



ALTERRA

WAGENINGEN UR

De sorptie van orthofosfaat in veengronden en kalkrijke zandgronden en het belang van organisch gebonden fosfaat

Kennislacunes met betrekking tot vastlegging en uitspoeling van fosfaat

W. J. Chardon
G. Mol
C. van der Salm
F. P. Sival



Alterra-rapport 1480, ISSN 1566-7197



De sorptie van orthofosfaat in veengronden en kalkrijke zandgronden en het belang van organisch gebonden fosfaat

Kennislacunes met betrekking tot vastlegging en uitspoeling van fosfaat

De sorptie van orthofosfaat in veengronden en kalkrijke zandgronden en het belang van organisch gebonden fosfaat

Kennislacunes met betrekking tot vastlegging en uitspoeling van fosfaat

**W. J. Chardon
G. Mol
C. van der Salm
F. P. Sival**

Alterra-rapport 1480

Alterra, Wageningen, 2007

REFERAAT

Chardon, W. J., G. Mol., C. van der Salm, F. P. Sival., *De sorptie van orthofosfaat in veengronden en kalkrijke zandgronden en het belang van organisch gebonden fosfaat; Kennislacunes met betrekking tot vastlegging en uitspoeling van fosfaat*. Alterra-rapport 1480, 36 blz.; 13 fig.; 3 tab.; 33 ref.

Voor een goede voorspelling van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden is inzicht in het gedrag van fosfaat in de bodem en bodemoplossing van groot belang. Kennis over het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkloze zandgronden is ruim beschikbaar. Parameter waarden die de sorptie van fosfaat in andere grondsoorten beschrijven zijn relatief schaars. Daarnaast bestaat een gebrek aan kennis over het gedrag van organisch gebonden fosfaat. In deze studie is door het integreren van bestaande databestanden meer informatie verzameld over het voorkomen van organische P verbindingen en de bijdrage van deze verbindingen aan de uitspoeling. Met een aantal eenvoudige experimenten zijn parameters afgeleid over het sorptiegedrag van fosfaat in veengronden en kalkhoudende zandgronden.

Trefwoorden: Fosfaatsorptie, veengronden, kalkhoudende zandgronden, Bodemkundig Informatie Systeem, organisch fosfaat, MUP

ISSN 1566-7197

Dit rapport is digitaal beschikbaar via www.alterra.wur.nl. Een gedrukte versie van dit rapport, evenals van alle andere Alterra-rapporten, kunt u verkrijgen bij Uitgeverij Cereales te Wageningen (0317 46 66 66). Voor informatie over voorwaarden, prijzen en snelste bestelwijze zie www.boomblad.nl/rapportenservice

© 2007 Alterra

Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland

Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

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

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 De aanwezigheid van organisch fosfaat (MUP) in bodemwater	13
2.1 Inleiding	13
2.2 Werkwijze	14
2.3 Resultaten	14
2.3.1 Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM)	14
2.3.2 Overige datasets Nederland	16
2.3.3 Datasets internationale literatuur	18
2.4 Invloed bodemfactoren	20
2.5 Mogelijk verband tussen MUP en DOC	21
2.6 Conclusies	22
3 De analyses van veen- en kalkrijke zandgronden uit het LSK-archief	23
3.1 Doel	23
3.2 Aanpak	23
3.3 Resultaten en Data-analyse	25
3.3.1 Desorptie-isothermen	26
Literatuur	31
Bijlage 1 Overzicht en Resultaten	35

Woord vooraf

Voor een goede voorspelling van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden is inzicht in de processen die de interactie tussen de vaste fase en de bodemoplossing beschrijven van groot belang. Kennis over, en parameterwaarden voor de beschrijving van de vastlegging van fosfaat in kalkloze zandgronden zijn redelijk bekend. Voor andere grondsoorten is de kennis beperkt. Ditzelfde geldt voor het gedrag van organisch fosfaat in de bodem. In dit project is door literatuurstudie en enkele eenvoudige experimenten aan monsters uit het monsterarchief van Alterra de kennis met betrekking tot deze twee thema's vergroot. De dataset van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) was van grote waarde bij het analyseren van het gedrag van organisch P in de bodem. Wij willen Dico Fraters (RIVM) bedanken voor het ter beschikking stellen van de fosfaatconcentraties uit dit meetnet. De resultaten hiervan staan beschreven in dit rapport. De verkregen kennis zal benut worden bij het afleiden van een metamodel voor het lokaliseren van fosfaatlekkende gronden.

Samenvatting

Om inzicht te krijgen in de regionale verschillen in fosfaatuitspoeling en de effecten van het mestbeleid op deze emissies wordt gebruik gemaakt van modellen. Een goede procesbeschrijving en parameterisering van de interactie tussen de vaste fase en de bodemoplossing is hierbij van groot belang. Kennis over en parameterwaarden voor de beschrijving van de vastlegging en het vrijkomen van fosfaat in kalkloze zandgronden zijn redelijk goed bekend. Voor andere grondsoorten is de kennis beperkt. Ditzelfde geldt voor het gedrag van organisch fosfaat in de bodem. In dit project zijn gegevens verzameld om deze kennislacune te verkleinen.

Het gedrag van organisch fosfaat (MUP) in de bodem is relatief complex. Onderzoek naar het gedrag van organisch P is dan ook tijdrovend. Om in relatief korte tijd toch meer informatie te krijgen over de bijdrage van organisch fosfaat aan de belasting van het oppervlaktewater is gekeken naar de verhouding tussen anorganisch en organisch fosfaat. Deze analyse is uitgevoerd op basis van gegevens van bodemvocht, grondwater en drains in Nederlandse en internationale datasets. Het landelijk meetnet mestkwaliteit (LMM) biedt de meest uitgebreide dataset van anorganisch-P (MRP), totaal-P en de mogelijkheid de organisch P (MUP) concentratie te berekenen. Op basis van deze dataset kon een verband opgesteld worden tussen totaal-P en het percentage MUP. Dit verband voorspelt een maximale waarde voor % MUP van 80% voor $TP \rightarrow 0$ en een % MUP van 10 voor $TP \rightarrow \infty$. In situaties waarin veel P uitspoelt (hoog gehalte aan TP) hoeft dus slechts in beperkte mate rekening te worden gehouden met de bijdrage van MUP. Bij lage gehalten van TP kan de totale uitspoeling echter sterk worden onderschat wanneer alleen rekening wordt gehouden met MRP. De concentraties die in andere nationale en internationale datasets werden gevonden kwamen goed overeen met het hierboven geschetste verband. Een uitzondering werd gevormd door concentraties in de bovengrond van grasland percelen; het percentage MUP was daar vaak veel hoger dan op basis van het verband uit de LMM dataset verwacht mag worden. Naast de hierboven genoemde relatie tussen totaal-P en MUP kwam uit de datasets geen duidelijke relatie naar voren tussen bodemtype en/of de aanwezigheid van opgelost organisch koolstof (DOC) en het gehalte MUP.

Voor het afleiden van sorptieparameters zijn 17 kalkhoudende zandgrondmonsters en 33 veenmonsters geselecteerd uit het monsterarchief van Alterra. De geselecteerde monsters maken deel uit van de Landelijke Steekproef Kaarteenheden, een aselechte steekproef uitgevoerd begin jaren '90 en gericht op het nader karakteriseren van de kaarteenheden van de Nederlandse bodemkaart schaal 1 : 50 000. Op deze monsters zijn eenvoudige experimenten uitgevoerd om een gemiddelde adsorptie isotherm voor deze gronden af te leiden. Hiertoe is voor alle monsters de geadsorbeerde hoeveelheid P (P_s) en de fosfaatevenwichtsconcentratie (ortho-P) bepaald. De experimenten leverden een Langmuir adsorptieconstante (K) op van $31,4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ P voor de veengronden en $61,2 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ P voor de kalkhoudende zandgronden. De fosfaatdesorptiecoëfficiënt (β) bedroeg 0,041 en 0,076 voor respectievelijk de

veengronden en de kalkhoudende zandgronden. Voor de veengronden is de onzekerheid in de parameters zeer groot doordat er weinig gegevens zijn met evenwichtsconcentraties boven 0,05 mmol/l P_{PO_4} . Het adsorptiemaximum blijkt dan nog lang niet bereikt. Voor de kalkrijke zanden wordt het adsorptiemaximum dichter benaderd bij P_{PO_4} concentraties tot 0,05 mmol/l. Toch is ook voor de kalkrijke zanden duidelijk dat, mede door het lage aantal monsters, de onzekerheid nog vrij groot is.

Twee belangrijke overwegingen moeten in acht worden genomen bij het verder gebruiken van de gegevens uit deze studie. Ten eerste dient de onzekerheid over de Langmuircurves te worden meegenomen in vervolgstudies. Ten tweede valt niet met zekerheid te zeggen hoeveel effect het jarenlang, in gedroogde toestand bewaren van de grondmonsters heeft op de vorm van de Langmuircurve, m.a.w. in hoeverre de gefitte waarden voor K en β goede schattingen zijn voor gronden in het veld. Uit de resultaten vermeld in hoofdstuk 2 blijkt dat het drogen van monsters een flink effect kan hebben op het percentage MUP in oplossing. Of dit effect ook gevolgen heeft voor het sorptie gedrag van MRP is onbekend.

1 Inleiding

De fosfaattoestand van de Nederlandse bodem is van nature laag. Door het gebruik van meststoffen en de introductie van kunstmest is de bodemvruchtbaarheid van de bodem verhoogd waardoor een hoge agrarische productie haalbaar werd. Door de opkomst van de intensieve veehouderij na de Tweede Wereldoorlog ontstonden hoge mestoverschotten in Nederland. Dit gaf aanleiding tot mestgiften die hoger zijn dan agronomisch noodzakelijk is (de la Lande Cremer, 1970). Het intensieve agrarische gebruik en de te hoge historische bemesting hebben geleid tot een sterke verhoging van de fosfaattoestand van de Nederlandse bodem en een toename van de fosfaatuitspoeling naar grond- en oppervlaktewater in de afgelopen decennia. Hierdoor worden op veel plekken de normen voor fosfaat in grond- en oppervlaktewater overschreden.

Om inzicht te krijgen in de regionale verschillen in fosfaatuitspoeling en de effecten van het mestbeleid op deze emissies zijn verschillende instrumenten ontwikkeld. Medio jaren '80 is een systematiek ontwikkeld om de mate van fosfaatophoping in Nederland in kaart te brengen (Schoumans et al., 1986; Schoumans et al., 2004). Met deze methodiek kunnen fosfaatverzadigde gronden in kaart worden gebracht. Dit zijn gronden waarin de fosfaatophoping zo hoog is dat de bodemvochtconcentraties op het niveau van de gemiddeld hoogste grondwaterstand op termijn hoger zijn dan de norm van 0,15 mg/l totaal-P (Van der Zee et al., 1990a en 1990b). Deze gronden vormen dus een potentieel risico voor eutrofiëring van grond- en oppervlaktewater. Om de effecten van het mestbeleid op de uitspoeling te kwantificeren is in de jaren '90 door Alterra, RIZA en RIVM het model STONE ontwikkeld. Dit model kan gebruikt worden om op nationale schaal de emissie van N en P naar het oppervlaktewater in te schatten. Dit model is echter minder geschikt om snel en eenvoudig op regionale schaal gebieden te lokaliseren die sterk bijdragen aan de P-belasting van het oppervlaktewater. Om dit probleem te ondervangen wordt momenteel gewerkt aan eenvoudige instrumenten (metamodellen) om dit soort gebieden te lokaliseren. Dit soort metamodellen worden gebaseerd op een statistische analyse van de STONE output (P-uitspoeling) waarbij getracht wordt om de STONE output te relateren aan eenvoudig karteerbare invoergegevens. De kwaliteit van al deze instrumenten wordt sterk bepaald door de kwaliteit van het moedermodel. Een zo goed mogelijke kennis en de parameterisering van de interacties tussen de verschillende fosfaatvormen in oplossing en de vaste fase is hier voor essentieel.

