



Veranderingen van de zwavelbalans van de Nederlandse bodem

Beantwoording van een helpdeskvraag

P.A.I. Ehlert en W.J. Chardon



ALTERRA

WAGENINGEN UR

Veranderingen van de zwavelbalans van de Nederlandse bodem

Beantwoording van een helpdeskvraag

P.A.I. Ehlert en W.J. Chardon

Dit onderzoek is uitgevoerd door Alterra Wageningen UR in opdracht van en gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken, in het kader van Kennis voor Beleid vraag: KVB-49 Zwavel en aanwending
Projectnummer: BO-20-004-035.

Alterra Wageningen UR
Wageningen, april 2014

Alterra-rapport 2516
ISSN 1566-7197

Het ministerie van Economische Zaken heeft in het kader van een helpdeskvraag zeven vragen gesteld over een verandering in het gebruik van zwavelhoudende stoffen als meststof in de landbouw. Dit rapport beantwoordt deze vragen. Maatregelen ter voorkoming van de uitstoot van SO_x in het kader van de beheersing van zure regen hebben de zwaveltoevoer naar de Nederlandse bodem fors doen afnemen. Die afname heeft plaatselijk geleid tot een voor de gewasvoorziening te lage aanvoer. De landbouwsector heeft daarop gereageerd door meer zwavelhoudende meststoffen toe te gaan passen. Toch toont de zwavelbalans van de Nederlandse bodem een dalende trend. Het verschil tussen huidige jaarlijkse aanvoer naar de Nederlandse bodem via depositie, kunstmest en dierlijke mest en afvoer met landbouwproducten wordt geraamd op 13 kg S ha⁻¹ (39 kg SO₄ ha⁻¹). Sulfaat wordt niet door de landbouwbodem vastgehouden en spoelt uit. Naar raming accumuleert gemiddeld 4 kg S jaar⁻¹ ha⁻¹ in de bodem als organische zwavelverbindingen; deze zwavel is afkomstig van dierlijke mest. Er spoelt 9 kg S jaar⁻¹ ha⁻¹ uit. Aanzuren van dierlijke mest met zwavelzuur ter voorkoming van ammoniak-emissie, spuiwater van luchtwassers en gebruik van gips als bodemverbeterend middel zijn nieuwe posten van de zwavelbalans. Aanzuren van dierlijke mest wordt als optie onderzocht om emissie van ammoniak bij uitrijden van dierlijke mest te beheersen. Aanzuren van mest is nog geen wettelijk toegestane methode om bovengronds emissiearm dierlijke mest te mogen toepassen. Door aangezuurde runderdrijfmest kan circa 600 kg SO₄ jaar⁻¹ ha⁻¹ worden aangevoerd door aangezuurde runderdrijfmest, met stikstofrijkere dierlijke mestsoorten is deze aanvoer hoger. Gips, waaronder rookgasgips, wordt in jonge polders (Flevoland) toegepast als bodemverbeterend middel ter bestrijding van slemp. Slemp leidt tot kluitvorming die bij oogsten van hakvruchten meer tarra geeft. Doseringen van 2,5-10 ton gips ha⁻¹ worden aanbevolen. Dit leidt tot hoge sulfaatgiften (1.800-7.000 kg SO₄ ha⁻¹). Verwijdering van ammoniak uit stal- en composteerhallucht met chemische luchtwassers levert (zuur) spuiwater met ammoniumsulfaat als hoofdbestanddeel. De aanvoer via spuiwater is landelijk gezien laag: circa 6 tot 8 kg SO₄ ha⁻¹. Omdat spuiwater vooral vrijkomt op intensieve veehouderijbedrijven met varkens en kippen op dekzand kan dit regionaal leiden tot een extra aanvoer van 32 tot 40 kg SO₄ ha⁻¹. Sulfaat wordt bij landbouwkundige gebruiksvormen niet door de Nederlandse bodem vastgehouden. Residuen van sulfaat spoelen uit naar oppervlakte- en/of grondwater hetgeen milieubezwaarlijk kan zijn, bijvoorbeeld ingeval reductie tot - giftig - sulfide optreedt.

Trefwoorden: Meststoffen, zwavel, sulfaat, spuiwater, aanzuren dierlijke mest, gips, zwavelbalans, bodem.

Dit rapport is gratis te downloaden van www.wageningenUR.nl/alterra (ga naar 'Alterra-rapporten' in de grijze balk onderaan). Alterra Wageningen UR verstrekt *geen* gedrukte exemplaren van rapporten.

© 2014 Alterra (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek), Postbus 47, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 07 00, E info.alterra@wur.nl, www.wageningenUR.nl/alterra. Alterra is onderdeel van Wageningen UR (University & Research centre).

- 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.

Inhoud

	Woord vooraf	5
	Samenvatting	7
	Summary	11
1	Aanleiding en aanpak	15
	1.1 Aanleiding	15
	1.2 Aanpak	16
2	Zwavel in het agro-ecosysteem	17
	2.1 Zwavelcyclus	17
	2.2 Zwavel en gewas	18
	2.3 Gedrag van sulfaat in bodem en water	19
	2.4 Zwavelbalans	20
	2.4.1 Aanvoerposten van zwavel naar bodem en water	20
	2.4.2 Afvoerposten van zwavel	28
	2.4.3 Beloop zwavelbalans Nederlandse bodem	30
3	Indicatie van mogelijke risico's van sulfaat voor het milieu	33
4	Sulfaat in wet- en regelgeving	34
5	Beantwoording van de aan helpdesk gestelde vragen	36
	Bijlage 1 Samenstelling kunstmeststoffen	42
	Bijlage 2 Samenstelling dierlijke mest	43
	Bijlage 3 Indicatieve waarden voor S-gehalte en S-afvoer ge oogste gewassen	44
	Bijlage 4 S-gehalte dierlijke producten	45
	Bijlage 5 Aan- en afvoerposten zwavel op cultuurgronden	46
	Bijlage 6 Zwavelbalans Krimpenerwaard op drie niveaus: perceel, sloot en polder	47

Woord vooraf

Bij verschillende maatregelen om de ammoniakemissie vanuit de veehouderij te reduceren (in het kader van de Programmatische Aanpak Stikstof) wordt zwavelzuur gebruikt dat via het uitrijden op het land wordt gebracht. Denk hierbij aan chemische luchtwassers (spuiwater) al dan niet gecombineerd met een biologische luchtwasser en het aanzuren van mest in de stal en tijdens het uitrijden. Daarnaast komen in het kader van rookgasreiniging en hergebruik van afval- en reststoffen zwavelhoudende reststromen (gips) vrij die ook een afzet in de landbouw vinden.

Het is te verwachten dat deze technieken en hergebruik van afval- en reststoffen steeds vaker toegepast gaan worden. De aanvoer van zwavel kan daardoor (fors) gaan toenemen. Het ministerie van Economische Zaken heeft bij Wageningen UR een Helpdeskvraag neergelegd om de feiten rond zwavel en sulfaat op een rij te zetten en te documenteren, en daarbij mogelijke problemen door verliezen van zwavel naar het milieu bij grootschalige toepassing van aangezuurde mest in kaart te brengen. Dit rapport geeft een antwoord op de helpdeskvraag.

Samenvatting

Het ministerie van Economische Zaken heeft in het kader van een helpdeskvraag zeven vragen gesteld over een verandering in het gebruik van zwavelhoudende stoffen als meststof in de landbouw.

Het gaat om de volgende zeven vragen:

1. *Is er een maximale zwavelgift te definiëren waarbij er nog geen sprake is van afwenteling op oppervlaktewater-, grondwater- of bodemmilieu?*
2. *Is dit eventueel bodemsoortafhankelijk?*
3. *Is er hierbij sprake van verschillende maximale waarden voor verschillende gewassen?*
4. *Is het denkbaar dat deze maximumgift wordt overschreden als gebruik gemaakt wordt van aangezuurde mest of spuiwater met zwavelcomponenten al dan niet in combinatie met gebruikelijke zwavelgift via mest of kunstmest?*
5. *Wat zijn de gevolgen als de maximale zwavelgift wordt overschreden?*
6. *Kan er stapeling optreden als er elk jaar op hetzelfde perceel teveel zwavel wordt bemest?*
7. *Wat is de relatie met bijvoorbeeld de grondwaterrichtlijn, de kaderrichtlijn water, de bodemrichtlijn etc.?*

Dit rapport geeft een antwoord op deze vragen.

Door het aanpakken van de uitstoot van verzurende componenten is de uitstoot van SO₂ naar de buitenlucht sterk afgenomen: van 122 Kton in 1990 tot 31 Kton S jaar⁻¹ in 2011. Dit emissiebeleid heeft geleid tot een verlaging van de depositie op landbouwgrond, van 82 kg S in 1980 tot 13 kg S ha⁻¹ jaar⁻¹ in 2012. De aanvoer nam zo drastisch af dat bepaalde landbouwgewassen zwavelgebrek gingen vertonen. De landbouwsector heeft daarop gereageerd door meer zwavelhoudende meststoffen toe te gaan passen. Toch toont de zwavelbalans van de Nederlandse bodem een dalende trend. Het verschil tussen huidige jaarlijkse aanvoer naar de Nederlandse bodem via depositie, kunstmest en dierlijke mest en afvoer met landbouwproducten wordt geraamd op 13 kg S ha⁻¹ (39 kg SO₄ ha⁻¹). Er wordt nog steeds meer sulfaat aangevoerd dan met landbouwproducten wordt afgevoerd, maar dit overschot is nog steeds dalende. Sulfaat wordt niet door de landbouwbodem vastgehouden en spoelt uit. De uitspoeling wordt voor 2012 geraamd op 9 kg S ha⁻¹. Naar raming accumuleert 4 kg S ha⁻¹ in de bodem als organische zwavelverbindingen; dit zwavel is afkomstig van dierlijke mest.

Er zijn nieuwe ontwikkelingen die deze dalende trend kunnen ombuigen. Deze nieuwe ontwikkelingen zijn het aanzuren met zwavelzuur van dierlijke mest ter vermindering van emissie van ammoniak, het wassen van stallucht met zwavelzuur en een toename van het gebruik van (rookgas)gips als bodemverbeterend middel. Deze nieuwe ontwikkelingen leiden tot een verhoging van de aanvoer van zwavel als sulfaat naar de Nederlandse landbouwbodem.

Aanzuren van dierlijke mest met zwavelzuur ter voorkoming van ammoniakemissie, spuiwater van luchtwassers en gebruik van gips als bodemverbeterend middel zijn nieuwe posten van deze zwavelbalans waarmee nog geen rekening is gehouden. Aanzuren van dierlijke mest is overigens nog geen wettelijk toegelaten methode om dierlijke mest bovengronds te mogen uitrijden.

De nieuwe ontwikkelingen hebben te maken met het voorkómen van respectievelijk de uitstoot van NH₃ en SO₂. Voor NH₃ zijn dit het aanzuren van dierlijke mest en het wassen van stallucht. Als dit gebeurt met H₂SO₄ dan kan, na toedienen van de aangezuurde mest of het spuiwater van de luchtwassers aan de bodem, de bodembelasting met S (sterk) toenemen. Bij het afvangen van SO₂ wordt rookgasgips (CaSO₄·2H₂O) gevormd. Dit gips wordt gebruikt om verslamping door regenwormen tegen te gaan; hierbij worden grote doseringen toegepast (2,5-10 ton gips/ha).

Door maatregelen ter bestrijding van zure regen werd de bodembelasting met S verminderd. Door de nieuwe ontwikkelingen bij aanzuren van dierlijke mest en bij reiniging van lucht is er mogelijk sprake van een afwentelingseffect van milieumaatregelen. Ter bescherming van de luchtkwaliteit

wordt NH_3 uit stallucht en S uit rookgas verwijderd. Het resulterende spuiwater en rookgasgips wordt echter toch weer aan de bodem toegediend. Via een indirecte route, niet via depositie maar als meststof, komt zwavel alsnog op de bodem. Door de aanwezigheid als nevenbestanddeel in meststoffen of door verdringen van zwavelarme stikstofhoudende meststoffen door zwavelrijkere wordt de aanvoer van zwavel weer verhoogd. Die verhoging kan leiden tot onnodige en mogelijk onwenselijke uitspoeling naar grond- en oppervlaktewater. Na uitspoeling kan sulfaat in het oppervlaktewater problemen veroorzaken, vooral na omzetting onder zuurstofloze omstandigheden in sulfide (S^{2-}). Dit sulfide is al toxisch voor aquatische organismen bij relatief lage concentraties (1.5 mg S L^{-1}), en kan reageren met ijzeroxide waarbij daaraan gebonden fosfaat kan vrijkomen; dit laatste proces wordt ook wel interne eutrofiëring genoemd. Voor mensen is de wettelijke grenswaarde 1.6 ml m^{-3} lucht.

Deze nieuwe ontwikkelingen hebben geresulteerd in een helpdeskvraag van het ministerie van Economische Zaken over risico's verbonden aan deze nieuwe ontwikkelingen. In hoofdstuk vijf van dit rapport wordt deze helpdeskvraag, bestaande uit zeven (deel)vragen, beantwoord.

Conclusies

- Het aanzuren van dierlijke mest met H_2SO_4 leidt tot hoge gehalten aan S in de mest. Daardoor neemt de gift aan zwavel toe. Bij een gebruiksnorm van 170 kg N ha^{-1} wordt geraamd dat de gift toeneemt met $210 - 411 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ en bij een gift van 250 kg N ha^{-1} met $311 - 606 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$. Dit geldt voor een runderdrijfmest. Mestsoorten met hogere ammoniakgehalten vragen meer zuur voor de verlaging van de pH. Bij deze mestsoorten (vleesvarkensmest, kippendrijfmest) leidt de aangezuurde mest tot een hogere aanvoer naar de bodem.
- Er is geen wettelijke norm voor de maximaal toelaatbaar geachte aanvoer van sulfaat. Er is een richtwaarde voor sulfaat in grondwater en er is een MTR-waarde sulfaat voor oppervlaktewater bestemd voor de productie van drinkwater. Als aangenomen wordt dat het sulfaatgehalte van uit de bouwvoor uitspoelend of afspoelend bodemvocht de richtwaarde of de MTR waarden niet mag overschrijden, dan mag niet meer dan respectievelijk $450 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ en $300 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ toegediend worden. Aangezuurde dierlijke mest en gips leiden bij de gebruiksnormen van de derogatie tot sulfaatvrachten die (veel) hoger zijn.
- Het toedienen aan de bodem van spuiwater met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, afkomstig van het wassen van stallucht met H_2SO_4 , lijkt vooralsnog niet tot een sterke verhoging van de uitspoeling van sulfaat te leiden als het wordt omgerekend naar het areaal Nederlands cultuurland. De aanvoer van zwavel met spuiwater wordt dan geraamd op $6,6$ tot $16,7 \text{ kg SO}_4 \text{ jaar}^{-1} \text{ ha}^{-1}$. Als rekening gehouden wordt met het vrijkomen van spuiwater op intensieve veehouderijen met varkens en kippen, dan is er sprake van vooral een regionale toename bij dekzand. De regionale bijdrage van spuiwater wordt geraamd op $32 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$. Dit is hoger dan de gemiddelde gewasbehoefte voor zwavel. Daardoor kan juist bij bedrijven met een groot aantal dieren waar luchtwassing op deze manier wordt toegepast, en waar het spuiwater op een klein areaal landbouwgrond wordt toegediend, de bodembelasting met S sterker toenemen. Of deze te hoog wordt, is afhankelijk van de bijdrage van andere zwavelhoudende bronnen als dierlijke mest, minerale meststoffen en bodemverbeterende middelen.
- Toepassing van (rookgas)gips om verslemping door regenwormen tegen te gaan zal leiden tot een sterke uitspoeling van sulfaat en wordt daarom niet aanbevolen. Verslemping is een aspect dat voorkomt in de nieuwe polders (Flevoland). Omdat giften gips voor bestrijding van verslemping relatief hoog zijn – $2,5 - 10 \text{ ton ha}^{-1}$ – wordt daarmee een aanzienlijke belasting van de bodem veroorzaakt (tot $7000 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$).
- De verdeling van de zwavelaanvoer naar de bodem is afhankelijk van het landbouwbedrijf, cultuurgebruik en regio. Daardoor zullen er verschillen bestaan tussen de zwavelbalansen van uiteenlopende bedrijfstypen.

Aanbevelingen

- Deze studie is een antwoord op een helpdeskvraag. Er is daardoor beperkt aandacht geschonken aan verschillen in S-balansen tussen verschillende landbouwbedrijfstypen en regio's. Aanbevolen wordt om de verschillen tussen bedrijfstypen en regio's beter in kaart te brengen. Onderdeel daarvan is de samenstelling van dierlijke mest met het S-aandeel en het gebruik van S met minerale meststoffen.

-
- Na te gaan bij welke bedrijfsomvang (aantal dieren en areaal landbouwgrond) het toepassen van spuiwater met $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als S-bron niet meer past bij een goede landbouwpraktijk (bemestingsplan), en welke alternatieven er dan zijn voor de afzet van dit spuiwater.
 - Te onderzoeken welke alternatieven er zijn voor rookgasgips voor het behandelen van slemp veroorzaakt door regenwormen.
 - Aanzuren van dierlijke mest met zwavelzuur draagt bij aan een dusdanig belasting van de bodem met sulfaat dat aanbevolen wordt om deze methode niet toe te staan om dierlijke mest emissiearm bovengronds te mogen rijden. Aanbevolen wordt om daarvoor bijvoorbeeld organische zuren (zoals mierenzuur of azijnzuur) te gebruiken of een andere emissiereducerende techniek, zoals bijvoorbeeld het toevoegen van een organisch substraat (bijvoorbeeld zetmeel) aan mest dat door bacteriële activiteit omgezet wordt in organische zuren. Laatstgenoemde techniek krijgt bij onderzoek belangstelling bij vergisten van dierlijke mest en covergistingsmaterialen.
 - Gebruik van gips verschilt per regio. Provinciale verordeningen in het kader van de Wet milieubeheer kunnen dit gebruik regelen. Aanbevolen wordt om deze gebruiksvorm qua vracht aan sulfaat onder de Wet milieubeheer te plaatsen.
 - Als een generiek gebruik van aanzuren van dierlijke mest, gebruik van gips en spuiwater wordt toegestaan, verdient het aanbeveling om een drempelwaarde voor maximaal toelaatbaar geachte sulfaatgehalten voor de bodem en voor grondwater af te leiden. Dit ondersteunt de verplichting die een lidstaat heeft in het kader van de Kaderrichtlijn Water en in het bijzonder de Grondwaterrichtlijn als er sprake is van een toename van een aanvoer van een risicodragende stof naar grondwater.

