature. As expected, solubility tends to decrease as the number of aromatic rings or the molecular weight increases. Naphthalene has a solubility of about 30 mg.l<sup>-1</sup> while five-ring PAH have solubilities in the range of 0.5 - 5.0 µg.l<sup>-1</sup> (factor ca. 10000). PAH concentrations in the dissolved phase in the Seine estuary are by an order of magnitude lower than in the particulate phase (Fernandes *et al.*, 1997).

The alkylated PAH have a lower solubility than unalkylated parent compounds. Exceptions: benz[a]anthracene is less soluble than methyl- or ethylbenz[a]anthracene and same with chrysene and methy- and dimethylchrysene. PAH are slightly less soluble in seawater than in

freshwater owing to salting out. Linear PAH are less soluble than angular or pericon sidered PAH isomers.

Solubility is enhanced in presence of dissolved or colloidal organic matter. Another mechanism for solubilisation of PAH is hydrotrophy, the enhancement of the solubility of organic compounds as a result of the introduction of other organic compounds not associated with colloid or micelle formation. Most important organics increasing solubility of PAH are nitrogen containing organics like amino acids (Eisenbrand, 1971).

Because of their low aqueous solubility, PAH readily adsorb to particulate materials and solid surfaces in water. Adsorption to particulate organic material is much more important than adsorption to particulate mineral material (Herbes, 1977; Meyers & Quinn, 1973). Total PAH concentrations in the Seine estuary correlate positively with the load of suspended matter (Fernandes *et al.*, 1997). Further the authors describe a decrease of PAH levels from ebb to flood tide, which could be caused by simple dilution processes.

#### 5.2.4 Polychlorinated biphenyls

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are synthetic chlorinated organic compounds. Theoretically 210 different PCBs (congeners) with one up to ten chlorine atoms per biphenyl are possible. PCBs achieved technical importance, because of their physical and chemical properties like persistence against acids and bases, thermal resistance and low solubility in water. PCBs have been produced commercially for use as coolant /dielectric fluids for transformers and capacitors, heat transfer fluids, flame retardants, additives in paints, PVC, inks, self copying paper and pesticides. Combustion of PCBs can lead to dioxin production.

PCBs enter the Wadden Sea via rivers and the atmosphere. Like the PAH of high molecular weight, they are hydrophobic and preferentially associated with the particulate material. PCBs belong to the class of micropollutants, because already low amounts have toxic effects.

The annual input of PCBs into the German Bight via the rivers Ems, Weser and Elbe accounts for 0.03, 0.1 and 0.17 t PCB  $y^{-1}$ , respectively (Hühnerfuss *et al.*, 1997). The authors also estimated an atmospheric input of 0.074 t PCB  $y^{-1}$  by analysis of rainwater samples, which is comparable with the riverine inputs. Because of the low water solubility of PCBs, the rainwater only contains about 20 % of the PCBs in the atmosphere. Therefore Hühnerfuss *et al.* (1997) conclude that the measured values only represent the lower limit of PCB input by the atmosphere. Although atmospheric inputs might be higher in the Wadden Sea, it is assumed that the inputs are of same order.

### 5.3 Sinks

Sinks are regarded as a loss of a contaminant/nutrient from the ecosystem Wadden Sea, as there are degradation, metabolism, mineralisation and loss to the atmosphere. The storage of contaminants/nutrients in the sediment is no real loss, but components can be stored in a non-bioavailable form over long time periods.

#### 5.3.1 Nutrients

As already mentioned, both, the organic and the inorganic nutrients, have to be taken into account, when discussing sources and sinks for nutrients. Inorganic Nutrients (DIN) support primary production and consequently formation of organic nitrogen (PON and DON). Major nitrogen containing compounds are amino acids, nucleic acids and urea, but also Chlorophyll contains nitrogen. Important organic phosphorus components are phospholipids (cell membranes) and ATP (adenosine triphosphate), which serves as energy carrier. Silicate is used by diatoms for the formation of cell walls (biogen opal). Pelagic and benthic phytoplankton are the most important consumers of nutrients.

## Nitrogen

Deposition of organic material (plankton and detritus) into surface sediments supports benthic mineralisation. Mineralisation of organic nitrogen compounds occurs in several enzymatic steps (proteins - peptides - amino acids). Finally ammonia is liberated from amino acids by a variety of deamination processes. Degradation of organic material by heterotrophs leads to DIN again (Schlegel, 1981). Ammonia production is highest under anoxic conditions (Figure 5.4). The concentration of ammonia in the porewater is governed by production, adsorption to particles, diffusion and reaction processes.

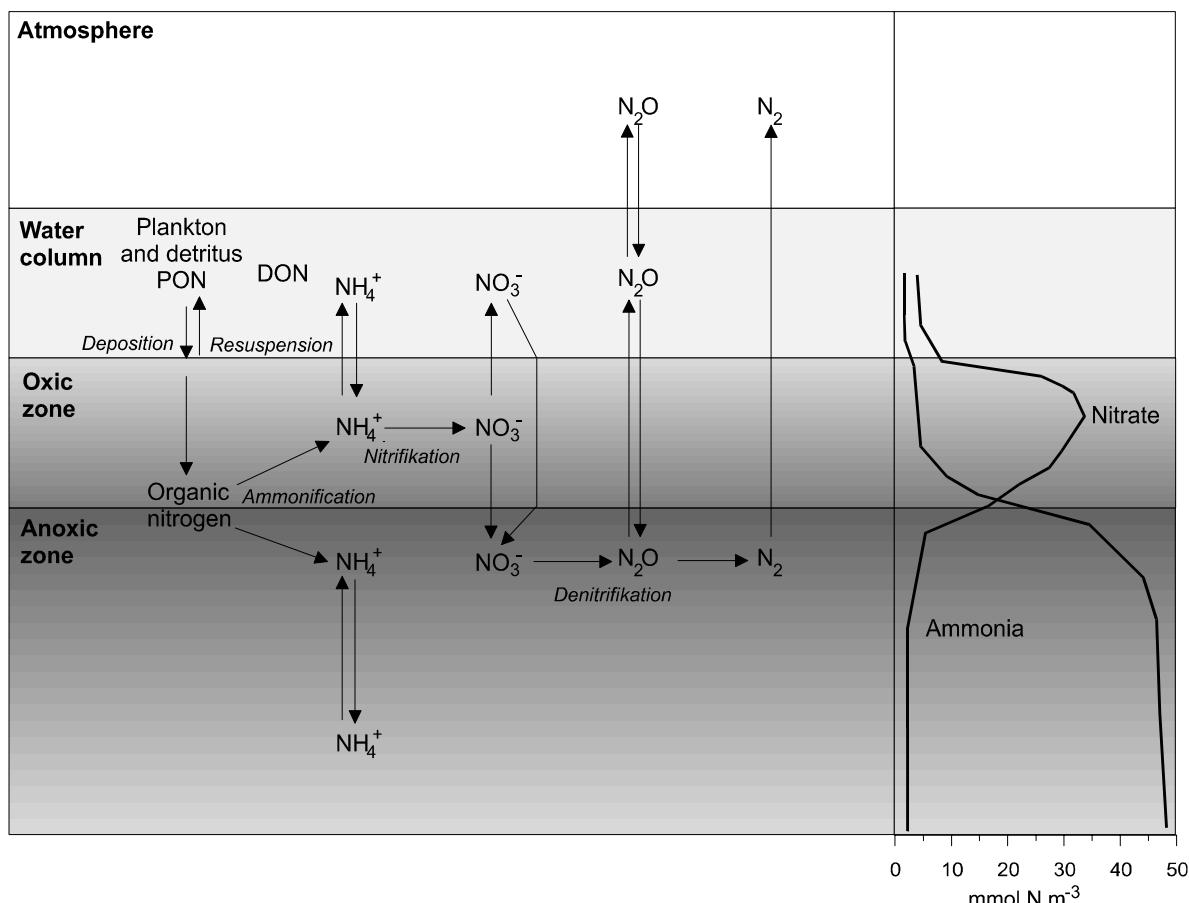


Figure 5.4: Major reactions and pathways in the marine benthic nitrogen cycle (Lohse, 1996)

In the presence of oxygen ammonia is oxidised in two steps via nitrite to nitrate. This process is called nitrification and is performed by the bacteria *Nitrosomonas* sp. and *Nitrobacter* sp. These bacteria are restricted to the aerobic part of the sediment. Nitrate as endproduct of nitrification can diffuse via porewater into the water column or deeper into the sediment where it undergoes further reactions. The nitrification rate correlates positively with temperature and is enhanced by a factor of seven in muddy sediments compared with sandy sediments (Bruns *et al.*, 1996). During summer months - high input of organic material and high demineralisation rates - the nitrification can be inhibited by oxygen deficiency. The oxic sediment layer decreases to a minimum (ca. 1 mm) and a return of the nitrification occurs, that means ammonification becomes the dominant process.

Another sink for ammonia is adsorption, which increases in presence of large surfaces and with high organic contents of the sediment. The amount of adsorbed ammonia is higher than the ammonia in solution (Bruns *et al.*, 1996). Consequently the sediment can be regarded as a temporary sink for ammonia.

Denitrifying bacteria (facultative anaerobic) use nitrate instead of oxygen as terminal electron acceptor. Endproduct of this reaction is molecular nitrogen via the intermediates nitrous oxide and nitric oxide. The resulting gases diffuse into the water column and finally into atmosphere. Denitrification is the only real sink for nitrogen containing nutrients, because the elemental nitrogen is no nutrient anymore (air contains 78 % nitrogen), but nitrous oxide is known to be a greenhouse gas. Nitrate can also be reduced to ammonia again (ammonification). This reaction becomes important under oxygen deficiency.

Mathieu (1994) estimated nitrous oxide release rates by sediments in the tidal area of the Elbe (Mühlenberger Loch) of about  $4,4 \text{ mmol N}_2\text{O m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ , whereas in the area at Sylt lower amounts were released. During summer and autumn, when nitrate is limited, even an uptake of  $\text{N}_2\text{O}$  is possible. Bodenbender & Papen (1996) estimated an average uptake of  $-0,63 \pm 0,24 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  in sandy sediments but an average release of  $1,96 \pm 0,65 \text{ } \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  from muddy sediments in August 1992. The release rate of nitrous oxide is enhanced by coverage with macroalgae and in presence of sea-grass, probably because of a higher input of organic material. This hypothesis is supported by the fact that denitrification rate of muddy sediments is by a factor of six higher than in sandy sediments (Bodenbender & Papen, 1996).

The denitrification rate of Wadden Sea sediments correlate positively with nitrate concentrations in the overlying water, that means high denitrification rates are found in Winter and early spring, whereas rates in summer are low (Kieskamp *et al.*, 1991; Bruns *et al.*, 1996). Measurements of denitrification rates Wadden Sea of Schleswig Holstein vary between  $45 \text{ mMol N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  in sand and  $60 \text{ mMol N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  in mud (Bruns *et al.*, 1996). In the Marsdiep an annual average of  $110 \text{ mMol N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  was estimated by Kieskamp *et al.* (1991). But Lohse *et al.* (1996) point at the fact of underestimation by the acetylene inhibitions method by a factor up to ten.

A comparison of denitrification rates in the German Bight and the adjacent Wadden Sea result in an average loss of nitrogen to the atmosphere between 8 - 16 % of the complete imported nitrogen.

Between 8 - 16 % of the complete imported nitrogen in the German Bight and the adjacent Wadden Sea are lost to the atmosphere by denitrification (Beusekom *et al.*, 1998).

### **Phosphorus**

Iron(II) from deeper anoxic sediment is oxidised to iron(III)hydroxide in the oxic sediment. Phosphate is adsorbed by iron(III)hydroxide and stored temporarily. Long term storage of phosphate is possible by precipitation of apatite ( $\text{CaCO}_3\text{-PO}_4$ -minerals), which takes place under high concentrations ( $>80 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) like sometimes in the porewater (Kölling, 1991). Balance calculations for the Ems estuary show that 65 % of the sedimenting phosphate is apatite and therefore of low solubility Beusekom *et al.* (1998).

### **Export to the coastal North Sea water**

The tide causes a permanent exchange between Wadden Sea water and coastal North Sea water. During each tide about 50 % of the water volume in the Wadden Sea is exchanged. In case of excess nutrients in the Wadden Sea like in winter, nutrients are exported and during nutrient limitation (phytoplanktonblooms), the coastal North Sea water serves as source for nutrients. The models developed in the projects KUSTOS and TRANSWATT to calculate exchange processes between the Wadden Sea and the North Sea support this hypothesis (Dick *et al.*, 1998).

The general seasonal development of nutrients is characterised by a decrease of during spring time (phytoplanktonblooms; Figure 5.5). In summer the nutrients reach a minimum leading sometimes to limitation of certain nutrients. For example spring boom starts with the growth of diatoms until silicate is depleted, then dinoflagellates start to grow. Remineralisation

processes in the sediment may support a second phytoplankton bloom in late summer. In autumn nutrients increase because of low primary production to maximum concentrations in winter.

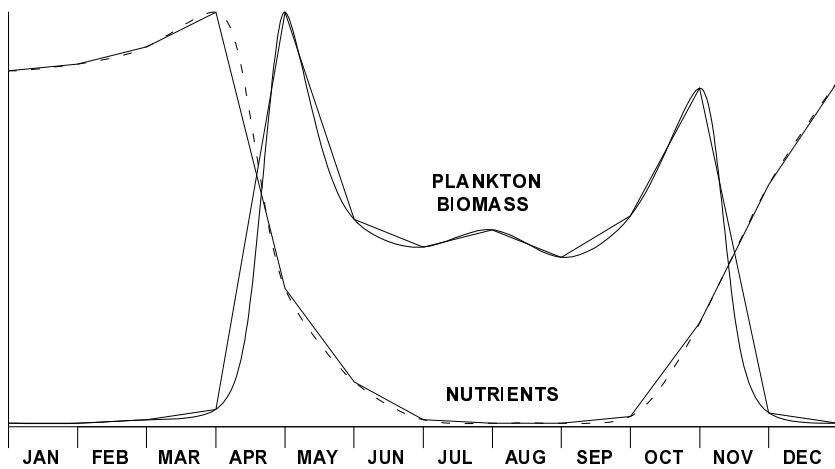


Figure 5.5: Schematic seasonal variation of nutrients and phytoplankton biomass in temperate areas.

In comparison with the general seasonal trend of nutrient concentrations, phosphate behaves different.

Compared with the other nutrients, phosphate concentrations already increase in summer (Figure 5.6). The release of phosphate is caused by a reduced thickness of the oxic layer of the sediment in summer. Under these conditions the remineralised phosphate can diffuse into the water column without adsorption to iron(III)hydroxide. The summer maximum even exceeds the winter concentrations (Hesse *et al.*, 1995). Recurrent high phosphate concentrations in summer are responsible for a pronounced net export of phosphate from the Schleswig Holstein area into the German Bight (0.7 t per tide; Dick *et al.*, 1998), which is about 8 times higher than the phosphate input deriving from the Elbe (Pohlmann *et al.*, 1998).

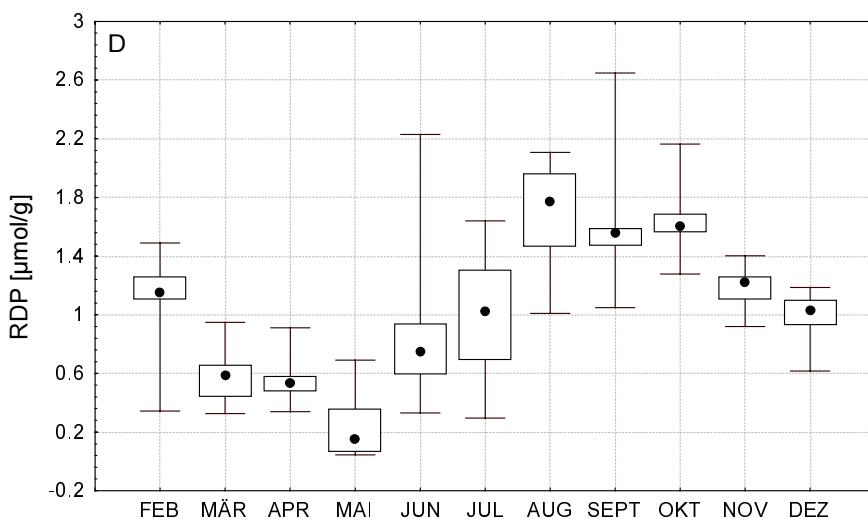


Figure 5.6: Box & Whisker plots of phosphate concentrations in the Otzumer Balje (Lower Saxonian Wadden Sea) in 1995. (n = 21-25 respectively).

Already Postma (1954) concluded an export of dissolved phosphate, because of a gradient in phosphate concentrations between the Wadden Sea and the coastal North Sea. Next to the export phosphate as a result of high remineralisation capacities in the Wadden Sea, the

remineralisation of organic carbon exceeds the primary production (Beusekom et al. 1998). In the Wadden Sea an excess of about  $80 - 160 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  is remineralised, which must be imported into the Wadden Sea.

As a conclusion, organic material is imported into the Wadden Sea, so the remineralisation processes are dominant in comparison to primary production and finally nutrients are exported into the coastal North Sea water.

### 5.3.2 Heavy metals

The difference between heavy metals and other pollutants is that they can only be changed in their chemical state but they can never be mineralised like organic pollutants. A loss of heavy metals by an ecosystem occurs by conservation of insoluble metals in the sediment and the export of contaminated organisms. For example plants may leave the ecosystem as detritus or indirect via consumption by heterotrophs.