De kennis over de interactie tussen anorganisch fosfaat in de bodemoplossing en de vaste fase is goed ontwikkeld. Bij de vastlegging van fosfaat aan de vaste fase wordt onderscheid gemaakt tussen een volledig reversibel adsorptieproces en een proces waarbij fosfaat middels diffusie/precipitatie sterk aan de vaste fase wordt gebonden. Het gedrag van anorganisch fosfaat in de bodemoplossing kan door de modellen dan ook redelijk goed worden voorspeld (van der Salm en Schoumans, 2000; Middelkoop et al., 2004; Hendriks et al., 2006). De fosfaatsorptieprocessen zijn voor kalkloze zandgronden relatief goed geparаметeriseerd (Schoumans, 1995). Voor andere

grondsoorten zijn slechts voor een beperkt aantal locaties parameters bepaald (Schoumans en Lepelaar, 1995; Schoumans, 1999; van Beek et al., 2004; van der Salm et al., 2005).

Het gedrag van organisch fosfaat in de bodem is, in vergelijking met anorganisch fosfaat, nog relatief slecht begrepen. Validatie van het model STONE geeft aan dat de dynamiek van organisch P in de wortelzone niet altijd goed door het model gesimuleerd wordt (Middelkoop et al., 2004). Het vertrouwen in de orde van grootte en de temporele dynamiek van de modelresultaten voor organisch P is daarom beperkt.

Om tot een zo goed mogelijk instrument te komen voor het lokaliseren van fosfaat-lekkende gronden is het van belang om aandacht te besteden aan de bovengenoemde kennislacunes. Het volledig oplossen van deze kennislacunes vraagt om diepgaand meerjarig onderzoek. Er is daarom besloten de onderzoeksvraag te beperken tot:

- het vaststellen van de verhouding tussen organisch en anorganisch fosfaat en het vaststellen van eventuele factoren die deze verhouding bepalen
- het afleiden van parameters voor de reversibele sorptiereactie van anorganisch P in veengronden en kalkhoudende zandgronden

Voor het beantwoorden van deze onderzoeksvragen is gebruik gemaakt van bestaande data en is een beperkte set eenvoudige experimenten uitgevoerd op monsters uit het monsterarchief van Alterra. De verhouding tussen anorganisch en organisch fosfaat is onderzocht door gegevens uit Nederlandse en internationale datasets te combineren. De resultaten van deze analyse staan in hoofdstuk 2. Voor het afleiden van sorptieparameters zijn 17 kalkhoudende zandgrondmonsters en 33 veenmonsters geselecteerd uit de monsters van de Landelijke Steekproef Kaarteenheden, een aselechte steekproef uitgevoerd begin jaren '90 en gericht op het nader karakteriseren van de kaarteenheden van de Nederlandse bodemkaart schaal 1 : 50 000. Op deze monsters zijn eenvoudige desorptie-experimenten uitgevoerd. De opzet van deze proeven en de resultaten staan in hoofdstuk 3.

2 De aanwezigheid van organisch fosfaat (MUP) in bodemwater

2.1 Inleiding

Het uitspoelen van fosfaat vanuit de bodem naar oppervlaktewater kan bijdragen aan eutrofiëring. De aanwezigheid van een hoge concentratie aan fosfaat in bodemwater is een aanwijzing dat er risico bestaat op uitspoeling. Onder 'bodewater' wordt hier verstaan: vocht dat op enige manier is onttrokken aan de bodem, door centrifugeren van veldvochtige grond, het bemonsteren van cups, peilbuizen of drains, of uit een open boorgat. Deze bemonstering gebeurt vaak met als doel om, in combinatie met een hydrologisch model, de belasting met P van grond- of oppervlaktewater te voorspellen.

Een standaardprocedure is dat een watermonster wordt gefiltreerd over $0,45 \mu\text{m}$, om de opgeloste fosfaatfractie te verkrijgen, en daarna wordt geanalyseerd via de molybdaatmethode en op totaalfosfaat (TP). Bij de molybdaatmethode wordt gewerkt in een zuur milieu (pH ca. 3), en hierbij wordt enerzijds ortho-P gemeten en anderzijds P dat in het zure milieu wordt vrijgemaakt uit organische fosfaatverbindingen en uit colloïden en kleimineralen. Hoewel deze fractie meestal als ortho-P wordt aangeduid is de benaming MRP (Molybdate Reactive P) juister. Het verschil tussen TP en MRP wordt veelal gezien als organisch P en zo ook genoemd, maar de term MUP (Molybdate Unreactive P) is chemisch gezien beter. In dit hoofdstuk wordt verder alleen gesproken over MUP.

De interpretatie van gegevens rond MUP kan leiden tot een aantal problemen:

- MUP wordt berekend uit het verschil van TP en MRP. Bij lage waarden van een van beide neemt de onnauwkeurigheid toe, en daarmee van de berekende waarde van MUP. Om deze reden zijn van een aantal datasets zeer lage waarden (bijvoorbeeld $< 0,02 \text{ mg TP L}^{-1}$) buiten beschouwing gelaten.
- In het veld werken kunststof cups en rhizons als een filter van $0,1 \mu\text{m}$, dit geeft daardoor een onderschatting van MUP.
- De bepaling van TP is niet altijd volledig, doordat bij de destructie niet 100% van het fosfaat is vrijgemaakt (Rowland & Haygarth, 1997). De oorzaak hiervan is dat de gebruikte chemicaliën niet in staat zijn om alle fosfaatverbindingen om te zetten (destrueren). Vooral bij oudere datasets kan dit leiden tot een onderschatting van de fractie MUP.

In deze studie werd voor een groot aantal datasets nagegaan welk deel van het gemeten TP bestaat uit MUP, en waarvan het aandeel MUP afhankelijk is. Het doel van de studie is om na te gaan of, en zo ja hoe, bestaande (meta)modellen de uitspoeling van P juist voorspellen. De huidige modellen zijn redelijk in staat om de uitspoeling van ortho-P (MRP) te voorspellen, maar er bestaat onzekerheid over de voorspelling van de uitspoeling van organisch P. Deze onzekerheid neemt toe naarmate het aandeel van MUP in TP hoger is. Op basis van de resultaten van deze

studie zal bekeken worden of, en zo ja hoe, de modellering van uitspoeling van organisch P kan worden verbeterd.

2.2 Werkwijze

De gegevens die werden onderzocht zijn afkomstig van:

- gepubliceerde Nederlandstalige rapporten;
- gepubliceerde internationale literatuur;
- ongepubliceerde datasets;
- van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM).

Vanwege de uitgebreidheid van de LMM-dataset werd deze als eerste onderzocht, en verder min of meer als een referentie gebruikt.

2.3 Resultaten

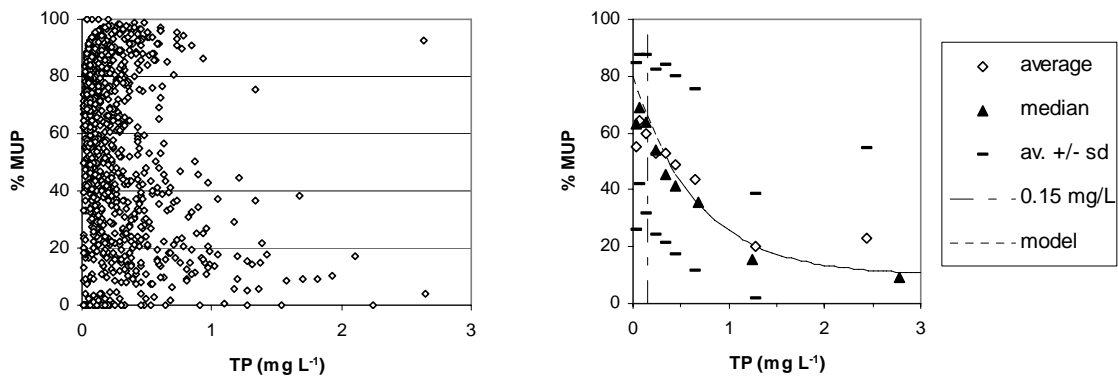
2.3.1 Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM)

Binnen dit meetnet is gedurende de periode 1992-2002 op een groot aantal plaatsen de bovenste meter van het grondwater bemonsterd van zand- en veengronden, slootwater bij veengronden, en drainwater bij kleigronden (zie Fraters e.a. 2004). Per bedrijf werden mengmonsters gemaakt van monsters die per perceel werden genomen, waarbij van percelen waarop tenminste 3 jaar maïs had gestaan een apart mengmonster werd gemaakt. In totaal zijn voor deze studie 1187 data van watermonsters gebruikt; na het weglaten van zeer lage ($TP < 0,005 \text{ mg L}^{-1}$) analyse-resultaten leverde dit 1146 bruikbare waarden op voor TP en MUP. Vanwege de omvang van de dataset wordt deze uitgebreid besproken, waarna andere datasets hiermee worden vergeleken.

In figuur 1 is links het % MUP uitgezet als functie van TP. Rechts zijn, voor verschillende trajecten van TP (0-0,05-0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-1,0-1,5 en $> 1,5$), het gemiddelde met standaardafwijking en de mediaan van het % MUP weergegeven als functie van gemiddelde of mediaan van TP voor het betreffende traject. De gemiddelden en mediaanwaarden komen vrij goed overeen. In de rechterfiguur is tevens de norm voor TP in oppervlaktewater aangegeven ($0,15 \text{ mg L}^{-1}$).

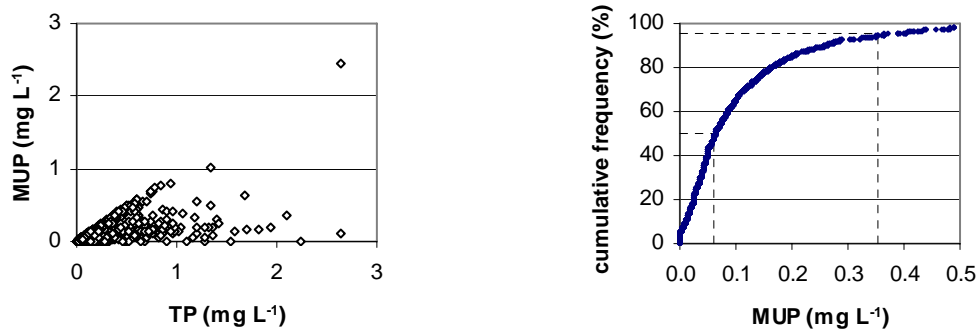
Uit figuur 1 blijkt dat het % MUP, en dus het relatieve belang van MUP, sterk afneemt bij een toename van de concentratie van TP. Dit blijkt te worden veroorzaakt doordat het gehalte aan MUP maar weinig toeneemt bij een stijging van TP, zie figuur 2 (links). Uit de cumulatieve frequentieverdeling voor MUP blijkt dat ca. 95 % van de LMM-monsters een MUP-gehalte $< 0,35 \text{ mg L}^{-1}$ heeft (figuur 2 rechts).