Summary

Due to the policy in the European Union and in The Netherlands to reduce effects of acid rain on terrestrial ecosystems the SO₂-deposition caused by emissions from burning fossil fuels has fallen sharply in The Netherlands: from 122 Ktons in 1990 to 31 Kton S in 2011. This policy has led to a reduction of the deposition on agricultural land from 82 kg S ha⁻¹ in 1980 to 13 kg S ha⁻¹ year⁻¹ in 2012. This reduction in S input in agro-ecosystems was so dramatic that some agricultural crops showed symptoms of sulfur deficiency. The agricultural sector reacted by an increased use of sulfur containing fertilizers. Nevertheless the national sulfur balance of soils in The Netherlands still shows a downward trend. The difference between current input to the Dutch soil via deposition, fertiliser and animal manure and output with agricultural products is estimated at 13 kg S ha⁻¹ (39 kg SO₄ ha⁻¹). Sulfate is not retained by the agricultural soils of The Netherlands and is leached out. This leaching is for 2012 estimated at 9 kg S ha⁻¹. About 4 kg S ha⁻¹ accumulates in the soil as organic sulfur compounds; this sulfur comes from manure.

There are new developments that may reverse this declining trend. These new developments are (i) an initiative to acidify animal slurries (manure) with sulfuric acid to prevent ammonia volatilization, (ii) obligatory air scrubbers at mainly pig and poultry farming to prevent ammonia emission by which wash water – i.e. a solution of ammonium sulfate – is produced, and (iii) an increase in the use of gypsum as a soil improver. These new developments can lead to an increased sulfur load on Dutch agricultural soils.

The initiative on the acidification of animal slurries with sulfuric acid to prevent ammonia emission during application in the field, the ammonium sulfate solution from air scrubbers and the increased use of gypsum as a soil improver are new inputs on the sulfur balance of agricultural soils in the Netherlands which have not yet been taken into account. Acidification of animal slurries is not yet a legally permitted method of application of animal manure within the Dutch Soil Protection Act but the initiative serves on the application of animal slurries without the obligatory injection in the soil.

The new developments are a consequence of the emission prevention of respectively, NH₃ and SO₂. For NH₃, this is done via acidification of animal slurries and washing air from intensive livestock farms. Gypsum is produced nowadays by purification of flue gasses of (coal, gas or biomass) electric power plants. To prevent emission of SO₂, flue gasses are captured, a process that leads to the production of gypsum (CaSO₄·2H₂O). Gypsum is valued for its soil improving characteristics in the new polders of the Netherlands where soil structure of clay soils can be under treat. It is suggested that worm casting are a major cause. For improvement of the physical soil structure large doses (2.5-10 tons of gypsum ha⁻¹) are applied.

By measures in place to combat acid rain, soil pollution caused by acidifying agents is reduced. The new developments in acidification of manure and cleaning of air may lead to a reversed effect. Via an indirect route the pollutant sulfur still enters the soil system, and due to an imbalance may lead to unnecessary and potentially undesirable leaching of sulfate to groundwater and surface water. Leaching sulfate to surface waters can cause problems, especially after conversion to sulfide (S²⁻) under anoxic conditions. This sulfide is already toxic at relatively low concentrations, and can react with iron oxide to which phosphorus is bound that can be released, the latter process is also called 'internal eutrophication'.

The Ministry of Economic Affairs is concerned about the possible change in use of sulfur-containing materials used as fertilizer in agriculture and its effects on the sulfur balance of soils in The Netherlands, and requested support by formulating seven questions within the framework of the Helpdesk. This report quantifies the - possible - effects of the new developments for agricultural soils in The Netherlands. In Chapter five these questions via the Helpdesk are answered.

Conclusions

- The acidification with H_2SO_4 results in high levels of S in animal slurries (manure), which increases the input of S to soils. With an application rate of 170 kg N ha^{-1} it is estimated that simultaneously $210\text{--}411 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ is given, and at an application rate of 250 kg N ha^{-1} it is $311\text{--}606 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$. This was calculated for cattle slurry. Other animal slurries like pig or poultry slurry with higher ammonia levels require more acid for lowering the pH. Acidification of these slurries will lead to an even higher S input to the soil.
- Application of gypsum to improve soil structure will increase leaching of sulfate sharply and this use is therefore not recommended. Destruction of the (physical) soil structure occurs in the new polders (Flevoland) of The Netherlands. Recommended dosages of gypsum are relatively high - $2.5\text{--}10 \text{ ton ha}^{-1}$ - which causes a considerable strain on the soil (up to $7000 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$).
- There is no legal standard for the maximum permissible supply of sulfate to soils. There is a reference value for sulfate in groundwater and an Maximum Permissible Concentration (MPC) value for sulfate for surface water for drinking water production. If it is assumed that the sulfate content of leachate from the topsoil or surface run-off should not exceed the reference value for groundwater or the MPC value for surface water, not more than respectively $450 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ and $300 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ can be applied under Dutch climatic conditions. Acidified animal slurries and gypsum used as soil improver lead to sulfate loads that will be (much) higher.
- The application of ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) via waste water from air scrubbers containing sulfuric acid is not likely yet to cause sulfate loads that are too high, when quantities are calculated for totals of agricultural land in The Netherlands. The input to the soil with scrubber waste water is estimated at $6.6 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$. However, if it is taken into account that the waste water is mainly produced on intensive livestock farms with pigs and chickens which are mainly situated on diluvial sandy soils, then the regional uses can be considerably higher. However, air scrubbers - although obligatory - are insufficiently used or not used at all. If all scrubbers on these intensive livestock farms would work effectively it is estimated that waste water will contribute $32 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ to the sulfur balance of diluvial sandy soils. This quantity is higher than the average crop requirements for sulfur. Therefore the use of scrubber waste waters of intensive livestock farms on these sandy soils can lead to an increase of the load of sulfate to the soil. This increase can be too high if the contribution of other S sources such as animal slurries, mineral fertilizers and organic fertilizers (compost) are not taken into account in these regions.
- The S input to soil and the S output will depend on the type of farm, its management and the region where the farm is situated in The Netherlands. Therefore there will be differences in sulfur balances of between various farming types.

Recommendations

- This is a short study within the framework of the Helpdesk. Therefore limited attention is given to differences in S-balances between different farm types and regions. It is recommended to study differences between farms and regions in more depth. Part of further study should be the composition of animal slurries with their contribution to the S balance of the soil, in respect to the use of other S sources such as mineral fertilizers and other organic fertilizers.
- It is recommended to study waste water from air scrubbers with the size of an intensive livestock farm (number of animals and acreage of available agricultural land) with good agricultural practice. Furthermore to study alternative uses of waste water if the sulfur from scrubber waste water cannot apply to standards of good agricultural practices.
- To study alternatives for improving soil structure with flue gas gypsum.
- Acidification of manure with sulfuric acid leads to a too high soil loading with sulfate. It is therefore not recommended to accept this method within the legal framework of the Soil Protection Act¹ for low ammonia emission above ground application of animal slurries.
- Use of gypsum varies by region. Provincial regulations under the Environmental Protection Act can regulate the use of gypsum if it is designated as a waste. An unbalanced use of gypsum of flue gas scrubbers can be regulated by the Environmental Protection Act.

¹ In The Netherlands both Soil Protection Act and Fertiliser Act regulate fertiliser and animal manures. The methods for reduction of ammonia emission from animal manure are assigned by the Soil Protection Act, the quality, the use standards and the efficiency of nitrogen are assigned by the Fertiliser Act.

-
- If a generic use of acidified animal slurries, the use of (flue gas) gypsum and wash water (ammonium sulfate solution) is permitted, it is recommended to derive maximum acceptable thresholds for sulfate concentrations in soil and groundwater. This supports the obligation of member states of the European Union within the context of the Water Framework Directive and in particular of the Groundwater Directive, in case of a real risk of an increased concentration of a pollutant in groundwater.

1 Aanleiding en aanpak

1.1 Aanleiding

Zwavel heeft lange tijd in de belangstelling gestaan als zuurvormend bestanddeel in de atmosfeer. Door verbranding van fossiele brandstoffen komt SO_x vrij dat bij depositie op de bodem leidt tot aanvoer van zwavelzuur; aangeduid als onderdeel, naast ammoniak, van de zure regenproblematiek. In het kader van beheersing van de zure regenproblematiek is dan ook structureel ingezet om deze uitstoot van SO_x te verlagen. Die verlaging was dusdanig succesvol dat op landbouwbodems minder zwavel via depositie aangevoerd werd dan door gewassen werd afgevoerd. Er ontstond daardoor een gebrek aan zwavel bij landbouwgewassen. Dit heeft geleid tot landbouwkundig onderzoek ter verbetering van de zwavelvoorziening van landbouwgewassen, en nieuwe bemestingsadviezen voor zwavel werden opgesteld. De producenten van minerale meststoffen hebben daarop ingespeeld door nieuwe zwavelhoudende meststoffen te ontwikkelen, voorlichting heeft bijgedragen aan een verhoogd bewustzijn voor gebruik van zwavelhoudende meststoffen in de landbouw.

Naast deze ontwikkeling is er echter ook sprake van extra aanvoer van zwavel naar de landbouw voortkomend uit beheersing van ammoniakemissie uit stallen en composteer- en andere bedrijfsinrichtingen. Bij verwijdering van ammoniak uit lucht in stallen of hallen wordt zwavelzuur gebruikt waardoor ammoniumsulfaat ontstaat, dat wordt ingezet als meststof. Om ammoniakemissie bij het toedienen van mest op landbouwpercelen te beheersen, worden zuren toegediend aan dierlijke mest. Bij een verhoogde zuurgraad (i.e. een verlaagde pH) wordt de uitstoot van ammoniak lager. Aanzuren van mest is ontwikkeld door onderzoekers samen met het bedrijfsleven. Aanzuren van dierlijke mest is echter nog niet aangewezen als toegelaten emissiearme toedieningsmethode bij het uitrijden van dierlijke mest. Tenslotte ontstaat gips bij een van de vormen van rookgasreiniging. Mits het aan bepaalde criteria van de Meststoffenwet voldoet wordt dit gips als meststof of als bodemverbeterend middel aan de landbouw aangeboden.

Het is te verwachten dat de aanvoer van zwavel naar de landbouwbodem toeneemt als deze technieken steeds vaker toegepast gaan worden en daarnaast dat door toename van het aanbod van hernieuwbare grondstoffen vrijkomend uit diverse zuiveringsprocessen. Deze toename is deels bewust ingezet. Zwavel is essentieel voor alle levensvormen maar aan een te hoog aanbod zijn bezwaren verbonden. Bepaalde vormen van zwavel zijn (fyto)toxisch. Dit maakt het noodzakelijk om te vragen een beschouwing te maken over zwavel in relatie tot bemesting van het gewas. Het ministerie van EZ heeft bij Wageningen UR een helpdeskvraag neergelegd om de feiten rond zwavel en sulfaat op een rij te zetten en te documenteren, en daarbij mogelijke problemen als gevolg van verliezen van zwavel naar het milieu bij grootschalige toepassing van aangezuurde mest in kaart te brengen.

Het ministerie van EZ heeft gevraagd om de volgende vragen te beantwoorden:

- Is er een maximale zwavelgift te definiëren waarbij er nog geen sprake is van afwenteling op oppervlaktewater-, grondwater- of bodemmilieu?
- Is dit eventueel bodemsoortafhankelijk?
- Is er hierbij sprake van verschillende maximale waarden voor verschillende gewassen?
- Is het denkbaar dat deze maximumgift wordt overschreden als gebruik gemaakt wordt van aangezuurde mest of spuiwater met zwavelcomponenten, al dan niet in combinatie met de gebruikelijke zwavelgift via mest of kunstmest?
- Wat zijn de gevolgen als de maximale zwavelgift wordt overschreden?
- Kan er stapeling optreden als er elk jaar op hetzelfde perceel teveel zwavel wordt bemest?
- Wat is de relatie met bijvoorbeeld de grondwaterrichtlijn, de kaderrichtlijn water, de bodemrichtlijn etc.?

Doelstelling

Het doel van deze studie is om bovenstaande vragen op basis van literatuur en *expert judgement*, ondersteund met resultaten van wetenschappelijk onderzoek, te beantwoorden.

1.2 Aanpak

Bij het uitvoeren van de studie werd de volgende werkwijze gevolgd:

- Een literatuurstudie naar i) het gedrag van sulfaat in bodem en water, ii) de opname van sulfaat door gewassen en iii) de effecten van uitspoeling van sulfaat in grond- en oppervlaktewater;
- Het opstellen van zwavelbalansen voor verschillende gewasrotaties en grondsoorten met en zonder bemesting met aangezuurde mest, waarbij een indicatie wordt gegeven van mogelijke risico's van sulfaat voor het milieu;
- Het maken van een overzicht van de eisen die aan zwavel/sulfaat worden gesteld in de grond-waterrichtlijn, de kaderrichtlijn water, de bodemrichtlijn en eventuele andere richtlijnen.

In onderstaand schema zijn de verschillende chemische vormen (valenties) weergegeven waarin zwavel voorkomt in het milieu, met voorbeelden van verbindingen waarin deze vormen worden aangetroffen.

Zwavel(S) komt in verschillende electronenconfiguraties voor: (-2, -1, 0, +2,+4,+6). In gereduceerde toestand heeft S de oxidatietoestand -2. S kan hogere oxidatietoestanden aannemen (-1 tot +4). De meest geoxideerde staat is +6. Voorbeelden van stoffen met verschillende oxidatietoestand zijn:

Oxidatietoestand -2: H_2S , waterstofdissulfide, en FeS , pyriet

Oxidatietoestand -1: komt vaak voor in paren (S^{-1}), een voorbeeld is FeS_2 , ijzersulfide.

Oxidatietoestand 0: elementair zwavel (S) ook wel bloem van zwavel genoemd.

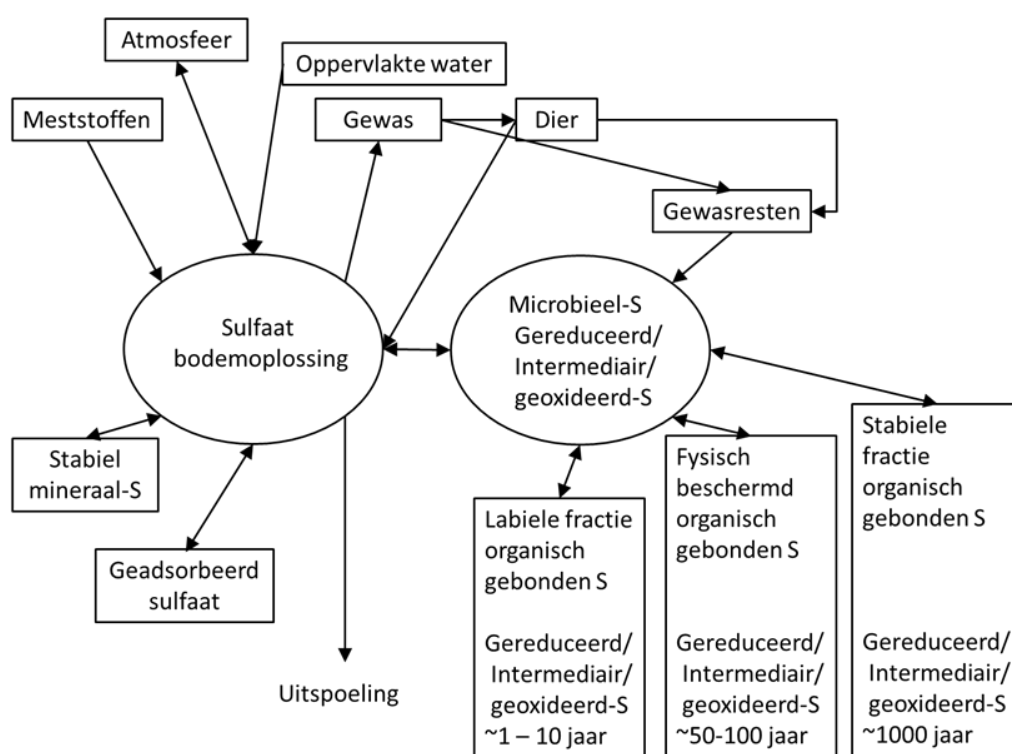
Oxidatietoestand +4: SO_2 , zwaveldioxide, en sulfieten die zouten zijn van zwaveligzuur (H_2SO_3).

Oxidatietoestand +6, de meest geoxideerde staat van S: sulfaten die zouten zijn van zwavelzuur (H_2SO_4) en zwaveltrioxide (SO_3).

2 Zwavel in het agro-ecosysteem

2.1 Zwavelcyclus

De zwavelcyclus vertoont gelijkenis met de cycli voor stikstof en fosfaat (Blair, 2002 Eriksen, 2010). Een vereenvoudigd stroomdiagram met aanvoer- en afvoerposten geeft Figuur 1.



Figuur 1 Zwavelcyclus met bodemfracties met onderlinge relaties en aanvoer- en afvoerposten (naar Eriksen 2010, gemodificeerd door opname van bijdrage van oppervlaktewater).

Een belangrijke bron voor S is de depositie uit de atmosfeer. In de atmosfeer komt S in hoofdzaak voor als SO_x . In kuststreken kan zeewater opgenomen worden in de lucht waardoor S ook als sulfaat voorkomt. Door vervluchtiging uit dierlijke mest en andere bronnen waarbij anaerobie optreedt, kunnen gereduceerde S-verbindingen in de atmosfeer terecht komen (bijvoorbeeld H_2S , maar ook organisch S verbindingen zoals mercaptaan). Tenslotte kan door stofdepositie S weer op de bodem terechtkomen.

Andere bronnen voor aanvoer van S zijn meststoffen en dierlijke mest. Tenslotte kan met oppervlaktewater of grondwater S worden aangevoerd.

Afvoer van S vindt plaats met oogstproducten en met dierlijke producten. Verder kan S uitspoelen uit Nederlandse landbouwgronden, daarbij is sulfaat de belangrijkste vorm.