#### *Heavy metals in the sediment*

During mixing of riverine freshwater sea water heavy metals undergo chemical changes. In the transition zone of fluvial freshwater and marine seawater agglomeration and sedimentation of suspended material occurs, because of pH and salinity changes. Hence, estuaries are important sinks for particle adsorbed and bound pollutants. Salomons & Eysing (1981) estimate that effectively only of 15 % of total pollutants in the Rhine enter the North Sea via the Rhine-Scheldt estuary.

Not only the SPM plays a significant role during transport of contaminants in the water column. Anikiyev, et al. (1986) describe the importance of natural dissolved organic matter in complexing of heavy metals (Fe, Mn and Cu) in estuaries of Japan and China. At salinities over 4 ‰ the main migration forms for Fe and Mn in solution are as complexes with humic and fulvic acids. The dissolved zinc in the riverine parts of the estuaries migrates mainly as inorganic complexes and ions. It has been found that the suspended matter is enriched in copper in the latter case at pH greater than or equal to 7.6 and salinity 18-20 ‰, an inorganic labile form of copper begins to predominate at salinities over 20 ‰.

The composition of SPM is strongly variable with seasonally changing contributions of mainly living and dead plankton, bacteria and inorganic clay minerals (kaolinit, illit, montmorillonit, chlorit). Nutrients and pollutants easily adsorb on the surface of the particles because of the large surface. Heavy metals may have a 6 orders of magnitude higher concentration in the SPM than in the surrounding water column (Kersten et al., 1992).

The transport of SPM is extremely dependent on physical parameters like currents and wave action. Sedimentation of the SPM occurs in areas with low currents (physical sedimentation) or by the filtration activity of benthic suspension feeders, which deposit faeces or pseudofaeces on the sediment surface in the vicinity (biodeposition).

#### *Grain size effect*

The chemical composition of Wadden Sea sediments is strongly dependent on the grain size distribution. Each grain size class (clay, silt, sand) of Wadden Sea sediments generally has its typical element composition (Hild, 1997). For example, the clay fraction ( $<2 \mu\text{m}$ ) of a sandy sediment has the same element composition like the clay fraction of a muddy sediment. The reason is a permanent mixing process caused by tidal currents, which produces a well sorted grain size gradient from the tidal inlets (coarse sediments) towards the mainland (fine sediment) (Flemming & Ziegler, 1995).

As a consequence, the distribution of heavy metals in the sediment is dependent on the grain size. Most of the heavy metals accumulate in the fine fraction (Figure 5.7). Because of the

different compositions of the sediments in the Wadden Sea, data have to be normalised, preferentially to the finer, heavy metal containing fraction  $<20 \mu\text{m}$  (Koopmann *et al.*, 1993).

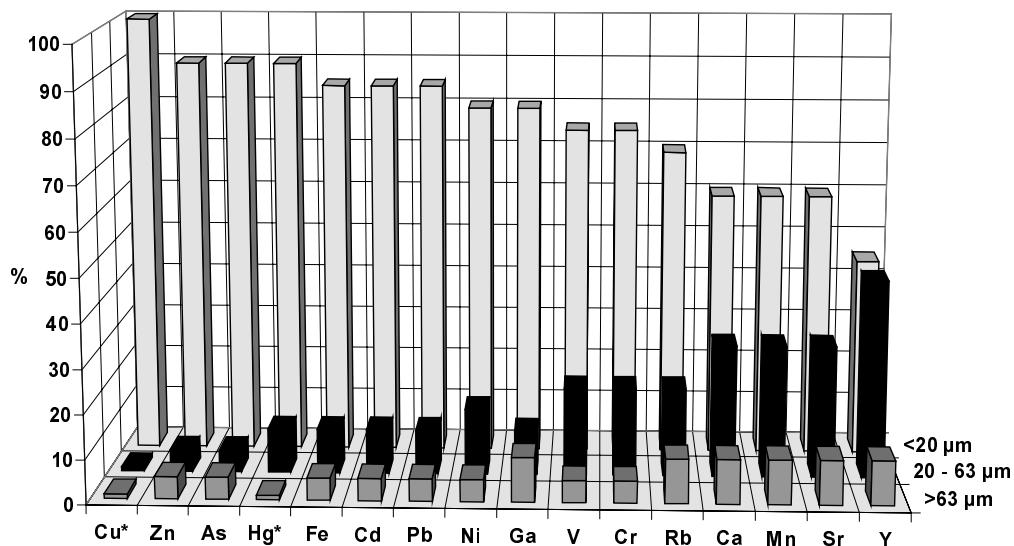


Figure 5.7: Relative distribution of metals in the grain size classes  $>63 \mu\text{m}$ ,  $20 - 63 \mu\text{m}$  and  $<20 \mu\text{m}$  (Data: Koopmann *et al.*, 1993).

As the contents of micropollutants are closely related to grain sizes of sediments, first of all definitions of the terms concentration and content have to be explained. Concentration is a term for the mass (or number of moles) of a substance in a certain volume, e.g.  $\text{g L}^{-1}$ , or  $\text{M L}^{-1}$ . In the case of sediments authors mostly relate the mass or mol of a substance to a mass of sediment ( $\mu\text{g g}^{-1}$  or  $\text{M g}^{-1}$ ) but not to a volume. In this case the term content has to be used, because this is no concentration. For example the bulk density changes from  $1,42 \text{ g cm}^{-3}$  to  $0,62 \text{ cm}^{-3}$  from a pure sandy sediment to a sediment with 50 % mud ( $<63 \mu\text{m}$ ) (Delafontaine *et al.*, 1996).

Some authors use a grain size correction, some relate their results to a certain grain size or to the POC content of the sediment. But many use the wrong term concentration although they didn't relate the results to a volume. This causes an error when comparing the content of a substance in sediments with different grain size distributions. Others undergo this problem by using concentration terms for the sediment like ppm or ppb (parts per million or parts per billion), which is also a content. Another convenient method to present heavy metal data is to calculate a factor of enrichment compared to background levels.

Table 5.3: Occurrence of iron and manganese in oxic, suboxic and anoxic sediments.

	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
Oxic	Fe(III)oxides and oxihydrates	Mn(IV)oxides and oxihydrates
suboxic	mixed Fe(II)- and Fe(III)-silicates, Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ )
Anoxic, sulphuric	Fe(II) like Pyrite $\text{FeS}_2$ , Mackinawit ( $\text{FeS}$ )	$\text{Mn(II) MnS}_x$

### **Geochemical mechanisms**

The chemical behaviour of heavy metals varies significantly between the elements. This is caused by their different atomic structure and therefore different chemical properties like redox sensitivity.

Under anoxic conditions precipitation of metal sulphides. Oxidation of sulphide minerals and organic substances is a sensitive mechanism regarding mobilisation of heavy metals from reduced sludges (Calmano & Foerstner, 1985).

Maximum concentrations of manganese are found in the oxic layer. The mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment increases by aerobic degradation of organic matter (Gerringa, 1990). Dissolved Cu and Ni concentrations show a strong relationship with the content of dissolved organic carbon (DOC), indicating their complexed state in solution. Cd and Cu are released by degradation of particulate organic carbon (POC). Per mol POC degraded,  $1.8 \times 10^{-5}$  mol Cu and  $2 \times 10^{-6}$  mol Cd are released into solution.

Investigations on samples from estuarine, coastal and shallow marine areas of the Southern North Sea indicate, that cadmium is particularly labile-bound, whereas lead and copper are associated with more stable chemical forms (Calmano & Foerstner, 1985).

### **5.3.3 Uptake of heavy metals by marine organisms**

Heavy metals are toxic to marine organisms above a threshold availability yet many are essential to metabolism at lower concentrations. Heavy metal concentrations are raised locally in coastal waters but levels in open oceans have stabilised during the earth's history. Oceanic dissolved concentrations are typically controlled not by the rate of entry of metals from land but by the rate of their removal from solution by way of geochemical and more usually biological processes.

Uptake of heavy metals from solution by marine organisms depends on the availability of free metal ions. Hydrophobic metal compounds are taken up relatively quickly and metal uptake may involve the binding of the hydrophilic free metal ion with a ligand for passage across the cell membrane. Metals accumulated by marine organisms may either be maintained in a metabolically available form with the concurrent possibility of toxic effects or may be detoxified (Rainbow, 1985).

Table 5.4: Anthropogenic compounds accumulated by polychaetes (Pocklington & Welles, 1992)

Species	Contaminants
<i>Neanthes areneceodentata</i>	Cu
<i>Nephtys incisa</i>	PCB, HCBP
<i>Nephtys hombergii</i>	Ag, Co, Cu, Fe, Pb, Zn, Cd
<i>Nephtys caeca</i>	Ag, Co, Cu, Fe, Pb, Zn, Cd
<i>Nephtys cirrosa</i>	Ag, Co, Cu, Fe, Pb, Zn, Cd
<i>Nereis diversicolor</i>	Pb, As, Cd
<i>Nereis succinea</i>	Pb, As, Cd
<i>Nereis virens</i>	PAH
<i>Pectinaria belgica</i>	heavy metals
<i>Glycera convoluta</i>	heavy metals
<i>Melinna palmata</i>	Cu

Dissolved organic matter (DOM) in aquatic systems is known to reduce the bioavailability of heavy metals. Polychaetes were used as indicators of heavy-metal availability in marine deposits (Bryan & Gibbs, 1987, Pocklington & Welles, 1992). Some polychaetes incorporate heavy metals into particular body structures (Table 5.4). But even closely related species have different capacities to accumulate metals or metalloids in the genus *Tharyx*, at least two

species exhibit arsenic levels differing by one order of magnitude. Most polychaetes show some ability to regulate certain metals, especially Zn; for example in *Glycera convoluta*. Of the species studied to date, the most promising indicators appear to be the members of the family Nephtyidae, a group found world-wide in estuaries and coastal waters (Bryan & Gibbs, 1987).

Uptake of heavy metals by marine organisms from solution, food or sediment is clearly dependent on their feeding strategies. Obviously herbivores, suspension and filter feeders, carnivores and sediment feeders will obtain different body loads through various routes. In most molluscs the body load of metals appears to reflect that of the environment (Simkiss & Mason, 1983). The uptake of heavy metals in solution by *Mytilus edulis*, for example, is minimal compared to the uptake by food or particulate sources (Pentreath, 1973).

The tissues of bivalve molluscs generally show the largest accumulations of metals in the kidneys, by storage in the granules (Simkiss & Mason, 1983). The metal-containing granules of *Mytilus edulis* contain an inorganic component (10% of their dry weight). This inorganic component contains principally iron, zinc and calcium, associated with sulphur and phosphorus together with a pigmented organic component, probably lipofuscin (George *et al.*, 1982). For more information about uptake, transport, storage, detoxification fluxes of heavy metals in molluscs, see Simkiss & Mason (1983).

Bioaccumulation of copper in *Littorina littorea* occurs in the excretory cells (Martoja *et al.* 1980). Copper is precipitated as clusters of copper sulphide needles inside the lysosomes. Maximal concentrations have been found in animals coming from polluted zones, but an excess of copper ions in the environment has no effect on them. Intoxication by copper sulphate causes branchial lesions. Progressive accumulation of copper sulphide, independent of the environment, makes *L. littorea* an unreliable biological indicator of pollution by copper.

### ***Uptake of heavy metals by vegetation***

Next to geochemical mechanisms, a reduction of heavy metal concentrations in the surface sediments by the salt marsh vegetation is possible. An export will take place by consumption of the plants by birds and later deposition outside the Wadden Sea or by the transport of plant detritus by the tides into the coastal North Sea water.

Macrophytes were used as indicators for heavy metal contamination in the Baltic (Kruk-Dowgiallo & Pempkowiak, 1995). Heavy metal concentrations in different taxa vary considerably. *Ruppia rastellata* is the plant cumulating heavy metals most intensively. Brown algae of the genera *Ectocarpus* and *Pilayella* exhibited very high lead concentrations. In the stems of the vascular plants, the highest metal concentrations were observed in the summer -- in the middle of the vegetation season.

### ***Background levels for heavy metals in the different compartments***

Background values for several parameters according to different publications are listed in Table 5.5. Only values presented by Kramer & van der Vlies (1983) specifically apply to the Wadden Sea. With regard to the metal concentrations in mussels also the 50 % quartiles of the 1985 ICES baseline study and 1990 supplementary baseline study (OSPAR, 1992) have been included. For comparison the results of the NSTF workshop on background concentrations of natural compounds (Laane, 1992) have been included in the table (QSR, 1993).

Table 5.5: Background levels for heavy metals in the different compartments (&lt;63 µm), in: QSR, 1993.

		<b>Hg</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Water (µg l<sup>-1</sup>)</b> Freshwater	van Eck, 1985	0.01-0.03	0.03-0.08	1.0-3.0	0.2-0.5	2-10
	ARGE Elbe, 1990	0.004-0.008	0.004-0.008	0.4-0.6	0.5-0.6	1.8-2.2
	Laane, 1992	0.002	0.01	2.0	0.05	0.5
Seawater (35 %o)	van Eck, 1985	0.0025	0.02-0.03	0.2-0.3	0.02	0.3-0.4
<b>Sediment</b> (mg kg <sup>-1</sup> DW)	van Eck, 1985	0.1-0.2	0.2-0.4	15-40	20-40	50-100
	BLMP, 1984	0.2	0.3	20	25	100
	ARGE Elbe, 1990	0.2-0.4	0.2-0.4	20-30	25-30	90-110
	Kramer, 1983		0.125	20	45	105
	Laane, 1992	0.067	0.5	22	37	103
<b>Mussel</b> (mg kg <sup>-1</sup> DW)	van Eck, 1985	0.0.-0.15	0.75	6.0-9.0	0.5-2.0	50-125
	ICES, 1988	0.1	1.03	7.9	1.7	95.7
	OSPAR, 1992	0.13	0.91	7.3	2.2	108
	Laane, 1992	<0.2	<2	<10	<5	<200

### 5.3.4 Polycyclic aromatic hydrocarbons

#### PAH in sediments

The study of Wilcock et al. (1996) has shown that anthropogenic PAHs have persistences comparable with organochlorine pesticides in aerobic sediments of intertidal sandflats. They applied 13 different PAHs to the surface of a sandflat and then monitored concentrations over time. After initial losses, the total masses of PAHs declined slowly, so that after 256 d 12% of the applied material remained. Vertical concentration profiles indicated that little downward movement occurred and that most of the mass was concentrated in the top 2 cm, where most losses also occurred.

#### PAH in aquatic organisms

Aquatic organisms are able to accumulate PAH from water, food, and sediment. In most cases, accumulation from water is more efficient than from food or sediment. Sediment-adsorbed PAH have only a very limited bioavailability to aquatic organisms. Benthic infaunal animals rarely contain higher concentrations than the sediment in which they live (Neff, 1979).

McLeese & Burridge (1987) examined the mean concentrations of five PAH (phenanthrene, fluoranthene, pyrene, triphenylene, and perylene) in the clam *Mya arenaria*, the mussel *Mytilus edulis*, the shrimp *Crangon septemspinosa*, and the polychaete worm *Nereis virens*. After a 4-d exposure to the PAHs in water, the mean concentrations showed the following pattern:

$$\text{mussel} > \text{clam} > \text{shrimp} \geq \text{polychaete}.$$

After exposure of the animals to contaminated sediment for 4 d, the general pattern changed to:

$$\text{polychaete} \geq \text{mussel} > \text{clam} \geq \text{shrimp}.$$

Unlike mussels and clams, relative uptake of PAH by polychaetes was enhanced in the presence of sediment. The reason might be the feeding mechanism.

Contamination of aquatic organisms is generally found to be directly dependent on the distance to a point source. Dunn & Stich (1976) describe a seasonal variability of benzo[*a*]pyrene levels in mussels (*Mytilus edulis*) collected at the harbour of Vancouver, British Columbia. Highest concentrations were found in winter and lowest in Summer. Dunn & Stich (1976) attribute these seasonal variations to enlarged surface runoff from land during winter months.

PAH background concentration in mussels is about  $0.45 \text{ mg kg}^{-1}$  DW (van Eck, 1985).

### ***Degradation and mineralisation of PAH***

PAH are nearly ubiquitous trace contaminants of marine and freshwater ecosystems. Routes of removal of PAH from aquatic environments include volatilisation of PAH from the water surface (mainly PAH of low molecular weight), photo-oxidation, chemical oxidation, microbial metabolism, and metabolism by higher metazoans.

#### ***Photo-oxidation***

Photo-induced oxidation of PAH occurs by singlet oxygen, ozone, HO. Radicals and other oxidising agents in solution. Most common products are endoperoxides. The reactions will not be discussed in detail, because of the great variety. For further information see Neff (1979), but the following general rules were found:

- The reactivity of particle adsorbed PAH seems to be substantially greater than that of PAH in solution.
- The rate of photooxidation is dependent on oxygen concentration and light penetration in water.
- Photooxidation follows the kinetics of the Arrhenius equation and therefore increases exponentially with increasing temperature.
- The conclusion is that photo-oxidation in natural waters is dependent on season, depth, turbidity, oxygen concentration and temperature.

#### ***Chemical oxidation***

Chemical oxidation of PAH is dependent on chlorine concentration and pH. Chlorine ( $\text{Cl}_2$ ) is used for drinking water treatment, but is not an important chemical in natural waters. The pH of natural waters do not vary significantly and is also of less importance.

#### ***Degradation of PAH by aquatic bacteria and fungi***

Both rates and total amounts of PAH mineralisation are strongly controlled by oxygen content and temperature (Bauer & Capone, 1985). PAHs have usually been found to persist under strict anaerobic conditions. In a previous study an unusual site was found in San Diego Bay in which two PAHs, naphthalene and phenanthrene, were oxidised to carbon dioxide under sulphate-reducing conditions (Coates, *et al.*, 1997). The PAH degrading populations are supposed to be specialised on certain PAHs.