In figuur 1 (rechts) kunnen de mediaanwaarden van de gehanteerde trajecten beschreven worden met het exponentiële model: $\% \text{ MUP} = 10 + 70 \cdot (0.223^{TP})$. Dit model voorspelt een maximale waarde voor % MUP van 80% voor $TP \rightarrow 0$ en een % MUP van 10 voor $TP \rightarrow \infty$. Hoewel uit figuur 1 links blijkt dat de gevonden spreiding groot is, geeft het model wel de trend weer die is gevonden.



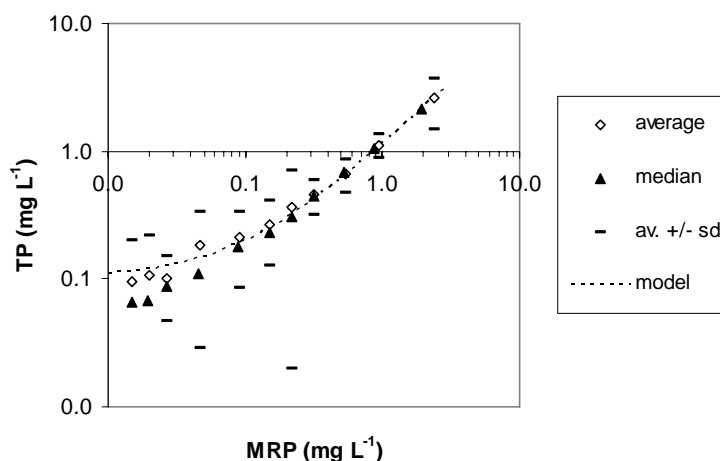
Figuur 1. Percentage (%) MUP als functie van TP van afzonderlijke metingen (links); (rechts) gemiddelden met standaardafwijking en medianen van % MUP en TP voor concentratietrajecten van P-totaal. Gegevens zijn afkomstig van monsters uit het LMM.

Hoewel het belang van MUP voor de belasting van het oppervlaktewater niet groot lijkt, omdat de concentraties dikwijls laag zijn, moet dit belang niet worden onderschat. De huidige norm voor oppervlaktewater is $0,15 \text{ mg TP L}^{-1}$, en rond deze waarde bedraagt het % MUP gemiddeld ca. 60%, en tot aan $0,5 \text{ mg TP L}^{-1}$ is het minstens 40% (figuur 1, rechts). In het verleden is door de Technische Commissie Bodembescherming geschat dat de norm van $0,15 \text{ mg TP L}^{-1}$ overeenkomt met $0,10 \text{ mg MRP L}^{-1}$ (TCB, 1990), dus een % MUP van 33% van TP. Het blijkt dus dat in dit voor het milieu relevante traject de fractie MUP beduidend hoger kan liggen. Boven de 1 mg TP L^{-1} neemt de fractie af tot een mediaanwaarde van ca. 10 %.



Figuur 2. MUP als functie van P-totaal (links) en cumulatieve frequentieverdeling voor MUP (rechts) voor monsters uit het LMM. In de rechterfiguur zijn het 50 en 95 %-percentiel aangegeven (resp. bij $0,06$ en $0,35 \text{ mg MUP L}^{-1}$).

Op basis van de gegevens uit het LMM kan ook een globale schatting worden gemaakt van het gehalte aan TP op basis van een gemeten gehalte aan MRP. In figuur 3 is TP uitgezet als functie van MRP. Voor verschillende trajecten van MRP ($0-0,012-0,018-0,023-0,032-0,067-0,122-0,18-0,25-0,4-0,7-1,4$ en $> 1,4$), zijn gemiddelden met standaardafwijking en medianen van TP weergegeven als functie van gemiddelde of mediaan van MRP voor het betreffende traject. Voor de leesbaarheid zijn beide assen logaritmech weergegeven.



Figuur 3. TP als functie van MRP voor monsters uit het LMM. Gemiddelden met standaardafwijking en medianen van TP voor concentratietrajecten van MRP.

In deze figuur kunnen de mediaanwaarden van de gehanteerde trajecten worden beschreven met het exponentiële model: $TP = 1,1 MRP + 0,1 \cdot (0,37^{MRP})$. Dit model voorspelt een maximale waarde voor TP van 1,1 MRP voor $MRP \rightarrow \infty$, en $TP \rightarrow 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ voor $MRP \rightarrow 0$.

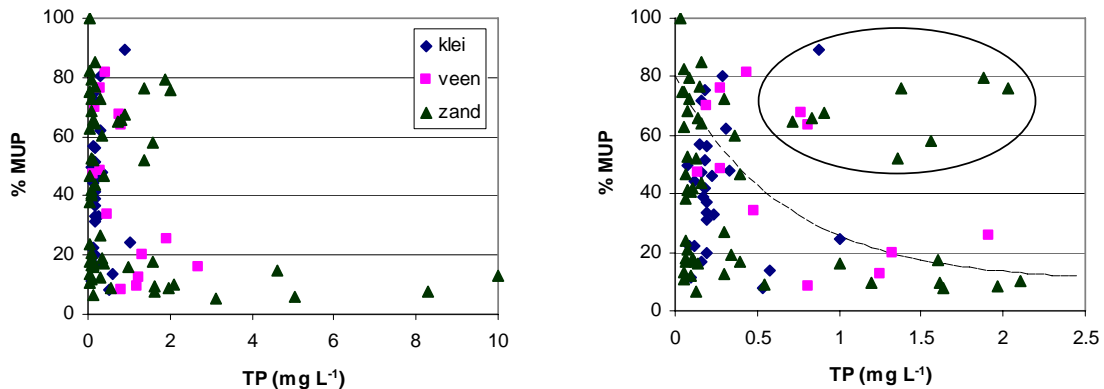
2.3.2 Overige datasets Nederland

Voor de overige datasets werden een aantal literatuurbronnen en ongepubliceerde datasets gebruikt die in onderstaande tabel kort zijn gekarakteriseerd.

Tabel 1. Overzicht van Nederlandse datasets die zijn gebruikt in deze studie

Bron	grondgebruik	grondsoort	bemonstering + diepte
te Beest & Kroes (1999)	gras	podzol/eerdgrond	cups, 25-200 cm
de Geus e.a. (1997)	akkerbouw	kalkrijke kleigrond	peilbuizen, 120-200 cm
Hendriks (1997)	natuurgrasland	veengrond	cups, 20-150 cm
Ehlert e.a. (2003)	akkerbouw	kalkrijke zavel en zand	cups, 35-75 cm
Groenendijk e.a. (1997)	bloembollen	kalkloos en kalkarm zand of enkeerdgrond	cups en peilbuizen, 30-530 cm
Grift van der e.a. (2003)	bos, heide, gras, akker	zandgrond	cups, 100 cm < actuele grondwaterstand
Hendriks e.a (1996)	elzenbroekbos, gras, maïs	podzol en eerdgrond	peilbuizen, ca. 1-1.5 m
van den Eertwegh e.a. (1999)	akkerbouw	zeeklei / kalkrijke poldervaaggrond	peilbuizen, 100-200 cm
Meinardi & Eertwegh (1995)	akkerbouw, bollen, gras	kleigrond	drainwater
Ellis Leeters	bos	Podzol	centrifuge, strooisel + 0-30
de Vries & Leeters (2001)	bos	duin/löss	centrifuge, 0-100 cm
Klap e.a. (1999)	bos	zandgrond	centrifuge, -10-10 cm
de Vos e.a. Vredepeel	akkerbouw	zandgrond	cups, 30 cm
van der Salm e.a. (2005)	gras	kleigrond	drains en greppels
van Middelkoop e.a. (2004)	gras	op zand-, veen-, kleigrond	centrifuge, 0-40 cm
Vredepeel-BF	gras	zandgrond	cups?, 100-200 cm

Voor de verschillende datasets werden medianen berekend van TP, MUP, en van het % MUP van de afzonderlijke metingen. De resultaten zijn weergegeven in figuur 4.

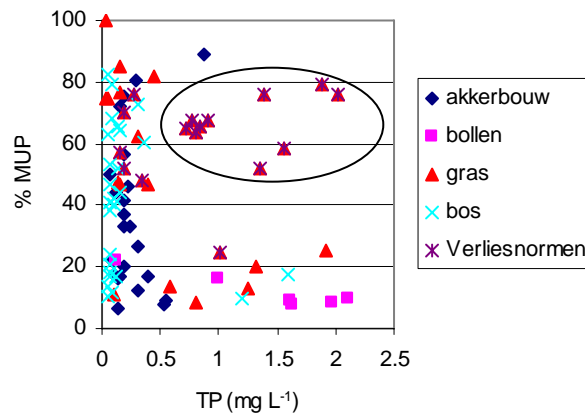


Figuur 4. Mediaanwaarden van % MUP uitgezet tegen de mediaanwaarde van TP voor een groot aantal datasets (zie Tabel 1); alle waarnemingen (links) en in het lagere concentratietraject (rechts). Met een ovaal is een aantal afwijkende waarnemingen aangegeven. De stippellijn geeft het model weer van figuur 1.

Opvallend in figuur 4 (links) is dat de mediaanwaarden van TP voor een aantal datasets oplopen tot 10 mg L^{-1} , wat beduidend hoger is dan voor het LMM ($< 3 \text{ mg L}^{-1}$, figuur 2). In alle gevallen betreft het data van zandpercelen waarop bollen worden geteeld; deze percelen hebben veelal een (zeer) kleine vastleggingscapaciteit voor fosfaat (Schoumans en Lepelaar, 1995).

Een ander opvallend punt in figuur 4 (rechts) is dat een groep mediaanwaarden duidelijk afwijkt van het beeld dat gegeven is in figuur 1: hoge waarden voor % MUP ($> 40 \%$) bij TP-gehalten $> 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (zie ovaal).

