



ALTERRA

WAGENINGEN UR



Oppervlakkige afspoeling op landbouwgronden

Incidentele nutriëntenverliezen en speciatie van fosfaat op zware kleigrond

Alterra-rapport 2269
ISSN 1566-7197

G.F. Koopmans, A. van den Toorn, I.C. Regelink en C. van der Salm

Oppervlakkige afspoeling op landbouwgronden

Dit onderzoek is uitgevoerd binnen het kader van Innovatieprogramma KRW.
Projectcode 5236185

Oppervlakkige afspoeling op landbouwgronden

Incidentele nutriëntenverliezen en speciatie van fosfaat op zware kleigrond

G.F. Koopmans, A. van den Toorn, I.C. Regelink en C. van der Salm

Alterra-rapport 2269

Alterra, onderdeel van Wageningen UR
Wageningen, 2012

Referaat

G.F. Koopmans, A. van den Toorn, I.C. Regelink en C. van der Salm, 2012. Oppervlakkige afspoeling op landbouwgronden. Incidentele nutriëntenverliezen en speciatie van fosfaat op zware kleigrond. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 2269. 36 blz.; 12 fig.; 4 tab.; 36 ref.

Dit rapport geeft een overzicht van de omvang van de stikstof- en fosfaatverliezen en de hydrologische transportroutes van deze nutriënten uit grasland naar het oppervlaktewater en de speciatie van fosfaat in het afvoerwater. Het onderzoeksproject werd uitgevoerd op een zware klei, gesitueerd op een deel van een melkveehouderij bij Waardenburg in de Tielerwaard in het Gelderse rivierengebied. In 2008/2009 en 2010/2011 werd het grootste deel van het neerslagoverschot van de meetlocatie naar de sloot afgevoerd via greppels (77%). Een deel van de afvoer van water naar de sloot vond plaats via de drains. Een groot deel van de totale stikstof- en fosfaatverliezen traden op in particuliere vorm. Aanwending van de vaste fractie van de drijfmest na mestscheiding en van drijfmest leidde tot een sterke toename van de ortho-fosfaatconcentratie in het afvoerwater van de drains en greppels. Daarnaast werd na aanwending van drijfmest nog een onbekend fosfaatdeeltje (10-50 nm) waargenomen, waarschijnlijk fosfolipiden. De aanwezigheid van deze organische fosfaatverbinding in het drain- en greppelwater binnen enkele dagen na het aanwenden van drijfmest laat de sterke koppeling zien tussen landbouwkundig handelen op deze meetlocatie en de fosfaatverliezen die optreden van deze locatie naar het oppervlaktewater. De aanwezigheid van fosfolipiden in het effluent van de drains enkele dagen na aanwending van drijfmest vormen een sterke aanwijzing voor het bestaan van snelle verticale transportroutes door de bodemmatrix in de richting van de drains.

Trefwoorden: nutriënten, fosfaat, incidentele verliezen, oppervlakkige afstroming, FFF, organisch fosfaat, fosfolipiden

ISSN 1566-7197

Dit rapport is gratis te downloaden van www.alterra.wur.nl (ga naar 'Alterra-rapporten'). Alterra Wageningen UR verstrekt geen gedrukte exemplaren van rapporten. Gedrukte exemplaren zijn verkrijgbaar via een externe leverancier. Kijk hiervoor op www.rapportbestellen.nl.

© 2012 Alterra (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek)
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; info.alterra@wur.nl

- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking van deze uitgave is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor commerciële doeleinden en/of geldelijk gewin.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor die gedeelten van deze uitgave waarvan duidelijk is dat de auteursrechten liggen bij derden en/of zijn voorbehouden.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alterra-rapport 2269

Wageningen, maart 2012

Inhoud

Samenvatting	7
1 Inleiding	9
1.1 Achtergrond	9
1.2 Onderzoeksproject 'Diffuse belasting van het oppervlaktewater vanuit de veehouderij'	9
1.3 Voortzetting onderzoeksproject 'Diffuse belasting van het oppervlaktewater vanuit de veehouderij'	10
2 Materiaal en methoden	13
2.1 Meetlocatie	13
2.2 Bemestingsgegevens	14
2.3 Waterfluxen en nutriëntenverliezen	14
2.3.1 Waterfluxen	14
2.3.2 Fysisch-chemische analyses	15
2.4 Asymetric Flow Field Flow Fractionation	15
2.4.1 Tijdstippen en condities	15
2.4.2 Asymetric Flow Field Flow Fractionation	16
2.4.3 Aanvullende chemische analyses	17
3 Resultaten en discussie	19
3.1 Bemesting	19
3.2 Waterafvoer	20
3.3 Stikstof- en fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater	21
3.4 Incidentele nutriëntenverliezen	22
3.5 Stikstof- en fosfaatvormen in het afvoerwater	23
3.6 Aanvullende studie naar de fosfaatspeciatie in het afvoerwater	25
3.6.1 Achtergrond	25
3.6.2 Algemene karakteristieken van het afvoerwater	25
3.6.3 Fosfaatvormen in het afvoerwater ('traditionele fysisch-chemische analysemethoden)	26
3.6.4 Fosfaatvormen in het afvoerwater (AF4)	28
4 Samenvatting en conclusies	33
5 Literatuur	35

Samenvatting

De belasting van het grond- en oppervlaktewater met nutriënten uit de landbouw is sinds lange tijd een grote zorg in Nederland. Het is daarom belangrijk om de nutriëntenverliezen uit landbouwgronden te verminderen. Om dit doel te realiseren is het noodzakelijk om meer inzicht te verkrijgen in (i) de omvang van de stikstof- en fosfaatverliezen uit landbouwgronden en (ii) de transportroutes en factoren in het landbouwkundig handelen die de omvang van uit- en afspoeling van nutriënten beïnvloeden. In het kader van het onderzoeksproject getiteld 'Diffuse belasting van het Oppervlaktewater vanuit de Veehouderij' ofwel 'DOVE' is tussen 2002-2005 een onderzoek uitgevoerd op grasland op een zware klei, gesitueerd op een deel van een melkveehouderij bij Waardenburg in de Tielerwaard in het Gelderse riviereengebied. Het doel van dit onderzoeksproject was het verkrijgen van kwantitatieve gegevens over de omvang van de verliezen van fosfaat en stikstof en de hydrologische transportroutes van deze nutriënten uit grasland op klei naar het oppervlaktewater. Door het toenmalige ministerie van LNV is besloten om het 'DOVE'-onderzoeksproject van 2006-2008 voort te zetten. Na afloop van het 'DOVE'-onderzoeksproject is het onderzoek voortgezet binnen de subsidieregeling Innovatieprogramma KaderRichtlijn Water van Agentschap NL. Het specifieke doel van deze voortzetting was om (i) een langere tijdreeks van metingen op te bouwen over de omvang van de stikstof- en fosfaatverliezen en de hydrologische transportroutes van deze nutriënten uit grasland naar het oppervlaktewater, (ii) de bijdrage van incidentele verliezen aan de totale nutriëntenbelasting van het oppervlaktewater beter te kwantificeren en een tool te ontwikkelen waarmee deze verliezen kunnen worden voorkomen en (iii) de speciatie van fosfaat in het afvoerwater vast te stellen met een meettechniek die nog niet eerder in het 'DOVE'-onderzoeksproject is gebruikt. Deze tool wordt elders beschreven (Assinck en Van der Salm, 2012). Het belang van de speciatie van fosfaat in water wordt gevormd door het verschil in gedrag en mobiliteit en in biologische beschikbaarheid van de veelheid aan fosfaatvormen die kunnen voorkomen in het afvoerwater van landbouwgronden. Een beter begrip van de fosfaatspeciatie vergemakkelijkt het ontwerp van maatregelen waarmee fosfaatverliezen kunnen worden verminderd en maakt het mogelijk om beter in te schatten in welke mate fosfaat uit landbouwgronden kan bijdragen aan het risico op het optreden van eutrofiëring van het oppervlaktewater. In de eerdere meetperioden werd de fosfaatspeciatie in het afvoerwater alleen gekarakteriseerd met zogenaamde 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden. Tijdens de voortzetting van het onderzoeksproject is een meettechniek gebruikt waarmee meer inzicht in de fosfaatspeciatie kan worden verkregen, namelijk Asymmetric Flow Field Flow Fractionation (AF4), gekoppeld aan een High Resolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (HR-ICP-MS) en een Ultra Violet-Diode Array Detector (UV-DAD). Deze techniek werd nog niet eerder in dit onderzoeksproject gebruikt. Met de combinatie van AF4 en HR-ICP-MS en UV-DAD werd het effect van de afwezigheid van fosfaatbemesting (bijna zeven maanden) en het effect van het aanwenden van de vaste fractie van drijfmest na mestscheiding en van het gebruik van drijfmest op de fosfaatspeciatie in het afvoerwater van drains en greppels vastgesteld. In de twee meest recente hydrologische jaren (2008/2009 en 2010/2011) werd het grootste deel van het neerslagoverschot van de meetlocatie naar de sloot afgevoerd door greppels (77%). Een deel van de afvoer van water naar de sloot vond plaats via de drains. Dit beeld komt redelijk overeen met de gegevens van de twee eerdere meetperioden. De totale stikstof- en fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater bedroegen in 2008/2009 en 2009/2010 respectievelijk 5 en 14 kg N ha⁻¹ jr⁻¹ en 0.7 en 1.3 kg P ha⁻¹ jr⁻¹. In 2008/2009 vonden er geen incidentele nutriëntenverliezen plaats. Het voorjaar van 2009 was droog waardoor er geen afvoer plaats vond in de periode na de bemesting in het voorjaar. In het voorjaar van 2011 vond in de eerste week na de bemesting enige afvoer (4.6 mm) plaats, maar daarna stopte de afvoer en het incidentele verlies. De incidentele verliezen in 2010/2011 bedroegen dan ook niet meer dan een paar procent van de jaarlijkse nutriëntenafvoer. Een groot deel van de totale stikstof- en fosfaatverliezen in 2008/2009 en 2010/2011 traden op in particuliere vorm (PN) en (PP); de gemiddelde bijdrage van deze particuliere nutriëntenvormen aan de totale verliezen bedroeg respectievelijk 30 en 58%. Aanwending van de

vaste fractie van de drijfmest na mestscheiding leidde tot een sterke toename van de concentratie van Dissolved Reactive P ofwel ortho-fosfaat in het afvoerwater van drains en greppels. De Dissolved Unreactive P (DUP)-concentratie en -speciatie werd echter nauwelijks beïnvloed. Na de aanwending van drijfmest werd met de combinatie van AF4 en HR-ICP-MS en UV-DAD een onbekend fosfaatdeeltje (10-50 nm) waargenomen in het afvoerwater van de drains en greppels. Dit deeltje bestond waarschijnlijk uit fosfolipiden. Deze organische fosfaatverbinding droeg waarschijnlijk bij aan de DUP- en PP-concentraties die werden gemeten in het drain- en greppelwater na aanwending van drijfmest. De fosfolipiden waren niet aanwezig in het afvoerwater toen lange tijd geen drijfmest werd gebruikt of toen alleen de vaste fractie van de drijfmest werd aangewend. De enige colloïdale deeltjes die onder deze omstandigheden werden waargenomen in het drain- en greppelwater waren complexen van humus- of fulvoren en ortho-fosfaat aan elkaar gekoppeld door Fe^{3+} of Al^{3+} (1-5 nm) en fosfaat gebonden aan kleideeltjes (15-100 nm). De aanwezigheid van fosfolipiden in het drain- en greppelwater binnen enkele dagen na het aanwenden van drijfmest laat de sterke koppeling zien tussen landbouwkundig handelen op deze meetlocatie en de fosfaatverliezen die optreden van deze locatie naar het oppervlaktewater. Bovendien is de aanwezigheid van fosfolipiden in het effluent van de drains enkele dagen na aanwending van drijfmest een sterke aanwijzing voor het bestaan van snelle verticale transportroutes door de bodemmatrix in de richting van de drains. De meettechniek AF4 in combinatie met UV-DAD en HR-ICP-MS kan meer inzicht verschaffen in de achterliggende speciatie van DUP in watermonsters dan wanneer alleen de 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden worden gebruikt.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

De belasting van het grond- en oppervlaktewater met nutriënten uit de landbouw is sinds lange tijd een grote zorg in Nederland. Verrijking van het oppervlaktewater met stikstof en fosfaat kan leiden tot een overmatige groei van planten, in het bijzonder bepaalde algensoorten, waardoor het water groen kleurt en troebel wordt (eutrofiëring). Deze algenbloei gaat gepaard met een verstoring van de zuurstofhuishouding en ingrijpende veranderingen in de aquatische levensgemeenschap (Correll, 1998). Daarbij worden ook niet-ecologische functies van het oppervlaktewater, zoals recreatie en drinkwaterwinning, bedreigd. In het afgelopen decennium heeft het onderzoek zich sterk gericht op de gevolgen van het intensieve gebruik van dierlijke mest en kunstmest op Nederlandse landbouwgronden voor de kwaliteit van het grond- en drinkwater in relatie tot de eisen die door de Europese Nitraatrichtlijn worden gesteld. De laatste jaren richt het onderzoek zich echter steeds meer op de gevolgen van het intensieve gebruik van nutriënten voor de kwaliteit van het oppervlaktewater. Dit onderzoek wordt mede ingegeven door de eisen die door de KaderRichtlijn Water (KRW) aan het oppervlaktewater worden gesteld. De hoofddoelstelling van de KRW is het bereiken van een goede ecologische en chemische waterkwaliteit in 2015. Met de huidige hoge stikstof- en fosfaatverliezen uit de Nederlandse landbouwgronden is deze doelstelling niet haalbaar (Van der Bolt et al., 2003). Op dit moment worden de normen voor deze nutriënten in veel oppervlaktewateren in Nederland ruimschoots overschreden. De relatieve bijdrage van fosfaat- en stikstofverliezen uit landbouwgronden door uit- en afspoeling aan de totale nutriëntenbelasting van het Nederlandse oppervlaktewater werd in 2002 geschat op respectievelijk 64 en 57% (Portielje et al., 2004). De bijdrage van andere bronnen zoals industrie en rioolwaterzuiveringsinstallaties is veel minder groot. Ten opzichte van de situatie in 1985 is de bijdrage van deze laatstgenoemde bronnen drastisch afgenomen, maar een verdere afname is relatief kostbaar. Hierdoor is in het Nederlandse beleid de aandacht verschoven naar het verminderen van de nutriëntenverliezen uit landbouwgronden. Hiervoor is het noodzakelijk om meer inzicht te verkrijgen in (i) de omvang van de stikstof- en fosfaatverliezen uit landbouwgronden en (ii) de transportroutes en factoren in het landbouwkundig handelen die de omvang van uit- en afspoeling van nutriënten beïnvloeden.