As PAHs are abundant in nature in trace amounts, for this reason some organisms are able to metabolise PAH. Some organisms have developed the ability to use PAH as sole hydrocarbon source. For example a mycobacterium species, strain BG1, is able to use phenanthrene as sole carbon and energy source (Guerin, 1986). Complete oxidation leads to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . PAH degrading activities correlate positively with the degree of previous exposure to PAH (Guerin, 1986). The rates and total amounts of PAH mineralised are directly related to compound concentration, pre-exposure time, and concentration (Bauer & Capone, 1985). Particularly active are sediments close to contaminant sources (e.g. oil refineries).

Heitkamp & Cerniglia (1987) used microcosms to analyse the microbial mineralisation of six polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), containing two to five fused benzene rings. A ranking of the PAHs by order of mineralisation rates along with calculated half-lives (weeks) are as follows: naphthalene (2.4-4.4)  $\geq$  phenanthrene (4-18)  $>$  2-methylnaphthalene (14-20)  $\geq$  pyrene (34->90)  $\geq$  3-methylcholanthrene (87->200)  $\geq$  benzo(a)pyrene (200->300). PAH residues persisted from two to over four times longer in a pristine ecosystem than in an ecosystem chronically exposed to low levels of petroleum hydrocarbons.

Table 5.6: Microbial degradation of  $^{14}\text{C}$ -PAH in water from a controlled ecosystem enclosure three days after addition of fuel (No 2) (Lee & Takahashi, 1977).

PAH (initial concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Collection depth (m)	Degradation rate ( $\mu\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1} \pm \text{SD}$ )	Turnover time (days)
Benzo[a]pyrene (16)	5 - 10	1 $\pm$ 0.7	1400
Fluorene (30)	5 - 10	0	-
Methylnaphthalene (50)	0 - 5	26 $\pm$ 4	200
Naphthalene (50)	0 - 5	250 $\pm$ 7	22
Naphthalene (50)	5 - 10	500 $\pm$ 11	10

### ***Biotransformation of PAH by aquatic animals***

Mammal have an enzyme system (cytochrome P-450-mixed function oxidase; MFO), that is responsible for initiating the metabolism of various lipophilic (hydrophobic) organic compounds, including xenobiotics (foreign organic compounds like alkanes, PAH, pesticides, and drugs). The primarily function of this enzyme system appears to enhance the water solubility of these compounds and therefore make them more available for excretion. Although this system effectively detoxifies some xenobiotics, others, such as certain PAH and alkenes, are transformed to intermediates which are highly toxic, mutagenic, or carcinogenic to the host (Neff, 1979)

Oxidative metabolism of PAH in this system proceeds via highly electrophilic arene oxides, some of which bind covalently to cellular macromolecules such as DNA, RNA and protein. It is now generally agreed that metabolic activation of the MFO-system is a necessary prerequisite for PAH-induced carcinogenesis and mutagenesis (Jerina & Daly, 1974; Hubermann *et al.*, 1976).

PAH metabolites produced by marine and freshwater animals are analogues to those produced by mammals. Metabolites include e.g. PAH diols, phenols, and quinones. For example the major metabolite of benzo[a]pyrene in the oyster *Crassostrea virginica* is the 1,6- or 3,6-quinone (Anderson, 1978).

### ***PAH in Foodwebs***

Carman *et al.* (1997) analysed the response of a benthic food web to hydrocarbon contamination in a microcosm. Sediments with hydrocarbon contamination (diesel) show reduced grazing of copepods on microalgae. Concurrent with reduced grazing by copepods, nematode grazing rates increased significantly, indicating possible competition for microalgae between copepods and nematodes. A large (10x) increase in microalgal biomass was observed and was likely a consequence of reduced meiofaunal grazing. The general responses observed in microcosms were also observed in a field study of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination. The results demonstrate the complicated links in food webs.

### ***Indicator organisms?***

The bioaccumulation of PAHs by marine organisms depends on feeding mode. The deposit-feeder *Macomona liliana* has significant higher accumulation factor (the lipid normalised concentration in organisms divided by the organic carbon normalised sediment concentration) for PAHs than the filter-feeder *Austrovenus stutchburyi* (Hickey *et al.*, 1995). Further Hickey *et al.* (1995) describe that the abundance and condition of *M. liliana* is reduced at more contaminated sites. These results suggest that *M. liliana* are sensitive indicators of

contaminant stress and may be usefully incorporated into chemical contaminant and biological effects monitoring programs.

### 5.3.5 Polychlorinated biphenyls

Like PAH and heavy metals, most PCBs are particle adsorbed and accumulate in the sediment. For example 80 - 100 % of PCB 138 in the water occurs particle adsorbed (Sturm & Gandrass, 1988).

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of man-made halogenated aromatic hydrocarbons that are distributed throughout the environment. Because PCBs are hydrophobic and resistant to environmental degradation, aquatic plants and animals tend to accumulate them from the surrounding water environment. Results of several investigators indicated that aquatic organisms accumulate total body concentrations of PCBs thousands of times greater than that of the surrounding water.

#### ***PCB in sediments***

The PCB content of the sediments (top 2 cm) shows a clear seasonal variation with low contents in winter and sometimes twice as much PCBs in spring. Hühnerfuss et al. (1997) relate this appearance the higher frequency of storm events in spring and a resulting resuspension of particle adsorbed PCBs. During summer the calm weather periods allow sedimentation of the particles including adsorbed PCBs.

#### ***PCB in aquatic organisms***

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of man-made halogenated aromatic hydrocarbons that are distributed throughout the environment. Because PCBs are hydrophobic and resistant to environmental degradation, aquatic plants and animals tend to accumulate them from the surrounding water environment. Results of several investigators indicated that aquatic organisms accumulate total body concentrations of PCBs thousands of times greater than that of the surrounding water (e.g. Gooch & Hamby, 1982). PCBs are accumulated in the lipid tissues of organisms and may bioaccumulate PCBs by a factor of 1 Mill from the surrounding water (biomagnification; Bester & Faller, 1994).

#### ***Degradation and mineralisation of PCB***

Degradation of different monochlorinated biphenyls may occur already in the water column by microbial communities less (Reichardt, et al. 1981). The turnover time of monochlorobiphenyls in an Alaskan estuary is estimated to be on the order of one year at a concentration of 0.1 g L<sup>-1</sup> or less (Reichardt, et al. 1981). The authors also report a significant build-up of partially degraded products. Sayler et al. (1978) describe degradation of polychlorinated biphenyls in surface water and in the sediment of the Chesapeake Bay and the south-eastern Atlantic Coast (USA). Both PCB-degrading bacteria and PCB were found in higher concentrations in estuarine waters and sediment, compared with marine samples.

Ernst et al. (1977) give evidence for the degradation of di-, tri- and pentachlorobiphenyl by the marine annelid *Nereis virens* with the method of <sup>14</sup>C-labelling. The PCBs are transformed to medium and high polar metabolites in the polychaete *N. virens*. Faecal excretion is a major route of elimination.

Only weak degradation of atropisomeric PCBs occurs in *Mytilus edulis* (Hühnerfuss et al., 1995). PCBs in foodwebs

A model to propose the PCB accumulation in a food web with the dab (*Limanda limanda*) as endmember is presented by Loizeau & Menesguen (1993). A five-compartment steady-state food web model is proposed for the benthic food web leading to the dab (*L. limanda*) by three exposure pathways are considered in the description of accumulation by benthic animals:

ingestion of particulate contaminants associated with either sediment or phytoplankton, and respiratory uptake of free dissolved contaminant in overlying water. Application of the model to a simple food web in the Bay of Seine (Eastern Channel) indicates that: a) feeding is the principal route of contamination, especially for PCB which have more than four chlorine atoms in the molecule; b) excretion and growth rates, phytoplankton lipid fraction and organic carbon content of sediment are the parameters which mostly determine the chemical bioaccumulation in the food web.

## 5.4 Biotoxicity

### 5.4.1 Heavy metals

Lopez et al. (1995) studied the effect of heavy metals on exoenzymatic activities (alpha - glucosidase and exoproteolytic) in sediments off the coast of Catalonia (NE of Spain). Covariance analyses showed that the expected relationship between organic matter content and the enzymatic activities of coastal benthic bacterial communities was altered due to the effect of heavy metals. Laboratory experiments showed the inhibitory effect of heavy metals on exoenzymatic bacterial activities. Thus, although more substrate was potentially available to heterotrophs, enzymatic degradation of organic matter was negatively affected because of the inhibitory effect of the heavy metals. A direct result of this perturbation is that the turnover of polymeric compounds is much slower in polluted areas.

### 5.4.2 Polycyclic aromatic hydrocarbons

PAH can interact with cells in two ways to cause toxic responses. They may bind reversibly to lipophilic sites in the cell and thereby interfere with several cellular processes. Alternatively, their metabolites, being more hydrophilic, reactive, and electrophilic may bind covalently to many cellular structures causing long term damages (Neff, 1979). The most toxic aromatics are those with a carbon number up to 14. Above a carbon number of 14 toxicity decreases (Van Overbeek & Blondeau, 1954). But these PAH of higher molecular weight cause chronic toxicity.

Phototoxicity resulting from photoactivated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has been reported in the literature for a variety of freshwater organisms. The magnitude of increase in PAH toxicity often exceeds a factor of 100. Larvae and juveniles of the bivalve *Mulinia lateralis*, and juveniles of the mysid shrimp *Mysidopsis bahia*, were exposed by Pelletier et al. (1997) to individual known phototoxic PAHs (anthracene, fluoranthene, pyrene). Phototoxicity of individual PAHs was 12 to >50,000 times that of conventional toxicity. The non-ortho coplanar congener PCB 126 has the highest toxic potential in blue mussels (Hühnerfuss et al., 1995).

Previous studies indicated that PAH toxicity increased with increasing molecular weight up to phenanthrene; heavier compounds were less toxic than phenanthrene, possibly due to their limited solubility.

### 5.4.3 Polychlorinated biphenyls

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and halogenated pesticides comprise a group of compounds which have considerable environmental interest because of their ubiquity, stability, and potential for bioaccumulation. Since PCBs were first reported in fish and sea bird extracts in the 1960s, many subsequent analytical studies have demonstrated the presence of PCBs in almost every part of the global ecosystem, including polar regions.

The degree of toxicity of PCBs depends on the chlorine substitution pattern of the congeners (Safe & Phil, 1990). Due to their persistency to metabolism, PCBs accumulate in aquatic organisms such bivalves (Pruell et al., 1986; Bromann et al., 1992; Hektoen et al., 1994;

Gilek *et al.*, 1996) and fish (Gobas *et al.* 1989; Loonen *et al.*, 1994) and especially so in organisms of higher trophic level (Bromann *et al.*, 1992).

## 5.5 Biotopes

### 5.5.1 Mussel beds (*Mytilus edulis*)

Mussels (*Mytilus edulis*) may occur in high densities on tidal flats, in estuaries or as reef communities. They structure tidal flats by depositing fine grained material in an energetically unfavourable environment (Flemming and Delafontaine, 1994; Flemming and Ziegler, 1995). By offering secondary hard substrates they create unique sub-ecosystems not otherwise found on soft substrates (Dittmann, 1990).

With their high filtration capacity of up to  $20 \text{ l d}^{-1}$  (Asmus, 1994), mussels efficiently remove suspended particles from the water column and deposit these as faeces or pseudofaeces onto the sediment. Above a threshold concentration of about  $5 \text{ mg l}^{-1}$  mussels produce pseudofaeces (Widdows *et al.*, 1979). In estuarine waters most of the sediment filtered (90 - 100 %) is transformed into pseudofaeces (Widdows *et al.*, 1979). Faeces and pseudofaeces occurring as significant constituents of the sediment are designated as biodeposits.

From the ingested food between 38 and 52 % of total organic carbon and 43 % total nitrogen is digested (Hawkins and Bayne, 1985). According to Smaal and Prins (1993) Phytoplankton-carbon constitutes about 50 % to the total net POC flux. Hence, a significant amount of organic material is removed from the water column and made available via faeces to other heterotrophs associated with the mussel bed. The remineralisation activity of the mussels and other organisms allows mussel beds to play a significant role in nutrient cycling (Dame and Dankers, 1988; Asmus *et al.* 1992; Smaal and Prins, 1993) and limitation of phytoplankton blooms. Filtration and remineralisation processes therefore closely link pelagic and benthic processes in intertidal environments. Normally only mussels are investigated although other consumers and decomposers play an important role in degradation processes (Dankers *et al.*, 1989).

Benthic filter feeders are reported to contribute substantially to settling flux of cohesive sediment (Haven & Morales-Alamo, 1972). Sedimentation rates of  $5 - 20 \text{ cm y}^{-1}$  in an intact mussel bed are possible (Ten Brinke, 1995), but this is dependent on season. Mean accretion rates are high during summer season ( $>0.5 \text{ mm d}^{-1}$ ), whereas in the winter season deposition rates decrease to zero or show erosional trends (Flemming & Delafontaine, 1994). In general, fine-grained sediments are stored beneath the mussel beds an on the intertidal flats in summer, and they are - partly - resuspended in winter. The resuspended sediments are partly deposited on the tidal marshes and/or exported towards the North Sea (Oost, 1995).

Remobilisation of faeces takes place above currents of about  $3 - 4 \text{ cm s}^{-1}$  (Rhoads & Young, 1970), but the threshold value for consolidated material is ca.  $60 \text{ cm s}^{-1}$  (Friedmann & Sanders, 1978). Not only consolidation stabilises the surface sediment, but also benthic diatoms.

Another appearance of mussel beds with has an influence on the benthic/pelagic exchange of dissolved and particulate matter, is the growth of macroalgae during summer months. Intense growth of macroalgae on mussel beds near Mellum has already been described by Linke (1939). The mussels entangle the macroalgae (preferably *Fucus vesiculosus*) by their byssus threads. The macroalgae utilise the nutrients released from the mussel bed, so that after a short time period the whole mussel bed may be covered by the algae. The secondary effect of macroalgae growth is to intensify the physical current reduction by the mussels. The result is an increase of the sedimentation rate, so that the mussels are covered by the fine material (Reise *et al.*, 1994). This material is of less nutritional quality, because of low relative amino

acid content Behrends (1997). The year after coverage the density of the mussel population can be reduced by about 50 % (Reise *et al.*, 1994).

### 5.5.2 The Impact of mussel beds on nutrient cycling

As already mentioned, mussels utilise 38 - 52 % of the organic carbon and 43 % of the total nitrogen ingested (Hawkins & Bayne, 1985). Kreeger *et al.* (1996) radiolabelled proteins and hydrocarbons to analyse the assimilation of organic carbon and nitrogen by *M. edulis*. The sequence of assimilation is as follows: 26,6 % protein-N > 16,3 % hydrocarbon -C > 8,6 % protein-C. The uptake of amino acids, deriving from proteins, is important to maintain the nitrogen demand of the mussels.

Figure 5.8 shows the nitrogen fluxes in a mussel bed of *Geukensia demissa*. About 50 % of the ingested nitrogen are excreted with the faeces and 27 % are released in dissolved form. The rest is used for the metabolism and gametogenesis of the mussel. These results coincide with those of Kreeger *et al.* (1996).

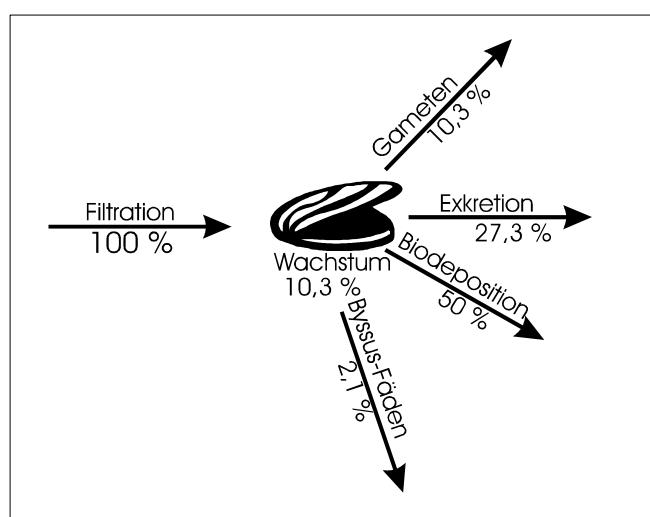


Figure 5.8: Relative nitrogen flux in a mussel population (*Geukensia demissa*) in a salt-marsh in New England (Jordan & Valiela, 1982).

The biodeposition of about half of the ingested nitrogen leads to an increase of organic nitrogen in the sediment below a mussel bed. The remineralisation steps of organic nitrogen, which is mainly represented by amino acids, have already been described in chapter 5.3.1. The importance of mussel beds in nutrient cycling is not only the enhanced sedimentation of organic nitrogen, but also the fact that denitrification rate of muddy sediments is by a factor of six higher than in sandy sediments (Bodenbender & Papen, 1996). By this mussel beds indirectly support the release of gaseous nitrogen compounds ( $N_2O$ ,  $N_2$ ) into the atmosphere and reduce the turnover time of nutrients in the Wadden Sea.

### 5.5.3 The importance of *M.edulis* in transfer of contaminants from the water column to the sediment

#### Heavy metals

Major pathway for the assimilation of contaminants by *M. edulis* is that of feeding. Mainly particulate, but also, to a lower extent, dissolved contaminants are taken up by the filtration activity of the mussels. Metal and organic contaminant assimilation is related to carbon assimilation, to distribution in the phytoplankton and gut passage time (Wang & Fisher, 1996). The dependence of contaminant and organic carbon uptake by *M. edulis* was also found for PAHs and PCBs (Gilek *et al.*, 1997). Unassimilated particle adsorbed metals are removed from suspension in the overlying water and enriched in biodeposits in the sediments,

whereas assimilated metals are enriched in the mussels. In case of lead and cadmium, only a minor part of the heavy metals in the particulate material is incorporated into the tissue of the mussels, the most are excreted with the faeces and pseudofaeces (Karbe, 1987). These results are dependent on season, temperature, contamination in the environment etc., and therefore extremely variable.