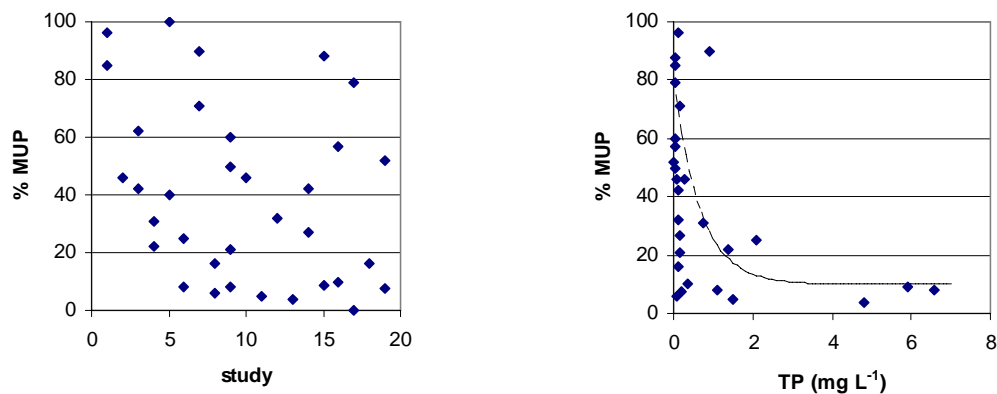
In figuur 5 zijn de gegevens van figuur 4 uitgezet waarbij aparte symbolen zijn gebruikt voor de verschillende gewassen; de gegevens van het project “Verliesnormen” (zie Van Middelkoop e.a., 2004) zijn apart aangegeven. Uit de figuur blijkt dat 10 van de 11 afwijkende waarnemingen afkomstig zijn uit dit project. Tijdens dit project werden op geringe diepte (0-30 cm) via centrifugeren monsters genomen van bodemvocht onder goed bemest grasland. Bij bemonstering door centrifugeren bestaat geen probleem met de filterwerking van $0,1 \mu\text{m}$ zoals bij cups het geval is (zie inleiding). De combinatie grasland en een geringe bemonsteringsdiepte leidt blijkbaar tot een relatief hoog % MUP bij een hoog gehalte aan TP. Het elfde afwijkende punt is genomen van een peilbuis onder akkerbouw op een kleiprofiel; mogelijk speelt hier colloïdaal kleimateriaal ($< 0,45 \mu\text{m}$) een rol bij het hoge % MUP.



Figuur 5 Mediaanwaarden van % MUP uitgezet tegen de mediaanwaarde van TP voor verschillende gewassen in het lagere concentratietraject. Afwijkende gegevens van het project “Verliesnormen” zijn met een ovaal aangegeven.

2.3.3 Datasets internationale literatuur

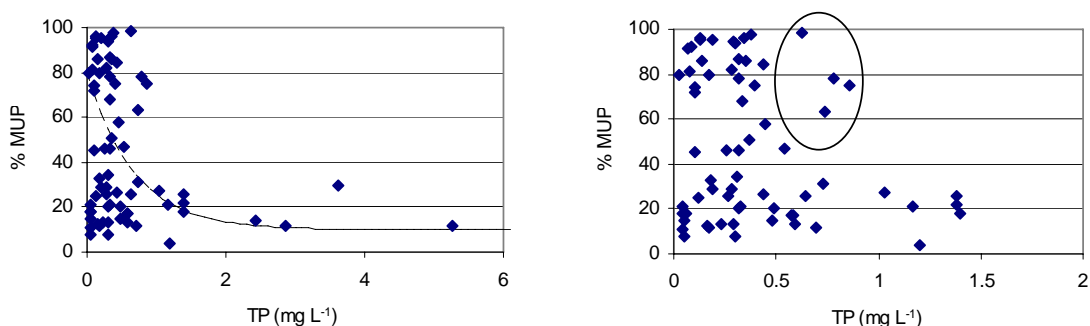
Door Turner (2005) is voor een groot aantal studies samengevat welk gehalten aan organisch P werden gemeten in bodemwater, en welk deel dit uitmaakte van TP. Het betreft afzonderlijke waarnemingen van % MUP, voor een aantal studies werd een bereik gegeven. De variatie in het % MUP in deze studies blijkt zeer groot te zijn (figuur 6 links). Wordt het % MUP echter uitgezet tegen TP, dan wordt weer het bekende verband gevonden (figuur 6 rechts), waarmee een groot deel van de variatie in de linkerfiguur is verklaard.



Figuur 6. MUP als % van TP voor 19 studies (links), en % MUP uitgezet tegen TP voor dezelfde studies (rechts). Met een stippellijn is het model uit figuur 1 aangegeven.

In figuur 7 zijn gegevens samengevat van een aantal bemonsteringen uit de internationale literatuur. Ook dit betreft afzonderlijke waarnemingen, dus geen mediaanwaarden. In de rechterfiguur zijn vier waarnemingen gemarkeerd in een lager concentratietraject waarbij zowel TP als % MUP relatief hoog zijn. Alle vier monsters waren

afkomstig uit de bovenste 20 cm van grasland, drie ervan waren via centrifugeren bemonsterd. Dit beeld komt dus overeen met de monsters uit het project “Verliesnormen” (zie figuur 5).



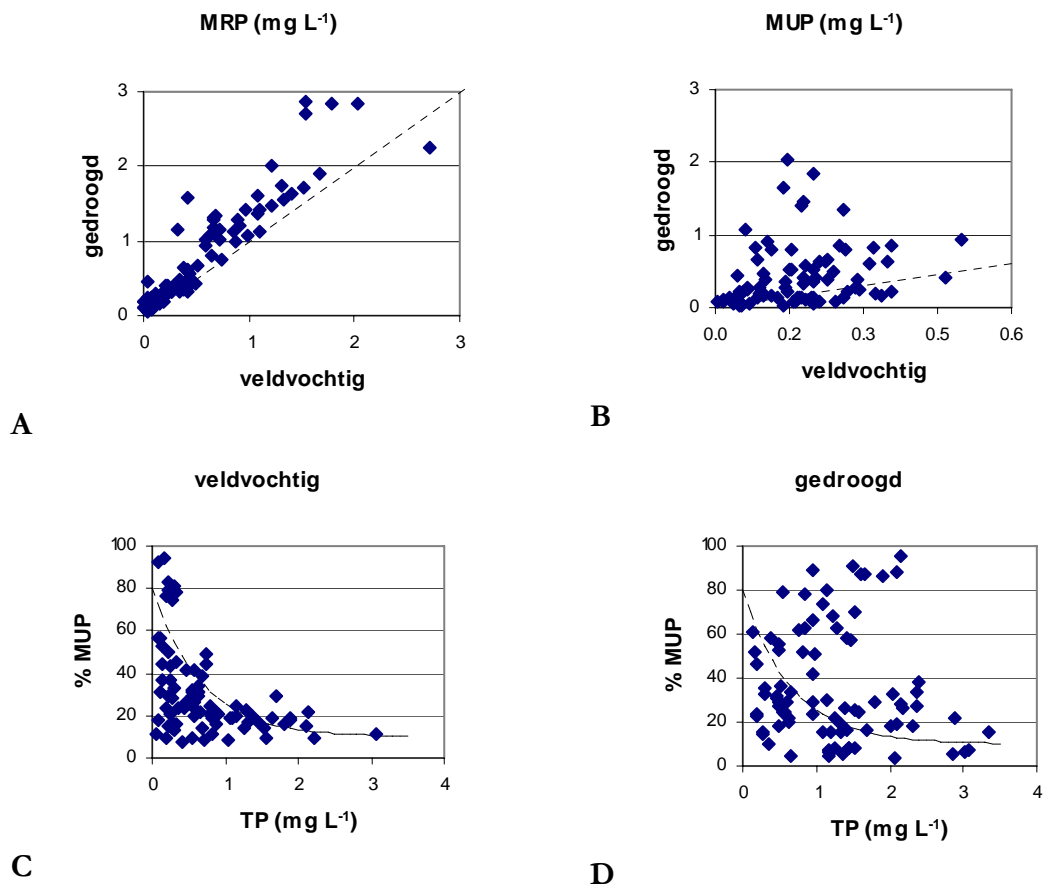
Figuur 7. % MUP uitgezet tegen TP voor een aantal datasets uit de internationale literatuur; alle waarnemingen (links) en in het lagere concentratietraject (rechts). Met een ovaal zijn een aantal afwijkende waarnemingen aangegeven, met de stippellijn het model uit figuur 1.

Voor het overige komt het patroon van een sterke afname van het % MUP bij een stijging van TP boven $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ overeen met dat van de gegevens van het LMM en de Nederlandse datasets. In het lage concentratietraject ($0-0,5 \text{ mg TP L}^{-1}$) is de spreiding echter erg groot.

In een studie van Turner e.a. (2003) werd bij zeer hoge waarden voor TP ($>5 \text{ mg L}^{-1}$) ook een hoog % MUP gevonden; dit betreft gehalten in een 1:10 waterextract van grondmonsters die tevoren 7 dagen waren gedroogd bij $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Het drogen gaf een 22-voudige toename van TP, en een 15-voudige toename van MUP.

Door Koopmans e.a. (2005) werd in 1:2 extracten van veldvochtige en van bij $40 \text{ }^\circ\text{C}$ gedroogde monsters MRP en TP gemeten. Dit drogen is de standaardprocedure voor veldmonsters. In figuur 8A en 8B zijn MRP en MUP in het extract van de gedroogde monsters uitgezet tegen de veldvochtige monsters. Het drogen gaf een sterke verhoging van MUP, en een minder sterke van MRP in het extract. In figuur 8C is links het verband tussen TP en % MUP weergegeven voor de veldvochtige monsters, en rechts voor de gedroogde monsters. Het beeld in de linkerfiguur komt overeen met het bekende patroon, door drogen wordt dit verstoord: ook bij hogere gehalten aan TP komen dan hoge % MUP voor.

Mogelijk kan droogte het afwijkende gedrag van graslandmonsters verklaren (Figuur 5; project Verliesnormen), waar een hoog % MUP werd gevonden bij relatief hoge gehalten van TP: dikwijls bevatten monsters zo weinig vocht dat centrifugeren moeilijk verliep.



Figuur 8A: MRP in 1:2 extracten van veldvochtige grond uitgezet tegen waarden voor gedroogde grond; 8B, idem voor MUP; 8C: % MUP uitgezet tegen TP voor veldvochtige grond en 8D voor gedroogde grond. Data Koopmans e.a. (2005). De lijnen in A en B geven de 1:1 lijn weer, in C en D het model uit figuur 1.

2.4 Invloed bodemfactoren

Door zijn uitgebreidheid kan de dataset van het LMM gebruikt worden om na te gaan of bepaalde factoren zoals grondsoort of grondgebruik invloed hebben op gehalten aan TP of MUP. In onderstaande tabel zijn mediaan, gemiddelden en standaardafwijkingen (s.d.) samengevat voor de grondsoorten klei, veen en zand.

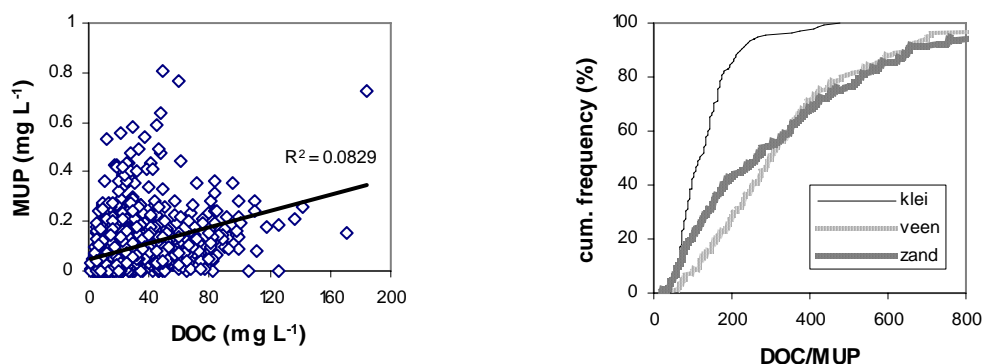
Tabel 2. Gemiddelde (gem.), standaardafwijking (s.d.) en mediaan (med.), voor TP, MUP en % MUP in monsters van het LMM, uitgesplitst naar grondsoort en bij veengronden naar grond- of slootwater.