1.2 Onderzoeksproject 'Diffuse belasting van het oppervlaktewater vanuit de veehouderij'

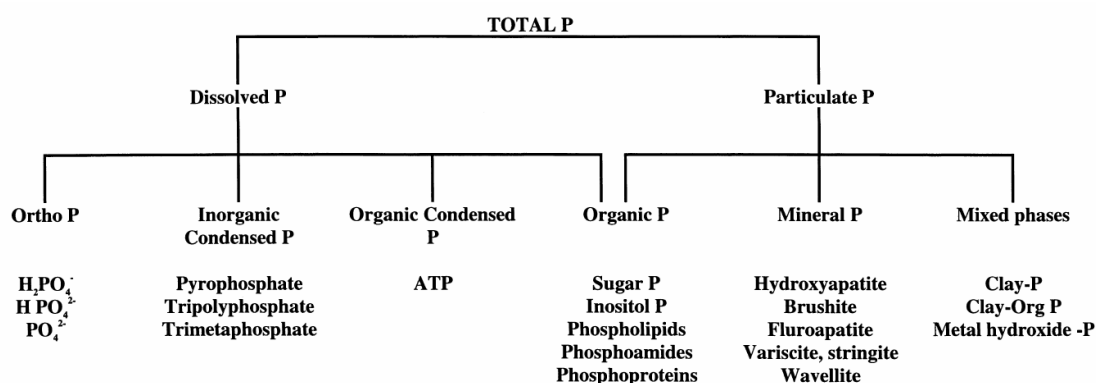
In 1998 is door het toenmalige ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselveiligheid (LNV) en de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA) het onderzoeksproject getiteld 'Diffuse belasting van het oppervlaktewater vanuit de veehouderij' of kortweg 'DOVE' opgestart. Het doel van dit project was het verkrijgen van kwantitatieve gegevens over de omvang van de verliezen van fosfaat en stikstof en de hydrologische transportroutes van deze nutriënten uit grasland naar het oppervlaktewater, omdat deze kwantitatieve informatie destijds nog niet voorhanden was. Het onderzoeksproject heeft plaatsgevonden op drie melkveehouderijen, gesitueerd op kalkloos zand, veen of kalkarme klei. Naast het meten van de belasting van het oppervlaktewater met stikstof en fosfaat zijn destijds interne nutriëntenstromen, zoals denitrificatie en mineralisatie, zoveel mogelijk gekwantificeerd. De keuze voor kalkloos zand, veen en kalkarme klei is gemaakt omdat grasland op deze grondsoorten bijna 80% van het totale areaal aan grasland in Nederland vertegenwoordigen (Schoumans, 2004). Het onderzoeksproject 'DOVE' op de kalkarme kleigrond is in 2002-2005 uitgevoerd op een deel van een melkveehouderij bij Waardenburg in de Tielerwaard in het Gelderse rivierengebied. Deze grond kan worden gekarakteriseerd als zware kalkarme rivierklei. Het areaal hiervan in

Nederland bedraagt 62.936 ha (Van der Salm et al., 2006). Dit komt overeen met circa 19% van het totale areaal aan grasland op kalkarme klei (Schoumans, 2004). Door het toenmalige ministerie van LNV is besloten om het 'DOVE' onderzoeksproject in 2006-2008 voort te zetten. De resultaten van beide perioden (2002-2005 en 2006-2008) zijn in verschillende rapportages beschreven, namelijk Koopmans et al. (2005, 2009), Van Beek et al. (2009) en Van der Salm et al. (2006, 2007, 2012). De gemiddelde jaarlijkse totale stikstof- en fosfaatverliezen van de meetlocatie in Waardenburg in 2002-2005 en 2006-2008 waren respectievelijk 15.1 kg N en 3.0 kg P ha⁻¹. Deze totale nutriëntenverliezen bestonden voor het grootste deel uit particuliere vormen van stikstof (50%) en fosfaat (70%) ofwel Particulate Nitrogen en Particulate P (PP); het gaat hierbij om stikstof en fosfaat geassocieerd met deeltjes groter dan 0.45 µm. Daarnaast speelden zogenaamde incidentele verliezen een belangrijke rol bij het transport van nutriënten naar het oppervlaktewater. Met incidentele nutriëntenverliezen worden verliezen bedoeld, die kunnen optreden als korte tijd (dag tot enkele weken) voor zware neerslag nutriënten in de vorm van kunstmest of dierlijke mest worden aangewend (Withers et al., 2003). Een deel van de met bemesting aangevoerde nutriënten kan dan worden gemobiliseerd en in het oppervlaktewater terecht komen. Op de meetlocatie in Waardenburg werd bijvoorbeeld in maart 2005 fosfaat aangevoerd in de vorm van kunstmest (18 kg ha⁻¹) en drijfmest (20 kg ha⁻¹). In de laatste week van maart werd na het optreden van neerslag 7.1 en 35 mg P L⁻¹ in het afvoerwater van respectievelijk de drains en de greppels aangetroffen. Het fosfaatverlies tijdens deze gebeurtenis bedroeg circa 4 kg P ha⁻¹ en omvatte 56% van het totale fosfaatverlies in 2004/2005 (Van der Salm et al., 2012).

1.3 Voortzetting onderzoeksproject 'Diffuse belasting van het oppervlaktewater vanuit de veehouderij'

Na afloop van het 'DOVE'-onderzoeksproject op de meetlocatie bij Waardenburg is het onderzoek voortgezet binnen de subsidieregeling Innovatieprogramma KaderRichtlijn Water van Agentschap NL. Het specifieke doel van deze voortzetting was om (i) een langere tijdreeks van metingen op te bouwen over de omvang van de stikstof- en fosfaatverliezen en de hydrologische transportroutes van deze nutriënten uit grasland naar het oppervlaktewater, (ii) de bijdrage van incidentele verliezen aan de totale nutriëntenbelasting van het oppervlaktewater beter te kwantificeren en een tool te ontwikkelen waarmee deze verliezen kunnen worden voorkomen en (iii) de speciatie van fosfaat in het afvoerwater vast te stellen met een meettechniek die nog niet eerder in het 'DOVE'-onderzoeksproject is gebruikt. De tool is een eenvoudige bemestingsplanner waarmee de aanwending van kunstmest en dierlijke mest beter kan worden afgestemd op de risico's op het optreden van incidentele nutriëntenverliezen. Deze tool is gebaseerd op lokale weervoorspellingen en houdt rekening met bodem-specifieke informatie zoals het vochtgehalte van de bodem. Dit vochtgehalte bepaalt in belangrijke mate het optreden van watertransport via snelle afvoerroutes zoals greppels. De inhoudelijke ontwikkeling van de tool wordt elders beschreven (Assinck en Van der Salm, 2012). Het belang van de speciatie van fosfaat in water wordt gevormd door het verschil in gedrag en mobiliteit en in biologische beschikbaarheid van de veelheid aan fosfaatvormen die kunnen voorkomen in het afvoerwater van landbouwgronden. Een beter begrip van de fosfaatspeciatie vergemakkelijkt het ontwerp van maatregelen waarmee fosfaatverliezen kunnen worden verminderd (Chardon et al., 2012) en maakt het mogelijk om beter in te schatten in welke mate fosfaat uit landbouwgronden kan bijdragen aan het risico op het optreden van eutrofiëring van het oppervlaktewater. In het 'DOVE'-onderzoeksproject op de meetlocatie bij Waardenburg is de fosfaatspeciatie in het afvoerwater in 2006-2008 gekarakteriseerd met zogenaamde 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden (Van der Salm et al., 2012; Koopmans et al., 2009). Met deze aanpak kan onderscheid worden gemaakt tussen opgelost fosfaat en het hierboven genoemde PP door filtratie van watermonsters, waarbij vaak filters met een poriëngrootte van 0.45 µm worden gebruikt. Colloïdale fosfaatdeeltjes kleiner dan 0.45 µm kunnen dit filter passeren en dragen bij aan de totale concentratie opgelost fosfaat ofwel Total Dissolved P (TDP). Dit TDP kan daarom worden onderverdeeld in 'waarlijk' opgelost orthofosfaat en een restpool die bestaat uit fosfaat in de vorm van colloïdale deeltjes. Het orthofosfaat wordt gewoonlijk gemeten met de blauwkleuringsmethode van Murphy en Riley (1962) en wordt Dissolved Reactive P (DRP) genoemd. De restpool wordt berekend als het

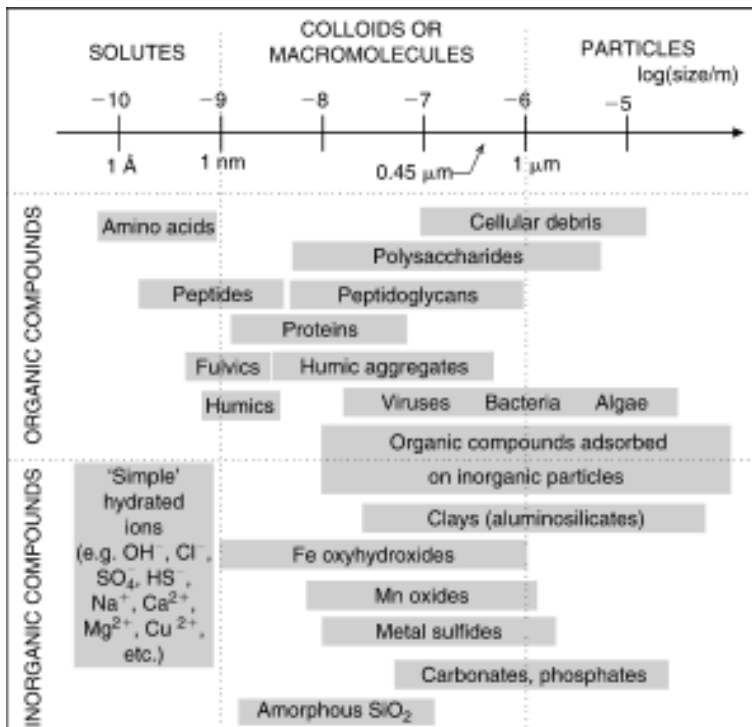
verschil tussen TDP en DRP, en wordt Dissolved Unreactive P genoemd (DUP). Zowel DUP als PP zijn fosfaatpools met een ongedefinieerd karakter en kunnen bestaan uit een veelheid aan fosfaatdeeltjes met een organisch of een anorganisch karakter; deze deeltjes bezitten verschillende afmetingen (figuur 1 en figuur 2). Fosfaat in de DUP en PP pools kan bijvoorbeeld bestaan uit (an)organisch fosfaat zoals pyrofosfaat, ATP of fytaat en (an)organisch fosfaat gebonden aan klei- of metaaloxidedeeltjes (Maher en Woo, 1998). Het meten van alleen DUP en PP met 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden geeft geen inzicht in de fosfaatdeeltjes en -verbindingen die kunnen voorkomen in deze fosfaatpools.



Figuur 1

Een overzicht van de verschillende fosfaatvormen die kunnen voorkomen als opgelost fosfaat ('Dissolved P') of als partikel fosfaat ('Particulate P'). Het onderscheid tussen 'Dissolved P' en 'Particulate P' wordt gemaakt op basis van filtratie, waarbij vaak filters met een poriëngrootte van 0.45 µm worden gebruikt (Maher en Woo [1998]).

Een meettechniek waarmee meer inzicht in de speciatie van DUP kan worden verkregen is Asymmetric Flow Field Flow Fractionation (AF4), gekoppeld aan een High Resolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (HR-ICP-MS) en een Ultra Violet-Diode Array Detector (UV-DAD) (Regelink et al., in voorbereiding). Fosfaat in de DUP-pool bestaat uit colloïdale deeltjes met verschillende afmetingen; de grootte van deze deeltjes varieert tussen 1 en 450 nm ofwel 0.45 µm; deze bovengrens van 0.45 µm wordt gevormd door de poriëngrootte van het gebruikte filter (figuur 2). Stoffen kleiner dan 1 nm worden beschouwd als 'waarlijk' opgelost, zoals bijvoorbeeld orthofosfaat ofwel DRP. Het verschil in afmetingen van de verschillende fosfaatvormen kan worden benut bij de detectie van fosfaatdeeltjes. Fulvo- of humuszuren, waarvan fosfaat een onderdeel vormt (Ros et al., 2010), zijn bijvoorbeeld kleiner dan deeltjes die bestaan uit organische fosfaatmoleculen gebonden aan klei of metaaloxiden (figuur 2). Door de fosfaatvormen te scheiden op basis van grootte met de AF4 en door de elementensamenstelling en UV-absorptie van de gescheiden deeltjes te analyseren met respectievelijk de HR-ICP-MS en de UV-DAD kan meer inzicht worden verkregen in de speciatie van DUP (Regelink et al., in voorbereiding). Het bereik in de grootte van de deeltjes die met behulp van AF4 gescheiden kunnen worden varieert tussen 1 en 500 nm. Met deze techniek kan de speciatie van PP dus niet worden achterhaald, omdat deze fosfaatvormen groter zijn dan 450 nm ofwel 0.45 µm. Toch kunnen de resultaten van AF4 van de DUP-speciatie mogelijk bijdragen aan een beter begrip van de speciatie van de PP.



Figuur 2

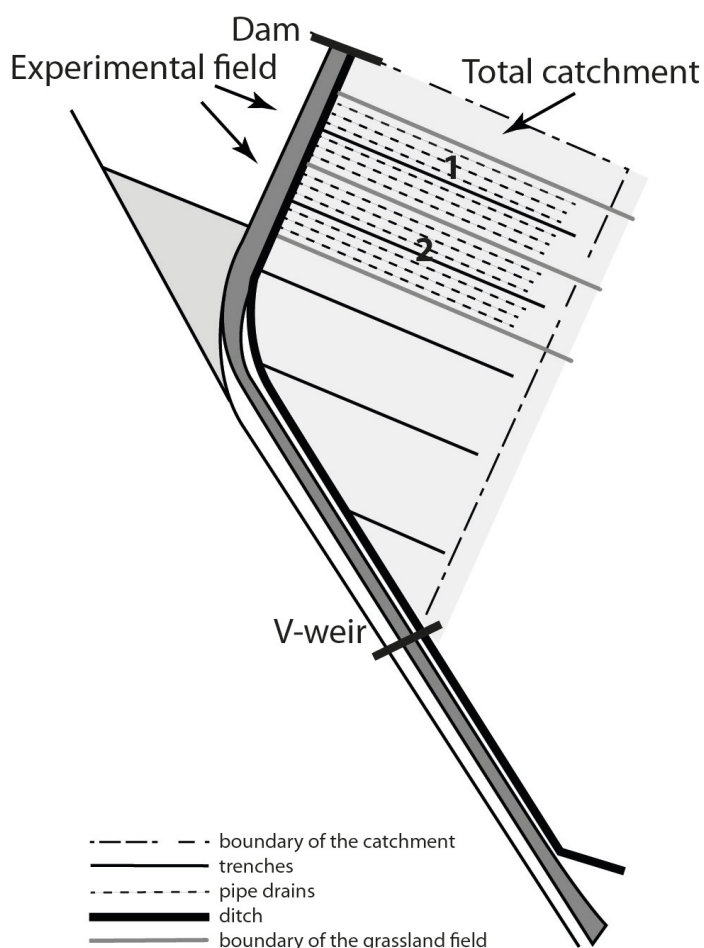
Colloïden variëren in grootte tussen 1 nm en 1 μm. 'Waarlijk' opgeloste stoffen zijn kleiner dan 1 nm. Vaak wordt in de milieuchemie een filter met een poriëngrootte van 0.45 μm gebruikt om opgeloste stoffen te onderscheiden van particuliere vormen. Colloïden met fosfaat zijn, afhankelijk van de afmetingen, in staat dit filter te passeren. Dit fosfaat wordt vervolgens met 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden gemeten als DUP (uit Lead en Wilkinson [2006]).