Zwavel in de bodem bestaat uit organische en anorganische vormen. Eriksen *et al.* (1998) stelt dat S in hoofdzaak organisch gebonden voorkomt (95%). Het aandeel minerale S is dus laag. Deze minerale S is in aerobe bodems in hoofdzaak sulfaat. Hoewel speciatie-onderzoek verschillende organische vormen heeft geïdentificeerd, wordt vaker organisch gebonden S in fracties onderscheiden. Een labiele bodemfractie wordt onderscheiden van een stabiele bodemfractie. De labiele bodemfractie levert

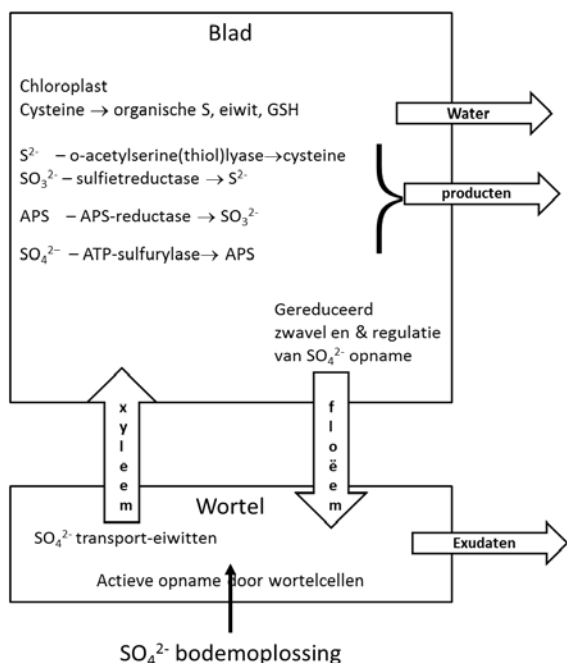
zwavel snel na (~1-10 jaar), de stabiele fractie levert zwavel (zeer) traag na (~ 1000 jaar). Daarnaast wordt een bodemfractie onderscheiden die wordt bepaald door fysieke insluiting, d.i. afscherming van organische S-verbindingen door insluiting in bodemaggregaten. Aan deze verschillende fracties worden verschillende verblijftijden in de bodem gegeven (zie inzet en Figuur 1). Organisch gebonden S in de bodem ondergaat een reeks van omzettingprocessen. Door biologische mineralisatie worden organische S-verbindingen afgebroken. Bij verbindingen waarbij S via een estergroep aan het organisch molecuul is gebonden kan door hydrolyse - een biochemisch proces - sulfaat vrijgemaakt worden. Enzymen (sulfatasen) bepalen dan de mate en snelheid waarmee sulfaat vrijkomt.

De snelheid waarmee organisch gebonden S-verbindingen mineraliseren wordt vaak in verband gebracht met de mineralisatiesnelheid van organisch gebonden stikstofverbindingen. Men hanteert daarbij dan een N/S verhouding. Eriksen *et al.* (1998) geven aan dat juist vanwege de biochemische afbraak van organische zwavelverbindingen, het mineralisatieproces ervan afwijkt van dat van N-verbindingen. Zij concluderen dat de netto mineralisatie van S zowel afhankelijk is van de snelheid waarmee de biologische mineralisatie verloopt als van de biochemische mineralisatie van sulfaat-esters. Hiermee moet bij de interpretatie van de N/S-verhouding rekening worden gehouden.

In de bodem komt organisch gebonden S in een veelvoud van vormen voor. Geïdentificeerde verbindingen zijn onder meer S-houdende aminozuren zoals cysteïne en methionine, choline sulfaat, sulfolipiden, sulfonaten en S gebonden aan polysacchariden.

2.2 Zwavel en gewas

Zwavel speelt een belangrijke rol bij de ontwikkeling en groei van landbouwgewassen (Figuur 2). Gehalten aan S in de plant zijn vergelijkbaar met die van fosfor, maar hun fysiologische functies verschillen (Till, 2010). Zwavel is onderdeel van aminozuren (methionine en cysteïne) en draagt – naast andere nutriënten – bij aan de synthese van verschillende andere stoffen zoals co-enzymen, chlorofyl, lipiden en vluchtige vetzuren (Pedersen *et al.*, 1998; Till, 2010; Eriksen, 2012).



Figuur 2 Geschematiseerd beeld van opname van sulfaat door gewas en metabolisme (Till, 2010). ATP: adenosinetrifosfaat, APS: adenosine 5'-fosfosulfaat; GSH: gereduceerd glutathion.

Zwavel wordt doorgaans door het gewas opgenomen als sulfaat (SO_4^{2-} , in het vervolg aangeduid als SO_4). Opname gebeurt actief, door wortelcellen onder verbruik van energie, uit de aerobe landbouwbodem (Till, 2010; Eriksen, 2010). Meestal wordt het sulfaat vanuit wortels via xyleem naar de bladeren getransporteerd waar het door verschillende enzymsystemen wordt gereduceerd tot S^{2-} om vervolgens tot aminozuren (cysteïne) en andere stoffen (sulfolipiden, co-enzymen etc.) te worden gemetaboliseerd (Figuur 2).

Organische S-verbindingen in de bodem worden aangemerkt als niet voor het gewas beschikbaar (Freney *et al.*, 1975; Eriksen *et al.*, 1998; Eriksen, 2010). Sommige gewassen zijn ook in staat om SO_x of H_2S te benutten voor hun zwavelbehoefte maar in de regel is sulfaat de vorm waarmee gewassen zich voorzien in hun S-behoefte (Till, 2010).

Sulfaat op zich leidt niet snel tot fytotoxiciteit. Sulfaat gaat met andere nutriënten (waaronder spoorelementen) complexvorming aan. Complexvorming met spoorelementen kan wel leiden tot een ongebalanceerde voeding van gewassen. Dit verschijnsel is bekend voor een aantal spoorelementen, de relatieve beschikbaarheid van spoorelementen kan achteruitgaan. In gereduceerde vorm, als sulfide of als elementair zwavel, is de stof toxisch voor mens, dier en gewas.

2.3 Gedrag van sulfaat in bodem en water

Indien S als sulfaat aanwezig is kan adsorptie plaatsvinden, deze is afhankelijk van de pH van de bodem. Het sulfaation (SO_4^{2-}) heeft een negatieve lading en adsorbeert daardoor aan positief geladen bodemdeeltjes. Die lading wordt vooral bepaald door ijzer (Fe) en aluminium (Al). De lading van Fe- en Al-verbindingen wordt gestuurd door de pH. Onder zure omstandigheden zijn deze verbindingen positief geladen, onder neutrale en alkalische omstandigheden zijn ze negatief geladen. Elke bodem kent dan ook een omslagpunt (zero point of charge). Daardoor wordt sulfaat onder zure omstandigheden aan de bodem gebonden (vergelijk bosbodems), onder neutrale omstandigheden niet. Omdat bekalken onderdeel is van een verantwoord bodembeheer in het kader van sturen op bodemvruchtbaarheid bij landbouwbedrijven, is de opslag van sulfaat door adsorptie aan de bodem niet van wezenlijk belang (Eriksen, 2010). Curtin en Syers (1990) stelden vast dat bij $\text{pH}_{\text{water}} > 6$ vrijwel alle sulfaat in de bodemoplossing voorkomt. Knights *et al.* (2001) vonden in de Broadbalk experiment te Rothamsted dat over een periode van 153 jaar organisch gebonden zwavel ophoopt maar anorganisch zwavel niet.

Om deze redenen wordt sulfaat over het algemeen beschouwd als een stof die zich in de bodem 'conservatief' gedraagt, dit houdt in dat het niet of nauwelijks vastgelegd wordt in de bodem.

Hanekamp en Frapporti (2002) stellen dat in de ondergrond vastlegging van sulfaat – na reductie tot sulfide – als pyriet optreedt, zonder dat zij hiervoor een referentie geven. Het is echter zeer de vraag of de omstandigheden in de ondergrond voldoende anaeroob zijn om dit proces mogelijk te maken. De aanwezigheid van pyriet in de ondergrond is hoogstwaarschijnlijk toe te schrijven aan anaerobe omstandigheden ten tijde van de bodemvorming, bijvoorbeeld in de vorm van veenpakketten. Bij het berekenen van de uit- en afspoeling van sulfaat is impliciet rekening gehouden met een conservatief karakter van sulfaat (zie hoofdstuk 4).

Van nature bevatten bodems S-verbindingen. Deze verbindingen kunnen vrijkomen door verwerking of door mineralisatie. De Nederlandse bodems, vooral de kleigronden en de overgangsgonden zijn van nature rijk aan S-verbindingen.

Metingen uit het 'Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit' (LMG) in 2003 van het SO_4 -gehalte in grondwater wezen uit dat ca. 60% van alle gehalten vielen in de categorie 0-50 $\text{mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$, en 30% in de categorie 51-100 mg L^{-1} . Deze waarden liggen nog onder de streefwaarde voor grondwater van 150 $\text{mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$, de indicatieve waarde voor de MTR_{eco} ligt op 100 $\text{mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$ (Brand *et al.*, 2008). Er werd geen invloed gevonden van het bodemgebruik op dit gehalte (Brand *et al.*, 2008).

2.4 Zwavelbalans

Zwavelbalansen kunnen op verschillende grondslag worden opgesteld. Voor de beantwoording van de vragen wordt de aandacht hier gefocust op de zwavelbalans van de Nederlandse bodem op perceel-niveau zoals die bepaald wordt door de aan- en afvoer van zwavel. De zwavelbalans kent dan als aanvoerposten:

- Atmosferische depositie (aangeduid als: depositie);
- Meststoffen, minerale meststoffen, dierlijke mest, compost en andere (organische) bodemverbeterende middelen;
- Aanvoer met oppervlaktewater (beregening, bevoeiing, irrigatie) of kwel;
- Schonen en baggeren van sloten;
- Afwenteling via afvangen NH_3 en SO_2 .

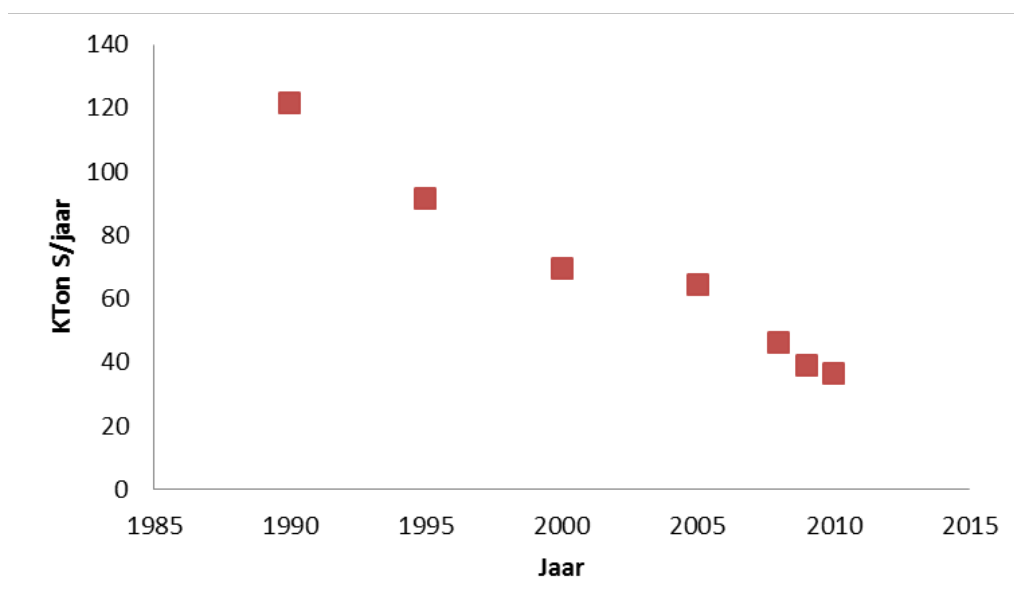
Als afvoerposten worden aangemerkt:

- Oogstproducten van landbouwgewassen;
- Dierlijke producten (vlees, melk, wol, eieren etc.);
- Uitspoeling naar oppervlakte- en grondwater;
- Vervluchtiging (onder reducerende omstandigheden);
- Winderosie.

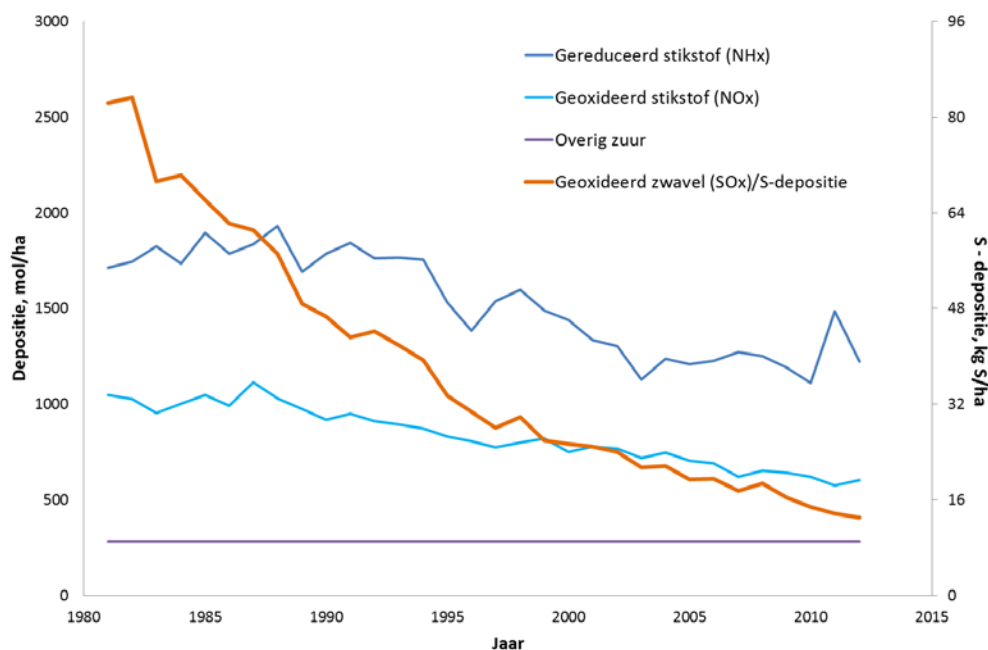
2.4.1 Aanvoerposten van zwavel naar bodem en water

2.4.1.1 Depositie

SO_x (vaak als SO_2) is aangemerkt als verzurende stof, daarom wordt depositie van SO_x in Nederland gemonitord. De depositie met S is daardoor goed in beeld te brengen. Het beleid gericht op het verminderen van de uitstoot van SO_x door verbranding van (fossiele) brandstoffen, en daaraan gekoppelde verzurende depositie, heeft geleid tot een sterke afname van de emissie van S (Figuur 3), van 122 Kton in 1990 tot 31 Kton S jaar⁻¹ in 2011. Het emissiebeleid heeft geleid tot een verlaging van de depositie van 82 kg S in 1980 tot 13 kg S/ha in 2012 (Figuur 4).



Figuur 3 Totale emissie van S in Nederland in de periode 1990 -2011
(bron data: Nationale Emissieregistratie).



Figuur 4 Verzurende depositie in de periode 1980 -2012 (Planbureau voor de Leefomgeving²).

Schattingen voor de depositie van S lopen sterk uiteen, zie Tabel 1. De meest waarschijnlijke waarden zijn $2 - 8 \text{ kg S ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ (of $6 - 24 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$). Door Buijsman (2008) wordt geschat dat dit kan worden verdeeld in 19% droge depositie en 81% natte depositie. Door Blgg AgroXpertus³ wordt genoemd dat de depositie rond Rotterdam het hoogste is. Voor de Krimpenerwaard komen Vermaat *et al.* (2012) en Hendriks *et al.* (2013) tot een hogere schatting van $45 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$, maar deze is gebaseerd op een publicatie van Stolk uit 2001, met gegevens van de regenwatersamenstelling in 1999 (zie Van Gerven *et al.*, 2011). Omdat de emissie van S sinds 1999 is gehalveerd zou de schatting van 45 kg SO_4 vermoedelijk moeten worden bijgesteld.

Tabel 1

Schattingen voor zwaveldepositie in Nederland met onzekerheidsrange (in $\text{kg jaar}^{-1} \text{ ha}^{-1}$).

Referentie	S	Bereik	SO ₄	Bereik
Buijsman (2008) *	2	0,65-6	6	1,9-19
Blgg AgroXpertus, Nederland gemiddeld	8		24	
Vermaat <i>et al.</i> (2012), Krimpenerwaard	(15)		(45)	
Idem, bijgestelde schatting	8		23	

* $62 \text{ mol S} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$ (bereik 20-200 mol S). ** op basis gegevens RIVM.

De depositie van zwavel kent regionale verschillen. Industrie (energie en raffinaderijen) veroorzaken de hoogste depositie gevolgd door verkeer en vervoer en industrie (Compendium voor de Leefomgeving⁴). Rijnmond is een *hotspot* voor SO_x productie, Noord Nederland heeft de laagste SO_x-productie. De industrie is in Nederland nu nog de enige bron van SO_x. Nederland exporteert ongeveer evenveel SO_x als door grensoverschrijdende aanvoer uit het buitenland binnenkomt⁵. Door het verstoken van zwavelrijke stookolie is scheepvaart in kuststreken een bron voor SO_x⁶.

² <http://www.compendiumvoordeleefomgeving.nl/indicatoren/nl0184-Verzurende-depositie.html?i=3-17>.

³ <http://blgg.agroxpertus.nl/expertise/bemesting/artikelen/s-advies-aangepast-op-geringe-depositie>.

⁴ <http://www.compendiumvoordeleefomgeving.nl/indicatoren/nl0183-Verzuring-en-grootschalige-luchtverontreiniging%3A-emissies.html?i=5-70>.

⁵ <http://www.compendiumvoordeleefomgeving.nl/indicatoren/nl0179-Herkomst-verzurende-depositie.html?i=3-17>.

⁶ RIVM Rapport 680362002/2012.

2.4.1.2 Meststoffen

Meststoffen zijn een belangrijke bron geworden voor zwavel. Nadat vastgesteld werd dat de depositie afnam waardoor de mogelijkheid ontstond dat gewassen suboptimaal met zwavel worden voorzien, kreeg bemesting met zwavel meer focus. Bestaande meststoffen met zwavel werden meer toegepast, en de meststofindustrie produceerde nieuwe zwavelhoudende meststoffen. Er zijn circa 120 verschillende minerale meststoffen op de markt waarin zwavel naast andere nutriënten aanwezig is. Enkelvoudige zwavelmeststoffen (bloem van zwavel of zwavelzuur) hebben geen belang voor de grote teelten. Bijlage 1 geeft informatie over de zwavelgehalten in kunstmeststoffen.

Zwavel kan als hoofdbestanddeel in kunstmest worden gebruikt, maar ook voorkomen als nevenbestanddeel van organische meststoffen zoals dierlijke mest en compost, en in afval- en reststromen die zijn toegelaten als meststof of als grondstof voor de productie van meststof. Bijlage 2 geeft informatie over het zwavelgehalte van dierlijke meststoffen.

Nieuwe stoffen met de functie van zwavelbron als meststof zijn rookgasgips, spuiwater van behandeling van stal- en (composteer)hallen en de toepassing van zwavelzuur om ammoniakemissie tegen te gaan. Rookgasgips komt vrij bij de zuivering van rookgas van industriële installaties (veelal energiecentrales die fossiele brandstoffen verwerken) en wordt ook ingezet als bodemverbeterend middel om slemp te bestrijden). Spuiwater van stallen of composteerbedrijven ontstaat uit het wegvangen met zwavelzuur van vervluchtigde NH_3 of NH_4 (aerosol) uit stallucht of bij compostering; zwavelzuur kan aan dierlijke mest worden toegevoegd om de emissie van ammoniak in de stal of bij toediening in het veld te verlagen.