Grondsoort	n	TP			MUP			%MUP		
		gem.	s.d.	med.	gem.	s.d.	med.	gem.	s.d.	med.
mg L ⁻¹										
zand (grw)	548	0.17	0.33	0.23	0.12	0.18	0.08	66	28	75
veen (grw)	58	0.71	0.71	0.55	0.15	0.11	0.14	34	21	34
veen (sloot)	100	0.43	0.50	0.28	0.16	0.14	0.13	49	23	50
klei (drain)	290	0.27	0.27	0.17	0.09	0.09	0.05	41	25	37
onbekend	11	0.48	0.54	0.30	0.15	0.06	0.15	50	25	45

In de tabel vallen de volgende punten op: gemiddeld is TP duidelijk hoger onder veen dan onder klei of zand, en MUP is enigszins hoger; voor beide geldt echter dat de s.d. groot is. Het % MUP is voor veen en klei echter vrijwel gelijk, en veel lager dan voor zand. Of dit louter een concentratie-effect is (laag TP hoog %MUP en omgekeerd) of ook een grondsoorteneffect is niet na te gaan aan de hand van de beschikbare data; de datasets zijn niet geschikt om de beide effecten te ontrafelen. Bij veengronden is TP hoger in grondwater dan in slootwater.

2.5 Mogelijk verband tussen MUP en DOC

In een groot deel van de monsters van het LMM is naast P ook DOC gemeten. In figuur 9 is links het gehalte MUP uitgezet tegen het gehalte DOC. De variatie in de verhouding DOC/MUP blijkt zeer groot en er blijkt geen verband te worden gevonden tussen beide parameters. Wel blijkt dat er een verschil is in de cumulatieve frequentieverdeling van de verhouding DOC/MUP tussen zand-, veen- en kleigronden. Veen- en zandgronden komen vrij goed overeen, voor kleigronden ligt DOC/MUP duidelijk lager. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door anorganische colloïden die in kleigronden bijdragen aan MUP. Voor alle monsters was DOC/MUP gemiddeld 281 ± 227 (n=569), wat goed overeenkomt met het gemiddelde van monsters in een veldexperiment (319 ± 146 , n=139; Chardon e.a., 1997). Een verhouding DOC/MUP < 100 wordt wel genoemd als kenmerkend voor fulvinezuren, en DOC/MUP > 250 voor humuszuren. Door Turner e.a. (2005) worden structuurformules gegeven voor een groot aantal specifieke organische fosfaatverbindingen die in het milieu worden aangetroffen. De molaire verhouding (C/P) hiervan loopt ruwweg uiteen van 1:1 (phytaat) tot 1:10 (AMP, adenosine monofosfaat), wat voor dergelijke verbindingen een gewichtsverhouding DOC/DOP geeft van 0,4 tot 4, dus ruwweg 2 orden van grootte lager dan voor fulvine- en humuszuren.



Figuur 9. Verband tussen gehalte aan MUP en DOC (links) en cumulatieve frequentieverdeling van de verhouding DOC en MUP (rechts) van monsters uit het LMM.

2.6 Conclusies

- Het relatieve aandeel MUP in TP lijkt vooral bepaald te worden door het gehalte aan TP. Beneden $0,5 \text{ mg TP L}^{-1}$ is dit in een groot deel van de monsters 60 % of hoger, boven de 1 mg TP L^{-1} neemt het al vrij snel af tot 10 % en lager.
- In situaties waarin veel P uitspoelt (hoog gehalte aan TP) hoeft slechts in beperkte mate rekening te worden gehouden met MUP, of hiervoor gecorrigeerd te worden.
- Bij lage gehalten van TP kan de totale uitspoeling sterk worden onderschat wanneer alleen rekening wordt gehouden met MRP.
- De door de TCB (1990) gehanteerde correctie van MRP voor MUP van een factor 1,5 (gebaseerd op een gehalte van $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ MRP bij $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ TP) zou in het lage TP-traject ($<0,5 \text{ mg L}^{-1}$) beter vervangen kunnen worden door een factor 2,5 en in het hoge traject ($>1 \text{ mg L}^{-1}$) door een factor 1,1.
- Het gehalte aan MUP blijkt nauwelijks hoger te zijn onder veengronden dan onder zand- of kleigronden.
- Er wordt geen verband gevonden tussen de gehalten aan MUP en DOC.
- Het drogen van grondmonsters geeft een sterke verhoging van MUP in bodemextracten, waardoor ook bij hogere gehalten aan TP een hoog % MUP kan worden gevonden.
- Onder grasland werden relatief hoge gehalten gevonden van zowel TP als MUP. Onderzocht zou kunnen worden tot welke diepte dit het geval is. Mogelijk speelt droogte hierbij een rol.
- Het gebruik van rhizons of cups kan mogelijk leiden tot een onderschatting van het belang van MUP, doordat deze werken als een filter van $0,1 \text{ }\mu\text{m}$; centrifugeren van bodemvocht kan dan een beter beeld geven.

3 De analyses van veen- en kalkrijke zandgronden uit het LSK-archief

3.1 Doel

Het meeste fosfaatsorptie-onderzoek is gedaan aan kalkloze zandgronden. Hiervoor zijn goede gegevens over de desorptie en adsorptie van ortho-fosfaat (MRP) beschikbaar (Schoumans, 2004). Omdat in dit project uitspraken moeten worden gedaan over heel Nederland is ook informatie nodig over andere grondsoorten. Schoumans (2004) heeft een poging gewaagd om, op basis van de beperkte hoeveelheid onderzoek die wel aan andere grondsoorten is verricht, een tabel samen te stellen met modelparameters voor de desorptie van ortho-fosfaat in de verschillende bodemtypen in Nederland. Het doel van dit onderdeel van het project is om voor twee belangrijke, afwijkende grondsoorten, namelijk veengronden en kalkhoudende zandgronden, na te gaan of het mogelijk is om betere modelparameters af te leiden.

3.2 Aanpak

We hebben gekozen voor een zo efficiënt mogelijke aanpak waarbij geen nieuwe monsters hoefden te worden verzameld. We hebben gebruik gemaakt van het archief van de Landelijke Steekproef Kaarteenheden (Finke et al., 2001). In dit project is de Nederlandse bodem d.m.v. een gestratificeerde, aselechte steekproef bemonsterd met als doel om de kaarteenheden van de Nederlandse bodemkaart 1: 50 000 op een aantal punten (waaronder de P-toestand) nader te karakteriseren. De kaarteenheden vormden de stratificatie-eenheid. De monsters van deze steekproef maken nu deel uit van het monsterarchief dat wordt beheerd in het Bodemkundig Informatie Systeem van Alterra. Uit dit archief zijn 17 kalkhoudende zandgrondmonsters en 33 veenmonsters geselecteerd. Bij deze selectie is gebruik gemaakt van de fosfaatgerelateerde analyses die reeds aan deze monsters waren gedaan, zoals P-oxalaat, Pw en Pal waarden, en Al en Fe gehalten in oxalaatextract. Op basis van deze gegevens is een monsterset samengesteld die een zo breed mogelijk (fosfaat)spectrum uit de respectievelijke gronden vertegenwoordigt. Bij de selectie is ook rekening gehouden met een zo goed mogelijke ruimtelijke spreiding over Nederland, maar dit was een secundair criterium. De monsters die zijn geselecteerd komen uit de top laag van de bodems, meestal A-horizonten.

De geselecteerde monsters zijn uit het archief gehaald en een submonster is op de volgende wijze behandeld:

A: Bepaling van evenwichtsconcentraties (C_e) P_{totaal} en $P\text{-PO}_4$

- Aan 10 g submonster is 40 ml 0.01 M CaCl_2 toegevoegd (grond/vloeistofverhouding 1:4)
- De monsters zijn gedurende 1 week langzaam geschud (15 rpm) met een end-over-end shaker in een geconditioneerde kamer (20 °C).
- Vervolgens zijn de monsters gecentrifugeerd op 3000 rpm gedurende 10 min. en direct daarna gefilterd met een 0.45 μm filter (type FP 30/0.45 CA (cellulose acetaat) van Whatman).
- In deze niet aangezuurde monsters is dezelfde dag het fosfaatgehalte ($P\text{-PO}_4$ en P_{totaal}) gemeten op respectievelijk de SFA (merk Skalar, werkvoorschrift E1417) en ICP-AES (merk Thermo, werkvoorschrift 1304).

Algemene opmerkingen:

- Alle monsters zijn in 1 keer opgewerkt en gemeten.
- Het totale grond/vloeistof volume van monster 16-9-19 was te groot voor de extractiebuizen. Daarom is voor dit monster minder afgewogen (7 g), echter de grond vloeistof verhouding (1:4) is wel gelijk gehouden (28 ml 0.01 M CaCl_2). Omdat er voor de meting op de ICP-AES niet voldoende vloeistof aanwezig was, is de oplossing verdund gemeten (verdunningsfactor 1.375) op de ICP-AES. De in bijlage 1 weergegeven resultaten zijn hier reeds voor gecorrigeerd.

B: P_i bepaling

- Voor de P_i bepaling zijn ijzerpapiertjes gemaakt conform werkvoorschrift van Alterra.
- Aan 1 g submonster is 40 ml 0.01 M CaCl_2 toegevoegd in de voor de P_i bepaling ontworpen glazen potjes.
- Vervolgens is de extractievloeistof met de ijzerpapiertjes in een end-over-end schudmachine geschud met een snelheid van 4 rpm, in een geconditioneerde kamer (20 °C).
- De ijzerpapiertjes zijn vervangen na respectievelijk 6, 24 en 48 uur gerekend vanaf de start van de extractie (start rotatie). Het geadsorbeerde fosfaat van de ijzerpapiertjes is afgespoeld met een air-brush. De ijzerpapiertjes zijn daarna opgelost in 40 ml 0.02 M zwavelzuur (gedurende minimaal 1 dag). Daarna zijn deze monsters gefilterd met een 0.45 μm CA filter en is de P_{totaal} concentratie gemeten op de ICP-AES (Thermo).
- Het supernatant (40 ml CaCl_2 extractieoplossing + 1 - 4 ml extra vloeistof afkomstig van spoelstappen ijzerpapiertjes tussendoor) is na de laatste bemonstering (48 uur) gefilterd met een 0.45 CA filter. Dezelfde dag is hierin het PO_4 en P_{totaal} gehalte gemeten met respectievelijk de SFA en ICP-AES.