In dit rapport worden de belangrijkste resultaten van het in 2008/2009 en in 2010/2011 gecontinueerde onderzoeksproject beschreven. In hoofdstuk 2 wordt een summierende beschrijving gegeven van de meetlocatie en de gebruikte methoden. In hoofdstuk 3 worden de bemestingsgegevens, waterfluxen en nutriëntenverliezen beschreven. Daarnaast worden de resultaten van de stikstof- en fosfaatspecië, zoals gemeten met de 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden en met de AF4, gepresenteerd. Het rapport wordt afgesloten met hoofdstuk 5 waarin een aantal conclusies worden getrokken en aanbevelingen worden gedaan.

2 Materiaal en methoden

2.1 Meetlocatie

Het onderzoeksproject is uitgevoerd op een meetlocatie van een deel van de melkveehouderij 'De Tweesprong' van de familie Van Wijk in Waardenburg. Het bedrijf is gelegen op een kalkarme zware rivierkleigrond in de Tielerwaard in het Gelderse rivierengebied. Het bedrijf heeft een oppervlakte van 34 ha, grotendeels gebruikt als grasland. Het aantal melkkoeien is ongeveer 60. Dit is in goede overeenstemming met het gemiddelde aantal melkkoeien voor melkveehouderijbedrijven op kleigrond in deze regio (Reijneveld, 2001). Voor meer gedetailleerde informatie over melkgegevens en de gemiddelde nutriëntenoverschotten van de melkveehouderij 'De Tweesprong' wordt verwezen naar Van der Salm et al. (2006).



Figuur 3

Meetlocatie op Waardenburg met veld 1 (perceel 10+ en 9+) en veld 2 (perceel 9- en 8-).

Een deel van de graslandpercelen 8, 9 en 10 van de melkveehouderij 'De Tweesprong' is ingericht als meetlocatie (figuur 3). De percelen zijn gelegen op een zware kleigrond van een fluviatiele, holocene afzetting van de Rijn. De afvoer van overtollig water vindt plaats door drains en greppels. De scheiding tussen de percelen 8, 9 en 10 wordt gevormd door greppels met een diepte en breedte van circa 50 cm. De greppels zijn aangelegd door grond uit te graven en deze grond te verplaatsen naar het midden van het perceel. Hierdoor bezitten de percelen een bolling die ieder perceel in de lengterichting in twee gelijke delen verdeelt. De bolling heeft een maximale hoogte van circa 40 cm. Tussen de greppels liggen zes drains op een diepte van circa 80 cm. De greppels en drains wateren af op dezelfde perceelsloot. De greppels zijn op het hoogste punt van de percelen afgedamd met een aarden wal. De sloot is van de stroomopwaarts gelegen perceelsloten is ter hoogte van perceel 10 afgesloten met een dam (figuur 3). Wegzijing van water naar het diepere grondwater is verwaarloosbaar door de aanwezigheid van zware klei met een lage waterdoorlatendheid in de ondergrond ($< 2 \text{ mm dag}^{-1}$; Van der Salm et al., 2012). Er treedt geen kwel op. De percelen worden afwisselend gemaaid en beweide.

In het kader van een fosfaatproef in het project 'Koeien en Kansen' van Plant Research International, onderdeel van Wageningen UR, is in 2000 op ieder perceel aan weerszijden van de bolling een plus- en een minbehandeling aangelegd met betrekking tot de omvang van het landbouwkundige fosfaatoverschot (Reijneveld, 2001; Den Boer en Bakker, 2006). Hierdoor zijn de percelen 10- en 10+, 9+ en 9- en 8- en 8+ ontstaan. Door de aanwezigheid van de bolling in de lengterichting van ieder perceel wateren de percelen 10+ en 9+ af op dezelfde greppel en wateren de percelen 8- en 9- af op een andere greppel. De percelen 10+ en 9+ en de percelen 8- en 9- worden daarom hydrologisch gezien beschouwd als twee verschillende velden, namelijk veld 1 en veld 2; deze velden vormen de meetlocatie van het 'DOVE'-onderzoeksproject (figuur 3). De waterfluxen van beide greppels worden afzonderlijk gemeten. Hetzelfde geldt voor de waterfluxen van de drains van beide velden. Veld 1 met de plusbehandelingen (10+ en 9+) had in het verleden een hoger fosfaatoverschot dan veld 2 met de minbehandelingen (8- en 9-) (Van der Salm et al., 2006). Deze verschillen in nutriëntenmanagement tussen beide velden zijn inmiddels verdwenen (persoonlijke mededeling, J. Oenema).

2.2 Bemestingsgegevens

De jaarlijkse aan- en afvoer van stikstof en fosfaat op veld 1 en veld 2 van het meetperceel zijn bepaald, met als doel de landbouwkundige nutriëntenoverschotten op perceelniveau vast te kunnen stellen. Aanvoerposten van stikstof en fosfaat zijn kunstmest, drijfmest, weidemest en atmosferische depositie en afvoerposten zijn grazen en maaien, gevolgd door de afvoer van het gras. In dit rapport zijn alleen de hoeveelheden nutriënten die met bemesting zijn aangevoerd gerapporteerd en zijn de landbouwkundige overschotten niet vastgesteld.

2.3 Waterfluxen en nutriëntenverliezen

2.3.1 Waterfluxen

De sloot ontwaterd een gebied met een oppervlak van $40\,263 \text{ m}^2$, terwijl de drains en greppels van veld 1 en 2 een gebied ontwateren met een oppervlak van respectievelijk 7820 en 7905 m^2 . Het door de sloot ontwaterde gebied is dus bijna driemaal zo groot als het totale oppervlak van veld 1 en 2. De schatting van het oppervlak van het door de sloot ontwaterde gebied is gebaseerd op het oppervlak van de aan de sloot grenzende graslandpercelen. Het oppervlak van de aan de sloot grenzende weg is niet meegenomen in deze schatting. De waterfluxen van de drains en greppels van veld 1 en veld 2 van het meetperceel zijn gemeten in de hydrologische jaren 2008/2009 en 2010/2011. Een hydrologisch jaar is gedefinieerd als de periode van 1 oktober tot en met 30 september. Ter hoogte van perceel 5 is een V-schot in de sloot geplaatst om de

slootafvoer te meten (figuur 3). De waterfluxen van de drains en greppels zijn gemeten door de afvoer op te vangen in een bak met een V-schot. In ieder veld liggen zes drains; de afvoerpijpen van deze drains zijn gekoppeld zodat de totale drainafvoer van beide velden kon worden gemeten. De waterfluxen zijn gemeten door doorlopend de hoogte van het water boven het V-schot te meten. De fosfaat- en stikstofconcentraties van de slootafvoer zijn bepaald door na minimaal 10 m³ afvoer (0.25 mm neerslagoverschot) een watermonster te nemen. Van de afvoer van de greppels en drains is na minimaal 1 m³ afvoer (0.12 mm neerslagoverschot) een watermonster genomen. De watermonsters zijn in het veld gekoeld bewaard bij 5 °C in het donker. De watermonsters werden wekelijks verzameld en gefiltreerd (0.45 µm) na aankomst in het laboratorium. Binnen een week na aankomst vonden de chemische analyses plaats (zie 2.3.2.). Voor meer gedetailleerde informatie over de apparatuur die is gebruikt voor het meten van de waterfluxen en monsternamen wordt verwezen naar Van der Salm et al. (2012).

Neerslag is gebaseerd op data van de nabij gelegen KNMI weerstations in Herwijnen en Geldermalsen. De verdampingsgegevens zijn betrokken van het weerstation in Herwijnen. Het neerslagoverschot is berekend als het verschil tussen neerslag en verdamping. De gewasverdamping is berekend met de methode van Makkink (Makkink, 1957) en gebaseerd op data van het weerstation in Herwijnen.

2.3.2 Fysisch-chemische analyses

De fosfaat- en stikstofspectatie en de totale nutriëntenconcentraties in de watermonsters van de drains, greppels en sloot zijn gemeten met de zogenaamde 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden, zoals eerder besproken in hoofdstuk 1. Er is onderscheid gemaakt tussen opgeloste fosfaatpools (DRP en DUP) en de PP-pool door filtratie van de watermonsters (0.45 µm). In de gefiltreerde watermonsters zijn DRP en TDP gemeten en is DUP berekend als het verschil tussen TDP en DRP. In de niet-gefiltreerde watermonsters is Total P (TP) gemeten; PP is berekend als het verschil tussen TP en TDP. Dezelfde aanpak is gebruikt voor stikstof. In de gefiltreerde watermonsters zijn ammonium (NH₄⁺), de som van de nitraat en nitriet (N-NO₃⁻ + NO₂⁻) en totaal opgelost stikstof gemeten. De ammonium- en de som van de nitraat- en de nitrietconcentraties zijn in dit rapport als de totale som van de anorganische stikstofconcentraties gerapporteerd, aangeduid met Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN). De totale opgeloste stikstofconcentratie wordt Total Dissolved Nitrogen (TDN) genoemd. Organisch opgeloste stikstof is berekend als het verschil tussen TDN en DIN, en wordt aangeduid als Dissolved Organic Nitrogen (DON). In de niet-gefiltreerde watermonsters is Total Nitrogen (TN) gemeten; Particulate N (PN) is berekend als het verschil tussen TN en TDN. Voor een gedetailleerde beschrijving van de chemische analysemethoden wordt verwezen naar Van der Salm et al. (2012). Voor het berekenen van de nutriëntenverliezen zijn de gemeten waterfluxen vermenigvuldigd met de gemeten nutriëntenconcentraties van de watermonsters die afkomstig zijn van dezelfde periode als waarover de fluxen zijn gemeten.

2.4 Asymetric Flow Field Flow Fractionation

2.4.1 Tijdstippen en condities

De techniek van AF4 is toegepast op een beperkt aantal watermonsters van de drains en greppels van veld 1 en veld 2, die zijn genomen onder verschillende omstandigheden. De watermonsters zijn genomen op:

- 7 februari 2011. Op dit tijdstip was bijna zeven maanden geen fosfaatbemesting aangevoerd. De hoeveelheid neerslag in de week voorafgaande aan dit bemonsteringstijdstip bedroeg 3.4 mm. Dit tijdstip wordt aangeduid met t1;
- 1 maart 2011. Op 21 februari 2011 is alleen de vaste fractie van de drijfmest aangevoerd, met een hoeveelheid van 6.6 kg P ha⁻¹. Deze vaste fractie is verkregen door mestscheiding met een pers (Verloop

et al., 2009). Tussen het tijdstip van mestaanwending en het tijdstip van de monsternamname is een hoeveelheid neerslag van 19 mm gevallen. Dit tijdstip wordt aangeduid met t2;

- 1 april 2010. Op 29 maart 2010 is drijfmest aangevoerd, met een hoeveelheid van 19 kg P ha⁻¹. Tussen het tijdstip van mestaanwending en het tijdstip van monsternamname is een hoeveelheid neerslag gevallen van 20 mm. Dit tijdstip wordt aangeduid met t3.

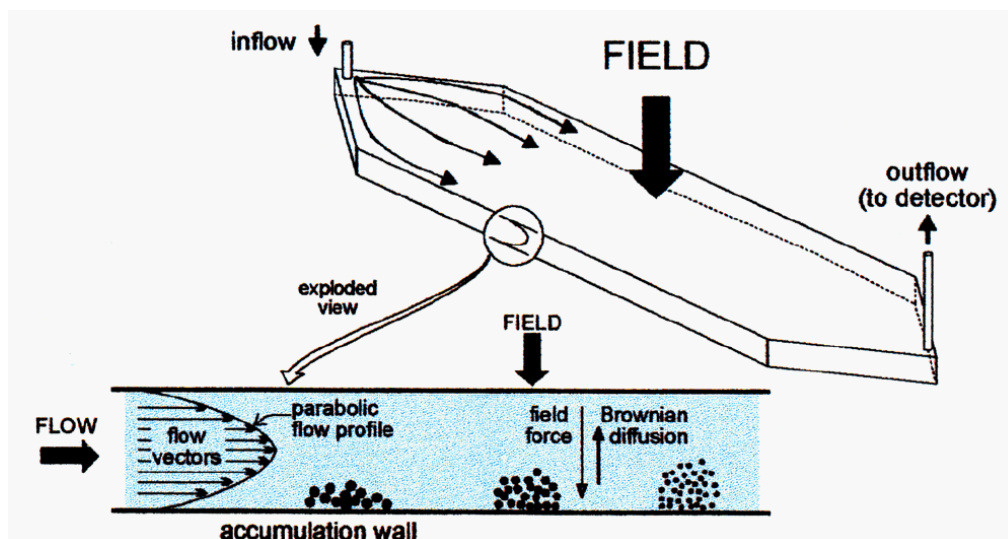
De watermonsters van t3 vallen buiten de twee meest recente hydrologische jaren (2008/2009 en 2010/2011) die in deze rapportage worden beschreven. De monsters zijn gekoeld bewaard bij 5 °C in het donker.

Microbiële activiteit in de watermonsters is geremd door het toevoegen van natrium azide, met een eindconcentratie van 1 mM NaN₃.

2.4.2 Asymmetric Flow Field Flow Fractionation

Het bereik in de grootte van de deeltjes die met AF4 gescheiden kunnen worden varieert tussen 1 en 500 nm. Met AF4 kunnen dus alleen deeltjes worden gescheiden in het gefiltreerde deel (0.45 µm) van de watermonsters. De scheiding van de deeltjes berust op het verschil in diffusiecoëfficiënt van de deeltjes; deze coëfficiënt neemt toe naarmate een deeltje kleiner wordt. Met andere woorden: kleinere deeltjes hebben een hogere diffusiecoëfficiënt dan grotere deeltjes. In het AF4-apparaat worden de deeltjes met een dragervloeistof door een kolom in horizontale richting getransporteerd (figuur 4). Bij de scheiding wordt in het geval van AF4 gebruik gemaakt van een cross flow; deze cross flow stroomt in verticale richting door de kolom en drukt deeltjes in de richting van de onderkant van de kolom, de zogenaamde 'field force'. De onderkant van de kolom wordt daarom de 'accumulation wall' genoemd. Deeltjes hebben de neiging om zich in de tegengestelde, verticale richting te bewegen door middel van diffusie; kleinere deeltjes bereiken een hogere verticale positie dan grotere deeltjes, omdat kleinere deeltjes een hogere diffusiecoëfficiënt hebben. Als gevolg van de 'field force', die wordt uitgeoefend door de cross flow, ontstaat er dus een scheiding van deeltjes op basis van grootte in de verticale richting van de kolom. De horizontale flow heeft in het midden van de kolom de hoogste stroomsnelheid, als gevolg van laminaire stroming. Omdat kleinere deeltjes een hogere verticale positie hebben in de kolom dan grotere deeltjes, verplaatsen kleinere deeltjes zich sneller in horizontale richting door de kolom dan grotere deeltjes. De elutie van kleinere deeltjes uit de AF4 verloopt daarom sneller dan die van grotere deeltjes. Met de tijd neemt de omvang van de deeltjes die uit de AF4 elueren dus toe. Door de AF4 te koppelen met detectie-apparatuur zoals een HR-ICP-MS en een UV-DAD kan de elementaire samenstelling en de UV absorptie van de geëluëerde deeltjes met een verschillende omvang worden gemeten.