Bij vergistingsinstallaties kan H_2S in biogas in dusdanig hoge concentraties voorkomen dat dit leidt tot schade aan de verbrandingsmotor door de vorming van zwavelzuur bij verbranding. Om dat te voorkomen worden bij het vergistingsproces ijzerverbindingen toegevoegd waardoor FeS en/of FeS_2 neerslaat. In dierlijke mest en in digestaat komen daardoor gereduceerde anorganische zwavelverbindingen voor. Dierlijke mest bevat van nature al zwavel, door het gebruik van covergistingmaterialen kan het zwavelgehalte toenemen. In welke mate dit gebeurt, is niet goed bekend.

De vorm waarin de zwavel voorkomt in de verschillende bronnen loopt uiteen van (mineraal) sulfaat dat via oplossen kan vrijkomen, via organisch gebonden S dat via mineralisatie vrijkomt, tot gereduceerd zwavel (FeS , FeS_2) in digestaat dat om vrij te komen moet oxideren tot sulfaat. Deze verschillende vormen zijn samengevat in Tabel 2.

Tabel 2

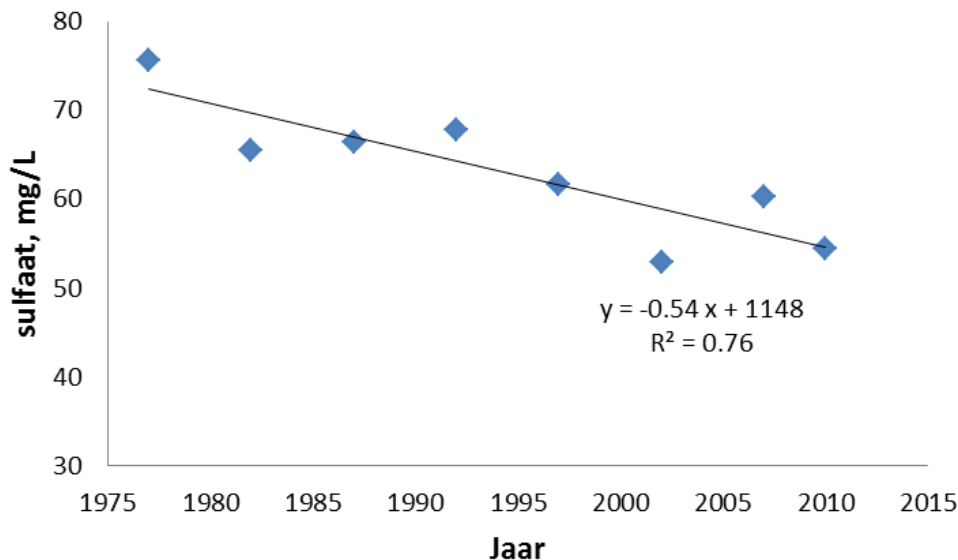
Vormen van zwavel in bronnen voor landbouwgrond en de manier van vrijkomen.

Bron	Vorm S	Vrijkomen via
kunstmest	SO_4	oplossen
kunstmest	elementair S	oxideren
dierlijke mest	organisch gebonden	mineralisatie ⁷
GFT-compost [inclusief grond]	organisch gebonden + mineraal	mineralisatie, desorptie en oplossen
overig organisch materiaal	organisch gebonden	mineralisatie, desorptie en oplossen
spuiwater NH_3 -afvang	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	oplossen
aanzuren mengmest met H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	oplossen, (oxideren)
depositie	SO_4	oplossen
depositie	SO_2	oplossen + oxideren
digestaat uit vergisting	organische gebonden, FeS , FeS_2	mineralisatie, oxideren
gips (uit rookgas)	SO_4	oplossen
bacterieel verwijderen H_2S	elementair S	oxideren

⁷ Mineralisatie is hier zowel de biologische mineralisatie als de biochemische vorm i.e. hydrolyse door een sulfatase (enzym).

2.4.1.3 Oppervlaktewater en kwel

Een bron van verhoogde gehalten aan sulfaat in oppervlaktewater is het inlaten van oppervlaktewater in het kader van verdrogingsbestrijding. Rivierwater bevat vaak hogere sulfaatgehalten dan het gemiddelde zoete oppervlaktewater, maar er is al enige jaren een tendens tot dalen van dit gehalte, dit blijkt bijvoorbeeld uit Figuur 5 voor het sulfaatgehalte in Rijnwater.



Figuur 5 Verloop van sulfaatgehalte in de Rijn bij Lobith vanaf 1977 (gegevens uit RIWA, 2008 en RIWA, 2011).

Metingen uit het 'Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit' (LMG) in 2003 van het SO_4 -gehalte in grondwater wezen uit dat ca. 60% van alle gehalten vielen in de categorie 0-50 $\text{mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$, en 30% in de categorie 51-100 mg L^{-1} . Er werd geen invloed gevonden van het bodemgebruik op dit gehalte. Als er brak grondwater voorkomt in een gebied dan kan het gehalte echter oplopen tot boven de 1000 $\text{mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$ (Brand *et al.*, 2008), en kan kwel⁸ een significante bijdrage leveren aan de S-balans van een locatie.

2.4.1.4 Schonen en baggeren van sloten

Via het baggeren van sloten kan pyriet dat gevormd is in de waterbodem op de bodem worden gebracht, waar het echter meestal snel wordt geoxideerd tot SO_4 na blootstelling aan de lucht. Dit is een interne recirculatie van S.

Aanzuren van drijfmest is in Denemarken een methode die regulier is toegestaan om ammoniakemissie te beheersen. Aanzuren met zwavelzuur is aangewezen als een Best Beschikbare Techniek (BBT). Drie BBT-technieken zijn aangewezen:

1. Aanzuren van drijfmest direct gevolgd door uitrijden met sleepvoetenmachine.
2. Aanzuren in de stal.
3. Aanzuren in de tank.

De eerste twee technieken komen even frequent voor, de derde techniek wordt minder vaak toegepast. In 2012 werd ongeveer 10% van de totale hoeveelheid mest in Denemarken aangezuurd, verwacht wordt dat in 2013 dit percentage is verdubbeld (Skov Jensen, 2013)

⁸ Kwel is grondwater dat onder druk aan het oppervlak komt.

2.4.1.5 Afwenteling - aanzuren dierlijke mest

Aanzuren van dierlijke mest kan in de stal plaatsvinden en vlak voor het uitrijden. Aanzuren van mest in de stal is in Denemarken een reguliere methode om ammoniak emissie te beheersen (zie inzet). Voor de beantwoording van de helpdeskvraag is het niet zo belangrijk of het zwavelzuur in de stal of vlak voor het uitrijden van de mest wordt toegediend omdat het object van deze korte studie het effect van aanzuren op de zwavelbalans is.

Aanzuren van mest in de stal met daaropvolgend opslag in de mestkelder kent overigens een risico. Deens onderzoek wijst uit dat het toedienen van sulfaat aan runderdrijfmest leidt tot een verhoging van het gehalte aan sulfide, dus tot een verhoogd risico op emissie van H_2S of van andere zwavelhoudende componenten zoals methanethiol die tot stankhinder kunnen leiden (Eriksen *et al.*, 2012). Door aan te zuren werd de reductie van sulfaat tot sulfide vrijwel volledig geremd maar methanethiol en dimethyl sulfide accumuleren. Aanzuren van dierlijke mest leidt volgens het Deense onderzoek in potentie daardoor tot meer stankhinder veroorzakende organische zwavelverbindingen dan bij niet aangezuurde mest.

Aanzuren van dierlijke mest in de stal of vlak voor het uitrijden zijn overigens qua zuurinbreng niet gelijk te stellen. Aangezuurde mest kent een verloop in de pH omdat zuur enigszins vertraagd reageert met (geprecipiteerde) mestbestanddelen. Die reactie kan bij opslag in de stal doorgaan waardoor meer zuur nodig zal zijn om de gewenste pH verlaging te realiseren. Bij toediening vlak voor het uitrijden vindt deze verouderingsreactie nog niet plaats, waardoor met minder zuur volstaan kan worden.

De Wet ammoniak en veehouderij (Wav) stelt regels aan de ammoniakemissie in verzuringsgevoelige gebieden (kwetsbare gebieden), zowel vanuit stallen als na toedienen van dierlijke mest. Twee belangrijke sporen waarlangs geprobeerd wordt de emissie te beperken zijn: het aanzuren van dierlijke mest en het wassen van de stallucht.

Om een afdoende reductie van NH_3 -emissie te bereiken wordt mest aangezuurd tot een pH van 5,5 of lager. Dit aanzuren wordt meestal gerealiseerd met zwavelzuur maar ook andere zuren kunnen gebruikt worden. In de jaren 80 van de vorige eeuw is veel geëxperimenteerd met salpeterzuur, dit zuur heeft echter als nadeel dat nitraat onder anaerobe omstandigheden denitrificeert. Fosforzuur is duur en draagt bij aan een ongewenste verhoging van het fosfaatgehalte van dierlijke mest en wordt daarom niet gebruikt. Organische zuren (mierenzuur, azijnzuur) kunnen ook worden toegepast. Een andere methode is gebruik te maken van organische stof van diverse herkomst (bijvoorbeeld zetmeel, cellulose). Onder anaerobe omstandigheden volgt na hydrolyse een acidogenese en dit leidt tot een daling van de pH. Deze biologische verzuring is goed bekend omdat dit een onderdeel is van het proces van biogasproductie. Deze stap stelt echter hoge eisen aan de procesbeheersing van de vier opeenvolgende biologische stappen waarin verschillende groepen van bacteriën betrokken zijn. Deze opvolging van stappen vraagt een goede procesbeheersing.

Het verlagen van de pH van dierlijke mest heeft een vermindering tot gevolg van de NH_3 -emissie, in de stal of bij het uitrijden van de mest; ook de methaanemissie kan door aanzuren worden verlaagd (Bussink *et al.*, 2012). Als wordt aangezuurd met H_2SO_4 , dan is de benodigde hoeveelheid afhankelijk van het N-gehalte van de mest. Kai *et al.* (2008) melden een praktijkgebruik van $5000 \text{ mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$ mest. Dit komt overeen met $1,7 \text{ kg S ton}^{-1}$. Eriksen *et al.* (2012) geven als indicatie dat $1,6 \text{ kg S ton}^{-1}$ mest nodig is. Bussink *et al.* (2012) berekenen dat voor mest met een gemiddeld N-gehalte van $4,1 \text{ kg N ton}^{-1}$, er $10 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ ton}^{-1}$ nodig is, dit komt overeen met $10 \cdot (32/98) = 3,3 \text{ kg S ton}^{-1}$, dus N/S is 1,24 ($\text{S/N} = 0,8 \text{ kg S per kg N}$). Dit komt goed overeen met de gemiddelde verhouding N/S van 1,3 die Sorensen en Eriksen (2009) vonden in monsters van mest die was aangezuurd tot pH 5,5 met H_2SO_4 . Bij $\text{N/S} = 1,24$ wordt bij 170 kg N uit aangezuurde dierlijke mest 137 kg S ha^{-1} afkomstig van H_2SO_4 toegediend, en bij 250 kg N is dat 202 kg S ha^{-1} . Dit is respectievelijk 411 en $606 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$. Schattingen van de hoeveelheid benodigd zuur gegeven door Kai *et al.* (2008) en Eriksen *et al.* (2012) leiden tot circa twee maal lagere aanvoer van S. Bij een aangenomen toediening van $1,7 \text{ kg S ton}^{-1}$ en een aangenomen gehalte van $4,1 \text{ kg N ton}^{-1}$ bij stikstofgiften van 170 kg N ha^{-1} en 250 kg N ha^{-1} zal

leiden tot een verhoging van de zwavelgift van respectievelijk 70 kg S ha⁻¹ en 104 kg S ha⁻¹ of respectievelijk 210 en 311 kg SO₄ ha⁻¹. Buitenlandse ramingen komen tot wat lagere toename van de aanvoer van sulfaat naar de bodem. Deze ramingen gelden voor een mestsamstelling die representatief is voor rundveedrijfmest (Bijlage 2). Dierlijke mestsoorten met een hoger gehalte aan ammonium (vleesvarkensmest, kippendrijfmest) vragen meer zwavelzuur en leiden daardoor tot een hogere aanvoer van S naar de bodem. Door de grote kans op uitspoeling van dit sulfaat, en de sterk verhoogde gehalten in grondwater die dit tot gevolg zou hebben, wordt het aanzuren van mest met H₂SO₄ door Bussink *et al.* (2012) niet realistisch genoemd. Het op biologische wijze⁹ aanzuren van mest wordt om deze reden als het meest perspectiefvol gezien (Bussink en Van Rotterdam-Los, 2011). Ook het minder sterk verlagen van de pH, of een mengvorm van aanzuren met H₂SO₄ en biologisch aanzuren zouden opties kunnen zijn (Eriksen *et al.*, 2012).

Aan het gebruik van zwavelzuur op een intensieve veehouderij zijn risico's verbonden.

- a. Zwavelzuur is een agressief zuur. In Denemarken zijn de BBT dan ook zo ontworpen dat de veehouder volstrekt geen contact heeft met dit zuur.
- b. Schuimvorming die wordt veroorzaakt door reactie van zuur met bicarbonaat. Schuimvorming kan worden beheerst door additieven zoals olie.
- c. Reductie van sulfaat tot sulfide kan leiden tot H₂S vorming. Naarmate de pH lager wordt, neemt het risico op vervluchtiging van giftig H₂S toe. Sulfide is te beheersen door additieven zoals ijzerverbindingen.
- d. Gebruik van zwavelzuur leidt tot corrosie van landbouwmateriaal.
- e. Gebruik van zwavelzuur leidt tot een mest die de bodem verzuurt. Daardoor wordt de vraag naar (fossiele) kalkmeststoffen groter.

2.4.1.6 Afwenteling - afvangen van NH₃ met H₂SO₄

Luchtwassing is één van de technieken¹⁰ waarmee hoge reducties van ammoniak in stallucht verkregen kunnen worden. In gaswasinstallaties kan stallucht worden gezuiverd, hiervoor zijn drie systemen ontwikkeld: (1) het chemisch wegvangen met H₂SO₄, (2) biologische zuivering, en (3) een combinatie van (1) en (2). De maximale ammoniakverwijdering door een biologische luchtwasser is 85% (Melse *et al.*, 2012). Bij biologische luchtwassers komt een waterige fractie vrij die nitraat, nitriet en ammonium bevat. Deze techniek wordt hier niet verder behandeld¹¹. Bij chemische luchtwassers wordt maximaal 90-95% van de ammoniak uit stallucht verwijderd. Deze reductie wordt verkregen door stallucht door een verdunde oplossing van zwavelzuur te leiden. Per kg ammoniak wordt 1,5 liter geconcentreerd zwavelzuur gebruikt (Melse en Willers, 2004; Smits *et al.*, 2005); dit levert een verhouding voor N:S op van: 14/17 : (1.5*1.84*0.96*32/98) = 1,07¹². Als aangenomen wordt dat tijdens het proces (NH₄)₂SO₄ wordt gevormd, dan levert dit een (gewichts)verhouding N:S van (28/32=) 0,87. Direct gebruik hiervan als N-meststof zou dus een hogere belasting van de bodem tot gevolg hebben dan bij aangezuurde mest. Exact kwantificeren van de hoeveelheid S in spuiwater is vooralsnog niet mogelijk door (1) de onzekerheid in NH₃-gehalten van stallucht, (2) de onderscheidenlijke systemen en afregeling van chemische luchtwassers en (3) de exacte hoeveelheid en samenstelling van het spuiwater.

Een ruwe schatting kan wel worden gemaakt op basis van de geïnstalleerde luchtwascapaciteit en ramingen van de NH₃-gehalten in stallucht¹³.

⁹ Biologisch aanzuren is een proces waarbij dierlijke mest verrijkt wordt met makkelijk biologische afbreekbaar substraat. Bij afbraak ontstaan organische zuren die de pH kan verlagen. Het proces moet beheerst worden om verdere afbraak van deze zuren te voorkomen. Dit resulteert namelijk in methaanvorming. Sturing van dit microbiologische proces dat gelijk is aan de acetogene fase van de biogasproductie vraagt aandacht en is in onderzoek.

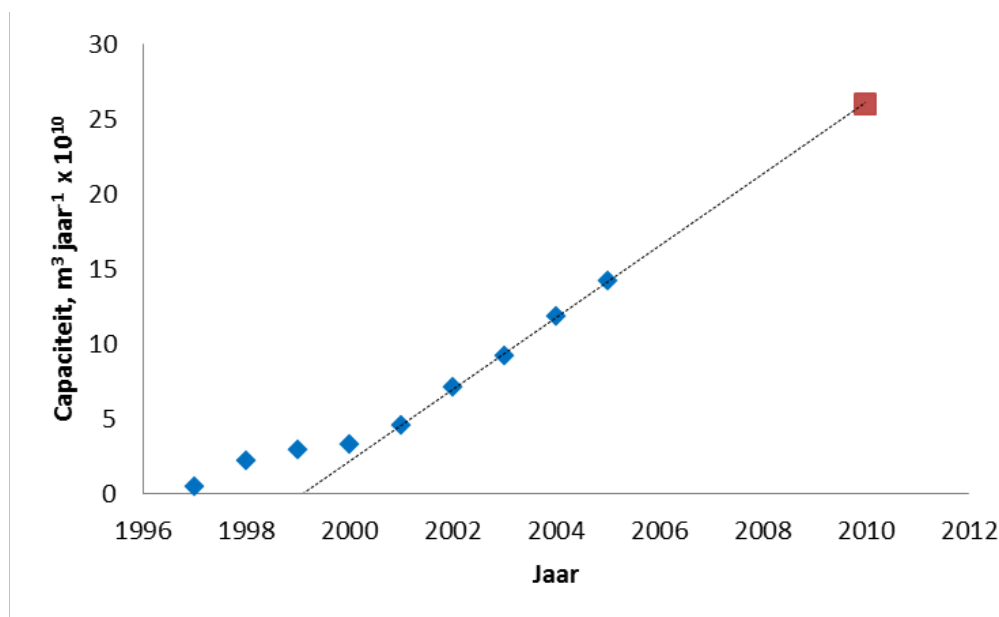
¹⁰ Andere technieken zijn koeldekken, sleufvloeren, drijfslagen, vloeibare afdekmiddelen etc.

¹¹ Emissie van broeikasgassen behoort niet tot deze studie.