The biodeposition of metals may have pronounced impact on SPM loads and the cycling of elements in coastal waters (Dame, 1993). Metals that are not efficiently assimilated are packed into faeces and pseudofaeces and thereby lead to an enrichment in the surface sediments below a mussel bed (Brown, 1986). The biodeposition of metals has an influence on their cycling in the environment. The sedimentation rate and retention time of these elements is enhanced by the mussels. The fate of the biodeposits is (1) resuspension or desorption, (2) burial in the sediment, (3) reingestion by *M. edulis* itself or other benthic heterotrophs or (4) degradation by microorganisms.

Mussel beds on elevated central platforms of tidal flats are exposed to several physical forces (high energy), like storms, extreme wave action or ice rafting. In addition dredging by fishermen or bioturbation lead to resuspension the particulate heavy metals and therefore to a new distribution of contaminants and availability for other organisms.

As long as the mussel bed remains undisturbed, the major part of the particulate heavy metals will be stored within the mud layer. Biosedimentary mud layers can be preserved after several years with low storm intensity and frequency or in marginal parts of tidal flats near the low-water level. The abundance of old shell and mud layers in deeper parts of the sediment has been proved by Hertweck & Liebezeit (1995). The authors related the conservation of organic material with the depth of burial.

Resuspension of sediment by currents and wave action makes the biodeposits available for the mussels. Especially during autumn and winter, detritus makes up the major part of the SPM.

Microbial biomass, bacterial cell numbers, and enzymatic activities (protease, glucosidase and phosphatase) are higher in the sediments of a mussel bed compared to the surrounding sandy sediments (Leu et al. 1997).

The heavy metal content of sediments is not only dependent on the grain size and the POC content, but also on the molecular composition of POC. A significant correlation ( $p < 0.01$ ) between metal content and total amino acid content in limnic sediments has been described by Prosi & Müller (1987). The total content of amino acids in the sediment is able to complex all heavy metals (Pb, Cd, Zn, Cu and Fe) in the interstitial water. As a consequence, the organo-metal complexes are available for resorption or uptake by organisms. Amino acids are necessary for protein synthesis and therefore taken up in large amounts.

### ***Organic contaminants (PCBs and PAHs)***

Dense blue mussel beds modify the cycling of hydrophobic organic pollutants. On the basis of an estimated carbon budget Gilek et al. (1997) constructed an annual mass budget for the flux of hydrophobic organic contaminants (HOCs) for *Mytilus edulis* in the Baltic proper (Table 5.7). Estimated hydrophobic organic contaminants are PAHs, PCBs, and PCDD/F (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans). The results show that not all of the consumed contaminants are assimilated by the mussels (assimilation efficiencies between 77 and 84 %). This leads to an increase of the annual net sedimentation of HOCs by at least 13 - 19 %. Contaminant biodeposition by blue mussels thus significantly increases the supply of organic contaminants to deposit-feeding benthic organisms, as there are bivalves (*Macoma balthica*), polychaetes, gastropods, amphipods, and benthic meiofauna.

Table 5.7: Some parameters and processes estimated using calculated annual HOC flows through Baltic blue mussels. Since the HOC budgets were established by multiplying the annual carbon flows with the observed or, in the case of spawning, assumed HOC concentrations, the estimated parameters and processes are highly affected by the assumptions made when establishing the annual carbon budget (Gilek et al., 1997). AE = assimilation efficiency of consumed particle associated contaminant.

	Food AE	Food uptake	Faeces/net sedimentation	Half-life	Spawn./Elim.
	(%)	(%)	(%)	(days)	(%)
sum PAH	77	75	19	1.6	0.32
sum PCB	79	62	17	38	8
sum PCDD/F	84	98	13	1.1	0.22

#### 5.5.4 Effect of mussel beds on benthic fauna

The faunal assemblages of a mussel bed (*Mytilus edulis*) and ambient sandflat were compared by (Karbe et al., 1996) to study how a bioherm of suspension feeding organisms affects benthic communities in a tidal flat. During a survey of mussel beds in the Wadden Sea at the island of Sylt (North Sea), a total of 52 macrofaunal species and 44 meiobenthic platelminth species were detected. They occupied different microhabitats in the mussel bed. 56% of the macrofauna species were dwelling in the sediment beneath the mussels and 42% were epibenthic or epiphytic. The latter were restricted in their occurrence to the mussel bed. Along a transect from the sandflat to the mussel bed the mean species densities of macrofauna did not differ significantly, while abundances were significantly lower in the mussel bed than in the sandflat. The composition of the assemblages shifted from a dominance of *Polychaeta* in the sandflat to *Oligochaeta* in the mussel bed.

The dominance of oligochaetes and small subsurface-feeding polychaetes in the macrofaunal community of a mussel bed is also reported by Kröncke (1996). With increasing distance from the mussel bed deep-burrowing species, surface-feeding and predatory polychaetes become more dominant.

#### *Disturbance, Storms, fishery, long term development, abundance*

A decrease of the area covered by mussel beds has been observed in the recent decades. In the Dutch Wadden sea the musselbeds decreased from 41.2 km<sup>2</sup> in the seventies over 6.5 km<sup>2</sup> in 1987 to less than 2 km<sup>2</sup> today. In the Lower Saxonian Wadden Sea a decrease of almost 95 % between 1989/91 and 1996 was found (Herleyn & Millat, 1998).

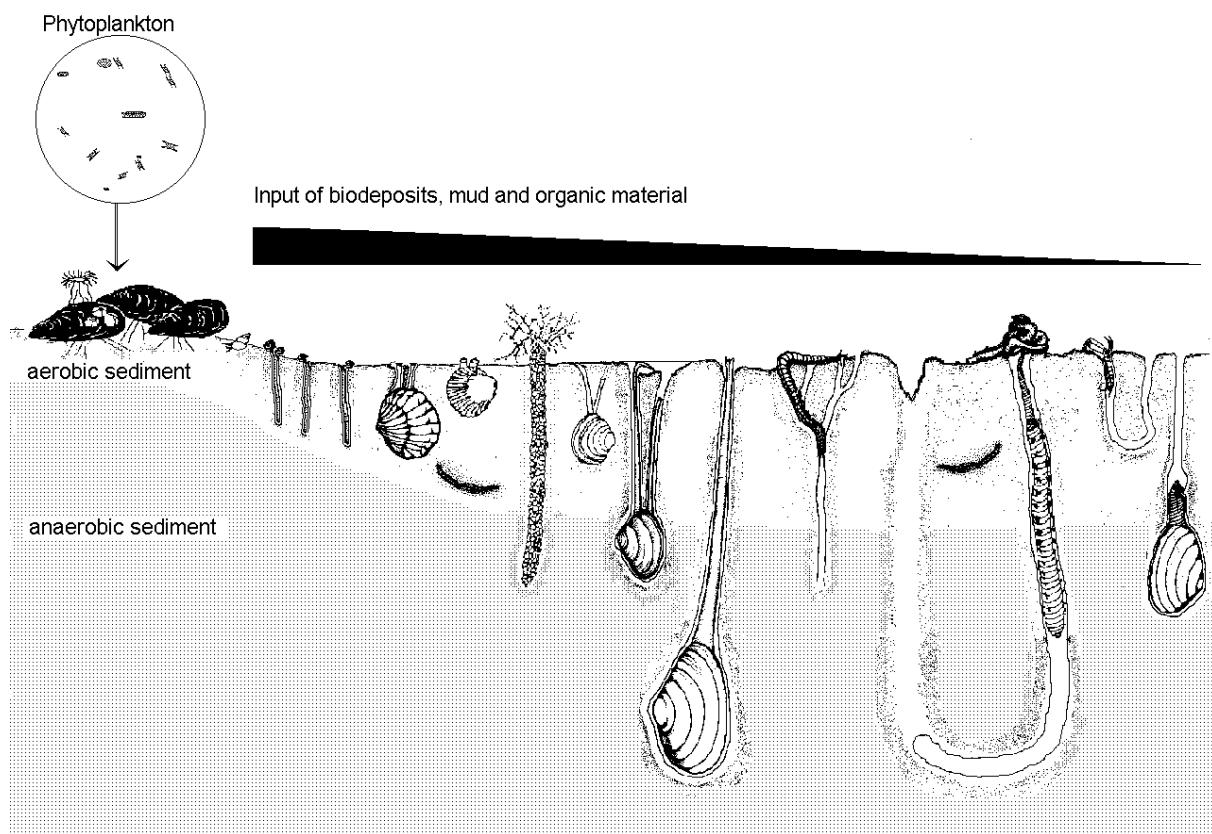


Figure 5.9: Some processes for input of organic material in sediments

## 5.6 Salt-marshes

Salt-marshes are transition zones between the Wadden Sea and the mainland. Dependent on their exposition, they flooded periodically or only sometimes e.g. during spring-tides with seawater. Due to the decreasing physical energy towards the mainland, fine material can settle along the mainland coast (Flemming & Ziegler, 1995). The enrichment of mud in this area was originally explained by the well-known settling lag model of Van Straaten & Kuenen (1957).

Intertidal sediments receive organic matter from the water column, while organic matter of the salt-marsh sediments results mainly from the decomposition of litter material. The roots of the plants may deliver oxygen and other oxidants below the surface of the sediment, creating certain zones, where high decomposition of organic matter takes place. Salt-marshes also receive resuspended faeces/pseudofaeces from mussel beds and other communities.

Deposition of fluid mud layers up to several dm thick occurs in the marshes, especially in the second half of autumn, a period formerly called the "mud-months" by owners of coastal salt-marshes (In: Oost, 1995).

The salt-marsh plants take up nutrients and contaminants. Different sink capacities for heavy metals in salt-marsh sediments in Portugal were observed by Caçador et al. (1997):  $Pb >> Zn > Cu > Cd$ . The vegetated sediments contain more metals (mainly sulphur species) than the non-vegetated sediments. This appearance seems to be related to the presence and activity of roots. Since metals become immobilised in vegetated sediments, the salt-marshes are efficient retaining systems for heavy metals. Protection of these areas enhance the ecosystem health by storing contaminants over long time periods or even geological time scales.

Saltmarsh sediments contain more solid phase reactive Fe than other marine sediments studied so far. The majority of solid Fe in these sediments is cycled rapidly and completely

between oxidised reactive Fe and reduced Fe as pyrite. Vegetated porewaters have a lower pH and much higher Fe(II) concentrations on average than unvegetated porewaters in the top 10 cm, whereas sulphate, alkalinity, and sulphide concentrations are similar in the two environments. Solid phase and porewater chemistry support the dominant role of the biota (*Spartina alterniflora* and bacteria) in controlling the reactivity of Fe and suggest that the current definition of solid phase, reactive Fe should be expanded to include crystalline Fe(III) minerals which are available for pyrite formation in saltmarsh sediments (Kostka *et al.*, 1995).

## 5.7 Recent developments in biodiversity

The benthos is a good integrator and indicator when evaluating environmental changes in marine ecosystems, owing to the sedentary and long live span of macrozoobenthic species (Dauvin, 1993). Environmental changes are mainly caused by climatic changes and anthropogenic inputs.

The classic paper dealing with the influence of anthropogenic input of organic material on the benthos is published by Pearson & Rosenberg (1978).

## Literatuur

- Admiraal, W., Botermans, Y.J.H. (1989) Comparison of nitration rates in three branches of the lower River Rhine. *Biogeochem.* 8: 135-151
- Admiraal, W., Guasch, H., Ivorra, N., Bremer, S. (1997) Assemblages of benthic micro-algae in dense biofilms escape zinc stress in rivers. Roskilde congress
- Admiraal, W., Tubbing, G.M.J. (1991) Extracellular enzyme activity associated with suspended matter in the River Rhine. *Freshwat. Biol.* 26: 507-517
- Admiraal, W., Tubbing, G.M.J., Breebaart, L. (1995) Effects of phytoplankton on metal partitioning in the Lower River Rhine. *Water. Res.* 29(3): 949-946
- Admiraal, W., van Beelen, P. (1990) Microorganismen chemisch onder druk. In: G.P. Hekstra en F.J.M. Linden (red.) *Flora en fauna chemisch onder druk verslag van een nationaal symposium georganiseerd door de Nederlandse Ecologenvereniging - Oecologische Kring, Arnhem, 9-10 oktober 1990*, Pudoc, Wageningen 1991
- Admiraal, W., van der Velde, G., Smit, H., Cazemier, W.G. (1993) The rivers Rhine and Meuse in The Netherlands: present state and signs of ecological recovery. *Hydrobiologia* 265: 97-128
- Alexander, M. (1994) *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press, San Diego, CA
- Allen, J.D. (1995) *Stream Ecology*. Chapman and Hall, London
- Alvarez, P.J.J., Vogel, T.M. (1991) Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. *Appl. Environ. Microbiol.* 57(10): 2981-2985
- Amann, R., Lemmer, H., Wagner, M. (1998) Monitoring the community structure of wastewater treatment plants: a comparison of old and new techniques *FEMS Microbiol. Rev.* 25(3): 205-215
- Ammerman, J.W., Azam, F. (1985) Bacterial 5'-nucleotidase in aquatic ecosystems: a novel mechanism of phosphorus regeneration. *Science* 227: 1338-1340
- Anderson, R.S. (1978) Benzo[*a*]pyrene metabolism in the American oyster *Crassostrea virginica*. Environmental Protection Agency. Ecological Research Series. EPA-600/3-78-009. pp.18
- Anderson, T.A., Guthrie, E.A., Walton, B. . (1993) Bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 27(13): 2630-2636.
- Andresen, H., Bakker, J.P., Brongers, M., Heydemann, B., Irmiger, U. (1990) Long-term changes of salt-marsh communities by cattle grazing. *Vegetatio* 89: 137-148
- Anikiyev, V.V., Badtiyeva, O.S., Kotlyarova, A.A., Savel-yeva, N.I., Shevtsova, O.V., Shumilin, Y. N. (1986) The behaviour of heavy metals in the mixing of river and sea water: The riverine part of an estuary and the migration of suspended and dissolved forms of heavy metals. *Geochem. Int.*, 23: 92-102
- April, W., Sims, R.C. (1990) Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. *Chemosphere* 20: 253-265.
- ARGE Elbe. (1990) *Gewässergütebericht Elbe 1985-1990*
- Arts, G.H.P., Fellinger, M., Verdonschot, P.F.M. (1998) Ecologisch onderzoek naar de effecten van bufferstroken langs watergangen. IBN-DLO.
- Asmus H., Asmus, R. M., Prins, T. C., Dankers, N., Francés, G., Maass, B., Reise, K. (1992) Benthic-pelagic flux rates on mussel beds: tunnel and tidal flume methodology compared. *Helgoländer Meeresunters.* 46: 341-361
- Asmus, H., (1994) Bedeutung der Muscheln und Austern für das Ökosystem Wattenmeer. In: Warnsignale aus dem Wattenmeer. Lozán, J. L., Rachor, E., Reise, K., von Westernhagen H., Lenz, W., (Hrsg.), Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, pp. 127-132.
- Baker, R.A. (ed) (1980). *Contaminants and sediments*, Vol. 2. Analysis, Chemistry, Biology. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan. 627 pp.
- Bauer, J.E., Capone, D.G. (1985) Degradation and mineralization of the polycyclic aromatic hydrocarbons anthracene and naphthalene in intertidal marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 81-90
- Beetink, W.G. (1986) De betekenis van de factor getij voor de schorrevegetatie. In: J. Rozema (ed.), *Oecologie van estuariene vegetatie*. Vrije Universiteit, Amsterdam; Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek, Yerseke. 45 p.
- Beetink, W.G. (1987) Vegetation responses to changes in tidal inundation of salt marshes. In: Van Andel, J., Bakker, J.P., Snaydon, R.W. (eds.), *Disturbance in grasslands*. Junk Publishers, Dordrecht pp. 97-117
- Behrends, B. (1997) Aminosäuren in Sedimenten und Partikeln des Wattenmeeres. *Proefschrift Universiteit Oldenburg*, 168 pp.
- Behrenfeld, M.J., Bale, A.J., Kolber, Z.S. Aiken, J., Falkowski, P.G. (1996) Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383: 508-511
- Beltman, B. (1987) Effects of weed control on species composition of aquatic plants and bank plants and macrofauna in ditches. *Hydrobiol. Bull.* 21(2): 171-179.