Het AF4-apparaat is afkomstig van Postnova Analytics (Duitsland). De dikte van de gebruikte kolom is 350 µm en op de 'accumulation wall' van de kolom is een polyethersulfone membraan (1 kDa) aangebracht. Dit membraan laat 'waarlijk' opgeloste stoffen kleiner dan 1 kDa passeren, maar houdt colloïdale deeltjes tegen. Een oplossing van 4 mM NaHCO₃ met een pH van 8.3 werd gebruikt als dragervloeistof voor de monsters. Een deel van de uitgaande flow met de gescheiden deeltjes werd naar de UV-DAD (Postnova Analytics) geleid, om iedere 0.6 s het UV-spectrum (210-400 nm) te meten. Een ander deel van de uitgaande flow werd naar de HR-ICP-MS (Varian Element) geleid, om de elementensamenstelling te meten (Al, Ca, Fe, Mg en P). Aan het eind van een meetdag werd de kolom van het AF4-apparaat gevuld met een oplossing van 15% ethanol om microbiële activiteit te remmen.



Figuur 4

De opzet van een Flow Field Flow Fractionation apparaat (uit Buffle en Leppard [1995]).

Voor het bemonsteringstijdstip t1 is slechts één greppelwatermonster (veld 2) geanalyseerd; de DUP-concentraties van de overige monsters waren lager dan de detectielimiet van de HR-ICP-MS. Voor het bemonsteringstijdstip t2 is één drain- en één greppelwatermonster (veld 1) geanalyseerd. Voor het bemonsteringstijdstip t3 zijn alle drain- en greppelwatermonsters geanalyseerd. Alleen het gefiltreerde deel (0.45 µm) van de watermonsters is met de AF4 geanalyseerd. De watermonsters van t1 en t2 zijn binnen zes weken geanalyseerd. De watermonsters van t3 zijn bijna een jaar bewaard voordat de AF4- analyses zijn uitgevoerd. Het was niet mogelijk om deze analyses eerder uit te voeren, omdat de AF4- apparatuur pas lange tijd na dit bemonsteringstijdstip operationeel was. Voor meer gedetailleerde informatie over AF4 wordt verwezen naar Regelink et al. (in voorbereiding).

2.4.3 Aanvullende chemische analyses

De fosfaatspeciatie in de watermonsters van de drains en greppels, die op bovenstaande tijdstippen zijn genomen, is gemeten met de zogenaamde 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden, zoals eerder beschreven in 2.3.2. De watermonsters van bemonsteringstijdstip t3 zijn bijna een jaar bewaard voordat de analyses met de AF4 werden uitgevoerd. De fosfaatanalyses in het gefiltreerde deel (0.45 µm) van de watermonsters van t3 zijn daarom opnieuw uitgevoerd, omdat de DRP- en DUP-concentraties tijdens het bewaren mogelijk aan fysisch-chemische veranderingen onderhevig waren; de totale fosfaatconcentratie in het niet-gefiltreerde deel van het watermonster van t3 is niet opnieuw bepaald, omdat deze concentratie waarschijnlijk niet is veranderd tijdens het bewaren. Naast deze fosfaatanalyses zijn nog de opgeloste en de totale Al-, Ca-, Fe- en Si-concentraties gemeten in respectievelijk de gefiltreerde (0.45 µm) en de niet-gefiltreerde watermonsters van de drie bemonsteringstijdstippen. De totale metaalconcentraties zijn gemeten na destructie van het particulaire materiaal met Aqua Regia (ISO 15587-1). Zowel de opgeloste metaalconcentraties in het gefiltreerde deel (0.45 µm) van de watermonsters als de concentraties in de destructuaten zijn gemeten met de Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer (Varian Vista Pro). Particulare metaalconcentraties zijn berekend als het verschil tussen de totale en opgeloste metaalconcentraties. De concentraties van Dissolved Organic Carbon (DOC) zijn met de SFA gemeten in de gefiltreerde (0.45 µm) watermonsters. De pH en EC zijn gemeten in de niet-gefiltreerde watermonsters van de drie bemonsteringstijdstippen.

3 Resultaten en discussie

3.1 Bemesting

In tabel 1 en tabel 2 is de jaarlijkse aanvoer van nutriënten met bemesting in 2008-2010 op veld 1 en veld 2 weergegeven. Het nutriëntenmanagement van beide velden is nagenoeg hetzelfde. Alleen in 2010 werd op veld 1 minder stikstof aangevoerd in de vorm van kunstmest dan op veld 2. Het grootste deel van de nutriënten werd aangevoerd met drijfmest. De aanwending van drijfmest was verantwoordelijk voor gemiddeld 65% van de aanvoer van stikstof en voor fosfaat was dit 85%. De totale aanvoer van nutriënten met bemesting varieerde tussen de 436 en 502 kg N ha⁻¹ en tussen de 51 en 62 kg P ha⁻¹. Met name voor fosfaat lijkt de jaarlijkse aanvoer met bemesting in 2008-2010 af te nemen met de tijd. De totale aanvoer van stikstof met bemesting in 2008-2010 bevindt zich in dezelfde orde van grootte als in 2002-2004 (Van der Salm et al., 2006, 2012), maar is vooral in 2008 en 2009 hoger dan in 2006 en 2007 (Koopmans et al., 2009; Van der Salm et al., 2012). De totale aanvoer van fosfaat met bemesting in 2008-2010 is lager dan in eerste meetperiode van 2002-2004 (Van der Salm et al., 2006, 2012). Met name in 2008 en 2009 is de totale aanvoer van fosfaat met bemesting echter hoger dan in de tweede meetperiode van 2006 en 2007 (Koopmans et al., 2009; Van der Salm et al., 2012). De totale aanvoer van nutriënten met bemesting bepalen samen met andere aanvoerposten zoals weidemest en atmosferische depositie en afvoerposten zoals grazen en maaien, gevolgd door de afvoer van het gras en de omvang van de stikstof- en fosfaatoverschotten. Deze zogenaamde landbouwkundige overschotten zijn in deze rapportage niet berekend. Op deze meetlocatie is niet zozeer de omvang van het landbouwkundige overschot van belang als wel het tijdstip waarop de bemesting wordt aangewend (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009). Als de bemesting een dag tot enkele weken voor het optreden van (zware) neerslag wordt aangewend, kan een groot deel van de met bemesting aangevoerde nutriënten worden gemobiliseerd en in het oppervlaktewater terecht komen (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009). Deze zogenaamde 'incidentele verliezen', voor zover deze voorkomen in de hydrologische jaren (2008/2009 en in 2010/2011) die in deze rapportage worden beschreven, worden in 3.4. gepresenteerd.

Tabel 1

De aanvoer van nutriënten met bemesting op de meetlocatie (veld 1) van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg.

Nutrient	Jaar	Kunstmest	Drijfmest	Aanvoer bemesting	Depositie ^a	Totaal
N	2008	195	308	502	53	555
N	2009	184	319	502	53	555
N	2010	126	310	436	53	489
P	2008	20	43	62	1	63
P	2009	8	47	55	1	56
P	2010	0	51	51	1	52

^a De data van de depositie is afkomstig uit Koopmans et al. (2009).

Tabel 2

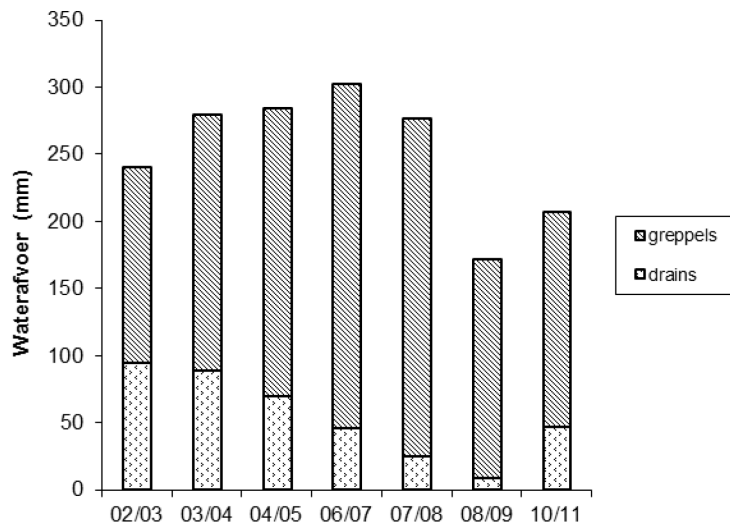
De aanvoer van nutriënten met bemesting op de meetlocatie (veld 2) van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg.

Nutrient	Jaar	Kunstmest	Drijfmest	Aanvoer bemesting	Depositie ^a	Totaal
N	2008	195	308	502	53	555
N	2009	184	319	502	53	555
N	2010	144	310	454	53	507
P	2008	20	43	62	1	63
P	2009	8	47	55	1	56
P	2010	0	51	51	1	52

^a De data van de depositie is afkomstig uit Koopmans et al. (2009).

3.2 Waterafvoer

Op de zware kleigrond in Waardenburg wordt het grootste deel van het neerslagoverschot naar de sloot afgevoerd via greppels (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009). Daarnaast vindt een deel van de afvoer van water naar de sloot plaats via drains. Afvoer van water naar het diepere grondwater is te verwaarlozen gezien de zeer geringe doorlatendheid van de zware kleigrond. De verzadigde waterdoorlatendheid van deze bodemmatrix is minder dan 2 mm dag⁻¹ (Van der Salm et al., 2012). De twee recente hydrologische meetjaren (2008/2009 en 2010/2011) bevestigen dit beeld uit de eerdere studies (figuur 5) (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009). De waterafvoer in beide recente jaren is relatief laag ten opzichte van eerdere jaren. Bovendien is in beide jaren de waterafvoer respectievelijk 99 en 149 mm lager dan het neerslagoverschot in de winterperiode. De winter is gedefinieerd als de periode van 1 oktober tot en met 31 maart. Dit verschil tussen het neerslagoverschot en waterafvoer kan deels verklaard worden door bergingsverschillen van water in de bodem. In 2008/2009 vond de eerste waterafvoer pas plaats in begin november toen het neerslagoverschot 73 mm bedroeg. Dit overschot is vrijwel gelijk aan het neerslagtekort van de voorafgaande zomer (81 mm) en de lage afvoer kan hiermee dus grotendeels verklaard worden. In 2010/2011 vond de eerste waterafvoer plaats in de eerste week van oktober na zware neerslag in die week, ondanks een neerslagtekort van 220 mm in de voorafgaande zomer. De daarop volgende maand bleef afvoer echter uit, ondanks een neerslagoverschot van 34 mm. Beide hydrologische jaren werden ook gekenmerkt door het voorkomen van één of meerdere vorstperioden met sneeuwval. De waterafvoermetingen in vorstperiodes zijn door problemen, zoals het bevriezen van de apparatuur, minder betrouwbaar. Dit geldt in het bijzonder voor 2010/2011 waarin van accu's gebruik gemaakt moest worden door herhaalde diefstal van de elektriciteitskabels. De werkelijke waterafvoer is waarschijnlijk hoger geweest dan de gemeten afvoer, vooral in 2010/2011.

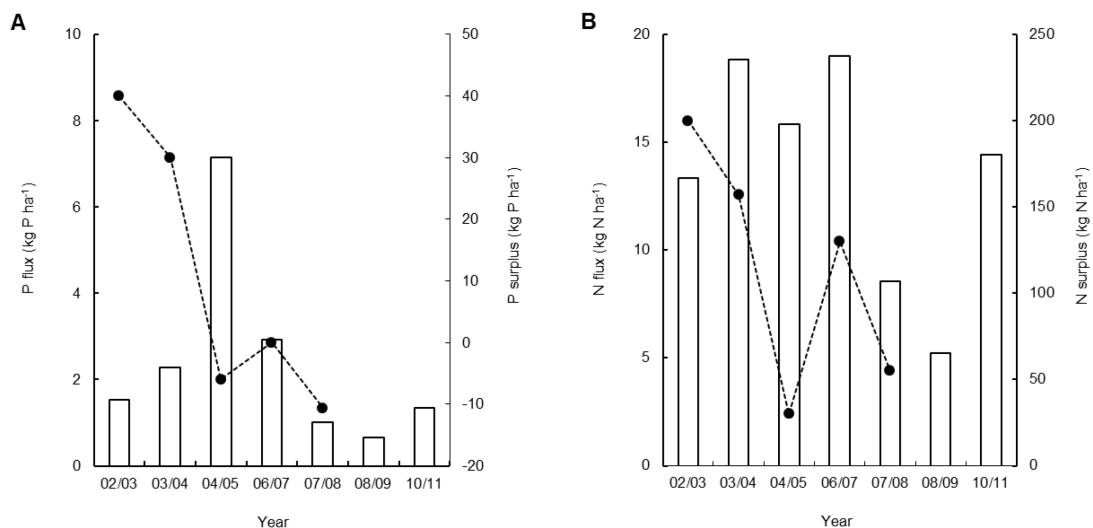


Figuur 5

Waterafvoer door greppels en drains van de meetlocatie van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg in de recente meetjaren 2008/2009 en 2010/2011 en de historische meetreeks (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009).

3.3 Stikstof- en fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater

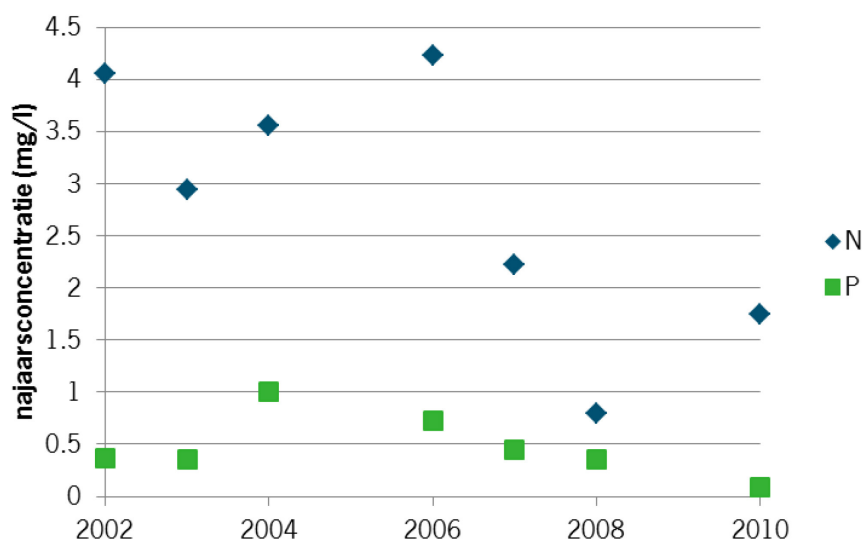
De totale stikstof- en fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater bedroegen in 2008/2009 en 2009/2010 respectievelijk 5 en 14 kg N ha⁻¹ jr⁻¹ en 0.7 en 1.3 kg P ha⁻¹ jr⁻¹ (figuur 6). De nutriëntenverliezen in 2008/2009 waren relatief laag; dit is in overeenstemming met de lagere waterafvoer in dit jaar. In 2010/2011 lagen de stikstof- en fosfaatverliezen dicht bij de mediane waarden (14 kg N en 1.5 kg P ha⁻¹ jr⁻¹) van de eerdere jaren, ondanks de lage waterafvoer.



Figuur 6

De totale fosfaat- en stikstofverliezen en de fosfaat- en stikstofoverschotten van de meetlocatie van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg in de recente jaren 2008/2009 en 2010/2011 en de historische meetreeks (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009).

