



ANIMAL SCIENCES GROUP
WAGENINGEN UR

nmi



clm



**De aanpak van zware
metalen op melkveebedrijven**

De aanpak van zware metalen op melkveebedrijven

A. Kool	CLM
A.W. Jongbloed	P-ASG
S.W. Moolenaar	NMI
G.J. Hilhorst	P-ASG
F.C. van der Schans	CLM

CLM Onderzoek en Advies BV
Culemborg, mei 2006
CLM 640 - 2006

Inhoud

1	Inleiding	1
2	Balans en kringloop	3
3	Veevoedingsspoor	5
4	Bodembeheerspoor	9
	4.1 Milieuhygiënische normen	9
	4.2 Voorziening voor gewas en vee en adviesbasis koper en zink	9
	4.3 Koper en zink in de bodem op De Marke	11
	4.4 Koper en zink in het grondwater en uitspoeling	12
5	Beheersmaatregelen en oplossingsrichtingen	15
6	Conclusies en aanbevelingen	19
	6.1 Verliezen en ophoping	19
	6.2 Voedingsspoor	20
	6.3 Voetbaden	21
	Bronnen	23
	Bijlage 1 Zware metalen algemeen	27
	B1.1 Zware metalen	27
	B1.2 Risico's en de balansbenadering	31
	Bijlage 2 Zware metalen balans	33
	B2.1 De Marke tussen 2001 en 2005	33
	B2.2 De nationale zware metalenbalans	37
	B2.3 De kringloop van zware metalen op De Marke	38
	Bijlage 3 Regelgeving	41
	Bijlage 4 Behoeftte en voorziening van mineralen	45
	B4.1 Inleiding	45
	B4.2 Functie van koper en zink in het dier	45
	B4.3. Voorkomen van koper en zink in het voer	46
	B4.3.1 Gehalte aan koper en zink in ruw- en krachtvoedergrondstoffen	46
	B4.3.2 Mineralenmengsels	47
	B4.4. Factoren van invloed op de beschikbaarheid van koper en zink	48
	B4.4.1 Koper	48
	B4.4.2 Zink	50
	B4.5 Beschikbaarheid van verschillende koper- en zinkbronnen	50
	B4.5.1 Koper	50
	B4.5.2 Zink	51
	B4.6 Behoeftte aan koper en zink	52
	B4.6.1 Koper	52
	B4.6.2 Zink	53

B4.7 De behoefte op De Marke	54
B4.7.1 Koper	54
B4.7.2 Zink	56
Bijlage 5 Zware metalen in de bodem	57
B5.1 Milieuhygiënische normen voor het compartiment bodem	57
B5.2 Bemestingsadviezen voor koper en zink	59
B5.3 Ontwikkelingen op het gebied van bemestingsadviezen: rekening houden met beschikbaarheid en nalevering	61
B 5.4 De beschikbaarheid van koper en zink	64
B5.5 Duurzaamheidsindicatoren op basis van dynamische zware metalenbalansen	77

1 Inleiding

Zware metalen zoals koper en zink zijn onontbeerlijk voor het goed functioneren van organismen maar zijn ook potentiële risico stoffen voor het milieu.

In de melkveehouderij worden de dieren van voldoende koper en zink voorzien door toevoeging van deze metalen aan het krachtvoer en mineralenmengsels. Deze toevoegingen zorgen samen met het gebruik van koper in hoefontsmettingsbaden (voetbaden) voor aanvoer via de mest van koper en zink naar de bodems van melkveebedrijven. Deze aanvoer is veelal dusdanig dat ongewenste ophoping en emissie naar grond- en oppervlaktewater plaatsvindt.

In dit rapport analyseren we de stromen van koper en zink op melkveebedrijven. Dit resulteert in een aantal aanknopingspunten om de belasting van deze zware metalen vanuit de melkveehouderij te beperken. We werken dit beeld uit aan de hand van de situatie op het Proefboerderij De Marke en geven aan in hoeverre dit toepasbaar is voor praktijkbedrijven.

De hoofdtekst van dit rapport is een vrij beknopte weergave van de uitgevoerde studie. De bijlagen geven het complete overzicht en de achtergronden.

In hoofdstuk 2 beschrijven we de balans en de kringloop van koper en zink. Daaruit volgen een aantal aanknopingspunten om te komen tot reductie van de aanvoer en daarmee het overschot. De aanknopingspunten op gebied van veevoeding werken we uit in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 gaan we nader in op het bodemcompartiment: welke milieunormen zijn relevant en wat is de dynamiek van de zware metalen in de bodem? De maatregelen om te komen tot een reductie zijn beschreven in hoofdstuk 5. We besluiten het hoofdgedeelte met conclusies en aanbevelingen in hoofdstuk 6.

2 Balans en kringloop

Aanvoer van zware metalen op een melkveehouderijbedrijf vindt plaats via producten die het bedrijf aanvoert, zoals krachtvoer, ruwvoerders, kunstmest, dieren, strooisel etc. Afvoer vindt plaats via alle producten die het bedrijf verlaten zoals melk, dieren en eventueel mest en ruwvoer.

In tabel 1 geven we een overzicht van de balansen voor koper en zink op De Marke in de afgelopen jaren. Een uitgebreider overzicht en beschrijving van de verschillende posten is opgenomen in Bijlage 1.

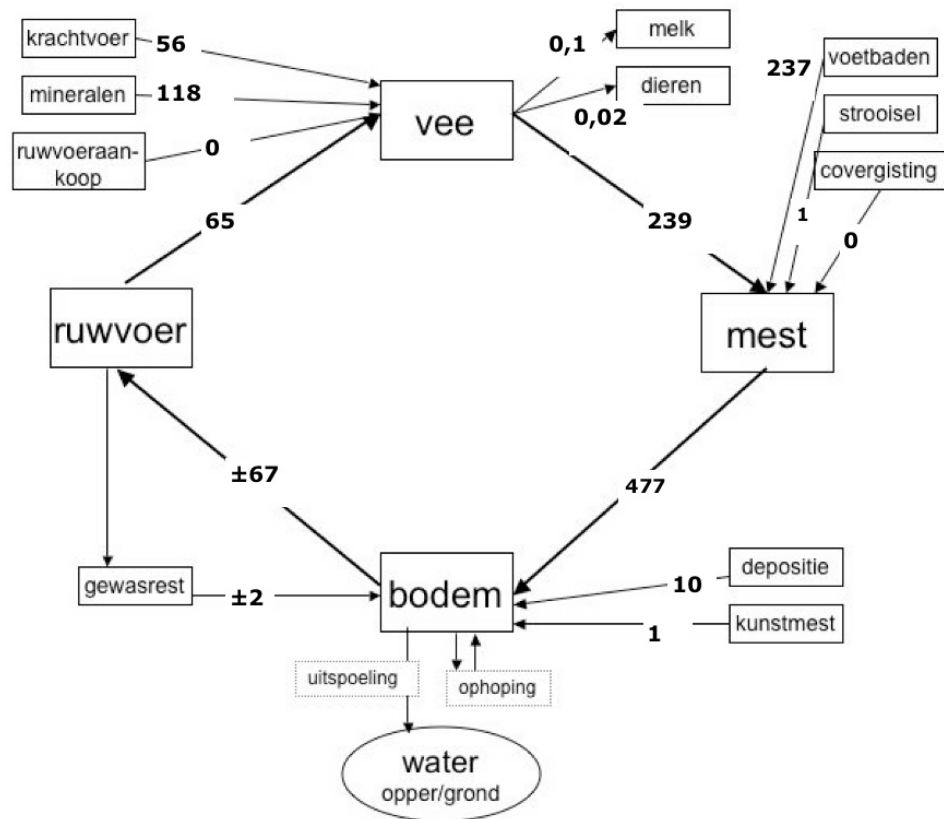
Tabel 1. De balansen voor koper en zink op De Marke (g/ha)

KOPER	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05
Aanvoer:				
krachtvoer	57	56	66	61
mineralenmengsels	123	118	65	45
kunstmest	1	1	2	0
kopersulfaat voor voetbaden	71	237	47	0
overig (strooisel en co-vergisting)	2	1	1	5
Afvoer:				
dieren	0	0	0	0
melk	1	1	1	1
voorraadverschillen (mest en ruwvoer)	-8	1	9	-34
landbouwkundig overschot	245	412	189	75
ZINK	01/02	02/03	03/04	04/05
Aanvoer:				
krachtvoer	134	135	163	154
mineralenmengsels	254	249	68	1
kunstmest	11	7	10	0
overig (strooisel en co-vergisting)	9	3	9	28
Afvoer:				
dieren	2	2	1	2
melk	43	42	41	42
voorraadverschillen (mest en ruwvoer)	-49	-23	56	-21
landbouwkundig overschot	315	328	263	118

Naast de landbouwkundige aan- en afvoerposten vindt ook aan- en afvoer plaats via het milieu: aanvoer via depositie uit de lucht en afvoer uit de bodem door uitspoeling.

Volgens het RIVM is de depositie van koper en zink naar schatting resp. 10 en 40 g/ha (Buijsman, 2005). De afvoer via uitspoeling is nader gekwantificeerd in hoofdstuk 4.

Om inzicht te krijgen waar mogelijkheden liggen om de overschotten te verlagen zoomen we in op de kringloop die de metalen op het bedrijf doorlopen. In figuur 1 is de kringloop voor koper in het boekjaar 2002/2003 weergegeven. In Bijlage 1 is deze kringloop met de verschillende posten voor meerdere jaren uitgewerkt.



Figuur 1. De kringloop voor koper op De Marke in 2002/2003 (g/ha).

Uit de kringloop is op te maken dat veel input via vee en mest in de bodem terecht komt. Aan de mest wordt via andere posten dan veevoeding ook koper aan de mest toegevoegd. Vooral via voetbaden kan bij het gebruik van kopersulfaat veel extra koper worden aangevoerd. Samen met kunstmest en depositie vormt de aanvoer uit mest de totale vracht aan metalen op de bodem. Van deze totale vracht wordt een beperkt deel vastgelegd in het gewas. De rest gaat verloren via uitspoeling of hoopt zich in de bodem.

De handvatten voor de veehouder om te komen tot een lagere milieubelasting ligt in de aanvoer van buiten het bedrijf in de veevoeding, toevoegingen aan de mest en kunstmest.

Als we kijken naar de omvang van de verschillende posten dan zijn krachtvoer, mineralenmengsels en voetbaden de grootste posten.

3 Veevoedingsspoor

Koper en zink zijn belangrijke bouwstenen van vele enzymen en zijn daarmee onmisbaar in de stofwisseling (Bijlage 4, paragraaf 2). Via het ruwvoer, krachtvoer en mineralenmengsels in het rantsoen worden de dieren op De Marke voorzien van koper en zink.

Hieronder vergelijken we het aanbod van koper en zink in het rantsoen op De Marke met de behoefte van de dieren. We gaan daarbij na of het aanbod voldoende is, en of er eventueel ruimte is om de aanvoer via het voer te verminderen. Dit doen we voor de verschillende diercategorieën op het melkveebedrijf: lacterend en droogstaand melkvee en jongvee.

De behoefte aan koper en zink wordt bepaald door groei, lichaamsgewicht en productie. De beschikbaarheid van deze mineralen in het rantsoen om door dieren te worden benut/opgenomen is afhankelijk van de absorptie: het percentage van het totale aanbod van mineralen dat door een dier wordt benut. In Bijlage 4.4, 4.5 en 4.6 gaan we nader in op de behoefte, beschikbaarheid en factoren die de absorptie beïnvloeden. Zo is de absorptie van koper sterk afhankelijk van interacties met andere mineralen zoals zwavel (S) en molybdeen (Mo). Dit wordt deels bepaald door bodemsoort. Zo is bekend dat op veengronden door hoge S en Mo gehalten het Cu-aanbod in gras soms onvoldoende is om aan de dierbehoefte te voldoen.

Voor De Marke hebben we aan de hand van de S en Mo gehalten in het voer de absorptie coëfficiënt voor koper bepaald. Hiermee is de specifieke koperbehoefte voor de verschillende diercategorieën op De Marke bepaald (Bijlage 4.7). De zinkbehoefte is afgeleid uit literatuur. In tabellen 2 en 3 is de behoefte vergeleken met het aanbod van koper via het rantsoen.

Tabel 2. De mate waarin de koperbehoefte gedekt is uit het aanbod in het totale rantsoen en uit alleen ruwvoer en krachtvoer in 2002 en 2003 (in mg per kg droge stof; mg/kg DS).

	Koperbehoefte	Koperaanbod (mg/kg DS)	
	(mg/kg DS)	totaal rantsoen	ruwvoer+krachtvoer
Melkvee lacterend	8,5 (8,3-9,1)*	12,4-19,0	8,3-9,0
Melkvee droogstaand	21	9,1-17,6	7,7-9,1
Jongvee stal	15,8	8,6-14,2	6,0-7,5
Jongvee weide	15,8	8,9	8,9
Kalveren (5-13 mnd)	12,8	11,0-16,1	9,4-10,4

* behoefte van 8,5 mg Cu/kg droge stof (DS) geldt bij een DS-opname van 21,3 kg/dg en een melkproductie van 30 kg/dg. Afhankelijk van DS-opname en melkproductie kan de behoefte uiteenlopen van 8,3-9,1 mg Cu/kg DS.

Tabel 3. De mate waarin de zinkbehoefte gedekt is uit het aanbod in het totale rantsoen en uit alleen ruwvoer en krachtvoer in 2002 en 2003 (in mg per kg droge stof; mg/kg DS).

	Zinkbehoefte	Zinkaanbod	
	(mg/kg DS)	totaal rantsoen	ruwvoer+krachtvoer
Melkvee lacterend	29 (26-38)*	46-61	39-41
Melkvee droogstaand	23	42-65	39-48
Jongvee stal	25	40-60	34-49
Jongvee weide	25	43	43
Kalveren (5-13 mnd)	26	43-55	43

* behoefte van 29 mg Zn/kg droge stof (DS) geldt bij een DS-opname van 21,3 kg/dg en een melkproductie van 30 kg/dg. Afhankelijk van DS-opname en melkproductie kan de behoefte uiteenlopen van 26-38 mg Zn/kg DS.

De inschatting van de behoefte aan koper en zink verdient enige nuancering. In Bijlage 4.7 zijn deze beschreven, samengevat zijn deze:

- Er is nog geen goede wetenschappelijke onderbouwing voor de Cu- en Zn behoefte van melkvee. De behoefte is gebaseerd op onderzoek bij vleesvee en/of schapen;
- De koperbehoeften zijn aan de meest veilige kant ingeschat door steeds gebruik te maken van de laagste berekende absorptiecoëfficiënt. Dit betekent dat in werkelijkheid de behoefte lager kan zijn. Indien we uitgaan van de absorptiecoëfficiënten berekend volgens Jongbloed dan is de CU-behoefte voor droogstaand melkvee 16 i.p.v. 21 mg/kg DS;
- In de Cu- en Zn-behoeftenormen zit een veiligheidsmarge van 50%;
- De Cu-behoefte is gebaseerd op alleen het ruwvoergedeelte van het rantsoen en van daaruit doorgetrokken naar het hele rantsoen. Krachtvoer beïnvloed de absorptie van Cu. Onduidelijk is echter in welke richting. Echter omdat ruwvoer veruit het grootste aandeel heeft in het rantsoen (van 80% bij melkvee tot 99% bij jongvee) zal dat effect niet zo groot zijn.

Koper

Als we kijken naar het rantsoen exclusief mineralenmengsels (ruwvoer+krachtvoer) dan blijkt dat alleen bij lacterend melkvee het aanbod de behoefte dekt. De overige diercategorieën krijgen minder koper in het rantsoen aangeboden dan nodig lijkt te zijn o.b.v. de berekende behoefte.

Aanvulling met mineralenmengsels op De Marke in de jaren 2002/2003 heeft alleen voor kalveren geleid tot een voorziening die veelal boven de behoefte ligt (in sommige gevallen ook nog iets daaronder).

De overige diercategorieën (droogstaand melkvee en jongvee) lijken zelfs bij toevoeging van mineralenmengsels o.b.v. de gegevens van 2002/2003 een tekort aan koper te hebben gekregen.

We moeten bij deze constatering wel meenemen dat de berekende koperbehoefte veel onzekerheid in zich heeft (zie nuanceringen over de ingeschatte koperbehoefte). En dat in de berekening deze onzekerheid vaak is meegenomen door aan de meest veilige kant te gaan zitten. 'Het kan dus alleen maar meevallen.' Daarbij komt dat er geen gebreksverschijnselen bij die dieren op De Marke geconstateerd zijn.

Ondanks de nodige nuanceringen over de berekende behoefte van de verschillende dieren kunnen we in ieder geval constateren dat droogstaande melkkoeien, jongvee en kalveren relatief een krappere voorziening van Cu hebben dan melkvee.

Op basis van het hierboven geschetste beeld is het onverstandig om voor droogstaande melkkoeien, jongvee en kalveren de aanvulling van het rantsoen met Cu middels mineralenmengsels weg te laten.

Deze mogelijkheid is er wel bij lacterend melkvee omdat voor deze categorie er al voldoende koper in ruwvoer en krachtvoer aanwezig is.

Zink

Uit tabel 3 blijkt duidelijk dat voor alle diercategorieën aanvulling met zink in het rantsoen via mineralenmengsels overbodig is. Alleen bij zeer hoogproductieve melkkoeien is de voorziening uit alleen ruwvoer en krachtvoer aan de krappe kant. Het aanbod uit alleen ruwvoer voldoet zelfs al ruimschoots aan de behoefte. Onbekend is of aan het mengvoer ook nog zink wordt toegevoegd. Dat is in ieder geval overbodig.

Bij de overige diercategorieën kan zinktoevoeging ook worden uitgesloten. Met koper moet voorzichtiger worden omgegaan. O.b.v. de situatie op De Marke lijkt toevoeging aan het rantsoen gerechtvaardigd en uit de balansberekeningen blijkt dat deze toevoeging een veel geringere impact heeft dan de toevoeging van koper aan melkveerantsoenen.

4 Bodembeheerspoor

De bodem is een cruciaal onderdeel van de kringloop van zware metalen op bedrijfsniveau. Het vormt een buffervoorraad, vanuit de bodem vinden verliezen plaats naar het milieu en het is de basis voor een gezonde gewasgroei.

In dit hoofdstuk behandelen we twee vragen:

- Wat zijn de consequenties voor het milieu van de aanvoer van koper en zink naar de bodem in een melkveehouderijsysteem?
- Tot welk niveau is aanvoer van zware metalen naar de bodem nog acceptabel?

Om een antwoord te vinden op deze vragen gaan we eerst in op de milieuhygiënische normen en de voorziening van gewas en vee. De normen geven een maximum niveau van het gehalte metalen in de bodem (zie par 4.1). Omdat koper en zink echter ook essentiële elementen zijn voor het gewas en via het gewas ook voor de voorziening van dieren, is een minimum voorziening gewenst (par 4.2).

4.1 Milieuhygiënische normen

Afhankelijk van het perspectief gelden verschillende normen voor het gehalte zware metalen in de bodem. Hier beschrijven we de verschillende normen die gebruikt worden. In Bijlage 5.1 zijn deze nader omschreven. Sinds 1986 worden in Nederland advieswaarden toegepast voor de beoordeling van de bodemkwaliteit van landbouwgronden. Deze waarden zijn vastgesteld door een Landbouw Advies Commissie en worden sindsdien ook wel **LAC-waarden** genoemd. De LAC-signaalwaarden geven voor zware metalen (en ook organische microverontreinigingen) aan bij welke gehalten in de bodem mogelijk kwaliteitseisen voor verschillende consumptiegewassen en/of veevoer overschreden worden.

In het bodembeschermings en -saneringsbeleid wordt gewerkt met **streefwaarden en interventiewaarden**. Streefwaarden kunnen beschouwd worden als min of meer natuurlijke achtergrondwaarden en geven het niveau aan waarbij sprake is van een duurzame bodemkwaliteit. Interventiewaarden zijn representatief voor het verontreinigingsniveau waarboven sprake is van een geval van ernstige (bodem) verontreiniging dat (in principe) gesaneerd moet worden.

Bodemgebruikswaarden zijn opgesteld op basis van de landgebruiksfuncties en de daarbij behorende gebruikseisen met betrekking tot humane gezondheid, landbouwkundige praktijken, gezondheid van het ecosysteem en overige eisen.

4.2 Voorziening voor gewas en vee en adviesbasis koper en zink

Een bepaald voorzieningsniveau van koper en zink in de bodem is noodzakelijk voor gewasgroei en voldoende aanbod van deze metalen in het ruwvoer voor het vee. Alleen koper en zink in beschikbare vorm kunnen door de plant worden benut. Het is mogelijk dat het totaalgehalte koper of zink in de bodem hoog is terwijl de beschikbare hoeveelheid laag is. Een veelheid aan factoren beïnvloed de

beschikbaarheid van koper en zink in de bodem voor opname door het gewas. Dit wordt verder toegelicht in Bijlage 5 (B5.3 en verder).

Een voldoende kopertoestand en een eventuele bemesting met koper dienen om het vee via het ruwvoer van voldoende koper te voorzien. De benutting van Cu door het dier wordt niet alleen door het Cu-gehalte maar ook door het S- en Mo-gehalte in het voer bepaald. Het is dus van belang om in de bemesting rekening te houden met deze interacties.

In de bemestingsadvisering wordt tot dusver op geen enkele wijze rekening gehouden met deze effecten. Het advies hangt af van het kopergehalte van de grond en is gelijk voor alle grondsoorten. In zijn algemeenheid vindt Cu-bemesting meer plaats op grasland dan op bouwland. De advisering van grasland wijkt ook af van die van bouwland. Voor grasland wordt een minimumgehalte van 5 mg koper per kg grond aangehouden. Cu-gebrek wordt vaak veroorzaakt door beheers- en managementmaatregelen die toegepast worden tijdens de teelt, zoals overbekalking en P-bemesting. Te hoge gehalten in het gewas, met mogelijk een risico van toxiciteit voor het vee, kunnen in principe verkleind worden door toediening van Fe; deze twee elementen zijn namelijk antagonisten. Voor zover bekend wordt dit niet toegepast in Nederland.

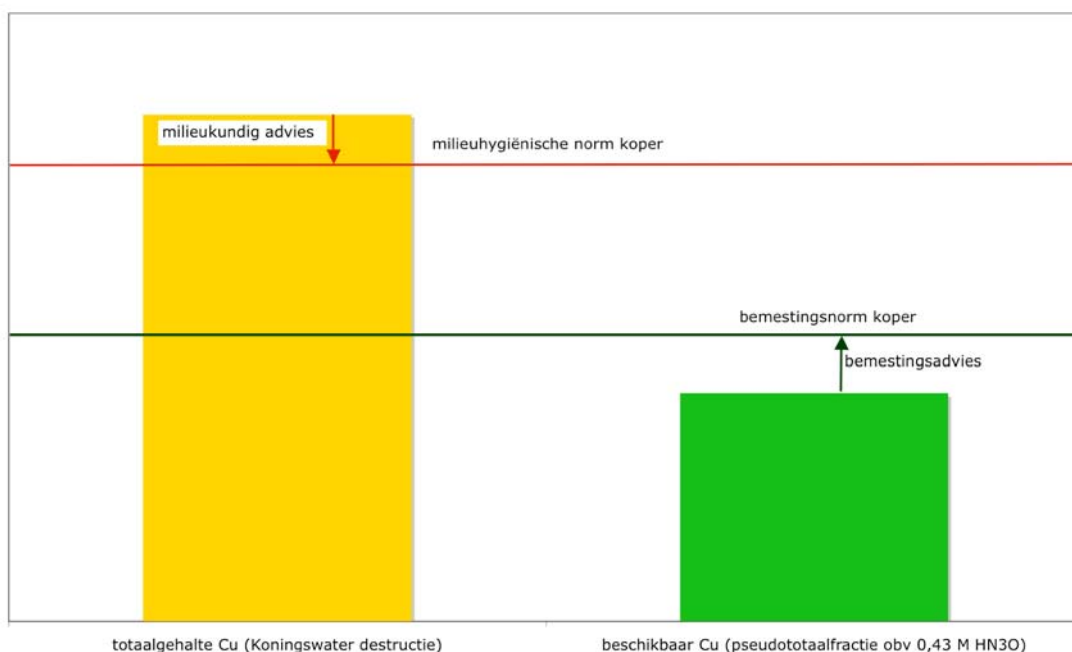
Overigens is het van belang om na een Cu-bemesting van grasland minstens twee weken te wachten met inscharen van melkvee (voor schapen een half jaar wachten). Veelal wordt Cu-houdend zout gebruikt bij de bemesting.

In Nederland zijn voor grasland geen problemen met de voorziening van Zn bekend. Waarschijnlijk heeft dat, net als bij Cu, te maken met het gebruik van organische meststoffen, waarin Zn gecomplexed aan (opgeloste) organische stof voorkomt. Door de aanwezigheid van opgeloste Zn-complexen is de mobiliteit van Zn relatief groot. Zink wordt aangevoerd via een groot aantal organische en enkele minerale meststoffen, waar het als vervuiling in zit (onder andere in tripelsuperfosfaat).

In het grondonderzoek wordt de Cu-toestand bepaald door een extractie van grond met 0,43 M HNO₃, waarmee de totale hoeveelheid geadsorbeerd Cu wordt geschat. Dit geeft een beeld van de hoeveelheid beschikbare koper.

Op basis van totaalgehalten (Koningswater destructie) wordt nagegaan of milieuhygiënische normen worden overschreden. Dit verschilt dus (per definitie hoger) van de meting op basis van beschikbaarheid (pseudo totaalfractie op basis van 0,43 M HNO₃) waarop het bemestingsadvies wordt gebaseerd.

Hierdoor is het dus mogelijk dat er een milieuhygiënische norm wordt overschreden (op basis van totaalgehalte), maar dat er toch een bemestingsadvies wordt gegeven (op basis van een beschikbaarheidsanalyse). In figuur 2 is dit uitgebeeld.



Figuur 2. Een schematische weergave van het totaalgehalte koper (o.b.v. Koningswater destructie) en beschikbaar koper (o.b.v. 0,43 M HNO₃) in dezelfde bodem in vergelijking met een milieuhygiënische norm en de bemestingsnorm.

In de huidige bemestingsadviezen voor deze metalen wordt onvoldoende rekening gehouden met de samenhang in opname met andere nutriënten, bodemfactoren (als organische stofgehalte) en chemische evenwichten van de nutriënten. In Bijlage 5.3 lichten we dat nader toe.

4.3 Koper en zink in de bodem op De Marke

Op de Marke zijn de gehalten aan Cu en Zn in de bodem gemeten (zie tabel 4).

Tabel 4. Gemiddelde gehalten Cu en Zn in de bodem van de Marke (mg/kg ds).

Diepte bouwvoor	Cu	Zn
0-20	13	33
20-40	9	23
0-40	11	28

De Vries et al. (2002) geven een beschrijving van zware-metalenbalansen op percelniveau van verschillende landbouwsystemen die deel uitmaken van Het Nederlandse Nationale Bodemonitorings Netwerk. Zij geven voor melkveebedrijven op zand de volgende gehalten (tabel 5) aan Cu en Zn in de bodem weer:

Tabel 5. Gemiddelde gehalten aan Cu en Zn in de bodem van melkveebedrijven op zand (De Vries et al., 2002).

	Metaalgehalte (mg/kg)		% OS	% klei
	Cu	Zn		
Melkvee op zand (n= 35)	16 (9-27)	31 (18-46)	7,5 (3,6-17)	3,8 (1,9-9,3)

De Marke vormt geen onderdeel van dit netwerk, maar de gemeten gehalten in de bodem van de Marke (tabel 4) passen bij de lage waarden uit deze ranges (Tabel 5).

De gehalten in de bodem op De Marke en de gemiddelden van melkveebedrijven liggen ruimschoots onder de bodemgebruikswaarden voor voedselveiligheid en fytotoxiciteit voor verschillend landgebruik (gras, veevoer ed.) op zandgrond (zie tabel B5.1 in Bijlage 5).

Hieruit kunnen we afleiden dat de milieukwaliteit van de bodem op melkveebedrijven gemiddeld genomen op dit moment niet in gevaar komt met de input van koper en zink.

Zorgelijk is echter de hoge input van zware metalen met dierlijke mest op melkveebedrijven waardoor een constante aanvoer van koper en zink in de bodem plaatsvindt. Dit leidt op termijn tot stijging van gehalten en wellicht ook tot overschrijding van de milieunormen.

Als we uitgaan van een statische balansbenadering dan zijn bij de overschotten koper en zink zoals gemeten in 2002/2003 op De Marke de streefwaarden na 83 en 430 jaar overschreden. Dat betekent dat na die termijn de bodem niet meer voldoet aan milieuhygiënische normen (tabel 6).

Door reductie van de aanvoer en overschotten in 2004/2005 (t.o.v. 2002/2003) zien we dat die termijn fors oploopt naar 390 jaar en ruim 1000 jaar voor resp. koper en zink. In Bijlage 5 (B5.6) lichten we de berekening hiervan toe.

Tabel 6. De termijn waarop milieukundige normen worden overschreden bij een verschillend overschot op de bedrijfsbalans voor koper en zink.

		2002/2003	2004/2005
koper	Overschot op de balans (g/ha)	412	75
	Streefwaarde bereikt na	83 jaar	390 jaar
zink	Overschot op de balans(g/ha)	328	118
	Streefwaarde bereikt na	430 jaar	1114 jaar

4.4 Koper en zink in het grondwater en uitspoeling

Hoge concentraties van zware metalen in het oppervlakkige grondwater kunnen leiden tot risico's voor uitspoeling naar het diepere grondwater en oppervlaktewater. De concentraties aan zware metalen in het grondwater worden echter niet alleen bepaald door de (totaal) gehalten in de bodem en de samenstelling van de bodem. Ook de samenstelling van het grondwater is van groot belang. Het is bekend dat bij een lage pH en een hoge concentratie opgeloste organische stof (DOC) de concentraties van zware metalen (met name koper) in het bodemvocht en grondwater zeer hoog kunnen zijn. Koper bindt namelijk sterk aan DOC waardoor de totale hoeveelheid koper die zich in het grondwater bevindt toeneemt bij een toenemende concentratie organische stof. Hierdoor kan overschrijding van de

streefwaarde voor koper in grondwater (15 microg/l) optreden zonder dat er sprake is van duidelijk verhoogde gehalten in de bodem. De samenstelling van het grondwater (pH en concentratie DOC) is afhankelijk van het huidige landgebruik en daarin kan dus worden gestuurd.

Voor zink geldt dat de concentratie in het grondwater sterk bepaald wordt door de zuurgraad (pH) van de bodem en het grondwater. Ook hierbij geldt dat de streefwaarde voor Zn in grondwater (65 microg/l) kan worden overschreden in het geval van een lage pH terwijl de gehalten in de bodem zelf niet sterk verhoogd zijn.