- Berendse, F., Aerts, R., Bobbink, R. (1993) Atmospheric nitrogen deposition and its impact on terrestrial ecosystems.. In: Vos, C. C. & Opdam, P. (eds.). *Landscape Ecology of a Stressed Environment*. pp.104-121. Chapman and Hall.
- Berg, G.A. van der, Heijdt, I.M. van der, Zwolsman, J.J.G., Loch, J.P.G. (1997) Vastlegging en mobilisatie van zware metalen in de waterbodem van de Brabantse Biesbosch: de rol van sulfide (AVS) en implicaties voor normstelling. *H<sub>2</sub>O* 30(21): 645-648.
- Best, E.P.H. (1994) The impact of mechanical harvesting regimes on the aquatic and shore vegetation in water courses of agricultural areas of The Netherlands. *Vegetatio* 112: 57-71.
- Bester, K., Faller, J.T. (1994) Persistente synthetische organische Schadstoffe im Wattenmeer. In: *Warnsignale aus dem Wattenmeer*. Lozán, J. L., Rachor, E., Reise, K., von Westernhagen H., Lenz, W., (Hrsg.), Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, pp. 127-132
- Beurskens, J.E.M (1995). Microbial transformation of chlorinated aromatics in sediments. *Proefschrift* Landbouwuniversiteit Wageningen.
- Beurskens, J.E.M., Winkels, H.J., de Wolf, J., Dekker, C.G.C. (1994) Trends of priority pollutants in the Rhine during the last fifty years. *Wat. Sci. Tech.* 29(3): 77-85
- Beusekom, J.E. E., Brockmann, U.H., Hesse, K.-J., Hickel, W., Poremba, K., Tillmann, U. (1998) Sediment - water interaction in the German Wadden Sea and adjacent coastal zone, KUSTOS/TRANSWATT, 255-277
- Billen, G., Somville, M., de Becker, E., Servais, P. (1985) A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin. *Neth. J. Sea. Res.* 19(3-4): 223-230
- Bisson, P.A., Quinn, T.P., Reeves, G.H., Gregory, S.V. (1992) Best management practices, cumulative effects, and long-term trends in fish abundance in Pacific Northwest river systems. In: R.J. Naiman (ed.) *Watershed Management: balancing sustainability and environmental change*, Springer-Verlag, New York
- Bodenbender, J., Papen, H. (1996) Bedeutung gasförmiger Komponenten an den Grenzflächen Sediment/Atmosphäre und Wasser Atmosphäre. SWAP (Sylter Wattenmeer Austauschprozesse) Projektsynthese, 252-278
- Boon, J.P., H.M. Sleiderink, J. De Boer, P. Wester, H.J. Klamer & B. Govers (1996) De ontwikkeling van een in-vitro assay voor de bepaling van de invloed van biotransformatie op de bioaccumulatie en de mutageniteit van lipofiele organohalogenverbindingen in mariene toppredatoren. II. Toxafeen. BEON-rapport 96-1
- Boon, P.I. (1989) Organic matter degradation and nutrient regeneration in Australian freshwaters: Methods for exoenzyme assays in turbid aquatic environments. *Arch. Hydrobiol* 115(3): 339-359
- Bornette, G., Amoros, C., Lamouroux, N. (1998) Aquatic plant diversity in riverine wetlands: the role of connectivity. *Freshwat. Biol.* 39: 267-283
- Borsodi, A.K., Farkas, I., Kurdi, P. (1998) Numerical analysis of planktonic and reed biofilm bacterial communities of Lake Ferto (Niusiedlersee, Hungary/Austria). *Water Res.* 32(6): 1831-1840
- Bott, T.L., Kaplan, L.A. (1990) Potential for protozoan grazing of bacteria in streambed sediments. *J N Am Benthol Soc* 9: 336-345
- Bouwsema, P., Bossinade, J.H., Dijkema, K.S., Van Meegen, W.Th.M., Reenders, R., Vrieling, W. (1986) De ontwikkeling van de hoogte en van de omvang van de kwelders in de landaanwinningswerken in Friesland en Groningen. Nota ANA-86.05, Rijkswaterstaat Directie Groningen; RIN-rapport 86/3, Rijksinstituut voor Natuurbeheer, Wageningen. 58 p.
- Boyle, M. (1992). The importance of genetic exchange in degradation of xenobiotic chemicals. In: R. Mitchell (editor), *Environmental microbiology*. Wiley-Liss, 411 p.
- Brinkman, A.G., Van Raaphorst W. (1986) De fosfaathuishouding in het Veluwemeer. *Proefschrift*. TH Twente
- Broman, D., Näf, C., Rolff, C., Zebühr, Y., Fry, B., Hobbie, J. (1992) Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDF) in two food chains from the northern Baltic. *Environ. Toxicol. Chem.* 11: 331-345
- Brown, S.L. (1986) Feces of intertidal benthic invertebrates: influence of particle selection in feeding on trace element concentration. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 63: 177-188
- Brunn, R., Jensen, K.M., Jensen, M.H., Kristensen, E., Meyer-Reil, L.-A. (1996) Benthische Stickstoffumsätze und ihre Bedeutung für die Bilanz gelöster anorganischer Stickstoffverbindungen. SWAP (Sylter Wattenmeer Austauschprozesse) Projektsynthese, 182-192
- Brussaard, L., Behan-Pelletier, V.M., Bignell, D.E., Brown, V.K., Didden, W.A.M., Folgarait, P.J., Fragoso, C., Wall-Freckman, D., Gupta, V.V.S.R., Hattori, T., Hawksworth, D., Klopatek, C., Lavelle, P., Malloch, D., Rusek, J., Söderström, B., Tiedje, J.M., Virginia, R.A. (1997) Biodiversity and ecosystem functioning in soil. *Ambio* 26(8): 563-570.
- Buth, G.J.C., De Wolf, L. (1985) Decomposition of *Spartina anglica*, *Elytrigia pungens* and *Halimione portulacoides* in a Dutch salt marsh in association with faunal and habitat influences. *Vegetatio* 62: 337-355
- Buth, G.J.C., Voesenek, L.A.C.J. (1987) Decomposition of standing and fallen litter of halophytes in a Dutch salt marsh. In: Huiskes, A.H.L., Blom, C.W.P.M., Rozema, J. (eds.), *Vegetation between land and sea*. Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, 146-161

- Caçador, M.I., Madueira, M.J., Vale, C. (1997) Effect of salt-marsh plants on sediment geochemistry. In: Muddy Coasts, Abstract volume Flemming, B.W., Delafontaine, M.T., Liebezeit, G. (eds.), Wilhelmshaven, 01.-05.09.1997, pp. 28-30
- Calmano, W., Förstner, U. (1985) Schwermetall-Bindungsformen in Küstensedimenten -- Standardisierung von Extraktionsmethoden. Schlußbericht Technische Univ., Hamburg, pp. 183
- Carignan, R., Kalf, J. (1980). Phosphorus sources for aquatic weeds: water or sediments? *Science* 207: 987-988.
- Carman, K.R., Fleeger, J.W., Pomerico, S.M. (1997) Response of a benthic food web to hydrocarbon contamination. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 561-571
- Chatarpaul, L., Robinson, J.B., Kaushik, N.K. (1980) Effects of tubificid worms on denitrification and nitrification in stream sediment. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 656-663
- Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M.J., Kay, J. (1996) Heavy metals in the environment; forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Environ. Quality* 25: 69-79.
- Chróst, R.J. (1990) Microbial Ectoenzymes in Aquatic Environments. In R.J. Chróst en J. Overbeck (red.) *Aquat Microb Ecol Biochemical and Molecular Approaches*, Springer Verlag, New York
- Chuan, M.C., Shu, G.Y. & Liu, J.C. (1995) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air Soil Poll.* 90: 543-556
- Coates, J.D., Woodward, J., Allen, J., Philp, P., Lovley, D.R. (1997) Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 63: 3589-3593
- Cochran-Stafira, D.L., von Ende, C.N. (1998) Integrating bacteria into food webs: Studies with *Sarracenia purpurea*. *Ecology* 79(3): 880-898
- Dame, R.F., Dankers, N., (1988) Uptake and release of materials by a Wadden Sea mussel bed. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 118: 207-216
- Dame, R.F. (1993) The role of bivalve filter feeder material fluxes in estuarine ecosystems. In: *Bivalve Filter Feeders in Estuarine and Coastal Ecosystem Process*. Dame (ed.), NATO ASI Ser. V G33, Springer, pp. 245-269
- Danielopol, D.L. (1989) Groundwater fauna associated with riverine aquifers. *J. N. Am. Benth. Soc.* 8(1): 18-35
- Dauvin, J.-C. (1993) Le Benthos: témoin des variations de l'environnement. In: *Aspects Récents des Recherches en Benthologie*. Océanis 19 (6): 25-51
- Davids, B.R., Walker, K.F. (red.) (1986) *The ecology of river systems*, Junk, Dordrecht
- De Haan, H. (1975) Limnologische aspecten van humusverbindingen in het Tjeukemeer. *Proefschrift Rijksuniversiteit Groningen*
- De Ruyter van Steveninck, E.D., Admiraal, W., Breebaart, L., Tubbing, G.M.J., van Zanten, B. (1992) Plankton in the River Rhine: structural and functional changes observed during downstream transport. *J. Plankton Res.* 14: 1351-1368
- Delafontaine, M.T., Bartholomä, A., Flemming, B. W., Kurmis, R. (1996) Volume-specific dry POC mass in surficial intertidal sediments: a comparison between biogenic muds and adjacent sand flats. *Senckenbergiana Marit.* 26: 167-178
- DeLaune, R.D., Pezeshki, S.R., Pardue, J.H., Whitcomb, J.H. & Patrick Jr., W.H. (1990) Some influences of sediment addition to a deteriorating salt marsh in the Mississippi River deltaic plain: a pilot study. *Journal of Coastal Research* 6: 181-188
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, B., Mayr, S.M., Redmond, M.S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 1487-1502.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Carlson, A.R., Ankley, G.T. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Env. Sci. Tech* 26, 96-101.
- Dick, S., Brockmann, U.H., van Beusekom, J.E.E., Fabiszisky, B., George, M., Hesse, K.-J., Mayer, B., Nitz, T., Hohmann, T., Poremba, K., Schaumann, K., Schönfeld, W., Starke, A., Tillmann, U., Weide, G. (1998) Exchange of matter and energy between the Wadden Sea and the coastal waters of the German Bight. KUSTOS/TRANSWATT Abschlußbericht 1: 165-211
- Dijkema, K.S., Bossinade, J.H., Bouwsema, P., De Groot, R.J. (1990) Salt marshes in the Netherlands Wadden Sea: rising high-tide levels and accretion enhancement. In: J.J. Beukema, W.J. Wolff & J.J.W.M. Brouns (eds.), *Expected effects of climatic change on marine coastal ecosystems*. Kluwer Publishers, Dordrecht; 173-188
- Dijkema, K.S., Bossinade, J.H., Van den Bergs, J., Kroese, T.A.G. (1992) Experiment natuurgeheer kwelderwerken. Jaarverslag medio 1991- medio 1992. Rijkswaterstaat Directie Groningen; DLO-Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek. 24 p.
- Dijkema, K.S., Van den Bergs, J., Bossinade, J.H., Bouwsema, P., De Groot, R.J., Van Meegen, J.W.Th.M. (1988) Effecten van rijzendammen op de opslissing en de omvang van de vegetatiezones in de Friese en Groninger landaanwinningswerken. Nota GRAN 1988-2010, Rijkswaterstaat Directie Groningen; RIN-

- rapport 88/66, Rijksinstituut voor Natuurbeheer, Texel; RIJP-rapport 1988-33 Cbw., Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders, Lelystad. 119 p.
- Dittmann, S. (1990) Mussel beds - amensalism or amelioration for intertidal fauna? *Helgoländer Meeresunters.*, 44: 335-352
- Domsch, K.H. (1984) Effects of pesticides and heavy metals on biological processes in soil. *Plant and Soil* 76: 367-378.
- Dorgelo, J., van der Kamp, L. (1992) Heavy metals in the IJsselmeer area (The Netherlands): supply, distribution and concentrations in water, sediment and organisms. A review. *Hydrobiol Bull* 25(3): 191-210
- Dunn B.P., Stich, H.F. (1976) Monitoring procedures for chemical carcinogens in coastal waters. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 33: 2040-2046
- Eck, G.T.M. van, van't Sant, H., Turkstra, E. (1985). Voorstel referentiewaarden fysisch-chemische waterkwaliteitsparameters Nederlandse zoute wateren. Min. VROM, DGMF, Leidschendam
- Edwards, R.T., Meyer, J.L., Findlay, S.E.G. (1990) The relative contribution of benthic and suspended bacteria to system biomass, production, and metabolism in a low-gradient blackwater river. *J N Am Benthol Soc* 9: 216-228
- Eikelboom, D.H. (1988) Extra toepassingsmogelijkheden voor protozoa en metazoa bij de zuivering van afvalwater. TNO rapportnr R88/286.
- Eisenbrand, J. (1971) On the water solubility of 3,4-benzopyrene and other aromatic hydrocarbons and its increase by solubilizers. *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 67: 435-444
- Elosegui, A and Pozo, J. (1998) Epilithic biomass and metabolism in a north Iberian stream. *Aquat Sci* 60: 1-16
- Erchinger, H.F. (1985) Dünen, Watt und Salzwiesen. Der Niedersächsische Ministerie für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Hannover, 1-59
- Ernst, W., Goerke, H., Weber, K. (1977) Fate of <sup>14</sup>C-labelled di-, tri- and pentachlorobiphenyl in the marine annelid *Nereis virens*. 2. Degradation and faecal elimination. *Chemosphere* 6: 559-568.
- Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Boireau, A., Tronczynski, J. (1997) Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Poll. Bull.* 34: 857-867
- Findlay, S., Meyer, J.L., Risley, R. (1986) Benthic bacterial biomass and production in two blackwater rivers. *Can J Fish Aquat Sci* 43: 1271-1276
- Flemming, B., Ziegler, K. (1995) High-Resolution Grain size Distribution Patterns and Textural Trends in the Backbarrier Environment of Spiekeroog Island (Southern North Sea). *Senckenbergiana maritima* 26: 1-24
- Flemming, B., Delafontaine, M.T. 1994. Biodeposition in a Juvenile Mussel Bed of the East Frisian Wadden Sea (Southern North Sea). *Neth. J. of Aquat. Ecol.* 28: 289-297
- Flemming, B.W., Delafontaine, M.T. (1994) Biodeposition in a juvenile mussel bed of the East Frisian Wadden Sea (Southern North Sea). *Neth. J. Aquat. Ecol.* 28: 289-297.
- Forbes V, Forbes T. (1994). *Ecotoxicology in Theory and Practice.*, Chapman&Hall, Londen, pp. 149-183.
- Ford, T., Mitchell, R. (1992). Microbial transport of toxic metals. In: R. Mitchell (editor), *Environmental microbiology*. Wiley-Liss, 411 p.
- Ford, T.E., Naiman, R.J. (1989) Groundwater-surface water relationships in boreal forest watersheds: dissolved organic carbon and inorganic nutrient dynamics. *Can J Fish Aquat Sci* 46: 41-49
- Foster, T.J. (1983) Plasmid-determined resistance to antibiotics and toxic heavy metal ions in bacteria. *Microbiol Rev* 47: 361-409
- Fox, A.M. (1992) Macrophytes. In: P. Calow en G.E. Petts (red.), *Rivers Handbook*, vol. 1, pp. 216-233, Blackwell Scientific Publications, Oxford
- Freckman, D.W., Blackburn, T.H., Brussaard, L., Hutchings, P., Palmer, M.A., Snelgrove, P.V.R. (1997) Linking biodiversity and ecosystem functioning of soils and sediments. *Ambio* 26(8): 556-562.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A. (1979) *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey
- Friedmann, G. M., Sanders, J. E. (1978) Properties of sedimentary particles. In: *Principles of Sedimentology*. Chapter 3, pp. 58-70
- Friedrich, B., Meyer, M., Schlegel, H.G. (1983) Transfer of expression of the herbicide-degrading plasmid pJP4 in aerobic autotrophic bacteria. *Arch. Microbiol.* 134: 92-97
- Frost, B.W. (1996) Phytoplankton bloom on iron rations. *Nature* 383: 475-476
- Fry, J.C., Day, M.J. (red.) (1990) *Bacterial genetics in natural environments*, Chapman and Hall, London.
- Fulthorpe, R.R., Wyndham, R.C. (1992) Involvement of a chlorobenzoate-catabolic transposon, Tn5271 in community adaptation to chlorobiphenyl, chloroaniline, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a freshwater ecosystem. *Appl. Environ. Microbiol.* 58(1): 314-325
- Gehlen, M.; Malschaert, H.; Van Raaphorst, W.R. (1995) Spatial and temporal variability of benthic silica fluxes in the southeastern North Sea Continental Shelf Research 15: 1675-1696
- George, S.G., Coombs, T.L., Pirie, B.J.S. (1982) Characterization of Metal-Containing Granules From the Kidney of the Common Mussel, *Mytilus edulis*. *Biochim. Biophys. Acta* 716: 61-71