De bijdrage van de drains aan de totale nutriëntenverliezen naar het oppervlaktewater is in beide recente jaren laag, namelijk 2% voor stikstof en 1% voor fosfaat in 2008/2009 en 8% voor stikstof en 6% voor fosfaat in 2010/2011. In de eerdere meetperiode van 2002-2008 vond 10-26 % van het totale fosfaatverlies en 8-33% van het totale stikstofverlies plaats via de drains. Deze lage percentages worden waarschijnlijk deels veroorzaakt door het ontbreken van incidentele verliezen via de drains na bemesting in de beide meetjaren ten gevolge van het droge voorjaar in 2009 en 2011. Daarnaast is de TN- concentratie in het afvoerwater van de drains in het najaar van de twee recente meetjaren duidelijk lager dan in de eerdere meetperiodes (figuur 7). Hetzelfde geldt voor de TP-concentratie in het afvoerwater van de drains in 2010, die lager is dan in eerdere jaren (figuur 7). In 2008 en 2010 is niet eerder gestopt met de aanvoer van bemesting dan in eerdere jaren. Tenslotte is in 2010/2011 de totale stikstofafvoer via de greppels hoog ten opzichte van 2008/2009 met een vergelijkbare waterafvoer (figuren 5 en 6) en kent dit jaar de hoogste fluxgewogen gemiddelde totaal N concentratie (8.7 mg L^{-1}) in het greppelwater in de gehele meetreeks. Deze hoge fluxgewogen concentratie hangt voor een belangrijk deel samen met hoge TNconcentraties in de maand november 2010 (week 46), maar ook gedurende de maanden december 2010 en januari 2011 blijven de TN-concentraties hoog ten opzichte van 2008/2009. Deze hoge TN-concentraties kunnen niet worden verklaard door late of vroege aanwending van nutriënten met bemesting in respectievelijk 2010 en 2011. Op 9 augustus 2010 werd voor de laatste maal in 2010 stikstof aangewend in de vorm van KAS, terwijl in 2011 op 7 februari voor de eerste maal nutriënten werden aangevoerd met de vaste fractie van de drijfmest. De hoge TN-concentraties kunnen evenmin worden verklaard door beweiding in 2010, daar de percelen in 2010 niet beweide zijn.



Figuur 7

Gemiddelde TN- en TP-concentraties in het afvoerwater van de drains van de meetlocatie van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg in het najaar van 2008/2009 en 2010/2011 en de historische meetreeks (oktober-december)(Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009).

3.4 Incidentele nutriëntenverliezen

Incidentele nutriëntenverliezen droegen in de eerdere jaren in sterke mate bij aan de emissies van stikstof en fosfaat van de meetlocatie van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg naar het oppervlaktewater (Van der Salm et al., 2006, 2012). In de eerdere meetperiode van 2002-2008 vonden in 2004 en in 2005 incidentele fosfaatverliezen plaats. In maart 2005 werd fosfaat aangevoerd in de vorm van drijfmest,

met een hoeveelheid van 12 kg P ha⁻¹. Twee weken later werd dit gevolgd door neerslag en waterfluxen van 19 mm via de greppels en 22 mm via de drains. Tijdens deze gelegenheid vond 43% van het totale fosfaatverlies van 2003/2004 plaats. In maart 2005 werd fosfaat aangevoerd in de vorm van drijfmest (1 maart) en kunstmest (25 maart) met hoeveelheden van respectievelijk 18 kg P en 20 kg P ha⁻¹. In de laatste week van maart 2005 vond er neerslag plaats waardoor er een totale waterflux van 8 mm naar de sloot ontstond. Tijdens deze gebeurtenis vond 56% van het totale fosfaatverlies van 2004/2005 plaats. Als dergelijke verliezen kunnen worden voorkomen, worden de nutriëntenemissies naar het oppervlaktewater in sterke mate gereduceerd. Dit kan worden bereikt door de aanwending van kunstmest en drijfmest beter te laten aansluiten op lokale weersvoorspellingen. Een tool waarmee dit kan worden gedaan wordt uitgewerkt in een andere rapportage (Assinck en Van der Salm, 2012).

In de twee recente meetjaren 2008/2009 vonden geen incidentele nutriëntenverliezen plaats. Het voorjaar van 2009 was droog waardoor er geen afvoer plaats vond in de periode na de voorjaarsbemesting. Er traden hierdoor geen incidentele nutriëntenverliezen op, zoals in 2004 en in 2005. In het voorjaar van 2011 vond er wel beperkte waterafvoer (4.7 mm) plaats na de bemesting op 22 februari 2011. Na 1 maart vond er echter geen waterafvoer meer plaats en de (incidentele) verliezen na de bemesting bleven hierdoor beperkt tot 0.2 kg N ha⁻¹ en 0.1 kg P ha⁻¹.

In het voorjaar van 2010 was er sprake van sterke neerslag na de voorjaarsbemesting. Deze gebeurtenis valt buiten de twee meest recente hydrologische jaren 2008/2009 en 2010/2011. Op 29 maart 2010 zijn beide velden bemest met drijfmest; in de dagen daarna heeft het vrijwel dagelijks geregend (2-11 mm dag⁻¹) en is er in totaal 20 mm neerslag gevallen. Deze bemesting heeft geresulteerd in zeer hoge TN- en TP-concentraties in het afvoerwater van de greppels en de drains op 1 april 2010. Deze concentraties waren 44.3 mg N L⁻¹ en 7.8 mg P L⁻¹ in het greppelwater en 25.7 mg N L⁻¹ en 3.6 mg P L⁻¹ in het drainwater. Voor stikstof was dit de hoogste concentratie die gemeten is sinds het project in 2002 is gestart; voor fosfaat was het de op één na hoogste concentratie. In deze week is 5 kg N ha⁻¹ en 0.8 kg P ha⁻¹ afgevoerd, waarvan ongeveer 70% via de greppels. Tot en met 15 april 2010 heeft er waterafvoer plaatsgevonden via de drains. In de totale periode van 29 maart tot en met 15 april 2010 is er 41 mm water afgevoerd. Met dit water is 6 kg N ha⁻¹ en 0.9 kg P ha⁻¹ afgevoerd naar het oppervlaktewater. Dit is 41% van het mediane jaarlijkse stikstofverlies en 59% van het mediane fosfaatverlies van de eerdere meetjaren. De fosfaatspeciatie in de watermonsters van de drains en greppels die op 1 april 2010 zijn verzameld (t3) is met de AF4 onderzocht (zie 3.6).

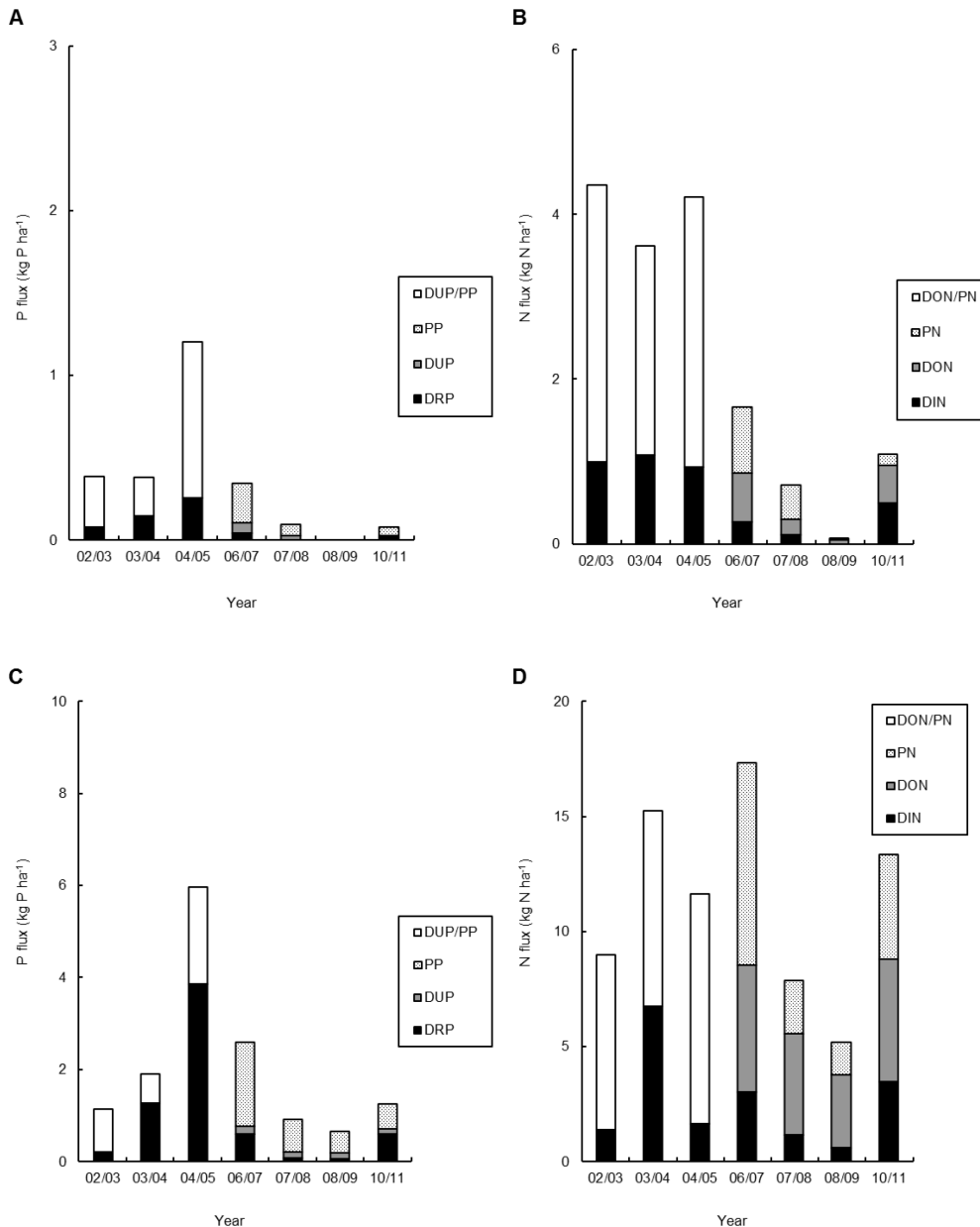
3.5 Stikstof- en fosfaatvormen in het afvoerwater

Een aanzienlijk deel van de stikstof- en fosfaatverliezen door greppels en drains in de hydrologische jaren 2008/2009 en 2010/2011 traden op in de vorm van PN en PP; de gemiddelde bijdrage van deze particuliere nutriëntenvormen aan de totale verliezen bedroeg respectievelijk 30 en 58%. De bijdrage van PN aan het totale stikstofverlies in 2009/2009 (27%) en 2010/2011 (32%) was vergelijkbaar met de bijdrage in 2007/2008 (32%), maar duidelijk lager dan in 2006/2007 (51%). De bijdrage van PP aan het totale fosfaatverlies in 2010/2011 (44%) was duidelijk lager dan in 2008/2009 (72%) en 2006/2007 (70%) en 2007/2008 (78%). De oorzaak hiervan is onduidelijk. Daarnaast bestond gemiddeld 28% en 14% van het totale fosfaatverlies uit respectievelijk DRP en DUP, terwijl DON 51% en DIN 20% bijdroegen aan het totale stikstofverlies.

In 2008/2009 bestond verreweg het grootste deel van het stikstofverlies via drains uit DON (67%), terwijl PN (23%) en DIN (10%) veel minder belangrijk waren (figuur 8). In 2010/2011 was juist DIN (46%) de belangrijkste stikstofvorm in het drainwater, gevolgd door DON (42%) en PN (13%). De speciatie van stikstof in het greppelwater in 2008/2009 was vergelijkbaar met de resultaten van het drainwater in hetzelfde jaar. In 2008/2009 bestond namelijk verreweg het grootste deel van de stikstof in het greppelwater uit DON (61%),

gevolgd door PN (27%) en DIN (12%). In 2010/2011 droeg DON 40% bij aan het stikstofverlies, PN 34% en DIN 26%.

In zowel 2008/2009 als in 2010/2011 was PP verreweg de belangrijkste fosfaatvorm van het fosfaatverlies via drains, namelijk respectievelijk 80 en 62% (figuur 8). In beide recente hydrologische jaren waren DUP (6% en 15%) en DRP (14% en 23%) in het drainwater veel minder belangrijk. In 2009/2010 was PP de belangrijkste vorm in het greppelwater (72%), gevolgd door DUP (19%) en DRP (10%). In 2010/2011 was DRP (47%) echter de belangrijkste fosfaatvorm in het greppelwater, gevolgd door PP (43%); DUP (10%) was veel minder belangrijk.



Figuur 8

Afvoer van verschillende fosfaat- (A en C) en stikstofvormen (B en D) via drains (A en B) en via greppels (C en D) naar de sloot van de meetlocatie van de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg in het najaar van 2008/2009 en 2010/2011 en de historische meetreeks (oktober-december) (Van der Salm et al., 2006, 2012; Koopmans et al., 2009).

De hoge bijdrage van DRP aan het fosfaatverlies in dit hydrologische jaar is opvallend. Toch is PP gemiddeld gezien de belangrijkste fosfaatvorm met betrekking tot het totale fosfaatverlies in de twee meest recente hydrologische jaren (58%), met daarbij nog een aanzienlijke bijdrage van DUP (18%). Met deze 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden is het echter niet mogelijk om inzicht te verkrijgen welke specifieke fosfaatverbindingen bijdragen aan de gemeten DUP- en PP-concentraties in het drain- en greppelwater. Dit is verder onderzocht met de AF4 (zie 3.6.4).

3.6 Aanvullende studie naar de fosfaatspeciatie in het afvoerwater

3.6.1 Achtergrond

De fosfaatspeciatie in het gefiltreerde deel (0.45 µm) van watermonsters van drains en greppels is onderzocht met een techniek die nog niet eerder in dit onderzoeksproject is toegepast, namelijk AF4 in combinatie met UV-DAD en HR-ICP-MS. De watermonsters die met deze techniek zijn onderzocht, zijn onder verschillende omstandigheden verzameld, namelijk toen er bijna zeven maanden geen fosfaatbemesting was aangevoerd (t1), de vaste fractie van de drijfmest was aangewend met een hoeveelheid van 6.6 kg P ha⁻¹ (t2) en drijfmest was aangewend met een hoeveelheid van 19 kg P ha⁻¹ (t3). Deze bemonsteringstijdstippen zijn gekozen om het effect van deze verschillende omstandigheden op de fosfaatspeciatie in het afgevoerde water van deze onderzoeklocatie vast te stellen. Deze omstandigheden zijn relevant, omdat op deze meetlocatie in het najaar en in het vroege voorjaar lange tijd water- en nutriëntentransport naar de sloot plaatsvindt, maar er geen bemesting wordt aangewend, zoals bij t1, en omdat er in het vroege voorjaar gewoonlijk bemesting wordt aangewend in de vorm van drijfmest (t3), terwijl er dan nog steeds watertransport kan optreden. Het vaststellen van het effect van de vaste fractie van drijfmest op de fosfaatspeciatie in het afgevoerde water is interessant, omdat mestscheiding van drijfmest en aanwending van de vaste fractie steeds vaker in de praktijk worden toegepast (Verloop et al., 2009). Door dit verschil in omstandigheden tussen bemonsteringstijdstippen, treden mogelijk verschillen op in de fosfaatconcentratie en -speciatie van de watermonsters. Greppels vormen een snelle transportroute voor water en nutriënten, en de fosfaatconcentratie en -speciatie van het greppelwater reageert daarom snel en in sterke mate als er kunstmest of drijfmest korte tijd voor het optreden van neerslag wordt aangewend (Van der Salm et al., 2012). De verzadigde waterdoorlatendheid van de bodemmatrix is zeer laag (<2 mm dag⁻¹) (Van der Salm et al., 2012). Als verticaal water- en nutriënten-transport in de richting van de drains via matrix flow zou verlopen, zouden de fosfaatconcentratie en -speciatie van het drainwater zeer traag reageren op de aanwending van kunstmest of drijfmest. Op deze meetlocatie kan echter snel verticaal transport naar de drains plaatsvinden via krimp-scheuren in de klei en/of macroporiën van biologische oorsprong (Van der Salm et al., 2012). Hierdoor kunnen de fosfaatconcentratie en -speciatie van het drainwater snel en in sterke mate reageren op de aanwending van kunstmest en drijfmest korte tijd voor het optreden van neerslag.