Tabel 7. Gemiddelde fluxen (gram per hectare per jaar) voor melkveehouderij op zand (zie De Vries et al., 2002 voor berekeningswijze uitspoeling).

	input	output	uitspoeling	ophoping
Cu				
melkvee op zand	206	2,4	110	94
(uitspoeling: 80-220 voor alle bedrijven op zand en veen)				
Zn				
melkvee op zand	663	50	435	117
(uitspoeling: 160-1000 voor alle bedrijven op zand en veen)				

Op de Marke is de uitspoeling uit de bouwvoor onbekend. Ook zijn de benodigde gegevens om deze te kunnen berekenen (conform bijvoorbeeld Moolenaar et al., 1997 of De Vries et al., 2002) niet bekend. Op de Marke zijn door het RIVM wel de concentraties in het ondiepe grondwater bepaald (tabel 8).

Tabel 8. Concentraties aan Cu en Zn in het ondiepe grondwater (microgram per liter).

	Cu	Zn
gemiddelde op de Marke	6,2	12
gemiddelde op 111 zandgrondbedrijven (RIVM, 2004)	11	41
de streefwaarde	15	65
de interventiewaarde	75	800

Duidelijk is dat de concentraties in het bovenste grondwater van de Marke niet verontrustend zijn verhoogd, integendeel. Op basis van deze concentraties kan de uitspoeling uit de onverzadigde zone worden benaderd. Uitgaande van een bouwvoordikte van 0,3 m is de hoeveelheid die uitspoelt uit de onverzadigde zone van 1 hectare gelijk aan 3X de concentratie in het bovenste grondwater. Dus voor Cu ($6,2 \times 3 =$) 18,6 en voor Zn ($12 \times 3 =$) 36 g/ha.

Deze waarden komen overeen met de lage waarden in de ranges die De Vries et al (2002) aangeven voor uitspoeling uit de onverzadigde zone, namelijk [7,1-81, gemiddeld 37] voor Cu en [34-741, gemiddeld 234] voor Zn.

De vraag tot hoever je moet gaan met inputreductie om de milieudoelen en kwaliteitsnormen te halen is nu nog niet te beantwoorden. Er ontbreekt inzicht in de dynamische relatie tussen enerzijds het gehalte aan Cu en Zn in de bodem en anderzijds de omvang van de uitspoeling en gewasopname. Om deze vraag te kunnen beantwoorden is het nodig om dynamische balansen op te stellen. Hier wordt in Bijlage 5.5 nader op ingegaan.

5 Beheersmaatregelen en oplossingsrichtingen

In de voorgaande hoofdstukken zijn aanknopingspunten gegeven voor maatregelen om de milieubelasting van de zware metalen koper en zink op een melkveehouderijbedrijf te reduceren.

Zoals beschreven staat in hoofdstuk 2, bieden systeem- en stofstroomanalyse een instrumentarium om zwaremetalenstromen in onderlinge samenhang en, afhankelijk van de gekozen systeemgrenzen, toch afgebakend te beschouwen. Maatregelen om belasting van de bodem met zware metalen te reduceren moeten worden getoetst op

- uitvoerbaarheid;
- effectiviteit;
- kosten.

Mogelijke maatregelen in dit verband zijn:

1. veevoedingsspoor → reductie in gebruik van mineralenmengsels
2. gezondheidsmanagement → vervangen van kopersulfaat in voetbaden

ad 1) Veevoedingsspoor

In hoofdstuk 3 hebben we beschreven dat extra voorziening van koper in het rantsoen middels mineralenmengsel alleen van nut is voor droogstaande koeien, jongvee en kalveren. Voor lacterende melkkoeien is deze aanvulling onnodig. Voorziening van extra zink in het rantsoen middels mineralenmengsels is voor alle diercategorieën onnodig.

Uitvoerbaarheid:

Het weglaten van zowel extra koper- als zinkvoorziening in het rantsoen van lacterend melkvee is goed uitvoerbaar omdat simpelweg de voorziening van het mineralenmengsel achterwege kan blijven.

Bij de overige diercategorieën is het in de praktijk lastig om wel koper aan te vullen maar geen zink omdat in de gangbare mineralenmengsels zowel koper- als zink is toegevoegd. Op De Marke wordt reeds een mengsel geleverd waarin alleen de zinktoevoeging is weggelaten. Hieraan zijn echter meerkosten verbonden omdat dit speciaal wordt vervaardigd.

Effectiviteit:

In tabel 9 is uitgewerkt in welke mate de koperaanvoer terugloopt indien de koperaanvulling in het rantsoen van lacterend melkvee wordt weggelaten.

Tabel 9. De aanvoer van koper met mineralenmengsels (in g/ha) met een onderverdeling van de aanvoer die bestemd is voor lactierend melkvee en de overige diercategorieën op De Marke.

	2001/02	2002/03	2003/04
Totale aanvoer koper met mineralenmengsels	123	118	65
Bestemd voor lactierend melkvee	92	99	47
Bestemd voor overige dieren (droogstaande melkkoeien, jongvee en kalveren)	31	19	18

Uit deze tabel blijkt dat een groot deel van de aangevoerde koper met mineralenmengsels bestemd is voor melkvee. Zelfs in 2003/2004, als al een flinke reductie in die aanvoer is behaald t.o.v. de jaren daarvoor, gaat bijna $\frac{3}{4}$ naar melkvee. Dit betekent dat door het schrappen van het verstrekken van koper met mineralenmengsels aan melkvee een significante reductie van de aanvoer van koper bereikt kan worden (in 2003/2004: 142 g/ha i.p.v. 187 een daling van 25%).

Het weglaten van de aanvulling van zink in het rantsoen met mineralenmengsels levert een forse reductie in het zinkoverschot op bedrijfsniveau. In 2001/02 en 2002/03 wordt nog rond de 250 g Zn /ha ($\pm 2/3$ van totale aanvoer) met mineralenmengsels op De Marke aangevoerd (tabel 1). In de jaren daarna is dat op De Marke al afgebouwd tot nagenoeg nul met als resultaat een fors lagere aanvoer en overschot (ruim 60% lager overschot dan in 2001/02 en 2002/03).

Krachtvoer is de grootste aanvoerpost van zink na het wegvallen van mineralenmengsels in 2004/05. Hierboven stellen we dat toevoeging van zink aan krachtvoer overbodig is. Onduidelijk is of dit gebeurt en in welke mate. Echter als dit gebeurt kan het wellicht een tweede belangrijke stap zijn om de overschotten van zink op melkveebedrijven terug te dringen.

Kosten:

Het beperken van de aanvoer van koper en zink in mineralenmengsels kan alleen door mengsels te gebruiken waarin de elementen niet zijn toegevoegd. Deze zijn (nog) niet gangbaar in de praktijk. Het geheel weglaten van mineralenmengsels kunnen we op basis van deze studie niet adviseren omdat we niet zijn nagegaan of de verstrekking van overige mineralen en vitaminen overbodig is.

Mineralenmengsels die geen koper en/of zink bevatten wijken af van de standaard mengsels in de praktijk en kosten daardoor meer. Het mengsel dat op De Marke is gebruikt vanaf 2003 waarin de hoeveelheid koper is verminderd en het zink is weggelaten is € 5,-/100 kg duurder dan het standaard mengsel.

Door specifieke omstandigheden kan de absorbeerbaarheid van Cu in het rantsoen zeer laag zijn. Zo blijkt dat vooral op veengronden door hoge Mo- en S-gehalten de absorbeerbaarheid van Cu zeer laag kan zijn.

In die gevallen kan een toevoeging van Cu noodzakelijk zijn om de Cu-behoefte te dekken. Echter ook het toegevoegde Cu (o.a. als Cu-sulfaat) zal onderworpen zijn aan de remmende werking van Mo en S op de absorbeerbaarheid van Cu, zodat aangenomen mag worden dat ook deze toevoeging een lage beschikbaarheid heeft. Er moeten dus Cu-bronnen komen met een hogere absorbeerbaarheid. In de praktijk worden diverse spoorelementen in beschermde vorm, de zogenaamde gecheleerde spoorelementen, aangeboden die een hogere absorbeerbaarheid zouden hebben dan de conventionele anorganische verbindingen. Dit soort verbindingen lijken in principe mogelijkheden te bieden voor een hogere absorbeerbaarheid maar dit is nog onvoldoende onderbouwd.

Ad 2) Gezondheidsmanagement: alternatief voor kopersulfaat voetbaden

Bij gebruik van kopersulfaat als ontsmettingsmiddel in voetbaden wordt een grote hoeveelheid koper op het melkveebedrijf aangevoerd. Via lozing in de mest komt dit product met de koper in de bodem terecht.

Uitvoerbaarheid:

In de praktijk zijn goede alternatieven voor kopersulfaat in voetbaden beschikbaar. De Gezondheidsdienst voor Dieren (GD) adviseert formaline i.p.v. kopersulfaat te gebruiken. Ook De Marke is daarop overgestapt. Overigens kent formaline wel andere nadelen.

Effectiviteit:

Op De Marke loopt de extra aanvoer van koper middels voetbaden uiteen van 47-237 g/ha tussen 2001 en 2003 (tabel 1). Na 2003 is bewust gekozen voor een alternatief om die aanvoerpost van koper uit te sluiten. Voor De Marke betekent dit een aanzienlijke verlaging van de input van koper op bedrijfsniveau.

Er zijn beperkt gegevens beschikbaar over het gebruik van koper in voetbaden in de praktijk. Onderzoek van CLM geeft aan dat bedrijven die voetbaden met kopersulfaat gebruiken (ongeveer 40% van alle onderzochte bedrijven) een extra koperaanvoer hebben van gemiddeld 623 g/ha (Boer e.a. 2006). Het extra koperoverschot op praktijkbedrijven geeft aan dat er met deze maatregel veel reductie haalbaar is.

Kosten:

De ervaring op De Marke leert dat de kosten voor het alternatief formaline vergelijkbaar zijn met kopersulfaat. Het product zelf is goedkoper maar in de regel is de dosering en frequentie van de voetbaden iets hoger.

6 Conclusies en aanbevelingen

In dit hoofdstuk beschrijven we kort de resultaten, trekken we een aantal conclusies (vet) en doen aanbevelingen (cursief gedrukt).

Kopersulfaat in voetbaden en toevoer van Cu en Zn via krachtvoer en mineralenmengsels zijn de belangrijkste aanvoerposten van Cu en Zn op melkveebedrijven. Via de dierlijke mest komen deze metalen uiteindelijk in de bodem terecht van waaruit verliezen, ophoping en opname door planten plaatsvinden.

Uitspoeling en ophoping van koper en zink vanuit en in landbouwbodems dient allereerst te worden voorkomen door beperking van de aanvoer.

In deze studie zijn we nagegaan in hoeverre beperking in de aanvoer via voetbaden en veevoeding mogelijk is. Dit is uitgewerkt voor de situatie op het Praktijkcentrum De Marke en waar mogelijk interpreteren we die resultaten voor de brede praktijk.

Deze studie onderstreept dat beperking van overmatige aanvoer een onvermijdelijk stap is om milieueffecten te beperken en dat effectieve maatregelen daartoe (onnodige mineralenmengsels en kopersulfaat voetbaden) breed toepasbaar zijn in de praktijk.

6.1 Verliezen en ophoping

Bij benadering met de statische balansmethode blijkt dat zonder beperkende maatregelen in de aanvoer, op een termijn van een kleine honderd jaar de milieunorm voor Cu in de bodem op De Marke wordt overschreden.

Met de beperkende maatregelen in de aanvoer die op De Marke zijn genomen zien we dat die termijn met een factor 5 (factor 3 voor zink) wordt opgerekt.

Dit onderstreept het belang en de effectiviteit van reductie in de aanvoer van koper en zink in de melkveehouderij.

Een dynamische balans heeft de voorkeur boven een statische om inzicht te verkrijgen in de relaties tussen gehalten aan Cu en Zn in de bodem, uitspoeling en gewasopname. Echter voor de situatie op De Marke ontbrak informatie om dynamische balansen op te stellen.

De vraag tot hoever je moet gaan met inputreductie van koper en zink om de milieudoelen en kwaliteitsnormen, ook op lange termijn, niet te overschrijden, is nu nog niet te beantwoorden.

Er is een wezenlijk verschil in analysemethoden voor de meting van gehalten in het kader van milieunormen (totaalgehalte) en van bemestingsadviezen (gehalte beschikbaar). Op basis van het bemestingsonderzoek zullen lagere gehalten worden gemeten dan op basis van een milieukundig onderzoek. Het is dus mogelijk dat er een milieukundige norm wordt overschreden (op basis van totaalgehalte), maar dat er toch een bemestingsadvies wordt gegeven (op basis van een pseudo-totaalanalyse).

De huidige bemestingsadviezen voor deze mineralen zijn niet optimaal. In de huidige adviezen wordt onvoldoende rekening gehouden met de samenhang tussen opname met andere nutriënten, bodemfactoren (als organische stofgehalte) en chemische evenwichten van de nutriënten.

Bemestingsadvisering voor koper en zink dient te worden verbeterd door de toevoer van nutriënten en sporenelementen (Cu en Zn) nauwkeuriger af te stemmen op de behoefte van het gewas, waarbij beter rekening wordt gehouden met het nalevergedrag gedurende het groeiseizoen. Dit kan als rekening wordt gehouden met de actuele beschikbaarheid (fractie geëxtraheerd met 0.01 M CaCl₂) in samenhang met de bodemeigenschappen (karakterisering van de vaste fase). Bij het advies, ofwel de vertaling naar dosering, zou bovendien rekening moeten worden gehouden met de hoeveelheid die extra meekomt met de mest t.g.v. mineralenmengsels en kopersulfaatlozingen in de mestput (zie verder B5.3 en B5.4).

Er zouden duurzaamheidsindicatoren voor het zware-metalenmanagement afgeleid moeten worden op basis van dynamische zware-metalenbalansen (zie B 5.5).

6.2 Voedingspoor

Bij koper spelen vele factoren in opname, beschikbaarheid en behoefte waardoor het beeld tussen verschillende regio's en bedrijven kan wisselen. Zo kan op veengronden door interacties met hoge gehalten molybdeen (Mo) en zwavel (S) de absorptie van koper worden geremd.

Ondanks dat deze studie slechts de situatie op De Marke betreft blijkt dat vooral bedrijven op zandgrond waarschijnlijk een voldoende voorziening van koper in het rantsoen uit ruw- en krachtvoer van lacterend melkvee hebben.

Voor zink is het extra aanbod via mineralenmengsels voor alle diercategorieën in de situatie van De Marke overbodig. Dit geldt waarschijnlijk voor een brede groep bedrijven in de praktijk.

We bevelen aan om in een bredere studie onder praktijkbedrijven in verschillende omstandigheden (grondsoort, rantsoen, intensiteit) nader te onderzoeken in hoeverre extra koper- en zinkaanbod via mineralenmengsels overbodig is.

De meest voor de hand liggende stap om aanvoer via mineralenmengsels te verminderen is het niet meer verstrekken van koper en zink via mineralenmengsels aan lacterend melkvee: Het levert een forse reductie in aanvoer van koper en zink op De Marke en het is gemakkelijk uitvoerbaar. Een nadeel is dat de kosten van dat product hoger zijn dan een mengsel met koper en zink.

Het niet verstrekken van zink maar wel van koper via mineralenmengsels voor overige diercategorieën ligt minder voor de hand omdat het minder reductie in aanvoer van koper en zink op bedrijfsniveau geeft, het is minder goed uitvoerbaar en geeft meerkosten omdat een dergelijk mineralenmengsel in de praktijk niet (beperkt) verkrijgbaar is.

Om bewustwording onder veehouders over aanvoer en gebruik van zware metalen te vergroten raden we aan om gehalten te vermelden op labels van krachtvoer.

Daarnaast bevelen we aan om in het vervolg zware metalen mee te nemen in de rantsoenoptimalisatie. Daartoe dient informatie beschikbaar te komen over gehalten in krachtvoer (informatie van de leverancier op het label) en ruwvoer (analyses).

6.3 Voetbaden

Kopersulfaat in voetbaden geeft een dergelijke hoge aanvoer van koper op melkveebedrijven dat het gebruik daarvan of verliezen daarvan richting de bodem zoveel mogelijk beperkt dienen te worden.

Verliezen naar de bodem van kopersulfaat uit voetbaden dienen te worden beperkt door na gebruik de reststroom af te voeren i.p.v. in de mestput te lozen. De veehouder kan hierin worden gestimuleerd door bijvoorbeeld deze reststroom kosteloos te mogen inleveren of door een statiegeld systeem op het product.

Het gebruik van kopersulfaat in voetbaden kan in ieder geval worden beperkt als veehouders zich houden aan de gebruiksvorschriften. Deze dienen goed gecommuniceerd te worden.

Gewenster is het als veehouders in het geheel afzien van het gebruik van kopersulfaat in voetbaden. Dit kan door het gebruik van alternatieven of het management zodanig aanpassen dat voetbaden in z'n geheel niet meer nodig zijn.

Er zijn alternatieven beschikbaar voor kopersulfaat in voetbaden, ook zijn er voldoende voorbeelden van veehouders die zonder voetbad toe kunnen. Met behulp van (praktijk)onderzoek en communicatie dient management zonder gebruik van voetbaden en het gebruik van alternatieven in voetbaden te worden bevorderd.

Bronnen

- Alloway BJ (1990) Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, 339 pp.
- Alloway BJ (2005) Zinc in soils and crop nutrition. Internet publication by the International Zinc Association (IZA) www.zincworld.org.
- Ammerman, C.B., Baker, D.H., Lewis, A.J., 1995. Bioavailability of nutrients for animals, 1st ed. San Diego: Academic Press Inc.
- Aquilar A & Van Diest A (1981) Rock-phosphate mobilization induced by the alkaline uptake pattern of legumes utilizing symbiotically fixed nitrogen. *Plant and Soil* 61, 27-42.
- Ashley JTF (1996) Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids. *Chemosphere* 33, 2175-2187.
- Barber SA (1984) Soil nutrient bioavailability, a mechanistic approach. John Wiley and Sons, New York.
- Barrow NJ (1993) Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: Robson AD (ed.) Zinc in soils and plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Bibak A, Møberg JP & Borggaard OK (1994) Content and distribution of cobalt, copper, manganese and molybdenum in Danish spodosols and ultisols. *Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil Plant Sci.* 44, 208-213.
- Boer M & Hin K (2003) Zware metalen in de melkveehouderij. Resultaten en aanbevelingen vanuit het project 'Koeien & Kansen'. CLM, Utrecht, Rapportnr. 16, 59 pp.
- Boer M, Kool A, Van der Schans F (2005) Gebruik van kopersulfaat in voetbaden. De overschotten lopen uit de klauwen. CLM onderzoek en advies BV.
- Bosveld ATC (1999) Risico's van bodemverontreinigingen in toemaakdek in de gemeente de Ronde Venen. IBN-rapport 160999.
- Brennan RF, Armour JD & Reuter DJ (1993) Diagnosis of zinc deficiency. In: Robson AD (ed.) Zinc in plants and soils. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Brundrett M (1991) Mycorrhizas in natural ecosystems. *Adv. Ecol. Res.* 21, 171-313.
- Buijsman, E. 2006 persoonlijke communicatie, Milieu en Natuur Planbureau (MNP), RIVM, Bilthoven.
- Commissie Bemesting Grasland en Voedergewassen (2002) Adviesbasis bemesting grasland en voedergewassen. www.bemestingsadvies.nl.
- CVB, 2005a. Handleiding mineralenvoorziening rundvee, schapen en geiten. Centraal Veevoederbureau, Lelystad.
- CVB, 2005b. Veevoedertabel. Centraal Veevoeder Bureau, Lelystad.
- De Vries W, Römkens PFAM, Van Leeuwen T & Bronswijk JJB (2002) Heavy Metals. Uit: Haygarth PM & Jarvis SC (eds) *Agriculture, Hydrology and Water Quality*, Chapter 5. CABI publishing, ISBN 0-85199-545-4.
- De Vries W, Römkens PFAM, Rietra RPJJ, Bonten L, Ma WC, Faber J, Harmsen J & Bloem J (2005 in press) Afleiding van Bodemgebruikswaarden voor landbouw en natuur: De Alterra bijdrage. Deel III: De Bodemgebruikswaarden voor landbouw en natuur: samenvatting en evaluatie.
- EG (2001) EG/466/2001 WarenWetregeling Verontreiniging in Levensmiddelen. Commissie tot vaststelling van maximumgehalten aan bepaalde verontreinigingen. Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen L77.
- EG (2002) 2002/32/EG Richtlijn 2002/32/EG van het Europees Parlement en de Raad van 7 mei 2002 inzake ongewenste stoffen in diervoeding - Verklaring van de Raad Publicatieblad Nr. L 140 van 30/05/2002, 0010-0022.
- EG (2002) EG/100/2002 Besluit van het Gemengd Comité van de EER nr. 100/2002 van 12 juli 2002 tot wijziging van bijlage II (Technische voorschriften, normen, keuring en certificatie) bij de EER-overeenkomst Publicatieblad Nr. L 298 van 31/10/2002, 0013-0014.

- EG (2003) EG 1334/2003. Verordening (EG) nr. 1334/2003 van de Commissie van 25 juli 2003 tot wijziging van de toelatingsvoorwaarden voor een aantal toevoegingsmiddelen van de groep sporenelementen in diervoeders Publicatieblad Nr. L 187 van 26/07/2003, 0011-0015.
- EG (2004) 2004/217/EG Beschikking van de Commissie van de Europese Gemeenschap van 1 maart tot goedkeuring van een lijst van materialen waarvan het verkeer en het gebruik in de diervoeding is verboden. (kennisgeving geschied onder nummer C(2004) 583) Publicatieblad Nr. L 067 van 05/03/2004, 0031-0033.
- EG (2004) EG/852/2004 Verordening (EG) nr. 852/2004 van het Europees Parlement en de Raad van 29 april 2004 inzake levensmiddelenhygiëne Publicatieblad Nr. L 139 van 30/04/2004, 0001-0054.
- EG (2004) EG/853/2004 Verordening (EG) nr. 853/2004 van het Europees Parlement en de Raad van 29 april 2004 houdende vaststelling van specifieke hygiënevoorschriften voor levensmiddelen van dierlijke oorsprong Publicatieblad Nr. L 139 van 30/04/2004, 0055-0205.
- EG (2004) EG/854/2004. Verordening (EG) nr. 854/2004 van het Europees Parlement en de Raad van 29 april 2004 houdende vaststelling van specifieke voorschriften voor de organisatie van de officiële controles van voor menselijke consumptie bestemde producten van dierlijke oorsprong Publicatieblad Nr. L 139 van 30/04/2004, 0206-0319.
- EG (2004) EG/882/2004. Verordening (EG) nr. 882/2004 van het Europees Parlement en de Raad van 29 april 2004 inzake officiële controles op de naleving van de wetgeving inzake diervoeders en levensmiddelen en de voorschriften inzake diergezondheid en dierenwelzijn Publicatieblad Nr. L 165 van 30/04/2004, 0001-0141.
- Fageria NK, Baligar VC & Clark RB (2002) Micronutrients in crop production. *Advances in Agronomy* 77, 185-268.
- Gahoonia TS, Claassen N & Jungk A (1992) Mobilization of phosphate in different soils by ryegrass supplied with ammonium or nitrate. *Plant and Soil* 140, 241-248.
- Hiemstra T & Van Riemsdijk WH (1996) A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488-508.
- Jongbloed, A.W., Top, A.M. van den, Beynen, A.C., Klis, J.D. van der, Kemme, P.A., Valk, H., 2001. Consequences of newly proposed maximum contents of copper and zinc in diets for cattle, pigs and poultry on animal performance and health. Report ID-Lelystad no. 2097.
- Jongbloed, A.W., DeGroot, G., Kemme, P.A., Lippens, M., Meschy, F., 2002. Study on the bioavailability of major and trace minerals. Emfema, Brussels, 108 pp.
- Jongbloed, A.W., Tsikakis, P., Kogut, J., 2004. Quantification of the effects of copper, molybdenum and sulphur on the copper status of cattle and sheep and inventory of these mineral contents in roughages. Report 04/0000637 ASG Nutrition and Food.
- Jongbloed, A.W., Kemme, P.A., Top, A.M. van den, 2004. Background of the copper and zinc requirements for dairy cattle, growing-finishing pigs and broilers. Report 04-0000635.
- Kabata-Pendias A & Pendias H (2001) Trace elements in Soils and Plants. Third Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Kinniburgh DG, Milne CJ, Benedetti MF, Pinheiro JP, Filius J, Koopal LK, Van Riemsdijk WH (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science and Technology* 30, 1687-1698.
- Kochian LV (1993) Zinc absorption from hydroponic solutions by plant roots. In: Robson AD (ed.) Zinc in soils and plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Kool A & Koskamp GJ (2003) Zware metalen op De Marke. Project de Marke Rapport 33, 23 pp.
- Laurie SH, Tancock NP, McGrath SP & Sanders JR (1991) Influence of complexation on the uptake by plants of iron, manganese, copper and zinc. I. Effect of EDTA in a multi-metal and computer simulation study. *J. Exp. Bot.* 42, 509-513.
- Lexmond, Th.M. 1992. De plant als overdrachtsfactor van milieucontaminanten naar landbouwhuisdieren. *Tijdschrift voor Diergeneeskunde* 117: 519-525.

- Lindsay WL (1991) Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. In: Mortvedt JJ, Cox FR, Shuman LM & Welch RM (eds.) *Micronutrients in agriculture*. 2^e editie. SSSA book series 4. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Loneragan JF & Webb MJ (1993) Interactions between zinc and other nutrients affecting the growth of plants. In: Robson AD (ed.) *Zinc in soils and plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Lindsay (1991).
- Marschner H (1995) *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, London.
- McCarthy JF & Zachara JM (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23, 496-502.
- McDowell, L.R., 2003a. Copper and Molybdenum. In: *Minerals in Animal Nutrition*. Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp. 235-276.
- McDowell, L.R., 2003b. Zinc. In: *Minerals in Animal Nutrition*. Academic Press Limited, London. pp. 357-395.
- Mengel K & Kirkby EA (1987) *Principles of plant nutrition*. Fourth edition, International Potash Institute, Bern, Switzerland, 687 pp.
- MIK 3, 1985. De gehalten aan enkele spoorelementen in mengvoedergrondstoffen en voor-droogkuilen en de gehalten aan enkele mineralen en spoorelementen in mengvoerders. Rapport Werkgroep "Mineralen in krachtvoer in relatie tot bemesting en milieu" NRLO-TNO, IVVO-DLO, 48 pp.
- Moolenaar SW & Lexmond ThM (1999) Heavy-Metal Balances, Part I. General aspects of Cadmium, Copper, Lead and Zinc balance studies in agro-ecosystems. *Journal of Industrial Ecology* 2 (4), 45-60.
- Moolenaar SW (1999) Heavy-Metal Balances, Part II. Management of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in European agro-ecosystems. *Journal of Industrial Ecology* 3 (1), 41-53.
- Moolenaar SW (1998) *Sustainable Management of Heavy Metals in Agro-ecosystems*. Ph.D. Thesis Wageningen Agricultural University, Wageningen, NL. ISBN 90-5485-835-4, 191 pp.
- Moolenaar SW & Lexmond ThM (1998) Heavy-metal balances of different agro-ecosystems in the Netherlands. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 46, 171-192.
- Moolenaar SW, Van der Zee SEATM & Lexmond ThM (1997) Indicators of the sustainability of heavy-metal management in agro-ecosystems. *The Science of the Total Environment* 201, 155-169.
- Moolenaar SW, Temminghoff EJM & De Haan FAM (1998) Modeling dynamic copper balances for a contaminated sandy soil following land use change from agriculture to forestry. *Environmental Pollution* 103, 117-125.
- Moraghan JT & Mascagni HJ (1991) Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: Mortvedt JJ, Cox FR, Shuman LM & Welch RM (eds.) *Micronutrients in Agriculture*. 2^e editie. SSSA book series 4. Soil Science Society of America, Madison, WI, 371-425.
- Neathery, M.W., Rachmat, S., Miller, W.J., Gentry, R.P., Blackmon, D.M., 1972. Effect of chemical form of orally administered ⁶⁵Zn on absorption and metabolism in cattle. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine* 139, 953.
- NRC, 2001. *Nutrient requirements of dairy cattle*. National Research Council. National Academic Press, Washington DC.
- PDV (2003) *Productnormen GMP-regeling diervoedersector, GMP14*.
- PDV (2003) *Verordening PDV Diervoeder 2003*.
- PPO (2003), Van Dijk W (2003) *Adviesbasis voor de bemesting van akkerbouw- en vollegrondsgroentengewassen*. Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V. Publicatienr. 307.
- Römken PFAM, Van Hove LWA & De Vries W (2005a). *Opname van metalen door landbouwgewassen. Een overzicht van beschikbare modellen en hun toepasbaarheid in het kader van de herziening van de LAC signaalwaarden*.
- Römken PFAM, LTC Bonten, RPJJ Rietra, JE Groenenberg, ACC Plette & J Bril (2005b). *Uitspoeling van zware metalen uit landbouwgronden. Schatting van de bijdrage van uitspoeling uit landbouwgronden aan de belasting van het oppervlaktewater: modelaanpak en resultaten*. Alterra Rapport 791, RIZA rapport 2003.018.

- Schindler PW, Liechti P & Westall JC (1987) Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Neth. J. Agric. Sci.* 35, 219-230.
- Spark KM, Johnson BB & Wells JD (1995a) Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European J. Soil Sci.* 46, 621-631.
- Spark KM, Wells JD & Johnson BB (1995b) Characterizing trace metal sorption on kaolinite. *European J. Soil Sci.* 46, 633-640.
- Spark KM, Wells JD & Johnson BB (1997) The interaction of a humic acid with heavy metals. *Austr. J. Soil Res.* 35, 89-101.
- Temminghof EJM, Van der Zee SEATM & Keizer MG (1994) The influence of pH on the desorption and speciation of copper in a sandy soil. *Soil Sci.* 158, 398-408.
- Temminghof EJM, Van der Zee SEATM & De Haan FAM (1997) Copper mobility in a copper contaminated sandy soil as affected by pH, solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1109-1115.
- Temminghof EJM, Van der Zee SEATM & De Haan FAM (1998a) DOC mobility and DOC coagulation in relation to copper mobility in a copper contaminated sandy soil. In: Temminghof EJM. Chemical speciation of heavy metals in sandy soils in relation to availability and mobility. PhD dissertation, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Temminghof EJM, Van der Zee SEATM & De Haan FAM (1998b) Copper speciation in sandy soil in relation to copper uptake and copper toxicity by ryegrass (*Lolium multiflorum* L.). In: Temminghof EJM. Chemical speciation of heavy metals in sandy soils in relation to availability and mobility. PhD dissertation, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Thomson CJ, Marschner H & Römheld V (1993) Effect of nitrogen fertilizer form on pH of the bulk soil and rhizosphere, and on the growth, phosphorus, and micronutrient uptake of bean. *J. Plant Nutr.* 16, 493-506.
- Van Wezel AP, De Vries W, Beek M, Otte PFM, Lijzen JPA, Mesman M, Van Vlaardingen PLA, Tuinstra J, Van Elswijk M, Römkens PFAM & Bonten L (2003) Bodemgebruikswaarden voor landbouw, natuur en waterbodem. Technisch wetenschappelijke afleiding van getalswaarden. RIVM, Alterra, Riza. RIVM-rapport 711701031. Bilthoven.
- Ward, J.D., Spears, J.W., Kegley, E.B., 1996. Bioavailability of copper proteinate and copper carbonate relative to copper sulfate in cattle. *Journal of Dairy Science* 79, 127-132.
- Weng L, Temminghoff EJM, Van Riemsdijk WH (2001) Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique. *European Journal of Soil Science* 52, 629-637.
- Zhang F, Römheld V & Marschner H (1989) Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilizing exudates. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 152, 205-210.