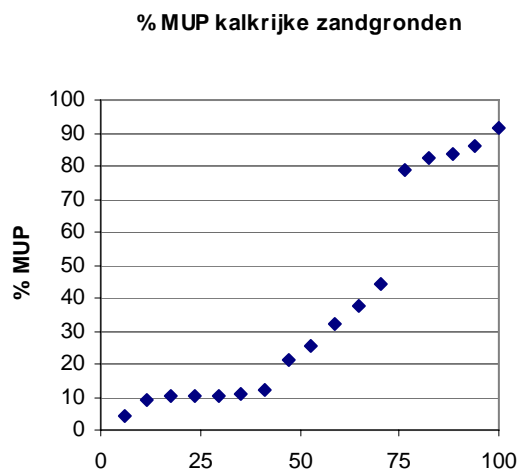
Dit werkvoorschrift is opgesteld door Wim Chardon en Gerben Mol in samenspraak met de medewerkers van het laboratorium van de Sectie Bodemkwaliteit.

3.3 Resultaten en Data-analyse

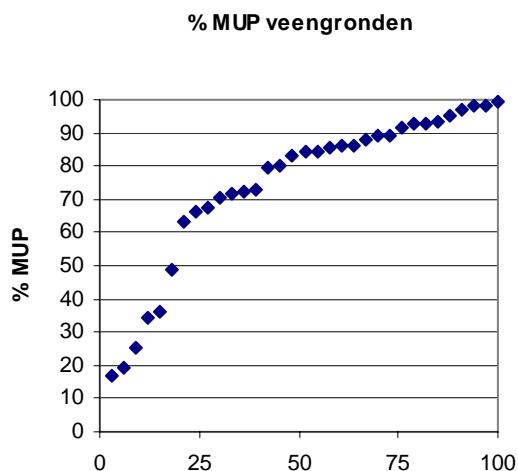
De analysesresultaten staan weergegeven in de bijlagen 1 en 2. Hier volgt verder een interpretatie van die resultaten.

Na wat eerste kleine checks van de data blijkt het volgende:

- P_{totaal} is altijd groter dan P_{PO_4} .
- Alle 5 gemeten variabelen in de veengronden zijn lognormaal verdeeld.
- In de kalkrijke zandgronden is dit beeld anders, de P_i bepalingen zijn hier eerder normaal verdeeld.
- Het mediane percentage MUP in oplossing is bij de zandgronden ca. 25% en bij de veengronden ca. 85% (zie figuren 10 en 11).
- In de onderzochte monsters blijkt dat de concentratie MUP in veengronden significant hoger is dan die in kalkrijke zandgronden ($p < 0.05$). Deze conclusie is gebaseerd op een vergelijking van concentraties P_{tot} en PO_4 in de evenwichtoplossingen. De mediane concentraties PO_4 bleken niet significant van elkaar te verschillen (veengronden: 0.2 mg/l; kalkrijke zandgronden: 0.3 mg/l), de mediane concentraties P_{tot} wel (veengronden: 1.5 mg/l; kalkrijke zandgronden: 0.5 mg/l).



Figuur 10. Cumulatieve frequentieverdeling van het percentage MUP in de evenwichtoplossing van kalkrijke zandgronden



Figuur 11. Cumulatieve frequentieverdeling van het percentage MUP in de evenwichtsooplossing van veengronden.

3.3.1 Desorptie-isothermen

Met een niet-lineaire fitprocedure is getracht om een Langmuir-isotherm door de resultaten voor zowel de kalkrijke zandgronden als de veengronden te fitten. Hierbij bleek dat de residuen niet normaal verdeeld zijn, maar Poisson verdeeld. Daarom zijn de predictie-intervallen geschat op basis van de Poisson verdeling. De Langmuir isotherm is als volgt gedefinieerd (Schoumans, 2004) voor de veengronden:

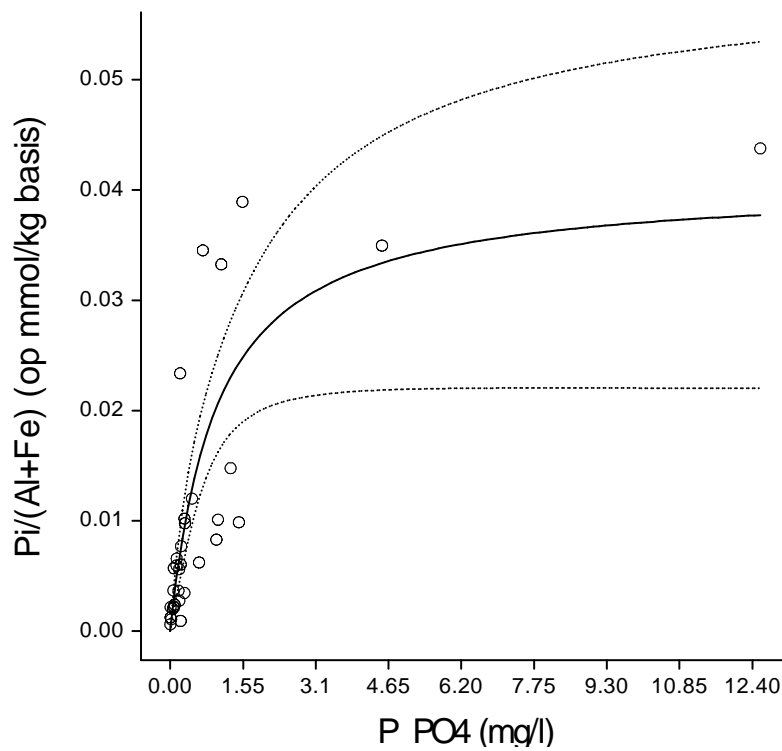
$$P_i / (Al+Fe)_{ox} = \beta \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e)$$

Voor de kalkrijke zangronden spelen reactieve Al en Fe(hydr)oxiden een minder belangrijke rol door de aanwezigheid van kalk. Daarom wordt voor deze gronden de volgende Langmuir isotherm gebruikt (zie ook Schoumans en Lepelaar (1995)):

$$P_i = \beta \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e)$$

In de figuren 12 en 13 zijn de desorptie-isothermen voor respectievelijk de veengronden en de kalkrijke zandgronden weergegeven. De gefitte parameters zijn weergegeven in tabel 3.

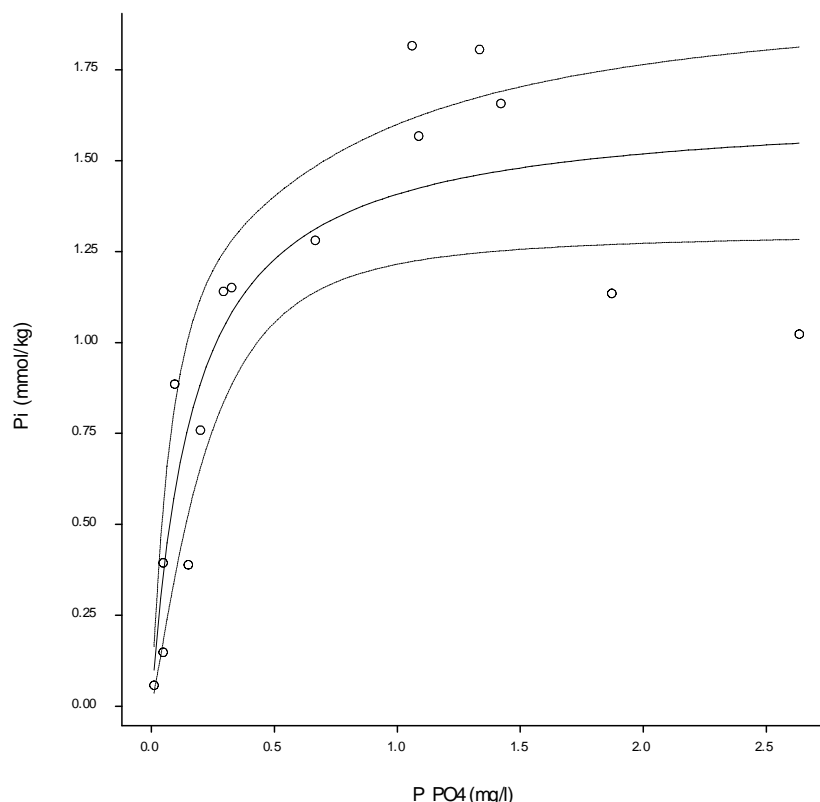
curve



Figuur 12. Gefitte Langmuir-isotherm voor veenmonsters uit het LSK-archief. Op de x-as staat het gehalte aan P-PO₄ in de evenwichtoplossing, op de y-as de P_i gedeeld door het gehalte aan (Al+Fe)_{ox}. De gefitte parameters zijn $K = 1.01$ l/mg en $\beta = 0.041$, de stippellijnen geven het 95% predictie-interval.

Tabel 3. De gefitte parameters K (l/mg) en β voor veen en kalkrijke zandgronden met hun standaardfouten en de correlatie tussen beide.

Grondsoort	K	s.e.	β	s.e.	Corr.
Veengronden	1.01	0.41	0.041	0.0095	-0.86
Kalkrijke zandgronden	5.85	2.46	1.649	0.171	-0.78



Figuur 13. Gefitte Langmuir-isotherm voor zandmonsters uit het LSK-archief. Op de x-as staat het gehalte aan P-PO₄ in de evenwichtoplossing, op de y-as de P_i. De gefitte parameters zijn $K = 5.85$ l/mg en $\beta = 1.649$, de stippellijnen geven het 95% predictie-interval.

Voor beide grondsoorten valt op dat er erg weinig gegevens zijn in het gebied boven 1.5 mg/l P-PO₄. Het schatten van een Langmuir-isotherm wordt hierdoor bemoeilijkt omdat het adsorptiemaximum bij deze concentratie waarschijnlijk nog niet bereikt is. Dit blijkt ook uit het predictie-interval, bij hogere concentraties fosfaat is de voorspelling erg onzeker. Om betere voorspellingen te kunnen doen is het aan te bevelen om in dit hoge concentratiebereik extra waarnemingen te verzamelen. Deze hoge concentraties worden wel bereikt bij adsorptie/desorptie-experimenten zoals uitgevoerd in veel fosfaatonderzoek.

Bij de 50 monsters uit het LSK-archief die in deze studie zijn geanalyseerd zonder oplading met extra fosfaat blijken dergelijke hoge concentraties niet voor te komen. Deze monsters ontlene hun onderlinge verschillen in fosfaatoplading louter en alleen aan de verschillen die er in Nederland tussen bodems bestaan; ze zijn afkomstig van locaties die binnen de onderzochte bodemtypes een zo goed mogelijke spreiding over heel Nederland vertegenwoordigen.

In figuur 13 lijkt het er toch op dat voor de kalkrijke zandgronden het adsorptiemaximum wordt benaderd bij P-PO₄ concentraties van ongeveer 1.5 mg/l. Een vergelijking met de resultaten van Schoumans en Lepelaar (1995) laat zien dat de adsorptiemaxima voor kalkrijke zandgronden bij deze concentratie waarschijnlijk nog niet zijn bereikt. Schoumans en Lepelaar (1995) vinden bij hun ad-/desorptie-

experimenten pas een maximum bij concentraties tussen 15 en 25 mg P₄/l. De 'adsorptiemaxima' die horen bij de 1.5 mg/l in dit onderzoek en bij de 15 tot 25 mg/l uit het onderzoek van Schoumans en Lepelaar (1995) zijn respectievelijk 1.65 mmol P/kg en ca. 0.4 mmol P/kg. Het relatief hoge maximum dat in deze studie wordt gevonden heeft vermoedelijk te maken met de relatief hoge gehalten aan (Al+Fe)_{ox}. Behalve de twee monster met een fosfaatgehalte boven de 1.5 mg/l (rechts in figuur 13), vertonen alle monsters (Al+Fe)_{ox}-gehalten van enkele tientallen mmol/kg (oplopend tot bijna honderd). Schoumans en Lepelaar (1995) geven ook deze verklaring voor het hoge fosfaatbindende vermogen van één van hun kalkrijke zandmonsters. In ieder geval is voor de kalkrijke zanden duidelijk dat, mede door het lage aantal monsters, de onzekerheid nog vrij groot is, en de aansluiting bij eerder onderzoek nog onvoldoende duidelijk. Om deze discrepantie op te helderen is gedetailleerder onderzoek (zoals uitgevoerd door Schoumans en Lepelaar (1995)) nodig op een uitgebreidere schaal (aan monsters van meer verschillende locaties in Nederland zoals in deze studie).