3.6.2 Algemene karakteristieken van het afvoerwater

In tabel 3 zijn verschillende algemene chemische parameters van de watermonsters van de drains en greppels van t1, t2 en t3 weergegeven. Het totale volume van de waterafvoer van de drains en greppels in de zeven (t1 en t2) of acht dagen (t3) gedurende de bemonsteringsperiode verschilt in sterke mate, vooral tussen enerzijds t1 en t2 en anderzijds t3. Op t1 en t2 bedroeg de totale waterafvoer respectievelijk 54 en 39 m³, terwijl de afvoer op t3 206 m³ was. Het grootste deel van het water werd afgevoerd door de greppels (54-95%). De pH van het drain- en greppelwater was neutraal tot licht basisch (pH 7-7.5). Zowel de opgeloste als de particulaire Fe-, Si- en Al-concentraties in het greppelwater zijn vooral op t1 en t2 veel hoger dan die in het drainwater. Daarnaast zijn er duidelijke verschillen in de particulaire metaalconcentraties in het greppelwater tussen de drie bemonsteringstijdstippen; deze concentraties nemen af in de volgorde t1 > t2 > t3. De particulaire metaal-

concentraties in het drainwater lijken juist toe nemen in deze volgorde. Deze verschillen in de particuliere metaalconcentraties lijken deels verklaard te kunnen worden door verschillen in de ionsterkte (EC). De EC van het greppelwater op t1 en t2 is veel lager dan die van het drainwater. Daarnaast lijkt de EC van het greppelwater toe te nemen in de volgorde $t1 < t2 < t3$. De EC van het greppelwater op t3 was na het aanwenden van drijfmest sterk verhoogd in vergelijking met t1 en t2. In het vloeibare deel van de drijfmest zijn hoge concentraties an- en kationen aanwezig, die bijdragen aan de EC. Een lagere EC leidt tot meer dispersie van colloïdale en particuliere kleideeltjes uit de vaste fase van de bodem en hogere opgeloste en particuliere Fe-, Si- en Al-concentraties in het water (Kretzschmar et al., 1999; Koopmans et al., 2005). De verschillen in de EC tussen het greppel- en drainwater en tussen de bemonsteringstijdstippen hangen waarschijnlijk in belangrijke mate samen met de verschillen in de Ca-concentratie; Ca is kwantitatief gezien verreweg het belangrijkste kation in het afvoerwater van de drains en greppels op de drie bemonsteringstijdstippen. De Ca-concentratie in het greppelwater was op alle drie bemonsteringstijdstippen duidelijk lager dan die in het drainwater; dit verklaart de lagere EC van het greppelwater. De hogere Caconcentratie in het drainwater kan mogelijk worden verklaard door een langere contacttijd tussen het bodemwater en de bodemmatrix tijdens het neerwaartse watertransport, waardoor het in de vaste fase van de bodem aanwezige CaCO_3 beter in staat is om de Ca-concentratie in het passerende bodemwater te bufferen. In het bodemprofiel van deze meetlocatie is CaCO_3 aanwezig. Het CaCO_3 -gehalte van de vaste fase van de bodem neemt af van 4 g kg^{-1} in de Apg-horizon tot 72 g kg^{-1} in de Cr-horizon (Van der Salm et al., 2006, 2012). Daarnaast neemt de Ca-concentratie in het greppelwater net als de EC toe in de volgorde $t1 < t2 < t3$. Deze trend is minder duidelijk aanwezig in het drainwater.

3.6.3 Fosfaatvormen in het afvoerwater ('traditionele fysisch-chemische analysemethoden)

In Tabel 4 zijn de concentraties van de verschillende fosfaatvormen weergegeven, zoals gemeten met de 'traditionele fysisch-chemische analysemethoden in de watermonsters van de drains en greppels van t1, t2 en t3. De TP-concentraties in het drain- en greppelwater nemen toe van $t1 < t2 < t3$. Dit wordt veroorzaakt door de afwezigheid van fosfaatbemesting op t1, terwijl op t2 en t3 bemesting is aangevoerd korte tijd voor het optreden van neerslag en de bemonstering. Op t3 is meer fosfaat aangevoerd met drijfmest (19 kg P ha^{-1}) dan op t2 met de vaste fractie van de drijfmest (6.6 kg P ha^{-1}). Dit verklaart de hogere TP-concentraties in het drain- en greppelwater op t3. De TP-concentratie in het greppelwater is op de drie bemonsteringstijdstippen hoger dan in het drainwater. Op t1 bestaat TP in het greppelwater uit PP (36%), DRP (34%) en DUP (30%), terwijl TP in het drainwater voornamelijk bestaat uit PP (48%) en DUP (38%) met slechts een kleine bijdrage van DRP (15%). De fosfaatspeciatie in het drain- en greppelwater op t2 en t3 wijkt duidelijk af van die op t1. In het greppelwater van t2 is DRP (78%) verreweg de meest belangrijke fosfaatvorm, gevolgd door PP (13%) en DUP (9%). In het drainwater draagt de DRP-concentratie (54%) voor een belangrijk deel bij aan de TP-concentratie; daarnaast is PP (34%) een belangrijke fosfaatvorm en draagt DUP (12%) slechts in beperkte mate bij aan de TP-concentratie. Net als op t2 is DRP (65%) in het greppelwater van t3 de belangrijkste fosfaatvorm, gevolgd door PP (20%) en DUP (15%). In het drainwater bestaat TP voor een belangrijk deel uit DRP (50%) en PP (40%), met een kleine bijdrage van DUP (10%). De hoge bijdrage van de DRP-concentratie aan de TP-concentratie in het drain- en greppelwater op t2 en t3 is niet verwonderlijk, omdat het grootste deel van het totale fosfaatgehalte van drijfmest van melkvee bestaat uit anorganisch fosfaat. Volgens een studie van Toor et al. (2005) bestond 63 tot 77% van TP-gehalte in NaOH-EDTA extracten van de mest van melkvee uit ortho-fosfaat, met daarnaast nog een kleine bijdrage van pyrofosfaat (1.6-2.5%). In deze laatstgenoemde studie was slechts een beperkt deel van het fosfaat in de mest aanwezig in de vorm van organische fosfaatverbindingen.

Tabel 3

Verskillende algemene fysisch-chemische parameters van de watermonsters van de drains en greppels van de watermonsters van t1, t2 en t3 (Regelink et al., in voorbereiding)^a.

	t1	t1	t2	t2	t3	t3
	Greppels	Drains	Greppels	Drains	Greppels	Drains
Bemesting	Geen ^b	Geen ^b	Vaste fractie	Vaste fractie	Drijfmest	Drijfmest
Afvoer (m ³) ^c	29 ± 5	25 ± 5	37 ± 2	2 ± 2	146 ± 0	60 ± 0
pH ^d	7.07 ± 0.0	7.12 ± 0.0	7.49 ± 0.0	6.98 ± 0.0	7.23 ± 0.0	7.30 ± 0.2
EC (µS cm ⁻¹) ^d	108 ± 15	753 ± 45	185 ± 4.2	589 ± 57	995 ± 7.0	733 ± 164.1
DOC (mg L ⁻¹) ^e	17.3 ± 2.5	8.8 ± 0.1	26.5 ± 0.1	12.5 ± 1.8	100.5 ± 2.1	41.9 ± 6.2
Ca (mM) ^e	0.3 ± 0.0	3.4 ± 0.3	0.5 ± 0.0	2.5 ± 0.3	1.7 ± 0.1	2.1 ± 0.5
Fe (µM) ^e	25.7 ± 13.4	0.4 ± 0.3	25.9 ± 6.7	5.6 ± 2.5	8.8 ± 1.6	7.3 ± 1.3
Al (µM) ^e	65.6 ± 38.2	0.19 ± 0.0	76.7 ± 21.4	15 ± 8.1	11.1 ± 1.4	1.35 ± 0.9
Si (µM) ^e	0.31 ± 0.24	0.17 ± 0.0	5.7 ± 0.0	0.16 ± 0.0	0.22 ± 0.0	0.16 ± 0.0
P-Fe (µM) ^f	263.3 ± 22.1	11.0 ± 21.1	114.1 ± 59.8	31.8 ± 19.2	44.0 ± 7.4	54.1 ± 8.9
P-Al (µM) ^f	221.0 ± 41.1	3.6 ± 3.0	151.6 ± 95.4	51.4 ± 30.6	50.9 ± 6.3	47.9 ± 14.0
P-Si (µM) ^f	374.2 ± 184.4	< d.l. ^g	371.9 ± 281	118.6 ± 71.4	114.9 ± 16.0	107.6 ± 22.3

^a Gemiddelde waarden ± standaardafwijking van de twee greppels en de twee drains.

^b Bijna zeven maanden lang is er geen fosfaatbemesting uitgevoerd.

^c Afvoer voor t1 en t2 is gemeten over een periode van zeven dagen, terwijl afvoer voor t3 is gemeten over een periode van acht dagen.

^d Gemeten in niet-gefiltreerde watermonsters.

^e Gemeten in gefiltreerde watermonsters (0.45 µm).

^f Particulair Fe, Al and Si; particulier Ca was niet aanwezig.

^g Detectie limiet.

Tabel 4

Concentraties van verschillende fosfaatvormen zoals gemeten met de 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden in de watermonsters van de drains en greppels van de bemonsteringstijdstippen t1, t2 en t3 (Regelink et al., in voorbereiding)^a.

	t1	t1	t2	t2	t3	t3
	Greppels	Drains	Greppels	Drains	Greppels	Drains
DRP (µM) ^b	7.7 ± 6.9	0.3 ± 0.1	64.7 ± 42.2	6.9 ± 4.2	164.2 ± 12.6	57.8 ± 5.5
(%) ^c	34 ± 21	15 ± 15	78 ± 14	54 ± 7	65 ± 1	50 ± 2
DUP (µM) ^d	6.2 ± 1.9	0.8 ± 0.1	7.1 ± 2.3	1.5 ± 0.8	37.5 ± 5.0	11.1 ± 5.3
(%)	30 ± 1	38 ± 29	9 ± 2	12 ± 1	15 ± 1	10 ± 4
PP (µM) ^e	6.8 ± 4.1	2.0 ± 1.1	8.1 ± 4.1	4.0 ± 1.1	49.2 ± 1.6	46.2 ± 0.5
(%)	36 ± 20	48 ± 44	13 ± 12	34 ± 8	20 ± 2	40 ± 4
TP (µM) ^f	20.7 ± 7.3	3.1 ± 2.5	79.9 ± 40.4	12.4 ± 6.2	250.9 ± 16.0	115.1 ± 10.3
(%)	100	100	100	100	100	100

^a Gemiddelde waarden ± standaardafwijking van de twee greppels en de twee drains.

^b Dissolved Reactive P.

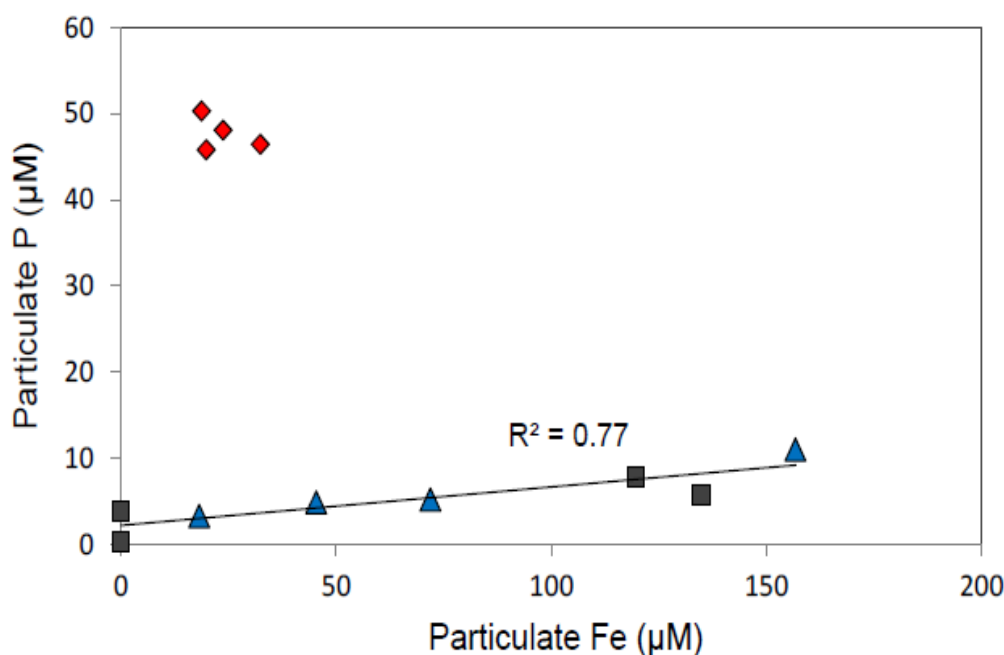
^c Procentuele bijdrage aan total P.

^d Dissolved Unreactive P.

^e Particulate P.

^f Total P.

In figuur 9 zijn de concentraties van particulier Fe en PP weergegeven, die zijn gemeten in het drain- en greppelwater van t1, t2 en t3. Op t1 en t2 zijn deze concentraties sterk aan elkaar gecorreleerd ($R^2=0.77$). Bovendien zijn de concentraties van particulier Al en Si enerzijds en de PP-concentratie van t1 en t2 sterk aan elkaar gecorreleerd. Deze correlaties zijn niet opgenomen in dit rapport. De correlaties tussen de particulare Fe-, Al- en Si-concentraties enerzijds en PP anderzijds lijken te wijzen op de aanwezigheid van particulare kleideeltjes, waarmee fosfaat is geassocieerd. Zowel Fe als Al en Si vormen een structureel bestanddeel van illiet; dit is de meest voorkomende kleisoort in het Nederlandse rivierengebied (Van der Salm et al., 1998). De gemiddelde verhouding van de particulare Si- en Al-concentraties in het drain- en greppelwater van de drie bemonsteringstijdstippen bedraagt 2.2:1. Deze verhouding komt redelijk goed overeen met de verhouding van 2:1, waarin Si en Al voorkomen in illiet (Van der Salm et al., 1998). De aard van het fosfaat is nog onduidelijk: het kan ortho-fosfaat zijn of een organische fosfaatverbinding, gebonden aan het oppervlak van de kleideeltjes (Maher en Woo, 1998). De datapunten van t3 wijken sterk af van de relatie tussen particulier Fe en PP op t1 en t2 (figuur 9); de verhouding tussen particulier Fe en PP is op t3 veel hoger dan op t1 en t2. Deze afwijking kan niet worden verklaard door de binding van ortho-fosfaat aan de kleideeltjes. Op t3 wordt de maximale bindingscapaciteit van klei van $0.08 \text{ mmol P g}^{-1} \text{ klei}$ (Edzwald et al., 1976) namelijk ruimschoots overschreden ($4 \text{ mmol P g}^{-1} \text{ klei}$). Een andere mogelijkheid is de aanwezigheid van particulare Fe-oxide- deeltjes in het drain- en greppelwater van t3; de P:Fe ratio is echter veel hoger ($\text{P:Fe}=2.1$) dan de maximale bindingscapaciteit van ortho-fosfaat aan Fe-oxiden van 0.5 (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988; Van der Zee et al., 1988). In 3.6.4. wordt een mogelijke verklaring gegeven voor de afwijking van de datapunten van t3.