Bijlage 1 Zware metalen algemeen _____

S. W. Moolenaar (NMI)

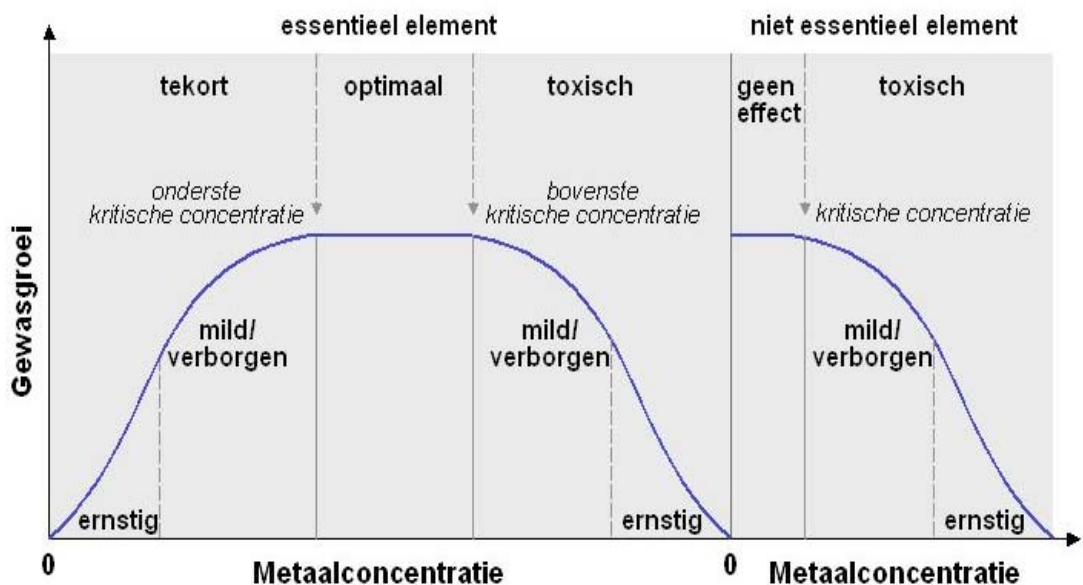
D.W. Bussink (NMI)

B1.1 Zware metalen

De klassieke definitie van zware metalen is gerelateerd aan de hoge dichtheid van deze elementen, namelijk groter dan $5\text{-}6\text{ g cm}^{-3}$. Veel van deze elementen worden ook wel spoor-elementen (trace elements) genoemd, hetgeen benadrukt dat ze gewoonlijk in relatief lage gehalten ($< 0,1$ procent ofwel $< 1000\text{ mg kg}^{-1}$) in de bodem voorkomen. Soms wordt deze term ook wel gebruikt voor elementen die bepaalde organismen in lage hoeveelheden nodig hebben, de zogenaamde essentiële elementen. Daarvoor is echter de term micronutriënten meer gangbaar.

Figuur B1.1 Typische dosis-respons curves voor metalen in gewassen (naar Alloway, 2005).

Typische dosis-respons curves voor essentiële en niet-essentiële metalen in gewassen



Er zijn drie criteria om te bepalen of een element essentieel is voor bepaalde organismen of niet (Alloway, 1990):

1. het element heeft een directe invloed op het organisme en is betrokken bij het metabolisme van dit organisme;
2. het organisme kan niet groeien noch zijn levenscyclus voltooien zonder voldoende voorziening met het element;
3. het element kan niet volledig worden vervangen door enig ander element.

Overmatige opname van essentiële elementen kan echter tot negatieve effecten leiden.

Als het gehalte aan essentiële elementen in de bodem laag is, zal de voorziening inadequaaf zijn en kunnen symptomen van tekorten zichtbaar worden. In de range van "tekort" (zie Figuur B1.1) zal een verhoging van het gehalte in de bodem tot boven de onderste kritische concentratie een positief effect sorteren. In het optimale traject heeft een verdere verhoging van het bodemgehalte geen extra positief effect meer. Boven de bovenste kritische concentratie leidt een verhoging van het gehalte in de bodem tot een nadelige effect op bodembiota en op biologische activiteit (toxisch traject).

Planten hebben metalen zoals Cu, Co, Fe, Mo, Mn, Ni en Zn nodig voor hun metabolisme en fysiologische activiteit. Zij zijn daarom niet in staat potentieel toxische zware metalen volledig buiten te sluiten. Dit geldt ook voor de niet-essentiële elementen zoals Cd, Pb en Hg. Wel kunnen planten de opname en/of translocatie van zware metalen naar hun bovengrondse delen beperken.

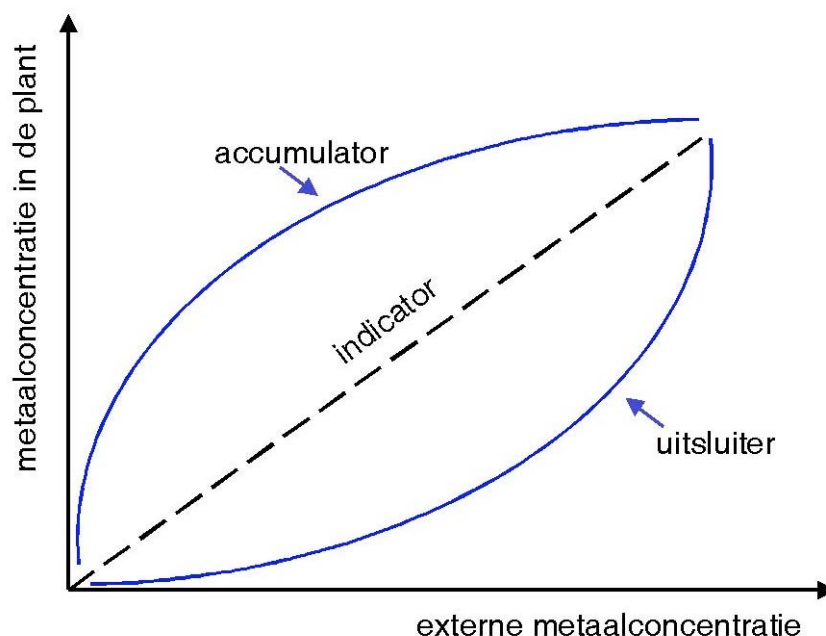
In Tabel B1.1 staat een overzicht van de meest belangrijke (spoor)elementen in dit verband: arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), kwik (Hg), nikkel (Ni), lood (Pb) en zink (Zn). Bekende essentiële elementen, ofwel micronutriënten, zijn koper en zink. Nikkel fungeert mogelijk ook als micronutriënt. Anderzijds kunnen alle genoemde sporelementen in dergelijke gehalten voorkomen in de bodem dat ze toxisch zijn voor planten en bodemleven en ook toxische effecten kunnen hebben voor dieren en mensen. Zo zijn koper, zink en nikkel in te hoge gehalten met name toxisch voor planten (fytotoxisch).

Tabel B1.1 De belangrijkste kenmerken van arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood en zink in relatie tot de effecten op de gezondheid van mens, dier en plant en op voedselveiligheid.

Element	essentieel / gezond voor			potentieel toxisch voor			toelichting
	planten	dieren	men- sen	planten	dieren	men- sen	
As	nee	ja	ja	ja	ja	ja	eerder fytotoxisch dan toxisch voor dieren; het geochemisch gedrag is vergelijkbaar met P; carcinogeen; 'Blackfoot' ziekte (Arsenicosis) in Zuid-Azië
Cd	nee	nee	nee	ja	ja	ja	smalle marge; bioaccumuleert en fytotoxisch; verrijkt in de voedselketen; carcinogeen; 'itai-itai' ziekte (cadmiumvergiftiging)
Cr	nee	ja	ja	ja	-	ja	Cr6+ is erg toxisch en mobiel in gronden; carcinogeen; Cr3+ is relatief onschuldig voor zoogdieren
Cu	ja	ja	ja	ja	ja	ja	gemakkelijk gecomplexeerd in gronden; smalle marges bij planten; immobiel in gronden; relatief onschuldig
Hg	nee	nee	nee	-	ja	ja	neemt toe in de aquatische voedselketen; een bedreiging in nieuw opgerichte waterreservoirs; 'Minimata' ziekte (kwikvergiftiging)
Ni	ja	ja	ja	ja	ja	ja	zeer mobiel in gronden en gewassen; carcinogeen
Pb	nee	nee	nee	ja	ja	ja	relatief onschuldig voor gewassen; immobiel in gronden; mensen staan bloot aan lood via gelode benzine, verf

Zn	ja	ja	ja	ja	ja	ja	en leidingen; jonge kinderen zijn het meest gevoelig voor loodvergiftiging; een wereldwijd probleem
							ruime marges; vormt gemakkelijk complexen in de bodem; het geochemisch gedrag is vergelijkbaar met Cd; mogelijk tekorten in sommige diëten; relatief onschuldig voor zoogdieren

De accumulatie van zware metalen in relatie tot de bodemconcentratie kan verschillend zijn voor verschillende genotypen van planten. Planten kunnen worden onderverdeeld in drie categorieën, zoals weergegeven in Figuur B1.2.



Figuur B1.2 Planten met een verschillende opnamekarakteristiek.

Sommige planten hebben een beperkte opname van zware metalen bij een redelijk hoge concentratie van het metaal in de bodem. Deze planten, die 'uitsluiters' worden genoemd, hebben een mechanisme om opname te vermijden of transport naar de bovengrondse plantendelen te beperken door immobilisatie van de zware metalen in hun wortels. Andere plantensoorten, accumulatoren genoemd, hebben hoge concentraties van een zwaar metaal bij relatief lage bodemconcentraties. Deze planten bezitten detoxificatie-mechanismen om zware metalen onschadelijk te maken, bijvoorbeeld door het vormen van complexen met organische zuren. Een aantal plantensoorten is zelfs in staat zware metalen tot zeer hoge concentraties in hun bovengrondse weefsels te accumuleren en worden daarom hyperaccumulatoren genoemd. De derde categorie planten zijn de indicatorplanten. Deze plantensoorten nemen een zwaar metaal op in een hoeveelheid die proportioneel is met de bodemconcentratie (zie Figuur B1.2).

De opname van metalen uit de bodem is in de regel via een bepaalde vorm van de besproken opnamekarakteristieken te relateren aan de concentratie van metalen (of de vrije metaal-activiteit) in het bodemvocht: de biobeschikbare fractie. De biobeschikbaarheid voor gewassen wordt door een complex van factoren bepaald, waarbij naast bodemchemische en bodemfysische factoren ook fysiologische eigenschappen van de plant en ecologische omstandigheden (het leefgebied, wortelingsdiepte, etc.) een grote rol spelen.

Uit onderzoek is gebleken dat de opname van verschillende metalen redelijk tot goed te beschrijven is als een functie van de concentratie of de vrije metaal-activiteit in het bodemvocht volgens:

$$\log[\text{Metaal}]_{\text{plant}} = a * \log[\text{Metaal}]_{\text{waterfase}} + b \quad (\text{I})$$

$\log[\text{Metaal}]_{\text{waterfase}}$ is de concentratie (of activiteit) van het zware metaal in de waterfase van de bodem ($\mu\text{g l}^{-1}$). Hiervoor geldt dat deze weer een functie is van een aantal bodemeigenschappen:

$$\log[\text{Metaal}]_{\text{waterfase}} = c.\log[\text{Metaal}]_{\text{bodem}} + d.\text{pH} + e.\log[\text{OS}] + f.\log[\text{klei}] + g \quad (\text{II})$$

Combinatie van vergelijking (I) en (II) geeft de volgende vergelijking (III):

$$\log[\text{Metaal}]_{\text{plant}} = \alpha + \beta.\text{pH} + \gamma.\log[\text{OS}] + \delta.\log[\text{klei}] + \varepsilon.\log[\text{Metaal}]_{\text{bodem}} \quad (\text{III})$$

Een meer gedetailleerde beschrijving wordt gegeven in Römken et al., 2005a en De Vries et al., 2005.

In tegenstelling tot organische contaminanten ondergaan metalen geen afbraak. Een te hoge toevoer van de genoemde (zware) metalen naar agro-ecosystemen kan dan ook leiden tot een ongewenste productkwaliteit van (orgaan)vlees en gewas, verminderde gewasopbrengst, ophoping (accumulatie) in de bodem, verhoogde uitspoeling naar het grondwater en negatieve effecten op het bodemecosysteem (onder andere wormen, nematoden, bacteriën en schimmels) en het omringende milieu (met name oppervlaktewater). Bescherming van de bodem(micro)organismen is de laatste tijd meer prominent onder de aandacht gekomen in verband met de Beleidsbrief Bodem (VROM, 2003), de Europese Bodemstrategie (EU Soil Strategy, 2003) en de verschillende ontwikkelingen op het gebied van agro- en bodembiodiversiteit zoals de Beleidsbrief Biodiversiteit (LNV en VROM, 2004-2005). Effecten van de bodem op het omringende milieu zijn tevens prominent op de Europese en Nederlandse agenda gekomen in verband met de implementatie van de EU Kaderrichtlijn Water (diffuse bronnen beleid).

De buffercapaciteit van de bodem is de capaciteit om negatieve effecten van toevoegingen van een contaminant te vertragen met behulp van het inactiveren van deze contaminant. Dit inactiveren wordt met name bereikt door het effectief binden van de contaminant aan bodemdeeltjes en soms ook door het vastleggen in onoplosbare verbindingen.

Boven de bovenste kritische concentratie (zie Figuur B1.1) wordt de bodem als verontreinigd beschouwd wanneer de buffercapaciteit van de bodem wordt overschreden. De buffercapaciteit verschilt aanzienlijk tussen verschillende elementen en verschillende bodems en is een afspiegeling van de kwetsbaarheid/draagkracht van de bodem.

B1.2 Risico's en de balansbenadering

Er bestaan twee principiële verschillende benaderingen om veilige niveaus af te leiden voor de belasting van het terrestrische milieu (de bodem) met potentieel toxische, persistente stoffen, zoals zware metalen.

De eerste is de risicobenadering die uitgaat van maximumwaarden voor (totaal) gehalten in de bodem. Deze maximumniveaus worden in deze benadering afgeleid van de zogenaamde 'no-observed-adverse-effect-concentrations' (NOAEC's).

De tweede benadering is gestoeld op het uitgangspunt 'geen netto degradatie'. Deze benadering gaat uit van het voorzorgprincipe, waarbij het doel is om accumulatie van mogelijk schadelijke elementen in de bodem te voorkomen.

Beide benaderingen gaan er dus vanuit dat 'risico's' moeten worden voorkomen, maar er is een fundamenteel verschil in risicoperceptie. Dit verschil in perceptie hangt samen met verschillen in (milieu)prioriteiten en met de visie op risico's en het voorkomen ervan. De risicobenadering staat een bepaalde mate van ophoping in de bodem toe totdat een kritisch niveau is bereikt. De benadering waarbij gekozen wordt voor het volledig voorkomen van verdere accumulatie stelt de persistentie van metalen meer centraal in relatie tot het behoud van alle bodemfuncties op langere termijn.

Er bestaat deels echter een schijnbare tegenstelling tussen de twee benaderingen. In Nederland overschrijden de achtergrondgehalten soms al bepaalde risiconiveaus die afgeleid zijn op basis van ecotoxicologische parameters. In dergelijke gevallen zou ook volgens een risicobenadering verdere ophoping in de bodem dus voorkomen moeten worden. Met name voor cadmium wordt ook internationaal benadrukt dat er slechts een smalle marge bestaat tussen de hoeveelheid cadmium die ingenomen wordt met een normaal dieet en de hoeveelheid cadmium die resulteert in nadelige effecten op de gezondheid. In het geval van cadmium zal dus vanuit voedselveiligheids oogpunt het streven in de regel zijn om verdere ophoping in de landbouwbodems te voorkomen. De abstracte term voedselveiligheid krijgt in de praktijk meestal handen en voeten door concrete normen voor de voedselkwaliteit: de Warenwet-normen. Ook exportcriteria kunnen een belangrijke kwaliteitsnorm zijn. Wanneer er geen Warenwetnormen zijn afgeleid voor bepaalde elementen in bepaalde gewassen of organen, is er ook niet een direct terugkoppelingsmechanisme beschikbaar waaraan 'voedselveiligheid' kan worden afgemeten.

Volgens de Nederlandse Gezondheidsraad zijn gezondheidsrisico's met name te verwachten bij lood en cadmium. Andere metalen komen minder vaak in te hoge gehalten in de bodem voor. Bovendien leiden hoge concentraties in de bodem niet altijd tot een te hoge blootstelling van mensen, ondermeer doordat hoge gehalten in de bodem toxisch zijn voor het gewas zelf (fytotoxiciteit). Dit geldt bijvoorbeeld voor nikkel, zink, koper en mogelijk voor arseen.

Naast het meten van bepaalde elementen in bepaalde producten (onder andere in het kader van handhaving van de Warenwet), is er een alternatieve manier om een beeld te krijgen van de (ontwikkeling in) bodem- en voedselkwaliteit, namelijk met behulp van de balansmethode. Hierbij wordt de toevoer en de afvoer van bepaalde elementen gemonitord of berekend. Dit kan gebeuren op verschillende schaalniveaus, afhankelijk van de gekozen systeemgrenzen ofwel het beschouwde analyseiniveau. Gekozen kan worden voor een balans op macroniveau: een land of een regio (bijvoorbeeld een stroomgebied). Dit gebeurt bijvoorbeeld in de CBS-stofbalansen. Meer gedetailleerde analyses kunnen plaatsvinden met een bedrijfsbalans (farm-gate balance) of een perceelsbalans (field-scale balance). Inzicht in de ophoping van zware metalen in de bodem en de daaruit volgende uitspoeling en opname door gewassen kan verkregen worden met behulp van zware-metalenbalansen.

Een balans op perceelsniveau neemt alleen de toevoer- en afvoerposten in beschouwing die direct met de bodem van het betreffende perceel te maken hebben.

Een balans op bedrijfsniveau beschouwt de stromen naar en van het bedrijf, waarbij de karakteristieke zware metalenstromen op het agrarische bedrijf als geheel worden beschouwd. Hiermee kan dus het metalenmanagement op bedrijfsniveau worden vormgegeven.

Systeem- en stofstroomanalyses bieden een goed instrumentarium om zware-metalenstromen in onderlinge samenhang en, afhankelijk van de gekozen systeemgrenzen, toch afgebakend te beschouwen. Zware-metalenbalansen kunnen opgesteld worden als onderdeel van een dergelijke analyse (Moolenaar, 1998). Op basis van dergelijke balansen kan worden vastgesteld welk metaal leidt tot ongewenste gehalten in de bodem, in het grond- en oppervlaktewater, in gewassen en vee en in bodemorganismen. Een dergelijke analyse voorkomt probleemafwenteling en leidt tot het inzetten van gerichte maatregelen die effect sorteren (Moolenaar et al., 1997).

De balansposten die in de regel worden beschouwd in relatie tot agro-ecosystemen zijn:

- toevoerposten/bronnen: depositie, ruw- en krachtvoer, dierlijke mest en kunstmest;
- afvoerposten: uitspoeling, afspoeling en erosie, gewasafvoer, dierlijke mest en afvoer met vee (organen, vlees, melk); en
- interne stromen: bodem, gewas, dierlijke mest, dieren.

Bijlage 2 Zware metalen balans_____

A. Kool (CLM)
S. W. Moolenaar (NMI)

B2.1 De Marke tussen 2001 en 2005

In deze Bijlage beschrijven we de balansen voor koper, zink en cadmium op De Marke voor de boekjaren 2001/2002 tm 2004/2005.

Daarmee is dit een vervolg op de beschreven zware metalen balansen in Kool en Koskamp (2003). Allereerst gaan we kort in op de verschillende aan- en afvoerposten, daarna geven we de balansen.

Krachtvoer

In de afgelopen vier jaar zijn geen metingen verricht aan de zware metalengehaltes in de verschillende gebruikte krachtvoerders op De Marke. Wel zijn berekende en eventueel toegevoegde gehalten door de leverancier opgegeven. Probleem hierbij is dat slechts voor een deel van de krachtvoerders gehalten aangegeven zijn en per krachtvoeder vaak gehalten van 1 of meerdere metalen ontbreken. Verder is de betrouwbaarheid van deze opgegeven gehalten onduidelijk. Dat blijkt als we de opgegeven gehalten vergelijken met de analyses van een jaar eerder (tabel B2.1). Dit verschil wordt waarschijnlijk verklaard doordat de voederleverancier niet beschikt over de juiste gehalten in alle grondstoffen waaruit het krachtvoeder is samengesteld.

Tabel B2.1 De gehalten koper en zink (mg/kg) in twee krachtvoerders volgens analyses uit 2000 en opgegeven door de leverancier in 2001.

	Koper		Zink	
	Analyse 2000	Opgave 2001	Analyse 2000	Opgave 2001
Componentbrok	28,4	15	56	24
Prelakpellet	63	40	274	239

Om toch te werken met de meest representatieve gehalten zware metalen in het krachtvoer hebben we voor de volgende aanpak gekozen:

- krachtvoerders die in eerdere jaren zijn geanalyseerd op zware metalen: voor deze voeders gebruiken we de meest recente analyseresultaten (zie Kool & Koskamp 2003).
- krachtvoerders waarvan geen analyseresultaten uit het verleden beschikbaar zijn (omdat ze toen niet bemonsterd zijn of nieuw toegevoegd aan rantsoen): voor deze voeders gaan we uit van een forfait, gebaseerd op de analyses van de afgelopen jaren, zie hieronder.

Forfait:

In tabel B2.2 staan de gemiddelde gehalten van de geanalyseerde krachtvoerders op De Marke tussen 1995 en 2001.

Tabel B2.2. De gemiddelde gehalten (mg/kg) van de geanalyseerde krachtvoerders op De Marke tussen 1995 en 2001.

	koper	cadmium	zink
95/96	28,5	0,11	70,3
96/97	25,9	0,1	65,8
97/98	22,8	0,1	62,7
98/99	25,2	0,1	63,7
99/00	22,4	0,14	61,8
00/01	27,4	0,02	57,2

Het gehalte koper schommelt tussen ruim 22,8 mg/kg en 28,5 mg/kg zonder een duidelijke trend over de jaren. We stellen voor om voor het forfait te kiezen voor het gemiddelde over deze 6 jaar van 25,4 mg/kg. Het gehalte zink daalt wel duidelijk van 70,3 mg/kg naar 57,2 mg/kg. Om recht te doen aan deze daling stellen we voor niet te kiezen voor het gemiddelde over 6 jaar maar te kiezen voor het gemiddelde van de laatste 2 jaar; 59,5 mg/kg. Het cadmiumgehalte is het laatste jaar veel lager wat komt door een nauwkeuriger meetmethode. We stellen voor deze waarde te nemen voor het forfait; 0,02 mg/kg.

Tabel B2.3. De forfaitaire gehalten zware metalen in het krachtvoer van De Marke.

	koper	cadmium	zink
Forfait krachtvoer De Marke	25,4	0,02	59,5

Mineralen

Onder de categorie 'mineralen' vallen mineralenmengsels en overige minerale producten zoals kalk en ureum.

De gehalten zink en koper in mineralenmengsels zijn bekend omdat de leverancier dat op het etiket vermeld. Voor de overige minerale producten gaan we uit van analyses van eerdere jaren en waarden uit Kool & Koskamp (2003).

Ruwvoer

De verschillende partijen ruwvoer zijn met de ruwvoeranalisys van BLGG bemonsterd op koper en zink.

Kunstmest

In de boekjaren tm 2003/2004 is KAS en een kalkmeststof gebruikt. Voor KAS gebruiken we de geanalyseerde gehalten uit 2000. Voor de kalkmeststof gaan we uit van de gehalten voor Betacal Flow uit Kool & Koskamp (2003).

Sinds 2004/2005 gebruikt De Marke geen kunstmest meer. In dit jaar is alleen de nog aanwezige voorraad van het voorafgaande jaar opgemaakt.

Strooisel

Onder strooisel vallen stro en zaagsel. Voor beide producten gaan we uit van de gehalten uit Kool & Koskamp (2003).

Kopersulfaat uit voetbaden

Kopersulfaat voor voetbaden is een verbinding van koper, sulfaat en watermoleculen. Per kg bevat het 260 g koper. Vanwege de hoge aanvoer van koper met dit product is eind 2003 besloten om dit niet meer te gebruiken op De Marke. We zien dan ook dat in 2003/2004 het restje nog wordt opgemaakt, het jaar erna wordt het helemaal niet meer gebruikt.

Co-vergisting

In 2004 is begonnen met het aanvoeren van producten t.b.v. co-vergistingsonderzoek. Onderdeel daarvan is de analyse hoeveel zware metalen daarmee worden aangevoerd. Daarom zijn de gehalten in deze producten ook bepaald.

Dierlijke mest

De post dierlijke mest is op De Marke een post die alleen het verloop in de voorraad aangeeft. Er vindt geen aan- of afvoer plaats van mest op De Marke. Voor het gehalte gaan we uit van een forfait uit Kool& Koskamp (2003).

Afvoerposten dieren en melk

Voor de afvoerposten dieren en melk gaan we uit van literatuurwaarden zoals die ook worden gebruikt in Kool& Koskamp (2003). Deze waarden zijn gebaseerd op literatuur van eind jaren '90. Zijn er recentere gegevens bekend?

Depositie en uitspoeling

Volgens het RIVM is de depositie van koper en zink tegenwoordig naar schatting resp. 10 en 40 g/ha (Buijsman, 2005). Dit is resp. 8 en 124g/ha lager dan literatuurwaarden die in Kool& Koskamp (2003) hebben gebruikt voor balansberekeningen voor eerdere jaren op De Marke. Die waarden waren gebaseerd op onderzoek van begin jaren '90 en zijn dus duidelijk minder representatief.

Recent onderzoek naar de uitspoeling van koper en zink op landbouwbedrijven geeft aan dat de uitspoeling op melkveebedrijven op zand voor koper en zink resp. 110 en 435 g/ha is. Overigens lijkt deze uitspoeling te hoog voor de situatie op De Marke omdat depositie plus het landbouwkundig overschot kleiner is dan de uitspoeling.

Tabel B2.4. De balansen van koper, zink en cadmium op De Marke (in g/ha).

<i>Koper</i>	01/02	02/03	03/04	04/05
krachtvoer	57	56	66	61
mineralen	123	118	65	45
ruwvoeraanvoer	0	0	0	0
kunstmest	1	1	2	0
strooisel	2	1	1	2
kopsulfaat voor voetbaden	71	237	47	0
co-vergisting				3
ruwvoer voorraadverschil	-12	-9	11	12
dierlijke mest voorraadverschil	4	10	-2	-46
dieren	0	0	0	0
melk	1	1	1	1
depositie	10	10	10	10
uitspoeling	110	110	110	110
aanvoer excl. Depositie	246	413	191	77
afvoer excl. Uitspoeling	1	1	1	1
landbouwkundig overschot	245	412	189	75
werkelijk overschot	145	312	89	-25

<i>Zink</i>				
	01/02	02/03	03/04	04/05
krachtvoer	134	135	163	154
mineralen	254	249	68	1
ruwvoeraanvoer	0	0	0	0
kunstmest	11	7	10	0
strooisel	9	3	9	10
kopsulfaat voor voetbaden	0	0	0	0
co-vergisting				18
ruwvoer voorraadverschil	-55	-40	59	55
dierlijke mest voorraadverschil	6	17	-3	-76
dieren	2	2	1	2
melk	43	42	41	42
depositie	40	40	40	40
uitspoeling	435	435	435	435
aanvoer excl. Depositie	360	372	306	162
afvoer excl. Uitspoeling	45	44	42	44
landbouwkundig overschot	315	328	263	118
werkelijk overschot	-80	-67	-132	-277
<i>Cadmium</i>				
	01/02	02/03	03/04	04/05
krachtvoer	0,06	0,08	0,08	0,08
mineralen	0,01	0,01	0,01	0,01
ruwvoeraanvoer	0,00	0,00	0,00	0,00
kunstmest	0,22	0,15	0,14	0,00
strooisel	0,05	0,02	0,05	0,05
kopsulfaat voor voetbaden	0,00	0,00	0,00	0
co-vergisting				0,00
ruwvoer voorraadverschil	-0,13	-0,05	0,13	0,36
dierlijke mest voorraadverschil	0,04	0,10	-0,02	-0,46
dieren	0,04	0,03	0,03	0,03
melk	0,00	0,00	0,00	0,00
depositie	0,674	0,674	0,674	0,674
uitspoeling	2,6	2,6	2,6	2,6
aanvoer excl. Depositie	0,25	0,31	0,38	0,05
afvoer excl. Uitspoeling	0,04	0,04	0,03	0,04
landbouwkundig overschot	0,21	0,27	0,35	0,01
werkelijk overschot	-1,71	-1,65	-1,57	-1,91

B2.2 De nationale zware metalenbalans

Het CBS stelt voor koper, zink en cadmium jaarlijks een zware metalenbalans op (zie Tabel 2.2). Een aanname bij deze gegevens is dat er op bedrijfsniveau geen zware metalen worden bijgevoerd, maar uit verschillende onderzoeken (Kool & Koskamp, 2003; Boer & Hin, 2003) blijkt dat in de melkveehouderij een toenemend aandeel van het koper en zink met mineralenmengsels wordt aangevoerd. Dierlijke mest is veruit de belangrijkste aanvoerpost voor koper, zink en cadmium naar de bodem. Naast dierlijke mest zijn kunstmest en depositie belangrijke aanvoerposten op de balans voor cadmium.

Voor het jaar 2003 zijn de bronnen die voor meer dan 20 procent van de netto belasting verantwoordelijk zijn vetgedrukt. Uit Tabel B2.5 blijkt dat voor de metalen koper en zink de bijdrage van dierlijke mest aan de belasting van landbouwgronden verreweg het grootste is. Belangrijke nuancering bij de nationale balansen is dat de aanvoerposten kopersulfaat in voetbaden en Cu en Zn in mineralenmengsels niet op de CBS balansen staan. In de balansen voor De Marke hebben we echter kunnen zien dat deze wel degelijk een significante (en extra!) bron vormen.