- Gerringa, L.J.A. (1990) Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Mar. Chem.* 29: 355-374
- Gerringa, L.J.A. (1990) Speciation of trace metals in relation to degradation of organic matter in marine sediment slurries. *Proefschrift Rijksuniversiteit Groningen*, 92 pp.
- Gerringa, L.J.A. (1990) The availability for short- and middle-term chemical processes of for biogenic uptake increases with intensity of anthropogenic metal inputs. *Mar. Chem.* 29: 355-374
- Gessey, G.G., Mutch, R., Costerton, J.W. Green, R.B. (1978) Sessile bacteria: an important component of the microbial population in small mountain streams. *Limnol. Oceanogr.* 23: 1214-1223
- Giblin, A.E., Bourg, A., Valiela, I., Teal, J.M. (1980) Uptake and losses of heavy metals in sewage sludge by a New England salt marsh. *American Journal of Botany* 67: 1059-1068
- Giblin, A.E., Luther III, G.W., Valiela, I. (1986) Trace metal solubility in salt marsh sediments contaminated with sewage sludge. *Estuarine and Coastal Shelf Science* 23: 477-498
- Giblin, A.E., Valiela, I., Teal, J.M., (1983) The fate of metals introduced into a New England salt marsh. *Water Air Soil Pollution* 20: 81-98
- Gilbert, F., Stora, G. Bonin, P. (1998). Influence of bioturbation on denitrification activity in Mediterranean coastal sediments: an in situ experimental approach. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 163, 99-107.
- Gilek, M., Björk, M., Broman, D., Kautsky, N., Näf, C. (1997) The role of the blue mussel, *Mytilus edulis*, in the cycling of hydrophobic organic contaminants in the Baltic proper. *Ambio* 26: 202-209
- Gilek, M., Björk, M., Näf, C. (1996) Influence of body size on the uptake, depuration and bioaccumulation of PCB congeners in Baltic Sea blue mussels (*Mytilus edulis*). *Mar. Biol.* 125: 499-510
- Gobas, F.A.P.C., Clark, K.E., Shiu, W.Y., Mackay, D. (1989) Bioconcentration of polybrominated benzenes and biphenyls and related superhydrophobic chemicals in fish: role of bioavailability and elimination into feces. *Environ. Toxicol. Chem.* 8: 231-245
- Gooch, J.A., Hamby, M.K. (1982) Depuration and biological half-life of <sup>14</sup>C-PCB in aquatic organisms. *Bull.-Environ.-Contam.-Toxicol.* 28: 305-312
- Goodman, A.E., Angles, M.L., Marshall, K.C. (1993) Genetic responses of bacteria in biofilms. In: R. Guerro en C. Pedrós-Alió (red.) *Trends Microb. Ecol.*, 119-122, Proceedings of the Sixth International Symposium on Microbial Ecology, Barcelona, 6-11 September 1992
- Goromosova, S.A., Milovidova, N.Y., Tamazhnyayu, U.A., Shapiro, A.Z. (1987) Some ecological and biochemical indices of pollution tolerance in molluscs. *Hydrobiol. J.* 23: 65-69
- Gorree, M., De Jong, F.M.W., De Leeuw, J., Canters, K.J. (1995) Sloten ontsloten: beschrijving van sloten, knelpunten en natuurmaatregelen en de inpasbaarheid daarvan, binnen de agrarische bedrijfsvoering. Centrum voor Milieukunde Leiden in opdracht van het RIZA. RIZA werkdocument 95.178X.
- Graaf, de, I., Verhoeven, J.T.A. & Rijs, G.B.J. (1997) Helofytenfilters voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afstromend wegwater. RIZA werkdocument 97.154X.
- Gray, N.F. (1989) *Biology of Wastewater Treatment*, Oxford University Press
- Gril, J.J., Real, B., Patty, L., Fagot, M., Perret, I. (1997) Grassed buffer zones to limit contamination of surface waters by pesticides: research and action in France. In: Haycock, N. E., Burt, T. P., Goulding, K. W. T. & Pinay, G (eds.). *Buffer Zones: Their Processes and Potential in Water Protection*. Proceedings of the International Conference on Buffer Zones, september 1996: 70-73.
- Groenendijk, A.M. (1986) Establishment of a *Spartina anglica* population on a tidal mudflat: a field experiment. *Journal of Environmental Management* 22: 1-12
- Guerin, W.F. (1986) Physiology and estuarine ecology of phenanthrene-degrading bacteria. Dissertation, New Hampshire Univ., Durham (USA), pp. 234.
- Günther, C.P., Niesel, V. 1998. Das "Schwarze-Flächen-Ereignis" (1996) In: Elastizität des Ökosystems Wattenmeer (ELAWAT), Projektsynthese, pp. 157-158
- Haan, F.A.M. de (1965). The interaction of certain inorganic anions with clays and soils. *Proefschrift Landbouwuniversiteit Wageningen*. 167 pp.
- Haarich, M. (1994) Schwermetalle in Wasser und Sediment. In: Warnsignale aus dem Wattenmeer. Lozán, J. L., Rachor, E., Reise, K., von Westernhagen H., Lenz, W., (Hrsg.), Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, pp. 30-34
- Harayama, S., Don, R.H. (1985) Catabolic plasmids: their analysis and utilization in the manipulation of bacterial metabolic activities. In: J.K. Setlow en A. Hollaender (red.) *Genetic Engineering: Principles and Methods*, vol. 7, pp. 283-307, Plenum Publishing Corp., New York
- Harms, W.B., Wolfert, H.P. (1998) Nature rehabilitation for the River Rhine: a scenario approach at different scales. In: P.H. Nienhuis, P.S.E.W. Leuven en A.M.J. Ragas (red.) *New Concepts for Sustainable Management of River Basins*, Backhuys Publishers, Leiden
- Harris, G.L., Forster, A. (1997) Pesticide contamination of surface waters - the potential role of buffer zones. In: Haycock, N. E., Burt, T. P., Goulding, K. W. T. & Pinay, G (eds.). *Buffer Zones: Their Processes and*

- Potential in Water Protection. Proceedings of the International Conference on Buffer Zones, september 1996: 62-69.
- Harwood, C.R. (1980) Plasmids. In: M. Goodfellow, R.G. Board (red.) *Microbial Classification and Identification*, pp. 27-53, Academic Press, London
- Haslam, S.M. (1990) *River pollution, an ecological perspective*. Belhaven Press, London
- Haven, D. S., Morales-Alamo, R. (1972) Biodeposition as a factor in sedimentation of fine suspended solids in estuaries. *Geol. Soc. Mem.*, 133: 121-130
- Hawkins, A. J. S., Bayne, B. L. Mantoura, R. F. C., Llewellyn, C. A. (1986) Chlorophyll degradation and absorption throughout the digestive system of the blue mussel *Mytilus edulis*. *J. Exp. Mar. Biol.*, 86: 229-238
- Head, I.M. (1998) Bioremediation: towards a credible technology. *Microbiol.* 144: 599-608
- Heitkamp, M.A., Cerniglia, C.E. (1987) Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater and estuarine ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem.* 6: 535-546
- Hektoen, H., Berge, J.A., Ingebrigtsen, K., Knutzen, J., Oehme, M. (1994) Elimination of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins from blue mussel (*Mytilus edulis*) and tissue distribution of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD). *Chemosphere* 29: 1491-1499
- Hendriks, A.J. (1993) Monitoring concentrations of microcontaminants in sediment and water in the Rhine delta: A comparison with reference values. *Eur. Wat. Poll. Contr.* 3(1): 33-38
- Hendriks, J.H.W., Ter Keurs, W.J. (1992) Stikstofbelasting van oppervlaktewater door snel stikstoftransport op klei- en veengronden.
- Herbes, S.E. (1977) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulate phases in natural waters. *Water Res.* 11: 493-496
- Herleyn, M., Millat, G. (1998) Decline of the intertidal blue mussel (*Mytilus edulis*) stock at the coast of Lower Saxony. EMBS proceedings, Wilhelmshaven, in prep.
- Hersbach, L. (1997) De biomassa en nutriëntenopname van epifytische en benthische algen in slootcompartmenten met *Phragmites australis* of *Typha latifolia* gebruikt voor het nazuiveren van afvalwater. Doctoraalverslag Faculteit Biologie rapportnr. 970929, Universiteit Utrecht.
- Hertweck, G., Liebezeit, G., (1996) Biogenic and geochemical properties of intertidal biosedimentary deposits related to *Mytilus* beds. *P.S.Z.N.I: Mar. Ecol.*, 17: 131-144
- Hesen, P.L.G.M. (1998) Kroos nader beschouwd. *H<sub>2</sub>O* 22: 35-37
- Hesse, K. J., Hentschke, U., Brockmann, U., (1995) A synoptic study of nutrient and phytoplankton characteristics in the German Wadden Sea with respect to coastal eutrophication. In: *Marine Eutrophication and Population Dynamics*, Proc. 25th Europ. Mar. Biol. Symp., Colombo, G. et al. (eds.), Olsen, Olsen, Fredensborg, 43-53
- Hickel, W., Eickhoff, M. (1997) Auswertung von Langzeit-Untersuchungen. UBA-Texte 23/97
- Hickey, C.W., Roper, D.S., Holland, P.T., Trower, T.M. (1995) Accumulation of organic contaminants in two sediment-dwelling shellfish with contrasting feeding modes: Deposit- (*Macomona liliana*) and filter-feeding (*Austrovenus stutchburyi*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29: 221-231
- Hild, A. (1997) Geochemie der Sedimente und Schwebstoffe im Rückseitenwatt von Spiekeroog und ihre Beeinflussung durch biologische Aktivität. Dissertation, Universität Oldenburg, pp. 61
- Holland, H.D. (1978). *The chemistry of the atmosphere and oceans*. John Wiley, Sons, New York, pp. 351
- Holliger, C., Gaspard, S., Glod, G., Heijman, C., Schumacher, W., Schwarzenbach, R.P., Vazquez, F. (1997) Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic contaminants. *FEMS Microbiol. Rev.* 20(3-4): 517-523
- Hubermann, E., Sachs, L., Yang, S.K., Gelboin, H.V. (1976) Identification of mutagenic metabolites of benzo[a]pyrene in mammalian cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 73: 607-612
- Huggenberger, P., Hoehn, E., Beschta, R., Woessner, W. (1998) Abiotic aspects of channels and foodplains in riparian ecology. *Freshwat. Biol.* 40: 407-425.
- Hühnerfuss, H., Bester, K., Landgraff, O., Pohlmann, T., Selkes, K. (1997) Annual balances of hexachlorocyclohexanes, polychlorinated biphenyls and triazines into the German Bight. *Mar. Poll. Bull.* 34: 419-426
- Hühnerfuss, H., Pfaffenberger, B., Gehrcke, B., Karbe, L., König, W.A., Landgraff, O. (1995) Stereochemical effects of PCBs in the marine environment: Seasonal variation of coplanar and atropisomeric PCBs in blue mussels (*Mytilus edulis* L.) of the German Bight. *Mar. Pollut. Bull.* 30: 332-340
- Huiskes, A.H.L., Rozema, J. (1988) The impact of anthropogenic activities on the coastal wetlands of the North Sea. In: Salomons, W., Bayne, B.L., Duursma, E.K., Förstner, U. (eds.), *Pollution of the North Sea: an assessment*. Springer Verlag, Berlin, 455-473
- Hynes, H.B.N. (1983) Groundwater and stream ecology. *Hydrobiologia* 100: 93-99
- ICES, (1988) Results of 1985 baseline study of contaminants in fish and shellfish. ICES Coop. Res. Rep. No. 151

- Ivorra, N., Bremer, S., Guasch, H., Kraak, M.H.S., Admiraal, W. (2000) Differences in sensitivity of benthic microalgae to Zn and Cd in relation to biofilm development and exposure history. *Environ. Toxicol. Chem.* 19: 1332-1339
- Jakobsen, B. (1954) The tidal area in south-western Jutland and the process of the salt marsh formation. *Geografisk Tidsskrift* 53: 49-61
- Jancarkova, I., T.A. Larsen, W. Gujer (1997) Distribution of nitrifying bacteria in a shallow stream. *Wat Sci Tech* 36(8-9): 161-166
- Janse, J.H. & Van Puijenbroek, P.J.T.M. (1997) PCDitch, een model voor eutrofiëring en vegetatie-ontwikkeling in sloten. RIVM rapport nr. 703715 004.
- Janssen, R.P.T., Swartjes, F.A., van den Hoop, M.A.G.T., Peijnenburg, W.J.G.M. (1996). Evaluatie van het evenwichtspartitieconcept voor zware metalen in bodems en sedimenten. RIVM-rapport nr. 719101027.
- Jerina, D.M.J.W., Daly, J.W. (1974) Arene oxides: a new aspect of drug metabolism. *Science* 185: 573-578
- Jordan, T.E., Valiela, I., (1982) A nitrogen budget of the ribbed mussel, *Geukensia demissa*, its significance in nitrogen flow in a New England salt marsh, *Limnol. Oceanogr.*, 27: 75-90
- Jordan, T.E., Whigham, D.F. & Correl, D.L. (1990) Effects of nutrient and litter manipulations on the narrow-leaved cattail, *Typha angustifolia* L. *Aquatic Botany* 36: 179-191
- Kabata-Pendias, A. (1993) Behavioural properties of trace metals in soils. *Appl. Geochem., Suppl. Issue 2*: 3-9.
- Kamps, L.F. (1956) Slibhuishouding en landaanwinning in het oostelijk waddengebied. Rijkswaterstaat Directie Landaanwinning, Baflo. 93 p.
- Kamps, L.F. (1962) Mud distribution and land reclamation in eastern wadden shallows. Rijkswaterstaat Communications 4: 1-73
- Karbe, L. (1987) Kinetik der Akkumulation und Dekontamination von Schwermetallen. In: *Bioakkumulation in Nahrungsketten*. (Lillelund, K., de Haar, U., Elster, H.-J., Karbe, L., Schwoerbel, I., Simonis, W. (Hrsg.), Forschungsbericht, VCH, Weinheim, pp. 75-88
- Karbe, L., Hablizel, H., Hintze, H., Hüphnerfuss, H. Schlabach, M. (1996) Belastung von Miesmuscheln der niedersächsischen Küstengewässer mit Schwermetallen und persistenten organischen Problemstoffen. *Forschungsstelle Küste Norderney*, Dienstber. 2: 1-10
- Kersten, M., Förstner, U., Krause, P., Kriewa, M., Dannecker, W. (1992) Pollution source reconnaissance using stable lead isotope ratios ( $^{206/207}\text{Pb}$ ). In: Vernet, J.-P. (ed.) *Impact of heavy metals on the environment*. Elsevier Verlag Amsterdam: 311-325
- Kieskamp, W.M., Lohse, L., Epping, E., Helder, W. (1991). Seasonal variation in denitrification rates and nitrous oxide fluxes in intertidal sediments of the western Wadden Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 72: 145-151
- Kinner, N.E., Harvey, R.W., Kazmierkiewicz-Tabaka, M. (1997) Effect of flagellates on free-living bacterial abundance in an organically contaminated aquifer. *FEMS Microbiol. Rev.* 20: 249-259
- Koelmans, A.A. (1994). Sorption of micropollutants to natural aquatic particles. Proefschrift Landbouwuniversiteit Wageningen.
- Kölling, A. (1991) Frühdiagenetische Prozesse und Stoff-Flüsse in marin en ästuarien Sedimenten. Ber. Fachber. Geowiss. Univ. Bremen 15: 1-140
- König, D. (1948) *Spartina townsendii* an der Westküste von Schleswig-Holstein. *Planta* 36: 34-70
- Koopmann, C., Faller, J., Bernem, K.H. van, Prange, A., Müller, A. (1993) Schadstoffkartierung in Sedimenten des deutschen Wattenmeeres Juni 1989 - Juni 1992. UBA-FuE-Vorhaben 10903377 Abschlußber. GKSS, pp. 156.
- Kostka, J. E., Luther, G. W., III (1995) Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry* 29: 159-181
- Kraak, M.H.S., Ainscough, C., Frenandez, A., van Vlaardingen, P.L.A., de Voogt, P., Admiraal, W. (1997) Short-term and chronic exposure of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) to acridine: effects and metabolism. *Aquat. Toxicol.* 37: 9-20
- Kramer, C.J.M. (1985) On the copper complexation capacity in the marine environment. Proefschrift Rijksuniversiteit Groningen. 133 pp.
- Kramer, C.J.M., Van der Vlies, L.M. (1983) Heavy metals in the sediments of the Dutch Wadden Sea. Poster "Heavy metals in the environment" 6.-9.9.1983, Heidelberg.
- Kreeger, D. A., Langdon, C. J., (1994) Digestion and assimilation of protein by *Mytilus trossulus* (Bivalvia: Mollusca) fed mixed carbohydrate/protein microcapsules. *Mar. Biol.*, 118: 479-488
- Kroes, J. G., Roest, C.W.J., Rijtema, P.E., Locht, L.J. (1990) De invloed van enige bemestingsscenario's op de afvoer van stikstof en fosfor naar het oppervlaktewater in Nederland. Staring Centrum Rapport 55.
- Kröncke, I. 1996. Impact of biodeposition on macrofaunal communities in intertidal sandflats. *Mar. Ecol.*, 17 (1-3): 159-174
- Kruk-Dowgiallo, L., Pempkowiak, J. (1995) Macrophytes as indicators of heavy metal contamination in the Puck Lagoon (Southern Baltic). *Proceedings-of-the-14th-Baltic-Marine-Biologists-Symposium* in Estonia. Ojaveer, E. (ed.), Estonian Academy Publishers 1997 pp. 86-100