Figuur 9

Relatie tussen de concentraties van particulier Fe en PP gemeten in de watermonsters van de drains en de greppels bemonsterd op t1 (vierkantjes), t2 (driehoekjes) en t3 (ruitjes) (Regelink et al., in voorbereiding).

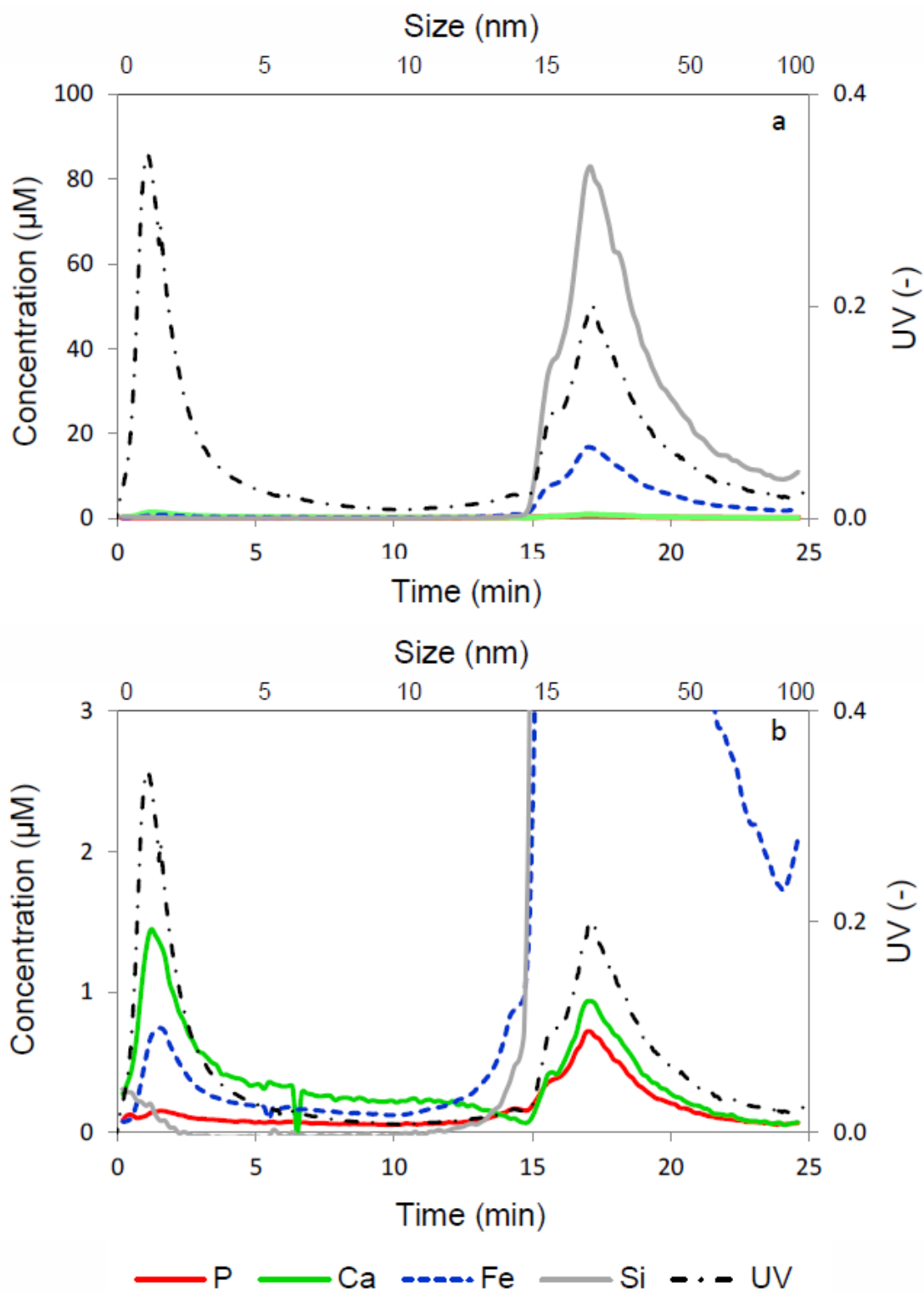
3.6.4 Fosfaatvormen in het afvoerwater (AF4)

De speciatie van DUP in de gefiltreerde ($0.45 \mu\text{m}$) watermonsters van de drains en greppels van t1, t2 en t3 is onderzocht met AF4 in combinatie met UV-DAD en HR-ICP-MS. Alleen gefiltreerde watermonsters zijn gebruikt,

omdat met deze techniek alleen deeltjes kunnen worden gescheiden met een grootte tussen de 1 en 500 nm. De recovery van fosfaat in deze watermonsters ten opzichte van DUP varieert van 42 tot 65%. Een deel van het DUP is niet teruggevonden en dus niet gekarakteriseerd. Een mogelijke verklaring is de volgende: tijdens de AF4-analyses zijn alleen deeltjes met een grootte tussen de 1 en 100 nm gekarakteriseerd. Deeltjes met een grootte van 100 tot 450 nm zijn dus niet meegenomen in de karakterisatie, terwijl dergelijke deeltjes wel aanwezig zouden kunnen zijn, omdat bij het filtreren een filter met een poriëngrootte van 0.45 µm ofwel 450 nm is gebruikt. Andere verklaringen zijn het verlies van deeltjes kleiner dan 1 kDa uit de AF4-kolom door het membraan dat op de 'accumulation wall' van de kolom van het AF4-apparaat is aangebracht of het kleven van deeltjes aan het membraan (figuur 4)(Regelink et al., in voorbereiding).

In figuur 10 zijn de resultaten weergegeven van de karakterisatie van deeltjes in het gefiltreerde (0.45 µm) watermonster van de greppel van veld 2, bemonsterd op t1 toen er bijna zeven maanden geen fosfaat-bemesting was aangevoerd. De watermonsters van de greppel van veld 1 en van de drains van beide velden zijn niet gekarakteriseerd, omdat de DUP-concentraties lager waren dan de detectielimiet van de HR-ICP-MS (Regelink et al., in voorbereiding). In dit figuur zijn deeltjes zichtbaar met een grootte van 1 tot 5 nm en een hoge UV absorptie, zoals gemeten bij een golflengte van 254 nm. Dit zouden DOC deeltjes kunnen zijn, zoals humus- of fulvazuren. Dergelijke organische zuren hebben een hoge UV-absorptie (Carta et al., 2009). In dezelfde deeltjesgrootteklasse zijn duidelijke pieken zichtbaar van Ca en Fe, die waarschijnlijk gebonden zijn aan het DOC. Daarnaast is nog een fosfaatpiek zichtbaar. Fosfaat is een structureel bestanddeel van humus- en fulvazuren (Ros et al., 2010), en dergelijke zuren hebben een P-gehalte van 0.02 tot 0.2% (Toor et al., 2006). Met de DOC-concentratie die is gemeten in het greppelwater en een P-gehalte van 0.2% kan slechts 1% van de met AF4 gemeten fosfaatpiek worden verklaard. De meest waarschijnlijke verklaring voor de aanwezigheid van fosfaat in deze deeltjes is de vorming van een complex waarin ortho-fosfaat wordt gekoppeld aan een humus- of fulvozuur, door een kation zoals Fe; dit positief geladen Fe^{3+} fungeert dan als een brug tussen het negatief geladen DOC-molecuul en het negatief geladen ortho-fosfaat (Gerke, 2010). De P:Fe ratio van de deeltjesgrootteklasse van 1-5 nm is kleiner dan 1, en dit maakt de vorming van dergelijke complexen mogelijk.

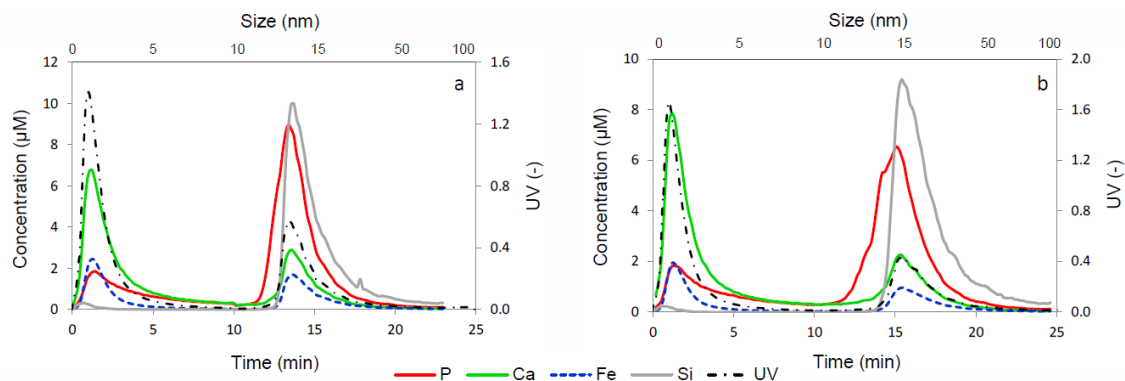
In de deeltjesgrootteklasse van 15 tot 100 nm zijn duidelijke pieken zichtbaar van Si en Fe (figuur 10); daarnaast is er een piek aanwezig van Al, maar deze is niet opgenomen in figuur 10. De Si:Al-verhouding is 2:1 en dit komt overeen met de verhouding van deze twee elementen in illiet, de meest voorkomende kleisoort in het Nederlandse riviereengebied (Van der Salm et al., 1998). De Fe:Si-verhouding van deze kleipiek is 0.3, en dit is iets hoger dan de Fe:Si-verhouding van illiet van 0.1, die is waargenomen in een studie van Mermut en Cano (2001). Dit kan worden verklaard door de aanwezigheid van Fe aan het oppervlak van de kleideeltjes in de vorm van een laagje Fe-oxide. Daarnaast is er nog een UV-piek zichtbaar in de deeltjesgrootteklasse van 15 tot 100 nm; dit wijst waarschijnlijk op de aanwezigheid van DOC op de kleideeltjes. Bovendien zijn er in dezelfde klasse pieken zichtbaar van Ca en fosfaat. Onduidelijk is in welke vorm dit fosfaat aanwezig is. Fosfaat kan aanwezig zijn als een organische verbinding, gebonden aan de kleideeltjes (Maher en Woo, 1998) of als een Ca-fosfaatmineraal (Ulén en Snäll, 2007). Voor t2 zijn alleen de drain- en greppelwatermonsters van veld 1 geanalyseerd met de AF4; deze resultaten zijn niet in dit rapport weergegeven. Hiervoor wordt verwezen naar Regelink et al. (in voorbereiding). Zowel in het drain- als in het greppelwater van t2 zijn deeltjes gedetecteerd met dezelfde grootte en elementaire samenstelling en UV absorptie als de deeltjes in het greppelwater van t1 (figuur 10). Het lijkt dus alsof de speciatie van DUP niet verandert door de aanvoer van de vaste fractie van drijfmest. Bovendien lijkt aanwending van deze vaste fractie niet tot een verandering van de DUP-concentratie te leiden; de DUP-concentratie op t2 is vrijwel gelijk aan die op t1 (tabel 4). Het gebruik van de vaste fractie van drijfmest lijkt voornamelijk een sterke toename van de DRP-concentratie in het drain- en greppelwater te veroorzaken (tabel 4).



Figuur 10

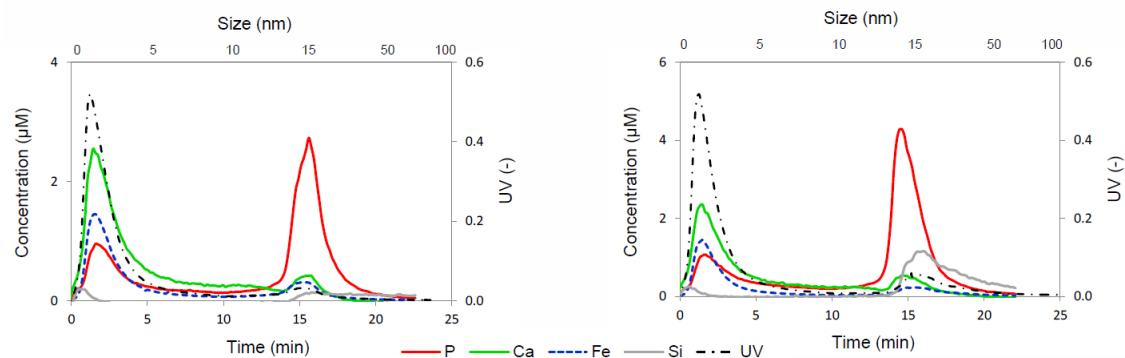
Karakterisatie van deeltjes in een gefiltreerd ($0.45\ \mu\text{m}$) watermonster van de greppel van veld 2 met UV-DAD en HR-ICP-MS na scheiding van deeltjes op de AF4 (bovenste figuur). In de onderste figuur is een uitvergroting van het bovenste figuur weergegeven. Het monster is genomen op 7 februari 2011 (t_1), toen er bijna zeven maanden geen fosfaatbemesting was aangevoerd. De schaal van de deeltjesgrootte loopt van 0 tot 100 nm. De watermonsters van de greppel van veld 1 en van de beide drains zijn niet gekarakteriseerd met de AF4 en UV-DAD en HR-ICP-MS, omdat DUP-concentraties lager waren dan de detectielimiet (Regelink et al., in voorbereiding).