Tabel B2.5. Belasting van landbouwgronden met zware metalen, 1980-2002.

	1980	1986	1990	1995	2000	2001 ¹⁾	2002 ¹⁾	2003 ¹⁾ , voorlopige cijfers
Koper (Cu)								
	<i>x1000 kg</i>							
bruto belasting	1.360	1.140	970	800	780	535	525	495
w.v. dierlijke mest	1.050	850	750	700	700	450	450	425
kunstmest	150	140	120	50	50	50	40	35
natte en droge depositie	80	90	50	20	20	20	20	20
overige bronnen ²⁾	80	60	50	10	15	10	15	15
w.v. zuiveringsslib	39	38	37	1	1	1	1	?
afvoer met gewas	140	140	130	110	100	105	100	95
netto belasting	1.220	1.000	840	690	680	430	425	400
<i>(excl. uitspoeling)</i>								
Zink (Zn)								
bruto belasting	2.400	2.370	2.270	2.260	2.170	1.580	1.540	1.520
w.v. dierlijke mest	1.800	1.900	1.750	1.900	1.900	1.300	1.300	1.250
kunstmest	150	160	140	60	60	50	50	50
natte en droge depositie	260	130	180	70	70	70	80	80
overige bronnen ²⁾	190	180	200	140	140	160	110	140
w.v. zuiveringsslib	115	110	114	5	5	5	5	?
afvoer met gewas	700	750	690	720	570	570	580	560
netto belasting	1.700	1.620	1.580	1.540	1.600	1.010	960	960
<i>(excl. uitspoeling)</i>								
Cadmium (Cd)								
bruto belasting	16	13	9	6	6	5	5	5
w.v. dierlijke mest	6	4	4	3	3	3	3	3
kunstmest	7	7	4	2	2	2	1	1
natte en droge depositie	2	1	1	1	1	1	1	1
overige bronnen ²⁾	1	0	0	0	0	0	0	0
w.v. zuiveringsslib	1	0	0	0	0	0	0	0
afvoer met gewas	3	4	3	3	3	3	3	3
netto belasting	12	9	6	3	3	2	2	2
<i>(excl. uitspoeling)</i>								

Bron: Van Eerdt (1999), Delahaye

CBS/MC/mei04/0097 (2003).

Cijfers vanaf 2001 op basis van nieuwe berekeningsmethode voor dierlijke mest

(Bron: Delahaye R *et al.*, 2003). Zuiveringsslib, overige organische meststoffen en bestrijdingsmiddelen. Vanaf 2001 inclusief aanvoer door de jacht (alleen bij zink).

Bronnen: www.rivm.nl/milieuennatuurcompendium en CBS StatLine.

In Tabel B2.6 staat weergegeven welke gevolgen deze balansoverschotten hebben op de ophoping van zware metalen in de bodem.

Tabel B2.6 Ophoping van zware metalen in de bodem, g ha⁻¹ jaar⁻¹.

Grondgebruik	Cd	Cu	Zn
melkveehouderij-extensief-zand	3	147	201
melkveehouderij-intensief-zand	2	189	258
intensieve veehouderij-zand	2	255	668
akkerbouw-zand	2	275	349
bos-zand	-7	-15	-1 217
melkveehouderij-veen	3	112	320
akkerbouw-zeeklei	2	199	378
melkveehouderij-zeeklei	2	98	192
melkveehouderij-rivierklei	3	341	700
groenteteelt	2	-57	-484
bollenteelt	3	198	461

Deze ophoping in de bodem leidt natuurlijk ook tot uitspoeling vanuit de bodem. Op basis van een partitiemodel dat de adsorptie van zware metalen beschrijft, is voor een 16-tal bodem-type-landgebruikcombinaties de concentraties van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn in lateraal en verticaal uittredend water berekend voor een drietal hydrologische situaties (droog, gemiddeld en nat). In geval van de laterale flux is de berekende hoeveelheid Cu en Zn die via uitspoeling het oppervlaktewater kan bereiken (uitgedrukt als percentage van de totale vracht die via andere bronnen in het oppervlaktewater komt):

Cu: 43%

Zn: 96%.

De bijdrage van uitspoeling van Cu en Zn via bodems levert dus ook een zeer belangrijke bijdrage aan de belasting van het oppervlaktewater.

[Bron: Römkens *et al.*, 2005b]

Een juist gebruik van zware-metalenbalansen vereist dat er aandacht is voor:

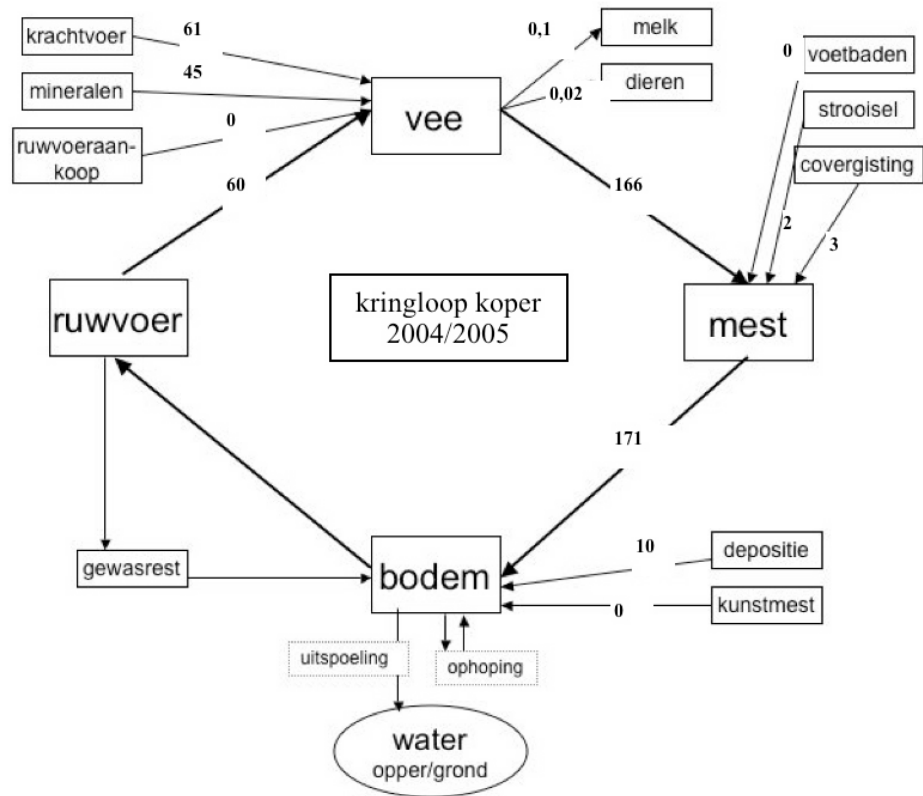
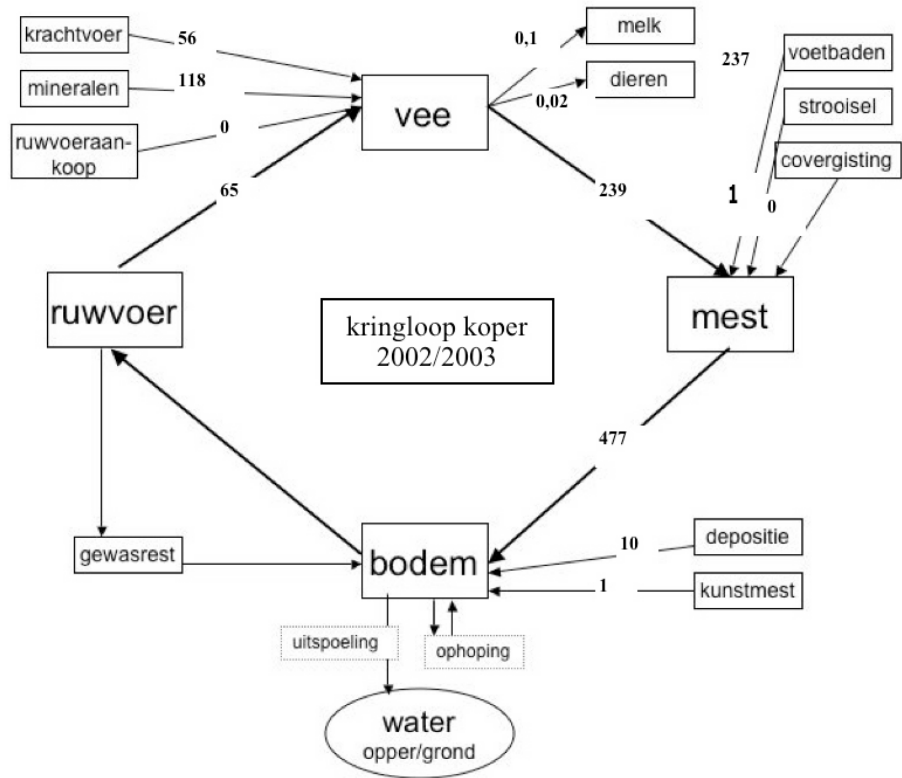
- de definitie van het systeem;
- toe- en afvoerstromen in relatie tot dit systeem;
- betrouwbaarheid van literatuurdata en metingen;
- kwantificeren en presenteren van data; en
- interpretatie van de balans in termen van 'duurzaamheid' met behulp van duurzaamheidsindicatoren.

Op basis van deze verschillende onderdelen kunnen specifieke en effectieve opties worden afgeleid om tot beter beheer van zware metalen in de melkveehouderij te komen.

B2.3 De kringloop van zware metalen op De Marke

In figuren B2.1 en B2.2 is de kringloop voor zware metalen op een melkveehouderijbedrijf in beeld gebracht middels de stromen voor koper (in g/ha) op De Marke.

In tabel B2.7 zijn de posten voor de verschillende jaren uiteengezet.



Figuur B2.1 en B2.2 De kringloop voor koper op De Marke voor boekjaar 2002/2003 en 2004/2005 (in g/ha).

Tabel B2.7. De posten in de kringloop van koper op De Marke (in g/ha)

Input Vee:	2001/2002	2002/2003	2003/2004	2004/2005
Krachtvoer	57	56	66	61
Mineralen	123	118	65	45
Ruwvoeraankoop	0	0	0	0
Ruwvoer	55 +/+	65 +/+	60* +/+	60* +/+
Totaal	235	239	191	166

* schatting o.b.v. twee voorgaande jaren

Output Vee:	2001/2002	2002/2003	2003/2004	2004/2005
Melk	0,1	0,1	0,1	0,1
Dieren	0,02	0,02	0,02	0,02
Totaal input	235 -/-	239 -/-	191 -/-	166 -/-
Mest	235	239	191	166

Input bodem via mest	2001/2002	2002/2003	2003/2004	2004/2005
Mest	235	239	191	166
voetbaden	71	237	47	0
strooisel	2	1	1	2
Co-vergisting	0 +/+	0 +/+	0 +/+	3 +/+
Totaal	308	477	239	171

Totale input bodem	2001/2002	2002/2003	2003/2004	2004/2005
Mest	308	477	239	171
kunstmest	1	1	1	0
depositie	10+/+	10 +/+	10 +/+	10 +/+
Totaal	319	489	250	181

Bijlage 3 Regelgeving

S. W. Moolenaar (NMI)

Zware metalen komen via verschillende wegen in levensmiddelen terecht. Om de gehalten zware metalen in de voedselketen te reguleren kan op verschillende plaatsen in de keten worden ingegrepen. Om de receptor (plant, vee en uiteindelijk de mens) te beschermen zijn normen opgesteld voor voedselveiligheid van levensmiddelen voor de gehele keten. Deze wet- en regelgeving beslaat de WarenWet, de LandbouwkwaliteitsWet, de BestrijdingsmiddelenWet en wetgeving betreffende diervoeding. In een aantal van deze wetten (WarenWet, BestrijdingsmiddelenWet en Wet- en regelgeving diervoeding) zijn regels opgenomen betreffende zware metalen en arseen.

Regelgeving op het niveau van de receptor kenmerkt zich door maximumgehalten in het (eind-)product of levensmiddel. Deze normen zijn dan ook uitgedrukt in mg kg^{-1} product. Op het niveau van de receptor gelden in Nederland de Warenwetnormen, de normen uit de BestrijdingsmiddelenWet en de normen uit de Wet Diervoeders. In dit hoofdstuk wordt eerst ingegaan op deze afzonderlijke wetten en vervolgens wordt ingegaan op de controle op deze normen.

Warenwet

Tot 16 maart 2001 waren de maximumgehalten voor bepaalde verontreinigingen geregeld in de WarenWetregeling Verontreinigingen in Levensmiddelen deel A-11.16 van de Warenwet (Staatscourant, 1999). Deze warenwetnormen zijn gebaseerd op een toxicologische onderbouwing (Maximaal Toelaatbaar Risico: $\text{MTR}_{\text{humanaan}}$) of op overwegingen van haalbaarheid (ALARA, As Low As Reasonable Achievable). Inmiddels zijn EU-normen van kracht geworden (verordening EG/466/2001 van de commissie tot vaststelling van maximumgehalten aan bepaalde verontreinigingen). Een verordening als deze hoeft, in tegenstelling tot richtlijnen, niet eerst omgezet te worden in Nederlandse wet- en regelgeving, maar is 20 dagen na het verschijnen in het Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen ook van kracht in Nederland. Verordening EG/466/2001 bevat maximumgehalten voor cadmium, lood en kwik, maar niet voor koper en zink.

Bestrijdingsmiddelenwet

Voor koperverbindingen zijn normen opgenomen in de Regeling Residuen van Bestrijdingsmiddelen (zie Tabel B3.1).

Tabel B3.1. Toegelaten maximumgehalten koperverbindingen uit de regeling 'Residuen van Bestrijdingsmiddelen maximumgehalten' opgesteld voor de residuen in landbouwproducten.

Voedingsmiddel	Cu-verbindingen, mg kg^{-1}
appelen	20
peren	20
selderij	50
aardappelen	3
thee	250
cacaoproducten	50
overige plantaardige producten	20

Diervoedernormen

De diervoedernormen zijn gericht op de bescherming van de gezondheid van mens en/of dier. Accumulatie van koper, zink, nikkel en chroom in dierlijke organen en producten wordt niet beschouwd als een wezenlijk probleem (Van Wezel et al., 2003). Voor cadmium, kwik, lood en arseen vormt accumulatie in dierlijke organen en producten echter wel een probleem. Daarom worden de gehalten van deze stoffen in diervoeders middels twee Europese richtlijnen gereguleerd. Dit zijn de richtlijn 2002/32/EG inzake ongewenste stoffen in diervoeding (PB L140) en de richtlijn 2003/100/EG (PB L285) tot wijziging van bijlage I bij Richtlijn 2002/32/EG. Hierin zijn maximumgehalten van de voedermiddelen voor arseen, lood, kwik en cadmium vastgelegd. De richtlijnen worden door het ministerie van LNV omgezet in Nederlandse wet- en regelgeving (kaderwet diervoeders).

Tot oktober 2004 werden de EU-richtlijnen in belangrijke mate in nationaal recht omgezet via een productschapsverordening. Sinds het van kracht worden van de Kaderwet Diervoeders (18 oktober 2004) vindt dat binnen dat wettelijke kader plaats door het Ministerie van LNV.

In januari 2004 is de bevoegdheid van de minister om bij incidenten bestuurlijke maatregelen te treffen ingegaan. De diervoederwetgeving is grotendeels een omzetting van voorschriften die in EU-verband zijn vastgesteld. Deze regelgeving is nu grotendeels opgenomen in de zogenaamde Kaderwet Diervoeders. Deze wet valt onder de competentie van het Ministerie van LNV (de bevoegde autoriteit) en is kaderstellend. Voor een groot deel is de EU-wetgeving voor de diervoedersector gebaseerd op de Algemene Levensmiddelenverordening ('General Food Law') (www.pdv.nl, 2005).

Het beleid rond ongewenste stoffen in diervoeders is dat de normstelling primair op diervoeders (voor directe vervoeding) gericht is. Indien dit onvoldoende is, worden maximumgehalten van de desbetreffende ongewenste stoffen of producten vastgesteld voor die voedermiddelen voor de mengvoederindustrie, die duidelijk aanwijsbaar de overschrijding van het maximumgehalte voor mengvoeder veroorzaken (PDV, 2003).

Naast de verordening heeft de diervoedersector een regeling 'Productnormen GMP' (PDV, 2003; GMP 14). Bij de normering wordt onderscheid gemaakt in actie- en afkeurgrenzen. Voor kwik, cadmium en arseen betreft het afkeurgrenzen uit verordening 2002/32/EG. Voor koper en zink betreft het afkeurgrenzen van richtlijn 1334/2003/EG. Daarnaast geeft de GMP aanvullende afkeuringgrenzen voor koper en zink in diervoeders voor de biologische landbouw. Voor een overzicht van de normen voor diervoeders verwijzen we naar bijlage 4.

Controle op de naleving

De Rijksdienst voor de keuring van Vee en Vlees (RVV) heeft als taak er binnen Nederland op toe te zien dat bij de productie en afzet van dieren en dierlijke producten voldaan wordt aan de eisen ten aanzien van volksgezondheid, diergezondheid en het welzijn van dieren. Hier valt ook de controle op de diervoedernormen onder. In dit kader heeft de RVV de witte vlekken in de diervoederketen in kaart gebracht. Hieruit bleek dat een zeer grote diversiteit aan eenvoudige en gemengde producten afkomstig uit binnen- en buitenland, wordt toegepast in diervoeders (VWA/RVV, 2003). Door de VWA/RVV wordt gemeten bij mengvoederfabrikanten, in mineralenmengsels, premix, voormengsels, grasdrogerijen, gras- en luzernebrok en bij zelfmengende veehouders (persoonlijke mededeling Albert Lam, VWA). Arseen, lood, kwik en cadmium worden vaak gemonitord. In een aantal situaties wordt ook nikkel gemeten. De VWA/RVV meet niet of nauwelijks aan het begin van de keten. Dit maakt het niet eenvoudig een verhoogde concentratie terug te voeren op een verhoogd gehalte in de bodem op een bepaalde locatie, of tot (kunst)mestgebruik op een bepaalde locatie.

Het Productschap DierVoeders (PDV) monitord of aan de eisen gesteld in GMP+ wordt voldaan. PDV heeft een Databank Ongewenste Stoffen en Producten (DOS) waarin de gegevens van de monitoringsprogramma's worden opgeslagen. De volledige database (zware metalen, mycotoxinen, en dergelijke) is alleen toegankelijk voor bedrijven die deelnemen aan het Databankprogramma en hun gegevens op vrijwillige basis aan het PDV beschikbaar stellen (www.pdv.nl).

Met de inwerkingtreding van de Algemene Levensmiddelen Verordening (EG/852/2004, EG/853/2004, EG/854/2004, EG882/2004), ook wel bekend als de General Food Law, moet elke producent aan de VWA melden als hij een onveilig levensmiddel of diervoeder in de handel heeft gebracht. Bovendien zijn producenten van levensmiddelen en/of diervoeders verplicht een administratie bij te houden waarmee kan worden aangetoond waar hij het product vandaan heeft en aan wie hij het heeft afgeleverd (www.minInv.nl).

Bijlage 4 Behoefte en voorziening van mineralen

A.W. Jongbloed (ASG)

A. Kool (CLM)

B4.1 Inleiding

Zeer recent is de Handleiding Mineralenvoorziening rundvee, schapen en geiten gepubliceerd (CVB, 2005a; Handleiding, 2005). In deze publicatie is de recente stand van zaken omtrent de minerale voeding van rundvee, schapen en geiten beschreven. Deze publicatie dient als basis voor deze notitie en wordt aangevuld met andere gegevens die voor het huidige onderzoek nodig geacht worden.

B4.2 Functie van koper en zink in het dier

Koper

Koper (Cu) is een essentieel mineraal voor alle organismen en Cu-tekort heeft ernstige consequenties voor productie en gezondheid van het dier. Koper vormt het werkzame bestanddeel van een groot aantal enzymen, met name van oxidasen, die op diverse plaatsen in het lichaam betrokken zijn bij zeer uiteenlopende stofwisselingsprocessen (McDowell, 2003a). Koper is onder meer betrokken bij de bloedvorming (als bestanddeel van caeruloplasmine), de vorming van pigment (tyrosinase), de structuur en het uiterlijk van haren en wol, de elasticiteit van het wandweefsel van de bloedvaten (elastinevorming), de vorming van collageen in de botmatrix (lysyloxidase), de weefselademhaling (cytochroom oxidasen) en de bescherming tegen vrije radicalen (superoxide dismutase).

De lichaamsreserve aan Cu bevindt zich in de lever. Omdat melk zeer weinig Cu bevat, zijn jonge dieren voor de eerste groei bijna geheel afhankelijk van de voorraad die zij bij de geboorte meekrijgen. Koeien die geen of een te kleine reserve hebben, brengen kalveren ter wereld met duidelijk verlaagde Cu-gehalten in de lever. De kans is dus groot dat kalveren van deficiënte koeien zich matig of slecht zullen ontwikkelen als gevolg van een Cu-tekort. Uitscheiding van Cu verloopt vrijwel geheel via de mest. Indien het lichaam eenmaal grote hoeveelheden Cu heeft opgehoopt, is het erg moeilijk om deze snel weer kwijt te raken. Kopertekort is een probleem bij grazende herkauwers in veel gebieden. Dit wordt niet alleen veroorzaakt door een laag Cu-gehalte in het ruwvoer maar ook door verhoogde gehalten aan molybdeen (Mo) en zwavel (S) die de Cu-absorbeerbaarheid duidelijk verlagen.

Zink

Evenals Cu is zink (Zn) essentieel in veel stofwisselingsprocessen. In het dierlijk lichaam is Zn een bestanddeel van een zeer groot aantal belangrijke enzymen (McDowell, 2003b). Zo is zink o.a. betrokken bij de eiwitsynthese, koolhydraat- en nucleïnezuurstofwisseling. Zink is onderdeel van het enzym carbonzuur-anhydrase, alkalische fosfatase en alcohol dehydrogenase. Het heeft een duidelijke invloed op eetlust en groei. Verder is het nauw betrokken bij groei-processen, expressie van genen en (daardoor) bij het functioneren van verschillende weefsels, onder andere de voortplantingsorganen, groeiende botten, huid, haar en hoeven, wondheling, water- en kationbalans en het handhaven van normale concentraties aan vitamine A. Zink is essentieel voor een goed functionerend immuunsysteem. Het grootste deel van het in het lichaam aanwezige, aanspreekbare Zn is aanwezig in de spieren en botten. Al met al hebben

herkauwers geen Zn-reserve van enige omvang en zullen verschijnselen van Zn-tekort zich al snel openbaren als er te weinig Zn in het voer aanwezig is. Uitscheiding van Zn verloopt vrijwel geheel via de mest.

Zinktekort leidt tot vertraagde groei, afwijkende skeletontwikkeling, vertraagde seksuele ontwikkeling, reproductieproblemen en huidafwijkingen. Het klassieke voorbeeld van een zinkgebrek is parakeratose.

B4.3. Voorkomen van koper en zink in het voer

Koper en Zn in het voer zijn afkomstig uit de ruwvoerders, de in het krachtvoer verwerkte grondstoffen en uit het mineralenvoormengsel. De hoeveelheid aan sporelementen, die via de mengvoedergrondstoffen in de voeders komt, is nauwelijks te beïnvloeden, aangezien de grondstoffensamenstelling van de krachtvoerders primair op basis van het energie- en eiwitgehalte van de grondstoffen en de grondstofprijzen wordt bepaald. De gehalten van de afzonderlijke sporelementen in het krachtvoer worden op peil gebracht door toevoegingen via een mineralenvoormengsel. Het gehalte aan Cu en Zn in krachtvoerders zonder toevoeging uit die mineralenvoormengsels is 5-10 mg Cu/kg voer en 30-40 mg Zn/kg voer.

B4.3.1 Gehalte aan koper en zink in ruw- en krachtvoedergrondstoffen

De gehalten van Cu en Zn in enkele ruwvoerders staan in Tabel B3.1, terwijl die van een aantal in Nederland veel gebruikte grondstoffen in krachtvoerders voor rundvee zijn gegeven in Tabel B3.2.

Tabel B3.1. Gemiddelde gehalten en standaarddeviatie (sd) aan Cu en Zn in enkele ruwvoerders en tussen haakjes de 95% boven- en ondergrens van deze gehalten

Ruwvoer	Koper		Zink	
	Gemiddeld	sd	Gemiddeld	sd
Vers gras	8,9	2,1 (<5,0 en >13,0)	43	11 (22 en 87)
Graskuil	7,8	1,4 (5,0 en 11,7)	42	10 (22 en 69)
Snijmaïs	3,9	0,9 (2,1 en 6,1)	38	10 (19 en >60)
Gehele planten silage	4,7	0,9 (<3,0 en 7,0)	48	16 (16 n >100)

Bron: Handleiding, 2005.

De grote spreiding in de mineralengehalten van gras wordt veroorzaakt door een veelheid aan factoren. De belangrijkste factoren zijn: bemesting, botanische samenstelling, ontwikkelingsstadium, grondsoort, seizoens- en weersomstandigheden, zuurgraad en ontwatering, overige factoren (luchtverontreiniging, overstromingen, bemesting met zuiveringslib) en mineralenverliezen bij conservering. In graskuil worden Cu-gehalten gevonden beneden 5,0 mg/kg ds (95% ondergrens) en boven 11,7 mg/kg ds (95% bovengrens). Met name op veengrond worden regelmatig hogere Cu-gehalten gevonden dan op de overige gronden.

Tabel B3.2. Gehalten aan koper en zink (mg/kg grondstof) in een aantal veel gebruikte grondstoffen in rundveevoer in Nederland.

Grondstof	Koper		Zink	
	gemiddeld	sd	gemiddeld	sd
Aardappelpersvezels, gedroogd	6	-	35	26
Bierbostel, gedroogd	20	4	65	42
Bietenpulp, gedroogd (suiker 100-150)	8	4	24	7
Bonen	9	1	32	4
Citruspulp	5	1	9	2
Erwten	7	1	31	7
Gerst	4	1	23	5
Grasbrok (re 160-200 g/kg)	9	2	38	8
Kokosschroot	31	-	53	-
Kool-/raapzaadschroot (re < 380 g/kg)	6	4	60	7
Lijnzaadschroot	17	-	52	-
Lucernebrok (re 140-160 g/kg)	6	3	24	9
Maïs	1	1	21	4
Maïsglutenvoer (re 200-230 g/kg)	5	1	68	10
Melasse, biet	9	6	9	3
Melasse, riet	6	3	9	3
Palmpitschilfers	23	2	41	3
Rijstevoerschroot	11	-	93	-
Sojabonenschillen (rc 320-360 g/kg)	8	2	50	8
Sojaschroot (rc>70 g/kg)	15	2	47	6
Tapioca (zet 625-675)	2	1	8	1
Tarwe	3	1	23	5
Tarwegries	10	1	85	12
Tarwevoermeel	11	2	74	25
Vinasse, biet (re < 250 g/kg)	8	3	40	41
Zonnebloemzaadschroot, ged. ontdopt	33	6	91	20
Dicalcium fosfaat	27	22	264	128
Magnesium oxide	1	1	6	3
Mangaan oxide	219	-	281	-
Monocalcium fosfaat	11	4	252	29
Krijt	2	1	16	12

Bron: Veevoedertabel (CVB, 2005b); mineralen (MIK3, 1985).

Uit Tabel B3.2 blijkt dat er niet alleen een groot verschil is tussen de diverse grondstoffen, maar dat er ook binnen een grondstof een grote variatie aanwezig kan zijn in het gehalte aan Cu en Zn.

B4.3.2 Mineralenmengsels

De gehalten van de afzonderlijke spoorelementen in het krachtvoer worden op peil gebracht door toevoegingen via een mineralenvoormengsel. Aan mengvoeders worden standaard spoorelementen als Cu en Zn toegevoegd. Het mineralenvoormengsel wordt niet of nauwelijks gebruikt voor de sturing van de opname van de spoorelementen om een aantal redenen:

1. de samenstelling van de mineralenvoormengsels is vooral afhankelijk van de diercategorie en wordt niet of nauwelijks beïnvloed door de voersamenstelling;
2. vanwege de grote variatie in het gehalte aan spoorelementen in grondstoffen (Tabel 2) zouden deze gehalten in de afzonderlijke grondstofpartijen moeten worden geanalyseerd alvorens deze in de voeders kunnen worden verwerkt;

3. zelfs als er snelle analysemethodieken voorhanden zouden zijn, is de kennis met betrekking tot de beschikbaarheid van de spoorelementen in de grondstoffen nog een beperkende factor (zie hoofdstuk 5) om de samenstelling van het mineralenvoormengsel adequaat op de voersamenstelling aan te passen;
4. er wordt in het algemeen, maar ten onrechte, van uitgegaan dat het Cu en Zn uit de mengvoedergrondstoffen nauwelijks bijdragen aan het dekken van de behoefte aan Cu en Zn.

Koper wordt vrijwel uitsluitend als kopersulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) verstrekt, terwijl zink zowel als zinksulfaat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) als zinkoxide (ZnO) wordt verstrekt.

Voor mineralenarme rantsoenen met veel snijmaïs zijn er speciale mengvoerders met extra toevoegingen. Bij het gebruik van enkelvoudige droge of vochtrijke krachtvoerders is het risico van mineralentekorten zeer reëel. Het gebruik van een mineralenmengsel kan dan noodzakelijk zijn. In een aantal gevallen worden deze mengsels alleen gebruikt als risicodekking en is in het geheel geen aanvulling nodig. Soms is een aanvulling van één of enkele mineralen nodig.

Mineralenmengsels bevatten vaak een groot aantal mineralen en spoorelementen. De kans op een overmaat en negatieve interacties tussen verschillende elementen is hierdoor aanwezig. In de praktijk komen veelvuldig ruime voorzieningsgraden van Cu en Zn voor. Deze elementen komen vaak in relatief grote hoeveelheden voor in gebruikte mineralenmengsels. Koper en Zn zijn spoorelementen waarvan de aanvoer naar de bedrijven voornamelijk plaatsvindt via het mengvoer en via mineralenmengsels. Deze elementen komen grotendeels via de mest op het land terecht, wat kan leiden tot ophoping in de bodem. Daarom is het van groot belang dat bedrijven erop letten alleen die mineralen en spoorelementen aan te voeren die voor de voorziening van het vee nodig zijn.

B4.4. Factoren van invloed op de beschikbaarheid van koper en zink

Voor het voldoen aan de behoefte van het dier zijn zowel het Cu- en Zn-gehalte van het voer als de mate van absorptie van Cu en Zn belangrijk. Diverse interacties tussen met name mineralen kunnen tot lagere beschikbaarheden van Cu en Zn leiden. De meest belangrijke worden hieronder besproken. Meer details zijn beschreven in de Handleiding (2005) en door Jongbloed et al. (2001).