¹² Dichtheid gec. H₂SO₄ = 1.84 kg/L, gehalte H₂SO₄ = 96%.

¹³ De juridische status van spuiwater is die van een afvalstof. Spuiwater uit chemische en biologische luchtwassers staan in bijlage Aa van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet. Daardoor kunnen deze afvalstoffen als meststof worden oegepast. Spuiwater mag niet gemengd worden met dierlijke mest en evenmin mag spuiwater in de mestkelder worden geloosd.

De chemische luchtwassers maken de laatste jaren (vanaf 1998) een flinke groei door (Figuur 6). In Nederland zijn er nu zeven firma's die systemen voor chemische luchtwassers voor stallen vermarkten (persoonlijke mededeling R. Melse). Twee firma's gaven in het verleden via voor het publiek toegankelijke bronnen informatie over de gerealiseerde capaciteit. Voor deze twee firma's samen bedraagt deze gerealiseerde capaciteit tot en met 2005 ca. $14,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ uur}^{-1}$ ($1,24 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \text{ jaar}^{-1}$). Melse *et al.* (2009) melden een realisatie voor chemische luchtwassers per 1 januari 2008 van $64 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ uur}^{-1}$. Recentere informatie in openbare bronnen is beschikbaar via NEMA (Vonk *et al.*, 2012). De totale gerealiseerde capaciteit luchtwassers in stallen wordt geraamd op $2,2 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \text{ jaar}^{-1}$. Op basis van door Melse *et al.* (2009) geraamde totale geïnstalleerde capaciteit per 1-1-2008 is deze capaciteit een factor 2,7 hoger ($5,6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$). Luchtwassers worden vooral bij intensieve varkensbedrijven en in mindere mate bij pluimveebedrijven geplaatst, bij melkveebedrijven zijn nog nauwelijks luchtwassers geplaatst (persoonlijke mededeling R. Melse)¹⁴.



Figuur 6 Gerealiseerde capaciteit van chemische luchtwassers door twee firma's. Raming voor de gerealiseerde capaciteit in 2010 berust op extrapolatie van de waarden van de jaren 2001-2005.

Het ammoniakgehalte van stallucht is afhankelijk van een groot aantal factoren (Ouwkerk, 1993). Onder meer diersoort, staltype, leegstand van de stal, voersamenstelling, temperatuur, jaargetijde en ventilatiedebiet bepalen mede het gehalte. Tabel 3 geeft gerapporteerde waarden van ammoniakgehalten in stallucht.

toegepast. Spuiwater mag niet gemengd worden met dierlijke mest en evenmin mag spuiwater in de mestkelder worden geloosd.

¹⁴ Melse *et al.*, 2009 melden een realisatie van luchtwascapaciteit van $76 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{uur}^{-1}$ bij varkenshouderijen en $3 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{uur}^{-1}$ bij pluimveebedrijven.

Tabel 3

Ammoniakgehalten in stallucht in mg m^{-3} .

Diersoort	Gehalte	Bron
Vleeskalveren, witvlees productie, ronde 1	5,63	Beurskens en Hol, 2004
Vleeskalveren, witvlees productie, ronde 2	5,78	Beurskens en Hol, 2004
Vleesvarkens	6,24	Aarnink <i>et al.</i> , 1997
Vleesvarkens	12,3	Groot Koerkamp <i>et al.</i> , 1998
Vleesvarkens	9,5 – 14,8	Aarnink <i>et al.</i> , 2004
Varkens, biggen biologische varkenshouderij	6,4 (1-14,1)	Aarnink en Wagemans, 2004
Vleesvarkens	4,7-12,2	Aarnink citaat in Willers <i>et al.</i> , 2005
Vleesvarkens	18	Ouwerkerk, 1993
Leghennen, droge mest	12	Ouwerkerk, 1993
Leghennen, mengmest	4	Ouwerkerk, 1993
Leghennen, dagontmesting	2	Ouwerkerk, 1993
Leghennen, ventilatie	12-24	Ouwerkerk, 1993
Leghennen, zonder ventilatie	1,3-13,2	Ouwerkerk, 1993
Vleeskuikens	1,6-4,5	Huis in 't Veld <i>et al.</i> , 2005

Uit de tabel blijkt dat het ammoniakgehalte in stallucht sterk varieert. Een uitgebreide studie van Groot Koerkamp *et al.* (1998) geeft een gemiddeld ammoniakgehalte van $12,3 \text{ mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$. Uitgaande van dit gehalte voor varkens- en kippenstallen, een luchtwascapaciteit van $2,2 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \text{ jaar}^{-1}$, en een zuiveringsrendement van 95%¹⁵ zou er jaarlijks ca. 2,1 Kton $\text{NH}_3\text{-N}$ kunnen worden afgevangen. Gebeurt dit als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ met een gewichtsverhouding N/S van $(28/32=)$ 0,87, dan komt dit overeen met 2,5 Kton S jaar^{-1} , of $1,2 \text{ kg S ha}^{-1} = 3,7 \text{ kg SO}_4 \text{ jaar}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ landbouwgrond. In relatief korte tijd is door luchtwassing een nieuwe aanvoerpost met sulfaat ontstaan, de bedrage hiervan groeit (Figuur 6). Als de lijn in Figuur 6 wordt geëxtrapoleerd naar 2010, dan kan de luchtwascapaciteit voor dat jaar worden geschat op $4,0 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \text{ jaar}^{-1}$, de afgevangen hoeveelheid $\text{NH}_4\text{-N}$ op 3,9 Kton jaar^{-1} , en de daarmee overeenkomende hoeveelheid depositie van SO_4 op $6,6 \text{ kg SO}_4 \text{ jaar}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ landbouwgrond (niet gedifferentieerd naar regio). Op basis van gegevens van NEMA is de voor 2012 realiserende emissiereductie geraamd op 4,9 Kton $\text{NH}_3\text{-N}$ (persoonlijke mededeling dr.ir. G. Velthof). Hieruit is een sulfaataanvoer van $8,3 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$ af te leiden.

Op basis van implementatiegraad van luchtwassers¹⁶ en NH_3 -gehalten in stallucht schatten Vonk *et al.* (2012) voor het jaar 2010 de jaarlijks afgevangen hoeveelheid NH_3 op 5,0 Kton NH_3 , of 4,1 Kton $\text{NH}_3\text{-N}$. Die schatting komt dus zeer goed overeen met de eerder genoemde schatting van 3,9 Kton. Indien aangenomen wordt dat spuiwater vooral op dekzanden vrijkomt (440.000 ha) en spuiwater direct in de omgeving van de productielocatie wordt afgezet, dan is de raming 32 - 40 $\text{kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$.

Het ammoniumsulfaat wordt als oplossing via spuiwater verwijderd uit de luchtwasser. VROM (2000) geeft vier mogelijkheden om het spuiwater te verwijderen:

1. Afvoer van spuiwater als meststof,
2. Behandeling van spuiwater op het bedrijf of elders,
3. Op het bedrijf mengen met mest waarna het mengsel op de bodem wordt gebracht,
4. Op de bodem brengen van spuiwater (als afvalstof).

Al deze mogelijkheden resulteren uiteindelijk in een aanvoer van ammoniumsulfaat met het spuiwater, onder verschillende wettelijke regimes, naar de bodem.

¹⁵ In deze berekening is uitgegaan van chemische luchtwassers met een hoog rendement. Er zijn andere vormen van chemische luchtwassers die lagere rendementen realiseren (respectievelijk 70% en 90%). Chemische luchtwassers kunnen gecombineerd biologische luchtwassers. Lagere rendementen en de gecombineerde vormen van chemische met biologische luchtwassers kunnen leiden tot een lager gebruik van zwavelzuur. De gegeven berekening is oriënterend van aard.

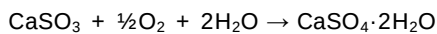
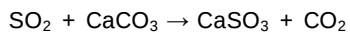
¹⁶ Uit onderzoek in de praktijk blijkt dat veel in het verleden geïnstalleerde gaswasinstallaties niet goed functioneren of zelfs buiten gebruik zijn (Vonc *et al.*, 2012). Hierdoor is de gerealiseerde luchtwas-capaciteit lager, en wordt dus ook minder S geproduceerd langs deze weg. Schattingen van de hoeveelheid S in dit rapport betreffen de sulfaataanvoer ingeval er geen sprake is van niet werkende installaties, en zijn dus voor de S-aanvoer een maximale schatting.

De TCB (1999) heeft geadviseerd deze directe of indirecte aanwending van vooral het sulfaat te voorkomen mede omdat er een andere, minder milieubezwaarlijke, techniek voorhanden is in de vorm van biologische luchtwassers.

Recent¹⁷ heeft een aanpassing van bijlage Aa van de Uitvoeringsregeling van de Meststoffenwet plaatsgevonden. Alle vormen van spuiwater kunnen als meststof vrij verhandeld worden. Op het gebruik zijn de bepalingen van stikstofkunstmest van toepassing buiten de dierlijke mestnorm.

2.4.1.7 Afwenteling - afvangen van SO_x uit rookgas en gebruik rookgasgips

Bij de zuivering van rookgasen om de emissie van SO₂ tegen te gaan wordt water verneveld in het rookgas, en vervolgens geleid over kalk. Hierbij wordt in eerste instantie CaSO₃ gevormd, dat vervolgens met zuurstof uit de lucht wordt geoxideerd tot calciumsulfaat (gips):



Onderzocht is of dit gips in de landbouw kan worden toegepast op kleigronden waar slempvorming optreedt, dit wordt toegeschreven aan de activiteit van regenwormen. Door slempvorming ontstaan te grove kluiten die als tarra bij hakvruchten worden geoogst. Vooral in de nieuwe polders (Flevopolder) heeft dit aspect aandacht bij de oogst van aardappelen (Van Rozen en Ester, 2005). De slempvorming is te bestrijden door het calciumgehalte in de bodem te verhogen. Daarvoor is gips geschikt maar ook andere calciumbronnen (bijvoorbeeld koolzure landbouwkalk). Gips wordt ook gebruikt om extreme vormen van bodemverdichting te bestrijden (Van Hom *et al.*, 2011). De aanbeveling voor het gebruik van gips in de praktijk is 2,5-10 ton gips ha⁻¹ (Dodde, 2009).

Van Rozen en Ester (2005)¹⁸ geven aan dat het in een experiment gebruikte gips 32% calciumoxide en 46% zwaveltrioxides bevatte; dit komt overeen met 184 kg S ton⁻¹ gips. In het onderzoek dat door Van Rozen en Ester (2005) werd uitgevoerd werd zes of twaalf ton gips ha⁻¹ toegepast, wat dus overeenkomt met resp. ca. 1100 en 2200 kg S ha⁻¹.

2.4.2 Afvoerposten van zwavel

2.4.2.1 Afvoer van zwavel via gewassen en dierlijke producten

Landbouwgewassen (bijvoorbeeld gras, maïs, aardappel, graan) hebben zwavel nodig voor hun ontwikkeling en groei. In bijlage 3 worden S-gehalten van een aantal geoogste gewassen gegeven, verzameld via literatuuronderzoek. De gehalten lopen uiteen van 0,04 g kg⁻¹ voor peren tot 4,2 g kg⁻¹ voor vlas (lijnzaad). Gemiddeld is het gehalte 0,7 g kg⁻¹. Door de uiteenlopende S-gehalten varieert de jaarlijkse vraag van gewassen sterk, van ca. 11 tot 74 kg S ha⁻¹ (= 33-222 kg SO₄ ha⁻¹). Brassica's (sluitkool, spruitkool, bloemkool, Chinese kool) en knolselderij hebben een hoge zwavelbehoefte (De Haan en Van Geel¹⁹, 2013). Aardappel wordt ingeschaald als een gewas met een matige behoefte aan zwavel, en gras, suikerbiet en sla zijn gewassen met een lage behoefte aan zwavel²⁰ (Commissie Bemesting Grasland en Voedergewassen²¹; De Haan en Van Geel, 2013).

Voor de groei van de meeste gewassen is jaarlijks 25-50 kg S ha⁻¹ nodig (= 75-150 kg SO₄ ha⁻¹). Via dierlijke producten wordt ca. 3 kg S ha⁻¹ jaar⁻¹ afgevoerd, interne S cycli niet meegerekend.

¹⁷ Regeling van de Staatssecretaris van Economische Zaken van 14 juni 2013, nr. WJZ/13093144, houdende wijziging van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet in verband met het toevoegen van ijzerwater, spuiwater en gescheiden dekaarde aan bijlage Aa. Alle vormen van spuiwater (chemische luchtwasser, biologische luchtwasser en combinaties van chemische en biologische luchtwassers) kunnen vrij als meststof verhandeld worden. Voor het gebruik gelden dezelfde bepalingen als die voor kunstmeststikstof.

¹⁸ <http://www.kennisakker.nl/kenniscentrum/document/kluiten-van-regenwormen-aanpakken-met-gips>.

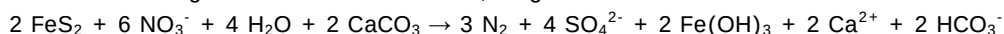
¹⁹ http://www.kennisakker.nl/files/Boekpagina/Adviesbasis_mrt_2013.pdf.

²⁰ Bij de bepaling van de gift aan zwavel wordt rekening gehouden met het zwavel leverend vermogen van de bodem. De adviesgift daalt naarmate het zwavel leverend vermogen van de bodem hoger is. Daarnaast wordt rekening gehouden met het productievermogen. Bij hoge productievermogen wordt een hoger adviesgift gegeven.

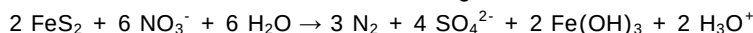
²¹ <http://www.bemestingsadvies.nl/commissie.html>.

2.4.2.2 Afvoer van zwavel via uitspoeling van sulfaat

Behalve eerder (2.4.1) genoemde aanvoerposten, is de afbraak van pyriet (FeS_2) in de ondergrond een interne bron van sulfaatuitspoeling naar grond- of oppervlaktewater (Werkgroep Pyrietafbraak 2002). Hierbij wordt nitraat afgebroken (denitrificatie). Bij voldoende nitraat wordt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gevormd, en zuur dat vaak wordt geneutraliseerd door kalk, volgens:



Als geen kalk of een andere zuurbuffer aanwezig is dan is het uittredende grondwater zuur:



Als onvoldoende nitraat aanwezig is dan slaat geen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ neer, maar blijft Fe^{2+} in oplossing, en hoeft ook geen zuur te worden geneutraliseerd maar wordt dit juist geconsumeerd:



Uit de verhouding tussen sulfaat en nitraat in het uittredende grondwater kan worden afgeleid of een landbouwkundig zwaveloverschot de bron is van het sulfaat of pyrietafbraak: is $\text{NO}_3 < \text{SO}_4$ dan wordt verondersteld dat pyrietafbraak de bron is (Werkgroep Pyrietafbraak, 2002).

In Nederland geldt een streefwaarde van 150 mg L^{-1} sulfaat voor het grondwater (Brand *et al.*, 2008). Brand *et al.*, 2008 stellen een indicatieve ecotoxicologische grenswaarde (MTR_{eco}) voor van 10-100 mg sulfaat L^{-1} .

Door Reijnders *et al.* (2004, citaat in Brand *et al.*, 2008) wordt een beeld gegeven van de sulfaatgehalten in ondiep ($< 10 \text{ m}$) en in middeldiep grondwater (10 - 25 m-mv) in het jaar 2000. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat, op basis van het 'Percentage Oppervlakte Boven de Streefwaarde' van $150 \text{ mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$ (% OBS), Tabel 4.

Tabel 4

Percentage Oppervlakte Boven de Streefwaarde (OBS) voor zwavel voor drie regio's met oorzaken (Reijnders *et al.*, 2004).

Percentage OBS	Gebied	Oorzaak
> 20%	zuidwestelijk zandgebied, de Peelhorst	bemesting, oxidatie pyriet, atmosferische depositie
> 10%	oude rivierterrassen	marien
> 20%	zeekleigebieden [ondiep grondwater]	marien

Het pyriet dat geoxideerd wordt in de ondergrond is in het verleden ontstaan na reductie van sulfaat tot S^{2-} en vastlegging aan ijzer in veengronden of in waterbodems. Deze vorming vindt ook tegenwoordig nog plaats (zie hoofdstuk 3). Van Delft *et al.* (2005) noemen een aantal landschapstypen waar de vorming van pyriet uit sulfaat te verwachten is: (voormalige) getijdengebieden, polders en droogmakerijen met kwel, gebieden met inundatie van oppervlaktewater en gebieden met kwel uit diepere pyriethoudende afzettingen.

Tabel 5

Globale sulfaatbalans voor de veenbodem in de Krimpenerwaard in $\text{kg S ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$ (naar Hendriks *et al.*, 2013).

Aanvoer (bron)	Aanvoer	Afvoer (put)	Afvoer
Mest	30	Opname door gras	33
Depositie	15	Emissie naar lucht (H_2S , thiolen)	20
Veenmineralisatie	15	Netto uitspoeling	134
Netto pyrietoxidatie	127		

Voor de Krimpenerwaard is door Hendriks *et al.* (2013) een globale sulfaatbalans opgesteld, deze is weergegeven in Tabel 5. In bijlage 5 is een globale balans opgenomen voor de Krimpenerwaard, op

het niveau van perceel, de sloot en de polder als geheel. De mineralisatie van veen is in dit gebied een andere interne bron, naast pyrietoxidatie.

Uit deze tabel blijkt dat vanuit de Krimpenerwaard sulfaat wordt afgevoerd, en dat de oxidatie van pyriet dat daar in het verleden is afgezet de voornaamste bron is. De voorraad aan pyriet kan groot zijn: voor de bovenste drie meter van de bodem van de Krimpenerwaard werd een gehalte van 1-4 massa-% pyriet gemeten, dat overeenkomt met een (potentiële) voorraad van 125-500 ton SO_4^{2-} ha⁻¹ (citaat in Hendriks *et al.*, 2013).

Deze vorm van sulfaatbalans houdt geen rekening met interne cycli die bij zwavel kunnen voorkomen. Ter beeldvorming wordt een vorm van deze interne cyclus voor een melkveebedrijf gegeven (Tabel 6).

Door opslag in voer (groenvoedergewassen als gras en snijmaïs), opname door rundvee voor groei en ontwikkeling, afsterving van gewas (bovengronds en ondergronds) en mestuitscheiding bij weidegang is op een perceel grasland een interne cyclus van zwavel aanwezig.

Tabel 6

Zwavelbalans op bedrijfsschaal voor een melkveehouderij in de negentiger jaren, gebaseerd op Oenema en Postma (2003).