Wanneer de hier verkregen waarden voor K en β in de kalkrijke zandgronden worden vergeleken met die uit eerder onderzoek (Schoumans 2004; Schoumans en Lepelaar 1995) dan valt op dat de waarden gebaseerd op de gemiddelde isothermen uit het onderzoek van Schoumans en Lepelaar (1995) behoorlijk veel afwijken van de waarden in deze studie. In de eerdere studie worden voor K gemiddelde waarden gerapporteerd van 0.101 en 0.144 l/mg voor kalkrijk wadzand en kalkrijk kustduinzand, met bijbehorende β van resp. 0.79 en 0.43. In het onderzoek van Schoumans en Lepelaar (1995) is een monster dat sorptieparameters heeft die lijken op de in deze studie gevonden waarden (K-waarde 0.25 l/mg en de β -waarde is 1.64 mmol P/kg). Het betreffende monster waarvan Schoumans en Lepelaar (1995) heeft net als de hier onderzochte monsters hogere gehalten aan Al en Fe(hydr)oxiden (monster DK5 12-52). De voor dit monster gevonden K-waarde verschilt nog steeds aanzienlijk met de hier gevonden waarde, maar het adsorptiemaximum is vrijwel identiek aan dat in deze studie.

Ook voor de veengronden geldt dat fosfaatconcentraties boven 1.5 mg/l nauwelijks voorkomen in de monsters in deze studie. Omdat het adsorptiemaximum daarmee ook voor veengronden nog niet is bereikt, wordt het schatten van een Langmuir isotherm lastig. Wanneer de waarden die in dit rapport zijn bepaald voor K en β worden vergeleken met die uit eerder onderzoek (Schoumans 2004; van Beek et al. 2004) dan valt op dat ze ondanks de totaal andere onderzoeksopzet toch aardig op elkaar lijken. Zo hanteert Schoumans (2004) voor de waarden voor K en β in veengronden intervallen van resp. 1 – 2 en 0.10 – 0.15. De waarden voor K en β die door van Beek et al. (2004) worden gerapporteerd voor de veengronden in de Vlietpolder variëren van resp. 0.6 – 2.2 en van 0.08 – 0.19.

De K-waarde die in dit onderzoek is gevonden is 1.01 l/mg en komt hiermee dus uitstekend overeen. De β -waarde uit dit onderzoek is 0.041, en is daarmee lager dan die uit de eerdere onderzoeken. De oorzaak van dit verschil kan gelegen zijn in het feit dat we in dit onderzoek 33 veengrondmonsters gebruiken van verschillende locaties uit heel Nederland zonder dat deze monsters met fosfaat worden opgeladen;

ze moeten het volledige spectrum aan fosfaatverzadiging ontlenen aan de natuurlijke spreiding die hierin voorkomt in Nederland. Bij de genoemde onderzoeken uit het verleden zijn monsters van een beperkt aantal locaties onderworpen aan oplaadexperimenten waarbij extra fosfaat wordt toegevoegd. Het gebruik van een dataset met (meer) punten met hoge oplaadconcentraties zou heel goed tot hogere schattingen van adsorptiemaxima kunnen leiden.

Hoewel in de eerdere onderzoeken niet is gekeken naar de spreiding in de resultaten, valt te verwachten dat de spreiding rondom de gefitte curve in deze studie flink groter is. Deze spreiding komt voort uit de zeer heterogene samenstelling van de veenmonsters in dit onderzoek. De 33 veengrondmonsters in dit onderzoek variëren sterk in de gehalten aan fosfaat en Al_{ox} en Fe_{ox} , maar ook wat betreft de gehalten aan organische stof en lutum. Het organische stofgehalte varieert van 4% tot ca. 70% en het lutumgehalte varieert van 2% tot 55%. De variaties voor de kalkrijke zandgronden zijn kleiner; het organisch stofgehalte is bij alle monsters lager dan 6% en het lutumgehalte kent drie vrij hoge waarden (12, 16 en 23 %).

Een andere oorzaak die de verschillen in de geschatte modelparameters kan verklaren is de sterke (negatieve) correlatie tussen K en β . Hierdoor kunnen verschillende combinaties van deze parameters goede fits opleveren.

Voor het betrouwbaar bepalen van universele waarden voor K en β per bodemtype lijkt het dus noodzakelijk om aan monsters van een groot aantal locaties goede sorptie-experimenten uit te voeren. En wellicht is het bepalen van universele waarden per bodemtype voor dit soort sorptie-parameters niet de geëigende aanpak, en dient er een regionale differentiatie in dit soort parameters te worden aangebracht. Zeker wanneer het doel is om potentieel fosfaatlekkende locaties te lokaliseren, en niet om voor heel Nederland een percentage potentieel fosfaatlekkende gronden te bepalen (zonder daarbij te bepalen waar ze liggen).

Twee belangrijke overwegingen moeten in acht worden genomen bij het verder gebruiken van de gegevens uit deze studie. Ten eerste dient de onzekerheid over de Langmuircurves te worden meegenomen in vervolgstudies. Als dit scenariostudies zijn waarbij voor alle veengronden of kalkrijke zandgronden in Nederland voorspellingen moeten worden gedaan over het gedrag van fosfaat, dan dient de bandbreedte die te zien is in de figuren 12 en 13 op een of andere manier te worden meegenomen. Dit kan door gebruik te maken van de standaardfouten van de modelparameters K en β . Tegelijkertijd moet daarbij rekening worden gehouden met de hoge onderlinge afhankelijkheid van K en β (zie de correlaties in Tabel 3).

Ten tweede valt niet met zekerheid te zeggen hoeveel effect het jarenlang, in gedroogde toestand bewaren van de grondmonsters heeft op de vorm van de Langmuircurve, m.a.w. in hoeverre de gefitte waarden voor K en β goede schattingen zijn voor gronden in het veld. Uit de resultaten vermeld in hoofdstuk 2 blijkt dat het drogen van monsters een flink effect kan hebben op het percentage MUP in oplossing (figuur 8). Of dit effect ook gevolgen heeft voor het sorptie gedrag van MRP is onbekend.

Literatuur

- Beek, van C.L., W. Schuurmans & O.F. Schoumans, 2004. Fosfaatsorptie- en desorptiekenmerken van bodemmonsters van onderzoekslocatie 'de Vlietpolder'. Deelrapport Veenweideproject fase 1, Alterra, Wageningen.
- Beest, J.G. te & J.G. Kroes, 1999. Voortgangsrapportage van de SC-bijdrage aan het project 'Omgaan met vernatting' 1997-1999. Staring Centrum, int. meded. 524-523.
- Chardon, W.J., O. Oenema, P. del Castilho, R. Vriesema, J. Japenga & D. Blaauw, 1997. Organic phosphorus in solutions and leachates from soils treated with animal slurries. *J. Environ. Qual.* 26:372-378.
- Eertwegh, G.A.P.H. van den, J.R. Hoekstra & C.R. Meinardi, 1999. Nutriëntenbalans van het oppervlaktewater via drainagewater van akkerbouwpercelen op zavelgrond. Wageningen Univ., sectie Waterhuishouding, rapport 75.
- Ehlert, P.A.I., C.A.Ph. van Wijk & P.H.I. Dekker, 2003. Fosfaatbalansen op perceelsniveau. Scan van de resultaten van vier veeljarige veldproeven op bouwland. Rapport PPO 305. Praktijkonderzoek Plant & Omgeving Lelystad.
- Finke, P.A., J.J. de Gruijter & R. Visschers, 2001. Status 2001 Landelijke Steekproef Kaarteenheden en toepassingen. Gestructureerde bemonstering en karakterisering Nederlandse bodems. Alterra-rapport 389.
- Fraters, B., P.H. Hotsma, V.T. Langenberg, T.C van Leeuwen, A.P.A. Mol, C.S.M. Olsthoorn, C.G.J. Schotten & W.J. Willems, 2004. Agricultural practice and water quality in the Netherlands in the 1992-2002 period. Background information for the third EU Nitrate Directive Member States report. Report no. 500003002/2004, RIVM Bilthoven.
- Geus, de-van der Eijk, J.G., L.J.T. van der Pas, M. Leistra, M.I. Mul, C. Vader, A.M. Matser, J.H. Smelt & J. Roelsma, 1997. Uitspoeling van nutriënten en bestrijdingsmiddelen vanuit de akkerbouw en groenteteelt op kleigrond naar grondwater en waterlopen. Staring Centrum Wageningen, Rapport 556.
- Grift, van der B., J.C. Rozemeijer, M.E. van Vliet & H.P. Broers. 2003. Trendmeetrunde 2002 provinciaal meetnet bodem- en grondwaterkwaliteit. TNO-rapport NITG 03-089-B. Utrecht.
- Groenendijk, P., J. Pankow & A. van den Toorn, 1997. Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Veldonderzoek naar de waterbalans en de uitspoeling van nutriënten. Staring Centrum Wageningen, Rapport 420.1.
- Hendriks, R.F.A., 1997. Methodieken en resultaten van experimenteel onderzoek en veldonderzoek naar bodemchemische en bodemfysische parameters in laagveen. Staring Centrum Wageningen, Rapport 271.
- Hendriks, R.F.A., G.J. Leene, H.Th.L. Massop & R. Kruijne, 1996. Perceelsonderzoek naar het effect van beekbegeleidende bufferstroken op de stikstof- en fosforbelasting van de Mosbeek. Gebiedsbeschrijving, veldonderzoek en modelmatige analyse van de hydrologie. Staring Centrum Wageningen, Rapport 420.1.
- Hendriks, R.F.A., D.J.J. Walvoort, M.J.H.L. Jeuken, 2006. Evaluation of SWAP and ANIMO for simulating nutrient loading of surface water for a peat land area.