In veel krachtvoedergrondstoffen komt fytinezuur voor wat door zijn sterk negatieve lading o.a. Cu en Zn kan binden. In monogastrische dieren is er een belangrijke negatieve interactie tussen fytinezuur met Cu en Zn, zodat Cu en Zn niet kunnen worden geabsorbeerd. Bij herkauwers speelt fytate echter nauwelijks een rol omdat het wordt afgebroken vanwege de aanwezigheid van het enzym fytase, dat door pensbacteriën wordt geproduceerd.

B4.4.1 Koper

Verskillende rantsoenbestanddelen kunnen de absorptie van Cu beïnvloeden. Het belangrijkste bestanddeel is zwavel (S), dat al dan niet samen met molybdeen (Mo) de Cu-absorptie kan remmen (Jongbloed et al., 2004). Hierdoor kan Cu niet meer geabsorbeerd worden. Zowel voer als water (verantwoordelijk voor maximaal 20% van de totale S-opname) kunnen bijdragen aan de totale dagelijkse opname van S-houdende verbindingen. De absorptie van Cu kan verder worden geremd door een hoog Mo-gehalte in het voer, omdat Mo, S en Cu een zeer slecht oplosbare complexe verbinding (thiomolybdaat) vormen.

Andere factoren waarvan een ongunstige invloed op de absorptie van Cu bekend is, zijn hoge gehalten aan ijzer (Fe). IJzer lijkt alleen bij zeer lage Mo-gehalten ($\pm 0,1$ mg/kg DS) een duidelijk negatief effect te hebben op de Cu-absorptie. Bij hogere Mo-gehalten (± 5 mg/kg DS) overheerst het Mo-effect op de Cu-absorptie.

Tot nu toe wordt voor het inschatten van de (werkelijke) Cu-absorptie uit ruwvoer de volgende formule gebruikt (Cu-absorptie in %; S in g/kg DS; Mo in mg/kg DS; Underwood en Suttle, 1999):

$$\text{Cu-absorptie (\%)} = 100 \times (10^{-1.153 - 0.0019 \times \text{Mo} - 0.0755 \times \text{S} - 0.0131 \times \text{Mo} \times \text{S}})$$

Dit levert de volgende Cu-absorptie (%) op (Tabel B4.3).

Tabel B4.3. Schatting van de (werkelijke) Cu-absorptie (%) afhankelijk van het Mo- en S-gehalte volgens Underwood en Suttle (1999).

S-gehalte (g/kg DS)	Mo-gehalte (mg/kg DS)							
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
1.0	5.7	5.5	5.3	5.1	5.0	4.8	4.6	4.5
2.0	4.7	4.4	4.1	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0
3.0	3.8	3.5	3.1	2.9	2.6	2.4	2.1	2.0
4.0	3.1	2.7	2.4	2.1	1.9	1.7	1.5	1.3
5.0	2.5	2.2	1.9	1.6	1.4	1.2	1.2	1.2
6.0	2.1	1.7	1.4	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6
7.0	1.7	1.4	1.1	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4
8.0	1.4	1.1	0.8	0.7	0.5	0.4	0.3	0.2

De Handleiding (2005) gaat voor de behoefteschattingen uit van een Mo-gehalte van 2.1 mg/kg DS en van een S-gehalte van 2,8 g/kg DS (kuilgras), wat resulteert in een Cu-absorptie % van 3,7.

Zeer recent hebben Jongbloed et al. (2004) een nadere studie verricht naar de interactie van Cu met Mo en S. Op basis van het model voor vleesstieren en een gehalte van 8 mg Cu/kg DS in het rantsoen werden de volgende (werkelijke) Cu-absorptie %'s geschat. De resultaten staan in Tabel B4.4.

Tabel B4.4. Schatting van de (werkelijke) Cu-absorptie (%) afhankelijk van het Mo- en S-gehalte volgens Jongbloed et al. (2004) bij vleesstieren.

S-gehalte (g/kg DS)	Mo-gehalte (mg/kg DS)							
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
1.0	7.5	7.0	6.6	6.2	5.8	5.5	5.2	4.9
2.0	6.0	5.6	5.3	5.0	4.7	4.5	4.3	4.0
3.0	4.9	4.6	4.6	4.4	4.1	4.0	3.6	3.4
4.0	4.0	3.8	3.7	3.5	3.4	3.2	3.1	3.0
5.0	3.4	3.3	3.2	3.0	2.9	2.8	2.8	2.7
6.0	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4
7.0	2.7	2.6	2.5	2.5	2.4	2.4	2.3	2.3
8.0	2.4	2.4	2.3	2.3	2.2	2.2	2.2	2.1

Vergelijking van het Cu-absorptiepercentage volgens Tabel B4.3 en B4.4 geeft aan dat die volgens Tabel B4.4 gemiddeld 1,5 %-eenheden hoger is dan volgens Tabel B4.3. Bij een gemiddeld Mo- en S-gehalte van 2.0 mg/kg DS resp. 3,0 g/kg DS is er een verschil van 1,1%-eenheid. Bij een Mo-gehalte van 5 mg/kg DS en hoger en 6,0 g S/kg DS en meer is volgens Tabel B4.3 het absorptiepercentage 1,0 of minder, terwijl dat volgens Tabel 4 meer dan 2% is. Uit de studie van Jongbloed et al. (2004) blijkt dat vooral op veengrond en jonge zeelei het Mo- en S-gehalte zodanig hoog kunnen zijn dat het absorptiepercentage duidelijk lager

kan worden dan de 3,7%. Uit de inventarisatie van Jongbloed et al. (2004) komt naar voren dat in gras en graskuilmonsters (gemiddeld per postcode; Bijlage 5.9) een S-gehalte van 4,0 g/kg DS of meer samen met een Mo-gehalte van 4,0 mg/kg DS of meer slechts driemaal voorkwam (Mo-gehalte 4,2, 4,3 en 4,9 mg/kg DS). We moeten ons dus vooral concentreren op gehalten van minder dan 4 mg Mo/kg DS en minder dan 4,0 g S/kg DS. Dit houdt in dat het Cu-absorptiepercentage volgens Tabel B4.3 en B4.4 dan > 2,1 resp. 3,5 zou zijn. De Handleiding (2005) gaat uit van een Cu-absorptiepercentage van 3,6, waarbij opgemerkt dient te worden dat voor het berekenen van de Cu-behoeftenorm een veiligheidsfactor van 1,5 in acht wordt genomen.

B4.4.2 Zink

Voor het beoordelen van de invloed van Ca en K op de Zn-huishouding van herkauwers zijn onvoldoende gegevens beschikbaar. Bij Fe-gehalten die (globaal) boven de 1000-1500 mg/kg DS liggen, kan de Zn-status van herkauwers slechter worden.

B4.5 Beschikbaarheid van verschillende koper- en zinkbronnen

EMFEMA heeft in 2002 een uitgebreide publicatie uitgegeven met een overzicht van de beschikbaarheid van diverse Cu- en Zn-bronnen voor rundvee (Jongbloed et al., 2002). In tegenstelling tot eerdere publicaties (o.a. Ammerman et al., 1995), werden verschillende wegingsfactoren toegekend in afhankelijkheid van het responscriterium en werd rekening gehouden met het voorzieningsniveau (wel of niet op de behoefte voeren).

B4.5.1 Koper

De wegingsfactoren voor de diverse responscriteria voor Cu bij herkauwers zijn in Tabel B4.5 vermeld.

Tabel B4.5. Wegingsfactoren voor diverse responscriteria voor Cu bij herkauwers.

Criterion	Suboptimale voorziening	Boven behoefte
Cu absorptie	2	1
Lever accumulatie	4	2
Nier accumulatie	3	1
Enzym activiteit	2	2

Als referentie is kopersulfaat pentahydraat (CuSO₄.5H₂O) RG gebruikt. Er waren in totaal 16 publicaties met 35 experimenten voor dit onderzoek te gebruiken.

Er was slechts één waarneming voor Cu-citraat en voor een Cu-aminozuur-complex. Voor alle andere bronnen waren er tenminste twee waarnemingen. Alle Cu-bronnen hadden biologische waarden die dicht bij elkaar waren, behalve voor Cu-oxide welke een duidelijke lagere waarde had dan de referentie (Tabel B4.6). In de betreffende publicatie wordt opgemerkt dat de resultaten van de organische Cu-bronnen beïnvloed kunnen worden door o.a. S en Mo. Volgens Ward et al. (1996) zou bij hogere Mo-gehalten in het rantsoen (5-7 ppm; DS) Cu-proteïnaat wel eens beter kunnen zijn dan een anorganische Cu-bron. De hoge SD voor Cu-lysine wordt voornamelijk veroorzaakt door het grote verschil in absorptiecoëfficiënt vergeleken met de referentie. Zonder deze waarneming komt de relatieve biologische beschikbaarheid voor Culysine uit op 98 ± 5.3 .

Tabel B4.6. Samengevatte resultaten van de relatieve biologische beschikbaarheid van Cu (gewogen gemiddelde en standaardafwijking; SD).

	Aantal proeven	Gemiddeld	SD
Koper sulfaat	16	100	-
Koper acetaat	2	104	7.1
Koper carbonaat	2	93	7.8
Koper citraat	1	101	-
Koper chloride	4	102	10.0
Koper lysine	5	104	23.2
Koper oxide	3	76	11.5
Koper aminozuur-complex	1	100	-
Koper proteïnaat	5	103	2.5

B4.5.2 Zink

Evenals voor het vaststellen van de relatieve biologische waarde voor Cu is dezelfde procedure gevolgd voor Zn. De wegingsfactoren voor de diverse responscriteria voor Zn bij herkauwers zijn in Tabel B4.7 vermeld.

Tabel B4.7. Wegingsfactoren voor diverse responscriteria voor Zn bij herkauwers.

Criterion	Suboptimale voorziening	Boven behoefte
Schijnbare absorptie	2	1
Lever accumulatie	4	2
Nier accumulatie	3	1
Zink plasma	2	1
Enzym activiteit	2	2

Tabel B4.7 toont dat er maar enkele criteria waren die bruikbaar zijn voor de evaluatie van Zn-bronnen. Voor deze studie is de referentiebron Zn-sulfaat monohydraat of heptahydraat ($ZnSO_4 \cdot 1H_2O$ of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) RG.

Er waren in totaal 11 publicaties met 13 experimenten geschikt voor deze studie. De resultaten voor de Zn-bronnen staan in Tabel B4.8.

Tabel B4.8. Samengevatte resultaten van de relatieve biologische beschikbaarheid van Zn (gewogen gemiddelde en standaardafwijking = SD; RG= reagent grade; FG= feed grade).

Zinkbron	Aantal waarnemingen	Gemiddelde	SD
Zink sulfaat RG	10	100	-
Zink carbonaat RG	1	105	-
Zink carbonaat FG	1	58	-
Zink chloride	1	42	-
Zink metaal RG	1	95	-
Zink oxide	5	98	3.1
Zink sulfaat FG	1	99	-
Zink aminozuurcomplex	1	102	-
Zink proteïnaat	1	102	-
Zink chelaat	2	97	1.4
Zink lysine	2	107	9.9
Zink methionine	5	100	2.9
Zink lysine + methionine	1	105	-
Zink sequestered	1	97	-

Tussen de diverse Zn-bronnen zijn geen grote verschillen gevonden zoals: zinkcarbonaat RG, zinkoxide, zinksulfaat FG, zink metaal en zink organische verbindingen hebben een relatieve biologische waarde die dicht bij de referentie is en variëren tussen 95 en 107. De gemiddelde relatieve biologische waarde van de onderzochte organische zinkbronnen (n = 13) was $101 \pm 4,8$. Er is opgemerkt dat de moeilijkheid bij de evaluatie van organische zinkverbindingen is dat de chemische samenstelling niet altijd is gegeven (bijv. zink-aminozuurcomplex, zink-proteïnaat, zink sequestered of zinkchelaat).

Er is slechts één publicatie bekend waarin de biologische beschikbaarheid van een ruwvoer (twee partijen maïssilage) is vergeleken met een mineralenbron ($ZnCl_2=100$). Deze waren 100 resp. 138 ten opzichte van $ZnCl_2$.

B4.6 Behoeftes aan koper en zink

In Tabel B4.9 is een overzicht gegeven van de uitgangspunten voor het berekenen van de Cu- en Zn-behoefte voor melk- en jongvee. Die voor jongvee gelden trouwens ook voor vleesvee. Voor zowel Cu als Zn is voor de berekening van de bruto behoefte een veiligheidsfactor van 1,5 aangehouden.

Tabel B4.9. Factoren ter berekening van de Cu- en Zn-behoefte van melk- en jongvee (Handleiding, 2005).

	Cu	Cu	Zn	Zn
	Melkvee	Jongvee	Melkvee	Jongvee
Onderhoud ($\mu\text{g} / \text{kg}$ lichaamsgewicht)	7,1	7,1	100	100
Dracht (mg/dag) 8 – 0 weken voor geboorte ³	2,0	2,0	8,9	8,9
Groei (mg/kg groei)	0,5	0,5	24	24
Melk (mg/kg)	0,04	0,04	4,1	-
Werkelijke absorptie (%) ^a	3,6	3,6	45	45

^a De Cu-absorptie is berekend uitgaande van een graskuil met 2,8 g S/kg DS en 2,1 mg Mo/kg DS

B4.6.1 Koper

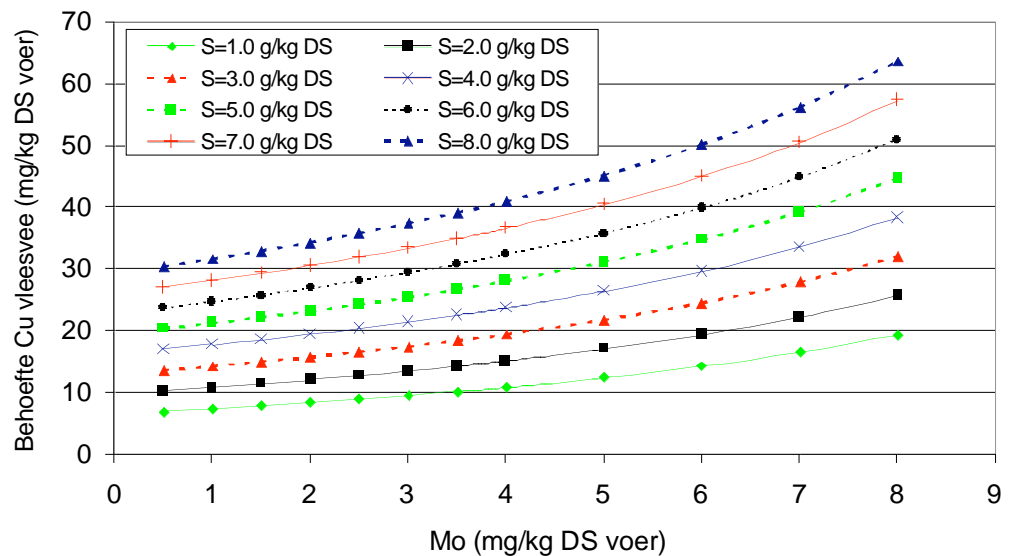
In Tabel B4.10 is op basis van de uitgangspunten in Tabel 9 voor een aantal opties de bruto behoefte aan Cu geschat. Voor de gewichten van het melkvee is uitgegaan van 650 kg.

Tabel B4.10. Koperbehoefte bij rundvee bij twee absorptiecoëfficiënten van Cu (ACu).

	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Jong- vee	Jong- vee	Jong- vee
	Droog- stand	Melk- gevend				4 mnd 130 kg	9 mnd 260 kg	16 mnd 400 kg
DS-opname (kg/d)	11,0	18,5	21,3	23,5	23,8	3,9	6,0	9,0
Melkproductie (kg/d)	-	20	30	40	50	-	-	-
Cu (mg/kg DS); ACu=3,6%	25	12	11	11	12	14	16	18
Cu (mg/kg DS); ACu=2,1%	43	21	20	19	20	25	28	31

Uit Tabel B4.10 is af te leiden dat het Cu-gehalte het eerst beperkend wordt bij droogstaand melkvee en daarna bij jongvee. Dit zal vooral optreden wanneer alleen maar ruwvoer wordt verstrekt. Dit is vaak het geval bij jonge, groeiende dieren, waar tekorten zich meestal geleidelijk ontwikkelen in de loop van het weideseizoen. Het Cu-gehalte in vers gras en graskuil is gemiddeld 8 mg/kg DS (Tabel 1) en is dus in veel gevallen niet toereikend om in rantsoenen met uitsluitend ruwvoer in de Cu-behoefte te voorzien.

Zoals al eerder werd vermeld is de geschatte absorptiecoëfficiënt van Cu cruciaal, waarbij de gehalten aan Mo en S in het rantsoen bepalend zijn. Uit de studie van Jongbloed et al. (2004) blijkt dat nauwelijks problemen zijn te verwachten op zandgronden, maar dat vooral op veengronden en jonge zeekleigronden de Cu-voorziening marginaal kan worden. Voor vleesstieren kwamen zij tot het volgende plaatje (Figuur B4.1). Uit deze figuur blijkt dat bij een S-gehalte van 3,0 g/kg DS het gewenste Cu-gehalte in het voer toeneemt van 16 mg/kg DS bij 2,1 mg Mo/kg DS tot 32 mg Cu/kg DS bij 8 mg Mo/kg DS.



Figuur B4.1. Gehalte in het voer waarbij de Cu-behoefte van vleesvee gedekt wordt in afhankelijkheid van het Mo- en S-gehalte (Jongbloed et al., 2004).

B4.6.2 Zink

In Tabel B4.11 is op basis van de uitgangspunten in Tabel B4.9 voor een aantal opties de bruto behoefte aan Zn geschat. Voor de gewichten van het melkvee is uitgegaan van 650 kg.

Tabel B4.11. Zinkbehoefte bij rundvee.

	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Jong- vee	Jong- vee	Jong- vee
	Droog- stand	Melk- ge- vend				4 mnd 130 kg	9 mnd 260 kg	16 mnd 400 kg
DS-opname (kg/d)	11,0	18,5	21,3	23,5	23,8	3,9	6,0	9,0
Melkproductie (kg/d)	-	20	30	40	50	-	-	-
Zn (mg/kg DS)	23	26	29	32	38	28	26	25

Uit Tabel B4.11 is af te leiden dat bij melkkoeien met een zeer hoge melkproductie een Zn-gehalte (mg/kg DS) van 38 gewenst is. Zoals in Tabel B4.2 is te zien bevatten vers gras en graskuil gemiddeld 42 resp. 43 mg Zn/kg en snijmais 38 mg Zn/kg. Wel is de spreiding van het Zn-gehalte hoog (10), zodat in een aantal gevallen de Zn-voorziening marginaal kan worden. Nagegaan zou moeten worden of een laag Zn-gehalte in het ruwvoer aan een bepaalde grondsoort of regio is gebonden. Zoals in Tabel B4.9 is vermeld gaat de Handleiding (2005) uit van een werkelijke absorptiecoëfficiënt voor Zn van 45%. In de literatuur worden waarden aangegeven van 70% (Underwood en Suttle, 1999) en 15% (NRC, 2001). Er moet opgemerkt worden dat er tussen deze twee referenties er ook grote verschillen zijn in schattingen voor onderhoud: 0,100 resp. 0,033 mg Zn/kg lichaamsgewicht. Een kritische wetenschappelijke onderbouwing van de onderhoudsbehoefte en absorptiecoëfficiënt voor Zn is aan te bevelen. Het lijkt er wel op dat een werkelijke absorptiecoëfficiënt voor Zn van 70% overschat is.

B4.7 De behoefte op De Marke

B4.7.1 Koper

Op basis van de gehalten Mo en S in het ruwvoer is de koper-absorptie bepaald voor de verschillende rantsoenen op De Marke.

Tabel B4.12 De absorptie van koper in het rantsoen van melkvee o.b.v. de Mo en S gehalten in het ruwvoer (o.b.v. Underwood & Suttle).

Periode	% ruwvoer in rantsoen	gehalte in ruwvoer		Cu absorptie %
		Mo mg/kg ds	S g/kg ds	
weide 2001	79%	1,5	1,7	4,8
stal 01/02	79%	1,3	1,5	5,1
weide 2002	82%	1,5	1,7	4,8
stal 02/03	78%	1,7	1,4	5,1

Tabel B4.13 De absorptie van koper in het rantsoen van de overige diercategorieën o.b.v. de Mo en S gehalten in het ruwvoer (o.b.v. Underwood & Suttle).

	2002 % ruw- voer in rant- soen	gehalte in ruw- voer		Cu ab- sorp- tie %	2003 % ruwvoer in rantsoen	gehalte in ruw- voer		Cu ab- sorp- tie %
		Mo mg/kg ds	S g/kg ds			Mo mg/kg ds	S g/kg ds	
droog- staande melkkoeien	94%	2,0	2,0	4,4	93%	1,7	1,6	4,9
pinken kalveren	99%	2,3	2,2	4,1	99%	1,6	1,6	4,9
5-13 mnd	88%	1,7	1,8	4,7	86%	2,2	1,7	4,6

Tabel B4.14 De absorptie van koper in het rantsoen van de overige diercategorieën o.b.v. de Mo en S gehalten in het ruwvoer (o.b.v. Jongbloed).

	2002 %	gehalte in ruwvoer		Cu ab- sorp- tie %	2003 %	gehalte in ruw- voer		Cu ab- sorp- tie %
		Mo mg/kg ds	S g/kg ds			Mo mg/kg ds	S g/kg ds	
droog- staande melk- koeien	94%	2,0	2,0	5,6	93%	1,7	1,6	6,0
pinken	99%	2,3	2,2	5,4	99%	1,6	1,6	6,2
kalveren 5-13 mnd	88%	1,7	1,8	6,0	86%	2,2	1,7	5,8

Op De Marke vinden we vrij lage gehalten Mo en S in het ruwvoer (zie B4.4) wat resulteert in een betere absorptie van koper. Voor melkvee is alleen de berekende Cu-absorptie voor melkvee obv Underwood & Suttle (1999) gegeven (tabel B4.12). De berekening obv Jongbloed e.a. (2004) is onvoldoende betrouwbaar omdat deze gebaseerd is op vleesvee.

De absorptiecoëfficiënten voor Cu berekend BV Underwood & Suttle (1999) en Jongbloed e.a. (2004) geven een duidelijk verschil bij de droogstaande melkkoeien, jongvee en kalveren. Veiligheidshalve gaan we voor de behoefteberekening uit van de laagste absorptie; die BV Underwood & Suttle (1999) (tabel B4.13).

In Tabel B4.15 geven we de Cu- behoefte voor de verschillende diercategorieën op De Marke obv absorptiecoëfficiënt volgens Underwood en Suttle. Daarbij nemen we de laagste coëfficiënt die we voor de verschillende jaren/seizoenen berekend hebben

Tabel B4.15. Koperbehoefte bij rundvee bij absorptiecoëfficiënten van Cu (A_{Cu}) op De Marke geschat volgens Underwood en Suttle.

	Melk- vee	Melkvee	Melk- vee	Melk- vee	Melk- vee	Jong- vee	Jong- vee	Jong- vee
	Droog- stand	Melk- gevend				4 mnd 130 kg	9 mnd 260 kg	16 mnd 400 kg
DS-opname (kg/d)	11,0	18,5	21,3	23,5	23,8	3,9	6,0	9,0
Melkproductie (kg/d)	-	20	30	40	50	-	-	-
A_{Cu} volgens De Marke (%)	4.4	4.8	4.8	4.8	4.8	4.6	4.6	4.1
Cu (mg/kg DS)	21	9.1	8.5	8.3	8.7	11.3	12.8	15.8

Bij deze berekende Cu-behoefte moeten we de volgende nuancerings aangeven:

- de Cu-absorptie is bepaald obv Underwood & Suttle (1999). Dit is een model gebaseerd op een studie onder schapen. Het heeft echter tot nog toe bij gebruik in de praktijk nog niet tot problemen geleid.

- Een alternatieve berekening o.b.v. Jongbloed ea (2004) geeft voor droogstaande koeien, jongvee en kalveren een hogere Cu-absorptie. Dat verlaagt de behoefte aan koper in het rantsoen. Ter illustratie voor droogstaand melkvee is de Cu-absorptie in het slechtste geval 5,6%. De behoefte daalt dan van 21 mg Cu/kg ds (bij een absorptie van 4,4 %) naar 16 mg Cu/kg ds.
- De Cu-absorptie volgens Jongbloed ea (2004) is gebaseerd op vleesvee. Het is aannemelijk dat deze cijfers daarom representatiever zijn voor deze dieren dan cijfers o.b.v. schapen. Echter het is nog steeds een benadering.
- De Cu-behoefte is incl. een veiligheidsmarge van 50%. Dit kan betekenen dat indien een dier een voorziening lager dan de berekende behoefte heeft toch voldoende koper binnenkrijgt.
- In de berekende Cu-absorptie is alleen uitgegaan van de Mo en S gehalten van het ruwvoer. Deze gehalten waren niet bekend voor het krachtvoer. We hebben aangenomen dat de berekende Cu-absorptie obv Mo en S in het ruwvoer representatief is voor het gehele rantsoen (ruw- + krachtvoer). Dit is aannemelijk omdat het overgrote deel van het rantsoen uit ruwvoer bestaat (80% bij lacterend melkvee tot 99% bij jongvee), echter de werkelijke Cu-absorptie in het gehele rantsoen kan afwijken door andere Mo en S gehalten in het mengvoer.
- Bij de berekening van de Cu-behoefte zijn we veiligheidshalve uitgegaan van de laagste Cu-absorptie. We moeten dus realiseren dat dit een beeld geeft van het slechtste scenario.

B4.7.2 Zink

Voor de zink behoefte per diercategorie op De Marke gaan we uit van de informatie in tabel 11. Voor melkvee gaan we uit van 30 kg melk per dag en een DS van 21,3 kg/dg wat resulteert in een behoefte van 29 mg Zn/kg DS. Droogstaand melkvee, jongvee en kalveren hebben een Zn-behoefte van resp. 23, 25 en 26 mg Zn/kg DS.

Bijlage 5 Zware metalen in de bodem_____

S. W. Moolenaar (NMI)

D.W. Bussink (NMI)

B5.1 Milieuhygiënische normen voor het compartiment bodem

Sinds 1986 worden in Nederland advieswaarden toegepast voor de beoordeling van de bodemkwaliteit van landbouwgronden. Deze waarden zijn vastgesteld door een Landbouw Advies Commissie en worden sindsdien ook wel **LAC-waarden** genoemd. De LAC-signaalwaarden zijn zowel voor zware metalen als voor organische microverontreinigingen vastgesteld; zij geven aan bij welke gehalten in de bodem mogelijk kwaliteitseisen voor verschillende consumptiegewassen en/of veevoer overschreden worden. Daarbij wordt onderscheid gemaakt tussen bodemtype (zand-, dal-, klei- en veengrond) en landgebruik (grasland, akker- en tuinbouw en sierteelt). Uitgangspunt bij het vaststellen van LAC-waarden was het veiligstellen van de gezondheid van mens en dier. Bij het opstellen van de LAC-signaalwaarden is ervan uitgegaan dat het niet goed mogelijk is om op basis van metingen in de bodem met een generieke benadering de actuele risico's in te schatten. De kern van een dergelijke signaalwaarde is dan ook dat eronder in ieder geval geen gezondheidsrisico's zijn te verwachten.

Bij overschrijding van de waarde dient vervolgonderzoek plaats te vinden. De LAC-signaalwaarden zijn gebaseerd op het voor accumulatie meest gevoelige gewas bij een kritische combinatie van bodemkenmerken.

In het bodembeschermings en -saneringsbeleid wordt gewerkt met **streefwaarden en interventiewaarden**.

Streefwaarden zijn vastgesteld op basis van het 90-percentiel van een grote set relatief onbelast bodems in Nederland. Deze kunnen dus beschouwd worden als min of meer natuurlijke achtergrondwaarden en geven het niveau aan waarbij sprake is van een duurzame bodemkwaliteit. Vertaald naar het curatieve beleid betekent dit, dat streefwaarden het niveau aangeven dat bereikt moet worden, om de functionele eigenschappen die de bodem voor mens, dier of plant, heeft, volledig te herstellen. Hiernaast geven de streefwaarden aan wat het ijkpunt is voor de milieukwaliteit op de lange termijn, uitgaande van Verwaarloosbare Risico's voor het ecosysteem.

Interventiewaarden geven aan wanneer de functionele eigenschappen die de bodem heeft voor mens, plant en dier ernstig zijn verminderd of dreigen te worden verminderd. Ze zijn representatief voor het verontreinigingsniveau waarboven sprake is van een geval van ernstige (bodem)verontreiniging dat (in principe) gesaneerd moet worden.

De interventiewaarden zijn gebaseerd op uitgebreide studies naar zowel humaan- als ecotoxicologische effecten van bodemverontreinigende stoffen.

Humaantoxicologische effecten zijn gekwantificeerd in de vorm van die gehalten in de bodem waarbij overschrijding van het zogenaamde humane Maximaal Toelaatbare Risiconiveau (MTR) kan plaatsvinden. Voor niet-carcogene stoffen, zoals metalen, komt dit overeen met de Tolerable Daily Intake (TDI).

Ecotoxicologische effecten zijn gekwantificeerd in de vorm van die gehalten waarbij 50 procent van de (potentieel) aanwezige soorten en processen negatieve effecten kan ondervinden.

De uiteindelijke interventiewaarden zijn gebaseerd op een integratie van de humaan- en ecotoxicologische effecten. Hierbij geven in principe de meest kritische effecten de doorslag. De interventiewaarden en streefwaarden zijn afhankelijk van het organisch stofgehalte en het lutumgehalte. Voor een zogenaamde standaardbodem geldt een organischestofgehalte van 10 procent OS en een lutumgehalte van 25 procent L.

Met behulp van de zogenaamde bodemtypecorrectie kunnen de waarden worden omgerekend voor de te beoordelen bodem:

$$SW_b, IW_b = SW_{ab}, IW_{ab} \times ((A + (Bx\%lutum) + (Cx\%organische\ stof)) / ((A + (Bx25) + (Cx10))))$$

SW_b, IW_b = streefwaarde of interventiewaarde voor de te beoordelen bodem

SW_{ab}, IW_{ab} = streefwaarde of interventiewaarde voor standaardbodem

A, B, C = stofafhankelijke constanten met de volgende waarden voor Cu en Zn:

	A	B	C
Cu	15	0,6	0,6
Zn	50	3	1,5

Voor situaties waarin verontreinigingen relatief immobiel zijn, zijn recentelijk functiegerichte kwaliteitsdoelstellingen geïntroduceerd; de **bodemgebruikswaarden (BGW's)**.