Balanspost	kg S ha ⁻¹ jaar ⁻¹
<i>Input</i>	
- Atmosferische depositie	20
- Kunstmest	20
Totaal input	40
<i>Output</i>	
- Afvoer via de koe (melk)	3
- Uitspoeling naar het grondwater	30
- Uitgescheiden S buiten het bedrijf	4
- Opslag in de bodem	3
Totaal output	40
<i>Interne recycling</i>	
- Opslag in voer	40
- Opname door koe via voer	23
- Dood gewas en wortels naar de bodem	23
- Uitgescheiden door grazend vee	25

2.4.3 Beloop zwavelbalans Nederlandse bodem

Op basis van berekende waarden voor de aanvoerposten van S: atmosferische depositie, de toediening van dierlijke mest, kunstmest en andere organische meststoffen, en de afvoerposten: afvoer via gewassen en dierlijke producten, is een balans berekend voor cultuurland. Van een deel van de S in dierlijke mest wordt verondersteld dat dit niet mineraliseert maar zich ophoopt in de bodem, dit aandeel wordt op 33% geschat²².

In Figuur 7 is voor de periode 1980-2011 het verloop weergegeven van de aanvoerposten van S op landbouwgronden, en de berekende gemiddelde perceelbalans voor totaal S en sulfaat-S; het verschil bestaat uit zich ophopend niet-mineraliseerbare S uit dierlijke mest. De sterke afname in depositie van S is duidelijk zichtbaar, deze verklaart ook de afname in het overschot op de balans: van 93 kg $\text{SO}_4\text{-S}$ ha⁻¹ jaar⁻¹ in 1980 naar 13 kg $\text{SO}_4\text{-S}$ ha⁻¹ jaar⁻¹ in 2011. Bij een neerslagoverschot van 300 mm jaar⁻¹ kan dit worden omgerekend naar een afname in concentratie in uittredend grondwater van 31 naar 4 mg SO_4 L⁻¹. In Figuur 7 is geen rekening gehouden met de aanvoer via spuiwater, met zwavelzuur

²² De schatting is gebaseerd op Eriksen (2010) die gegevens bewerkte van Reddy *et al.*, (2002) en Tabatabai en Chae (1991) en daarbij uit de C/S verhouding de S-mineralisatie berekende. Bij de berekening werd aangenomen dat organische stof voor 58% uit elementair koolstof bestaat.

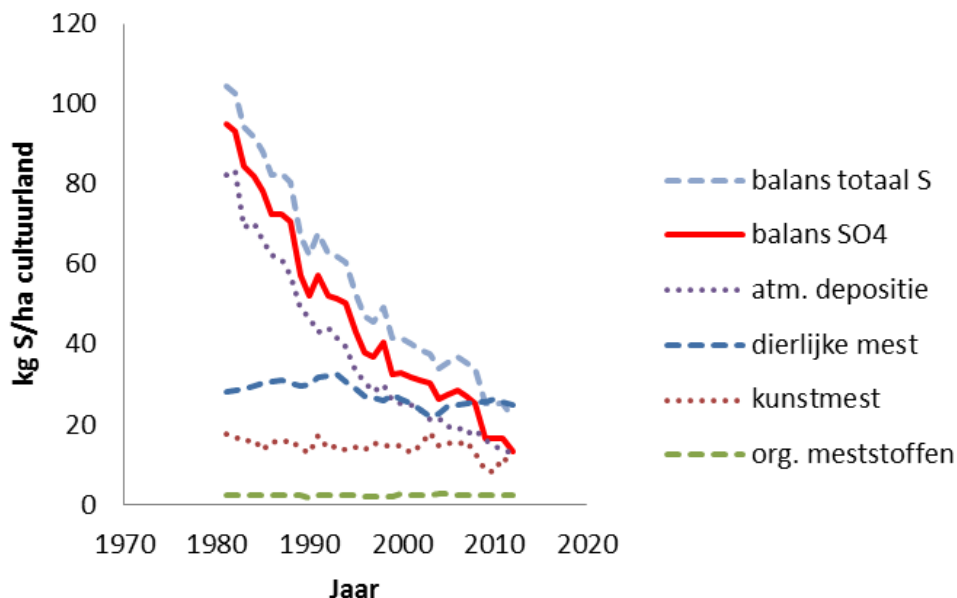
aangezuurde dierlijke mest of (rookgas)gips. Zonder de bijdrage van deze laatste drie genoemde zwavelaanvoerposten, is er sprake van een daling in de aanvoer van S naar de Nederlandse bodem.

Alle aanvoerposten berusten op gegevens van gebruik van minerale meststoffen (kunstmest), dierlijke meststoffen en overige organische meststoffen (compost, champost) gegeven door het CBS (Statline). Bij minerale meststoffen berust de raming op gemiddelden voor SO_3 gehalten (bijlage 1).

Bij dierlijke mest is de informatie over de S-gehalten summier, gegevens zijn afkomstig van internet²³. Verder is op basis van gegevens van Luesink *et al.* (2011) aangenomen dat 80% van de rundveedrijfmest (met uitzondering van vleeskalverenmest), 5% van de varkensdrijfmest en 2% van de kippenmest onderdeel zijn van een interne cyclus. Bij geiten, schapen, paarden en pony's is aangenomen dat er sprake is van 100% interne cyclus. Het aandeel paardenmest dat als champost terugkeert, is verdisconteerd bij overige organische meststoffen. Bij interne cyclussen is de zwavelaanvoer niet meegerekend in de zwavelbalans.

Van een deel van de S in dierlijke mest wordt verondersteld dat dit niet mineraliseert maar zich ophoopt in de bodem, dit aandeel wordt op 33% geschat²⁴.

Afvoer van S berust op ramingen voor opbrengst van landbouwgewassen, melk, melk, vlees en eieren (CBS Statline). Bijlage 3 (plantaardige producten) en bijlage 4 (dierlijke producten) geven gehalten.



Figuur 7 Verloop van aanvoerposten en balans voor zwavel op cultuurland.

De zwavelbalans voor de Nederlandse bodem blijft een dalende tendens vertonen (Figuur 7). Het verschil tussen huidige aanvoer naar de Nederlandse bodem via depositie, kunstmest en dierlijke mest en afvoer met landbouwproducten wordt geraamd op 13 kg S ha^{-1} ($39 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$). Sulfaat wordt niet door de landbouwbodem vastgehouden en spoelt uit. De uitspoeling wordt voor 2012 geraamd op 9 kg S ha^{-1} . Het verschil tussen de balans voor totaal S en de SO_4 balans is de hoeveelheid S die

²³ <http://www.bodemacademie.nl/documenten/94.pdf>.

²⁴ De schatting is gebaseerd op Eriksen (2010) die gegevens bewerkte van Reddy *et al.* (2002) en Tabatabai en Chae (1991) en daarbij uit de C/S verhouding de S-mineralisatie berekende. Bij de berekening werd aangenomen dat organische stof voor 58% uit elementair koolstof bestaat.

ophoopt als organische zwavelverbindingen doordat S in dierlijke mest niet volledig mineraliseert. Deze hoeveelheid is circa $4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$.

Opgemerkt moet worden dat de laatste jaren de gemiddelde S-gift via dierlijke mest hoger ligt dan het overschot op de balans. Dit houdt in dat op percelen waar geen dierlijke mest wordt gegeven er een tekort aan S kan ontstaan door de afvoer via gewassen. Dit zal moeten worden gecompenseerd door een extra toediening van S via kunstmest; de huidige gift aan S met kunstmest ligt nu²⁵ gemiddeld op ca. $12 \text{ kg SO}_4\text{-S ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$.

Kwantificering van nieuwe zwavelaanvoerposten

Aanzuren van dierlijke mest

Door aanzuren met H_2SO_4 neemt de gift aan zwavel toe (2.4.1.5). Bij een gebruiksnorm van 170 kg N ha^{-1} wordt geraamd dat de gift toeneemt met $210 - 411 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ en bij een gift van 250 kg N ha^{-1} met $311 - 606 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$. Dit geldt voor runderdrijfmest; mestsoorten met hogere ammoniakgehalten vragen meer zuur voor de verlaging van de pH. Bij deze mestsoorten (vleesvarkensmest, kippendrijfmest) zal de aangezuurde mest leiden tot een hogere aanvoer naar de bodem.

Spuewater

De bijdrage van zwavel uit spuiwater aan de nationale zwavelbalans is beperkt (2.4.1.6). Geraamd wordt dat de orde van grootte $6,6 - 8,3 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$ is. Echter, spuiwater uit luchtwasinstallaties komt vrij bij intensieve bedrijven die meest op de zuidelijke en oostelijke zandgronden liggen. Vanuit een economisch perspectief is een afzet in de directe omgeving aantrekkelijk, vervoer over grotere afstanden is relatief kostbaar. Het areaal van deze zandgronden is circa 440.000 ha . Deze intensieve veehouderijbedrijven hebben veelal geen grasland.

In paragraaf 2.4.1.6 werd berekend dat via het wassen van stallucht, gemiddeld voor $2 \cdot 10^6 \text{ ha}$ landbouwgrond in Nederland, $1,2 \text{ kg S jaar}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ wordt geproduceerd bij een NH_3 gehalte van $12,3 \text{ mg m}^{-3}$ (of $1,8 \text{ kg S}$ bij een NH_3 gehalte van 18 mg m^{-3}). Na correctie voor het genoemde areaal van 440.000 ha worden deze hoeveelheden respectievelijk $5,4$ en $8 \text{ kg S jaar}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ (dit is respectievelijk $16,2$ of $24 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$). Als rekening wordt gehouden met meest recente gegevens dan wordt $32 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ geraamd. Niet alle intensieve veehouderijen met varkens en kippen zijn voorzien van een luchtwassysteem. Welk percentage bedrijven niet voorzien zijn van een luchtwassysteem is onbekend. De raming van $32 \text{ kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$ is daarmee een conservatieve schatting. Deze hoeveelheid is voor veel landbouwgewassen toereikend als rekening wordt gehouden met de nog steeds aanwezige atmosferische depositie. Gelijktijdig gebruik van dierlijke mest kan dan leiden tot een hogere aanvoer van S dan nodig is gelet op de behoefte van het gewas. Hierbij wordt sowieso geen rekening gehouden met de voorraad aan zwavelverbindingen die al aanwezig is in de bodem.

Het berekende overschot op de S-balans, en de daaruit voortvloeiende SO_4 -concentratie in het grondwater, zijn echter zo laag dat het gebruik van S uit spuiwater vooralsnog niet tot milieuproblemen hoeft te leiden, al is er wel sprake van een toename van de aanvoer. Alleen als een bedrijf met een groot aantal dieren luchtwassen met H_2SO_4 toepast, en al het gevormde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ op een beperkt areaal toepast, dan zou de uitspoeling of afspoeling kunnen leiden tot sulfaatgehalten die hoger zijn dan de richtwaarde voor grondwaterkwaliteit of de MTR-waarde voor oppervlaktewater bestemd voor de productie van drinkwater. Dit aspect verdient nader onderzoek.

(Rookgas)gips

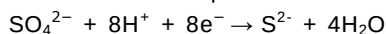
Gebruik van gips ter verbetering van de bodemstructuur (slemp) vraagt hoge giften (enkele tonnen tot ruim 10 ton ha^{-1}). Dit is geen jaarlijkse gift maar toepassingen die in rotatie of per meerdere rotaties worden gegeven. Bij toediening is echter sprake van een zeer hoge aanvoer van S die al naar gelang de gift varieert van vele honderden tot enkele duizenden $\text{kg SO}_4 \text{ ha}^{-1}$. Omdat sulfaat in de Nederlandse bodem niet vast gelegd wordt, is bij deze (eenmalige) hoge giften wel sprake van een sterk verhoogde uitspoeling van sulfaat.

²⁵ Het aandeel van zwavelaanvoer via minerale meststoffen lijkt te dalen. Echter het totale gebruik van kunstmest daalt sterker, waardoor er sprake is van een relatieve toename van zwavelhoudende meststoffen.

3 Indicatie van mogelijke risico's van sulfaat voor het milieu

Directe toxische en andere effecten van sulfaat voor biota in oppervlakte- of grondwater zijn niet bekend, alleen na reductie tot sulfide is er sprake van toxiciteit voor waterplanten en andere (aquatische) organismen.

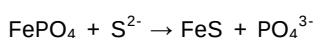
In anaerobe systemen zoals waterbodems, waar geen O₂ en NO₃ meer aanwezig zijn, kan sulfaat dienen als elektronenacceptor en daardoor mineralisatie van organische stof bevorderen, volgens:



Het gevormde S²⁻ kan als H₂S ontwijken, ook bekend als 'rotte-eierengas'. Zowel het fungeren van sulfaat als elektronenacceptor als de verhoging van de pH die optreedt bij de omzetting van sulfaat in S²⁻ heeft mineralisatie van organische stof tot gevolg, en daarmee het vrijkomen van de nutriënten N, P en K. Dit proces wordt ook wel interne eutrofiëring genoemd (Smolders *et al.*, 2006). Voor het veenweidegebied is echter aangetoond dat sulfaat niet de daar optredende afbraak van veen via mineralisatie kan verklaren, daarvoor is eenvoudigweg te weinig sulfaat beschikbaar; zuurstof uit de buitenlucht via ontwatering blijft de belangrijkste factor bij veenafbraak (Kemmers en Koopmans, 2009; Hendriks en Van den Akker, 2012; Vermaat *et al.*, 2013).

Ook in het geval van een verhoogd sulfaatgehalte in het inlaatwater is het inlaten van gebiedsvreemd water om mineralisatie door verdroging tegen te gaan te verkiezen boven het achterwege laten hiervan (Chardon en Groenenberg, 2012).

Behalve aan H⁺ kan sulfide binden aan ijzer(hydr)oxiden, die belangrijk zijn voor de vastlegging van fosfaat:



Het vrijkomende fosfaat draagt ook bij aan de bovengenoemde interne eutrofiëring (Caraco *et al.*, 1989; Smolders *et al.*, 2006). Als in het oppervlaktewater ijzer wordt aangevoerd, bijvoorbeeld via anaeroob grondwater, dan zal het sulfide neerslaan en gaat er geen toxiciteit of interne eutrofiëring optreden (Van der Welle *et al.*, 2006).

Sulfide is al bij lage concentraties giftig voor zoetwaterplanten en -insecten (Van der Welle *et al.*, 2006); toxische effecten werden gevonden bij 50 µmol S L⁻¹ dat overeenkomt met 1,6 mg S L⁻¹ (= 4,8 mg SO₄ L⁻¹ bij volledige omzetting van SO₄ in S²⁻). In het landbouwgebied van de Krimpenerwaard zijn er duidelijke aanwijzingen gevonden voor het optreden van schadelijke effecten van sulfide. Bij Krabbenscheer zijn ijzergebrek en sulfidevergiftiging gevonden (Hendriks *et al.*, 2013); het ijzergebrek kan zijn veroorzaakt door de bovengenoemde vorming van FeS.

4 Sulfaat in wet- en regelgeving

Normen in bestaande wet- en regelgeving en richtlijnen

De Meststoffenwet reguleert de vrije handel in meststoffen met sulfaat of zwavel. Dit zijn kwaliteits-eisen. Er worden geen criteria gehanteerd die de vracht reguleren. Kwaliteitseisen aan zwavelmeststoffen en zwavelhoudende meststoffen worden in dit hoofdstuk niet behandeld. Dit dient niet de beantwoording van de helpdeskvraag.

Voor grondwater en voor oppervlaktewater bestemd voor de productie van drinkwater worden criteria voor het gehalte aan sulfaat in oplossing gegeven.

Grondwater: De streefwaarde is $150 \text{ mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$. In mariene beïnvloede gebieden komen van nature hogere gehalten voor (brak, zout grondwater)²⁶. Deze streefwaarde heeft geen wettelijke basis.

Het infiltratiebesluit bodembescherming²⁷ geeft een criterium voor infiltratie van oppervlaktewater in de bodem: $150 \text{ mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$. In beginsel heeft dit criterium daardoor een wettelijke basis. Bij vergunningverlening in het kader van de Wet bodembescherming kan de vergunningverlener de lokale situatie betrekken bij het criterium waardoor afgeweken mag worden van de gegeven normwaarde.

Drinkwater: Bij de drinkwaterregeling behoort sulfaat tot de organoleptische / esthetische parameters. Het criterium is $100 \text{ mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$ en berust op de landelijke streefwaarde MTR²⁸ voor de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater. Deze normwaarde wordt gegeven door het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009²⁹ ressorterend onder de Wet milieubeheer³⁰.

Er bestaat geen norm voor de maximaal toelaatbaar geachte vracht van sulfaat naar de bodem. Een indicatieve waarde is af te leiden door de sulfaatgift te berekenen uit het gemiddelde neerslagoverschot en streefwaarden voor grondwater of de MTR waarde voor de productie van drinkwater. Uit de richtwaarde voor grondwater van $150 \text{ mg SO}_4 \text{ L}^{-1}$, een - verondersteld - conservatief karakter van sulfaat in de bodem, en een aangenomen neerslagoverschot van 300 mm jaar^{-1} is een indicatieve waarde voor de vracht naar de bodem afgeleid van $45000 \text{ mg SO}_4 \text{ m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$ wat overeenkomt met $450 \text{ kg SO}_4 (150 \text{ kg S}) \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$. Uit de MTR-waarde voor sulfaat in oppervlaktewater bestemd voor de productie van drinkwater kan onder dezelfde aanname een indicatieve waarde worden berekend voor de vracht aan sulfaat van $300 \text{ kg SO}_4 (100 \text{ kg S}) \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$. Deze indicatieve waarden voor vrachten van sulfaat die niet zullen leiden tot overschrijding van richtwaarde of MTR waarden, wijzen uit dat aanzuren van mest en gebruik van gips ter verbetering van de bodemstructuur kunnen leiden

²⁶ <http://www.rivm.nl/rvs/Normen/>

²⁷ Besluit van 30 november 2009, houdende regels ter uitvoering van de milieudoelstellingen van de kaderrichtlijn water (Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009), bijlage III, tabel 1.