In figuur 11 zijn de resultaten weergegeven van de karakterisatie van deeltjes in de gefiltreerde (0.45 µm) watermonsters van de greppels van veld 1 en veld 2, bemonsterd op t3 korte tijd na het aanwenden van drijfmest. In het greppelwater van t3 zijn opnieuw deeltjes met dezelfde grootte en elementaire samenstelling en UV absorptie waargenomen als in de watermonsters van t1 en t2. Daarnaast is in het greppelwater van t3 nog een extra fosfaatpiek (12.5 µM/L) zichtbaar in de deeltjesgrootteklasse van 10 tot 50 nm. Deze piek verschijnt in het fractogram net voor de piek met de kleideeltjes; het fosfaat uit deze piek is dus niet geassocieerd met de kleideeltjes. Bovendien heeft de extra fosfaatpiek geen UV-absorptie bij een golflengte van 254 nm; dit deeltje is dus waarschijnlijk geen humus- of fulvozuur met fosfaat. Humus- en fulvozuren hebben een hoge UV-absorptie (Carta et al., 2009). Dezelfde extra fosfaatpiek (4.7 µM/L) is behalve in het greppelwater ook waargenomen in het drainwater van t3 (figuur 12). Behalve deze extra fosfaatpiek zijn in het drainwater opnieuw deeltjes gevonden met dezelfde grootte en elementaire samenstelling en UV-absorptie als in de watermonsters van t1 (figuur 10) en t2 en in het greppelwater van t3 (figuur 11). De aanwezigheid van deze extra fosfaatpiek in het afvoerwater van t3 hangt waarschijnlijk nauw samen met de aanwending van drijfmest korte tijd voor de bemonstering. Belangrijke fosfaatvormen in de mest van melkvee zijn, naast ortho-fosfaat en pyrofosfaat, organische fosfaatverbindingen zoals fytaat, DNA en fosfolipiden (Toor et al., 2005). Ortho-fosfaat en pyrofosfaat zijn 'waarlijk' opgeloste stoffen en zijn kleiner dan 1 nm (figuur 2). De extra fosfaatpiek kan mogelijk worden verklaard door fytaat, DNA of fosfolipiden. Fytaat heeft een lage oplosbaarheid, en wordt in sterke mate gebonden door klei- en metaaloxidedeeltjes (Stewart en Tiessen, 1987). Indien fytaat aanwezig zou zijn in het afvoerwater van t3, dan zou deze organische fosfaatverbinding waarschijnlijk gebonden zijn aan klei en de fosfaatpiek van deze verbinding zou dan samenvallen met de piek van de kleideeltjes en niet als een afzonderlijke piek in het fractogram verschijnen. De twee andere genoemde organische fosfaatverbindingen (DNA en fosfolipiden) hebben een hoge oplosbaarheid. Een manier waarop de identiteit van de extra fosfaatpiek achterhaald kan worden is door het UV-spectrum van deze piek te vergelijken met UV-spectra van DNA en fosfolipiden uit de literatuur. De UV-spectra van DNA en fosfolipiden zijn sterk verschillend: het UV-spectrum van DNA heeft een karakteristieke piek in het gebied tussen een golflengte van 250 en 300 nm, terwijl fosfolipiden geen UV absorptie hebben (Regelink et al., in voorbereiding). Het UV-spectrum van de extra fosfaatpiek in figuur 11 en figuur 12 blijkt zeer goed overeen te komen met het UV-spectrum van fosfolipiden. Deze extra fosfaatpiek bestaat dus waarschijnlijk uit fosfolipiden. Deze extra fosfaatpiek verklaart 33% van de DUP-concentratie in het greppelwater en 42% van de gemeten DUP-concentratie in het drainwater. Door de hoge oplosbaarheid van fosfolipiden werd deze verbinding waargenomen in het drain- en greppelwater na aanwending van drijfmest op t3, maar niet na aanwending van de vaste fractie van drijfmest op t2; na scheiding van de drijfmest in een vaste fractie en een vloeibare fractie zijn de goed oplosbare fosfolipiden met het vloeibare deel waarschijnlijk verwijderd uit de mest. De aanwezigheid van fosfolipiden in het drain- en greppelwater binnen enkele dagen na het aanwenden van drijfmest laat de sterke koppeling zien tussen landbouwkundig handelen op deze meetlocatie en de fosfaatverliezen die optreden van deze locatie naar het oppervlaktewater. Bovendien is de aanwezigheid van fosfolipiden in het effluent van de drains enkele dagen na aanwending van drijfmest een sterke aanwijzing voor het bestaan van snelle verticale transportroutes door de bodemmatrix in de richting van de drains, zoals eerder werd aangetoond door Van der Salm et al. (2012). Fosfolipiden zijn in staat om zogenaamde micellen te vormen, en deze micellen kunnen groter zijn dan 0.45 µm (Yohannes et al., 2006). Deze micellen zouden daarom kunnen bijdragen aan de PP-concentratie die is gemeten in watermonsters van t3. Dit zou een mogelijke verklaring zijn van de afwijking van de datapunten van t3 van de relatie tussen de concentraties van particulier Fe en PP van t1 en t2 (figuur 9).



Figuur 11

Karakterisatie van deeltjes in een gefiltreerd ($0.45\ \mu\text{m}$) watermonster van de greppel van veld 1 (linker figuur) en van de greppel van veld 2 (rechter figuur) met UV-DAD en HR-ICP-MS na scheiding van deeltjes op de AF4. De monsters zijn genomen op 1 april 2010 (t3) nadat op 29 maart 2010 drijfmest is aangevoerd, met een hoeveelheid van $19\ \text{kg P ha}^{-1}$. De schaal van de deeltjesgrootte loopt van 0 tot 100 nm (Regelink et al., in voorbereiding).



Figuur 12

Karakterisatie van deeltjes in een gefiltreerd ($0.45\ \mu\text{m}$) watermonster van de drains van veld 1 (linker figuur) en van de drains van veld 2 (rechter figuur) met UV-DAD en HR-ICP-MS na scheiding van deeltjes op de AF4. De monsters zijn genomen op 1 april 2010 (t3) nadat op 29 maart 2010 drijfmest is aangevoerd, met een hoeveelheid van $19\ \text{kg P ha}^{-1}$. De schaal van de deeltjesgrootte loopt van 0 tot 100 nm (Regelink et al., in voorbereiding).

4 Samenvatting en conclusies

- Op de zware kleigrond in Waardenburg werd het grootste deel van het neerslagoverschot in de twee meest recente hydrologische jaren (2008/2009 en 2010/2011) naar de sloot afgevoerd door greppels (77%). Een deel van de afvoer van water naar de sloot vond plaats via de drains.
- De totale stikstof- en fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater bedroegen in 2008/2009 en 2009/2010 respectievelijk 5 en 14 kg N ha⁻¹ jr⁻¹ en 0.7 en 1.3 kg P ha⁻¹ jr⁻¹.
- In 2008/2009 vonden er geen incidentele nutriëntenverliezen plaats. Het voorjaar van 2009 was droog waardoor er geen afvoer plaats vond in de periode na de bemesting in het voorjaar. In het voorjaar van 2011 vond in de eerste week na de bemesting enige afvoer (4.6 mm) plaats, maar daarna stopte de afvoer en het incidentele verlies. De incidentele verliezen in 2010/2011 bedroegen dan ook niet meer dan een paar procent van de jaarlijkse nutriëntenafvoer.
- Een groot deel van de totale stikstof- en fosfaatverliezen in 2008/2009 en 2010/2011 traden op in de vorm van PN en PP; de gemiddelde bijdrage van deze particuliere nutriëntenvormen aan de totale verliezen bedroeg respectievelijk 30% en 58%.
- Aanwending van de vaste fractie van de drijfmest na mestscheiding leidde tot een sterke toename van de DRP-concentratie in het afvoerwater van drains en greppels maar veroorzaakte nauwelijks een verandering in de DUP-concentratie en speciatie.
- Na de aanwending van drijfmest werd met de combinatie van AF4 en HR-ICP-MS en UV-DAD een onbekend fosfaatdeeltje (10-50 nm) waargenomen in het afvoerwater van de drains en greppels. Dit deeltje bestond waarschijnlijk uit fosfolipiden. Deze organische fosfaatverbinding droeg waarschijnlijk bij aan de DUP- en PP-concentraties die werden gemeten in het drain- en greppelwater na aanwending van drijfmest. De fosfolipiden waren niet aanwezig in het afvoerwater toen lange tijd geen drijfmest werd gebruikt of toen alleen de vaste fractie van de drijfmest werd aangewend. De enige colloïdale deeltjes die onder deze omstandigheden werden waargenomen in het drain- en greppelwater waren complexen van humus- of fulvozuren en ortho-fosfaat aan elkaar gekoppeld door Fe³⁺ of Al³⁺ (1-5 nm) en fosfaat gebonden aan kleideeltjes (15-100 nm).
- De meettechniek AF4 in combinatie met UV-DAD en HR-ICP-MS kan meer inzicht verschaffen in de achterliggende speciatie van DUP in watermonsters dan wanneer alleen de 'traditionele' fysisch-chemische analysemethoden worden gebruikt.

5 Literatuur

- Asssinck, F.B.T. en C. van der Salm, 2012. Oppervlakkige afspoeling op landbouwgronden. Bemestingstool: Een instrument ter voorkoming van incidentele nutriëntenverliezen door oppervlakkige afvoer. Rapport nr. 2271, Alterra, Wageningen.
- Buffle, J. en G.G. Leppard, 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 2. Key role of physical structures on analytical results *Environ. Sci. Technol.* 29:2176-2184.
- Carta, D., M.F. Casula, A. Corrias, A., Falqui, G. Navarra en G. Pinna, 2009. Structural and magnetic characterization of synthetic ferrihydrite nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 113:349-355.
- Chardon, W.J., J.E. Groenenberg, E.J.M. Temminghoff en G.F. Koopmans, 2012. Use of reactive materials to bind phosphorus. *J. Environ. Qual.* (doi:10.2134/jeq2011.0055).
- Correll, D.L., 1998. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *J. Environ. Qual.* 27:261-266.
- Den Boer, D.J. en R.F. Bakker, 2006. Bemesting en kwaliteit graskuil. Koeien & Kansen, 1997-2003. Koeien & Kansen rapport nr. 25, Animal Sciences Group, Lelystad.
- Edzwald, J.K., D.C. Toensing en M.C. Leung, 1976. Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 10:485-490.
- Gerke, J., 2010. Humic (organic matter)-Al(Fe)-phosphate complexes. *Soil Sci.* 175:417-425.
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon, J. Oenema, I. Lubbers, A. van den Toorn en C. van der Salm, 2009. Diffuse belasting van oppervlaktewater met nutriënten vanuit grasland op een zware kleigrond: Monitoring van nutriëntenemissies op een melkveehouderij in 2006/2007 en 2007/2008. Rapport nr. 1738, Alterra, Wageningen.
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon en C. van der Salm, 2005. Disturbance of water-extractable phosphorus determination by colloidal particles in a heavy clay soil from The Netherlands. *J. Environ. Qual.* 34:1446-1450.
- Kretzschmar, R., M. Borkovec, D. Grolmund en M. Elimelech, 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. Agron.* 66:121-193.
- Lead, J.R. en K.J. Wilkinson, 2006. *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Structure and Characterisation* (Eds. K.J. Wilkinson en J.R. Lead), Vol. 10, John Wiley and Sons: Chichester.
- Maher, W. en L. Woo, 1998. Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus *Anal. Chim. Acta* 375:5-47.
- Makkink, G.F., 1957. Testing the Penman formula by means of lysimeters. *J. Inst. Water Eng.* 11:277-288.
- Mermut, A.R. en A.F. Cano, 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analyses of major elements. *Clay. Clay Miner.* 49:381-386.
- Murphy, J. en J.P. Riley, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27:31-36.
- Portielje, R., L. van Ballegooijen en A. Griffioen, 2004. Eutrofiëring van landbouwbeïnvloede wateren en meren in Nederland. Toestanden en trends. Rapport nr. 2004.009, RIZA, Lelystad.
- Regelink, I.C., G.F. Koopmans, C. van der Salm, L. Weng en W.H. van Riemsdijk, Characterization of nano-sized phosphorus species in drain and trench waters from a fertilized clay soil using Asymmetric Flow Field Flow Fractionation. In voorbereiding.
- Reijneveld, J.A., 2001. Effecten van verminderde fosfaatgiften op fosfaatfixerende gronden. Koeien en Kansen rapport nr. 6, Plant Research International, Wageningen.
- Ros, G.H., C. Tschudy, W.J. Chardon, E.J.M. Temminghoff, C. van der Salm en G.F. Koopmans, 2010. Speciation of dissolved organic nutrients in grassland soils. *Soil Sci.* 175:15-26.

- Schoumans, O.F., 2004. Inventarisatie van de fosfaatverzadiging van landbouw-gronden in Nederland. Rapport nr. 730.4, Alterra, Wageningen.
- Stewart, J.W.B. en H. Tiessen, 1987. Dynamics of soil organic phosphorus. *Biogeochem.* 4:41-60.
- Toor, G.S., B.J. Cade-Menun en J.T. Sims, 2005a. Establishing a linkage between phosphorus forms in dairy diets, feces, and manures. *J. Environ. Qual.* 34:1380-1391.
- Toor, G.S., S. Hunger, J.D. Peak, J.T. Sims en D.L. Sparks, 2006. Advances in the characterization of phosphorus in organic wastes: Environmental and agronomic applications. *Adv. Agron.* 89:1-72.
- Ulén, B. en S. Snäll, 2007. Forms and retention of phosphorus in an illite-clay soil profile with a history of fertilisation with pig manure and mineral fertilisers. *Geoderma* 137:455-465.
- Van Beek, C.L., C. van der Salm, A.C.C. Plette en H. van de Weerd, 2009. Nutrient loss pathways from grazed grasslands and the effects of decreasing inputs: Experimental results for three soil types. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 83:99-110.
- Van der Bolt, F., R. van den Bosch, T. Brock, P. Hellegers, C. Kwakernaak, D. Leenders, O.F. Schoumans en P. Verdonschot, 2003. Aquarein: Gevolgen van de Europese Kaderrichtlijn Water voor landbouw, natuur, recreatie en visserij. Rapport nr. 835, Alterra Wageningen.
- Van der Salm, C., J. Dolfing, J.W. van Groenigen, M. Heinen, G. Koopmans, J. Oenema, M. Pleijter en A. van den Toorn, 2006. Diffuse belasting van het oppervlaktewater met nutriënten vanuit grasland op een zware kleigrond. Monitoring van nutriëntenemissies op een melkveehouderijbedrijf in Waardenburg. Rapport nr. 1266, Alterra, Wageningen.
- Van der Salm, C., J. Dolfing, M. Heinen en G.L. Velthof, 2007. Estimation of N losses via denitrification from a heavy clay soil under grass. *Agr. Ecosyst. Environ.* 119:311-319.
- Van der Salm, C., L. Köhlenberg en W. de Vries, 1998. Assessment of weathering rates in Dutch loess and river-clay soils at pH 3.5, using laboratory experiments. *Geoderma* 85:41-62.
- Van der Salm, C., A. van den Toorn, W.J. Chardon en G.F. Koopmans, 2012. Water and nutrient transport on a heavy clay soil in a fluvial plain in the Netherlands. *J. Environ. Qual.* 41:229-241.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., M.M. Nederlof, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1988. Spatial variability of phosphate adsorption parameters. *J. Environ. Qual.* 17:682-688.
- Van der Zee, S.E.A.T.M. en W.H. van Riemsdijk, 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *J. Environ. Qual.* 17:35-41.
- Verloop, J., G.J. Hilhorst, B. Meerkerk, F.E. de Buissonjé, J.J. Schröder en M. Haan, 2009. Mestscheiding op melkveebedrijven; resultaten van MOBIEDIK, Mobiele Mestscheiding in Dik en Dun. Rapport nr. 284, Plant Research International, Wageningen.
- Withers, P.J.A., B. Ulén, C. Stamm en M. Bechmann, 2003. Incidental phosphorus losses - are they significant and can they be predicted? *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166:459-468.
- Yohannes, G., K.H. Pystynen, M.L. Riekkola en S.K. Wiedmer, 2006. Stability of phospholipid vesicles studied by asymmetrical flow field-flow fractionation and capillary electrophoresis. *Anal. Chim. Acta* 560:50-56.



Alterra is onderdeel van de internationale kennisorganisatie Wageningen UR (University & Research centre). De missie is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen negen gespecialiseerde en meer toegepaste onderzoeksinstituten, Wageningen University en hogeschool Van Hall Larenstein hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 40 vestigingen (in Nederland, Brazilië en China), 6.500 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de vooraanstaande kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen natuurwetenschappelijke, technologische en maatschappijwetenschappelijke disciplines vormen het hart van de Wageningen Aanpak.

Alterra Wageningen UR is het kennisinstituut voor de groene leefomgeving en bundelt een grote hoeveelheid expertise op het gebied van de groene ruimte en het duurzaam maatschappelijk gebruik ervan: kennis van water, natuur, bos, milieu, bodem, landschap, klimaat, landgebruik, recreatie etc.

Meer informatie: www.alterra.wur.nl