Bodemgebruikswaarden zijn opgesteld op basis van de landgebruiksfuncties en de daarbij behorende gebruikseisen met betrekking tot humane gezondheid, landbouwkundige praktijken, gezondheid van het ecosysteem en overige eisen. Provincies en gemeenten gaan een grotere rol spelen in het bodembeleid en de BGW's bieden een handvat voor gemeenten en provincies om terug te saneren.

RIVM rapport 711701031 geeft de afleiding van de zogenaamde Bodemgebruikswaarden op basis van:

- warenwet- en veevoedernormen;
- bodem-plant overdrachtsrelaties;
- fytotoxiciteit;
- voedselveiligheid (warenwetnormen en veevoedernormen); en
- diergezondheid (TDI schaap en rund).

De uiteindelijk berekende BGW-waarden voor koper en zink worden onderscheiden naar grondsoort en landgebruiksvorm. Voor de gebruiksfunctie landbouw zijn ook bodemgebruikswaarden afgeleid (Van Wezel et al., 2003). De functie landbouw is daarbij onderverdeeld in grasland (met name voor melk- en veeproductie), productie van veevoeder (met name mais), akkerbouw (onder andere granen), de teelt van niet consumptieve gewassen (sierteelt en de teelt van energie- en vezelgewassen), groenteteelt en fruitteelt.

De normen voor voedselveiligheid zijn uitgedrukt in gehalten in het gewas. Deze zijn omgerekend naar een kritische concentratie in de bodem met gebruik van bodem/plant-relaties. Uitgaande van een gehalte in een gewas is een bodemgehalte berekend dat afhankelijk is van het gehalte aan organische stof, lutum en de pH. Een en ander is weergegeven in Tabel B5.1.

Tabel B5.1 Overzicht Milieuhygiënische bodemnormen (alle in mg kg⁻¹ ds en alle gebaseerd op totaalgehalten¹ (zie ook Circulaire Streef-en interventiewaarden, Bijlage A).

	Cu	Zn
Landelijke achtergrondconcentratie (AC)	36	140
Landelijke streefwaarde (incl. AC)	36	140
Interventiewaarden	190	720
<u>LAC signaalwaarden</u>		
grasland schapen:		
zand	30	200
klei	30	350
veen	30	350
grasland runderen:		
zand	50	200
klei	80	350
veen	80	350

BGW landbouw en natuur

“maatwerk per geval”

metaal	landgebruik	voedselveiligheid				fytotoxiciteit			
		zand	klei	veen	totaal	zand	klei	veen	totaal
Cu	gras	-	133	-	133	-	50	-	50
	schaap	-	50	-	50	-	-	-	-
	veevoer	-	111	-	111	-	111	-	-
Zn	gras	-	1.686	-	1.686	-	412	-	412
	veevoer	154	806	1.244	1.131	69	109	-	69

¹ **Totaalgehalten** op basis van extractie met *Koningswater-extractie* (salpeterzuur en zoutzuur). Voor uitgebreid overzicht van meet- en analysevoorschriften (NEN en NVN) zie Circulaire Streefwaarden en Interventiewaarden Bodemsanering, Bijlage B.

Op basis van totaalgehalten (Koningswater destructie) wordt nagegaan of milieuhygiënische normen worden overschreden, maar op basis van een potentiële beschikbaarheidsmeting (pseudo totaalfractie op basis van 0,43 M HNO₃) wordt een bemestingsadvies gegeven.

B5.2 Bemestingsadviezen voor koper en zink

Adviesbasis Koper

Voor bouwland geldt dat het Cu-gehalte minimaal 4 mg kg⁻¹ grond dient te zijn, voor grasland wordt een minimumgehalte van 5 mg kg⁻¹ grond aangehouden. Cu-gebrek wordt vaak veroorzaakt door beheers- en managementmaatregelen die toegepast worden tijdens de teelt, zoals overbekalking en P-bemesting. Voor grasland is het van belang dat er voldoende Cu beschikbaar is, omdat het belangrijk is voor een goede dierprestatie. De benutting van Cu door het dier wordt niet alleen door het Cu-gehalte maar ook door het S- en Mo-gehalte bepaald. Van belang is om met S overeenkomstig het advies te bemesten.

Akkerbouw en vollegrondsgroente (PPO, 2003)

Tabel B5.2. Waardering van kopertoestand en adviesgiften voor haver en tarwe*,¹.

Waardering	Cu-gehalte, mg kg ⁻¹ grond	adviesgift, kg Cu ha ⁻¹
Zeer laag/laag	3,0	6
Vrij laag	3,0 – 3,9	2,5
Goed	4,0 – 9,9	0
Hoog	>10	0

* Andere gewassen, onder andere rogge en gerst, zijn minder gevoelig.

¹ Op basis van **Pseudo-Totaalgehalten** ("potentieel beschikbaar") op basis van extractie met 0,43 N HNO₃.

Grasland en voedergewassen (Adviesbasis bemesting grasland en voedergewassen)

De kopertoestand en een eventuele bemesting met koper dienen alleen om het vee van voldoende koper te voorzien. Het advies hangt af van het kopergehalte van de grond en is gelijk voor alle grondsoorten.

Tabel B5.3 Waardering en adviesgift voor de koperbemesting van grasland (bodemplaa 0-10 cm). Met de geadviseerde bemesting wordt de koper toestand 4-5 jaar op peil gehouden^{1,2}

Waardering	Cu gehalte, mg kg ⁻¹	bemesting, kg Cu ha ⁻¹
Laag	< 2,0	6
vrij laag	2,0 – 4,9	3,5
Goed	5,0 – 9,7	0
Hoog	≥ 9,8	0

¹ Op basis van **Pseudo-Totaalgehalten** (potentieel beschikbaar) op basis van extractie met 0,43 N HNO₃.

² Voor waardering en advies *mais*: zie advieswaarden *akkerbouwgewassen*.

Voor vee geldt dat op veengronden en slecht doorlatende zandgronden het Cu-gehalte van gras soms onvoldoende is om aan de dierbehoefte te voldoen. Bij een geconstateerd tekort is extra toediening van Cu-zouten noodzakelijk. Ongeveer 500 mg kopersulfaat per dag is voor koeien, vaarzen en pinken meestal voldoende. Een kalf krijgt afhankelijk van de leeftijd 100-250 mg kopersulfaat per dag via het krachtvoer. Voor pinken en kalveren is in de weideperiode het strooien van 22 kg fijn kristallijn kopersulfaat ha⁻¹ ook bruikbaar, zolang er geen schapen, paarden of melkkoeien in dezelfde weide lopen in verband met gevaar voor vergiftiging en voor de melkwaliteit.

In zijn algemeenheid vindt Cu-bemesting meer plaats op grasland dan op bouwland. De advisering van grasland wijkt ook af van die van bouwland. Zoals eerder is aangegeven is niet alleen het Cu-gehalte in gras van belang, maar ook het gehalte aan S en Mo, omdat hoge gehalten van deze elementen de benutting verlagen. Verder leidt een dalende N-bemesting ook tot een lager Cu-gehalte. In de bemestingsadvisering wordt tot dusver op geen enkele wijze rekening gehouden met deze effecten. Overigens is het van belang om na een Cu-bemesting van grasland minstens twee weken te wachten met inscharen van melkvee (voor schapen een half jaar wachten). Veelal wordt Cu-houdend zout gebruikt bij de bemesting.

Te hoge gehalten in het gewas, met mogelijk een risico van toxiciteit voor het vee, kunnen in principe verkleind worden door toediening van Fe; deze twee elementen zijn namelijk antagonistisch. Voor zover bekend wordt dit niet toegepast in Nederland.

Adviesbasis Zink

In Nederland is voor Zn geen adviesbasis voor akkerbouw en vollegrondsgroenten.

Verschillende extractiemiddelen worden gebruikt voor de evaluatie van de Zn-toestand in de bodem, bijvoorbeeld complexeersmiddelen als EDTA en DTPA (diethyleen triamine penta-azijnzuur), 0,1 M HCl en verdunde zoutoplossing zoals 0,002 M CaCl_2 , 0,01 M CaCl_2 en 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. De correlatie tussen de gemeten Zn-opname door gewassen en de hoeveelheid Zn geëxtraheerd met de verschillende methoden is vaak relatief laag. Door het meenemen van eigenschappen als de pH en het organische stof- en kleigehalte van de grond kan de correlatie vaak worden verbeterd (Brennan et al., 1993). In Nederland wordt gewoonlijk geen grondonderzoek voor Zn uitgevoerd in tegenstelling tot bijvoorbeeld Duitsland. Het is echter de vraag of dit terecht is, daar in het buitenland Zn-gebrek het meest voorkomende spoorelementgebrek is (Mengel & Kirkby, 1987).

In Nederland zijn voor grasland geen problemen met de voorziening van Zn bekend. Waarschijnlijk heeft dat, net als bij Cu, te maken met het gebruik van organische meststoffen, waarin Zn gecomplexed aan (opgeloste) organische stof voorkomen. Door de aanwezigheid van opgeloste Zn-complexen is de mobiliteit van Zn relatief groot. Zn wordt aangevoerd een groot aantal organische en enkele minerale meststoffen, waar het als vervuiling in zit (onder andere in tripelsuperfosfaat).

B5.3 Ontwikkelingen op het gebied van bemestingsadviezen: rekening houden met beschikbaarheid en nalevering

In het grondonderzoek in Nederland wordt de Cu-status van de bodem gerelateerd aan het gehalte Cu dat wordt geëxtraheerd met 0,43 M HNO_3 . Dit geeft een indicatie van het totaal geadsorbeerd Cu in de grond. Er bestaan echter verschillende extractiemethoden voor Cu zoals via: 0,43 M HNO_3 , complexvormers (DTPA, EDTA), of neutrale zouten (CaCl_2), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Afhankelijk van de omstandigheden presteert de ene methode beter dan de andere. Temminghof et al. (1998b) onderzochten de beschikbaarheid van Cu in zandgrond voor opname door Italiaans raaigras en vergeleken dit met modelberekeningen van de concentratie Cu^{2+} , Cu geëxtraheerd met CaCl_2 (Cu-ex), Cu gecomplexed aan organische stof opgelost in CaCl_2 -extract van de grond (CuDOC) en Cu geëxtraheerd met 0,43 M HNO_3 (Cu-ads). De opname van Cu door gras vertoonde een positieve correlatie met al deze parameters, maar de beste correlatie werd gevonden met Cu^{2+} en Cu-ex.

Extractie van grond met een verdunde zoutoplossing zoals CaCl_2 zou dus mogelijk een betere maat kunnen zijn voor de beschikbaarheid van Cu in de bodem dan extractie met 0,43 M HNO_3 .

In het algemeen zou een goed extractiemiddel informatie moeten geven over:

1. De hoeveelheid die direct beschikbaar is in de bodemoplossing (intensiteit).
2. De hoeveelheid die in oplossing kan gaan om de verwijderde hoeveelheid te vervangen (capaciteit).

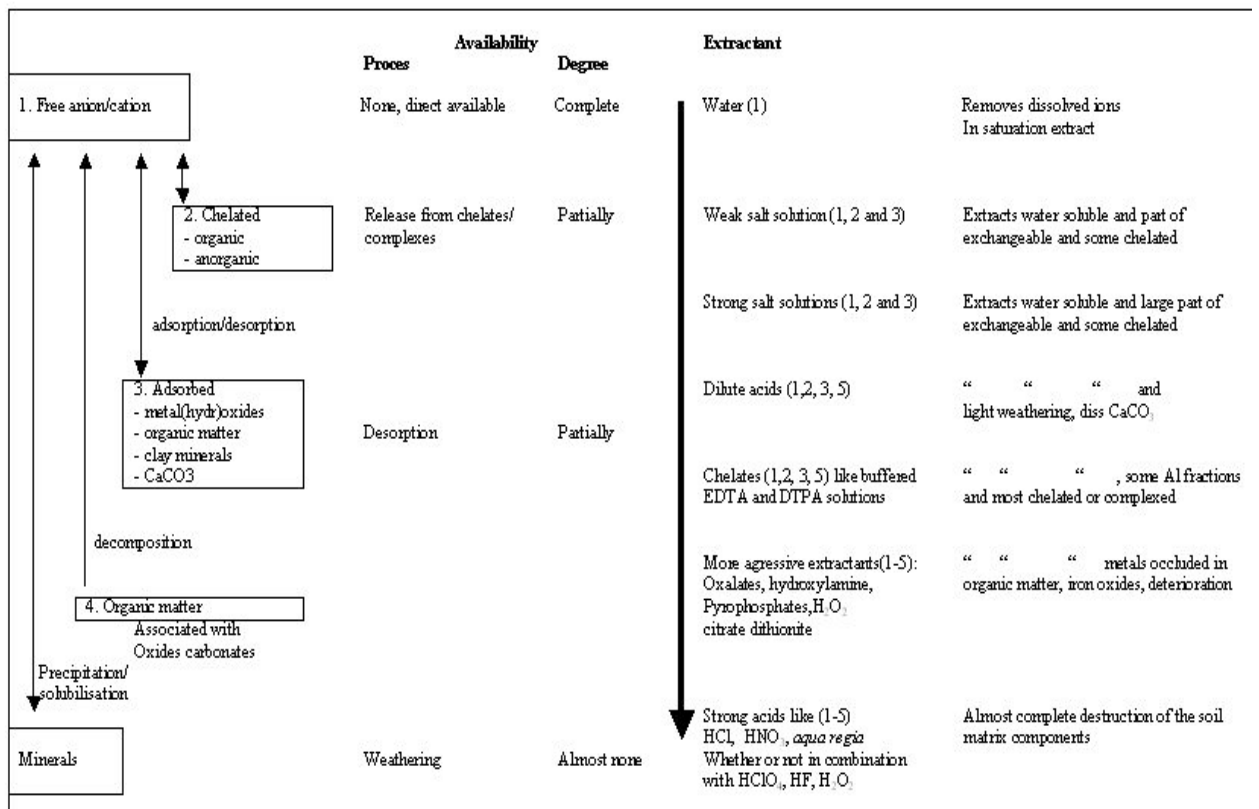
Een groeiend gewas zal eerst gebruiken wat direct beschikbaar is. De hoeveelheid in de oplossing neemt daardoor af en vervolgens bepaalt de (nalever)capaciteit of de concentratie in de bodemoplossing voldoende op niveau kan worden gehouden om het gewas van voldoende voeding te voorzien. Zo niet, dan is aanvullende bemesting nodig.

Figuur B5.1 toont schematisch in welke vormen Cu en Zn in de bodem aanwezig kunnen zijn. Aan de rechterkant staan de extractiemiddelen aangegeven die in het (internationale) bodemonderzoek worden gebruikt: van sterke zuren tot water.

Waterextractie of extractie met neutrale verdunde zouten geeft een indruk van de direct

beschikbare of uitwisselbare hoeveelheid. Beide kunnen een goede relatie vertonen met gewasrespons.

Dergelijke zwakke extractiemiddelen werden echter aanvankelijk niet gebruikt omdat de concentratie aan de te meten elementen in de extracties zo laag waren dat die beneden de detectielimiet lagen. Daarom zijn er ook zoveel verschillende extracties ontwikkeld op basis van sterke zuren, hoge zoutconcentraties en complexvormers.



Figuur B5.1. Een overzicht in welke vormen Cu en Zn in de bodem aanwezig kunnen zijn. Aan de rechterkant staan de extractiemiddelen aangegeven die in het (internationale) bodemonderzoek worden gebruikt: van sterke zuren tot water.

Vanaf de jaren 40 zijn vele experimenten uitgevoerd met het doel om de uitkomsten van extracties met verschillende extractiemiddelen te relateren aan gewasrespons. Voor Cu en Co in gras werd bijvoorbeeld respectievelijk 0.43 M HNO₃ en 0.4 M azijnzuur gebruikt. Tegenwoordig worden deze extracties nog steeds gebruikt als basis voor de bemestingsadviezen.

De waarde van de huidige bemestingsadviezen is echter verre van optimaal met het oog op de regelgeving (gebruiksnormen). Een belangrijk nadeel van de huidige advisering is bovendien dat elke parameter wordt bepaald met een ander extractiemiddel. Dit maakt grondonderzoek relatief duur en traag en het leidt tot relatief hoge kosten voor het verbeteren/herijken van de adviezen op basis van de bestaande extractiemethodieken. Bovendien is het belangrijk om recht te doen aan het feit dat de gewasrespons voor een bepaald element niet alleen afhankelijk is van het betreffende element, maar ook van de overige elementen in de bodemoplossing en de vaste fase (klei, zand, oxiden en organische stof) van de bodem. Zogenaamde 'multi-nutriënt gebaseerde bemestingsadviezen' zijn dan ook gewenst.

In het fysisch-chemisch grondonderzoek zijn de afgelopen decennia nieuwe inzichten opgedaan. Gekoppeld aan nieuwe laboratoriumtechnieken maken deze de ontwikkeling van adviezen gebaseerd op multi-nutriëntextractie met zwakke extractiemiddelen zoals 0,01M CaCl₂ mogelijk. Dit biedt belangrijke landbouwkundige, milieukundige, laboratoriumtechnische, organisatorische en niet in de laatste plaats belangrijke financiële voordelen.

Om een goede vertaalslag te kunnen maken van analyseresultaat naar interpretatie is het noodzakelijk om naast de 0,01 M CaCl₂-extractie verschillende bodemfactoren in samenhang te beschouwen. Met name het gehalte organische stof, de CEC (organische stof, klei) en oxiden zijn belangrijk om omrekening en interpretatie van gemeten concentraties (macro- en micro-)nutriënten naar bemestingsadvies mogelijk te maken. CaCl₂-extractie als indicator van de intensiteit (hoeveelheid nutriënten in de bodemoplossing en in principe de beschikbare hoeveelheid voor het gewas) zal dan ook steeds naast een capaciteitsparameter (totaal gehalte c.q. totaal reversibel gebonden) moeten staan. Met name het bufferend vermogen (nalevering van de bodem naar de oplossing) van nutriënten is van zeer groot belang voor de interpretatie van de beschikbaarheid van de verschillende nutriënten gedurende het groeiseizoen. Tot op heden wordt hier nagenoeg geen gebruik gemaakt.

De laatste 15 jaar zijn diverse nieuwe veel belovende ('multi-surface') modellen ontwikkeld die gebruikt kunnen worden bij de interpretatie van onderzoek aan elementen zoals Cu en Zn (onder andere Hiemstra & Van Riemsdijk, 1996; Kinniburgh et al., 1996; Temminghoff, 1998; Weng et al., 2001).

De NMI-visie op de interpretatie van de beschikbaarheid van sporenelementen is dan ook gebaseerd op 3 met elkaar verbonden stappen:

- multi-nutrient extractie (milde extractie op basis van bijv. 0,01 M CaCl₂);
- karakterisering van de vaste fase (totaal C, lutum, CEC, CaCO₃, oxides), bijvoorbeeld met Near Infrared (NIR) Spectroscopy;
- modellering van chemische evenwichten en speciatie (multi-surface modellen).

De huidige bemestingsadviezen zijn dus verouderd. De methoden van grondonderzoek zijn namelijk gebaseerd op proeven in de jaren 50 en 60 toen er nog veel lagere gehalten aan fosfaat, Cu en Zn in de bodem voorkwamen. De indertijd afgeleide relaties houden geen rekening met het nalevergedrag van elementen gedurende het groeiseizoen door de bodem. Zo wordt de werkelijke beschikbaarheid gedurende het groeiseizoen al snel onderschat en wordt dus een te hoog bemestingsadvies gegeven.

Een betere grondslag van de bemestingsadvies zou zijn om de toevoer van nutriënten en sporenelementen (Cu en Zn) nauwkeuriger af te stemmen op de behoefte van het gewas waarbij beter rekening wordt gehouden met het nalevergedrag gedurende het groeiseizoen. Dit kan als rekening wordt gehouden met de actuele beschikbaarheid (fractie geëxtraheerd met 0.01 M CaCl₂) in samenhang met de bodemeigenschappen (karakterisering van de vaste fase). Bij het advies, ofwel de vertaling naar dosering, zou bovendien rekening moeten worden gehouden met de hoeveelheid die extra meekomt met de mest t.g.v. mineralenmengsels en kopersulfaatlozingen in de mestput.

Op basis van de huidige kennis van de bodemchemie luidt de conclusie dan ook dat er voor Cu betere adviezen kunnen worden afgeleid op basis van grondanalyse met een minder agressieve extractie dan 0,43 N HNO₃. Of dit per saldo tot lagere of hogere adviezen leidt, is niet duidelijk. Het verdient aandacht om dit nader te bestuderen. Zeker voor de rundveehouderij is dit van belang, waar de adviezen hoger zijn dan in de akkerbouw en waar niet alleen het Cu-gehalte in het gras van belang is maar ook het S- en Mo-gehalte.

B 5.4 De beschikbaarheid van koper en zink

Wat zegt een overschrijding van een norm op basis van totaalgehalten eigenlijk?

Een illustratie aan de hand van "toemaakdekken".

In het algemeen is te stellen dat metalen in toemaakdegrond voorkomen in een vorm die als 'immobiel' te duiden is. Op een bedrijf te Demmerik waren er bij een gehalte van 150 mg Cu kg⁻¹ grond toch klachten bij runderen wegens kopergebrek. Er werden gehalten gevonden van 5-7 mg kg⁻¹ ds in jong gras terwijl er normaal 7-15 wordt gevonden. Het koper werd hier dus slecht opgenomen ondanks de verhoogde gehalten in de bodem. Mogelijk treedt er een Cu-Mo-S interactie op. Toch is verlaagde Cu opname ten gevolge van Mo niet waarschijnlijk. De grond is namelijk te zuur voor Mo-opname: bekalken zou het kopergebrek in dit geval alleen nog maar erger maken (Theo Lexmond, mondelinge mededeling). Door Lexmond (1992) is onderzoek gedaan naar de loodgehalten in weidegras op twee bedrijven op toemaakdegronden met gemiddelde loodconcentraties van 180 en 590 mg kg⁻¹ ds. De gehalten in het gras bleken sterk seizoensafhankelijk. In de maanden mei tot en met oktober werden gehalten tot 15 mg kg⁻¹ ds gemeten. In de overige maanden liepen de gehalten op tot 50 mg/kg ds. Deze toename was evenredig met de toename van het grondgehalte van het weidegras en wordt verondersteld veroorzaakt te worden door opspattende grond bij neerslag (Lexmond, 1992). Verder heeft jong gras een hoger organisch N-gehalte en ouder gras heeft een lager organisch N-gehalte. Voor koper zijn deze verschillen relevant, aangezien de Cu-opname gekoppeld is aan organisch N.

Bij het grazen consumeren runderen een beperkte hoeveelheid grond. De opname gebeurt zowel passief in de vorm van aanhangende grond aan plantedelen als door actieve grond consumptie (zodat grazers actief mineralen tot zich nemen). Deze bijvraat bedraagt circa twee procent van de drogestof inname door een grazer. Per kg droge stof gras wordt zo dus circa 20 gram grond opgenomen met de daaraan gebonden verontreinigingen. Schapen nemen een relatief grote hoeveelheid grond als bijvraat tot zich (5 procent van de drogestofinname). Hierdoor is de blootstelling ook hoger dan bij runderen (Bosveld, 1999).

De zware metalen lood en koper zijn in het toemaakdekkengebied aangetroffen in gehalten die hoger zijn dan de interventiewaarde voor deze metalen. Daarnaast worden ook de LAC-sigitaalwaarden op verschillende plaatsen overschreden door de metalen lood, koper en zink. Opname van koper, lood en zink uit de bodem via voedsel en bijvraat (ingestie gronddeeltjes) zou bij runderen en schapen kunnen leiden tot verhoogde interne gehalten met mogelijke gevolgen voor de gezondheid van het dier en de kwaliteit van de melk. Toch zijn er nauwelijks effecten aangetoond. Alleen zouden effecten kunnen optreden bij de voor Cu-gevoelige schapenrassen zoals Texelaars. De toxiciteit van koper wordt echter sterk beïnvloed door de aanwezige concentraties molybdeen en zink. Zink en molybdeen reduceren de toxiciteit van koper. Een dieet met 100 mg kg⁻¹ zink leidt tot reductie van de koperaccumulatie in de lever (Bosveld, 1999). Risico's van bodemverontreinigingen in toemaakdek in de gemeente de Ronde Venen (IBN-rapport 160999).

Omdat totaalgehalten duidelijk niet alles zeggen als het gaat over de kans op nadelige effecten wordt in het hierna volgende dieper ingegaan op de factoren die de beschikbaarheid van spoorelementen beïnvloeden.

Hieronder een overzicht van factoren die de bodembeschikbaarheid beïnvloeden.

Bodemfactoren

In Tabel B5.4 is een overzicht gegeven van het totaalgehalte aan een spoorelement in de bodem en de concentratie waarin het spoorelement voorkomt in de bodemoplossing. Deze data zijn verzameld uit Barber (1984) en Lindsay (1991). Voor het totaalgehalte aan

sporelementen zijn redelijk wat data beschikbaar, maar gegevens over concentraties in de bodemoplossing zijn vrij schaars.

Tabel B5.4. Totaalgehalten aan sporelementen in de bodem en de concentratie aan sporelementen in de bodemoplossing, uitgedrukt als totaalconcentratie in de bodemoplossing en in ongecomplexeed (vrije) vorm. Data uit Barber (1984) en Lindsay.

Element	totaalgehalte, $\mu\text{mol kg}^{-1}$	concentratie in bodemoplossing, μM	ongecomplexeerd in bodemoplossing, μM
borium	100 – 25.000	1 – 100	1 – 100
molybdeen	2 – 375	0,01 – 1,5	0,01 – 1,5
koper	15 – 790	0,05 – 0,6	$8 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-4}$
zink	110 – 2.445	0,03 – 3,8	?
mangaan	365 – 54.650	0,1 – 790	?

Het grote verschil tussen totaalgehalten aan sporelementen in de bodem en de concentratie in de bodemoplossing in ongecomplexeerde, vrije vorm (opneembaar door de plant) illustreert het belang van een goed inzicht in de beschikbaarheid van sporelementen.

De beschikbaarheid van sporelementen wordt bepaald door de mate waarin het element in een voor plantenwortels opneembare vorm aanwezig is. Daarnaast is de beschikbaarheid sterk afhankelijk van het transport van het sporelement in de bodem naar de wortels toe en de nalevercapaciteit van de vaste fase. Voor een element dat sterk wordt vastgelegd in de bodem is de mobiliteit laag en dit zal de beschikbaarheid ervan verlagen. De uiteindelijke opname van het sporelement hangt ook af van planteigenschappen, zoals de grootte van het wortelstelsel en processen die de omstandigheden in de omgeving van de wortel, bijvoorbeeld de pH en de uitscheiding van organische verbindingen, beïnvloeden.

Sporelementen zijn in verschillende vormen aanwezig in de bodem. Deze vormen zijn grofweg in te delen in de aanwezigheid van sporelementen

- in bodemmineralen;
- als vrij anion/kation in de bodemoplossing al dan niet in verschillende verschijningsvormen;
- gecomplexeerd met anorganische/organische complexvormers in de bodemoplossing; en
- geadsorbeerd aan metaal(hydr)oxiden, vaste organische stof, kleimineralen en calciet.

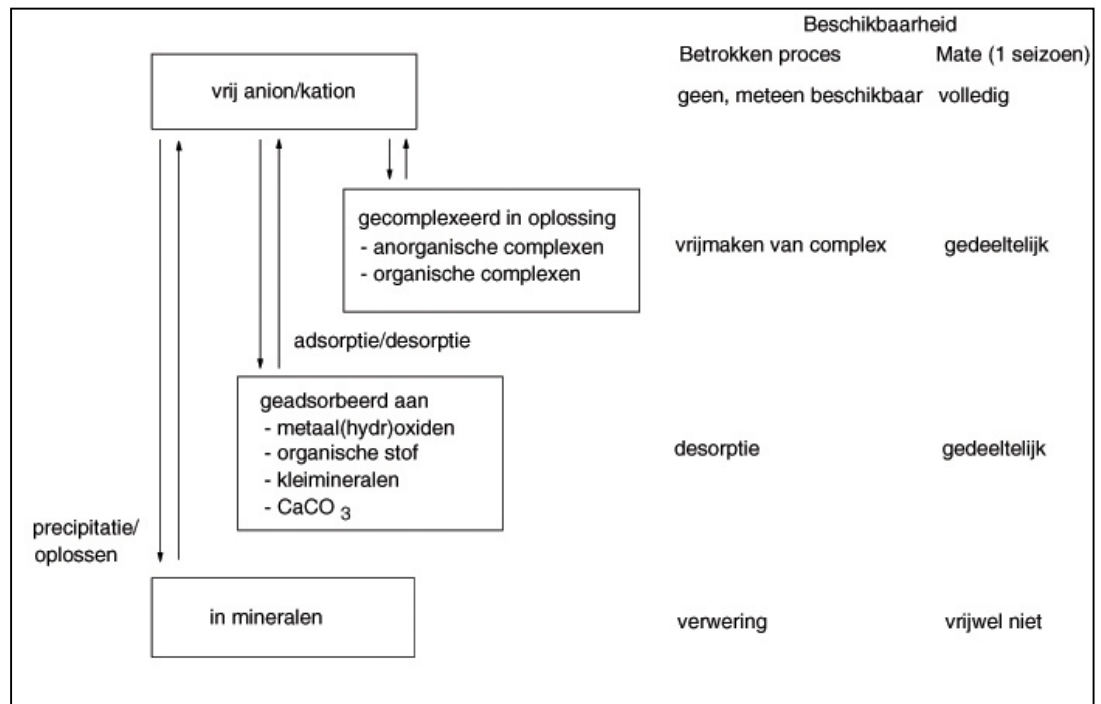
De verdeling van een element over de verschillende chemische vormen heet de chemische speciatie. Deze bepaalt de biobeschikbaarheid en de toxiciteit van een element. Een focus op totaalgehalten leidt bij een risicobeoordeling (dus in relatie tot effecten) vaak tot een conservatieve beoordeling.

Over het algemeen komt een groot deel van de voorraad van een sporelement voor in mineralen in de bodem, waaruit het kan vrijkomen door vertering. Dit is doorgaans een zeer langzaam proces dat zeer weinig zal bijdragen aan de beschikbaarheid van het sporelement voor een gewas binnen een groeiseizoen. Meestal spelen chemische evenwichten met sporelementen die geadsorbeerd zijn aan bodembestanddelen zoals ijzer-, aluminium- of mangaan(hydr)oxiden, organische stof, kleimineralen en calciet wel een belangrijke rol in de levering van sporelementen aan een gewas.

In de bodemoplossing vormen sporelementen complexen met anorganische en organische complexvormers, zoals opgeloste organische stof. De concentratie van het ongecomplexeerde, vrije sporelement in de bodemoplossing hangt samen met de verschillende fracties die aanwezig zijn, de affiniteit van het sporelement voor het voorkomen in de verschillende fracties

en de pH. Doorgaans is de concentratie aan vrij spooorelement, in chemisch evenwicht met de minerale fase, (zeer) laag.