²⁸ Maximaal toelaatbaar risiconiveau

²⁹ Besluit van 30 november 2009, houdende regels ter uitvoering van de milieudoelstellingen van de kaderrichtlijn water (Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009)

³⁰ Deze regeling geeft uitvoering aan diverse Europese verordeningen die via de Wet milieubeheer zijn geïmplementeerd:

- richtlijn nr. 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van de Europese Unie van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid (PbEG L 327);
- richtlijn nr. 2006/11/EG van het Europees Parlement en de Raad van de Europese Unie van 15 februari 2006 betreffende de verontreiniging veroorzaakt door bepaalde gevaarlijke stoffen die in het aquatisch milieu van de Gemeenschap worden geloosd (PbEU L 64);
- richtlijn nr. 2006/118/EG van het Europees Parlement en de Raad van de Europese Unie van 12 december 2006 betreffende de bescherming van het grondwater tegen verontreiniging en achteruitgang van de toestand (PbEU L 372), en
- richtlijn 2008/105/EG van het Europees Parlement en de Raad van 16 december 2008 inzake milieukwaliteitsnormen op het gebied van het waterbeleid tot wijziging en vervolgens intrekking van de richtlijnen 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG en 86/280/EEG van de Raad, en tot wijziging van richtlijn 2000/60/EG, en de artikelen 5.1, eerste en derde lid, 5.2, eerste lid, 5.2b, derde en vierde lid, en 5.3, eerste en derde lid, van de Wet milieubeheer (Wet geldend op 9 september 2013).

tot sulfaatconcentraties in water hoger dan voor grondwater (MTR) of vanuit beheersing van enig ecotoxicologische risico (MTR_{eco}) wenselijk is.

Normen in ontwikkeling

De Kaderrichtlijn water kent specifieke doelen voor grondwater:

- Het halen en behouden van de goede toestand van grondwaterlichamen uiterlijk in 2015,
- Significant stijgende trends in het grondwaterlichaam ombuigen en
- Inbreng van verontreinigende stoffen beperken of voorkomen.

De richtlijn nr. 2006/118/EG dient bescherming van het grondwater tegen verontreiniging en achteruitgang van de toestand (artikel 1 lid 2). De richtlijn geeft geen drempelwaarden voor sulfaat. Sulfaat is wel aangewezen als één van de stoffen waarbij afgewogen kan worden of afleiding van een drempelwaarde nodig is (2006/118/EG, bijlage II deel B). Het RIVM heeft aanbevolen om voor terrestrische ecosystemen tot normafleiding voor sulfaat over te gaan (Nijs *et al.*, 2009). Reden daartoe is dat sulfaat het terrestrische ecosysteem negatief (onder andere door de vorming van sulfide) kan beïnvloeden (Van Beelen en Lieste, 2008). Tot een normwaarde is het echter nog niet gekomen.

Ammoniakemissie reducerende maatregelen en reiniging van rookgassen leiden tot zwavel (sulfaat) houdende reststoffen die in principe geëigend zijn om toegepast te worden als meststof (waaronder als bodemverbeterend middel). De aanvoer van zwavel als sulfaat naar de bodem kan dan echter dusdanig groot worden dat dit geen gelijke tred houdt met de gewasbehoefte en zonder beheersing – regionaal – zal leiden tot een verhoging van de sulfaatuitspoeling. Er is dan sprake van een significante stijgende trend aantoonbare stijging van het sulfaatgehalte in het grondwaterlichaam. De Grondwaterrichtlijn³¹ verplicht³² tot het in beeld brengen van toename van risicodragende stoffen die een bedreiging vormen voor het grondwater.

³¹ RICHTLIJN 2006/118/EG VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD van 12 december 2006 betreffende de bescherming van het grondwater tegen verontreiniging en achteruitgang van de toestand (Grondwaterrichtlijn). De grondwaterrichtlijn reguleert een goede chemische toestand van het grondwater, het ombuigen van trends van stoffen die deze chemische toestand negatief beïnvloeden (bijvoorbeeld uitgewerkt in de Nitraatrichtlijn) en stelt maatregelen om het introduceren van schadelijke stoffen te voorkomen of te beperken.

³² Artikelen 5 en 6.

5 Beantwoording van de aan helpdesk gestelde vragen

1. *Is er een maximale zwavelgift te definiëren waarbij er nog geen sprake is van afwenteling op oppervlaktewater-, grondwater- of bodemmilieu?*

Doordat er geen MTR-bodem voor sulfaat afgeleid is, is er geen maximaal toelaatbaar geachte zwavelgift voor het bodemmilieu te geven. Er is een indicatieve maximaal toelaatbaar geachte vracht aan zwavel als sulfaat te definiëren waarbij er nog geen sprake is van afwenteling op oppervlaktewater of grondwater door uit te gaan van de MTR voor grondwater en onder de aanname dat oppervlakkige afspoeling (*runoff events*) niet optreden.

Risico op uitspoeling van zwavel naar grondwater is onder deze aannamen te beheersen door de zwavelgift niet hoger te laten zijn dan $450 \text{ kg SO}_4 (=150 \text{ kg S}) \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$. Het risico op uitspoeling van zwavel naar oppervlaktewater is te beheersen door de zwavelgift als sulfaat niet hoger te laten zijn dan $300 \text{ kg SO}_4 (=100 \text{ kg S}) \text{ ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$.

2. *Is dit eventueel bodemsoortafhankelijk?*

Deze bovengenoemde indicatieve zwavelgiften (als sulfaat) zijn niet bodemsoortafhankelijk. Achtergrondwaarden in bodems, in het bijzonder de ondergrond, verschillen. Een ondergrond met mariene invloeden (brak en zout milieu) is rijker aan sulfaat. Op veengronden kunnen veenaafbraak en pyrietoxidatie al voor een hoge uitspoeling van S zorgen. Een extra verlies vanuit de landbouw zal hier nauwelijks extra nadelige effecten hebben. Bij zandgronden wordt vooral grondwater belast, bij kleigronden met name het oppervlaktewater.

3. *Is er hierbij sprake van verschillende maximale waarden voor verschillende gewassen?*

Koolsoorten en knolselderij hebben een hogere behoefte aan S dan andere gewassen, dus hier zal minder snel uitspoeling optreden (mits er niet overmatig wordt bemest). Echter bij de arealen van de belangrijkste landbouwgewassen (gras, snijmaïs, hakvruchten en granen) is sprake van een matige of lage behoefte ($<15 \text{ kg S ha}^{-1}$). Aanvullende bemesting met zwavel is bij deze gewassen alleen nodig in regio's (noordoost Nederland) waar sprake is van zeer lage S-depositie. Een overdosis aan sulfaat zal niet snel fytoxisch zijn al kan een te hoog aanbod mogelijk wel leiden tot een ongebalanceerde voorziening van het gewas met spoorelementen.

De behoefte aan S is de hoeveelheid S die als meststof toegediend moet worden om het gewas optimaal te laten groeien. Deze behoefte is niet gelijk aan de afvoer van S met het geoogst product. Bij weinig op S reagerende gewassen is de behoefte lager dan de hoeveelheid S die met oogstproducten wordt afgevoerd. Gewassen die sterk op S reageren (hoge S-behoefte) vragen meer S dan met oogstproducten wordt afgevoerd.

4. *Is het denkbaar dat deze maximumgift wordt overschreden als gebruik gemaakt wordt van aangezuurde mest of spuiwater met zwavelcomponenten al dan niet in combinatie met gebruikelijke zwavelgift via mest of kunstmest?*

Het – volledig – met H_2SO_4 aanzuren van dierlijke mest kan zowel op nationale maar ook op lokale schaal, afhankelijk van de dierlijke mestsoort, leiden tot een zeer sterke verhoging van de S-gift, en verdient dan ook geen aanbeveling. Voor het gebruik van spuiwater worden voorsnog geen problemen voorzien op landelijk niveau. Intensieve veehouderijen (varkens, kippen) kunnen

echter meer zwavel aan de bodem toevoeren dan nodig is voor het gewas. Bij deze bedrijven is er een risico op een toename van uitspoeling van sulfaat.

Het behandelen van kleigrond met gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) om verslemping van de bodemstructuur tegen te gaan kan tot een S-gift leiden die de gegeven indicatieve waarden voor de maximale zwavelgift sterk te boven gaat, en verdient dan ook geen aanbeveling.

5. *Wat zijn de consequenties als de maximale zwavelgift wordt overschreden?*

Het vrijkomen van P uit anaeroob sediment in gebieden met een hoge historische belasting met P, en de vorming van toxisch sulfide in anaerobe milieus. Dit wordt veroorzaakt door reductie van sulfaat tot sulfide dat met ijzer reageert tot ijzersulfide. Fosfor dat aan ijzerverbindingen gebonden was, komt daardoor vrij en dat leidt tot een verhoogde voedingstoestand van oppervlaktewater en verhoogt daardoor het risico op eutrofiëring. Overschrijding van de maximale zwavelgift heeft daardoor als mogelijk gevolg dat de doelstellingen voor reductie van eutrofiëring gesteld door de Kader Richtlijn Water niet gerealiseerd worden.

- a) Een tweede gevolg is dat er meer sulfaat uitspoelt. Bij toename van hergebruik van afval- en reststoffen en hierbij inbegrepen spuiwater, dierlijke mest en rookgasgips, is een toename van deze trend niet uit te sluiten. Een toename van – op termijn – risicovolle uitspoeling van stoffen naar grondwater resorteert onder de Grondwaterrichtlijn 2006/118/EG. Een eventuele toename vraagt aandacht omdat hierop dan monitoring nodig kan zijn.
- b) Een derde gevolg is dat er een risico bestaat op een verhoging van het sulfaatgehalte in grondwater dat voor drinkwaterbereiding bestemd is. Op termijn kan dit leiden tot het niet meer beantwoorden aan (organo-leptische) kwaliteitseisen.

6. *Kan er stapeling optreden als er elk jaar op hetzelfde perceel teveel zwavel wordt bemest?*

Sulfaat wordt niet gebonden aan een Nederlandse landbouwbodem omdat de pH daarvoor te hoog is. Er kan daardoor geen stapeling van sulfaat optreden, wel via organisch zwavel in (organische materiaal in) dierlijke mest en mogelijk andere organische meststoffen.

Bij voldoende aanvoer van Fe^{2+} via anaerobe kwel zou pyriet zich kunnen ophopen in de ondergrond of waterbodem. Omdat bemesting van de Nederlandse bodem vooral met dierlijke mest wordt uitgevoerd, zal organisch zwavel ophopen. Deze ophoping is gering ($\sim 4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$).

7. *Wat is de relatie met bijvoorbeeld de grondwaterrichtlijn, de kaderrichtlijn water, de bodemrichtlijn etc.?*

De Kaderrichtlijn water kent specifieke doelen voor grondwater zoals het halen en behouden van de goede toestand van grondwaterlichamen, significant stijgende trends van risicodragende stoffen in het grondwaterlichaam ombuigen en inbreng van verontreinigende stoffen beperken of voorkomen.

De richtlijn nr. 2006/118/EG (Grondwaterrichtlijn) dient ter bescherming van het grondwater tegen verontreiniging en achteruitgang van de toestand (artikel 1 lid 2). De richtlijn geeft geen drempelwaarden voor sulfaat. Sulfaat is wel aangewezen als één van de stoffen waarbij afgewogen kan worden of afleiding van een drempelwaarde nodig is (2006/118/EG, bijlage II deel B). Het RIVM heeft aanbevolen om voor terrestrische ecosystemen tot normafleiding voor sulfaat over te gaan (Nijs *et al.*, 2009). Reden daartoe is dat sulfaat het terrestrische ecosysteem negatief kan beïnvloeden Tot een normwaarde is het echter nog niet gekomen. Het RIVM heeft voor zowel aquatische als voor terrestrische ecosystemen stoffen aangewezen die in het kader

van de Kaderrichtlijn water als potentieel gevaarlijk worden aangemerkt. Nijs *et al.* (2009) noemen – opmerkelijk genoeg - bij aquatisch ecosystemen S niet. Bij terrestrische ecosystemen noemen Nijs *et al.* (2009) S wel expliciet. Bij normafleiding voor terrestrische ecosystemen wordt geen nadrukkelijk onderscheid aangebracht naar vormen van landgebruik. Van Beelen en Lieste (2008) richten hun aandacht op de vervuiling van grondwater onder terrestrische ecosystemen. S is echter een stof waarvan mogelijke toxische effecten sneller tot uitdrukking komen in een aquatisch ecosysteem (door vorming van sulfiden en door uitwisseling met fosfaat dat mogelijk leidt tot eutrofiëring indien dat grondwater opgenomen wordt in oppervlaktewater). De belasting van het aquatisch ecosysteem verloopt via uit- en afspoeling van het terrestrische ecosysteem.

Literatuur

- Aarnink, A.J.A. & M.J.M. Wagemans, 1997. Ammonia volatilization and dust concentration as affected by ventilations systems in houses for fattening pigs. *Trans. ASEA* 40(4): 1161-1170.
- Aarnink, A.J.A., D. Swierstra, A.J. van den Berg & L. Speelman, 1997. Effect of type of slatted floor and degree of fouling of solid floor on ammonia emission rates from fattening piggeries. *J. Agric. Enging. Res.* 66: 93-102.
- Aarnink, A.J.A. & M.J.M. Wagemans, 2004. Stalklimaat en hokgebruik bij gespeende biggen in de biologische varkenshouderij. Agrotechnology and Food Innovations B.V. rapport 202.
- Anonymus. 1993. Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming. Tweede Kamer der Staten Generaal, vergaderjaar 1992-1993, 22683.
- Beurkens, A.G.C. & J.M.G. Hol, 2004. Onderzoek naar de ammoniak- en geuremissie van stallen LXI; Stal voor vleeskalveren (witvlees productie). Agrotechnology and Food Innovations. B.V., rapport nr. 220.
- Blair, G.J., R.B. Lefroy, M. Dana & G.C. Anderson, 1993. Modelling of sulphur oxidation from elemental sulfur. *Plant Soil*, 155/156: 379-382.
- Brand, E., A.J. Baars, E.M.J. Verbruggen & J.P.A. Lijzen. 2008. Afleiding van milieurisicogrenzen voor sulfaat in oppervlaktewater, grondwater, bodem en waterbod. RIVM Rapport 711701069.
- Buijsman, E. 2008. De bijdragen van niet-gemodelleerde bronnen aan de verzurende en vermestende depositie. Planbureau voor de Leefomgeving (PBL), Bilthoven, Rapport 550039001.
- Bussink, D.W. & A.M.D. van Rotterdam-Los. 2011. Perspectieven om broeikasgas- en ammoniak-emissies te reduceren door het aanzuren van mest. NMI Wageningen, Rapport 1426.N.11.
- Bussink, D.W., A.M.D. van Rotterdam-Los & W. Wenzl. 2012. Biologisch aanzuren van mest kansrijk voor melkveebedrijven. NMI Wageningen, Rapport 1422.N.11.
- Caraco, N.F., J.J. Cole & G.E. Likens. 1989. Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediment of aquatic systems. *Nature* 341:316-318.
- Chardon, W.J. & J.E. Groenenberg. 2012. Problematiek waterkwaliteit en natuurdoelen Nieuwe Zuiderlingedijk. Alterra, briefadvies aan DLG en Waterschap Rivierenland, sept. 2012, 3 pp.
- Curtin, D. & J.K. Syers, 1990. Extractability and adsorption of sulphate in soils. *J. Soil Sci.* 41: 305-312.
- Delft, S.P.J. van, R.H. Kemmers & A.G. Jongmans. 2005. Pyrietvorming in relatie tot interne eutrofiëring en verzuring. Rapport 1161, Alterra Wageningen.
- Dodde, H., 2009. Betere structuur dankzij gips : Altic geeft het onderzoek aan calciummeststoffen een vervolg. *Nieuwe oogst. Vakkatern Gewas.* 20 juni 2009(12): 12 – 13.
- Eriksen, J. 2010. Sulphur cycling in agroecosystems. Thesis Aarhus University, Tjele Denmark.
- Eriksen, J., M. Murphy & E. Schnug. 1998. The soil sulphur cycle. In 'Sulphur in agroecosystems' (E. Schnug, Ed.), *Nutrients in Ecosystems*, p. 39-73. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Eriksen, J., A.J. Anderson, H.V. Poulsen, A.P.S. Adamsen & S.O. Petersen, 2012. Sulfur turnover and emissions during storage of cattle slurry: effects of acidification and sulfur addition. *J. Environ. Qual.* 41: 1633-1641. doi:10.2134/jeq2012.0012.
- Frenay, J.R., G.E. Melville & C.H. Williams, 1975. Soil organic matter fractions as sources of plant available sulphur. *Soil Biol. Biochem.* 7: 217-221.
- Gerven, L.P.A. van, B. van der Grift, R.F.A. Hendriks, H.M. Mulder & T.P. van Tol-Leenders. 2011. Nutriëntenhuishouding in de bodem en het oppervlaktewater van de Krimpenerwaard. Rapport 2220, Alterra Wageningen.
- Groot Koerkamp, P.W.G., J.H.M. Metz, G.H. Uenk, V.R. Phillips, M.R. Holden, J.L. Sneath, R.P. White, J. Hartung, J. Seedrof, M. Schröder, K.H. Linkert, S. Pedersen, H. Takai, J.O. Johnsen & C.M. Wathes, 1998. Concentrations and emissions in livestock buildings in Northern Europe. *J. Agric. Engin. Res.* 70: 79-95.
- Haan, J.J. de & W. van Geel. 2013. Adviesbasis voor de bemesting van akkerbouw- en vollegrondsgroentengewassen. Lelystad, Praktijkonderzoek Plant & Omgeving.