- Laane, R.W.P.M. (ed.) (1992) Background concentrations of natural compounds in rivers, sea water, atmosphere, and mussels. Tidal Waters Division, Report no. DGW-92.003. The Hague 6.-10.04.1992. pp. 84
- Lawson, D.L., Klug, M.J. (1989) Microbial fermentation in the hindguts of two stream detritivores. *J. N. Am. Benth. Soc.* 8(1): 85-91
- Lee, R.F., Takahashi, M. (1977) The fate and effect of petroleum hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures. In: *Petroleum Hydrocarbons in the Marine Environment*. McIntyre, A.D., Whittle, K.J. (eds.), Charlottensund slot, Denmark: Cons. Intern. Explor. Mer. 171: 150-156
- Leendertse, P.C. (1991) Kwelderontwikkeling in relatie tot de waterkwaliteit van de Waddenzee. RWS/DWG-Oecologie en Oecotoxicologie, Vrije Universiteit Amsterdam, 97 p.
- Leendertse, P.C., Karman, C.C., Rozema, J. (1993) Zoete en zoute helofytenfilters langs de Afsluitdijk: een haalbaarheidsstudie. Vakgroep Oecologie en Oecotoxicologie, Vrije Universiteit Amsterdam, 39 p
- Lehman, R.M., Colwell, F.S., Garland, J.L. (1997) Physiological profiling of indigenous aquatic microbial communities to determine toxic effects of metals. *Environ. Toxicol. Chem.* 16(11): 2232-2241
- Lenders, H.J.R., Aarts, B.G.W., Strijbosch, H., van der Velde, G. (1998) The role of reference and target images in ecological recovery of river systems: lines of thought in the Netherlands. In: P.H. Nienhuis, P.S.E.W. Leuven, A.M.J. Ragas (red.) *New Concepts for Sustainable Management of River Basins*, Backhuys Publishers, Leiden
- Leu, T., Albers, B., Knauth-Köhler, K. (1997) Mikrobiologische Characteristica der Transektsedimente. In: *ELAWAT Abschlußbericht TP B5*, pp. 107-125
- Linke, O. (1939) Die Biota des Jadebusenwattes. *Hegol. Wiss. Meeresunters.* 1: 201-348
- Livingstone, D.R. (1988) Responses of microsomal NADPH-cytochrome c reductase activity and cytochrome P-450 in digestive glands of *M. edulis* and *L. littorea* to environmental and experimental exposure to pollutants. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 46: 37-43
- Lock M.A., Wallace, R.R., Costerton, J.W., Ventullo, R.M., Charlton, S.E. (1984) River epilithon: towards a structural functional model. *Oikos* 42: 10-22
- Lodge, D.M., Barko, J.W., Strayer, D., Melack, J.M., Mittelbach, G.G., Howarth, R.W., Menge, B., Titus, J.E. (1987). Spatial heterogeneity and habitat interactions in lake communities. In: S.R. Carpenter (editor), *Complex interactions in lake communities*. Springer-Verlag, 283 p.
- Lohse, L. (1996) Sediment-water exchange of nitrogen compounds and oxygen in the North Sea. *Proefschrift*, Rijksuniversiteit Groningen, pp. 86.
- Lohse, L., Kloosterhuis, R., van Raaphorst, W., Helder, W. (1996) Denitrification rates in continental shelf sediments of the North Sea: Acetylene block technique versus isotope pairing. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 132: 169-179
- Lohse, L., Malschaert, J.F.P., Slomp, C.P., Helder, W., Van Raaphorst, W. (1993) Nitrogen cycling in North Sea sediments: interaction of denitrification and nitrification in offshore and coastal areas. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 101: 283-296
- Lohse, L.; Malschaert, J.F.P.; Slomp, C.P.; Helder, W.; Van Raaphorst, W. (1995) Sediment-water fluxes of inorganic nitrogen compounds along the transport route of organic matter in the North Sea. *Ophelia* 41: 173-197
- Loizeau, V., Menesguen, A. (1993) A steady-state model of PCB accumulation in dab food web. In: *Channel Symp.: Fluxes and Processes Within a Macrotidal Sea*, Brest (France), Chardy, P., Cabioch, L. (eds.), 16: 633-640
- Loonen, H., Tonkes, M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J. (1994) Bioconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture - relationship with molecular structure. *Aquat. Toxicol.* 30: 153-169
- Lopez, N.I., Borras, G., Vallespinos, F. (1995) Effect of heavy metals on enzymatic degradation of organic matter in sediments off Catalonia (Northeastern Spain). *Sci. Mar. Barc.* 59: 149-154
- Lowrance, R. (1997) The potential role of riparian forests as buffer zones. In: Haycock, N. E., Burt, T. P., Goulding, K. W. T. & Pinay, G (eds.). *Buffer Zones: Their Processes and Potential in Water Protection. Proceedings of the International Conference on Buffer Zones*, september 1996: 128-133.
- Luijn, F. van (1996) Nitrogen removal by denitrification in the sediments of a shallow lake. *Thesis Agricultural University Wageningen*.
- Lyon, M.J.H. de, Roelofs, J.G.M. (1986). Waterplanten in relatie tot waterkwaliteit en bodemgesteldheid. Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Maagd, de, P.G.J. (1996) Polycyclic aromatic hydrocarbons: fate and effects in the aquatic environment. *Proefschrift Universiteit Utrecht*.
- Maagd, P. G-J. de, Sijm, D.T.H.M. (1995). PAKs: Milieuchemische en milieutoxicologische eigenschappen in het aquatisch milieu. 131p.
- Maltby, L. (1992) *Heterotrophic Microbes*. In: P. Calow, G.E. Petts (red), *Rivers Handbook*, vol. 1, pp. 165-194, Blackwell Scientific Publications, Oxford

- Martin, J.H., Fitzwater, S.E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the Northeast Pacific. *Nature* 331:341-343
- Martoja, M., Vu-Tan-Tue, Elkaim, B. (1980) Bioaccumulation du cuivre chez *Littorina littorea*- (L.) (Gastropode Prosobranche): signification physiologique et écologique. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1980 43: 251-270
- McEldowney, S., Hardman, D.J., Waite, S. (1993) Pollution: Ecology and Biotreatment. Longman Scientific & Technical, Essex, England
- McLeese, D.W., Burridge, L.E. (1987) Comparative accumulation of PAHs in four marine invertebrates. In: *Oceanic Processes in Marine Pollution. Volume 1: Biological Processes and wastes in the Ocean*. Capuzzo, J.M., Kester, D.R. (eds.), Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida, pp. 109-118
- Mededelingen Landinrichtingsdienst 179. Hoofdrapport van de werkgroep beekbegeleidende beplantingen; beplantingen langs waterlopen als beheersmaatregel.
- Meijer, M-L., de Boois, I. (1998). Actief biologisch beheer in Nederland - Evaluatie projecten 1987-1996. RIZA rapport 98.023. 140 p.
- Melman, Th.C.P. Strien, A.J. van. (1993) Ditch banks as conservation focus in intensively exploited peat farmland. In: Vos, C. C. & Opdam, P. (eds.). *Landscape Ecology in a Stressed Environment*. pp. 122-142. Chapman and Hall.
- Melman, Th.C.P., Oers, L.F.C.M. van, Kemmers, R.H. (1990) De stikstofbalans van slootkanten; aspecten van natuurgerichte inrichting en beheer van veenweidegebieden. *Landschap* 7(2): 183-201.
- Meuleman, A.F.M. (1993). Waterzuivering door moerassystemen; onderzoek naar de water- en stofbalansen van het rietinfiltratieveld Lauwersoog. RIZA nota 94.011.
- Meuleman, A.F.M. (1999) Performance of treatment wetlands. *Proefschrift Universiteit Utrecht* 113 pp.
- Meulen, Y.A.M. van der (1997). Meren Ecopen Stelsel; een ecopenstelsel voor de meren van het IJsselmeergebied en Volkerak-Zoommeer. RIZA-nota 97.076. ISBN 90-369-5123-2.
- Meyers, P.A., Quinn, J.G. (1973) Association of hydrocarbons and mineral particles in saline solutions. *Nature* 244: 23-24
- Mondello, F.J. (1989) Cloning and expression in *Escherichia coli* of *Pseudomonas* strain LB400 genes encoding polychlorinated biphenyls degradation. *J. Bacteriol.* 171: 1725-1732
- Montuelle, B., Volat, B. (1998) Impact of wastewater treatment plant discharge on enzyme activity in freshwater sediments. *Ecotox. Environ. Saf.* 40: 154-159
- Müller, R. (1992) Bacterial degradation of xenobiotics. In: J.C. Fry, G.M. Gadd, R.A. Herbert, C.W. Jones, I.A. Watson-Craik (red.) *Microbial Control of Pollution Society for General Microbiology Symposium* 48, pp. 34-57
- Naiman, R.J., Beechie, T.J., Benda, L.E., Berg, D.R., Bisson, P.A., MacDonald, L.H., O'Connor, M.D., Olson, P.L., Steel, E.A. (1992) Fundamental elements of ecologically healthy watersheds in the Pacific Northwest coastal ecoregion. In: R.J. Naiman (red.) *Watershed Management: balancing sustainability and environmental change*, Springer-Verlag, New York
- Neff, J. M. (1979) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers LTD, London, pp. 262
- Nes, E.H. van, Lammens, E.H.R.R., Scheffer, M. (1996). Piscator, a model for the interaction between fish stock and fishery in IJsselmeer and Markermeer. Version 1.0. RIZA werkdocument 96.123X. 30p.
- Nes, E.H. van, Scheffer, M., van den Berg, M.S. (1997). Charisma 2.0, a simulation model of the dynamics of submerged plants. RIZA werkdocument 97.125X, 23p.
- Newbold, J.D. (1992) Cycles and spirals of nutrients. In: P. Calow, G.E. Petts (red.), *Rivers Handbook*, vol. 1, Blackwell Scientific Publications, Oxford
- Newbold, J.D., Elwood, J.W., O'Neill, R.V., Sheldon, A.L. (1983) Phosphorus dynamics in a woodland stream ecosystem: a study of nutrient spiralling. *Ecology* 64: 1249-1265
- Nienhuis, P.H., Leuven, R.S.E.W. (1998) Ecological concepts for the sustainable management of lowland river basins: a review. In: P.H. Nienhuis, P.S.E.W. Leuven, A.M.J. Ragas (red.) *New Concepts for Sustainable Management of River Basins*, Backhuys Publishers, Leiden
- Nienhuis, P.H., Leuven, R.S.E.W., Ragas, A.M.J. (1998) Discussion and State of the art: new concepts emerging. In: P.H. Nienhuis, P.S.E.W. Leuven, A.M.J. Ragas (red.) *New Concepts for Sustainable Management of River Basins*, Backhuys Publishers, Leiden
- Niermann, U., E. Bauerfeind, 1990. Ursachen und Auswirkungen von Sauerstoffmangel. In: *Warnsignale aus der Nordsee*, Lozán, J.L., W. Lenz, E. Rachor, B. Watermann, H. von Westernhagen, Hrsg., Verlag Paul Parey, Berlin, 65-75
- Nijboer, R.C., Verdonschot, P.F.M. (1997) Habitatsystemen als graadmeter voor natuur in zoete rijkswateren. *Actergronddocument NVK - deelproject 2b Natuurverkenning '97. Informatie- en KennisCentrum Natuurbeheer*, Wageningen

- Noor, L. (1998) Een vergelijking van het metabolisme van phenantridine door de mug *Chironomus riparius* en de vis *Cyprinus carpio*. Doctoraalverslag, ARISE/UvA
- Olff, H., Bakker, J.P., Fresco, L.F.M. (1988) The effect of fluctuations in tidal inundation frequency on a salt marsh vegetation. *Vegetatio* 78: 13-19
- Oomes, J. (1997) Bufferzones in de landbouw: een effectieve maatregel ter bescherming van de kwaliteit van het oppervlakewater? Een literatuuronderzoek. Rapport Natuurwetenschappen en Bedrijf en Bestuur, Universiteit Utrecht / Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- Oost, A.P. (1995) Dynamics and sedimentary development of the Dutch Wadden Sea with emphasis on the Frisian inlet. Proefschrift, Universiteit Utrecht, The Netherlands, pp. 454
- Orleans, A.B.M., Mugge, F.L.T., Meij, T. van der, Vos, P., Keur, W.J. ter, (1994) Minder nutriënten in het oppervlakewater door bufferstroken? Een literatuuranalyse. Milieubiologie R.U. Leiden in opdracht van het RIZA.
- Orleans, A.B.M., Twisk, W., Ter Keurs, W.J. (1996) Minder vaak slootschonen: een literatuurstudie naar de effecten op de natuur en inpasbaarheid. MIBI-Milieubiologie R.U. Leiden in opdracht van de Provincie Noord-Holland.
- Osborne, L.L. & Kovacic, D.A. (1993) Riparian vegetated buffer strips in water-quality restoration and stream management. *Freshwat. Biol.* 29: 243-258.
- OSPAR (1992) Report of the results of the 1990 supplementary baseline study of contaminants in fish and shellfish. Internal JMG/NSTF report
- Otte, (1991) Heavy metals and arsenic in salt marshes and floodplains. Proefschrift, Vrije Universiteit, Amsterdam
- Palmer, M.A. (1997). Biodiversity and ecosystem processes in freshwater sediments. *Ambio* 26, 571-577.
- Palmer, M.A., Covich, A.P., Finlay, B.J., Gibert, J., Hyde, K.D., Johnson, R.K., Kairesalo, T., Lake, P.S., Lovell, C.R., Naiman, R.J., Ricci, C., Sabater, F.F. & Strayer, D.L. 1997. Biodiversity and ecosystem processes in freshwater sediments. *Ambio* 26(8): 571-577.
- PARCOM (1992) Oslo and Paris Commissions: Nutrients in the Convention Area
- Pearson, T.H., Rosenberg, R. (1978) Macrofaunal succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanogr. Mar. Ann. Rev.* 16: 229 -11
- Pedroli, G.B.M., Postma, R. (1998) Nature rehabilitation in European river ecosystems: three cases. In: P.H. Nienhuis, P.S.E.W. Leuven, A.M.J. Ragas (red.) *New Concepts for Sustainable Management of River Basins*, Backhuys Publishers, Leiden
- Pelletier, M.C., Burgess, R.M., Ho, K.T., Kuhn, A., McKinney, R.A., Ryba, S.A. (1997) Phototoxicity of individual polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum to marine invertebrate larvae and juveniles. *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 2190-2199
- Pentreath, R. J. (1973) The accumulation from water of  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{58}\text{Co}$  and  $^{59}\text{Fe}$  by the mussel *Mytilus edulis*. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 53: 127-143
- Persson, L., Andersson, G., Hamrin, S.F., Johansson, L. (1987). Predator regulation and primary production along the productivity gradient of temperate lake ecosystems. In: S.R. Carpenter (editor), *Complex interactions in lake communities*. Springer-Verlag, 283 p.
- Philippart, C.J.M. (1994) Eutrophication as a possible cause of decline in the seagrass *Zostera noltii* of the Dutch Wadden Sea. Proefschrift Landbouwuniversiteit Wageningen, 157 pp
- Philips, G.L., Eminson, D., Moss, B. (1978). A mechanism to account for macrophyte decline in progressively eutrophicated freshwaters. *Aquat. Bot.* 4, 103-126.
- Pocklington, P., Welles, P.G. (1992) Polychaetes. Key taxa for marine environmental quality monitoring. *Mar. Poll. Bull.* 24: 593-598
- Pohlmann, T., Beddig, S., Brockmann, U., Dick, S., Doerffer, R., Engel, M., Hesse, K.-J., König, P., Mayer, B., Moll, A., Puls, W., Raabe, T., Rick, H.-J., Schmidt-Nia, R., Schönenfeld, W., Sündermann, J. (1998) Combined analysis of field and model data: A field study of the phosphate dynamics in the German Bight in summer 1994. KUSTOS/TRANSWATT Abschlußbericht 4: 471-512
- Portielje, R., Lijklema, L. (1994). Kinetics of luxury-uptake of phosphate by algae-dominated benthic communities. *Hydrobiologia* 275/276, 349-358.
- Portielje, R., van der Molen, D.T. (1998). Relaties tussen eutrofiëeringsvariabelen en systeemkenmerken van de Nederlandse meren en plassen. RIZA rapport 98.007. 98p.
- Prosi, F., Müller, G. (1987) Bedeutung der Sedimente als Schwermetallfalle; Bioverfügbarkeit und Mobilität von Metallen in Sediment in bezug auf den Biotransfer in limnische Organismen. In: *Bioakkumulation in Nahrungsketten*. (Lillelund, K., de Haar, U., Elster, H.-J., Karbe, L., Schwoerbel, I., Simonis, W. (Hrsg.), Forschungsbericht, VCH, Weinheim, pp. 102-115
- Pruell, R. J., Lake, J.L., Davis, W.R., Quinn, J.G. (1986) Uptake and depuration of organic contaminants by blue mussels (*Mytilus edulis*) exposed to environmentally contaminated sediment. *Mar. Biol.* 91: 497-507