De mate waarin het nutriënt in bovenstaande fracties beschikbaar is, of na verloop van tijd beschikbaar komt, voor opname kan zeer sterk verschillen. De verdeling van een spooorelement over de verschillende fracties bepaalt in sterke mate de chemische beschikbaarheid van een spooorelement. Een schetsmatig overzicht van het voorkomen van de verschillende fracties van een spooorelement in de bodem is gegeven in Figuur B5.2.



Figuur B5.2. Schema van de belangrijkste fracties waarin spooorelementen in de bodem aanwezig zijn. De processen die van invloed zijn op het beschikbaar komen van een bepaalde fractie en de mate waarin de verschillende fracties kunnen vrijkomen voor opname binnen een groeiseizoen zijn aangegeven.

Voor alle genoemde spooorelementen geldt dat waarschijnlijk alleen de vrije vorm in oplossing opneembaar is voor de plant en dus chemisch gezien beschikbaar is. Voor de verschillende spooorelementen is dit het vrije zuur ($B(OH)_3$), het vrije anion (SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) of het vrije kation (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} en Fe^{2+}), maar andere ionvormen zijn ook opneembaar (echter minder goed). Tussen de concentratie van het vrije ion in oplossing en de andere vormen van het element in de bodem bestaat een chemisch evenwicht. De ligging van dat evenwicht wordt bepaald door de affiniteit van de chemische reacties. Een daling van de concentratie van het vrije element in oplossing leidt tot een verschuiving van het evenwicht, waardoor een deel van het spooorelement vanuit de complexeerde of geadsorbeerde fase wordt vrijgemaakt en in oplossing komt. Deze nalevering buffert de concentratie van het vrije spooorelement in oplossing.

Complexering in oplossing met anorganische/organische complexvormers is vooral van belang voor de kationen. De pH waarbij en de mate waarin complexering van de metaalkationen optreedt, neemt toe in de volgorde Co, Fe, Cu, Zn, Mn. Gecomplexeerde spooorelementen zijn niet direct beschikbaar voor opname, maar moeten eerst worden vrijgemaakt van het

complex. Wel verhoogt complexering de mobiliteit van de kationen in de bodemoplossing, waardoor de gewasopname kan toenemen. Op deze manier verhoogt bijvoorbeeld bij grasachtigen de uitscheiding van complexvormers door wortels (phytosideroforen) bij Fe-gebrek de mobiliteit van metaalkationen en daarmee de beschikbaarheid ervan.

Aan de bodem geadsorbeerde spoorelementen zijn de belangrijkste bron van door de plant op te nemen spoorelementen. Ze moeten echter eerst worden gedesorbeerd alvorens ze opneembaar zijn voor de plant. Wanneer de adsorptie toeneemt, is de evenwichtsconcentratie van het spoorelement in oplossing lager en is het spoorelement dus minder beschikbaar voor opname.

Adsorptie/desorptieprocessen zijn sterk pH-afhankelijk. Bij adsorptie aan metaal(hydr)oxiden en kleimineralen leidt een verhoging van de pH tot een hogere adsorptie van B, Cu, Zn, Mn, Co en Fe. Koper en zink zijn kationen die sterk adsorberen.

Samengevat is de mate van beschikbaarheid van spoorelementen afhankelijk van diverse factoren, zoals

- pH;
 - redoxpotentiaal;
 - vochtgehalte;
 - temperatuur;
 - interacties met andere elementen;
 - organischestofgehalte; en
 - de aanwezigheid van kleimineralen en metaal(hydr)oxiden.
- De pH beïnvloedt de oplosbaarheid van stoffen, de concentratie in de bodemoplossing, de ionvorm waarin elementen voorkomen, en de mobiliteit in de bodem. Over het algemeen neemt de beschikbaarheid van B, Cu, Fe, Mn, Zn en Co af bij stijgende pH. Adsorptie/desorptieprocessen zijn sterk pH-afhankelijk. De adsorptie van Zn, Cu, Fe, Mn en Co neemt toe met stijgende pH.
 - De redoxpotentiaal hangt onder andere samen met de aëratie van de bodem en de bodem-pH. Oxidatie- en reductiereacties spelen een ondergeschikte rol bij koper en zink
 - Het vochtgehalte van de bodem dient voldoende te zijn voor nutriëntentransport. Met de aanvoer van water naar de wortels worden immers ook spoorelementen, die zich in de bodemoplossing bevinden, meegevoerd.
 - Wat betreft de temperatuur geldt voor de meeste elementen dat afname van de temperatuur leidt tot afname van de opname van nutriënten.
 - Er kan interactie tussen elementen optreden. Zo kan competitieve adsorptie optreden tussen anionen (bijvoorbeeld sulfaat, fosfaat, molybdaat en organische anionen) en kationen (bijvoorbeeld calcium, magnesium en de metaalkationen), wat de beschikbaarheid van de spoorelementen beïnvloedt. Ook is er ioncompetitie bij de opname door de plantenwortel.
 - Organische stof, kleimineralen en metaal(hydr)oxiden spelen een belangrijke rol bij de adsorptie van nutriënten. Zij zorgen ervoor dat er een buffer ontstaat waar de plant uit kan putten. Heel weinig organische stof en kleimineralen zijn ongunstig, want dan spoelen toegediende nutriënten snel uit. Een heel hoog gehalte klei, ijzeroxiden en organische stof is ook weer niet gunstig want dan neemt de beschikbaarheid van de nutriënten relatief af omdat zoveel geadsorbeerd wordt.

Gewasfactoren

Niet alleen de zojuist genoemde bodemfactoren beïnvloeden de beschikbaarheid van sporelementen voor de planten, maar planten kunnen zelf ook een actieve rol spelen in de opname. Plantenwortels kunnen de chemische omstandigheden in de nabijheid van de wortel (rhizosfeer) sterk beïnvloeden door een verandering in de pH. Deze verandering van pH hangt samen met het opnamemechanisme van kationen en anionen. Opname van kationen is gekoppeld aan efflux van H^+ en opname van anionen aan een netto efflux van OH^- . Wanneer de opnamebalans van (kationen-anionen) negatief is, wat doorgaans het geval is wanneer N als nitraat wordt opgenomen, stijgt de pH in de rhizosfeer. Als N overwegend wordt opgenomen als ammonium, of bij planten met symbiotische stikstofbinding, is de opnamebalans van (kationen-anionen) positief en daalt de pH in de rhizosfeer (Aquilar & Van Diest, 1981; Gahoonia et al., 1992; Thomson et al., 1993). Door een verandering van de pH in de rhizosfeer verandert ook de beschikbaarheid van sporelementen.

Plantenwortels scheiden diverse organische verbindingen uit, bijvoorbeeld suikers, enzymen, organische zuren, en in bijzondere gevallen phytosideroforen: stoffen die zorgen dat bepaalde elementen gemakkelijker opgenomen kunnen worden. De uitscheiding van organische zuren uit de wortels van sommige plantensoorten kan sterk toenemen door fosfaatgebrek.

In het vervolg van dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op koper en zink.

Koper specifiek

Koper (Cu) komt in de bodemoplossing grotendeels in gecomplexeerde vorm voor, voornamelijk met opgeloste organische stof. Opname van Cu door de wortels gebeurt waarschijnlijk in de vorm van vrije Cu-ionen (Cu^{2+}). De beschikbaarheid van gecomplexeed Cu voor opname is lager dan van Cu^{2+} en hangt af van de stabiliteit van het complex. Wel kan complexering van Cu zorgen voor een grotere mobiliteit van Cu in de bodem. Naast complexering van Cu aan opgeloste of vaste organische stof, kan Cu worden geadsorbeerd aan Fe-, Al- en Mn-(hydr)oxiden en kleimineralen. Cu dat wordt gedesorbeerd van de genoemde bodembestanddelen is beschikbaar voor opname. De mate van adsorptie neemt toe bij hogere pH, waardoor de beschikbaarheid afneemt. Andere factoren die de beschikbaarheid van Cu beïnvloeden zijn stikstofgehalte en fosfaatgehalte. Stikstof en Cu vertonen positieve interacties. Een dalend N-gebruik zal leiden tot lagere gehalten in gewassen. Fosfaat kan Cu verdrijven van de adsorptieplekken en dit leidt op lange termijn tot Cu-gebrek. Cu heeft in de regel een sterkere preferentie voor het vormen van organische complexen (in zowel de oplossing als aan de vaste fase) dan Zn. Ook wordt het Cu kation in de regel sterker gebonden aan de vaste fase (negatief geladen oppervlakken) dan Zn.

Zn wordt dus minder preferentieel gebonden/geadsorbeerd dan Cu en komt makkelijker in oplossing.

Al bij een lagere concentratie dan in het geval van Zn treedt bij koperbelasting fytotoxiciteit op. Het eerste effect van een koperovermaat in de bodem is veelal een remming van de wortelgroei ten gevolge van accumulatie van koper in de wortels (Lexmond and Van de Vorm, 1981). Het wortelstelsel is kleiner, met minder lange, dikkere wortels en met een kleiner aantal fijne wortels. Dit heeft ook een verminderde opname van andere essentiële nutriënten tot gevolg, waardoor de groei van zowel de wortels als de scheut stagneert. Koper komt meestal voor als het divalente kation. Door een verhoogde concentratie van koper in de wortel wordt eerst het wortelstelsel aangetast en daarna treedt pas verplaatsing op van koper naar de bovengrondse delen.

Beschikbaarheid van koper

Vormen waarin koper voorkomt en hun beschikbaarheid:

Mineraal koper

De meest algemene vorm waarin Cu in mineralen voorkomt is in combinatie met sulfide, bijvoorbeeld chalcopyriet (CuFeS_2). Verder komt Cu in mineralen voor door vervanging van Mn-, Fe- of Mg-atomen. De Cu-concentratie in de bodemoplossing wordt niet bepaald door de aanwezigheid van mineralen maar door adsorptie van Cu aan bodembestanddelen.

Geadsorbeerd koper

Cu kan zowel door kleimineralen, metaalhydroxiden als door organische stof geadsorbeerd worden. Adsorptie aan klei speelt vooral een rol wanneer de pH van de grond hoger is dan 6,0. Adsorptie aan metaalhydroxiden neemt toe bij verhoging van pH van 4 naar 7, waarbij Cu ingesloten kan worden door de metaalhydroxiden (geoccludeerd). De belangrijkste component waar Cu aan gehecht kan raken is organische stof (tot wel 95 procent). Het aantal plaatsen op de organische moleculen waar Cu geadsorbeerd kan worden, neemt toe bij stijging van de bodem-pH. Organische gecomplexeerde Cu is niet beschikbaar voor de plant; indien een bodem veel organische stof bevat, leidt dit vaak tot Cu-gebrek.

Kleimineralen

Cu wordt onder andere geadsorbeerd aan kleimineralen. De mate van adsorptie wordt sterk beïnvloed door de pH (Schindler et al., 1987; Bibak et al., 1994; Spark et al., 1995a en b; Temminghof et al., 1997). De pH beïnvloedt namelijk de oppervlaktelading van de mineralen en het species waarin Cu voorkomt. Bij hogere pH is de hoeveelheid geadsorbeerd Cu groter.

Metaalhydroxiden

Bij hogere pH neemt de adsorptie van Cu aan metaal(hydr)oxiden toe (Bibak et al., 1994; Spark et al., 1995a). Dit kan worden verklaard door de oppervlaktelading van ijzer- en aluminium(hydr)oxiden, die positief is bij lage pH en afneemt tot negatieve waarden bij hoge pH, boven pH 8-9. Cu wordt waarschijnlijk gebonden aan het oxide-oppervlak door uitwisseling van OH- of OH₂-groepen. De adsorptie van Cu aan metaal(hydr)oxiden is een specifieke binding. Ook bij lage pH, waar het metaal(hydr)oxide positief geladen is, wordt Cu gebonden.

Organische stof

Cu kan ook worden geadsorbeerd aan bodem organische stof. Metingen van de Cu-adsorptie aan gezuiverd humuszuur zijn beschreven door onder andere Temminghof et al. (1997) en Spark et al. (1997). Bij toenemende pH stijgt de adsorptie van Cu aan humuszuur en fulvozuur. Als humuszuur en fulvozuur beide aanwezig zijn, zoals in de bodem, wordt bij lage pH (4-5,5) meer Cu gebonden aan fulvozuur dan aan humuszuur, terwijl bij hogere pH (5,7) minder Cu wordt gebonden aan fulvozuur dan aan humuszuur (Temminghof et al., 1994).

Naast de pH heeft ook de concentratie van andere kationen invloed op de adsorptie van Cu aan organische stof. Hoewel calcium (Ca) minder sterk wordt gebonden aan organische stof dan Cu, is het doorgaans in hogere concentraties aanwezig in de bodem, waardoor het toch een belangrijk effect kan hebben op Cu-adsorptie aan organisch stof. Door competitie van Cu en Ca voor binding aan organische stof neemt in aanwezigheid van Ca de Cu-adsorptie af. Het bekalken van de bodem leidt enerzijds tot een verhoogde beschikbaarheid van Cu door desorptie (vanwege de toename in Ca) en anderzijds tot meer adsorptie (door pH-verhoging). Per saldo is er netto meer adsorptie en neemt de beschikbaarheid van Cu af bij een hogere pH.

Gecomplexeerd koper

In de bodemoplossing is Cu voornamelijk aanwezig in gecomplexeerde vorm met organische stof en anorganische componenten. De belangrijkste anorganische complexvormer is chloor (Cl), waarmee CuCl^+ en CuCl_2^- verbindingen wordt gevormd. Boven pH 6,9 is $\text{Cu}(\text{OH})_2$ een belangrijk species (Lindsay, 1991). De belangrijkste opgeloste organische

complexen worden gevormd met opgeloste organische stof (DOC=dissolved organic carbon), wat voornamelijk bestaat uit humus- en fulvo-zuren.

De verdeling van Cu over de verschillende bindingsvormen in de oplossing is afhankelijk van de pH. Complexering van Cu aan DOC neemt toe bij hogere pH en bij hogere concentratie Cu²⁺ in oplossing (Temminghof et al., 1997).

Vrij koper in de bodemoplossing

Slechts een zeer klein deel van het opgeloste Cu is aanwezig als het Cu²⁺-ion.

De oplosbaarheid is sterk pH-afhankelijk en neemt in 100-voud af per eenheid pH toename.

Het bovenstaande betekent dat de kwaliteit/samenstelling van de organische stof van invloed is op de Cu-adsorptie en daarmee op de Cu-beschikbaarheid. Een hogere pH leidt voor zowel de bodemcomponent klei, (ijzer)oxiden als organische stof tot een hogere adsorptie en daarmee een lagere beschikbaarheid. De beschikbaarheid van Cu is te berekenen indien de bodemcomponenten bekend zijn.

Factoren die de beschikbaarheid beïnvloeden:

pH

Het aantal plaatsen op de organische moleculen waar Cu geadsorbeerd kan worden, neemt toe bij stijging van de bodem-pH.

Redoxpotentiaal

Cu²⁺ lost beter in water op dan Cu⁺. Wanneer de redoxpotentiaal stijgt (oxidatie) dan verplaatst Cu²⁺ zich van uitwisselbare posities en posities waarbij het geadsorbeerd zit aan organische stof naar ijzeroxide-fracties. Hierdoor neemt de beschikbaarheid van Cu af (Fageria et al., 2002).

Vochtgehalte

Over het effect van vochtgehalte op de opname van Cu verschillen de onderzoeken. Voor raaigras is een positieve correlatie gevonden tussen bodemvochtgehalte en beschikbaar Cu. Daarentegen is bij klaver geen relatie gevonden tussen bodemvochtgehalte en beschikbaar Cu in de bodem (Fageria et al., 2002). Desalniettemin wordt in het algemeen verondersteld dat een laag vochtgehalte het transport en de opname van Cu beperkt.

Temperatuur

Door organische stof gecomplexeerde Cu-ionen kunnen bij temperatuurstijging mobiel worden.

Interacties met andere elementen

De volgende interacties worden beschreven in de literatuur (Fageria et al., 2002):

- Opname van Cu wordt sterk beperkt door andere divalente kationen, vooral Zn²⁺. Cu en Zn worden namelijk via dezelfde carrier geabsorbeerd door de wortel, en daarom zijn ze voor wat betreft opname in competitie.
- Cu en N vertonen sterke positieve interacties. De concentraties in de scheut zijn positief gecorreleerd (tot op zekere hoogte), omdat eiwitten (organische verbindingen die N bevatten) sterke complexen vormen met Cu.
- Toediening van relatief grote hoeveelheden N- en P-meststoffen kunnen door stimulering van de groei leiden tot Cu-gebrek bij planten die in gronden groeien met lage Cu-gehalten.
- Verhoging van de hoeveelheid P in de bodem leidt door competitie om adsorptieplekken op de organische stof, tot vermindering van de hoeveelheid geadsorbeerd Cu in de bodem. Op korte termijn leidt dit tot toename van beschikbaarheid van Cu. Op lange

termijn leidt dit echter, door afname van de voorraad aan geadsorbeerde Cu-ionen, tot Cu-gebrek.

- Planten met P-gebrek zijn vatbaar voor Cu-toxiciteit. P en Cu zijn antagonisten: fosfaten hebben de neiging Cu te absorberen. Overmaat aan Cu daarentegen beperkt de activiteit van fosfatase-enzymen, waardoor de beschikbaarheid van P afneemt.
- Cu-toxiciteit kan leiden tot Fe-gebrek in planten: Cu en Fe zijn antagonisten.
- De plant kan de beschikbaarheid van Cu beïnvloeden door verandering van de pH in de rhizosfeer en door de uitscheiding van phytosideroforen. Dit zijn organische complexvormers die door grasachtigen kunnen worden geproduceerd als reactie op Fe-gebrek. De complexering van Cu met organische verbindingen vergroot de mobiliteit van Cu en dus kan meer Cu naar het worteloppervlak worden aangevoerd. Nabij de wortel moet Cu van de organische complexvormer worden afgesplitst voordat Cu^{2+} kan worden opgenomen door de wortel. Experimenten hebben laten zien dat grasachtigen die Fe-gebrek vertonen ook meer spoorelementen als Cu, Zn en Mn opnemen (Kochian, 1993).

Organischestofgehalte

Zoals hierboven staat aangegeven adsorbeert organische stof Cu. Indien de bodem een hoog organischestofgehalte heeft, kan de beschikbaarheid van Cu hierdoor beperkt worden. Een heel laag organischestofgehalte (bijvoorbeeld minder dan 2 procent) is echter ook ongunstig. Dan kan er namelijk onvoldoende Cu gebufferd worden om uitspoeling tegen te gaan.

Metaal(hydr)oxiden en kleimineralen

Zoals eerder aangegeven, kunnen metaal(hydr)oxiden en kleimineralen Cu adsorberen.

De hoeveelheid die geadsorbeerd wordt, hangt samen met de pH.

Aandachtspunten:

- Een lichte N-bemesting leidt tot lagere Cu-gehalten in het gewas.
- Mo en S remmen de benutting van Cu door het dier. Dit betekent dat het vooral op grasland van belang is om niet meer S te bemesten dan volgens advies nodig om niet het risico te lopen van een slechte Cu-benutting door het dier.
- Betere bepalingmethoden voor Cu met de daarbij behorende advisering lijken mogelijk te zijn.
- Het verhogen van de pH van zure gronden met kalk kan de Cu-beschikbaarheid (sterk) verlagen. Dit pleit ervoor om grondonderzoek pas uit te voeren na en niet voorafgaande aan bekalking.

Zink specifiek

Cadmium en zink komen vaak samen in de bodem voor, in een massaverhouding van ongeveer 1:100. In tegenstelling tot cadmium speelt Zn een essentiële rol in het metabolisme van planten, dieren en de mens. In sterk verweerde, zure gronden en in kalkrijke gronden kan zinkgebrek in planten voorkomen. De kritische ondergrens is 15-20 mg kg^{-1} drooggewicht (Marschner, 1995). Bij hoge concentraties is Zn toxisch voor planten: de groei van de planten vermindert of er treedt een versnelde veroudering en afsterven op. Vaak leidt een overmaat aan Zn tot chlorose in bladeren ten gevolge van bijvoorbeeld magnesium of ijzer gebrek. De effecten treden op bij concentraties die nog niet toxisch zijn voor dieren. De kritische waarde voor fytotoxiciteit ligt rond de 200–300 mg kg^{-1} drooggewicht.

De processen die zijn betrokken bij het gedrag van zink (Zn) in de bodem zijn dezelfde als die voor Cu. Naast Zn^{2+} komt Zn in de bodemoplossing voor in gecomplexeerde vorm met opgeloste organische stof. Binding van Zn aan vaste bodembestanddelen vindt plaats aan kleimineralen, metaal(hydr)oxiden en vaste organische stof. De affiniteit van Zn voor de binding aan deze materialen is lager dan van Cu.

Zn wordt door de plantenwortels opgenomen als Zn^{2+} . Omdat de concentratie Zn^{2+} in de bodemoplossing laag is en Zn niet erg mobiel is, wordt het slechts over korte afstand getransporteerd. Voor een goede opname van Zn is daarom een voldoende groot wortelstelsel erg belangrijk. De ontwikkeling van het wortelstelsel wordt sterk beïnvloed door de fosfaatvoorziening van het gewas. Bij grasachtigen zorgt de uitscheiding van phytosideroforen als reactie op Fe- of Zn-gebrek voor een sterke toename van de Zn-opname. Deze organische verbindingen complexeren Zn en vergroten de mobiliteit van Zn in de bodem, waardoor Zn makkelijker naar de wortel getransporteerd en wordt als Zn^{2+} opgenomen kan worden. Een hoge pH, koude en natte omstandigheden en veel organische stof in de bodem verlagen de beschikbaarheid van Zn.

Zn wordt relatief gemakkelijk door de wortels opgenomen en naar de bovengrondse delen getransporteerd. Plantensoorten verschillen sterk in de verdeling van Zn over hun boven- en ondergrondse delen. Dit wijst op een vermogen van de plant om het interne zinktransport (gedeeltelijk) te reguleren. Door Zn-opname kan de plantengroei relatief snel gestoord worden. Zn heeft een relatief hoge fytotoxiciteit in vergelijking met andere metalen die sterk gebonden zijn aan de bodem.

Zowel mens als dier zijn vergeleken met de plant tolerant voor zink: gezondheidseffecten treden pas op bij extreem hoge inname van Zn. De kans op Zn-toxiciteit is zeer laag. In het algemeen zal pas bij gehalten hoger dan 500 mg kg^{-1} een effect op de opbrengst op kunnen treden. De tolerantie van de plant hangt er in belangrijke mate vanaf of deze in staat is om Zn in de vacuolen te accumuleren en daarmee onschadelijk te maken. In graankorrels en zaden wordt zink als deeltjes, zoutkristallen van zinkfytaat, in de zogenaamde 'protein bodies' aangetroffen. Hierin zijn zeer hoge waarden ($> 600 \text{ mg kg}^{-1}$ drooggewicht) bepaald. Verhoogde concentraties in gewassen zullen ook niet snel tot problemen leiden bij consumptie door vee of mensen.

Beschikbaarheid van zink

Vormen waarin zink voorkomt en hun beschikbaarheid:

Zink in mineralen

Zn komt voor in een aantal mineralen zoals ZnS , $ZnCO_3$ en $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$. Bij een pH boven ongeveer 7,5 kan Zn neerslaan als $Zn(OH)_2$. In montmorilloniet-klei kan Zn aanwezig zijn in de plaats van Mg (Barber, 1984).

Geadsorbeerd zink

Zn kan in de bodem reageren met kleimineralen, organische stof en Fe-, aluminium- en Mn-(hydr)oxiden (Barrow, 1993).

De kwaliteit en samenstelling van de organische stof is van invloed op de Zn-adsorptie en daarmee op de Zn-beschikbaarheid. Een hogere pH leidt voor zowel de bodemcomponent klei, (ijzer)oxiden als organische stof tot een hogere adsorptie en daarmee tot een lagere beschikbaarheid. Bij de huidige stand van de bodemchemische kennis is de beschikbaarheid van Zn te berekenen indien de bodemcomponenten bekend zijn.

Gecomplexeerd zink in oplossing

Zn is in de bodemoplossing onder andere aanwezig in gecomplexeerde vorm. Anorganische complexvormers zijn onder andere Cl^- , sulfaat (SO_4^{2-}) en carbonaat (CO_3^{2-}). Daarnaast kan Zn in oplossing gecomplexeerd zijn met opgeloste organische stof (Ashley, 1996).

Vrij zink

Zn is in de bodemoplossing aanwezig als het vrije Zn^{2+} -kation. De oplosbaarheid van Zn is sterk pH-afhankelijk: de pH is de belangrijkste factor van invloed op de mobiliteit van Zn.

De Zn-concentratie in de bodemoplossing neemt in 100-voud af per eenheid pH-toename. Hierdoor neemt ook de opname van Zn door de plant sterk af bij verhoging van de pH.

Factoren die de beschikbaarheid beïnvloeden:

pH

Toename in pH leidt tot een lagere beschikbaarheid van Zn.

Redoxpotentiaal

Zn wordt niet gereduceerd bij een lage redoxpotentiaal. Wel kan de Zn-concentratie afnemen wanneer grond onder water komt te staan (Fageria et al., 2002).

Vochtgehalte

Koude en natte omstandigheden zijn ongunstig voor het beschikbaar komen en de opname van Zn en leiden vaak tot Zn-gebrek. Bovendien wordt de wortelgroei in deze omstandigheden beperkt, wat het gebrek versterkt. Omdat Zn-transport voornamelijk door middel van diffusie plaats vindt, komt Zn-gebrek geregeld voor bij gewassen die groeien op een droge bodem.

Temperatuur

Zn-opname door het gewas neemt af bij temperatuurverlaging. De concentratie Zn in de bodemoplossing is doorgaans erg laag. De aanvoer van Zn met water naar de wortel is daardoor zeer gering en beperkt tot diffusie van Zn uit de nabijheid van de wortel. Een goede door-worteling is dus erg belangrijk voor een voldoende opname van Zn door planten. Een ruime fosforvoorziening van het gewas en lage bodemtemperatuur kan een klein wortelstelsel en een verminderde ontwikkeling van mycorrhiza-schimmels tot gevolg hebben, wat nadelig is voor een voldoende opname van Zn (Brundrett, 1991; Marschner, 1995).

Interacties met andere elementen

- Zn vertoont interacties met vele elementen: Zn-P, Zn-N, Zn-K, Zn-Mn, Zn-Fe en Zn-Cu (Moraghan & Mascagni, 1991).
- Stikstof ingebouwd in aminozuren kan Zn binden waardoor Zn immobiel wordt. Hoge N-giften kunnen zo op Zn-schaarse gronden leiden tot Zn-gebrek.
- De meeste onderzoeken gaan over de interactie tussen Zn en P. Hoge P-giften kunnen leiden tot het ontstaan van Zn-tekort; doordat meer P wordt opgenomen versnelt de groei van de spruit en dit leidt tot 'verdunding' van de Zn-concentratie in het gewas en daardoor tot Zn-gebrek.
- Gewassen met tekort aan Zn kunnen hoge P-gehalten hebben. Het komt voor dat wat Zn-gebreksverschijnselen lijken, in werkelijkheid P-toxiciteitsverschijnselen zijn.
- De processen die ten grondslag liggen aan de P-Zn-interacties en de daarmee samenhangende beperkte opname van Zn door planten, zijn: Zn-oplosbaarheid neemt af bij verhoging P-concentraties in bodemoplossing; wortelgroei neemt af; de kationen die met P-meststof toegediend worden beperken Zn-adsorptie; vermindering van mycorrhiza's waardoor opname Zn vermindert.
- Zowel monovalente als divalente kationen kunnen de opname van Zn beperken en wel in de volgorde $\text{NH}_4\text{-N} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$ voor de monovalente kationen en $\text{Mg} > \text{Ba} > \text{Sr} = \text{Ca}$ voor de divalente kationen.
- Vergeleken met Cu heeft Zn een minder grote affiniteit voor de vorming van complexen met EDTA. Dezelfde totaalconcentraties Cu en Zn leiden, in aanwezigheid van EDTA, daarom tot hogere concentraties Zn^{2+} in vergelijking tot Cu^{2+} (Laurie et al., 1991). De affiniteit van Zn voor de vorming van complexen met opgeloste organische stof, bijvoorbeeld humuszuur, is ook lager dan van Cu (Spark et al., 1997).
- De plant kan de beschikbaarheid van Zn beïnvloeden door de productie van phytosideroforen en door verandering van de pH in de nabijheid van de wortel. De verhouding waarin

kationen en anionen worden opgenomen, bepaalt grotendeels de resulterende pH aan het worteloppervlak. Wanneer meer kationen dan anionen worden opgenomen, wordt netto H^+ uitgescheiden door de wortel, waardoor de pH daalt. Wanneer meer anionen dan kationen worden opgenomen, wordt netto OH^- uitgescheiden, waardoor de pH stijgt. De N-voorziening heeft een grote invloed op de balans waarin ionen worden opgenomen. Opname van NH_4^+ leidt doorgaans tot een pH-daling en opname van NO_3^- tot een pH-stijging (Thomson et al., 1993).

Organischestofgehalte

Een bodemfactor die onder andere leidt tot een lagere beschikbaarheid van Zn is een hoog gehalte aan organische stof, omdat dit leidt tot een grotere adsorptie van Zn in de bodem.

Opgeloste organische stof kan ook een positieve rol spelen in de beschikbaarheid van Zn, omdat Zn-DOC complexen de mobiliteit van Zn vergroten (McCarthy & Zachara, 1989; Christensen et al., 1996). Organische verbindingen die door de wortels van grasachtigen worden uitgescheiden als reactie op Fe- of Zn-gebrek (= phytosideroforen) kunnen Zn complexeren en dus een vergelijkbare rol spelen (Zhang et al., 1989).

Metaal(hydr)oxiden en kleimineralen

Bodemfactoren die leiden tot een lagere beschikbaarheid van Zn zijn een toename van de pH en hoge gehalten aan klei en metaal(hydr)oxiden omdat dit leidt tot een grotere adsorptie van Zn in de bodem.

Zink specifiek

Cadmium en zink komen vaak samen in de bodem voor, in een massaverhouding van ongeveer 1:100. In tegenstelling tot cadmium speelt Zn een essentiële rol in het metabolisme van planten, dieren en de mens. In sterk verweerde, zure gronden en in kalkrijke gronden kan zinkgebrek in planten voorkomen. De kritische ondergrens is 15-20 mg kg^{-1} drooggewicht (Marschner, 1995). Bij hoge concentraties is Zn toxisch voor planten: de groei van de planten vermindert of er treedt een versnelde veroudering en afsterven op. Vaak leidt een overmaat aan Zn tot chlorose in bladeren ten gevolge van bijvoorbeeld magnesium of ijzer gebrek. De effecten treden op bij concentraties die nog niet toxisch zijn voor dieren. De kritische waarde voor fytoxiciteit ligt rond de 200–300 mg kg^{-1} drooggewicht.