- Ham, A. van den, J. Frouws, & Hagelaar, J.F.L., 2005. Integrale aanpak gasvormige emissies van de veehouderij. Social Sciences Group, WUR. Projectnummer 30233.
- Hanekamp, J.C. & G. Frapporti. 2002. Grenzen aan normen: sulfaat en het bouwstoffenbesluit. Rapport Heidelberg Appeal Nederland.
- Hendriks, R.F.A. & J.J.H. van den Akker. 2012. Effecten van onderwaterdrains op de waterkwaliteit in veenweiden. Rapport 2354, Alterra Wageningen.
- Hendriks, R.F.A., J.W.R. Twisk, L. van Gerven & J. Harmsen. 2013. Sulfaat in veenweiden: gebieds-vreemd of gebiedseigen? H₂O online first mei 2013.
- Huis in 't Veld, J.W.H., S.G. van der Top, J.M.G. Hol & J. Mosquera. 2005. Onderzoek naar de ammoniak- en geuremissie van stallen LXIII : meeretagesysteem voor vleeskuikens. WUR Wageningen, Agrotechnology & Food Innovations, A&F rapport 367.
- Kai, P., P. Pedersen, J.E. Jensen, M.N. Hansen & S.G. Sommer, 2008. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *European J. Agron.* 28(2): 148-154.
- Kemmers, R.H. & G.F. Koopmans, 2009. Het effect van toepassing van onderwaterdrains op interne eutrofiëring en veenafbraak; literatuuronderzoek. Rapport 1980, Alterra Wageningen.
- Knights, J.S., F.J. Zhao, S.P. McGrath & N. Magan, 2001. Long-term effects of land use and fertiliser treatments on sulphur transformations in soils from the Broadbalk experiment. *Soil Biol. Biochem.* 33: 1797-1804.
- Luesink, H.H., P.W. Blokland & J.N. Bosma, 2011. Monitoring Mestmarkt 2010. Achtergrond-documentatie. LEI Rapport 2011-048.
- Melse, R.W. & H.C. Willers, 2004. Toepassing van luchtbehandelingstechnieken binnen de intensieve veehouderij. Fase 1: Techniek en kosten. WUR Wageningen, Agrotechnology & Food Innovations, A&F rapport 029.
- Melse, R.W., N.W.M. Ogink & W.H. Rulkens, 2009. Air treatment techniques for abatement of emissions from intensive livestock production. *The Open Agriculture Journal*, 3: 6-12.
- Nijs A.C.M. de, P. van Beelen, A.M.A. van der Linden & S. Wuijts, 2009. Selectie van stoffen voor het KRW Meetnet Grondwater RIVM-rapport 680182001/2009.
- Oenema, O., 1999. Vermindering nutriëntenverlies uit landbouw: van nutriëntenoverschotten naar evenwicht tussen aanvoer en afvoer. *Landschap* 16(3):141-152.
- Oenema, O. & R. Postma, 2003. Managing sulphur in agroecosystems. In: Abrol, Y.P., Ahmad, A. *Sulphur in plants*. p. 45-70. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Ouwerkerk, E.N.J., 1993. Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen. Werkgroep 'Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen'. Onderzoek inzake de mest- en ammoniakproblematiek in de veehouderij 16.
- Pedersen, C.A., L. Knudsen & E. Schnug, 1998. Sulphur fertilisation. In 'Sulphur in agroecosystems' (E. Schnug, Ed.), *Nutrients in Ecosystems*, p. 115-134. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- RIWA, 2008. 30 jaar Rijnwater. Deel 1 - Algemene parameters. Vereniging van Rivierwaterbedrijven RIWA-Rijn. Rapport 1977-2007, 84 pp.
- RIWA, 2011. Jaarrapport 2010 De Rijn. Vereniging van Rivierwaterbedrijven RIWA-Rijn. Rapport, 164 pp.
- Schröder, J.J., D. Uenk & W. de Visser, 2010. De beschikbaarheid van fosfaat in de dikke fractie van gescheiden drijfmest. *Plant Research International Wageningen*, Nota 661, pp. 13.
- Skov Jensen, A., 2013. Baltic Manure WP7 Business Innovation Guidelines on: Incentives and Support Mechanisms Stimulating Innovation within Manure Management in Denmark. http://www.balticmanure.eu/en/business_forum/reports/.
- Smits, M.C.J., R.W. Melse, A.C. Smits & N.W.M. Ogink, 2005. Bouwsteen stallen : quick scan van opties voor vermindering van ammoniak- en geuremissie uit vleeskalverstallen in de Agrarische Enclave Uddel Elspeet. WUR Wageningen, Agrotechnology & Food Innovations, A&F rapport 509.
- Smolders, A.J.P., L.P.M. Lamers, E.C.H.E.T. Lucassen, G. van der Velde & J.G.M. Roelofs. 2006. Internal eutrophication: How it works and what to do about it - a review. *Chemistry and Ecology* 22(2):93-111.
- Sorensen, P. & J. Eriksen. 2009. Effects of slurry acidification with sulphuric acid combined with aeration on the turnover and plant availability of nitrogen. *Agric. Ecosyst. Environ.* 131:240-246.
- Reddy, K.S., M. Singh, A. Swarup, A.S. Rao & K.N. Sing, 2002. Sulfur mineralisation in two soils amended with organic manures, crop residues, and green manures. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165, 167-171.

-
- Tabatabai, M.A. & Y.M. Chae, 1991. Mineralization of sulfur in soils amended with organic wastes. *J. Environ. Qual.* 20: 684-690.
- Technische Commissie Bodembescherming, 1999. Advies Spuiwater ammoniak-wassers. TCB S43.
- Till, A.R., 2010. Sulphur and Sustainable Agriculture. International Fertiliser Industry Association <http://www.fertilizer.org/HomePage/LIBRARY/Our-selection2/Fertilizer-use.html/Sulphur-and-Sustainable-Agriculture.html>
- Van Beelen P. & R. Lieste, 2008. De invloed van grondwaterverontreiniging op terrestrische ecosystemen. RIVM, Bilthoven. RIVM-rapport 607625001.
- Van Holm, L.H.J., R. Merckx, J. Van Orshoven, J. Diels & A. Elsen. 2011. 'Bodemverdichting op landbouwgrond' ten behoeve van het project BODEMBREED van 12 mei 2010. Interreg project BodemBreed 166 p.
- Vermaat, J.E., J. Harmsen, F.A. Hellmann, H.G. van der Geest, J.J.M. de Klein, S. Kosten, A.J.P. Smolders & J.T.A. Verhoeven. 2012. Zwaveldynamiek in het West-Nederlandse laagveengebied - Met het oog op klimaatverandering. Vrije Universiteit Amsterdam, Rapport AE-12/01.
- Vermaat, J.E., J. Harmsen, F.A. Hellmann, H.G. van der Geest, J.J.M. de Klein, S. Kosten, A.J.P. Smolders, J.T.A. Verhoeven, R.G. Mes & M. Ouboter. 2013. Sulfaatbronnen in het Hollandse veenlandschap. *Landschap* 30(1):4-13.
- Vonk, J., W.A.J. van Pul, E. Schols & G.M. de Groot. 2012. Naleeftekorten bij luchtwassers in de intensieve veehouderij. Effect op emissie(-reductie) van ammoniak. RIVM Briefrapport 609021121.
- Welle, M.E.W. van der, M. Cuppens, L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs. 2006. Detoxifying toxicants: Interactions between sulfide and iron toxicity in freshwater wetlands. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 1592-1597.
- Werkgroep Pyriet, 2002. Over het voorkomen en de afbraak van pyriet in de Nederlandse ondergrond. Witteveen & Bos, projectcode ZZIW2036 99 pp.
- Willers, H.C., R.W. Melse & N.W.M. Ogink, 2005. Concentration of urine from fattners combined with ammonia removal by scrubbing exhaust air of a pig house. ASEA publication Number 701P1203 ed. Robert T. Burns.
- Zessen, T. van, 2010. Melkveesector werkt aan reductie ammoniakuitstoot - Aanzuren van mest is voor één op de vier melkveehouders interessant. *Veeteelt* jan. 2010, p. 54-56.

Bijlage 1 Samenstelling kunstmeststoffen

Nutriënt	Vorm	SO ₃ , % in product
N	Ammoniumsulfaat (zwavelzure ammoniak)	60
	Ammonsulfaatsalpeter	35-40
	Ammoniumnitraat met zwavel	15
	Zwavelomhulde ureum	25
P	Superfosfaat	23
	Tripelsuperfosfaat	4-5
K	Kaliumsulfaat	43-45
Ca	Gips	45
Mg	Bitterzout, vloeibaar - vast	14-34
	Kieseriet	50-54
	Andere vormen van magnesiumsulfaat	14-47
S	Bloem van zwavel	98
	Zwavelzuur	35-41
NP	NP (MAP, DAP en mengsels)	2-39
NPK	NPK, groot aantal samenstellingen, vloeibaar - vast	1-45
K-Mg	Patentkali	42

Bronnen:

Nutriënten Management Instituut, databank meststoffen

<http://meststoffen.nmi-agro.nl/nutrdp/user/home>

<http://www.yara.nl/fertilizer/products/>

<http://www.triferto.eu/nl/>

<http://www.ocinitrogen.com/fertilizers/>

<http://www.idfertilizers.com/Fertilizers/>

Till, A.R., 2010. Sulphur and Sustainable Agriculture. International Fertiliser Industry Association

<http://www.fertilizer.org/HomePage/LIBRARY/Our-selection2/Fertilizer-use.html/Sulphur-and-Sustainable-Agriculture.html>

Bijlage 2 Samenstelling dierlijke mest

Samenstelling verschillende soorten dierlijke mest met geschatte mate van mineralisatie.

Mestsoort	% DS	% OS	kg / ton N-tot	kg / ton P ₂ O ₅	kg / ton S	mol / mol C/S	% % min.
<i>Vloeibare mest</i>							
Rundveedrijfmest	8,5	6,4	4,1	1,5	0,7	53	68
Rosé kalveren	9,4	7,1	5,6	2,6	*		
Witvlees kalveren	2,2	1,7	2,6	1,1	0,2	49	69
Vleesvarkensdrijfmest	9,3	4,3	7,1	4,6	0,6	42	71
Zeugendrijfmest	6,7	2,5	5,0	3,5	0,4	36	72
Kippendrijfmest	14,5	9,3	10,2	7,8	0,9	60	66
Rundveegier	2,5	1,0	4,0	0,2	0,8	7	80
Varkensgier	2,0	0,5	6,5	0,9	0,7	4	81
Zeugengier	1,0	1,0	2,0	0,9	0,2	29	74
<i>Vaste mest</i>							
Rundvee	19,4	15,2	5,3	2,8	0,2	441	0
Varkens	26,0	15,3	7,9	7,9	0,6	148	42
Leghennen, mestband	57,3	41,6	25,6	19,6	2,5	97	56
Leghennen mestband+nadroog	81,0	42,7	34,1	27,8	*		
Kippen strooiselmest	71,3	35,9	28,0	25,6	3,6	58	67
Vleeskuikens, parelhoen	62,6	41,9	32,1	16,8	3,6	68	64
Kalkoenen	52,0	42,7	23,3	19,7	3,8	65	65
Eenden	27,5	23,7	8,9	7,3	2,0	69	64
Konijnen	40,8	33,2	9,4	6,7	3,0	64	65
Paarden	28,7	16,0	4,6	2,7	2,0	46	70
Schapen	29,0	20,6	8,6	4,2	1,9	63	65
Nertsen, vossen	45,2	29,3	28,3	26,9	5,9	29	74
Geiten	29,1	17,4	9,9	5,3	2,0	50	69
Champost	30,0	17,7	5,2	3,2	5,5	19	77
GFT-compost	61,0	18,0	6,9	3,5	3,8	27	75

Bron: Abstract Mest & compost Jan Bokhorst, Coen Ter Berg, 2001, <http://www.bodemacademie.nl/documenten/94.pdf>.

Bijlage 3 Indicatieve waarden voor S-gehalte en S-afvoer geogoste gewassen

Opbrengst gewassen	S-gehalte, g S / kg	Afvoer S kg / ha	Bron
Aardbeien	0,1	2	1
Andijvie	0,3	9	1
Appelen	0,05	3	1
Asperges	0,2	1	1
Bloemkool	1,0	14	1
Boerenkool	1,0	18	1
Chinese kool	1,0	29	1
Cichorei	0,3	12	1
Consumptieaardappelen	0,2	9	1
Erwten	2,3	11	1
Erwten (droog geogst)	2,3	58	1
Gerst, winter	1,8	14	2
Gerst, zomer	1,8	12	2
Haver	1,6	10	2
Knolselderij	0,2	8	1
Koolzaad	2,3	8	1
Korrelmaïs	1,0	13	2
Kropsla	0,3	6	1
Kroten	0,3	18	1
Peen	0,2	13	1
Peren	0,04	3	1
Prei	0,5	17	1
Radijs	0,3	68	1
Rode kool	1,0	61	1
Rogge	1,3	6	2
Schorseneren	0,2	4	1
Snijbonen	0,1	4	1
Snijmaïs	1,2	13	1
Sperziebonen	0,1	1	1
Spinazie	1,0	16	1
Spitskool	1,0	28	1
Spruiten	1,0	20	1
Suikerbieten	1,4	113	1
Tarwe, winter	1,6	14	2
Tarwe, zomer	1,6	11	2
Tuinbonen	0,3	2	2
Uien	0,5	25	1
Vlas (lijnzaad)	4,2	4	1
Witlof	0,2	3	1
Witte kool	1,0	78	1
Zaaiuien	0,5	29	1
Zetmeelaardappelen	0,2	8	1

* S-gehalte snijmaïs is uitgedrukt in g S/kg d.s.

Bronnen: Gehalten berusten op datamontage uit verschillende bronnen.

1. <http://apjcn.nhri.org.tw/server/info/books-phds/books/foodfacts/html/data/>
2. Sauvant, D., J.M. Perez en G. Tran, 2004. Tabela de composição e valor nutricional de materiais de alimentação. Wageningen academic publishers. NL & INRA, Parijs. FR. ISBN 978-90-76996-41-1.

Bijlage 4 S-gehalte dierlijke producten

Product	g S kg ⁻¹
Boter	0,0
Eieren	3,3
Gecondenseerde melk	0,8
Kaas	2,3
Kalfsvlees	3,3
Melk afgeleverd aan fabrieken	0,3
Melkpoeder	0,8
Overige melk	2,4
Paardenvlees	1,3
Rundvlees	2,2
Schapen- en geitenvlees	2,2
Totale melkproductie	0,3
Varkensvlees	3,3
Vlees van vleeskippen	3,0
Vlees van vleeskuikens	3,0

Bron: Indicatieve waarden gebaseerd op

<http://apjcn.nhri.org.tw/server/info/books-phds/books/foodfacts/html/data/data5g.html>

Bijlage 5 Aan- en afvoerposten zwavel op cultuurgronden

Jaar	Aanvoer, kg S ha ⁻¹ jaar ⁻¹			Depositie	Afvoer, kg S ha ⁻¹ jaar ⁻¹		Balans
	Dierlijke mest	Kunst-mest	Organ, mest		Gewas oogst	Dierlijke producten	
1981	28	17	2	82	23	3	104
1982	28	17	2	83	25	3	103
1983	29	16	2	69	19	3	94
1984	30	16	2	70	24	3	92
1985	30	14	2	66	21	3	88
1986	31	16	2	62	25	3	82
1987	31	15	2	61	24	3	83
1988	30	16	2	57	22	3	81
1989	30	14	2	49	25	3	67
1990	30	13	2	47	27	3	62
1991	32	17	2	43	24	3	68
1992	32	14	2	44	27	3	63
1993	33	15	2	42	26	3	62
1994	31	14	2	39	22	3	61
1995	29	14	2	33	23	3	52
1996	27	14	2	31	24	3	47
1997	27	16	2	28	24	3	46
1998	26	15	2	30	20	3	49
1999	27	15	2	26	26	3	42
2000	26	15	3	25	24	3	42
2001	25	13	3	25	22	3	40
2002	24	15	2	24	23	3	39
2003	22	18	3	21	24	3	38
2004	23	15	3	22	25	3	34
2005	25	16	3	19	24	3	35
2006	25	15	2	20	22	3	37
2007	25	16	2	18	22	3	35
2008	25	13	2	19	23	3	34
2009	26	9	2	16	25	3	25
2010	27	8	2	15	23	3	25
2011	26	12	2	14	25	3	25
2012	25	10	2	13	25	3	22

Bijlage 6 Zwavelbalans Krimpenerwaard op drie niveaus: perceel, sloot en polder

Bron: Vermaat et al., (2012); <http://edepot.wur.nl/237652>.

Balanspost	Toelichting, ordegrrootte (kg SO ₄ -S ha ⁻¹ jaar ⁻¹ ; literatuur)
<i>Perceelbalans</i>	
IN depositie	15 kg SO ₄ -S ha ⁻¹ jaar ⁻¹ (Van Dam, 2009; Hendriks & Van Gerven, 2011)
IN beschikbaar door ontsluiting vanuit organische stof de veenbodem	Per mm zakking 2,4 kg SO ₄ -S ha ⁻¹ jaar ⁻¹ (zie 3.3.2)
IN oxidatie van pyriet en minerale S-verbindingen in de veenbodem	Per mm zakking 30 kg SO ₄ -S ha ⁻¹ jaar ⁻¹ (zie 3.3.2)
IN kwel	10-200 mg SO ₄ L ⁻¹ (zie 3.5.1)
IN inspoeling slootwater	Kruispost met slootbalans
IN mest	~15 kg S ha ⁻¹ jaar ⁻¹ (Blgg AgroXpertus, 2010)
IN bagger en schoonmateriaal	Eventueel kruispost met sloot, als onderwaterbodem meegenomen wordt in de slootbalans
UIT pyrietvorming	„
UIT adsorptie aan veen	„
UIT wegzijging naar diep grondwater	Onder de GLG vaak meer S dan Fe, dus ook andere sulfiden dan pyriet
UIT afspoeling ondiep grondwater naar sloot	Kruispost met slootbalans, ongeveer 30% van het gevormde sulfaat (6, 9, 13; zie 3,3,5, Meinardi, 2005), de rest verdeelt zich over 8, 12 en 14,
UIT grasoogst	10 kg SO ₄ -S ha ⁻¹ jaar ⁻¹
<i>Slootbalans</i>	
IN depositie	Zie perceel
IN inlaat boezemwater	10-200 mg SO ₄ L ⁻¹ (Specken & De Groot, 2010; Twisk, 2010)
IN afspoeling ondiep grondwater naar sloot	Kruispost met perceelbalans
IN diffusie uit slootbodem	„
UIT uitlaat polderwater naar boezem	Concentratie x debiet = vracht
UIT inspoeling slootwater naar perceel	Kruispost met perceelbalans
UIT bagger en schoonmateriaal	Kruispost met perceelbalans, mogelijk
UIT wegzijging naar dieper grondwater	Verdisconteerd via afspoeling naar perceel; wegzijging kan direct via de slootbodem plaatsvinden,
UIT vervluchtiging H ₂ S (pm)	Mogelijk bij erg lage zuurstofgehaltes in sloot
<i>Polderbalans</i>	
IN depositie	Zie perceel
IN mineralisatie en pyrietoxidatie	Opschalen uit perceelbalans, m.b.v. % oppervlaktewater
IN inlaatwater uit boezem	Opschalen uit slootbalans, sulfaatgehaltes afhankelijk van inlaatwater, dat varieert
IN bemesting	Opschalen uit perceelbalans
IN kwel	„
IN rwzi (pm)	niet verwaarloosbaar
UIT uitlaatwater naar boezem	„
UIT pyrietvorming	„
UIT wegzijging	„

Alterra Wageningen UR
Postbus 47
6700 AA Wageningen
T 0317 48 07 00
www.wageningenUR.nl/alterra

Alterra-rapport 2516
ISSN 1566-7197



Alterra Wageningen UR is hét 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.

De missie van Wageningen UR (University & Research centre) is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen 9 gespecialiseerde onderzoeksinstituten van stichting DLO en Wageningen University hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.000 medewerkers en 9.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Alterra Wageningen UR
Postbus 47
6700 AA Wageningen
T 317 48 07 00
www.wageningenUR.nl/alterra

Alterra-rapport 2516
ISSN 1566-7197

Alterra Wageningen UR is hét 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.

De missie van Wageningen UR (University & Research centre) is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen 9 gespecialiseerde onderzoeksinstituten van stichting DLO en Wageningen University hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.000 medewerkers en 9.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