- Calibration, validation, and system and scenario analysis for a study area in the Vlietpolder. Alterra Report 619 (in press).
- Klap, J.M., W. de Vries & E.E.J.M. Leeters, 1999. Effects of acid atmospheric deposition on the chemical composition of loess, clay and peat soils under forest in the Netherlands. Staring Centrum Wageningen, Report no. 97, 181 pp.
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon, P.H.I. Dekker, P.F.A.M. Römken & O.F. Schoumans, 2006. Comparing different extraction methods for estimating phosphorus solubility in various soil types. *Soil Sci.* 171:103-116
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon & R.W. McDowell, 2007. Phosphorus movement and speciation in a sandy soil profile after long-term animal manure applications. *J. Environ. Qual.* 36: 305-315
- Lande Cremer, L.C.N. de la, 1970. Mestoverschotten, een potentiële bron van milieuverontreiniging. *Kali* 80: 361-368.
- Meinardi, C.R. & G.A.P.H. van den Eertwegh, 1995. Onderzoek aan drainagewater in de kleigebieden van Nederland. Deel 1: Resultaten van het veldonderzoek. RIVM Rapport 714901007.
- Middelkoop, J.C. van, C. van der Salm, D.J. den Boer, M. ter Horst, W.J. Chardon, R.F. Bakker, R.L.M. Schils, P.A.I. Ehlert & O.F. Schoumans, 2004. Effecten van fosfaat- en stikstofoverschotten op grasland. Praktijkrapport Rundvee 48. Praktijkonderzoek Animal Sciences Group WUR.
- Rowland, A.P. & P.M. Haygarth, 1997. Determination of total dissolved phosphorus in soil solutions. *J. Environ. Qual.* 26:410-415
- Salm, C. van der and O.F. Schoumans, 2000. Phosphate losses on four grassland plots used for dairy farming. Measured phosphate losses and calibration of the model ANIMO. Report 083, Alterra, Wageningen, The Netherlands.
- Salm, C. van der, J. Dolfing, M. Heinen, G.F. Koopmans, J. Oenema, M. Pleijter & A. van den Toorn, 2005. Diffuse belasting van oppervlaktewater met nutriënten vanuit grasland op een zware kleigrond. Rapport Alterra Wageningen, 1266.
- Schoumans, O.F., 1995. Beschrijving en validatie van de procesformulering van de abiotische fosfaatreacties in kalkloze zandgronden. Rapport 381, DLO Winand Staring Centre, Wageningen, the Netherlands.
- Schoumans, O.F., 1999. Beschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in veengronden. Rapport 522, Alterra, Wageningen.
- Schoumans, O.F., 2004. Inventarisatie van de fosfaatverzadiging van landbouwgronden in Nederland. Rapport 730.4., Alterra, Wageningen.
- Schoumans, O.F., A. Breeuwsma & W. de Vries, 1986. Een fosfaattransport-model voor toepassing op regionale schaal. Rapport 1951. Stichting voor Bodemkartering, Wageningen, 69 pp.
- Schoumans, O.F., & P. Lepelaar, 1995. Emissie van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Procesbeschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkrijke zandgronden. Rapport 387.1. Alterra, Wageningen.
- TCB, 1990. Advies van de Technische Commissie Bodembescherming ten behoeve van de hantering van het protocol fosfaatverzadigde gronden. Advies aan de Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, 6-3-1990.
- Turner, B.L. 2005. Organic phosphorus transfer from terrestrial to aquatic environments. In: B.L. Turner, E. Frossard, and D.S. Baldwin (ed.) *Organic Phosphorus in the Environment*, CABI International, Wallingford UK. p. 269-294

- Turner, B.L., R. Baxter & B.A. Whitton, 2003. Nitrogen and phosphorus in soil solutions and drainage streams in Upper Teesdale, northern England: implications of organic compounds for biological nutrient limitation. *Sci. Total Environ.* 314-316:153-170
- Turner, B.L., E. Frossard & D.S. Baldwin, 2005. Organic Phosphorus in the Environment. Appendix: Organic phosphorus compounds in the environment. CABI International, Wallingford UK. p. 381-388.
- Vries, W. de & E.E.J.M. Leeters, 2001. Chemical composition of the humus layer, mineral soil and soil solution of 150 forest stands in The Netherlands in 1990. Rapport 424.1, Alterra Wageningen, 113 pp.
- Zee, S.E.A.T.M. van der, W.H. van Riemsdijk & F.A.M. de Haan, 1990a. Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel 1: Toelichting. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding. Landbouwniversiteit Wageningen.
- Zee, S.E.A.T.M. van der, W.H. van Riemsdijk & F.A.M. de Haan, 1990b. Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel 2: Technische uitwerking. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding. Landbouwniversiteit Wageningen.

Bijlage 1 Overzicht en Resultaten

Bepaling evenwichtsconcentraties (kolommen 4 en 5), P_i-bepaling (kolommen 6 t/m 10), en metingen in oxalaatextracten die in het verleden aan de monsters zijn uitgevoerd (kolommen 11 t/m 13).

LSKcode	labcode	grondsoort	mg/l (SFA)	mg/l (ICP-AES)	----- mg/kg -----			mg/l	mg/l	----- mmol/kg -----		
			P-PO ₄ CaCl ₂	P-tot CaCl ₂	Pi 6 h	Pi 24 h	Pi 48 h	P-PO ₄ Rest	P-tot Rest	Al-ox	Fe-ox	P-ox
1806-10	1	zand	0.048	0.086	2.60	4.55	4.60	0.000	0.01	1.7	5	0.7
2701-9	2	zand	1.060	1.104	25.53	44.31	56.30	0.002	0.01	8.7	37.9	15.1
2201-4	3	veen	0.073	0.462	11.75	19.15	22.00	0.000	0.00	108.8	15.5	4.6
1604-16	4	veen	0.078	1.214	13.87	24.17	28.36	0.000	0.02	89.9	332.6	21.5
1702-22	5	veen	0.692	0.929	42.64	63.56	73.86	0.000	0.01	36	33	19
1501-19	6	veen	1.537	4.157	63.79	146.28	194.54	0.052	0.27	33.4	127.8	44.2
2301-16	7	zand	0.155	1.819	13.73	29.27	36.05	0.000	0.02	84.1	183.9	22.1
1504-9	8	veen	0.074	0.627	8.14	12.16	15.22	0.000	0.00	51.6	167.5	10.6
1504-8	9	veen	0.001	0.057	1.12	2.05	2.54	0.000	0.00	34.6	98.8	3.7
1502-11	10	veen	0.614	1.805	25.45	39.36	47.61	0.002	0.04	51.7	195.1	17.3
1807-12	11	veen	0.004	0.283	2.69	4.96	5.86	0.000	0.03	13.8	138.2	3.1
1604-18	12	veen	0.065	0.899	17.11	26.96	31.60	0.000	0.03	34.9	242	26.5
1609-8	13	veen	0.312	0.963	26.47	51.36	58.95	0.000	0.09	64	130.3	12.1
1803-11	14	veen	0.208	0.410	25.02	44.68	56.38	0.000	0.01	57.4	20.4	15
1501-13	15	veen	1.461	5.193	32.32	69.34	87.64	0.005	0.05	90.6	195.8	46.3
1501-4	16	veen	0.090	1.764	12.13	22.78	25.95	0.000	0.02	102.5	245.9	17.5
1603-10	17	veen	0.188	2.550	31.64	52.80	63.64	0.006	0.07	131	233.8	38.4
1607-22	18	veen	1.018	3.740	37.21	82.43	107.60	0.020	0.16	111.6	231.7	34
1606-16	19	veen	0.135	0.974	22.00	42.78	56.36	0.002	0.01	113.9	162.6	42.7
1602-34	20	veen	0.302	1.453	27.62	58.34	86.19	0.021	0.09	52.6	750.1	123.2
1603-11	21	veen	0.229	2.103	37.54	67.63	81.04	0.009	0.07	117.2	222.1	46.6
1501-49	22	veen	0.221	2.579	23.13	47.00	59.18	0.005	0.12	98.1	218.3	33.2
1501-6	23	veen	0.981	3.512	32.02	54.28	67.09	0.006	0.05	56.3	204.4	46.8

LSKcode	labcode	grondsoort	mg/l (SFA)	mg/l (ICP-AES)	----- mg/kg -----			mg/l	mg/l	----- mmol/kg -----		
			P-PO ₄ CaCl ₂	P-tot CaCl ₂	Pi 6 h	Pi 24 h	Pi 48 h	P-PO ₄ Rest	P-tot Rest	Al-ox	Fe-ox	P-ox
1601-18	24	veen	0.132	0.668	14.61	23.10	26.40	0.000	0.00	50.8	92.1	17.6
1602-20	25	veen	0.007	0.753	8.88	17.52	21.33	0.000	0.02	95.4	220.9	16
1601-14	26	veen	0.192	1.153	13.37	22.02	26.17	0.001	0.05	101.4	204.2	19.6
1607-16	27	veen	0.019	0.615	4.04	8.11	11.00	0.000	0.02	86.7	241.3	11.3
1603-6	28	veen	1.283	4.321	67.75	116.82	143.64	0.017	0.12	99.2	214.2	73.4
1603-29	29	veen	0.174	1.625	22.73	40.33	47.35	0.001	0.06	126	290.7	32.1
1604-22	30	veen	12.572	15.550	99.06	169.75	212.54	0.035	0.10	58.9	97.7	49.8
1108-5	31	veen	0.220	0.265	10.96	24.23	35.78	0.000	0.00	39	1211	148
1706-13	32	veen	0.303	2.054	47.35	95.61	125.03	0.013	0.07	87	308	14
1701-4	33	veen	1.086	1.661	38.90	70.00	81.47	0.000	0.00	47	32	13
1607-11	34	zand	2.634	2.939	20.04	27.72	31.71	0.000	0.00	0.9	3.3	3.2
1604-20	35	veen	0.053	0.388	5.37	9.84	11.24	0.000	0.00	26.4	152.7	9.4
1609-19	36	veen	4.510	7.061	60.45	85.58	92.89	0.000	0.04	49.6	36.1	4.7
2301-11	37	zand	0.121	0.745	16.15	27.57	32.27	0.000	0.01	57.7	92.5	22.5
1705-12	38	zand	0.011	0.049	0.48	1.16	1.78	0.000	0.00	10	29	1
1602-8	39	veen	0.460	2.918	38.67	89.68	119.88	0.017	0.18	82.5	239.1	37
1915-1	40	zand	1.334	1.513	30.31	48.21	55.97	0.000	0.00	6.7	22	9.7
1607-12	41	zand	0.048	0.334	8.01	11.18	12.22	0.000	0.00	21.1	64.8	6.6
1806-18	42	zand	1.421	1.589	22.42	40.33	51.37	0.000	0.00	8.3	16.8	16.1
2701-12	43	zand	0.666	0.731	16.20	30.01	39.71	0.000	0.01	6.2	24.8	9.1
1909-1	44	zand	0.199	0.293	8.81	18.39	23.53	0.000	0.00	10.6	31.3	8.9
1806-9	45	zand	0.326	0.413	13.86	28.34	35.69	0.000	0.00	11.4	68	15.3
2009-12	46	zand	0.293	0.392	13.55	27.33	35.36	0.000	0.00	8.2	62.6	13
2114-1	47	zand	1.087	1.212	21.20	37.88	48.60	0.000	0.00	7.7	19.7	11.5
1606-10	48	zand	1.872	2.095	17.78	27.79	35.18	0.000	0.00	1.8	7.2	6.2
1806-15	49	zand	0.095	0.539	12.18	22.71	27.45	0.000	0.00	10.7	31	10.6
1806-16	50	zand	0.150	0.240	6.92	10.27	12.05	0.000	0.00	4.6	20.3	5.4