De processen die zijn betrokken bij het gedrag van zink (Zn) in de bodem zijn dezelfde als die voor Cu. Naast Zn^{2+} komt Zn in de bodemoplossing voor in gecomplexeerde vorm met opgeloste organische stof. Binding van Zn aan vaste bodembestanddelen vindt plaats aan kleimineralen, metaal(hydr)oxiden en vaste organische stof. De affiniteit van Zn voor de binding aan deze materialen is lager dan van Cu.

Zn wordt door de plantenwortels opgenomen als Zn^{2+} . Omdat de concentratie Zn^{2+} in de bodemoplossing laag is en Zn niet erg mobiel is, wordt het slechts over korte afstand getransporteerd. Voor een goede opname van Zn is daarom een voldoende groot wortelstelsel erg belangrijk. De ontwikkeling van het wortelstelsel wordt sterk beïnvloed door de fosfaatvoorziening van het gewas. Bij grasachtigen zorgt de uitscheiding van phytosideroforen als reactie op Fe- of Zn-gebrek voor een sterke toename van de Zn-opname. Deze organische verbindingen complexeren Zn en vergroten de mobiliteit van Zn in de bodem, waardoor Zn makkelijker naar de wortel getransporteerd en wordt als Zn^{2+} opgenomen kan worden. Een hoge pH, koude en natte omstandigheden en veel organische stof in de bodem verlagen de beschikbaarheid van Zn.

Zn wordt relatief gemakkelijk door de wortels opgenomen en naar de bovengrondse delen getransporteerd. Plantensoorten verschillen sterk in de verdeling van Zn over hun boven- en ondergrondse delen. Dit wijst op een vermogen van de plant om het interne zinktransport (gedeeltelijk) te reguleren. Door Zn-opname kan de plantengroei relatief snel gestoord wor-

den. Zn heeft een relatief hoge fytotoxiciteit in vergelijking met andere metalen die sterk gebonden zijn aan de bodem.

Zowel mens als dier zijn vergeleken met de plant tolerant voor zink: gezondheidseffecten treden pas op bij extreem hoge inname van Zn. De kans op Zn-toxiciteit is zeer laag. In het algemeen zal pas bij gehalten hoger dan 500 mg kg⁻¹ een effect op de opbrengst op kunnen treden. De tolerantie van de plant hangt er in belangrijke mate vanaf of deze in staat is om Zn in de vacuolen te accumuleren en daarmee onschadelijk te maken. In graankorrels en zaden wordt zink als deeltjes, zoutkristallen van zinkfytfaat, in de zogenaamde 'protein bodies' aangetroffen. Hierin zijn zeer hoge waarden (> 600 mg kg⁻¹ drooggewicht) bepaald. Verhoogde concentraties in gewassen zullen ook niet snel tot problemen leiden bij consumptie door vee of mensen.

Beschikbaarheid van zink

Vormen waarin zink voorkomt en hun beschikbaarheid:

Zink in mineralen

Zn komt voor in een aantal mineralen zoals ZnS, ZnCO₃ en Zn₄(OH)₂Si₂O₇·H₂O. Bij een pH boven ongeveer 7,5 kan Zn neerslaan als Zn(OH)₂. In montmorilloniet-klei kan Zn aanwezig zijn in de plaats van Mg (Barber, 1984).

Geadsorbeerd zink

Zn kan in de bodem reageren met kleimineralen, organische stof en Fe-, aluminium- en Mn-(hydr)oxiden (Barrow, 1993).

De kwaliteit en samenstelling van de organische stof is van invloed op de Zn-adsorptie en daarmee op de Zn-beschikbaarheid. Een hogere pH leidt voor zowel de bodemcomponent klei, (ijzer)oxiden als organische stof tot een hogere adsorptie en daarmee tot een lagere beschikbaarheid. Bij de huidige stand van de bodemchemische kennis is de beschikbaarheid van Zn te berekenen indien de bodemcomponenten bekend zijn.

Gecomplexeerd zink in oplossing

Zn is in de bodemoplossing onder andere aanwezig in gecomplexeerde vorm. Anorganische complexvormers zijn onder andere Cl⁻, sulfaat (SO₄²⁻) en carbonaat (CO₃²⁻). Daarnaast kan Zn in oplossing gecomplexeerd zijn met opgeloste organische stof (Ashley, 1996).

Vrij zink

Zn is in de bodemoplossing aanwezig als het vrije Zn²⁺-kation. De oplosbaarheid van Zn is sterk pH-afhankelijk: de pH is de belangrijkste factor van invloed op de mobiliteit van Zn. De Zn-concentratie in de bodemoplossing neemt in 100-voud af per eenheid pH-toename. Hierdoor neemt ook de opname van Zn door de plant sterk af bij verhoging van de pH.

Factoren die de beschikbaarheid beïnvloeden:

pH

Toename in pH leidt tot een lagere beschikbaarheid van Zn.

Redoxpotentiaal

Zn wordt niet gereduceerd bij een lage redoxpotentiaal. Wel kan de Zn-concentratie afnemen wanneer grond onder water komt te staan (Fageria et al., 2002).

Vochtgehalte

Koude en natte omstandigheden zijn ongunstig voor het beschikbaar komen en de opname van Zn en leiden vaak tot Zn-gebrek. Bovendien wordt de wortelgroei in deze

omstandigheden beperkt, wat het gebrek versterkt. Omdat Zn-transport voornamelijk door middel van diffusie plaats vindt, komt Zn-gebrek geregeld voor bij gewassen die groeien op een droge bodem.

Temperatuur

Zn-opname door het gewas neemt af bij temperatuurverlaging. De concentratie Zn in de bodemoplossing is doorgaans erg laag. De aanvoer van Zn met water naar de wortel is daardoor zeer gering en beperkt tot diffusie van Zn uit de nabijheid van de wortel. Een goede door-worteling is dus erg belangrijk voor een voldoende opname van Zn door planten. Een ruime fosforvoorziening van het gewas en lage bodemtemperatuur kan een klein wortelstelsel en een verminderde ontwikkeling van mycorrhiza-schimmels tot gevolg hebben, wat nadelig is voor een voldoende opname van Zn (Brundrett, 1991; Marschner, 1995).

Interacties met andere elementen

- Zn vertoont interacties met vele elementen: Zn-P, Zn-N, Zn-K, Zn-Mn, Zn-Fe en Zn-Cu (Moraghan & Mascagni, 1991).
- Stikstof ingebouwd in aminozuren kan Zn binden waardoor Zn immobiel wordt. Hoge N-giften kunnen zo op Zn-schaarse gronden leiden tot Zn-gebrek.
- De meeste onderzoeken gaan over de interactie tussen Zn en P. Hoge P-giften kunnen leiden tot het ontstaan van Zn-tekort; doordat meer P wordt opgenomen versnelt de groei van de spruit en dit leidt tot 'verdunning' van de Zn-concentratie in het gewas en daardoor tot Zn-gebrek.
- Gewassen met tekort aan Zn kunnen hoge P-gehalten hebben. Het komt voor dat wat Zn-gebreksverschijnselen lijken, in werkelijkheid P-toxiciteitsverschijnselen zijn.
- De processen die ten grondslag liggen aan de P-Zn-interacties en de daarmee samenhangende beperkte opname van Zn door planten, zijn: Zn-oplosbaarheid neemt af bij verhoging P-concentraties in bodemoplossing; wortelgroei neemt af; de kationen die met P-meststof toegediend worden beperken Zn-adsorptie; vermindering van mycorrhiza's waardoor opname Zn vermindert.
- Zowel monovalente als divalente kationen kunnen de opname van Zn beperken en wel in de volgorde $\text{NH}_4\text{-N} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$ voor de monovalente kationen en $\text{Mg} > \text{Ba} > \text{Sr} = \text{Ca}$ voor de divalente kationen.
- Vergeleken met Cu heeft Zn een minder grote affiniteit voor de vorming van complexen met EDTA. Dezelfde totaalconcentraties Cu en Zn leiden, in aanwezigheid van EDTA, daarom tot hogere concentraties Zn^{2+} in vergelijking tot Cu^{2+} (Laurie et al., 1991). De affiniteit van Zn voor de vorming van complexen met opgeloste organische stof, bijvoorbeeld humuszuur, is ook lager dan van Cu (Spark et al., 1997).
- De plant kan de beschikbaarheid van Zn beïnvloeden door de productie van fyto sideroforen en door verandering van de pH in de nabijheid van de wortel. De verhouding waarin kationen en anionen worden opgenomen, bepaalt grotendeels de resulterende pH aan het worteloppervlak. Wanneer meer kationen dan anionen worden opgenomen, wordt netto H^+ uitgescheiden door de wortel, waardoor de pH daalt. Wanneer meer anionen dan kationen worden opgenomen, wordt netto OH^- uitgescheiden, waardoor de pH stijgt. De N-voorziening heeft een grote invloed op de balans waarin ionen worden opgenomen. Opname van NH_4^+ leidt doorgaans tot een pH-daling en opname van NO_3^- tot een pH-stijging (Thomson et al., 1993).

Organischestofgehalte

Een bodemfactor die onder andere leidt tot een lagere beschikbaarheid van Zn is een hoog gehalte aan organische stof, omdat dit leidt tot een grotere adsorptie van Zn in de bodem.

Opgeloste organische stof kan ook een positieve rol spelen in de beschikbaarheid van Zn, omdat Zn-DOC complexen de mobiliteit van Zn vergroten (McCarthy & Zachara, 1989; Christensen et al., 1996). Organische verbindingen die door de wortels van grasachtigen worden

uitgescheiden als reactie op Fe- of Zn-gebrek (= phytosideroforen) kunnen Zn complexeren en dus een vergelijkbare rol spelen (Zhang et al., 1989).

Metaal(hydr)oxiden en kleimineralen

Bodemfactoren die leiden tot een lagere beschikbaarheid van Zn zijn een toename van de pH en hoge gehalten aan klei en metaal(hydr)oxiden omdat dit leidt tot een grotere adsorptie van Zn in de bodem.

Aandachtspunten:

- Hoge P-concentraties kunnen leiden tot Zn-gebrek, door slechte wortelontwikkeling, adsorptie van Zn aan metaalhydroxiden en verdunning van de Zn-concentratie in het gewas.
- Een hoge pH en/of veel organische stof in de bodem verhoogt het risico van Zn-tekort.

Wanneer dreigt toxiciteit of gebrek?

Zn-gebrek kan voorkomen indien de concentratie Zn in een gewas minder is dan 10 tot 20 mg kg⁻¹ droge stof, afhankelijk van de gewassoort en van concentraties van andere elementen die voorkomen in de plant. Toxiciteitsverschijnselen kunnen optreden wanneer het Zn-gehalte hoger is dan 100 tot 500 mg kg⁻¹ droge stof (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Bij dieren speelt Zn een belangrijke rol in een groot aantal enzymen. Het heeft onder andere invloed op de eetlust. Verder beïnvloedt Zn diverse groeiprocessen en het functioneren van weefsels zoals de huid. Zn wordt dan ook vaak gebruikt om huidaandoeningen te verhelpen. Het Centraal veevoederbureau (1996) meldt dat voor rundvee het gras 25 tot maximaal 500 mg Zn kg⁻¹ droge stof dient te bevatten om het vee van voldoende Zn te voorzien. In Nederland bevat het ruwvoer vrijwel altijd meer dan 25 mg Zn kg⁻¹ droge stof. Boven 500 mg kg⁻¹ treden toxiciteitsverschijnselen op bij het dier.

In een aantal gevallen is Zn-gebrek van planten waargenomen, terwijl de Zn-gehalten in het gewas hoog waren. Dit is waarschijnlijk te verklaren door neerslag van Zn bij hoge P-concentraties in de plant (Loneragan & Webb, 1993). Ook kan Zn-gebrek ontstaan bij extreem hoge of lage pH (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

B5.5 Duurzaamheidsindicatoren op basis van dynamische zware-metalenbalansen

(Sustainability indicators: vertaald en overgenomen uit Moolenaar et al., 1997).

Een analyse van zware-metalenstromen en de resulterende (absolute of relatieve) accumulatie moet gevolgd worden door een analyse van wat er gebeurt in de bodem teneinde de effecten van de ophoping in de bodem op de gezondheid van mens en milieu te kunnen voorspellen.

Het verschil tussen toevoer (input: I) en afvoer (output: O) van zware metalen bepaalt de resulterende accumulatie in de bodem (I-O of I/O). Hoewel het optreden van accumulatie aangeeft dat een systeem niet in balans is, geeft accumulatie op zich slechts aan dat er in absolute zin een toename plaatsvindt van de bodemvoorraad (stock: S). Als een element van nature overvloedig aanwezig is (bijvoorbeeld ijzer of aluminium) en ophoopt en een chemische vorm die vergelijkbaar is met de van nature voorkomende verbindingen, dan zal accumulatie optreden zonder enig effect op het bodemsysteem, de productie of op de omgeving (het milieu). In het geval van Cd, Cu, Pb, and Zn leidt accumulatie in de bodem echter meestal tot een evenredige toename van de activiteit en/of mobiliteit van deze metalen in de bodem. De snelheid van deze toename is afhankelijk van de buffercapaciteit van de bodem en van het actuele overschot op de balans.

Het relateren van de accumulatie aan de totale hoeveelheid metalen in de bodem ($[I-O]/S$) geeft al wat meer inzicht in het mogelijke risico op problemen in de toekomst omdat daarmee de relatieve (of procentuele) toename van de voorraad duidelijk wordt. Om de resulterende verandering in het bodemgehalte te berekenen uit de toename van de voorraad, is het nodig om de bodembulkdichtheid te kennen en ook de dikte van de bovenste (gemengde) bodemlaag is dan van belang.

De parameters die gerelateerd zijn aan gewasopname en uitspoeling houden verband met vele chemische, fysische en biologische eigenschappen van het bodem-plant-systeem.

De combinatie van een zeer grote variatie in bodemparameters en deze biologische, fysische en chemische condities maakt het afleiden van algemene en eenvoudige regels voor kwantitatieve evaluatie van bodemkwaliteit (in relatie tot zware metalen) zeer lastig. Daarom is het opstellen van een goede balans in veel situaties ook niet mogelijk bij gebrek aan informatie over met gewasopname- en uitspoelingsparameters.

Berekeningen die gebaseerd zijn op een statische balans gaan uit van constante afvoersnelheden via gewasopname en uitspoeling. In het geval van Cu en Zn zal in werkelijkheid de afvoer via deze posten echter dynamisch gerelateerd zijn aan het bodemgehalte. De snelheid en de omvang van de afvoer is namelijk afhankelijk van het gehalte in de bodem en geen constante. In dynamische balansen wordt hier, in tegenstelling tot statische balansen, mee gerekend. Nu kunnen (op basis van dynamische balansen) indicatoren worden afgeleid die gebruikt kunnen worden voor een eerste analyse van de duurzaamheid van het huidige beheer en voor het bepalen van geschikte maatregelen. Gebruik makend van de input en output snelheidsparameters van de dynamische balans kan een kwantitatieve evaluatie van een specifieke lokale situatie of van karakteristieke 'algemene situaties' worden uitgevoerd. Deze evaluatie vindt dan plaats op basis van bovengenoemde duurzaamheidsindicatoren die op hun beurt weer gebaseerd zijn op bestaande of voorgestelde kwaliteitscriteria. Zo bieden deze indicatoren inzicht in het relatieve belang van verschillende zware-metalenstromen en kunnen ze gebruikt worden voor prioritering van maatregelen en kwantificeren van de voordelen van bepaalde managementmaatregelen die erop gericht zijn om de overschrijding van kwaliteitscriteria voor bodem, gewas en grondwater te voorkomen.

De basis voor de duurzaamheidsindicatoren wordt dus gevormd door dynamische bodembalansen (DB). Deze dienen voor het simuleren van de lange-termijnontwikkeling van het gehalte in de bodem en de afvoersnelheden uit de bodem. De relatie in de tijd wordt expliciet beschouwd. De DB vergelijking wordt dus uitgedrukt in termen van verandering in het zware-metalengehalte (G : $g\ m^{-3}$) in de bodem als gevolg van de toevoer- en afvoerstromen (die ook kunnen veranderen in de tijd):

$$dG/dt = A - L - U$$

In deze vergelijking is de verandering in het gehalte aan zware metalen in de bodem (dG/dt) afhankelijk van de toevoersnelheid van metalen naar het bodemoppervlak (A), de snelheid van uitspoeling uit de bovenste bodemlaag (L) en de afvoersnelheid via gewassen (U), welke alle kunnen worden uitgedrukt in ($g\ m^{-3}\ yr^{-1}$). Omdat de balansberekeningen gewoonlijk een grote tijdsspanne omvatten, worden variaties binnen seizoenen qua gewasopname, uitspoeling en samenstelling van de bodem gereduceerd doordat deze uitmiddelen over de vele groeiseizoenen. De bovenste laag van de bodem (zode of bouwvoor) mag dan ook als homogeen beschouwd worden.

Snelheid van uitspoeling (Leaching rate: L)

De totale hoeveelheid aan zware metalen in de bodem (G) is de som van niet-beschikbare, geadsorbeerde en opgeloste zware metalen.

De uitspoeling kan gerelateerd worden aan het beschikbare ofwel labiele deel (som van geadsorbeerde en opgeloste zware metalen). De uitspoeling uit de bouwvoor/zode kan dus gerelateerd worden aan de labiele fractie van het totale bodemgehalte (G_i ; $g\ m^{-3}$):

$$L = C[G_i]^{1/n}$$

Hierbij is C de uitspoelingsnelheidscoëfficiënt. De snelheid van uitspoeling (L) is gelijk aan het product van het neerslagoverschot en de zware-metalenconcentratie in oplossing in het bodemvocht in de bouwvoor (c).

$$L = P_s c / I_p = \theta v c / I_p$$

Hierin is P_s het neerslagoverschot (precipitation surplus in $m\ yr^{-1}$), θ is het volumetrisch watergehalte ($m^3\ m^{-3}$), v is de stroomsnelheid van het poriewater ($m\ yr^{-1}$) en I_p is de dikte van de bouwvoor/zode (plough layer thickness in m).

Snelheid van gewasopname (Uptake rate: U)

Hoewel er zeer veel bodem- en plantfactoren zijn die de beschikbaarheid van zware metalen voor gewassen beïnvloeden, wordt de gewasopname hier uitgedrukt met de volgende relatie:

$$U = B[G_i]^m$$

Hierbij is de opnamesnelheidscoëfficiënt, B (yr^{-1}). Deze kan gerelateerd worden aan de opbrengst van het gewas (yield, Y in $kg\ m^{-2}\ yr^{-1}\ DW$), aan het metaalgehalte in het gewas (c_p in $mg\ kg^{-1}\ DW$) en aan de labiele fractie van het bodemgehalte volgens:

$$B = Y c_p / I_p G_i$$

De dynamische bodembalans

Door de vergelijkingen voor uitspoeling (L) en gewasopname (U) in de vergelijking voor de dynamische balans te incorporeren, resulteert een differentiaalvergelijking in termen van het (labiele) zware-metalengehalte in de bodem:

$$dG/dt = A - U - L = A - B G_i - C [G_i]^{1/n}$$

Voor bepaalde waarden van n zijn analytische oplossingen mogelijk. In andere gevallen moet de vergelijking numeriek worden opgelost.

Ter illustratie worden hieronder 2 cases uitgewerkt en wel een lineaire ($m=n=1$) en een niet-lineaire balansvergelijking ($m=1, n=1/2$). De waarden van de input snelheidsparameter (A), de gewasopnamesnelheidscoëfficiënt (B : yr^{-1}) en de uitspoelingsnelheidsparameter (C : yr^{-1} als $n=1$ en $m^3\ g^{-1}\ yr^{-1}$ als $n=1/2$) worden als constant verondersteld in beide gevallen.

De lineaire balans

Voor $m=n=1$, wordt de balansvergelijking:

$$\frac{dG}{dt} = A(B + C)G_i$$

De term $(B+C)$ is gelijk aan de 'eliminatiesnelheidsconstante'.

Wanneer de balans wordt ingevuld met de verschillende onderdelen wordt deze bij een initieel gehalte G_0 :

$$G(t) = \frac{A(1 - e^{-(B+C)t}) + (B+C)G_0 e^{-(B+C)t}}{B+C}$$

Wanneer wordt verondersteld dat het initiële zware-metalengehalte in de bodem te verwaarlozen is ten opzichte van de eindwaarde ($G=0$ at $t=0$), wordt het gehalte (G) in de evenwichtssituatie (steady state, ss) gelijk aan:

$$G(ss) = \frac{A}{B+C}$$

De niet-lineaire balans

Voor zware metalen geldt vaak een niet-lineaire adsorptiegedrag. Een waarde van $n=1/2$, impliceert een sterk niet-lineair adsorptiegedrag. Dus, voor $m=1$ en $n=1/2$, wordt de balansvergelijking gelijk aan:

$$\frac{dG}{dt} = A - BG - CG^2$$

Wanneer de balans wordt ingevuld met de verschillende onderdelen wordt deze bij een initieel gehalte G_0 :

$$G(t) = \frac{2A(e^{t\sqrt{D}} - 1) - (B - \sqrt{D})G_0 e^{t\sqrt{D}} + (B + \sqrt{D})G_0}{2CG_0(e^{t\sqrt{D}} - 1) - (B - \sqrt{D}) + (B + \sqrt{D})e^{t\sqrt{D}}}$$

Dit is te vereenvoudigen tot:

$$G(t) = \frac{2A(e^{t\sqrt{D}} - 1)}{[(B + \sqrt{D})e^{t\sqrt{D}} - B + \sqrt{D}]}$$

Wanneer wordt verondersteld dat het initiële zware-metalengehalte in de bodem te verwaarlozen is ten opzichte van de eindwaarde ($G=0$ at $t=0$), wordt het gehalte (G) in de evenwichtssituatie (steady state, ss) voor de niet-lineaire balans gelijk aan:

$$G(ss) = \frac{B - \sqrt{D}}{2C}$$

De discrepantiefactor

In de evenwichtssituatie treedt geen verdere accumulatie op en dus is de toevoersnelheid gelijk aan de som van de afvoersnelheden:

$$A = BG + CG^{1/n}$$

Als de afvoersnelheden worden vervangen door de maximaal te accepteren afvoersnelheden gebaseerd op kwaliteitsnormen voor gewas- en grondwaterkwaliteit, dan kan de

discrepantiefactor (Fd) voor de bodem als volgt worden gedefinieerd:

$$F_d = \frac{A}{U_c + L_c}$$

met:

- Fd : discrepantiefactor
 A: toevoer vanuit verschillende bronnen
 Uc: maximaal acceptabele afvoersnelheid via het gewas (critical uptake)
 Lc: maximaal acceptabele uitspoelingsnelheid (critical leaching)

Deze indicator vergelijkt dus de toevoersnelheid met de totale acceptabele afvoersnelheid. Wanneer de totale afvoersnelheid groter is dan de som van de acceptabele afvoersnelheden, dan is de discrepantiefactor groter dan 1 en worden er problemen verwacht. Wanneer de discrepantiefactoren voor verschillende metalen worden vergeleken, kan worden vastgesteld welke metaal op den duur tot de grootste overschrijding van grondwater- en gewasnormen zal leiden. Deze indicator maakt het dus mogelijk om te prioriteren tussen verschillende metalen.

De waarde van de discrepantiefactor kan de daadwerkelijke discrepantie tussen toevoer en acceptabele afvoer echter onderschatten omdat er wordt gerekend met de som van Uc en Lc. In de praktijk zal een van deze twee afvoersnelheden bepalen welke toevoer van zware metalen nog acceptabel is. De discrepantiefactor maakt dus niet inzichtelijk of er problemen te verwachten zijn met betrekking tot bodem-, gewas-, of grondwaterkwaliteit. Daarom dient de waarde van Fd ook slechts als een eerste indicator voor eventuele problemen.

De kritische duurzaamheidsfactor (critical sustainability factor)

Als er slechts beperkte data beschikbaar zijn met betrekking tot sorptie, mobiliteit en beschikbaarheid van de metalen, kan er toch al een meer geavanceerde analyse plaatsvinden.

De mate waarin de verschillende compartimenten in de evenwichtssituatie bedreigd worden, is afhankelijk van welke limietwaarde (norm) het meest wordt overschreden. Dit kan worden vastgesteld met de duurzaamheidsfactoren voor ecologie (Fe), voor gewasopname (uptake: Fu) en voor de bodemoplossing (poriewate/soil solution: Fs). Het meest bedreigde object wordt dan dus geïdentificeerd door de waarden voor het gehalte in de bodem, de gewasopnamesnelheid en de uitspoelingsnelheid in de evenwichtssituatie te vergelijken met de corresponderende kritische waarden.

Dit wordt getoond door de kritische duurzaamheidsfactor (critical sustainability factor: Fc):

$$F_c = \text{MAX}(F_e, F_u, F_s) = \text{MAX}\left(\frac{G_{ss}}{G_e}, \frac{BG_{ss}}{U_c}, \frac{CG_{ss}^{1/n}}{L_c}\right)$$

Ook deze kan verschillend zijn voor verschillende zware metalen. Ge is een ecologische bodemnorm die ook kan bestaan uit de waarde waarbij fytotoxiciteit voor het gewas kan optreden. Het voordeel van het gebruik van deze duurzaamheidsfactoren is dat ze gebruikt kunnen worden om verschillende systemen/situaties/grondsoorten te vergelijken. De berekeningen zijn gebaseerd op een snelle analyse van de meest relevante informatie. Tegelijkertijd is er vaak sprake van een zeer beperkte data-beschikbaarheid: een meer specifieke analyse vereist ook meer data en meer data van hoge kwaliteit. De getoonde relatieve criteria kunnen dus goed het doel dienen om te classificeren en te prioriteren.

De snelheidsparameters (A, B and C) bepalen in hoofdzaak de bodemgehalten op lange termijn en de waarden van de duurzaamheidsindicatoren. De waarde van het bodemgehalte waarboven de norm voor gewaskwaliteit wordt overschreden (Gu: g m⁻³) is zeer gevoelig

voor de keuze van de acceptabele gewaskwaliteit en van de waarde van de gewasopname-snelheid.

De bijdrage van de besproken duurzaamheidsindicatoren aan scenario-analyses

De indicatoren zijn gebaseerd op dynamische balansen en dienen om landbouwsystemen te screenen en te vergelijken zonder alle processen in detail te hoeven weten. De analyse vindt plaats op een relatieve basis en maakt de volgende zaken inzichtelijk:

1. welk zwaar metaal tot de grootste overschrijding van normen of grenswaarden leidt;
2. welk compartiment het meest wordt bedreigd en voor welk compartiment het eerst problemen kunnen worden verwacht;
3. welke aanvullende data er verzameld zouden moeten worden om onzekerheden te reduceren en voorspellingen te optimaliseren; en
4. welke maatregelen om de overschrijding van normen te vermijden het meest geschikt en effectief zijn.

Nader in te vullen op basis van concrete gegevens van DE MARKE (zie aanbeveling voor vervolg: nu ontbreekt het nog aan data).

- **Wat is er?**

→ **A is bekend (zie balansen CLM)**

→ **L is niet bekend**

→ **U is niet bekend**

- **Wat ontbreekt?**

→ **L: "c" in het bodemvocht in de bouwvoor of bepalen van de transferfuncties. Dit zijn relaties tussen bodemgehalten en concentraties in het bodemvocht via pH, OS, L, DOC, metaal-totaal en metaal-reactief (zie De Vries et al., 2002). Ook kan "c" bepaald worden via het meten van de adsorptie-isothermen (zie Moolenaar et al., 1997; Moolenaar & Lexmond, 1998).**

→ **U: "Y" is bekend (arealen en opbrengsten), maar c_p is onbekend c_p meten?**

→ **Aanbeveling voor aanvullende analyses: M-totaal (Aqua Regia) en M-reactief (0,43 M HNO₃), c (0,01 M CaCl₂?), c_p (gehalten in vers gras/gewas), lutum, organische stof en pH.**

B5.6 Statische bodembalans

Met behulp van een statisch balansbenadering kunnen we op een eenvoudige wijze de ophoping(ssnelheid) van Cu en Zn in de bodem berekenen. Hiermee kunnen we nagaan op welke termijn de milieunormen worden overschreden bij continuering van de huidige overschotten. Dit benaderen we voor het boekjaar 2002/2003 en 2004/2005 om het effect van verlaging van de overschotten weer te geven.

Uitgaande van:

- 3% lutum (aannee want er is geen kleigehalte bepaald op de Marke)
- 4,3 % organische stof (gemeten)
- dichtheid van 1294 kg per m³ (gemeten) → bouwvoorgewicht (bovenste 30 cm): 3,9 · 10⁶ kg/ha

Streefwaarden (zie bijlage 5):

- koper: 19 mg/kg
- zink: 65 mg/kg

Overschotten (zie tabel 1):

<i>Koper (g/ha per jaar)</i>	<i>2002/03</i>	<i>2004/05</i>
Aanvoerposten:	477	110
Depositie:	10	10
Uitspoeling:	ca. 20	ca. 20
Totaal bodemoverschot	467	100

<i>Zink (g/ha per jaar)</i>	<i>2002/03</i>	<i>2004/05</i>
Aanvoerposten:	363	140
Depositie:	40	40
Uitspoeling:	ca. 40	ca. 40
Totaal bodemoverschot	363	140

Berekening van tijdsduur tot overschrijding van de streefwaarde:

Koper

Huidige gehalte:	11
Streefwaarde	19
Verschil:	8
Afgerond verschil:	10 mg/kg

Tijdsduur tot overschrijding streefwaarde:

	<i>2002/03</i>	<i>2004/05</i>
Totaal overschot	467 mg/kg	100 mg/kg
Bouwvoorgewicht (bovenste 30 cm):	$3,9 \cdot 10^6$ kg/ha	$3,9 \cdot 10^6$ kg/ha
Ophoping (mg per kg grond per jaar)	$0,467/3,9 = 0,120$	$0,1/3,9 = 0,0256$
Streefwaarde bereikt na	$10/0,120 = 83$ jr	$10/0,0256 = 390$ jr

Zink

Huidige gehalte:	28
Streefwaarde	65
Verschil:	37
Afgerond verschil:	40 mg/kg

Tijdsduur tot overschrijding streefwaarde:

	<i>2002/03</i>	<i>2004/05</i>
Totaal overschot	363 mg/kg	140 mg/kg
Bouwvoorgewicht (bovenste 30 cm):	$3,9 \cdot 10^6$ kg/ha	$3,9 \cdot 10^6$ kg/ha
Ophoping (mg per kg grond per jaar)	$0,363/3,9 = 0,093$	$0,14/3,9 = 0,0358$
Streefwaarde bereikt na	$40/0,093 = 430$ jr	$40/0,0358 = 1114$ jr