- Pusch, M., Fiebig, D., Brettar, I., Eisenmann, H., Ellis, B.K., Kaplan, L.A., Lock, M.A., Naegeli, M.W., Traunspurger, W. (1998) The role of micro-organisms in the ecological connectivity of running waters. Freshwat Biol 40: 453-495.
- QSR (1993) Quality status report of the North Sea. Subregion 10. The Wadden Sea. Common Wadden Sea Secretariat (Hrsg.), Geffken Druck, Bremen, 174 pp.
- QSR (1998) Quality status report of the North Sea. Subregion 10. The Wadden Sea. Common Wadden Sea Secretariat (Hrsg.), in press
- Radach, G., Berg, J., Hagmeier, E. (1986). Annual cycles and phenomena on other time scales in temperature, salinity, nutrients and phytoplankton at Helgoland Reede 1962-1984. ICES-CM 1986: 1-9
- Rademakers J.G.M., Wolfert, H.P. (1994) Het Rivier-Ecotopen Stelsel; een indeling van ecologisch relevante ruimtelijke eenheden ten behoeve van ontwerp- en beleidsstudies in het buitendijkse rivierengebied. Publicaties en rapporten van het project "Ecologisch herstel Rijn en Maas", nr. 61, RIZA, Lelystad
- Rainbow, P.S. (1985) The biology of heavy metals in the sea. Int. J. Environ. Stud. 25: 195-211
- Reichardt, P.B., Chadwick, B.L., Cole, M.A., Robertson, B.R., Button, D.K. (1981) Kinetic study of the biodegradation of biphenyl and its monochlorinated analogues by a mixed marine microbial community. Environ. Sci. Technol. 15: 75-79
- Reid, W.V., Miller, K.R. (1989) Keeping Options Alive: Scientific Basis for Conserving Biodiversity, World Resources Institute, Washington D.C.
- Reilly, K.A., Banks, M.K., Schwab, A.P. 1996. Organic chemicals in the environment. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Short communication. Environ. Toxicol. and Chem. 8: 719-722.
- Reise, K., Asmus, R., Asmus, H. (1993) Ökosystem Wattenmeer - Das Wechselspiel von Algen und Tieren beim Stoffumsatz. Biol. in unserer Zeit, 5: 301-307
- Rendell, A.R., Ottley, C.J., Jickells, T.D., Harrison, R.M. (1993) The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea. Tellus 45B:53-63
- Reus, J.A.W.A., Middelkoop, N., Leendertse, P.C. (1998) Bufferstroken langs landbouwpercelen - mogelijkheden en ervaringen. Centrum voor Landbouw en Milieu. CLM 353-1998.
- Rhoads, D. C., Young, K. D. (1970) The influence of deposit-feeding organisms on sediment stability and community trophic structure. J. Mar. Res., 28, 2: 150-178
- Richardson, C.J., Qian, S., Craft, C.B. & Qualls, R.G. (1997) Predictive models for phosphorus retention in wetlands. Wetlands Ecol. and Managem. 4: 159-175.
- Rogerson, A., Berger, J. (1983) Enhancement of the microbial degradation of crude-oil by the ciliate *Colpidium colpodaj*. Gen. Appl. Microbiol. 29: 41-50
- Rojo, F., Pieper, D.H., Engesser, K.-H., Knackmuss, H.-J., Timmis, K.N. (1987) Assemblage of ortho cleavage route for simultaneous degradation of chloro- en methylaromatics. Science 238: 1395-1398.
- Rutgers, M., Breure, A.M. (1999) Risk assessment, microbial communities, and pollution induced community tolerance. *Human and Ecological Risk Assessment* 5, 661-670
- Safe, S., Phil, D. (1990) Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDF), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). CRC Critical Rev. Toxicol. 21: 51-88
- Salomons, W. (1989) Fate and behaviour of trace metals in a shallow eutrophic lake. In: A. Boudou, F. Ribeyne (red.) *Aquatic ecotoxicology: fundamental concepts and methodologies*, volume 1, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL
- Salomons, W., Eysing, W. (1981) Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the Southern North Sea. Publ. Delft Hydraul. Lab., 253: 1-34
- Sayler G.S., Hooper, S.W., Layton, A.C., King, J.M.H. (1990) Catabolic plasmids of environmental and ecological significance. Microb Ecol 19: 1-20
- Sayler, G.S., Thomas, R., Colwell, R.R. (1978) Polychlorinated biphenyl (PCB) degrading bacteria and PCB in estuarine and marine environments. Estuar. Coast. Mar. Sci. 6: 553-567
- Schatzmann, M., Schlünzen, H., Bigalke, K., von Salzen, K., Nitz, T., Fischer, G. (1994) Modellierung kleinskaliger meteorologischer Phänomene im Küstenvorfeld. KUSTOS, 1. Zwischenbericht, 18-27
- Scheffer, M. (1998). Ecology of shallow lakes. Chapman & Hall, 357p.
- Schlegel, H.G. (1981) Allgemeine Mikrobiologie. Thieme, Stuttgart, pp. 560
- Schnitzer, M., Khan, S.U. (1972) Humic substances in the environment. M. Dekker Inc. NY, 322 pp.
- Schnitzer, M., Khan, S.U. (1978). Soil organic matter. Elsevier Sci. Publ. Comp. Amsterdam
- Schnoor, J.L., Licht, L.A., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L. en Carreira, L.H. (1995) Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. Environ. Sci. Tech. 29(7): 318A-323A.
- Schouten, A.J., Brussaard, L., de Ruiter, P., Siepel, H., van Straalen, N.M. (1997) Een indicatorenstelsel voor life support functies van de bodem in relatie tot biodiversiteit. RIVM rapportnr. 712910005

- Schulte-Wülwer-Leidig, A. (1994) Outline of ecological master plan for the Rhine. *Wat. Sci. Tech.* 29(3): 273-280
- Schulz, M., van Beusekom, J., Bigalke, K., Brockmann, U., Dannecker, W., Gerwig, H., Grassl, H., Lenz, C.-J., Michaelsen, K., Niemeier, U., Nitz, T., Plate, E., Pohlmann, T., Raabe, T., Rebers, A., Reinhardt, V., Schatzmann, M., Schlünzen, K.H., Schmidt-Nia, R., Stahlschmidt, T., Stienhoff, G., von Salzen, K. 1998. The atmospheric impact on fluxes of matter and energy in the German Bight. KUSTOS/TRANSWATT Abschlußbericht 1: 97-130
- Schütt, C. (1990) Plasmids and their role in aquatic bacterial communities. In: R.J. Chróst en J. Overbeck (red.) *Aquatic Microbial Ecology: Biochemical and Molecular Approaches*, Springer-Verlag, New York
- Sheenan, D., Crimmins, K.M., Burnett, G.M. (1991) Evidence for glutathione-S-transferase activity in *Mytilus edulis* as an index of chemical pollution in marine estuaries. In: D.W. Jeffrey, B. Madden (red.) *Bioindicators and environmental management*, Academic Press Ltd., London
- Siebert, I., Reise, K., Buhs, F., Herre, E., Metzmacher, E., Parusel, K., Schories, D., Wilhelmsen, U. (1997) Grünalgenausbreitung im Wattenmeer. UBA-Texte 21/97, pp. 152
- Sijm, D.H.T.M. (1996). The influence of algal exudates on the bioavailability of organic toxicants in the aquatic ecosystem. In: P.R.G. Kramer, D.A. Jonkers & L. van Liere (eds.), *Interactions of nutrients and toxicants in the foodchain of aquatic ecosystems*. RIVM report 703715001.
- Simkiss, K., Mason, A.Z. (1983) Metal ions: metabolic and toxic effects. In: *The Mollusca Vol 2*. Hochachka, P. W (ed.), Academic Press, New York, pp. 100-164
- Slomp, C.P. (1997) Early diagenesis of phosphorus in continental margin sediments. *Proefschrift Landbouwuniversiteit Wageningen*. 176 pp.
- Smaal, A.C., Prins, T.C. (1993) The uptake of organic matter and the release of inorganic nutrients by bivalve suspension feeder beds. In: *Bivalve Filter Feeders in Estuarine and Coastal Ecosystem Processes*, Dame, R. F. (ed.), NATO ASI Series, Series G, Ecological Sciences, Vol. 33. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-24
- Smith, S.V. (1991) Stoichiometry of C:N:P fluxes in shallow-water marine ecosystems. In: *Analyses of Ecosystems: Patterns, Mechanisms and Theories*. Cole, J., Lovett, G., Findlay, S. (eds.), Springer, New York, 259-286
- Snoo, de, G.R. (1995) Unsprayed field margins: implications for environment, biodiversity and agricultural practice. *Proefschrift Rijksuniversiteit Leiden*.
- Stanford, J.A. (1998) Rivers in the landscape: introduction to the special issue on riparian and groundwater ecology. *Freshwat Biol* 40: 402-406
- Stanford, J.A., Ward, J.V. (1988) The hyporheic habitat of river ecosystems. *Nature* 335: 64-66
- Stanford, J.A., Ward, J.V. (1992) Management of aquatic resources in large catchments: recognizing interactions between ecosystem connectivity and environmental disturbance. In: R.J. Naiman (ed.) *Watershed Management: balancing sustainability and environmental change*, pp. 91-124, Springer
- Steen, R.J.C.A., Leonards, P.E.G., Brinkman, U.A.Th. Cofino, W.P. (1997) Fluxes of agrochemicals into the marine environment, the EEC FAME project. *Seventh Annual Meeting of SETAC-Europe*, Amsterdam, april 6-10, 1997
- Strien, van , A.J. (1988) Effecten van slootonderhoud op de slootkantvegetatie. *Landschap* 3: 203-212.
- Strien, van, A. J., Burg, van der, T., Rip, W. J. & Strucker, R. C. W. 1991. Effects of mechanical ditch management on the vegetation of ditch banks in Dutch peat areas. *Journal of Applied Ecology* 28: 501-513.
- Stuijfzand, S.C., Engels, S., van Ammelrooy, E., Jonker, M. (1999) Caddisflies (Trichoptera: Hydropsychidae) used for evaluating water quality of large European rivers. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36: 186-192
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1970) *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience, NY. 582 pp.
- Dankers, N., Dame, R. and Kerstin, K. 1989. The oxygen consumption of mussel beds in the Wadden Sea. In: J Ros (ed.) *Topics in marine Biology*. *Scientia Marina* 53: 473-476
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Sturm, R., Gandrass, J. (1988) Verhalten von schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen des Elbe-Ästuars. *Vom Wasser* 70: 265-280
- Suchanek, T.H. (1994) Temperate coastal marine communities: Biodiversity and threats. *Am. Zool.* 34: 100-114
- Sved, D.W.; Roberts, M.H., Van-Veld, P.A. (1997) Toxicity of sediments contaminated with fractions of creosote. *Water Res.*, 31: 294-300
- Svensson, J.M. (1998). Emission of  $N_2O$ , nitrification and denitrification in a eutrophic lake sediment bioturbated by *Chironomus plumosus*. *Aquat. Microb. Ecol.* 14, 289-299.
- Ten Brinke, W.B.M., Augustinus, P.G.E.F., Berger, G.W. (1995) Fine-grained sediment deposition on mussel beds in the Oosterschelde (The Netherlands), Determined from echosoundings, radio-isotopes and biodeposition field experiments. *Est., Coast. and Shelf Sci.*, 40: 195-217
- Tittizer, T., Krebs, F. (1996) *Okosystemforschung Der Rhein und seine Auen- eine Bilanz*. Springer-Verlag, Berlin

- Tittizer, T., Schöll, F., Dommermuth, M. (1994) The development of the macrozoobenthos in the River Rhine in Germany during the 20th century. *Wat. Sci. Tech.* 29(3): 21-28
- Traas, Th.P., Kramer, P.R.G., Aldenberg, T., 't Hart, M.J. (1994). CATS-2: een model ter voorspelling van accumulatie van micro-verontreinigingen in sedimentatiegebieden in rivieren. RIVM rapport 719102032.
- Tros, M.E., Schraa, G. (1997). Influence of the nutrients nitrogen and phosphorus on the biotransformation of pesticides and related compounds in aqueous environments. Wageningen Agricultural University.
- Tubbing, G.M.J., Admiraal, W., Katako, A.K.M. (1995) Successive changes in bacterioplankton communities in the River Rhine after copper additions. *Environ. Toxicol. Chem.* 14: 1507-1512
- Twisk, W., van Brussel, N. A., ter Keurs, W.J. (1991) Minder vaak slootschonen: beter voor boer en natuur? Milieubiologie R.U. Leiden en Zuidhollandse Milieufederatie.
- Valiela, I., Vince, S., Teal, J.M. (1976) Assimilation of sewage by wetlands. In: Wiley, M. (ed.), *Estuarine processes*. Vol. 1. Academic Press, New York, 234-253
- Van den Brink, F.W.B., van der Velde, G., bij de Vaate, A. (1991) Amphipod invasion on the Rhine. *Nature* 352: 576
- Van der Voet, E., Klijn, F., Tamis, W., Huele, R. (1997) Regulatiefuncties van de biosfeer. rapportnr. SVS 1997/37 van het onderzoeksproject, Operationalisatie van de life support functies van biodiversiteit. Centrum voor Milieukunde Rijksuniversiteit Leiden, in opdracht van Ministerie VROM, Directie SVS
- Van Duin, W.E., Dijkema, K.S., Zegers, J. (1997) Veranderingen in bodemhoogte (opslibbing, erosie en inklink) in de Peazemerlannen. IBN-rapport 326, 104 p. (incl. bijlagen)
- Van Eerdt, M.M. (1985) The influence of vegetation on erosion and accretion in salt marshes of the Oosterschelde, The Netherlands. *Vegetatio* 62: 367-373
- Van Overbeek, J., Blondeau, R. (1954) Mode of action of phototoxic oils. *Weeds* 3: 55-65
- Van Straaten, L.M.J.U., Kuenen, P.H., (1957) Accumulation of fine-grained sediment in the Dutch Wadden Sea. *Geol. Mijnbouw*, 19: 329-354
- Vannote, R. L. 1981. The River Continuum: A theoretical construct for analysis of river ecosystems. In: Proceedings of the National Symposium on Freshwater Inflow to Estuaries. Volume II. Oktober 1981. pp.289-304.
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E. (1980) The rivier continuum concept. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 130-137
- Verdonschot, P. 1995. Beken stromen. Leidraad voor ecologisch beekherstel. STOWA rapport 95-03.
- Verhoeven, J.T.A., Kemmers, R.M., Koerselman, W. (1993) Nutrient enrichment of freshwater wetlands. In: Vos, C. C. & Opdam, P. (eds.). *Landscape Ecology of a Stressed Environment*. pp. 33-59. Chapman and Hall.
- Verstraete, W., Top, E. (1992) Holistic Environmental Biotechnology. In: J.C. Fry, G.M. Gadd, R.A. Herbert, C.W. Jones, I.A. Watson-Craik (red.) *Microbial Control of Pollution Society for General Microbiology Symposium 48*, pp. 1-18
- Vethaak, A.D. (1992). Diseases of flounder (*Platichthys flesus* L.) in the Dutch Wadden Sea, and their relation to stress factors. *Neth. J. Sea Res.* 29, 257-272.
- Von Weihe, K. (1979) Morphologische und ökologische Grundlagen der Vorlandsicherung durch *Puccinellia maritima* (Gramineae). *Helgol. Wiss. Meeresunters.* 32: 239-254
- Walton, B.T., Anderson, T.A. (1990) Microbial degradation of trichloroethylene in the rhizosphere: potential application to biological remediation of waste sites. *Appl Environ Microbiol* 56(4): 1012-1016
- Wang, W.-X, Fisher, N.S. (1996) Assimilation of trace elements and carbon by the mussel *Mytilus edulis*: Effects of food composition. *Limn. Ocean.* 41: 197-207
- Ward, J.V. (1989) The four-dimensional nature of lotic ecosystems. *J N Am Benthol Soc* 8(1): 2-8
- Waterloopkundig Laboratorium, Bureau SME (1997) Ruimte voor natuurlijke zuivering: een haalbaarheidsstudie. H. Duel (red.) Hoofdrapport. T2050 Delft
- Webb, J.S., McGinness, S., Lappin-Scott, H.M. (1998) Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *J. Appl. Microbiol.* 84: 240-248
- Webster, J.R., Patten, B.C. (1979) Effects of watershed perturbation on stream potassium and calcium dynamics. *Ecol. Monogr.* 49: 51-72
- White, K.D., Burken, J.G. (1998) Natural treatment and on-site processes. *Water. Environ. Res.* 70(4): 540-549
- Widdows, J., Fieth, P., Worrall, C.M. (1979) Relationships between SPM, available food and feeding activity in the common mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.*, 50: 195-207
- Wilcock, R.J., Corban, G.A., Northcott, G.L., Wilkins, A.L., Langdon, A.G. (1996) Persistence of polycyclic aromatic compounds of different molecular size and water solubility in surficial sediment of an intertidal sandflat. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 670-676
- Winkels, H.J (1997). Contaminant variability in a sedimentation area of the river Rhine. Proefschrift Landbouwuniversiteit Wageningen.
- Witteveen + Bos (1998). Stofstromen geïnduceerd door biota.

- Wohlenberg, E. (1933) Das Andelpolster und die Entstehung einer charakteristischen Abrasionsform im Wattenmeer. *Wiss. Meeresunters. NF. Abt. Helgoland* 19:1-11
- Wohlenberg, E. (1953) Sinkstoff, Sediment und Anwachs am Hindenburgdamm. *Die Küste* 2: 33-94
- Wolfert, H. P. (1991) Beekmeandering en natuurontwikkeling; een geomorfologische benadering. *Landschap* 8(4): 265-276.
- Wulffraat, K.J., Smit, T., Groskamp, H., De Vries, A. (1993) De belasting van de Noordzee met verontreinigende stoffen 1980 - 1990. Directorate General Rijkswaterstaat, Den Haag, Rep. DG-93.037, pp. 152

## Bijlage 1      Verzendlijst

1. Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling
2. Directoraat-generaal Milieubeheer, Directie Drinkwater, Water en Landbouw
3. Plv. D.G. Milieubeheer, Dr. ir. B.C.J. Zoeteman
4. Drs. A.W.M. Eijs, DGM/SVS
5. Drs. J. Groos, DGM/SVS
6. Drs. D. Jonkers, DGM/DWL
7. Prof. dr. W. Admiraal, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam
8. B. Beherends, Terramare, Wilhelmshaven, Duitsland
9. Dr. P.C.M. Boers, RIZA, Lelystad
10. Dr. B. Brinkman, Alterra, Den Burg (Texel)
11. Dr. N. Dankers, Alterra, Den Burg (Texel)
12. Dr. K. Dijkema, Alterra, Den Burg (Texel)
13. Dr. W. van Duin, Alterra, Den Burg (Texel)
14. Drs. L. Hersbach, Universiteit Utrecht, Utrecht
15. Drs. H. Leslie, Universiteit van Amsterdam,
16. Dr. R. Portielje, RIZA, Lelystad
17. Dr. J.T. A. Verhoeven, Universiteit Utrecht, Utrecht
18. Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie
19. Directie RIVM, prof. ir. N.D. van Egmond
20. Dr. ir. G. de Mik, RIVM
21. Drs. J.J. Bogte, RIVM-ECO
22. Ir. A.H.M. Bresser, RIVM/LWD
23. Dr. A.M. Breure, RIVM/ECO
24. Drs. H. Canton, RIVM/ECO
25. Drs. Th. Ietswaart, RIVM/LWD
26. Dr. M. Rutgers, RIVM-ECO
27. Drs. A.J. Schouten, RIVM/ECO
28. Drs. T.P. Traas, RIVM/ECO
29. SBD/Voorlichting & Public Relations
30. Bureau Rapportenregistratie
31. Bibliotheek RIVM
- 32-36. Bureau Rapportenbeheer
- 36-40. Auteurs